

Organische Trägermaterialien für Ziegler-Natta-Katalysatoren

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

im Promotionsfach Chemie

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

Sven Ingo Nietzel

geboren in Wiesbaden

Mainz 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2011 bis Oktober 2015 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. K. M. durchgeführt.

Dekan:

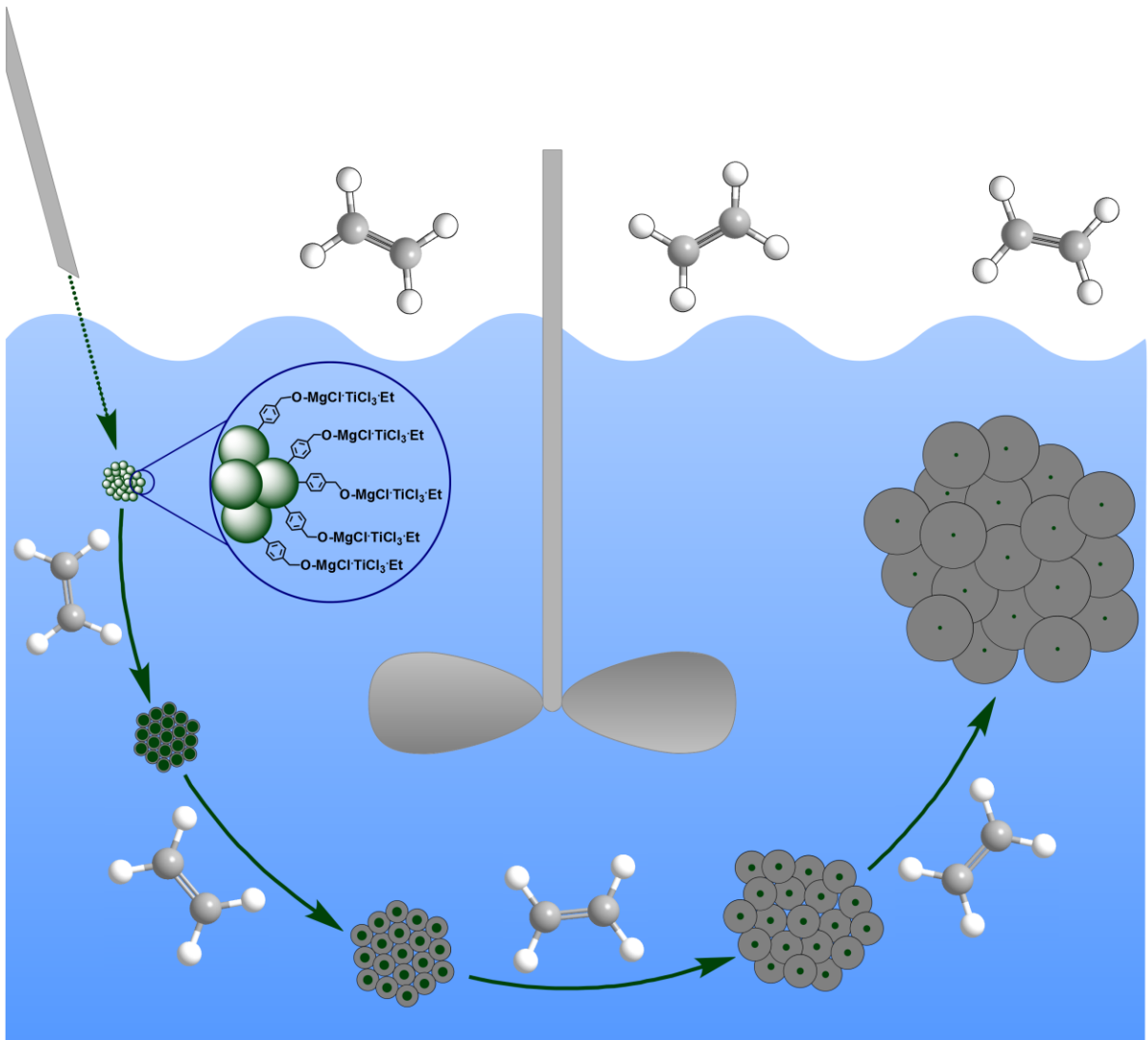
1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2017

D77 (Dissertation Universität Mainz)

Für meine Großeltern



Danksagung

Meinem Doktorvater, **Herrn Prof. Dr. K. M.**, danke ich für die hervorragenden technischen Arbeitsbedingungen im Arbeitskreis, die stete Diskussionsbereitschaft sowie den gewährten wissenschaftlichen Freiraum bei der Ausgestaltung dieses Themas.

Herrn Dr. M. K. danke ich für seine Arbeit als Projektleiter sowie die Möglichkeit meine Ergebnisse auf verschiedenen internationalen Konferenzen präsentieren zu dürfen.

Mein herzlicher Dank gilt **Herrn Prof. Dr. G. F.** für seine wissenschaftlichen Anregungen, das kritische Hinterfragen sowie die stete Diskussionsbereitschaft.

Für ihre Unterstützung hinsichtlich der LSCFM-Aufnahmen danke ich **Frau Dr. A. K.** und **Herrn F. S.**. Ebenso danke ich **Herrn Dr. K. K.** sowie **Herrn Dr. W. S.** für die gemeinsame Diskussion der Ergebnisse aus der mechanischen Analyse der hergestellten Polyethylen-Proben.

Für die Charakterisierung der hergestellten Proben konnte ich mich in meiner Zeit stets auf die Unterstützung und Mitarbeit von **Herrn A. B.**, **Frau E. D.**, **Herrn G. G.**, **Herrn Dr. R. G.**, **Herrn A. H.**, **Frau S. S.** und **Herrn S. S.** zurückgreifen. Vielen Dank dafür.

Frau L.-M. A., **Frau Dr. I. F.**, **Herrn D. V.** und **Frau Dr. K. W.** danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Kollegen des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung, insbesondere den **Mitarbeitern des Arbeitskreises**, danke ich für die gute Atmosphäre und Zusammenarbeit, sowie für die gegenseitige Unterstützung. Besonderer Dank gilt **Herrn Dr. D. J.** für die Einarbeitung in die Reaktortechnik am Institut.

Abschließend möchte ich allen Menschen herzlich danken, die mich unterstützt und auf meinem Weg begleitet haben. Mein besonderer Dank gilt hier meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
1 Einleitung	1
1.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren und deren Entwicklung	3
1.2 Ziegler-Natta-Katalysatoren im Vergleich zu Metallocen-Katalysatoren	5
1.3 Industrielle Polymerisationsprozesse	7
1.3.1 Gasphasen-Polymerisation	7
1.3.2 <i>Slurry</i> -Polymerisation	8
1.4 Bedeutung des Katalysatorträgermaterials in der Olefinpolymerisation	11
1.4.1 Fragmentierung der Katalysatorpartikel.....	12
1.4.2 Kontrolle der Produktmorphologie – Replikationseffekt.....	16
2 Zielsetzung	17
3 Konzept	19
4 Magnesiumchlorid-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren als Referenzsystem.....	21
4.1 Herstellung der porösen Magnesiumchlorid-Partikel	22
4.2 Magnesiumchlorid-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren.....	28
5 Herstellung des organischen Trägermaterials	33
5.1 Polystyrol-Nanopartikel	34
5.2 Hydroxy-funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikel	37
5.3 Farbstoff-markierte Polystyrol-Nanopartikel.....	40
5.4 Aufreinigung der Polymernanopartikel.....	43
6 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polystyrol-Nanopartikeln	44
6.1 Herstellung der Ziegler-Natta-Katalysatoren	45
6.2 Erste Ethylenpolymerisation und Produktcharakterisierung.....	48
6.3 Einfluss der Hydroxy-Gruppen auf die katalytische Produktivität	53
6.4 Untersuchung der Produktmikrostruktur.....	56
6.5 Untersuchung der Fragmentierung.....	67

6.5.1	Fragmentierung von nPS-OH/ZN	69
6.5.2	Verlauf der Fragmentierung	83
6.6	Einflussfaktoren auf die <i>slurry</i> -Ethylenpolymerisation	86
6.6.1	Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie	87
6.6.2	Einfluss der Polymerisationstemperatur.....	91
6.6.3	Einfluss des Aluminiumalkyls	96
6.6.4	Stabilität der Katalysatorproben.....	101
6.7	Einfluss der Polymersegment-Mobilität im Trägermaterial auf die Eigenschaften des erzeugten Polyethylens	104
6.7.1	Einfluss des DVB-Gehalts im Trägermaterial auf die Dispersität des erzeugten Polyethylens	105
6.7.2	Untersuchung der mechanischen Produkteigenschaften.....	108
7	Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polyurethan-Mikropartikeln.....	122
7.1	Herstellung von Polyurethan-Mikropartikeln	126
7.2	Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polyurethan-Mikropartikeln.....	131
7.2.1	Herstellung der Ziegler-Natta-Katalysatoren	131
7.2.2	Ethylenpolymerisation und Produktcharakterisierung	132
8	Zusammenfassung.....	137
9	Experimenteller Teil.....	143
9.1	Allgemeines.....	143
9.2	Magnesiumchlorid-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren.....	144
9.2.1	Herstellung poröser Magnesiumchlorid-Partikel	144
9.2.2	Herstellung der Magnesiumchlorid-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren.....	145
9.3	Herstellung der Polymerpartikel als Trägermaterialien	146
9.3.1	Vorversuche zu Polystyrol-Nanopartikeln	146
9.3.2	Hydroxy-funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikel	147
9.3.3	Hydroxy-funktionalisierte, Farbstoff-markierte Polystyrol-Nanopartikel	148
9.3.4	Poröse Polyurethan-Mikropartikel	149
9.4	Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polymerpartikeln.....	150

9.4.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polystyrol-Nanopartikeln	150
9.4.2 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polyurethan-Mikropartikeln.....	151
9.5 <i>Slurry</i> /Suspensions-Olefinpolymerisation	152
9.5.1 Reaktoraufbau	152
9.5.2 Durchführung	153
9.6 Verwendete Analysemethoden.....	154
9.6.1 Allgemeine Analysemethoden	154
9.6.2 Optische Analysemethoden.....	155
9.6.3 Spektroskopische Analysemethoden.....	155
9.6.4 Mechanische Analysemethoden.....	156
10 Literaturverzeichnis.....	157
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis.....	XI

Abkürzungsverzeichnis

BDMAEE	Bis(2-dimethylaminoethyl)ether
BHC	Bis(hydroxymethyl)cyclohexan
BODIPY	Bordipyrrromethen
CSTR	englisch: <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBDA	Dibutylzinndiacetat
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
DMF	Dimethylformamid
DSC	englisch: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DVB	Divinylbenzol
EDX	englisch: <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
F	Fluoreszenz-Modus
FG	Feststoffgehalt
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
IR	Infrarot
HDPE	englisch: <i>High-Density Polyethylene</i>
HMS	Hydroxymethylstyrol
KAT	Katalysatorprobe
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LSCFM	englisch: <i>Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy</i>
LDPE	englisch: <i>Low-Density Polyethylene</i>
MAO	Methylaluminoxan
MDI	Methylendi(phenylisocyanat)
MgCl ₂ /ZN	Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von Magnesiumchlorid als Trägermaterial
MgCl₂/ZN(a)	Probenbezeichnung, wobei (a) als numerischer Code zur Identifizierung der Probe dient
mPU	Polyurethan-Mikropartikel
mPU/ZN	Ziegler-Natta-Katalysatoren auf porösen Polyurethan-Mikropartikeln
NMR	englisch: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>

nPS	Polystyrol-Nanopartikel
nPS(a)	Probenbezeichnung, wobei (a) als numerischer Code zur Identifizierung der Probe dient
nPS/ZN	Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polystyrol-Nanopartikeln
nPS(a)/ZN(a)	Probenbezeichnung, wobei (a) als numerischer Code zur Identifizierung der Probe dient
nPS-OH	Hydroxy-funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikel
nPS-OH(a)	Probenbezeichnung, wobei (a) als numerischer Code zur Identifizierung der Probe dient
nPS-OH/ZN	Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln
nPS-OH(a)/ZN(a)	Probenbezeichnung, wobei (a) als numerischer Code zur Identifizierung der Probe dient
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyisopren
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMMA- <i>b</i> -PI	Polymethylmethacrylat- <i>block</i> -polyisopren Copolymer
PP	Polypropylen (ataktisch: <i>a</i> -PP bzw. isotaktisch: <i>i</i> -PP)
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
R	Reflexions-Modus
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Styrol
SDS	englisch: <i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>
T	Transmissions-Modus
TEA	Triethylaluminium
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
TOA	Trioctylaluminium
UHMWPE	englisch: <i>Ultra High Molecular Weight Polyethylene</i>
VE	vollentsalzt
ZN	Ziegler-Natta-Katalysatoren

1 Einleitung

Die Bedeutung von Kunststoffen als Werkstoff unseres alltäglichen Lebens wächst auch heute noch stetig an. So hat sich die weltweite Kunststoffproduktion in den letzten 40 Jahren fast versechsfacht, ebenso lag das Wachstum für die letzten zehn Jahre bei ca. 40 %.^{1,2} Eine besondere Rolle kommt hierbei den Polyolefinen zu. So nahmen in den letzten Jahren die verschiedenen Polyethylen- (PE) und Polypropylen- (PP) Typen zusammen stets nahezu 50 % der europäischen Kunststoffnachfrage ein (siehe Abbildung 1).^{1,2}

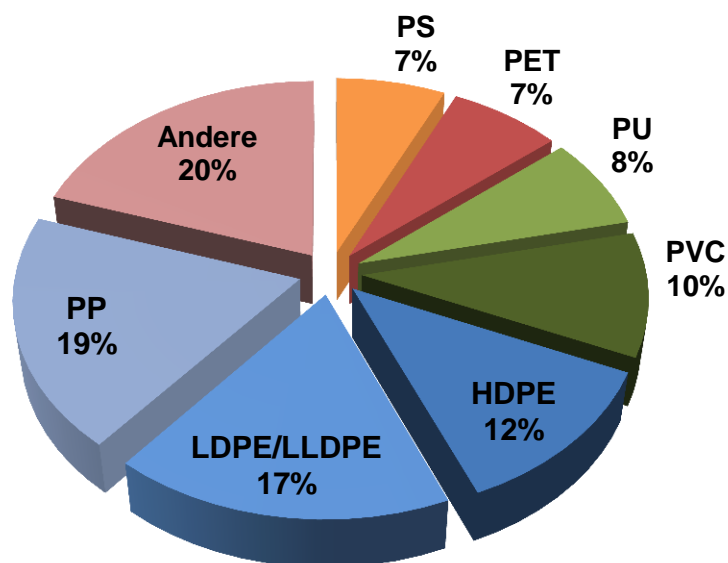


Abbildung 1: Verteilung der europäischen Kunststoffnachfrage sortiert nach Polymertyp^{1,2}

Das Anwendungsgebiet von Polyolefinen (und Polyethylen im Speziellen) ist sehr weitläufig und erstreckt sich von der günstig zu produzierenden Einkaufsstüte über Strukturteile bis hin zu hochwertigen Medizinprodukten, die hohen mechanischen Ansprüchen gerecht werden müssen.^{2,3} Im Gegensatz zu technischen Thermoplasten, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder auch Polyurethan (PU), deren Eigenschaften durch die Wahl des Monomeres und dessen Funktionalisierung bestimmt werden, hat im Fall von Polyethylen das jeweilige Herstellungsverfahren einen großen Einfluss auf die Kettenstruktur des entstehenden Polymers und bestimmt hierüber dessen Eigenschaften. So erhält man über eine radikalische Polymerisation nach dem Hochdruckverfahren bei einem Reaktionsdruck von über 1500 bar und einer Temperatur von über 150 °C ein hochverzweigtes Polymer ohne Kontrolle über dessen Kettenlänge sowie die Art und Häufigkeit der Verzweigungen.⁴ Demgegenüber steht die Koordinationspolymerisation, in der unter Verwendung von metallorganischen Katalysatoren bei einem

Reaktionsdruck von unter 100 bar und einer Temperatur von unter 100 °C ein Polymer erhalten wird, dessen Kettenlänge und Verzweigung durch die Wahl des Katalysatorsystems und der Reaktionsbedingungen kontrolliert und teilweise gesteuert werden können.⁵⁻⁸

Die Klassifizierung von Polyethylen erfolgt aufgrund der jeweiligen Kettenstruktur, wobei die sich hieraus ergebende Dichte namensgebend ist. So wird zwischen hochverzweigtem Polyethylen mit vergleichsweise niedriger Dichte (0,91 – 0,94 g/mL) (englisch: *Low-Density Polyethylene*, LDPE) sowie nahezu unverzweigtem Polyethylen mit vergleichsweise hoher Dichte (0,94 – 0,97 g/mL) (englisch: *High-Density Polyethylene*, HDPE) unterschieden (siehe Abbildung 2).⁹

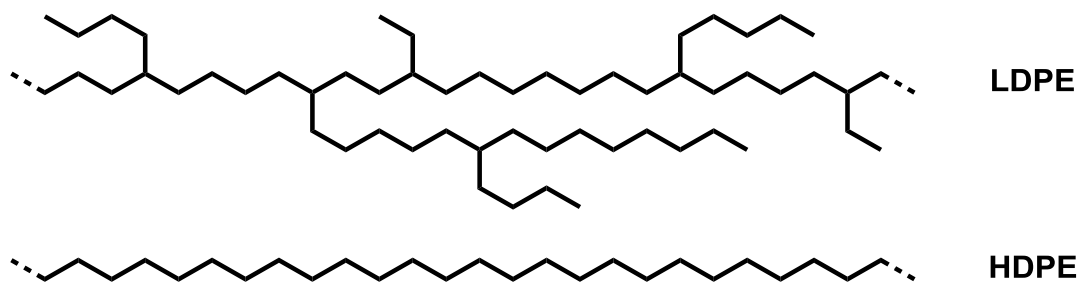


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Kettenstruktur eines hochverzweigten LDPE sowie eines idealerweise unverzweigten HDPE

Durch die Entdeckung des Niederdruckverfahrens zur Herstellung von HDPE (Koordinationspolymerisation) durch die Forschungsgruppe um Karl Ziegler und der hierauf aufbauenden weltweiten Entwicklung einer Vielzahl verschiedener metallorganischer Katalysatoren können heutzutage Polyolefine hergestellt werden, die ein breites Feld an Anwendungsmöglichkeiten abdecken.^{3,10,11} Bei der Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme spielt neben der Erforschung alternativer Liganden, Cokatalysatoren und Donatoren auch das jeweilige Trägermaterial stets eine große Rolle.¹²⁻¹⁴ So hat die Wahl des Trägermaterials nicht nur einen Einfluss auf die katalytische Produktivität eines Katalysatorsystems, sondern auch auf die Morphologie der Produkt-partikel. Somit stellt die Entwicklung neuartiger Trägermaterialien ein Forschungsgebiet von großem Interesse dar.

1.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren und deren Entwicklung

Die metallorganisch katalysierte Koordinationspolymerisation von Olefinen begann Anfang der 1950er Jahre mit der Entdeckung der sogenannten „metallorganischen Mischkatalysatoren“ durch die Forschungsgruppe um Karl Ziegler am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.^{5,15} Hierbei ergab sich aus der Reaktion von Titan-tetrachlorid mit Aluminiumalkyl-Verbindungen ein katalytisch aktives Produkt, welches bei Raumtemperatur und unter Ethylen-Normaldruck unverzweigtes Polyethylen erzeugte. Kurz darauf verwendete die Forschungsgruppe um Giulio Natta am *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico* in Mailand diese neue Katalysatorart für die Herstellung von stereoregulärem, teilkristallinem Polypropylen, das bis zu diesem Zeitpunkt nicht herstellbar war.^{16,17} Wenige Jahre später wurden beide Forscher mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie (1963) für ihre Entdeckungen gewürdigt.¹⁸ Die darauf folgende Literatur zu metallorganischen Mischkatalysatoren prägte den Begriff Ziegler-Natta-Katalysatoren, die nach Boor alle Mischungen aus einer metallorganischen Hauptgruppenverbindung der Gruppen I bis III und einer Übergangsmetallverbindung der Gruppen IV bis VIII umfasst,¹⁹ wobei nicht alle Kombinationen tatsächlich katalytisch aktiv sind.

Die ersten Mischungen aus Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium zeigten nur eine sehr geringe katalytische Aktivität (Menge an erhaltenem Polyethylen pro Stoffmenge Titan, Polymerisationsdauer und Reaktionsdruck: $\text{kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$), da der größte Anteil als katalytisch inaktives Trägermaterial fungierte.^{20,21} Es lag die Vermutung nahe, die aktive Titan-Spezies auf einem inerten Trägermaterial zu immobilisieren und so die auf den Titangehalt bezogene katalytische Aktivität zu steigern. Allerdings erwiesen sich übliche Trägermaterialien wie Silika (SiO_2) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) als ungeeignet, da keine Aktivitätssteigerung erzielt werden konnte.²² Hieraus lässt sich schließen, dass bei den sogenannten Mischkatalysatoren, die Struktur des katalytisch inaktiven Kristallkerns eine entscheidende Rolle spielt.²³ Der Durchbruch gelang mit Magnesiumchlorid (MgCl_2) als Trägermaterial, welches eine dem Titan-tetrachlorid ähnliche Kristallstruktur aufweist.²⁴ Diese MgCl_2 -basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren wiesen eine deutlich höhere katalytische Aktivität auf, waren aber auf Grund des weiterhin vergleichsweise geringen Anteils an stereoregulärem isotaktischen Polypropylen (40 %) lediglich für die Herstellung von Polyethylen einsetzbar.²³ In Abbildung 3 ist der Polymerisationszyklus eines solchen MgCl_2 -basierten Ziegler-Natta-Katalysatorsystems vereinfacht dargestellt. Durch die Verwendung von geeigneten Lewis-Basen mit Diether- beziehungsweise Diester-Struktur als Elektronendonatoren, die mit dem Trägermaterial beziehungsweise den aktiven Zentren

wechselwirken, konnte der Gehalt an isotaktischem Polypropylen auf bis zu 98 % gesteigert werden.^{22,25} MgCl_2 -basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren zählen auch heute noch zu den meist verwendeten Katalysatoren in der industriellen Polyolefinherstellung.²⁶

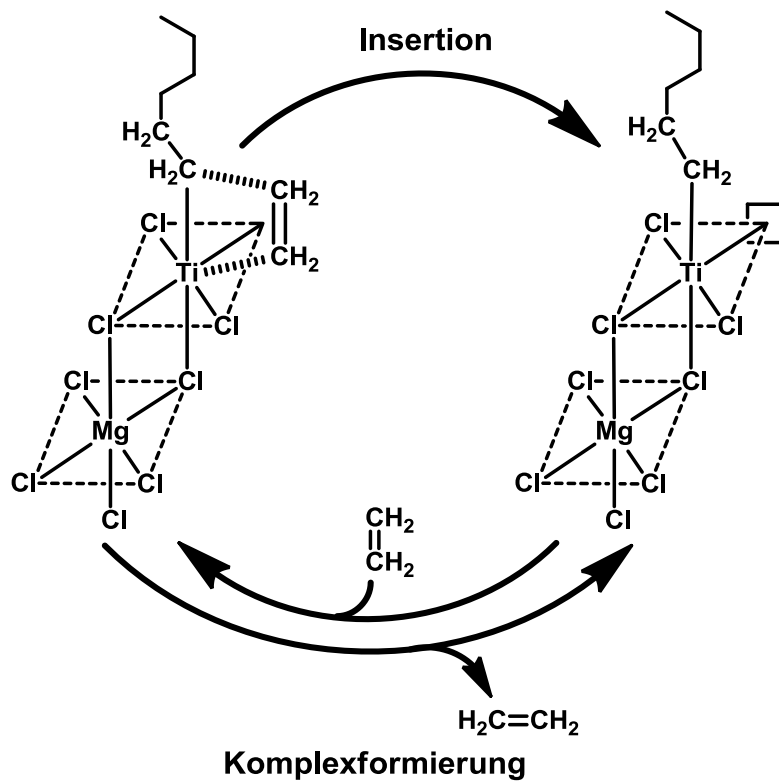


Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung des Polymerisationszyklus von Ethylen an einem MgCl_2 -basierten Ziegler-Natta-Katalysatorsystem

1.2 Ziegler-Natta-Katalysatoren im Vergleich zu Metallocen-Katalysatoren

Traditionelle auf MgCl_2 -basierende Ziegler-Natta-Katalysatoren weisen diverse Arten von katalytisch aktiven Zentren auf, welche sich in ihren Polymerisationseigenschaften unterscheiden.²⁷ In der Literatur wird daher von Mehrzentren (englisch: *multi-site*) Katalysatoren gesprochen.²⁸⁻³¹ In Abhängigkeit der jeweiligen Kristallfläche, an die die aktiven Zentren gebunden sind, zeigen diese diverse Polymerisations- und Übertragungsraten, sowie Unterschiede in der Stereoselektivität.^{22,32,33} Hieraus ergibt sich eine charakteristische Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung der erzeugten Polyolefine.³⁴ So weist mittels traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestelltes Polyethylen eine Dispersität ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) zwischen 8 und 20 auf.^{35,36} Diese breiten Molekulargewichtsverteilungen lassen auf mindestens drei bis fünf Arten von aktiven Zentren im Katalysatormaterial schließen, die jeweils allein betrachtet Polyolefine mit vergleichsweise niedriger Dispersität erzeugen.³⁷⁻⁴⁰

Als mögliche Modell-Verbindungen für die aktiven Zentren eines Ziegler-Natta-Katalysators dienten schon früh in organischen Lösungsmitteln lösliche Metallocen-Verbindungen. So konnte mittels der Kombination aus Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (siehe Abbildung 4) und Diethylaluminiumchlorid *High-Density* Polyethylen erzeugt werden.⁴¹ Diese Modell-Katalysatoren wiesen jedoch eine vergleichsweise niedrige katalytische Aktivität auf, was eine industrielle Anwendung zunächst nicht lukrativ erscheinen ließ.

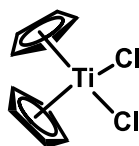


Abbildung 4: Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid

Anfang der 1980er Jahre entstanden durch die Kombination von Metallocen-Verbindungen mit Methylaluminoxan (MAO) als Alkylierungsreagenz katalytisch hoch aktive Komplexe.^{42,43} Ein großer Vorteil dieser neuen, löslichen Metallocen-Katalysatoren ist, dass sie nur eine Art von aktivem Zentrum aufweisen und hierdurch einheitliche Polyolefine erhalten werden können.⁴⁴ So kann mittels Metallocen-Katalysatoren Polyethylen mit einer Dispersität zwischen 1 und 3 erzeugt werden.⁴⁵⁻⁴⁷ In der Literatur wird daher von Einzentrum (englisch: *single-site*) Katalysatoren gesprochen.^{12,18,21} Des Weiteren kann durch die Wahl der geeigneten Liganden die stereoregulierende Funktion des jeweiligen Katalysators gesteuert werden. Dies ermöglicht die Synthese von rein ataktischem, isotaktischem beziehungsweise

syndiotaktischem Polypropylen (siehe Abbildung 5).^{48,49} Eine Weiterentwicklung der Metallocen-Katalysatoren stellen die Post-Metallocen-Katalysatoren dar. Durch sie ist es unter anderem möglich *High-Density* Polyethylen mit sehr hohem Molekulargewicht (englisch: *Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene*, UHMWPE) zu erzeugen.^{8,50} Zwar fallen Metallocen- und Post-Metallocen-Katalysatoren ebenfalls in die Definition von Ziegler-Natta-Katalysatoren nach Boor, jedoch ist es ratsam diese aufgrund ihrer deutlich höheren Einheitlichkeit hinsichtlich der aktiven Zentren und der erhaltenen Polyolefine (Kettenlänge und -struktur) im Vergleich zu traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren separat zu betrachten.

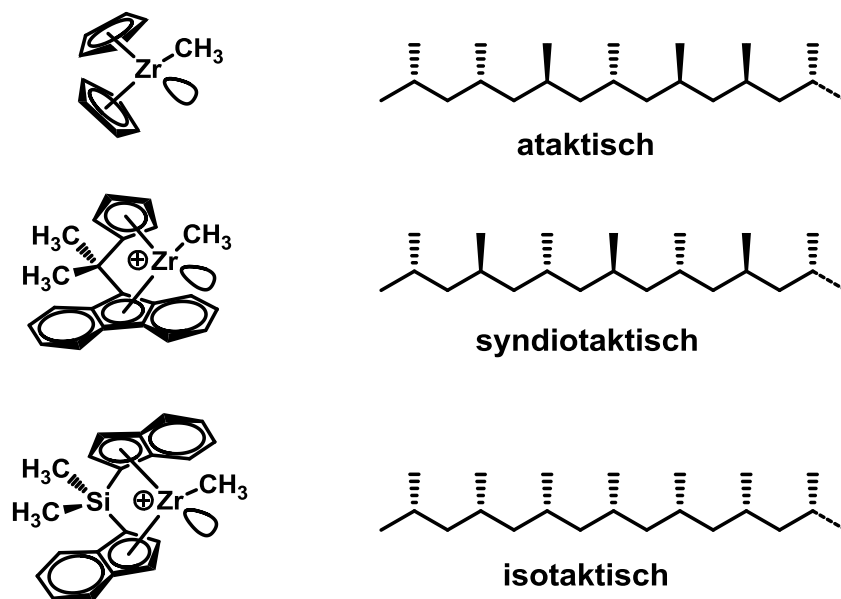


Abbildung 5: Metallocen-Katalysatoren für die Synthese von ataktischem, isotaktischem beziehungsweise syndiotaktischem Polypropylen

1.3 Industrielle Polymerisationsprozesse

Die industrielle Polymerisation von Ethylen mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren erfolgt hauptsächlich als Wirbelschicht in Gasphasen-Reaktoren (siehe Kapitel 1.3.1), als Suspension (englisch: *slurry*) in Flüssigphasen-Reaktoren (siehe Kapitel 1.3.2) sowie in kaskadenartigen Kombinationen eines oder beider Reaktortypen.^{12,26,51}

In deutschsprachigen Lehrbüchern ist der Begriff Suspensionspolymerisation jedoch bereits für die radikalischen Polymerisation in einer heterogenen flüssig-flüssig Phase belegt.^{4,21} Hierbei liegt zunächst eine Emulsion des flüssigen Monomers in Wasser als kontinuierliche Phase vor. Durch Zugabe eines im Monomer löslichen Initiators erfolgt dann die Polymerisation im Monomer-Tröpfchen, wodurch eine Polymersuspension entsteht.²¹ Im Gegensatz hierzu, liegen in der heterogenen Olefinpolymerisation die Katalysatorpartikel bereits zu Beginn als Suspension vor. Um diesen sprachlichen Konflikt zu umgehen und Missverständnissen vorzubeugen, wird im Folgenden der englische Begriff *slurry* für die Olefinpolymerisation in Suspension verwendet.

1.3.1 Gasphasen-Polymerisation

In der industriellen Gasphasen-Polymerisation von Ethylen wird das Monomer meist von unten durch eine Lochplatte in den Reaktor eingeleitet (siehe Abbildung 6). Durch den kontinuierlichen Gasstrom wird eine Wirbelschicht aus Katalysator- beziehungsweise Polymerpartikeln erzeugt. Die Polymerisation erfolgt bei einem Druck zwischen 20 und 30 bar sowie einer Temperatur zwischen 70 und 115 °C, wobei die Temperierung über den eingeleiteten Gasstrom erfolgt. Da diese Art der Kühlung aufgrund der geringeren Wärmekapazität von Gasen im Vergleich zu Flüssigkeiten weniger effektiv ist, hat dies eine niedrigere Kapazität und damit längere Verweilzeiten zur Folge.¹² Die entstehenden Produktpartikel werden nach einer mittleren Verweilzeit von zwei bis vier Stunden am oberen Ende des Reaktors ausgeschleust.²⁶

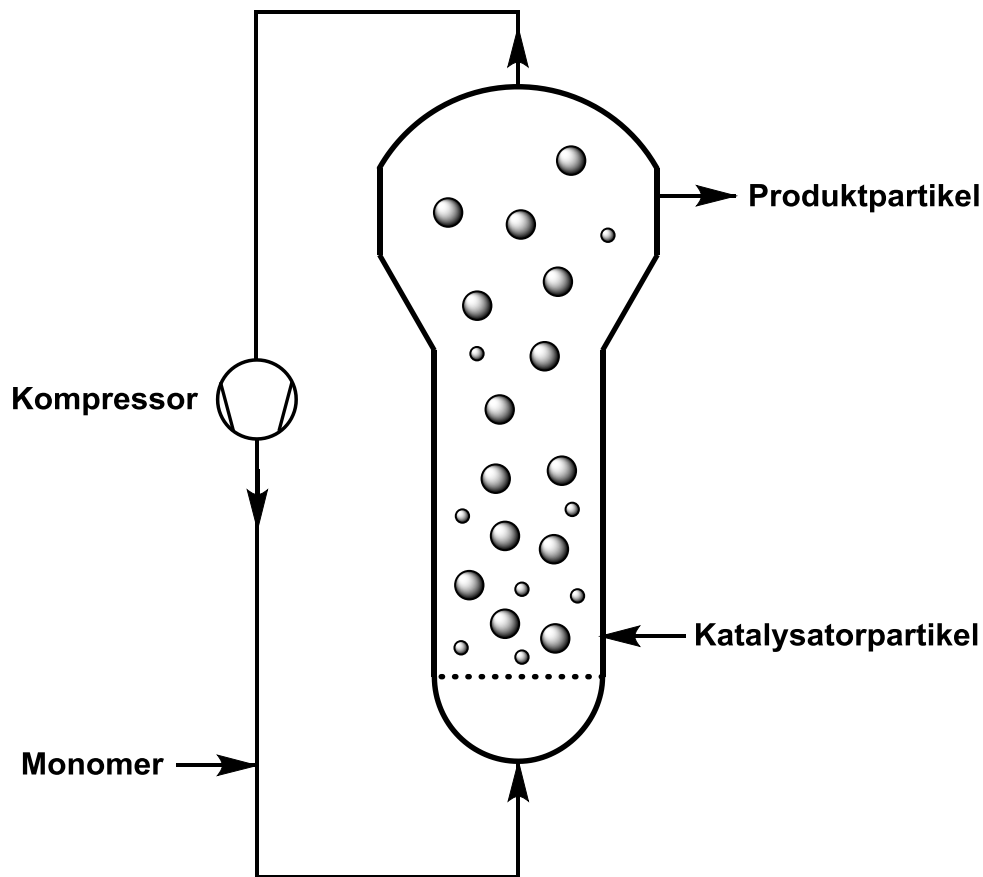


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines industriellen Gasphasen-Polymerisationsprozesses

1.3.2 Slurry-Polymerisation

Die deutsche Hoechst AG war Mitte der 1950er Jahre der erste Lizenznehmer des von Karl Ziegler patentierten Niederdruckverfahrens zur Herstellung von Polyethylen mittels Koordinationspolymerisation. Das hieraus entwickelte *Hostalen*®-Verfahren wird durch stetige Weiterentwicklung auch heute noch eingesetzt.²⁶ Hierbei handelt es sich um einen kontinuierlich gerührten Kesselreaktor (englisch: *Continuous Stirred Tank Reactor*, CSTR), der über die Außenwände temperiert wird (siehe Abbildung 7). Die Polymerisation erfolgt in einer Suspension aus Katalysator- beziehungsweise Polymerpartikeln in aliphatischen Lösungsmitteln. Ethylen bildet mit einem Druck zwischen 2 und 24 bar den Gasraum über der Suspension und wird, durch das kontinuierliche Rühren, in diese eingerührt. Die Ethylenaufnahme sinkt hierbei mit steigender Temperatur des Lösungsmittels, welche üblicherweise zwischen 70 und 90 °C liegt.^{12,52} Da die mittlere Verweilzeit der Katalysatorpartikel in der *slurry*-Polymerisation mit weniger als einer Stunde deutlich niedriger als in der Gasphasen-Polymerisation liegt, können Polymerisationsparameter

schneller gewechselt werden um eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte herzustellen.¹² Durch eine Kaskade aus mehreren CSTRs kann HDPE mit kontrollierter Molekulargewichtsverteilung erzeugt werden.⁵¹

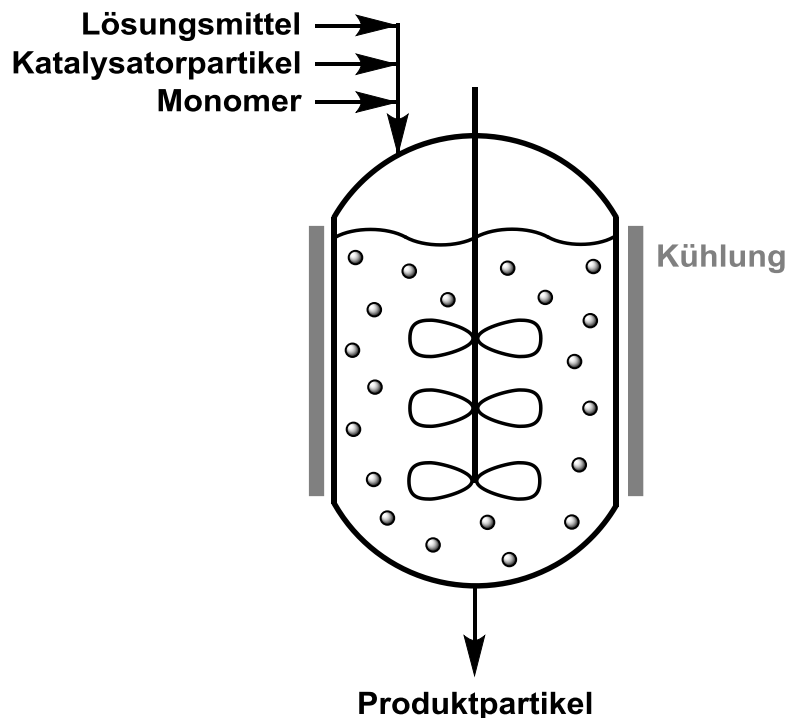


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines industriellen *slurry*-Polymerisationsprozesses (Kesselreaktor)

Eine Weiterentwicklung des *slurry*-Polymerisationsprozesses stellt der Einsatz eines Schleifen-Reaktors (englisch: *loop reactor*) durch Phillips Petroleum dar. Hierbei wird die Suspension aus Katalysator- beziehungsweise Polymerpartikeln nicht in einem Kessel gerührt, sondern stattdessen in einen schleifenförmigen Rohrreaktor zirkuliert (siehe Abbildung 8). Das deutlich größere Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis im Vergleich zu klassischen Kesselreaktoren ermöglicht einen besseren Wärmeaustausch und damit eine leichtere Prozessregelung.¹² Als kontinuierliche Phase dienen niedrig siedende aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie beispielsweise Isobutan), die durch einen hohen Druck zwischen 30 und 45 bar in der flüssigen Phase gehalten werden.¹²

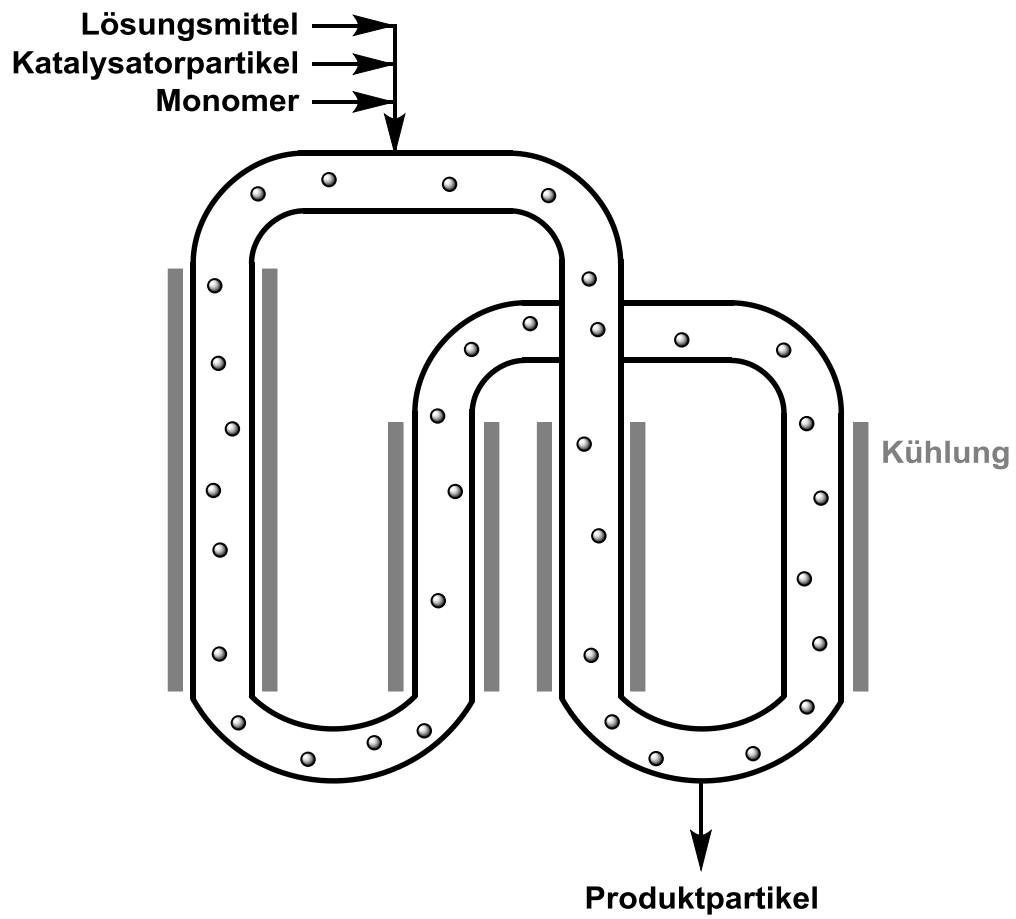


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines industriellen *slurry*-Polymerisationsprozesses (Schleifen-Reaktor)

1.4 Bedeutung des Katalysatorträgermaterials in der Olefinpolymerisation

Wie im vorherigen Kapitel für die Polymerisation von Ethylen mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren erläutert, erfolgt die industrielle Olefinpolymerisation meist in kontinuierlich laufenden Flüssig- bzw. Gasphasenreaktoren und erfordert hierfür die Verwendung von festen, leicht dosierbaren Katalysatorpartikeln (englisch: *drop-in catalysts*).^{18,53} Dies macht auch für die löslichen *single-site* Metallocen-Katalysatoren eine Immobilisierung auf einem geeigneten Trägermaterial erforderlich.

Neben der Notwendigkeit eines festen Katalysatorpartikels, bringt die Verwendung von inerten Trägermaterialien weitere Vorteile mit sich: Für traditionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren wurde bereits angesprochen, dass deren katalytische Aktivität durch die Verwendung von Magnesiumchlorid als Trägermaterial deutlich gesteigert werden konnte. Im Fall von Metallocen-Katalysatoren kann die Polymerisationsstabilität durch ein geeignetes Trägersystem verbessert werden, wodurch das für diese Katalysatoren typische rapide Absinken der katalytischen Aktivität zu Beginn der Polymerisation verringert werden kann.⁵⁴ Während bei der homogenen Olefin-Katalyse mit Metallocen-Katalysatoren das Produkt als staubartiges Pulver anfällt und stets die Gefahr der Bildung von Polymerbelägen an den Reaktorbauteilen (englisch: *reactor fouling*) besteht, kann durch das geeignete Trägermaterial zusätzlich die Morphologie der Produktpartikel positiv beeinflusst werden.^{12,13}

Bei der Bewertung eines Trägermaterial/Katalysator-Systems ist durch die vergleichsweise große Menge an katalytisch inaktivem Trägermaterial neben der bereits genannten katalytischen Aktivität zusätzlich die Produktivität des Systems von Interesse. Hierbei beschreibt die katalytische Produktivität die Menge an erhaltenem Polyethylen pro eingesetzte Menge an Trägermaterial/Katalysator-System (KAT) und Polymerisationsdauer ($g_{PE}/g_{KAT}\cdot h$)

Die Wahl des Trägermaterials sowie dessen struktureller Aufbau haben sowohl für Ziegler-Natta- als auch für Metallocen-Katalysatoren einen großen Einfluss auf deren katalytische Produktivität sowie auf die Eigenschaften des entstehenden Produktes. So kann die chemische Zusammensetzung und Struktur des Trägermaterials die Einheitlichkeit der aktiven Zentren beeinflussen und folglich zu einer breiteren Streuung der Produkteigenschaften führen.^{22,53}

Für die Erzielung einer ausreichend hohen Produktivität muss das Trägermaterial eine möglichst hohe Oberfläche für die Anlagerung von aktiven Zentren aufweisen. Zusätzlich muss das Trägermaterial während der Olefinpolymerisation aufbrechen können, um dem entstehendem Polyolefin die Möglichkeit zum Expandieren zu geben. Dieses Fragmentieren des Trägermaterials verhindert, dass das entstehende Polymer den Monomernachschub zu den aktiven Zentren blockiert.^{55,56} Gleichzeitig muss das Trägermaterial jedoch strukturell so

stabil sein, dass es nicht bereits während der Katalysatorbeladung oder der Überführung in den Reaktor zerbricht. Dies würde zu einem staubartigen Produkt führen, welches nur schwer verarbeitbar wäre.²⁰

Die bisher effektivsten und industriell am stärksten eingesetzten Trägermaterialien sind vor allem Magnesiumchlorid für Ziegler-Natta-Katalysatoren und Silika für Metallocen-Katalysatoren.^{12,20} Da das Trägermaterial bei heutigen Polymerisationsprozessen jedoch im Produktpartikel zurückbleibt, stellen anorganische Trägermaterialien stets eine Quelle für Produktinhomogenität dar. Um dies zu umgehen, rücken in den letzten Jahren auch vermehrt organische Trägermaterialien in den Fokus akademischer Forschung. Traditionelle anorganische Trägermaterialien werden meist über mehrstufige Prozesse hergestellt.⁵⁷ Dahingegen erweisen sich Polymer-basierte Trägermaterialien durch ihre leichte Funktionalisierbarkeit als vielseitige und auf den jeweiligen Katalysatortyp abstimmbare Alternativen. Über die Copolymerisation von funktionalisierten Monomeren können so diverse Funktionalitäten wie Amino-, Carboxy-, Hydroxy- sowie Polyether-Gruppen gezielt in das Trägermaterial eingeführt werden.⁵⁸⁻⁶⁰ Zusätzlich sollten die Reste eines organischen Trägermaterials einen geringeren Effekt auf das Endprodukt haben als anorganische Materialien.⁶¹ In diesem Hinblick wurden Trägermaterialien für Ziegler-Natta-beziehungsweise Metallocen-Katalysatoren auf Basis linearer Copolymere sowie Polymerpartikeln im Mikro- und Nanometermaßstab untersucht.^{13,14}

1.4.1 Fragmentierung der Katalysatorpartikel

Um eine hohe katalytische Produktivität wie auch die gewünschte Produktmorphologie zu erreichen, sind das bereits angesprochene Aufbrechen des Trägermaterials in möglichst kleine Fragmente sowie der zeitliche Verlauf dieser Fragmentierung während der Polymerisation von entscheidender Bedeutung.^{20,55,56} Hierbei wird die Fragmentierung von vielen Aspekten beeinflusst und hängt stark von der Art und dem strukturellen Aufbau des Trägermaterials ab. In den meisten Fällen, basiert die Fragmentierbarkeit eines Trägermaterials auf dessen Porosität, welche beispielsweise durch das Aggregieren von nanometergroßen nichtporösen Körnern (sogenannten Primärpartikeln) zu mikrometergroßen Aggregaten (sogenannten Sekundärpartikeln) erzeugt wird.^{11,57} Die entstehenden Zwischenräume dienen dann in der späteren Polymerisation als Sollbruchstellen. So führt der, durch das Polymerwachstum in den Zwischenräumen entstehende, hydraulische Druck zum Aufbrechen der Sekundärpartikel (siehe Abbildung 9). Hierbei werden stets weitere aktive Katalysatorzentren freigesetzt,

welche den Fragmentierungsprozess stetig vorantreiben, da an diesen Stellen entstehendes Polymer den hydraulischen Druck weiter erhöht.⁵⁵ Des Weiteren ist eine gleichmäßige Verteilung an aktiven Zentren notwendig, um eine hohe katalytische Produktivität und eine gleichmäßige Verteilung an Trägermaterialfragmenten im Produktpartikel zu erzielen.⁶² So wurde für Silika als Trägermaterial für Metallocen-Katalysatoren nachgewiesen, dass das teilweise Fehlen von Katalysatormolekülen eine unvollständige Fragmentierung des Trägermaterials zur Folge hat.⁵⁵

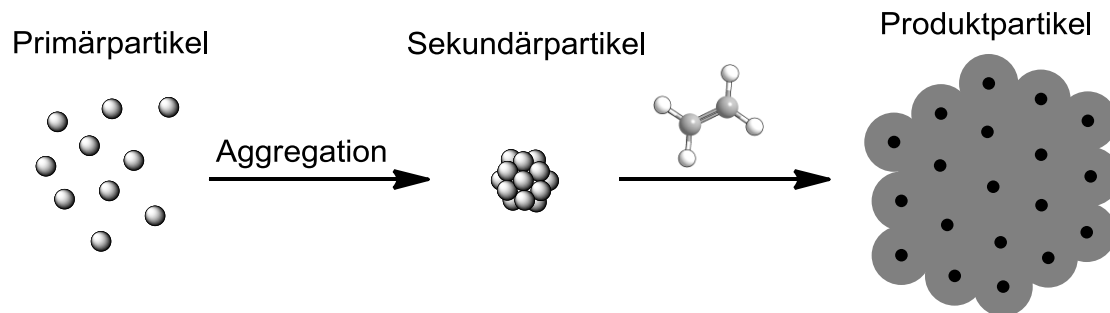


Abbildung 9: Prinzip der Trägermaterialfragmentierung unter der Verwendung von aggregierten Sekundärpartikeln

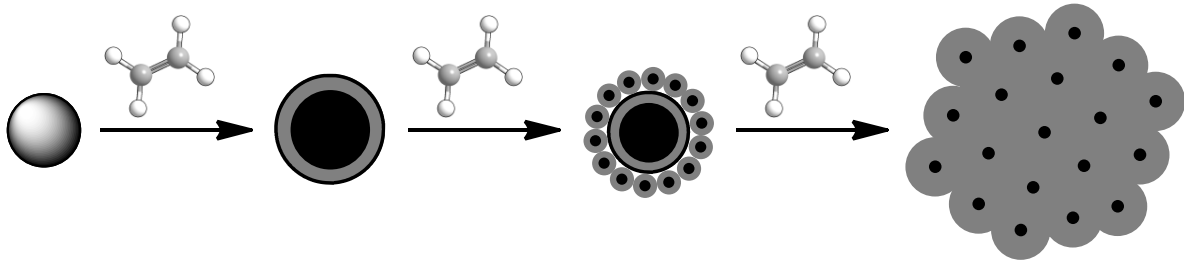
Für anorganische Trägermaterialien wurden zwei unterschiedliche Verlaufsformen der Fragmentierung beobachtet: Zum einen ein Aufbrechen in Schichten (englisch: *layer-by-layer*) und zum anderen eine deutlich gleichmäßigere Fragmentierung in viele, immer kleiner werdende Körner (englisch: *multi-grain*).⁶³⁻⁶⁸ Eine schematische Gegenüberstellung dieser beiden unterschiedlichen Verlaufsformen ist in Abbildung 10 dargestellt.

Im Fall von Silika als Trägermaterial für Metallocen-Katalysatoren fragmentieren die Sekundärpartikel in einzelnen Schichten von außen nach innen (siehe Abbildung 10-a). Hierauf aufbauend wurde das *layer-by-layer* Model entwickelt.⁶⁵ Bei diesem zwiebelartigen Aufbrechen der Katalysatorpartikel kommt es zunächst zur Bildung einer dichten Polymerschicht um die Partikel, die in vielen Fällen eine Diffusionsbarriere für weiteres Monomer darstellt.⁶⁷ Dies hat einen Abfall der katalytischen Produktivität zur Folge, welche erst nach dem Aufbrechen dieser Polymerschicht wieder ansteigt. Man spricht hierbei auch von einer bis zu zwanzig- bis dreißigminütigen Einleitungsphase (englisch: *induction period*), welche den Nachteil einer unvollständigen Fragmentierung des Trägermaterials nach kurzen Polymerisationszeiten birgt.^{65,67}

Den entsprechenden Gegenpol bildet Magnesiumchlorid als Trägermaterial für Ziegler-Natta-Katalysatoren, deren Fragmentierung nach dem *multi-grain* Model beschrieben werden kann.⁶³ Hier startet das Polymerwachstum nicht nur an der Oberfläche der Sekundärpartikel,

sondern an vielen Einzelpunkten, die gleichmäßig auf den Partikelquerschnitt verteilt sind.⁶⁴ Dies hat zur Folge, dass die Sekundärpartikel deutlich gleichmäßiger in viele, immer kleiner werdende Körner fragmentieren (siehe Abbildung 10-b).^{63,64,66,68} Dieses Fragmentierverhalten hat die Vorteile, dass keine Reduzierung der katalytischen Produktivität zu Beginn der Polymerisation auftritt und zusätzlich das Trägermaterial schon nach kurzen Polymerisationszeiten fein fragmentiert im Produktpartikel vorliegt.

a) SiO₂: *layer-by-layer* Fragmentierung



b) MgCl₂: *multi-grain* Fragmentierung

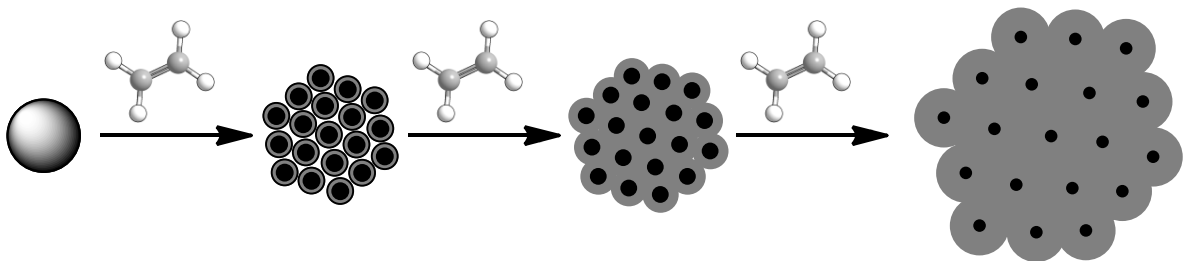


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Fragmentierungsprozess nach dem *layer-by-layer* Model (a) sowie nach dem *multi-grain* Model (b)

Für die Entwicklung von neuen organischen Trägermaterialien für Metallocen-Katalysatoren wurde das Prinzip der Primär- und Sekundärpartikel übernommen.¹⁴ So wurden mittels Emulsionspolymerisation vernetzte Polystyrol-Partikel mit Hydroxy- beziehungsweise Polyethergruppen an der Oberfläche hergestellt. Durch die Wechselwirkung der mit MAO aktivierten Metallocen-Katalysatoren mit den funktionellen Gruppen der Trägerpartikel entstanden so physikalische Netzwerke aus vielen Primärpartikeln. Für diese physikalisch vernetzten Sekundärpartikel konnte eine gleichmäßige und feine Fragmentierung nach dem *multi-grain* Model nachgewiesen werden.⁶⁹

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen organischen Trägermaterialien für aktivierte Metallocen-Katalysatoren, welche leicht durch van der Waals-Wechselwirkungen an das Trägermaterial adsorbieren können, ist im Fall von Ziegler-Natta-Katalysatoren eine kovalente Bindung der katalytischen Spezies an das Trägermaterial notwendig. Zwar bieten leicht zu funktionalisierende Polymere hierfür eine gute Grundlage, jedoch konnte bisher für Ziegler-Natta-Katalysatoren auf organischen Trägermaterialien keine zufriedenstellende Fragmentierbarkeit nachgewiesen werden. In den meisten Publikationen zu Trägermaterialien auf Basis von linearen Polymeren wird die Fragmentierbarkeit nicht angesprochen.^{61,70-76} Jedoch lässt die in diesen Publikationen berichtete, teilweise sehr geringe katalytische Aktivität auf eine fehlende Fragmentierbarkeit schließen. Unter der Verwendung von linearem Poly(methylacrylat-*co*-1-octen) bzw. einer mittels Kugelmühle vermahlenden Suspension von linearem Poly(ethylen-*co*-acrylsäure) als Trägermaterial für TiCl₄ wurde die Morphologie der Katalysatorpartikel sowie der erhaltenen Produktpartikel untersucht.^{77,78} In beiden Fällen wurde von einer Art Polymerkruste (im englischen Originaltext: „*polymer crust*“) berichtet, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich reduzierte. Im Fall der vermahlenden Suspension von linearem Poly(ethylen-*co*-acrylsäure) wurde eine Fragmentierung des Trägermaterials von den Autoren als unwahrscheinlich (im englischen Originaltext: „*unlikely*“) erachtet.⁷⁷ Hingegen vermuteten die Autoren im Fall des linearen Poly(methylacrylat-*co*-1-octen) ein Aufbrechen der Katalysatorpartikel nach längeren Polymerisationszeiten und schlugen einen auf dem *layer-by-layer* Modell basierenden, jedoch leicht hiervon abweichenden Fragmentierungsmechanismus vor, ohne jedoch einen Nachweis hierfür zu liefern.⁷⁸

Die Beobachtungen einer fehlenden, oder nur sehr eingeschränkten Fragmentierbarkeit von auf linearen Polymeren basierenden Ziegler-Natta-Katalysatoren decken sich mit vergleichbaren Ergebnissen für lineare Polymere bzw. für *Merrifield Resins* als Trägermaterial für Metallocen-Katalysatoren, für die ebenfalls keine ausreichende Fragmentierbarkeit erzielt werden konnte.¹⁴

1.4.2 Kontrolle der Produktmorphologie – Replikationseffekt

Für die Verarbeitbarkeit, die Lagerung beziehungsweise den Transport des entstehenden Polyolefins ist dessen Morphologie von entscheidender Bedeutung. Hierzu zählen die Partikelgröße, deren möglichst gleichmäßige Form und enge Größenverteilung, sowie die sich daraus ergebende Schüttdichte.²⁰ So führt bei staubfeinen Pulvern deren starke elektrostatische Aufladung zu einer erschwerten Verarbeitbarkeit, wohingegen zu große und unförmige Partikel meist eine schlechte Rieselfähigkeit und eine niedrige Schüttdichte aufweisen.

Für das Erreichen einer geeigneten Produktpartikelmorphologie spielt die Fragmentierung des Trägermaterials eine weitere entscheidende Rolle. Bei Katalysatorpartikeln, deren Trägermaterial ungehindert fragmentieren kann und die eine homogene Verteilung an aktiven Zentren aufweisen, führt das einheitlich im Sekundärpartikel entstehende Polymer zu einem gleichmäßigen Partikelwachstum in alle drei Raumrichtungen (siehe Abbildung 11).^{79,80} Die relative Größe des Produktpartikels ist dabei ein direktes Resultat der katalytischen Produktivität.⁸¹ Da die Form sowie die Größenverteilung der Katalysatorpartikel in den Produktpartikeln wiedergespiegelt wird, wird auch von einem Replikationseffekt beziehungsweise einer Morphologiekontrolle gesprochen.^{6,20}

Demzufolge führt eine zu frühe beziehungsweise unkontrollierte Fragmentierung des Trägermaterials zu einem Verlust dieser Morphologiekontrolle. Eine nicht vollständige Fragmentierung hat wiederum eine niedrigere katalytische Produktivität sowie ungleichmäßige Verteilung an Trägermaterial im Produktpartikel zur Folge. Hieraus ergibt sich, dass ein geeignetes Trägermaterial ein angemessenes Gleichgewicht zwischen ausreichender Strukturstabilität (für den Erhalt der Morphologiekontrolle) und adäquater mechanischer Instabilität (für die generelle Fragmentierbarkeit) aufweisen muss.⁸²

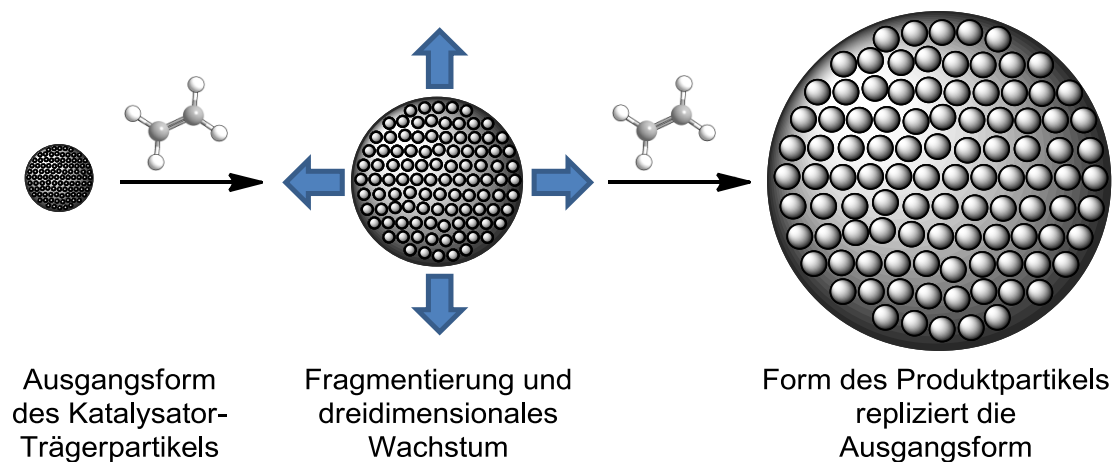


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Replikationseffekts während des Partikelwachstums

2 Zielsetzung

Da das Katalysatorträgermaterial nach der Olefinpolymerisation im Produktpartikel zurückbleibt, rücken vermehrt organische Trägermaterialien in den Forschungsfokus. Es wird davon ausgegangen, dass die Reste eines organischen Trägermaterials einen geringeren Effekt auf das Endprodukt haben als anorganische Materialien. So wurden bereits erfolgreich fragmentierfähige Trägermaterialien für Metallocen- und Post-Metallocen-Katalysatoren auf Basis von Polyether-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln entwickelt.

In bisherigen Arbeiten zu Ziegler-Natta-Katalysatoren auf organischen Trägermaterialien wurde die essentielle Fragmentierung des Trägermaterials nur vereinzelt diskutiert. So konnte bislang für ein solches Trägermaterial/Katalysator-System keine zufriedenstellende Fragmentierung nachgewiesen werden. Hieraus ergibt sich das Interesse an einer fragmentierfähigen, organischen Trägermaterialien für Ziegler-Natta-Katalysatoren sowie an der detaillierten Untersuchung dessen Fragmentierung hinsichtlich Verlauf und Vollständigkeit. Für die Entwicklung eines auf organischem Trägermaterial basierenden Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, welches die Vorteile bereits bekannter anorganischer und organischer Trägermaterialien vereint und möglicherweise weitere Aspekte eröffnet, sind folgende Teilziele gesetzt:

- Das Trägermaterial sollte aus leicht zugänglichen Rohstoffen bestehen sowie möglichst einfach und unkompliziert auch im großen Maßstab hergestellt werden können.
- Das zu entwickelnde Trägermaterial/Katalysator-System sollte eine ausreichend hohe katalytische Produktivität aufweisen sowie Produktpartikel mit geeigneter Morphologie und Schüttdichte erzeugen.
- Hierfür sollte das Trägermaterial eine möglichst hohe innere Oberfläche für die feine Verteilung der aktiven Zentren bieten und der Gehalt an möglichen Ankerpunkten leicht variiert werden können.
- Es soll untersucht werden, welchen Einfluss der Gehalt an funktionellen Gruppen im Trägermaterial auf die katalytische Produktivität des Trägermaterial/Katalysator-Systems hat.

- Die Morphologie der Produktpartikel (Partikelgröße, deren Form und Größenverteilung sowie Mikrostruktur) und die sich hieraus ergebende Schüttdichte sollen hinsichtlich einer Morphologie-Kontrolle durch das Trägermaterial untersucht werden.
- Des Weiteren ist es notwendig, dass das Trägermaterial eine gute Fragmentierbarkeit in möglichst kleine Fragmente aufweist. Dies soll geprüft und falls zutreffend ihr Verlauf während der fortschreitenden Polymerisation charakterisiert werden.
- Um ein umfassendes Bild des zu entwickelnden Trägermaterial/Katalysator-Systems zu erhalten, sollen Parameter, die Einfluss auf die Polymerisation haben, identifiziert und näher untersucht werden. So ist beispielsweise die Polymerisations- und Lagerstabilität eines Katalysatorsystems von hoher Bedeutung.
- Besonderes Augenmerk soll auf die mittels des zu entwickelnden Trägermaterial/Katalysator-Systems erhaltenen Produkteigenschaften (wie Schmelztemperatur, Polymerkettenverzweigung, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung sowie Mechanik) gelegt werden. Diese sollen untersucht und in Bezug zu bereits bekannten Metallocen- und Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen gesetzt werden.
- In diesem Rahmen ist von Interesse, welchen Einfluss die Flexibilität der Polymersegmente im organischen Trägermaterial auf die Katalysatorzentren und damit auf die erhaltenen Produkteigenschaften hat.
- Im Sinne des Vergleichs mit bekannten Katalysatorsystemen soll ein geeignetes Referenzsystem, welches für traditionelle auf MgCl_2 -basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren steht, auf Basis literaturbekannter Verfahren hergestellt und unter vergleichbaren Bedingungen untersucht werden.
- Abschließend soll das für Metallocen-Katalysatoren bereits bekannte organische Trägermaterial auf Basis von Polyurethan-Mikropartikeln nachgestellt und auf seine Eignung für Ziegler-Natta-Katalysatoren geprüft sowie mit den hier zu entwickelnden Trägermaterial/Katalysator-System verglichen werden.

3 Konzept

Bei der Entwicklung eines neuen Trägermaterial/Katalysator-Systems ist dessen kontrollierte Fragmentierbarkeit von entscheidender Bedeutung. So führt eine unkontrollierte, zu frühe Fragmentierung zum Verlust der Morphologiekontrolle, wohingegen eine nicht vollständige Fragmentierung eine erniedrigte katalytische Produktivität sowie eine inhomogene Verteilung des Trägermaterials im Produktpartikel zur Folge hat.^{6,20,56,67} Ein geeignetes Trägermaterial/Katalysator-System muss demnach ein angemessenes Gleichgewicht zwischen einer ausreichenden Formstabilität für den Erhalt der Morphologiekontrolle und einer adäquaten mechanischen Instabilität für die Fragmentierbarkeit aufweisen.⁸² Des Weiteren ist eine homogene Verteilung an aktiven Zentren im Katalysatorpartikel von großer Bedeutung für eine gleichmäßige Fragmentierung in möglichst kleine Fragmente.⁷⁹

Während es bereits viele kommerzielle Verfahren für das Beladen von anorganischen Trägermaterialien mit Katalysatoren (wie beispielsweise TiCl_4 auf MgCl_2 oder Metallocen-Katalysatoren auf SiO_2) gibt, wurden bisher nur vergleichsweise wenige Methoden für die Beladung von organischen Trägermaterialien untersucht.^{11,61,70,71} Für anorganische Trägermaterialien sind beispielsweise das Zermahlen von MgCl_2 in einer mit flüssigen TiCl_4 gefüllten Kugelmühle, beziehungsweise das Ausfällen von MgCl_2 in Alkanen und anschließender Umsetzung mit TiCl_4 bekannt.^{11,83} Jedoch muss aus den Ergebnissen bisheriger Studien der Schluss gezogen werden, dass eine Übertragung dieser Methode auf organische Trägermaterialien nicht möglich ist. So konnten mittels Ausfällen beziehungsweise Zermahlen von linearem Polymer keine Trägermaterialien erhalten werden, die eine ausreichende Fragmentierbarkeit aufwiesen.^{14,77,78} Auch wenn in den meisten Publikationen zu Trägermaterialien auf Basis von linearen Polymeren die Fragmentierbarkeit nicht angesprochen wird, lassen die geringen katalytischen Aktivitäten jedoch auf eine fehlende Fragmentierbarkeit des jeweiligen Trägermaterial/Katalysator-Systems schließen.^{61,72,75} In einigen Fällen wurde eine Fragmentierung des Trägermaterials von den Autoren als unwahrscheinlich erachtet.⁷⁷ Diese Beobachtung deckt sich mit vergleichbaren Ergebnissen für lineare Polymere bzw. für *Merrifield Resins* als Trägermaterial für Metallocen-Katalysatoren.¹⁴

Um nun doch die erforderliche Fragmentierbarkeit des organischen Trägermaterials zu erreichen, sieht das Konzept dieser Arbeit eine direkte Bildung der aktiven Zentren auf fein dispergierten Polymernanopartikeln vor. Durch anschließende Aggregation dieser Primärpartikel sollen mikrometergroße Sekundärpartikel entstehen. Das hohe Oberfläche-zu-

Volumen-Verhältnis der Nanopartikel soll eine gleichmäßige und feine Verteilung an aktiven Zentren ermöglichen. Dieser strukturelle Aufbau soll dazu führen, dass der, durch das Polymerwachstum auftretende, hydraulische Druck die physikalisch aggregierten Sekundärpartikel zurück in die ursprünglichen Primärpartikel fragmentieren lässt (siehe Abbildung 12).

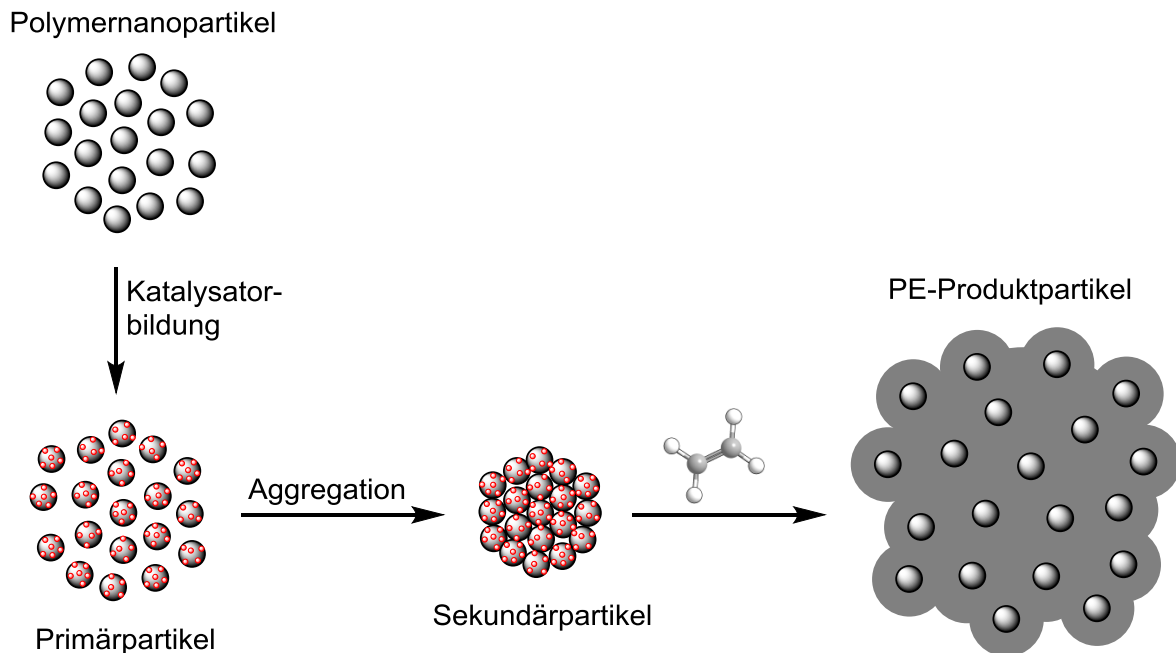


Abbildung 12: Konzeptionelle Darstellung eines organischen Trägermaterials auf Basis von Polymernanopartikeln

Durch die Verwendung von funktionalisierten Monomeren in der Herstellung der Polymernanopartikel können Ankergruppen für die spätere Bildung der Katalysatorzentren auf den Trägerpartikeln eingebracht werden. Der Gehalt an Ankergruppen kann hierbei leicht über die entsprechende Monomer-Konzentration im Herstellungsprozess gesteuert werden. Nach Sun et al. eignen sich neben Carboxy- und Amino-Gruppen vor allem Hydroxy-Gruppen für eine Anbindung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polymer-basierten Trägermaterialien.⁵⁸ Im Vergleich zu Carboxy- und Amino-Gruppen weist eine Hydroxy-Gruppe jedoch nur eine und damit klar definierte Funktionalität auf, deren Folgeprodukte zusätzlich geringere Wechselwirkungen mit der Umgebung und folglich mit den aktiven Zentren eingehen. Folglich sind Hydroxy-funktionalisierte Polymernanopartikel am geeignetsten für die in dieser Arbeit angestrebte Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren.

4 Magnesiumchlorid-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren als Referenzsystem

Die Polymerisationseigenschaften von Katalysatorsystemen und die hierdurch erzielten Produkteigenschaften hängen stark vom Reaktor-Aufbau und den Reaktionsbedingungen ab. Um die Leistung neuer Katalysatorsysteme hinsichtlich ihrer Aktivität und der erhaltenen Produkteigenschaften (wie beispielsweise Morphologie, Schüttdichte, Schmelzpunkt und Molekulargewicht) in Bezug zu traditionellen Katalysatorsystemen setzen zu können, ist es essentiell diese unter vergleichbaren Reaktorbedingungen zu untersuchen. Daher galt es zunächst, in Anlehnung an die Literatur, ein auf Magnesiumchlorid-basiertes Referenzsystem herzustellen, welches analog zu den in dieser Arbeit zu entwickelnden organischen Trägermaterialien mit den Katalysatorkomponenten umgesetzt und in der Ethylenpolymerisation eingesetzt werden kann.

Wie in Kapitel 1.4 erläutert, haben alle Katalysator-Trägersysteme gemein, dass für die Erzielung hoher Ausbeuten und einer guten Produktmorphologie eine möglichst gleichmäßige Verteilung von aktiven Zentren im Katalysatorpartikel sowie ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Formstabilität und Fragmentierbarkeit des Trägermaterials essentiell sind.^{79,82} Im Fall von MgCl_2 -basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren wird hauptsächlich zwischen zwei Verfahren, die diese Kriterien erfüllen, unterschieden: Zum einen das Zermahlen von MgCl_2 in einer mit flüssigen TiCl_4 gefüllten Kugelmühle und zum anderen die nachträgliche Behandlung von porösen MgCl_2 mit TiCl_4 .^{11,83} Die Umsetzung mit den Katalysatorkomponenten soll sowohl für das traditionelle, anorganische Träger-System als auch für die nachfolgend behandelten organischen Träger-Systeme analog zueinander erfolgen. Für organische Träger-Systeme erwiesen sich jedoch das Zermahlen des Trägermaterials in flüssigen TiCl_4 als ungeeignet für die Herstellung fragmentierfähiger Katalysator-Trägersysteme.^{14,77,78} Daher kommt dieses Kugelmühlen-Verfahren hier nicht in Frage.

Zu Beginn des Kapitels 4 steht die Herstellung poröser Magnesiumchlorid-Partikel auf Basis eines literaturbekannten Herstellungsverfahrens. Hierbei stehen vor allem die Erzielung einer hohen Porosität sowie eine möglichst sphärische Form im Fokus. Anschließend folgen die Umsetzung des Trägermaterials mit den Katalysatorkomponenten sowie die Beschreibung der Ethylenpolymerisation, gefolgt von der Charakterisierung des erhaltenen Produkts.

4.1 Herstellung der porösen Magnesiumchlorid-Partikel

Die Herstellung von porösen Magnesiumchlorid-Partikeln soll, in Anlehnung an die Literatur, in einem zweistufigen Prozess erfolgen.^{83,84} Zunächst ist es das Ziel, durch Ausfällen von in Ethanol gelöstem MgCl_2 in *n*-Decan Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktpartikel zu erhalten. Die Größe und Form der sich bildenden Adduktpartikel wird maßgeblich von den Fällungsparametern beeinflusst: So könnte ein zu langsamer Fällungsprozess die Separation des Magnesiumchlorids im Ethanol-Tropfen sowie eine ungleichmäßige Partikelform bewirken. Die mittels Fällung erhaltenen Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktpartikel sollen anschließend analog zur Literatur⁸³ durch Refluxieren in Toluol thermisch dealkoholisiert werden, wodurch poröse Strukturen entstehen (siehe Abbildung 13).

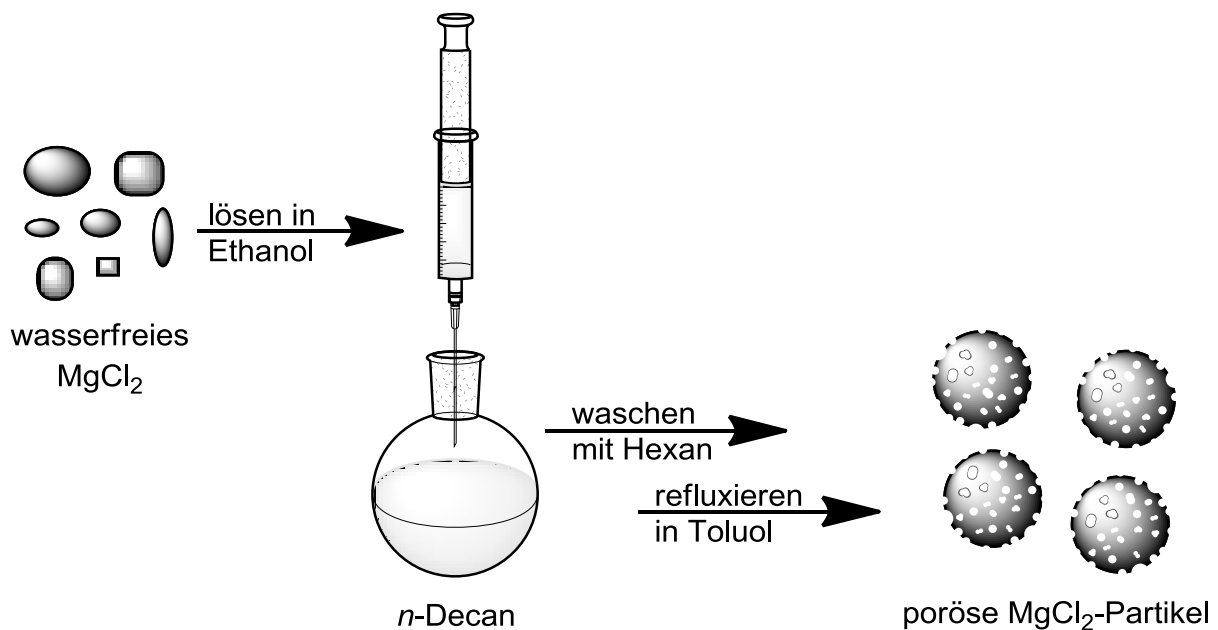


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Herstellung von porösen MgCl_2 -Partikeln

MgCl₂-Ausgangsmaterial

Um die mittels Fällung und thermischer Dealkoholisierung zu erhaltenen porösen Magnesiumchlorid-Partikel bezüglich ihrer Form und Oberflächenmorphologie bewerten zu können, wurde zunächst das eingesetzte MgCl₂-Ausgangsmaterial untersucht. Abbildung 14 zeigt Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen des wasserfreien MgCl₂-Pulvers vor der Umsetzung: Es sind unregelmäßige Sekundärstrukturen mit heterogenen Partikeldurchmessern im Bereich von 10 bis 100 µm zu sehen. In der Vergrößerung der Sekundärpartikel sind Primärstrukturen mit Durchmessern von ca. 1 µm zu erkennen (siehe Abbildung 14-b, c).

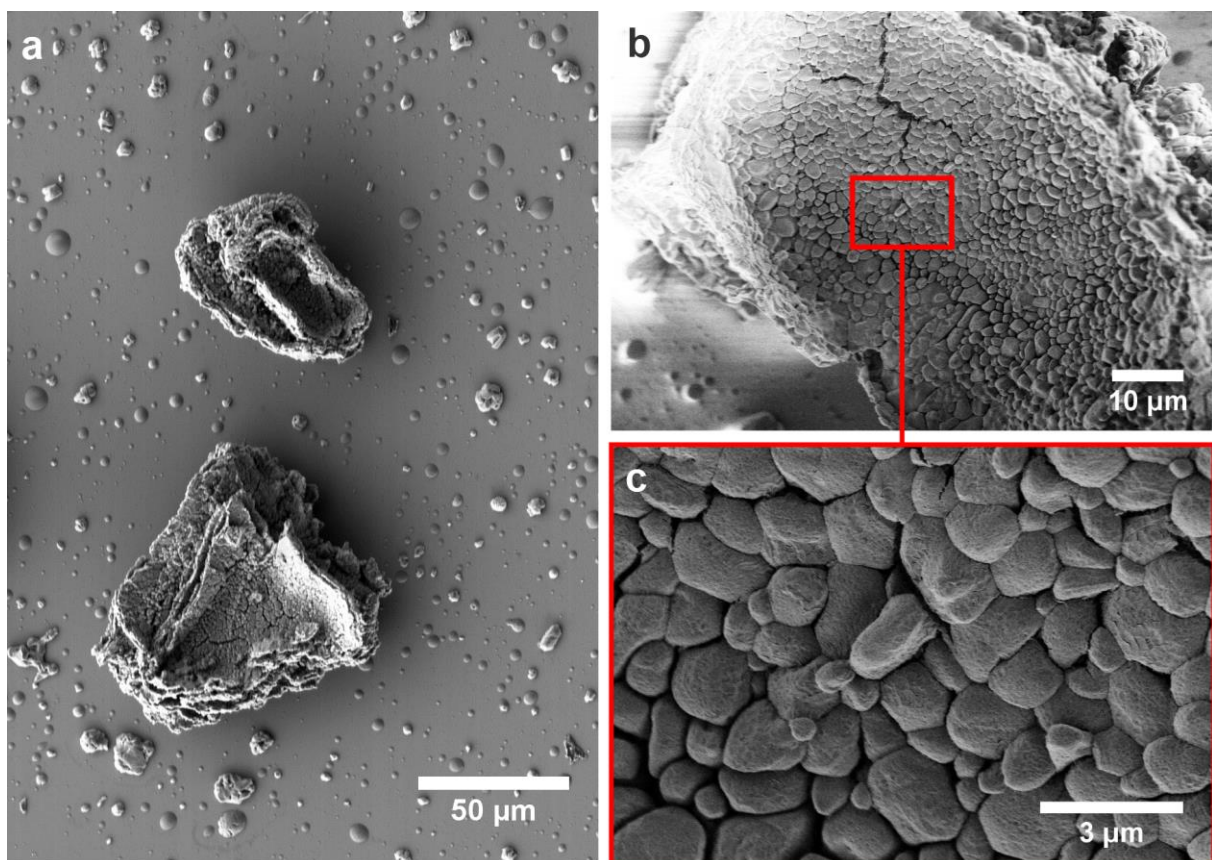


Abbildung 14: REM-Aufnahmen des wasserfreien MgCl₂-Pulvers (Ausgangsmaterial)

Aufgrund der unregelmäßigen Form und der Größe der Primärstrukturen ohne signifikante Porosität, würde sich das MgCl₂-Ausgangsmaterial nicht als leistungsstarkes Trägermaterial eignen. Durch das niedrige Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis könnte nur eine geringe und gleichzeitig, aufgrund der fehlenden Porosität, ungleichmäßige Beladung mit Katalysator-komponenten erzielt werden. Dies würde zu einer niedrigen katalytischen Produktivität sowie unvollständigen Fragmentierung und damit verbundenen inhomogenen Verteilung des Trägermaterials im Produkt führen.

Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktpartikel

Die Herstellung von Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktpartikeln erfolgte über zwei Routen, wobei Route 2 eine überarbeitete Variante von Route 1 darstellt. In Route 1 wurde MgCl_2 (bei Raumtemperatur) in wasserfreiem Ethanol gelöst und unter Argonatmosphäre bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in wasserfreiem *n*-Decan gefällt. Anschließend wurde der Überstand abgezogen und das ausgefallene Magnesiumchlorid-Ethanol-Addukt ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$) mit wasserfreiem *n*-Hexan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. In den REM-Aufnahmen sind unregelmäßige Strukturen mit Durchmessern im Bereich von 10 bis 20 μm zu erkennen, die teilweise bereits eine geringe Porosität aufweisen (siehe Abbildung 15). Die erzielte Partikelform wich somit von der angestrebten und in der Literatur^{83,84} beschriebenen, sphärischen Form ab.

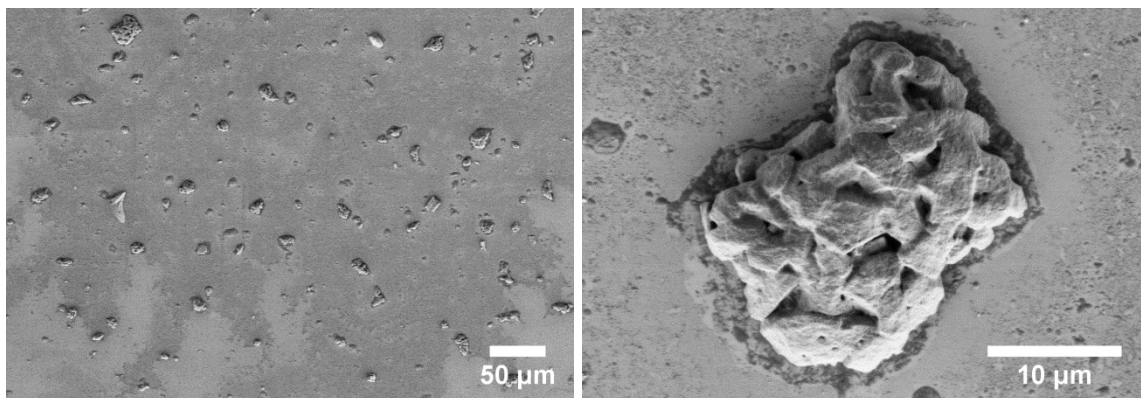


Abbildung 15: REM-Aufnahmen der über Route 1 hergestellten $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ -Partikel

Für eine qualitative Elementanalyse wurden die $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ -Partikel für eine Untersuchung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (englisch: *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) herangezogen. In Abbildung 16 ist das EDX-Spektrum eines Partikels exemplarisch dargestellt, das orangefarbene Oval in der REM-Aufnahme markiert hierbei den mittels EDX-Spektroskopie untersuchten Probenbereich. In allen gemessenen EDX-Spektren waren die Linien für Magnesium (1,25 keV), Chlor (0,19 keV und 2,62 keV), Kohlenstoff (0,28 keV) sowie Sauerstoff (0,53 keV) deutlich zu erkennen. Eine quantitative Auswertung war angesichts der enthaltenen Leichtelemente sowie der inhomogenen Probenmorphologie nicht möglich: Die Leichtelemente Kohlenstoff und Sauerstoff sind aufgrund der großen Variation der Absorptionseffekte sowie des stark schwankenden Hintergrundsignals im niedrigen Energiebereich nur schwer auswertbar.⁸⁵ Des Weiteren führte die gewölbte und poröse Probenmorphologie zu einer elektrostatischen Aufladung der Probe und hatte zusätzlich eine unbekannte Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung innerhalb der Probe zur Folge, wodurch nur ein Teil tatsächlich detektiert werden konnte.

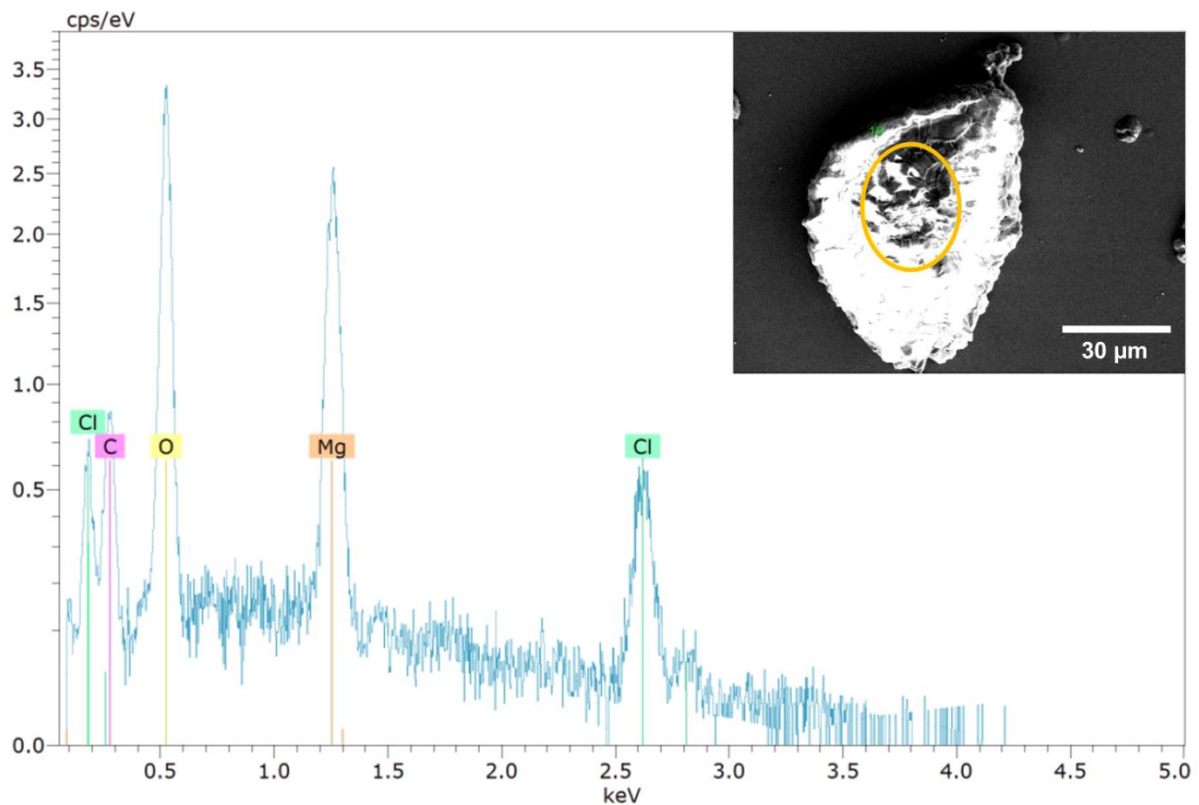


Abbildung 16: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum eines, über Route 1 hergestellten, $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ -Partikels

In einem zweiten Schritt war das Ziel, das Ethanol mittels Toluol-Reflux aus der Kristallstruktur der Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktpartikel zu vertreiben und auf diese Weise eine poröse Struktur zu erzeugen. Die REM-Aufnahmen des aufgearbeiteten Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktes zeigen jedoch nur eine geringe Porosität (siehe Abbildung 17), die kaum von der des Zwischenproduktes abweicht (siehe Abbildung 15). In der Vergrößerung ist zu erkennen, dass die unförmigen Sekundärstrukturen aus kleineren, kantigen Primärstrukturen aufgebaut sind. Dies führt zu der Annahme, dass der Fällungsprozess in *n*-Decan bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ vergleichsweise langsam ablief. Dies hatte zur Folge, dass eine Separation des Magnesiumchlorids möglich wurde, wodurch kaum Ethanol in der sich ausbildenden Kristallstruktur eingeschlossen wurde. Folglich konnte durch den Toluol-Reflux kaum eingeschlossenes Ethanol extrahiert und nur eine geringe Porosität erzielt werden. Die nicht sphärische Struktur der erhaltenen Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktpartikel verstärkt die Annahme eines zu langsamen Fällungsprozess, bei dem die Struktur der Ethanol-Magnesiumchlorid-Tropfen nicht „eingefroren“ werden konnte.

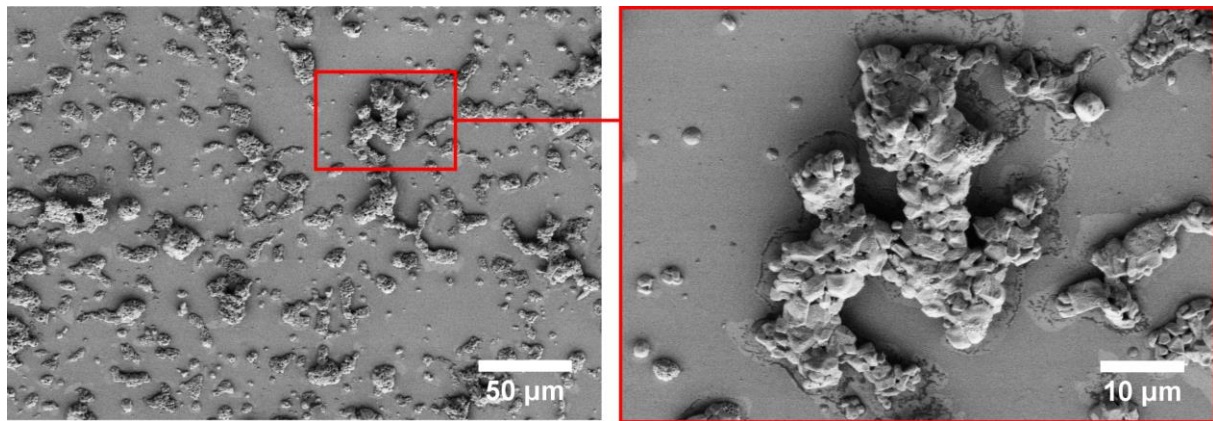


Abbildung 17: REM-Aufnahmen der über Route 1 hergestellten „porösen“ MgCl_2 -Partikel

Sphärische Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktpartikel mit stärkerer Porosität

Um die Morphologie der MgCl_2 -basierten Trägerpartikel hinsichtlich einer mehr sphärischen Form und stärkeren Porosität zu verbessern, wurden die Parameter in Route 2 wie folgt modifiziert: Für eine verbesserte Löslichkeit⁸⁶ des MgCl_2 in Ethanol wurde die Lösung auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und, um die ausfällende Wirkung des *n*-Decan zu verstärken, wurde dieses auf $-28\text{ }^\circ\text{C}$ nahe an dessen Schmelzpunkt ($T_m = -29,7\text{ }^\circ\text{C}$) gekühlt.

Die gewaschenen und getrockneten $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ -Partikel wiesen nun deutlich sphärischere bis ovale Strukturen mit Durchmessern von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ auf (siehe Abbildung 18). Auch hinsichtlich ihrer Oberflächenstruktur unterschieden sich die so erhaltenen Partikel stark von denen aus Route 1: Während die über Route 1 hergestellten $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ -Partikel als Aggregate aus vielen einzelnen Partikeln mit mikrometergroßen Zwischenräumen beschrieben werden können (siehe Abbildung 15-b), sind in den REM-Aufnahmen der über Route 2 hergestellten $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ -Partikel erst in der Vergrößerung eine Oberflächenrauheit im Bereich von 100 nm sowie vereinzelte Poren mit Durchmessern unter einem Mikrometer zu erkennen (siehe Abbildung 18-b, c).

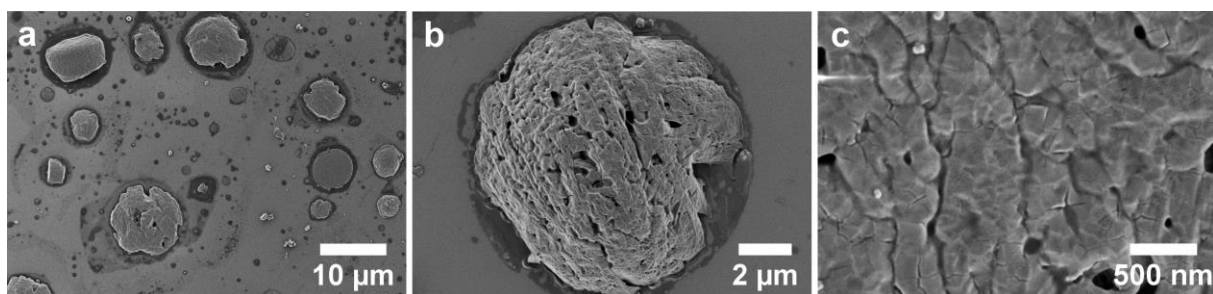


Abbildung 18: REM-Aufnahmen der über Route 2 hergestellten $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ -Partikel

Durch die erhöhte Löslichkeit des Magnesiumchlorids im Ethanol, in Kombination mit dem niedriger temperierten *n*-Decan, konnte in Route 2 die Form der $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ -Partikel klar verbessert werden. Die so erzielten Partikel erfüllen mit ihrer sphärischen bis ovalen Struktur und gleichmäßigeren Oberfläche die angestrebte Partikelform sowie -größe und decken sich mit den in der Literatur^{83,84} beschriebenen Ergebnissen.

Nach Refluxierung der Magnesiumchlorid-Ethanol-Adduktpartikel in Toluol sind in den REM-Aufnahmen ovale bis vielkantige Partikel mit poröser Oberfläche und einer Rauigkeit auf zwei Längenskalen zu sehen (siehe Abbildung 19). Die Porendurchmesser lagen zwischen 200 und 2000 nm. Die Vergrößerung zeigt, dass die Partikel blättchenartige Überstrukturen mit Kantenlängen im Mikrometerbereich und Dicken um 100 nm aufweisen, deren Oberfläche wiederum eine Rauigkeit im Bereich von 100 nm besitzt (siehe Abbildung 19-c, d). Da in der herangezogenen Literatur^{83,84} die Porosität der Zwischenprodukte nicht beschrieben wird, ist an dieser Stelle ein Vergleich nicht möglich. Jedoch sollten vor allem die über Route 2 hergestellten porösen MgCl_2 -Partikel aufgrund ihrer starken Porosität und der daraus zu schließenden großen Oberfläche gut als Trägermaterial für Ziegler-Natta-Katalysatoren geeignet sein.

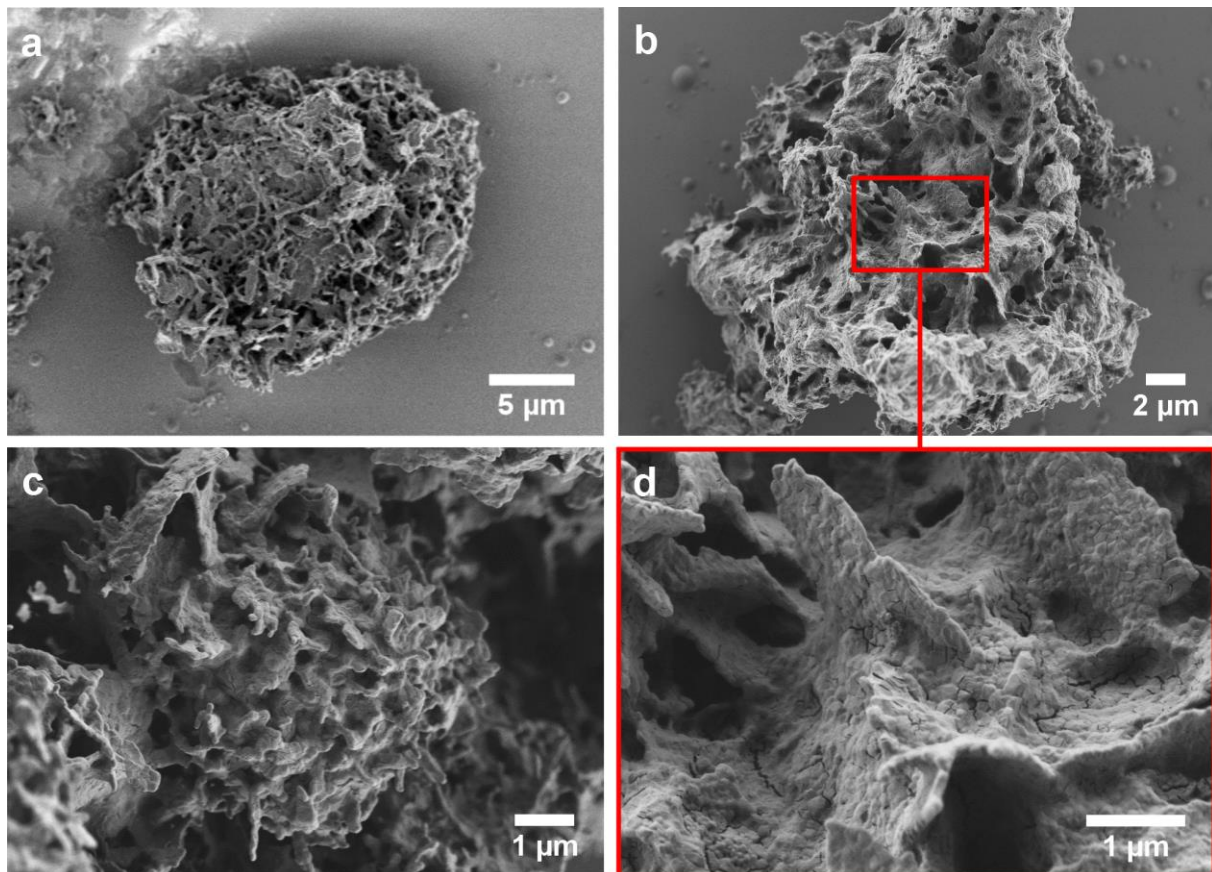


Abbildung 19: REM-Aufnahmen der über Route 2 hergestellten porösen MgCl_2 -Partikel

4.2 Magnesiumchlorid-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren

Für die Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von Magnesiumchlorid als Trägermaterial (MgCl_2/ZN), wurden Trägerpartikel-Proben aus beiden, in Kapitel 4.1 beschriebenen, Herstellungsrouten mit Titan-tetrachlorid (TiCl_4) umgesetzt. Anschließend wurden die so eingeführten Titanzentren mittels Triethylaluminium (Et_3Al), das traditionell am häufigsten eingesetztes Aluminiumalkyl, aktiviert (siehe Abbildung 20).

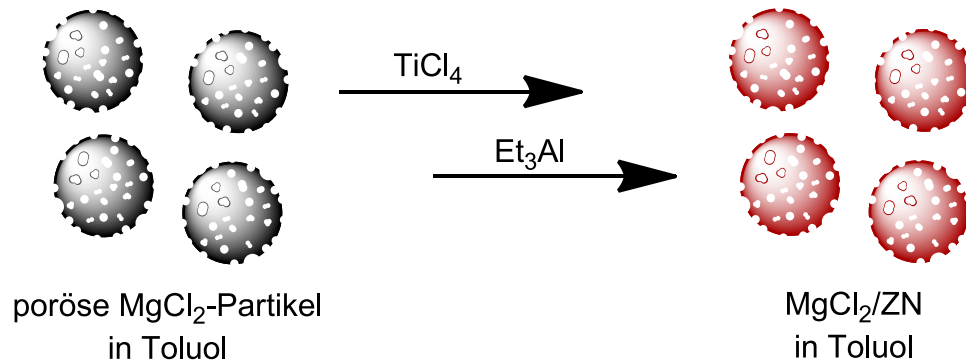


Abbildung 20: Herstellung der Magnesiumchlorid-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren

In Abbildung 21 sind die REM-Aufnahmen der porösen Magnesiumchlorid-Partikel aus Route 1 ($\text{MgCl}_2/\text{ZN1}$) und Route 2 ($\text{MgCl}_2/\text{ZN2}$) nach der Umsetzung mit Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium gegenübergestellt: In beiden Fällen sind kristalline Strukturen auf der Partikeloberfläche zu erkennen, was eine erfolgreiche Anlagerung der Katalysatorbestandteile auf der Oberfläche und in den Poren der Trägerpartikel vermuten lässt.

Im Gegensatz zu den Trägerpartikeln aus Route 1 (siehe Abbildung 21-a, b), bei denen sich die Porosität nur geringfügig verändert hat, ist im Fall der Trägerpartikel aus Route 2 (siehe Abbildung 21-c, d) klar zu erkennen, dass sich die Porosität der Struktur deutlich verringert hat. Dies lässt eine höhere Beladung an Katalysatorkomponenten vermuten. Da die Überführung der Proben in das Rasterelektronenmikroskop unter nicht inerten Bedingungen erfolgte, kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass die Verschließung der Poren ausschließlich auf den Katalysatorbestandteilen beruht. So kann eine mögliche Reaktion des hygroskopischen Magnesiumchlorids mit der Luftfeuchtigkeit zu Magnesiumchlorid-Hexahydrat nicht ausgeschlossen werden.

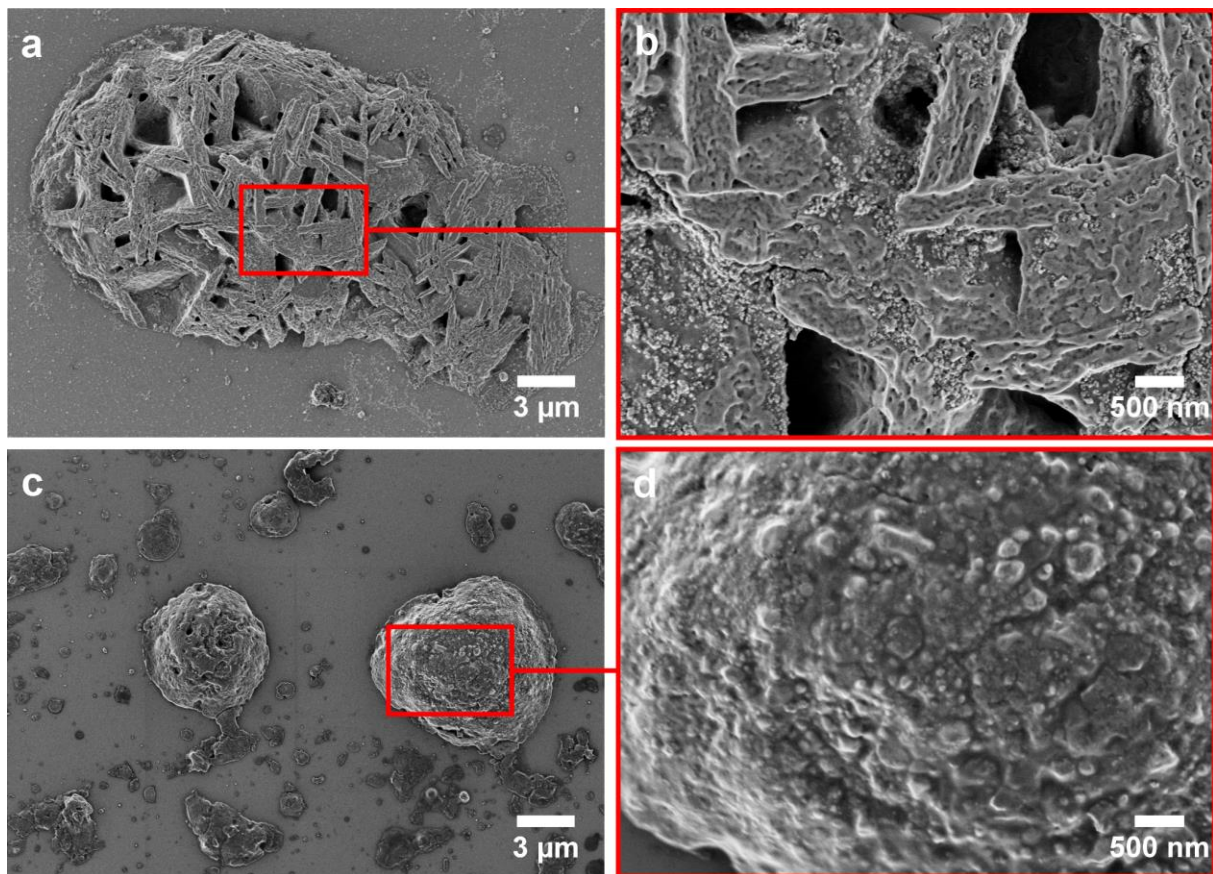


Abbildung 21: REM-Aufnahmen der Magnesiumchlorid-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren (Route 1: a+b; Route 2: c+d)

Ethylenpolymerisation und Produktcharakterisierung

Für die angestrebte Verwendung als Referenzsystem gegenüber den nachfolgenden Katalysatoren auf organischen Trägermaterialien, sind bei den MgCl_2 -basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren vor allem deren katalytische Produktivität sowie die Eigenschaften des erhaltenen Polymers von besonderer Bedeutung. Daher soll nun das Polymerisationsverhalten der beiden Katalysatorproben $\text{MgCl}_2/\text{ZN1}$ und $\text{MgCl}_2/\text{ZN2}$ in der Ethylenpolymerisation untersucht werden. Für die *slurry*-Ethylenpolymerisation wurde ein 250 mL-Rührautoklav mit temperierter Doppelglaswand verwendet. Hierbei wurde eine vorher bestimmte Menge der ausgewählten Katalysatorprobe als grobe Suspension in 100 mL *n*-Hexan unter einer Ethylenatmosphäre gerührt. Um letzte Mengen an Katalysatorgiften (wie beispielsweise Sauerstoff bzw. Wasser) abzufangen, wurden 0,01 mol Triisobutylaluminium als Abfangreagenz (englisch: *scavenger*) dem Polymerisations-medium zugefügt.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aus der *slurry*-Ethylenpolymerisation beider Katalysatorproben (**MgCl₂/ZN1** und **MgCl₂/ZN2**) zusammengefasst. Während einer einstündigen *slurry*-Ethylenpolymerisation konnten mit jeweils 10 mg Katalysatorprobe zwischen 2,9 g (**MgCl₂/ZN1**) und 4,1 g (**MgCl₂/ZN2**) Produkt erhalten werden. Für die Berechnung der katalytischen Aktivität der Katalysatorproben wurde die Gesamtmenge an Titan tetrachlorid in der Katalysatorherstellung eingesetzt. Aus diesem Vergleich geht klar hervor, dass durch die Verwendung von deutlich poröseren Magnesiumchlorid-Strukturen (**MgCl₂/ZN2**) die katalytische Produktivität um 40 % auf 410 g_{PE}/g_{KAT}·h gesteigert werden konnte. Dies entspricht einer katalytischen Aktivität von 540 kg_{PE}/mol_{Ti}·h·bar. Im Vergleich mit der für die Herstellung herangezogenen Literatur,⁸³ wurden mit beiden Katalysatorproben (**MgCl₂/ZN1** und **MgCl₂/ZN2**) deutlich höhere Aktivitäten erzielt. Jedoch ist, wie schon zu Beginn beschrieben, ein direkter Vergleich mit der Literatur aufgrund unterschiedlicher Reaktoraufbauten und Reaktionsbedingungen nur eingeschränkt möglich.

Tabelle 1: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit MgCl₂/ZN

Träger	Porosität	KAT	Produktivität ^{a)}	Aktivität ^{b)}	M _n ^{c)}	Đ ^{c)}	T _m ^{e)}
			$\frac{g_{PE}}{g_{KAT} \cdot h}$	$\frac{kg_{PE}}{mol_{Ti} \cdot h \cdot bar}$	$\frac{kg}{mol}$	°C	
MgCl ₂	niedrig	MgCl₂/ZN1	290	390	73	8,7	137,1
	hoch	MgCl₂/ZN2	410	540	78	10,1	137,0

^{a)} 100 mL Hexan, 3 bar Ethylen druck, 60 °C für 15 min bzw. 60 min.

^{b)} Zur Berechnung wurde die Gesamtmenge an Titan in der Katalysatorherstellung eingesetzt.

^{c)} Mittels GPC gegen PS-Standard bestimmt.

^{d)} Mittels DSC bestimmt.

Der weitere Vergleich der Polymerisationsergebnisse aus Tabelle 1 zeigt, dass, wie zu erwarten war, die Struktur des Magnesiumchlorids keinen Einfluss auf die Produkteigenschaften aufweist. So wurden in beiden Fällen Produkte erhalten, die charakteristische Schmelzpunkte für *High-Density* Polyethylen von 137,0 bzw. 137,1 °C aufwiesen.⁹ Die Untersuchung des erhaltenen Molekulargewichts und dessen Verteilung mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen Polystyrol (PS)-Standards ergab zahlungemittelte Molekulargewichte (M_n) von 73 und 78 kg/mol mit einer Dispersität (Đ) von 8,7 und 10,1. Diese Werte liegen ebenfalls im charakteristischen Bereich für MgCl₂-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren.^{35,36,40}

Die Charakterisierung der mittels MgCl_2/ZN erhaltenen Produktpartikelform erfolgte über optische Mikroskopie. Die in Abbildung 22 gezeigten Produktpartikel von $\text{MgCl}_2/\text{ZN2}$ weisen eine ovale bis unregelmäßige Form mit Partikeldurchmessern zwischen 50 und 1000 μm auf. Die Form und Größe der untersuchten Partikel war uneinheitlich, wodurch lediglich Schüttdichten unter 150 g/L erhalten wurden. Unter Verwendung klassischer MgCl_2 -basierter Ziegler-Natta-Katalysatoren werden Schüttdichten zwischen 170 und 360 g/L (vereinzelt auch bis zu 450 g/L) berichtet.^{82,87,88}

Die beiden vorgestellten MgCl_2 -basierten Katalysatorsysteme sollen hauptsächlich als Referenzsystem hinsichtlich der katalytischen Produktivität sowie der Eigenschaften des erhaltenen Polymers gegenüber den nachfolgenden Ziegler-Natta-Katalysatoren auf organischem Trägermaterial eingesetzt werden. Daher standen eine weitere Optimierung der Produktpartikelform sowie der damit verbundenen Schüttdichte nicht im Fokus.

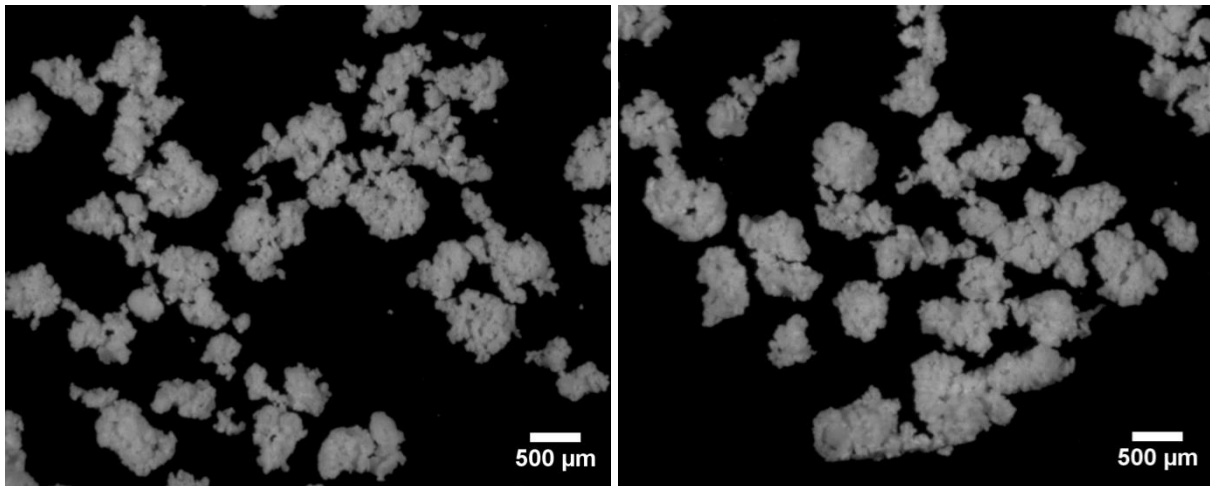


Abbildung 22: Optische Mikroskopie-Aufnahmen der mittels $\text{MgCl}_2/\text{ZN2}$ erhaltenen Produktpartikel

Die Untersuchung der Mikrostruktur der über $\text{MgCl}_2/\text{ZN2}$ erhaltenen Produktpartikel mittels Rasterelektronenmikroskopie spiegelte zunächst die bereits in der optischen Mikroskopie gefundene, breite Verteilung hinsichtlich Partikelform und -größe wieder (siehe Abbildung 23-a). Bei näherer Betrachtung weisen die Produktpartikel eine raue Oberflächenstruktur mit ca. 0,2 bis 4 μm großen Unterstrukturen auf (siehe Abbildung 23-b, c). Es ist davon auszugehen, dass diese Unterstrukturen durch viele, auf der Oberfläche des Katalysatorpartikels fein verteilte Katalysatorzentren entstanden sind. Dies lässt auf eine gleichmäßige Verteilung von aktiven Zentren im Katalysatorpartikel schließen.

Mit stärkerer Vergrößerung sind auf der Oberfläche der Produktpartikel einzelne Polymerfäden mit einer Länge von teilweise mehreren Mikrometern zu finden, die jeweils zwei Punkte des Produktpartikels über den freien Raum miteinander verbinden (siehe Abbildung 23-d). Eine ausführliche Diskussion zur Entstehung solcher Polymerfäden erfolgt anhand der nachfolgenden organischen Trägermaterialien in Kapitel 6.4.

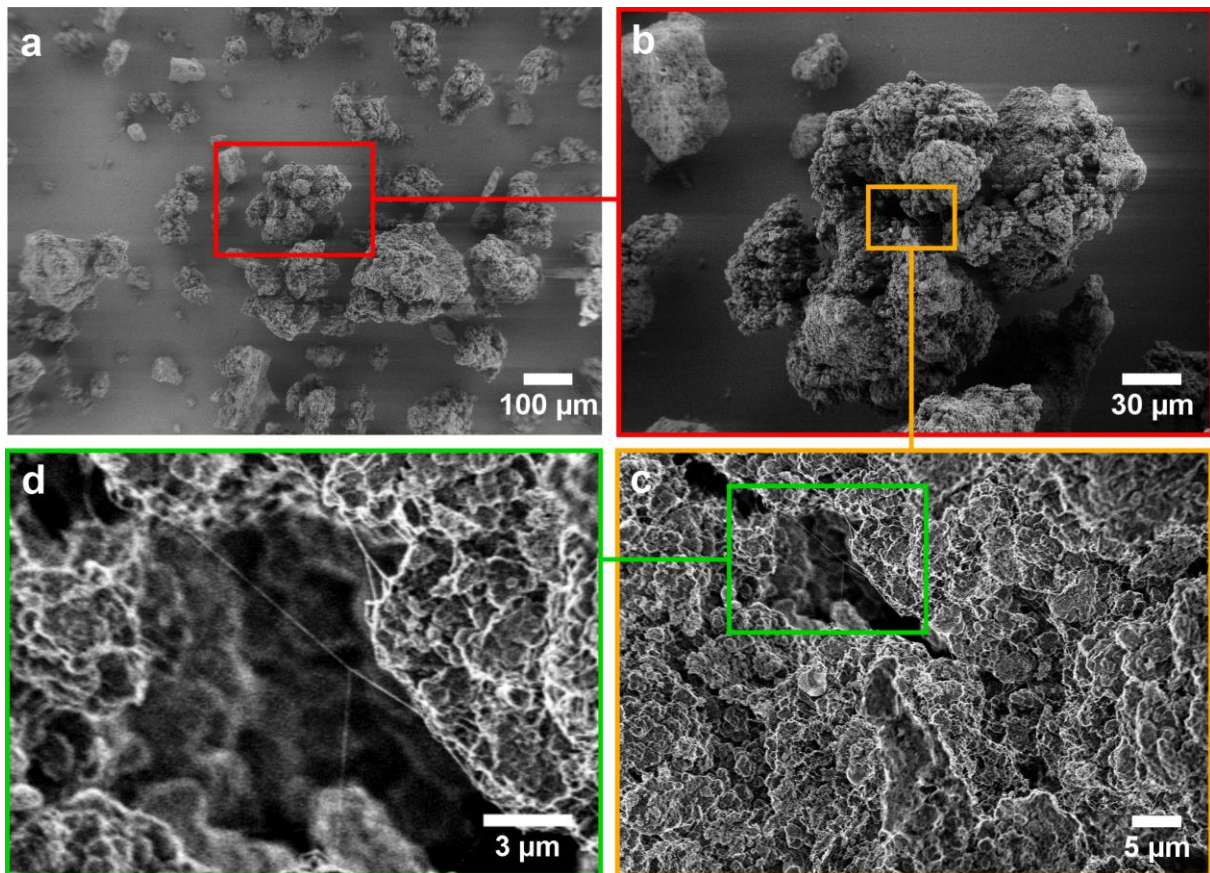


Abbildung 23: REM-Aufnahmen der mittels $\text{MgCl}_2/\text{Zn}_2$ erhaltenen Produktpartikel

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die auf Magnesiumchlorid-basierte Katalysatorprobe $\text{MgCl}_2/\text{Zn}_2$ eine ausreichende katalytische Produktivität bei gleichzeitiger Erzielung von, für traditionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren, charakteristischen Produkteigenschaften wie Schmelztemperatur, Molekulargewicht und Dispersität aufwies. Abgesehen von der relativ niedrigen Schüttdichte der Produktpartikel, erfüllt die Katalysatorprobe $\text{MgCl}_2/\text{Zn}_2$ alle Kriterien an ein Referenzmaterial und wird daher im Weiterführenden hierfür eingesetzt.

5 Herstellung des organischen Trägermaterials

Vor der Entwicklung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf organischen Trägermaterialien in Kapitel 6 steht zunächst die Herstellung eines geeigneten Polymer-basierten Trägermaterials. Um die Fragmentierbarkeit des zu entwickelnden Trägermaterial/Katalysator-Systems zu gewährleisten, soll dieses aus aggregierten Sekundärpartikeln bestehen, die aus einer Vielzahl von Primärpartikeln aufgebaut sind. Hierbei gibt die Partikelgröße der verwendeten Primärpartikel nicht nur die Minimalgröße der späteren Katalysatorfragmente vor, sie übt auch einen großen Einfluss auf die Leistung eines Katalysatorsystems aus. So kann es bei zu großen Primärpartikeln zu einem verlangsamten Monomer-Transport innerhalb der Sekundärpartikel und darüber zu einer Herabsenkung der effektiven Polymerisationsgeschwindigkeit kommen, da nicht alle aktiven Zentren ausreichend mit Monomer versorgt werden.^{89,90} Der Geschwindigkeit des Polymerisationsprozesses ist dann diffusionsbestimmt. Des Weiteren kann ein verlangsamter Monomer-Transport Einfluss auf die Eigenschaften des entstehenden Polymers haben.⁹¹ Unter Annahme einer Fragmentierung nach dem *multi-grain* Model (vergleiche Kapitel 1.4.1) konnten Floyd et al. zeigen, dass ein verlangsamter Monomer-Transport innerhalb der Sekundärpartikel bei einer Primärpartikel-größe von 50 nm und kleiner vernachlässigt werden kann.⁹⁰ Daher wurde eine Partikelgröße der zu synthetisierenden Polymer-basierten Primärpartikel von ca. 50 nm angestrebt.

Für die Synthese der Primärpartikel wurde Styrol als Basismonomer ausgewählt, da es keine polaren Gruppen aufweist, die als Katalysatorgift wirken könnten. Des Weiteren können durch die Copolymerisation mit leicht zugänglichen Styrol-Derivaten gezielt Funktionalitäten, wie Vernetzungspunkte bzw. Ankergruppen, eingeführt werden.

5.1 Polystyrol-Nanopartikel

Als Primärpartikel des Trägermaterial/Katalysator-Systems sollen mittels Emulsionspolymerisation hergestellte Polystyrol-Nanopartikel mit einem Partikeldurchmesser von ca. 50 nm dienen. Vor der Herstellung funktionalisierter Polystyrol-Nanopartikeln galt es zunächst, die geeigneten Polymerisationsparameter zu bestimmen. Für die wässrige Emulsionspolymerisation von Styrol (S) und Divinylbenzol (DVB) wurde Natriumdodecylsulfat (englisch: *Sodium Dodecyl Sulfate*, SDS) als ionischer Emulgator und Kaliumperoxodisulfat (KPS) als wasserlöslicher Initiator verwendet (siehe Abbildung 24). Divinylbenzol wurde hierbei für die Quervernetzung der Polymerpartikel eingesetzt, um ein zu starkes Quellen der Partikel oder gar ein sich Lösen der Polymerketten, im unpolaren Medium der nachfolgenden Katalysatorherstellung, zu vermeiden.

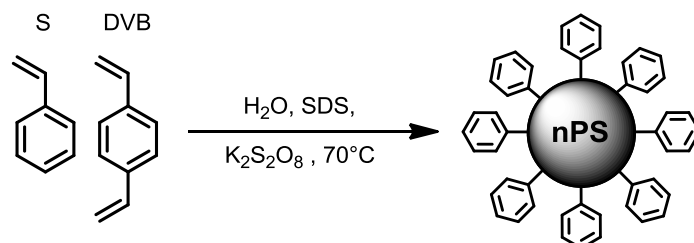


Abbildung 24: Synthese von Polystyrol-Nanopartikeln (nPS) mittels wässriger Emulsionspolymerisation

Die Stabilität einer Emulsion (d. h. die Vermeidung von Koagulatbildung während der Polymerisation) sowie die Größe der Polymernanopartikel ist direkt abhängig von der Emulgator-Konzentration.⁹² Daher wurde in einer ersten Versuchsreihe die Konzentration an SDS zwischen 0,006 und 0,017 mol/L variiert. In Tabelle 2 sind die Polymerisationsparameter der auf diese Weise hergestellten Polystyrol-Nanopartikel (**nPS1** bis **nPS3**) sowie deren Charakterisierung nach der eingesetzten Menge an SDS aufgelistet. Die Bestimmung des mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmessers erfolgte mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS). Der Polymerisationsumsatz wurde über den Feststoffgehalt (FG) der jeweiligen Polymerdispersion nach Abtrennung von etwaigem Koagulat ermittelt.

Tabelle 2: Syntheseparameter und Charakterisierung der mittels Emulsionpolymerisation hergestellten Polystyrol-Nanopartikel

Träger	H ₂ O	SDS	KPS	S	DVB	D _h ^{a)}	FG ^{b)}	Umsatz
	g	g	g	g	g	nm	%	%
nPS1	30,1	0,05	0,05	5,2	0,65	75±9	14	84
nPS2	30,7	0,10	0,05	5,1	0,67	58±5	15	95
nPS3	31,0	0,15	0,05	4,7	0,60	54±2	15	99

^{a)} Mittels DLS bestimmter hydrodynamischer Durchmesser der Polymerpartikel.

^{b)} Mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmter Feststoffgehalt der Dispersionen.

Die bei der niedrigsten, eingesetzten Emulgator-Konzentration (0,006 mol/L SDS) erhaltenen Polystyrol-Nanopartikel (**nPS1**) wiesen einen mittleren Partikeldurchmesser von ca. 75 nm mit einer vergleichsweise breiten Verteilung auf. Zusätzlich kam es zu einer deutlichen Koagulat-Bildung und hierdurch verringerten Umsatz von 84 %, was auf eine nicht ausreichende Stabilisierung der Emulsionströpfchen während der Polymerisation schließen lässt. Dies wird durch eine unzureichende Menge an Emulgator hervorgerufen. Durch Steigerung der Emulgator-Konzentration konnte sowohl die Partikelgröße und die Breite der Verteilung als auch die Menge an Koagulat verringert werden: So wies **nPS2** (mit 0,011 mol/L SDS) bereits eine mittlere Partikelgröße von 58 nm sowie eine engere Größenverteilung auf. Ebenso konnte die Menge an gebildetem Koagulat verringert werden, wodurch ein Polymerisationsumsatz von 95 % erreicht werden konnte. Diesem Trend folgend wurde unter Verwendung von 0,017 mol/L SDS ein hoher Polymerisationsumsatz über 99 % ohne Bildung von Koagulat erzielt. Die Polystyrol-Nanopartikel (**nPS3**) wiesen einen mittleren Partikeldurchmesser von 54 nm sowie eine enge Größenverteilung auf.

In Abbildung 25 sind die, mittels DLS bestimmten, Partikelgrößenverteilungen (nach Filtration) von **nPS1** (a) und **nPS3** (b) gegenübergestellt: Beide Polymerdispersionen weisen eine monomodale Partikelgrößenverteilung auf. Im direkten Vergleich wird die engere Partikelgrößenverteilung von **nPS3** mit einem Mittelwert von 54 nm deutlich.

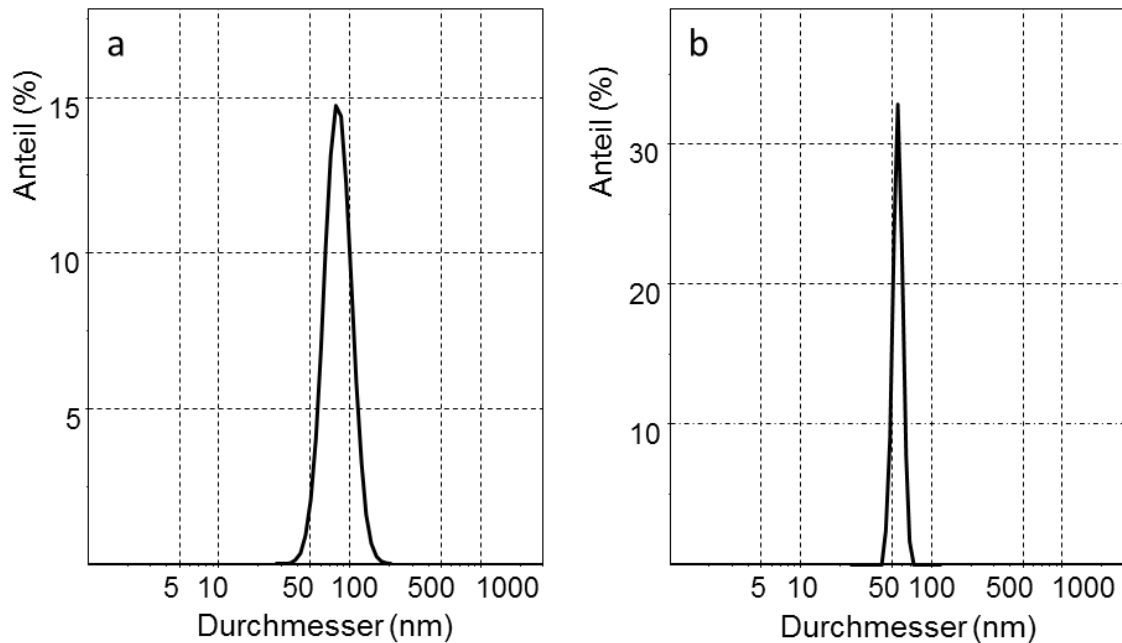


Abbildung 25: Mittels DLS bestimmte Partikelgrößenverteilungen von **nPS1** (a) und **nPS3** (b)

Mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 54 nm und der engen Partikelgrößenverteilung, in Zusammenspiel mit einem hohen Polymerisationsumsatz über 99 % ohne Bildung von Koagulat, erfüllt die Polymerdispersion **nPS3** alle Kriterien, um als Basis für die Herstellung funktionalisierter Polystyrol-Nanopartikeln verwendet zu werden. Zusätzlich dient **nPS3** im späteren Verlauf dieser Arbeit als Referenzmaterial, das als nicht funktionalisiertes Trägermaterial für Ziegler-Natta Katalysatoren eingesetzt werden.

5.2 Hydroxy-funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikel

Im vorangegangenen Kapitel 5.1 wurden nicht funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikel hergestellt. Da mit diesen eine geringe Affinität zwischen Trägerpartikeln und Katalysatorkomponenten zu erwarten ist, sollen in diesem Kapitel Hydroxy-Gruppen in die Polymerpartikel eingebaut werden. Diese klar definierten Funktionalitäten dienen als Ankergruppen für die spätere Bildung der Katalysatorzentren. Basierend auf den Polymerisationsparametern von **nPS3** wurden nun unter Verwendung von Hydroxymethylstyrol (HMS) als Comonomer zehn Hydroxy-funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikel Dispersionen (**nPS-OH1** bis **nPS-OH10**) mit unterschiedlicher Monomerzusammensetzung hergestellt (Abbildung 26). Hierbei wurde zum einen der Gehalt an HMS zwischen 0,15 und 4,9 mol% sowie zum anderen der Gehalt an DVB als Vernetzer zwischen 5,0 und 20,0 mol% variiert. Aufgrund der deutlich höheren Polarität der Hydroxy-Gruppen, im Vergleich zum sonst unpolaren Polystyrol-Anteil, wird davon ausgegangen, dass sich diese bevorzugt an der Oberfläche der Polymerpartikel befinden. Des Weiteren sollte mit steigendem Gehalt im Polymer ebenfalls die Konzentration von Hydroxy-Gruppen an der Partikeloberfläche steigen.^{93,94}

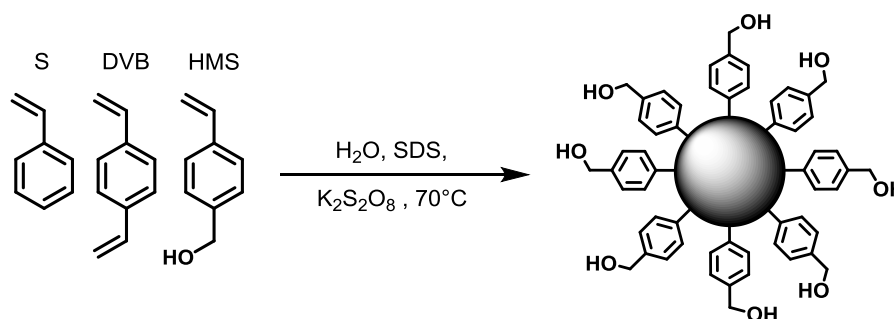


Abbildung 26: Synthese von Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH) mittels wässriger Emulsionspolymerisation

In Tabelle 3 sind die jeweiligen Monomerzusammensetzungen während der Partikelsynthese sowie die mittels DLS bestimmten mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmesser der auf diese Weise hergestellten Polymerdispersionen nach der eingesetzten Menge an Hydroxymethylstyrol aufgelistet: Alle Proben wiesen mittlere Partikeldurchmesser zwischen 48 und 55 nm auf und liegen damit im Bereich des angestrebten Wertes von ca. 50 nm. Feststoffgehalte von 14 bis 18 % lassen auf Monomerumsätzen über 96 % schließen. Aufgrund der teilweise geringen, eingesetzten Menge an Hydroxymethylstyrol in der Partikelsynthese (meist unter 1 mol%) war eine quantitative Bestimmung des HMS-Gehalts in

den Polymernanopartikeln nicht möglich. Mittels Festkörper-Kernspinresonanz-Spektroskopie konnte jedoch HMS qualitativ in den aufgereinigten Polymernanopartikeln nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte mit dieser Methode exemplarisch gezeigt werden, dass in **nPS-OH10** (mit 4,9 mol% HMS in der Partikelsynthese) eine ca. fünffache Menge an HMS im Vergleich zu **nPS-OH3** (mit 0,73 mol% HMS in der Partikelsynthese) vorlag.

Tabelle 3: Monomerzusammensetzung und Charakterisierung der Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikel ^{a)}

Träger	S ^{b)} mol%	DVB ^{b)} mol%	HMS ^{b)} mol%	D _h ^{c)} nm	FG ^{d)} %	Umsatz %
nPS3	90,7	9,3	0,0	54±2	15	99
nPS-OH1	89,35	10,5	0,15	52±3	15	98
nPS-OH2	90,97	8,6	0,43	52±4	16	97
nPS-OH3	90,27	9,0	0,73	51±3	16	96
nPS-OH4	94,0	5,0	1,0	50±1	18	97
nPS-OH5	89,0	10,0	1,0	55±2	18	98
nPS-OH6	84,0	15,0	1,0	50±2	14	96
nPS-OH7	79,0	20,0	1,0	49±3	18	96
nPS-OH8	89,6	8,4	2,0	50±2	16	99
nPS-OH9	86,4	10,2	3,4	51±2	17	98
nPS-OH10	84,8	10,3	4,9	48±4	17	98

^{a)} Batch-Emulsionspolymerisation mit 0,15 g SDS; 0,05 g KPS und ca. 5 g Monomer in 30 mL Wasser.

^{b)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{c)} Mittels DLS bestimmter hydrodynamischer Durchmesser der Polymerpartikel.

^{d)} Mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmter Feststoffgehalt der Dispersionen.

Abbildung 27 zeigt die mittels DLS bestimmte Partikelgrößenverteilung (a) sowie die REM-Aufnahme (b) von **nPS-OH1**. Die mittels DLS bestimmte Partikelgröße wies eine enge Verteilung mit einem Mittelwert von 52 nm auf. In der REM-Aufnahme sind Polymerpartikel mit einer gleichmäßigen Oberfläche und sphärischen Form sowie Partikeldurchmessern zwischen 40 und 60 nm zu sehen. Die unterschiedlich großen Aggregate in der REM-Aufnahme (siehe Abbildung 27-b) sind auf den Trocknungsprozess zurückzuführen, der für Elektronenmikroskopie erforderlich ist.

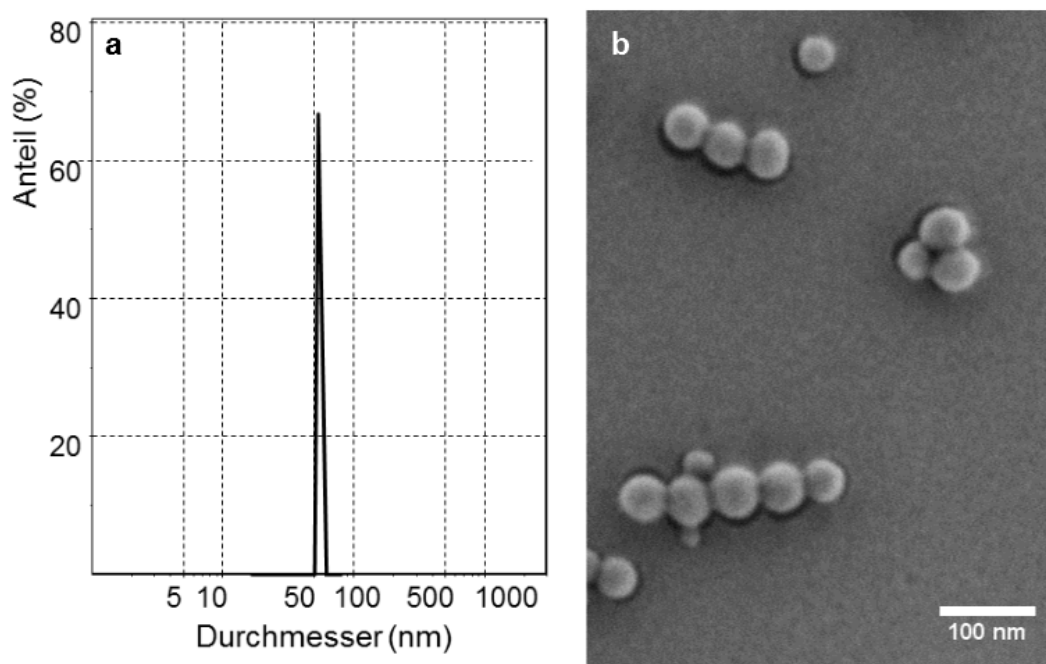


Abbildung 27: Mittels DLS bestimmte Partikelgrößenverteilung (a) sowie REM-Aufnahme (b) von **nPS-OH1**

Wie auch schon im Fall von **nPS3** liegen die mittleren Partikeldurchmesser der Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikel (**nPS-OH1** bis **nPS-OH10**) im angestrebten Größenbereich von ca. 50 nm und weisen eine enge Partikelgrößenverteilung auf. Die mittels Dynamischer Lichtstreuung bestimmten mittleren Partikeldurchmesser konnten durch die Rasterelektronenmikroskopie bestätigt werden. Demnach sollte in der nachfolgenden Entwicklung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von nPS-OH eine Herabsenkung der effektiven Polymerisationsgeschwindigkeit durch einen verlangsamten Monomer-Transport innerhalb der Sekundärpartikel vernachlässigbar sein. Diese Frage wird in Kapitel 6.6.2 näher beleuchtet.

5.3 Farbstoff-markierte Polystyrol-Nanopartikel

Für die Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens der Katalysator-Sekundärpartikel mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie (englisch: *Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy*, LSCFM) werden Trägerpartikel benötigt, die mit einem fluoreszenzaktiven Farbstoff markiert sind. Für die Herstellung von Farbstoff-markierten Polymernanopartikeln wurden bei der Synthese von Probe **nPS-OH11** zusätzlich 0,05 mol% eines Styrol-funktionalisiertem Bordipyromethen (Styrol-BODIPY) als Fluoreszenzfarbstoff zum Monomergemisch hinzugegeben (Abbildung 28) und auf diese Weise in das Copolymer einpolymerisiert.

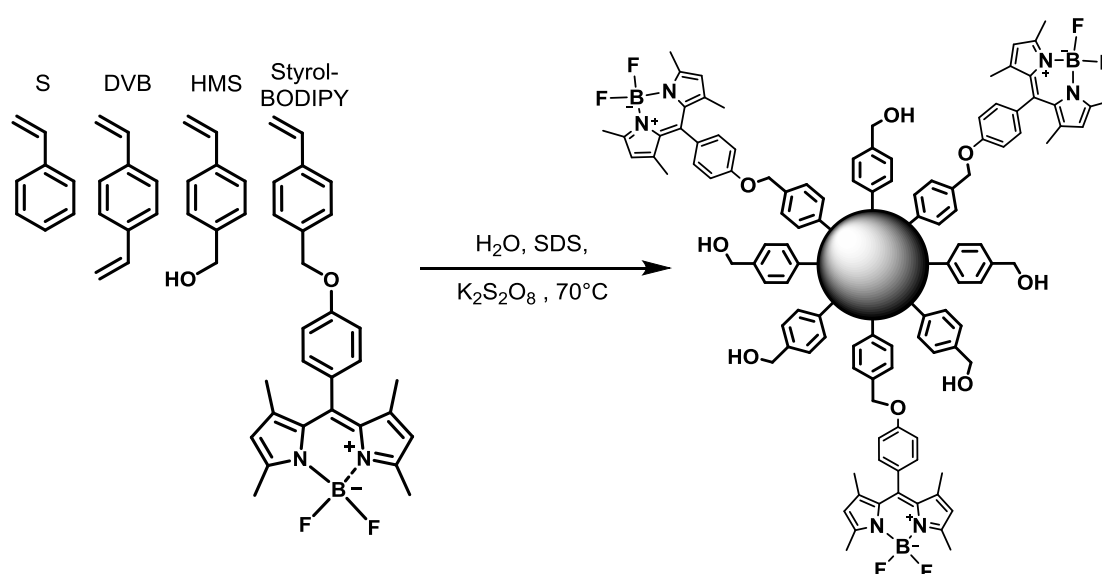


Abbildung 28: Synthese von Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (**nPS-OH11**) mittels wässriger Emulsionspolymerisation

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, wurde für die Synthese der Farbstoff-markierten Polymernanopartikeln (**nPS-OH11**) eine vergleichbare Monomerzusammensetzung wie für **nPS-OH3** gewählt. In beiden Fällen wurden ähnliche Partikeldurchmesser, Feststoffgehalte und Umsätze erzielt. Die Copolymerisation des Styrol-BODIPY zeigte folglich keinen Einfluss auf die Partikeleigenschaften. Somit kann durch eine spätere Gegenüberstellung der auf **nPS-OH3** und **nPS-OH11** basierenden Katalysatorsysteme geprüft werden, ob der zusätzliche Anteil an Fluoreszenzfarbstoff im Trägermaterial einen Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften des zu entwickelnden Katalysatorsystems hat.

Tabelle 4: Monomerzusammensetzung und Charakterisierung der Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikel ^{a)}

Träger	S ^{b)} mol%	DVB ^{b)} mol%	HMS ^{b)} mol%	Styrol-BODIPY ^{b)} mol%	D _h ^{c)} nm	FG ^{d)} %	Umsatz %
nPS-OH3	90,27	9,0	0,73	-	51±3	16	96
nPS-OH11	89,65	9,6	0,70	0,05	49±3	18	95

^{a)} Batch-Emulsionspolymerisation mit 0,15 g SDS; 0,05 g KPS und ca. 5 g Monomer in 30 mL Wasser.

^{b)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{c)} Mittels DLS bestimmter hydrodynamischer Durchmesser der Polymerpartikel.

^{d)} Mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmter Feststoffgehalt der Dispersionen.

Nach Loudet und Burgess weist ein Derivat des verwendeten Styrol-BODIPY mit vereinfachter Molekülstruktur ein Absorptionsmaximum bei 498 nm sowie ein Emissionsmaximum bei 508 nm auf.⁹⁵ Daher wurden für die Untersuchungen mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie 458 nm als eingestrahlte Wellenlänge im Reflexions-Modus und 488 nm als Anregungswellenlänge im Fluoreszenz-Modus gewählt.

In Abbildung 29 sind die LSCFM-Aufnahmen im Reflexions- und Fluoreszenz-Modus von Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (**nPS-OH11**) gezeigt. Im Bildmittelpunkt der Reflexions-Aufnahme ist ein Aggregat aus sechs Polymerpartikel zu sehen, welches von sechs einzelnen Polymerpartikeln in unterschiedlichen Abständen umrandet ist (siehe Abbildung 29-a). In der Fluoreszenz-Aufnahme sind die sechs feinverteilten Polymerpartikel deutlich und gleichmäßig zu erkennen (siehe Abbildung 29-b). Die Fluoreszenzsignale der agglomerierten Partikel überlagern sich jedoch gegenseitig, was zu einem intensiveren, jedoch unförmigen Signal führt. Da die Polymerpartikel mit einem mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 49 nm deutlich unterhalb der theoretisch möglichen lateralen Auflösungsgrenze des eingesetzten Konfokalmikroskops (ca. 150 nm) lagen, wurde auf eine Skalierung innerhalb der Aufnahmen (ca. 5x5 µm) verzichtet. Für eine optische Darstellung der Partikelgröße ist in Abbildung 29-c eine REM-Aufnahme der Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (**nPS-OH11**) gezeigt. Die Polymerpartikel weisen hierin eine gleichmäßige, sphärische Form mit Partikeldurchmessern zwischen 45 und 60 nm auf.

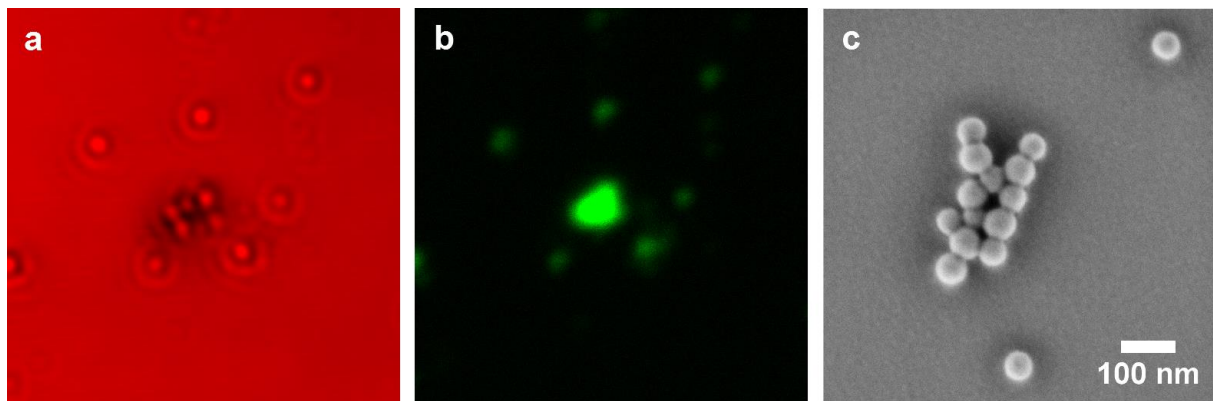


Abbildung 29: LSCFM-Aufnahmen im Reflexions- (a) und Fluoreszenz-Modus (b) sowie REM-Aufnahme (c) von Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (**nPS-OH11**)

In Abbildung 30 ist das mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie aufgenommene Emissionsspektrum der Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (**nPS-OH11**) in Wasser gezeigt. Es weist ein Maximum bei 511 nm auf. Hiermit konnte nachgewiesen werden, dass der Styrol-funktionalisierte Fluoreszenzfarbstoff erfolgreich in die Polymernanopartikel einpolymerisiert werden konnte und hierbei fluoreszenzaktiv blieb. Aufgrund der nachgewiesenen Fluoreszenz der Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikel sowie der guten Auflösung einzelner Polymerpartikel in den LSCFM-Aufnahmen, wird **nPS-OH11** als Trägermaterial für die nachfolgende Untersuchung des Fragmentierungsverhalten der Katalysator-Sekundärpartikel verwendet.

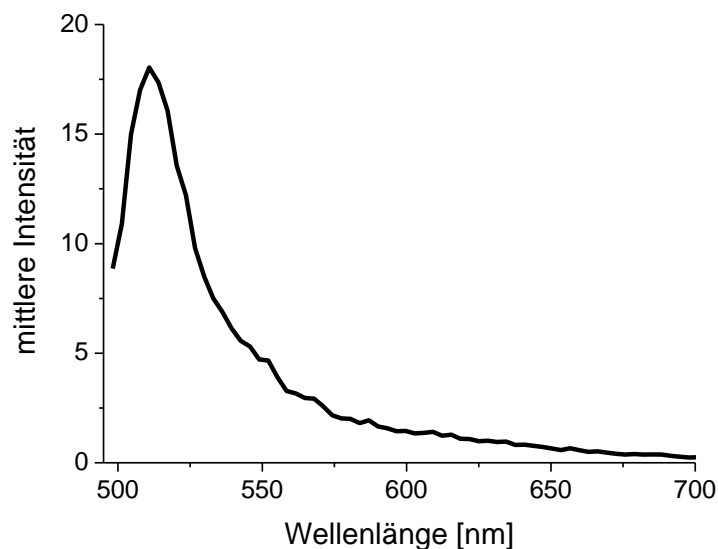


Abbildung 30: Emissionsspektrum der Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (**nPS-OH11**) in Wasser bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm

5.4 Aufreinigung der Polymernanopartikel

Die Sulfat-Gruppe des Emulgators (SDS) würde als Katalysatorgift in der nachfolgenden Katalysatorherstellung wirken. Aus diesem Grund wurden der Emulgator sowie nicht umgesetzte Initiator- und Monomer-Moleküle mittels Dialyse von den Polymerdispersionen (**nPS3** sowie **nPS-OH1** bis **nPS-OH11**) abgetrennt. Im Anschluss wurden die Polymernanopartikel jeweils mittels Gefriertrocknung als feines Pulver gewonnen und unter Hochvakuum getrocknet (siehe Abbildung 31). Alle gefriergetrockneten Proben ließen sich anschließend mittels Ultraschall fein in Toluol redispergieren. Aufgrund des fehlenden Emulgators sedimentierten die Polymerpartikel über Nacht, was eine weitere Aufreinigung durch mehrfaches Abtrennen des Überstandes und Redispergieren in Toluol ermöglichte.



Abbildung 31: Fotografische Aufnahme der aufgereinigten und gefriergetrockneten Polymernanopartikel von **nPS-OH1**

6 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polystyrol-Nanopartikeln

Die hier angestrebte Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf nPS-OH unterscheidet sich grundlegend von der, in vorangegangenen Arbeiten^{46,59,60,69,96} untersuchten, Immobilisierung von Metallocen- bzw. Post-Metallocen-Katalysatoren auf einem Polymer-basierten Trägermaterialien. Im Fall der, in organischen Lösungsmitteln löslichen, Metallocen-Katalysatoren erfolgen deren Synthese und die Aktivierung mit MAO in vorgelagerten Prozessen. Der aktivierte Metallocen/MAO-Komplex wird anschließend über nicht-kovalente Wechselwirkungen auf den Polyether-funktionalisierten Polymerpartikeln immobilisiert, wodurch sich physikalisch vernetzte Sekundärpartikel ausbilden.^{47,59,60} Im Gegensatz hierzu erfolgen im Fall von Ziegler-Natta-Katalysatoren die Bildung der katalytischen Zentren sowie deren anschließende Aktivierung direkt auf dem Trägermaterial. Hieraus ergeben sich zusätzliche Herausforderungen für die Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf einem Polymer-basierten Trägermaterial: So haben sich klassische Herstellungsverfahren, wie beispielsweise das Zermahlen des Trägermaterials in flüssigen TiCl_4 , als ungeeignet für die Herstellung Polymer-basierter Ziegler-Natta-Katalysatoren erwiesen, da in diesen Fällen keine ausreichende Fragmentierung beobachtet werden konnte.^{14,77,78}

Zu Beginn steht in Kapitel 6.1 die Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln, welche exemplarisch an **nPS-OH1** erläutert und die Beobachtungen hieraus diskutiert werden. Anschließend folgen die Beschreibung der Ethylenpolymerisation sowie eine erste Charakterisierung des erhaltenen Produkts. In den folgenden Kapiteln 6.2 bis 6.7 werden dann die einzelnen Aspekte des Trägermaterial/Katalysator-Systems ausführlich diskutiert.

6.1 Herstellung der Ziegler-Natta-Katalysatoren

Für die Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH/ZN) wurden zunächst **nPS3** sowie **nPS-OH1** (mit 0,15 mol% HMS in der Partikelsynthese) eingesetzt. Die Umsetzung aller weiteren Polymernanopartikel-basierten Trägerproben erfolgte analog hierzu. Zu Beginn wurden die aufgereinigten und gefrier-getrockneten Polymernanopartikel zunächst mittels Ultraschall in Toluol redispergiert. Anschließend erfolgte die Bildung der aktiven Zentren auf der Oberfläche der nanometergroßen Primärpartikel in einem dreistufigen Prozess, der eine gleichmäßige Verteilung von aktiven Zentren in den sich bildenden Sekundärpartikeln zum Ziel hatte (siehe Abbildung 32).

Aus einer Reihe von Studien an MgCl_2 - und $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ -basierten Katalysatorsystemen ist bekannt, dass MgCl_2 , neben der Reduzierung des inaktiven Titangehalts, eine zusätzliche positive Wirkung auf die katalytische Aktivität eines Ziegler-Natta-Katalysators haben kann.^{6,97} Für organische Trägermaterialien, auf Basis von funktionalisierten Polyolefinen, wird von einer deutlichen Steigerung der katalytischen Aktivität, durch den Einsatz von Magnesiumorganyl-Verbindungen als Brückenbausteine zwischen funktioneller Gruppe und Titan-Spezies, berichtet.^{58,70} Hierauf aufbauend wurden in der vorliegenden Arbeit die Hydroxy-Gruppen in einem ersten Schritt mit Butylmagnesiumchlorid (BuMgCl) als Brückenbaustein für die aktiven Zentren umgesetzt. Anschließend erfolgte die Einführung der Titanspezies mittels Titan-tetrachlorid (TiCl_4). Diese wurde in einem dritten Schritt mit Triethylaluminium (Et_3Al), das traditionell am häufigsten eingesetzte Aluminiumalkyl, aktiviert. Nach der Zugabe des Aluminiumalkyls war zu beobachten, dass sich die farblosen Polystyrol-Nanopartikel dunkelrot bis violett färbten. Abschließend wurden die, durch Aggregation gebildeten, Sekundärpartikel gefiltert und im Hochvakuum getrocknet.

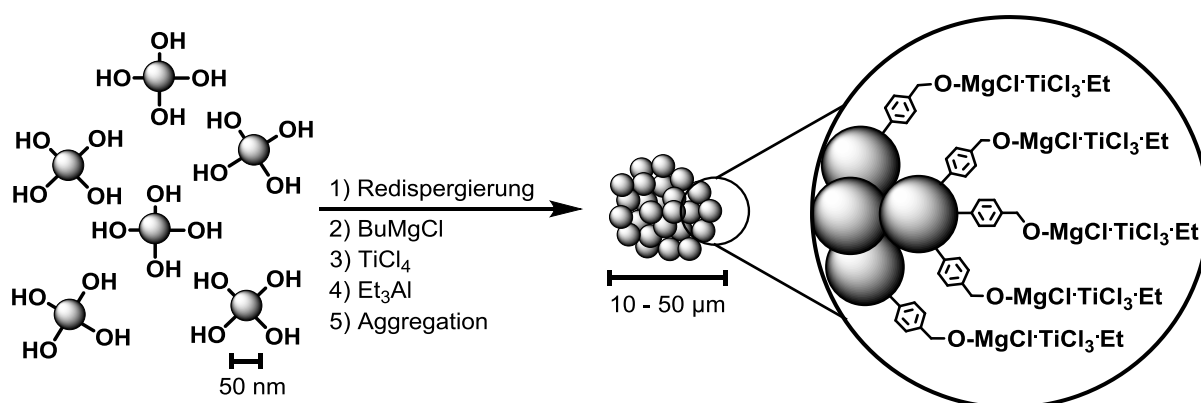


Abbildung 32: Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln

Im Gegensatz zu löslichen Metallocen-Katalysatoren, ist der genaue Aufbau von Ziegler-Natta-Katalysatoren sowie die Struktur der einzelnen aktiven Zentren weitestgehend ungeklärt und einzelne Aspekte in der Literatur umstritten.⁹⁸ Um nähere Aussagen über die Bedeutung der einzelnen Komponenten von nPS-OH/ZN treffen zu können, wurde eine Reihe von Voruntersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden das reine Trägermaterial sowie verschiedene Kombinationen aus Trägermaterial und Katalysatorkomponenten auf ihre katalytische Aktivität in der Ethylenpolymerisation untersucht. Durch die Verknüpfung der eigenen Beobachtungen mit Beschreibungen aus der Literatur, soll ein mögliches Reaktionsschema für die Herstellung von nPS-OH/ZN aufgestellt werden: Wie zu erwarten war, wiesen die reinen Polymernanopartikel (nPS und nPS-OH) keine erkennbare katalytische Aktivität auf. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sowohl die Hydroxy-Gruppen als auch alle drei Katalysatorkomponenten (BuMgCl, TiCl₄ und Et₃Al) sowie die Reihenfolge ihrer Zugabe essentiell für die Erzielung eines aktiven Katalysators sind. Ferner wies das Filtrat der nPS-OH/ZN Herstellung keine katalytische Aktivität auf. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass die aktiven Zentren direkt auf der Oberfläche der Polymerpartikel gebildet werden, anstatt sich in einem zweistufigen Prozess zunächst im Reaktionsmedium zu bilden und erst zu einem späteren Zeitpunkt sich auf dem Trägermaterial abzusetzen. Aus der Literatur^{79,99} ist bekannt, dass es durch die Umsetzung mit Aluminiumalkyl-Verbindungen zu einer Reduktion des vierwertigen Titans zu Ti^{III} und Ti^{II} kommt. Im Fall von nPS-OH/ZN war nach der Zugabe des Aluminiumalkyls eine dunkelrote bis violette Verfärbung der Polymerpartikel zu beobachten. Dies deckt sich mit der für TiCl₃ berichteten rötlich, violetten Farbe.²¹ Folglich ist davon auszugehen, dass sich bei der Umsetzung der Titanzentren mit Triethylaluminium vorrangig Ti^{III} gebildet hat. Auf Basis dieser Erkenntnisse und in Übereinstimmung mit der Literatur^{58,70} wird in Abbildung 33 ein mögliches Reaktionsschema für den Aufbau der aktiven Zentren gezeigt.

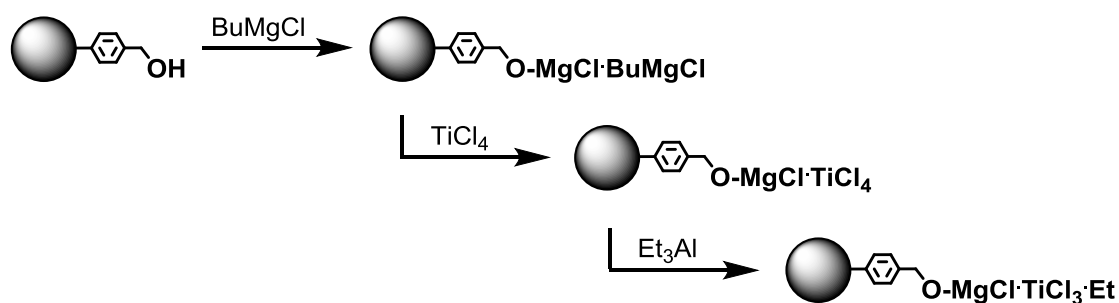


Abbildung 33: Mögliches Reaktionsschema für den Aufbau der aktiven Zentren auf nPS-OH

Die Morphologie und Oberflächenstruktur der gebildeten nPS-OH/ZN Katalysatorpartikel wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierfür wurde die Katalysatorprobe analog der späteren Überführung in den Reaktor zunächst mittels Ultraschall in Toluol aufgeschlämmt/suspendiert. Anschließend wurde die Katalysatorprobe auf einen Silicium-Objektträger überführt und getrocknet. In Abbildung 34 sind die REM-Aufnahmen von nPS-OH/ZN gezeigt: Die Katalysatorpartikel weisen eine ovale bis annähernd sphärische Partikelform mit Partikeldurchmessern zwischen 10 und 30 μm auf. Bei stärkerer Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Katalysatorpartikel aus dicht gepackten ca. 50 nm großen Primärpartikeln aufgebaut ist (siehe Abbildung 34-b, d).

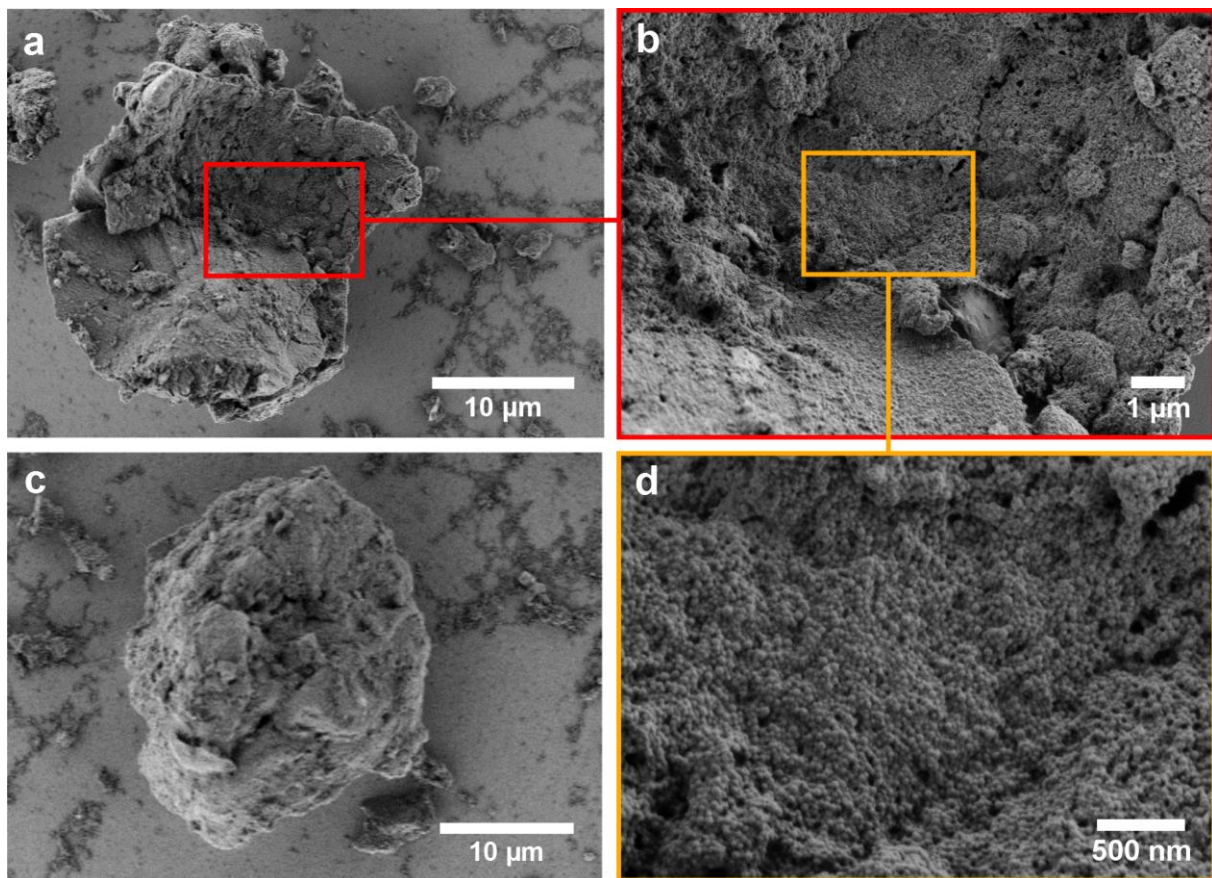


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren

Die später in den Reaktor überführten nPS-OH/ZN Katalysatorpartikel entsprechen folglich dem in Abbildung 32 gezeigten Schema von mikrometergroßen Sekundärpartikeln, die mit einer Partikelgröße von ca. 10 bis 30 μm gut für eine Polymerisation in Gas- sowie Flüssigphasen-Reaktoren geeignet sind.²⁰ Hierbei spielt die Dauer und Stärke der Ultraschall-einwirkung eine entscheidende Rolle: So konnte beobachtet werden, dass bei reinem Schwänken der Katalysatorproben in Toluol keine ausreichende Aufschlämmung erzielt

werden konnte. Hingegen entstehen bei zu starker bzw. zu langer Ultraschalleinwirkung auch vermehrt kleinere Katalysatorpartikel-Bruchstücke zwischen 5 und 10 μm .

6.2 Erste Ethylenpolymerisation und Produktcharakterisierung

Für die Untersuchung der *slurry*-Ethylenpolymerisation mit nPS-OH/ZN wurde ein 250 mL-Rührautoklav mit temperierter Doppelglaswand verwendet (siehe Abbildung 35). Hierbei wurde eine vorher bestimmte Menge der ausgewählten Katalysatorprobe als grobe Suspension in 100 mL *n*-Hexan unter einer Ethylenatmosphäre gerührt. Um letzte Mengen an Katalysatorgiften (wie beispielsweise Sauerstoff bzw. Wasser) abzufangen wurden 0,01 mol Triisobutylaluminium als *scavenger* dem Polymerisationsmedium zugefügt.

Da der Reaktoraufbau und die Polymerisationsparameter einen großen Einfluss auf die Leistung eines Katalysatorsystems haben können, wurden diese zu Beginn der Untersuchung festgelegt und für alle folgenden Polymerisationen gleich gehalten. Aus diesem Grund betragen der Ethylenruck über dem Polymerisationsmedium 3 bar, die Drehzahl des Propellerrührers 1500 rpm und die Polymerisationstemperatur 60 °C. Der Einfluss einzelner Parameter auf die Polymerisation wird in Kapitel 6.6 näher betrachtet.

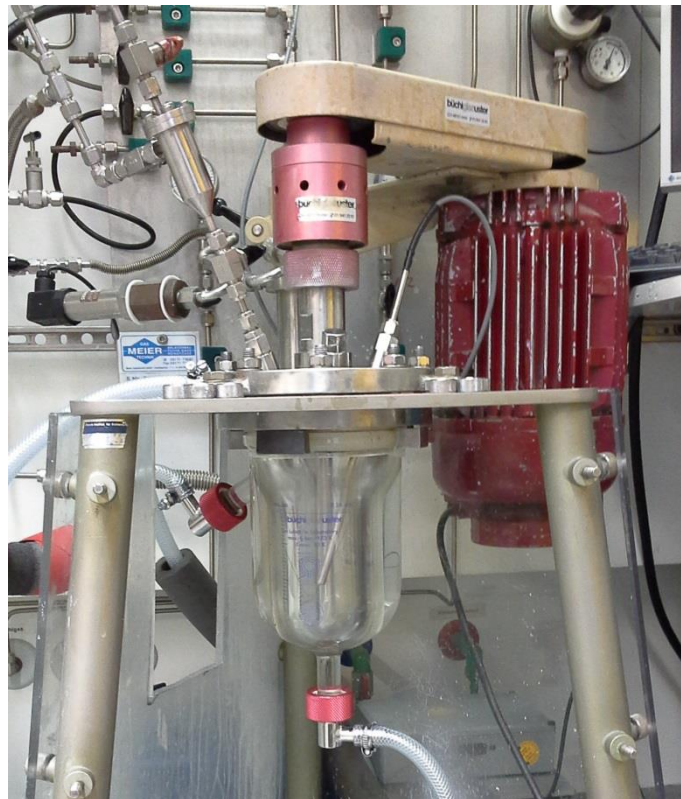


Abbildung 35: Fotografische Aufnahme des für die *slurry*-Ethylenpolymerisation verwendeten Rührautoklaven

Unter Verwendung der in Kapitel 6.1 beschriebenen Katalysatorprobe **nPS-OH1/ZN1** (mit 0,15 mol% HMS in der Emulsionspolymerisation) konnten während einer einstündigen *slurry*-Ethylenpolymerisation mit 10 mg Katalysatorprobe ca. 1,2 g Produkt erhalten werden. Mit einer, sich hieraus ergebenden, katalytischen Produktivität von $120 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ bzw. Aktivität von $170 \text{ kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ liegt das neu entwickelte Katalysatorsystem nPS-OH/ZN in demselben Größenbereich wie die in Kapitel 4 beschriebenen MgCl_2 -basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren ($410 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ bzw. $540 \text{ kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ für **MgCl₂/ZN2**). Dies erlaubt eine spätere Gegenüberstellung beider Systeme hinsichtlich der erhaltenen Produkteigenschaften. Ein Vergleich mit der Literatur zu Polymer-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren ist aufgrund unterschiedlicher Polymerisationsparameter und Reaktoraufbauten nur bedingt möglich. Dies zeigt sich bereits in der großen Streuung, der in der Literatur genannten Werte für die katalytische Aktivität, welche zwischen 3 und $1500 \text{ kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ liegen.^{58,70,72,75,76,78} Die ermittelten Werte der katalytischen Produktivität bzw. Aktivität von **nPS-OH1/ZN1** liegen folglich, bereits ohne eine Optimierung des Katalysatorsystems, im Mittelfeld des Literaturvergleichs.

Aufgrund der vernetzten Polymermatrix der Trägerpartikel, und dem damit verbundenen erschwerten Aufschluss, war eine quantitative Bestimmung des Titangehalts der Katalysatorproben mittels optischer Emissionsspektrometrie für nPS-OH/ZN nicht möglich. Daher wurde für die Berechnung der katalytischen Aktivität die Gesamtmenge an Titantrichlorid im Herstellungsprozess eingesetzt. Dies unterliegt jedoch der Annahme, dass die gesamte Menge bzw. ein stets gleichbleibender Anteil an TiCl_4 auf dem Trägermaterial gebunden wird. Folglich stellt, bei konstantem Ethylenruck für alle Polymerisationen, die katalytische Produktivität den verlässlicheren Wert für den Vergleich verschiedener Polymernanopartikel-basierter Katalysatorproben dar. Gleichzeitig steht die katalytische Produktivität für das Verhältnis zwischen gebildetem Polyethylen und der eingesetzten Menge an Katalysatormaterial. Dies ist mit Hinblick auf das Zurückbleiben des Katalysatormaterials im Produkt von besonderer Bedeutung. Deshalb wird in der nachfolgenden Diskussion die katalytische Produktivität als Hauptaussagewert verwendet und die katalytische Aktivität stets der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Für eine qualitative Charakterisierung des mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produkts, wurde dieses mit ^{13}C -Kernspinresonanz- (englisch: *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) Spektroskopie und dynamischer Differenzkalorimetrie (englisch: *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) untersucht. Das ^{13}C -NMR Spektrum wies ausschließlich das, für

Polyethylen zu erwartende, Signal bei einer chemischen Verschiebung von 30 ppm auf.⁹ Der Schmelzpunkt (T_m) lag mit 139,2 °C im charakteristischen Bereich für hochmolekulares *High-Density* Polyethylen.⁹ Beide Ergebnisse lassen auf eine vernachlässigbare Menge an Verzweigungen in den Polymerketten schließen.

Das Molekulargewicht des mittels **nPS-OH1/ZN1** erhaltenen Polyethylens wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie gegen PS-Standards untersucht (siehe Abbildung 36). Das hierbei erhaltene zahlengemittelte Molekulargewicht ($M_{n,PS}$) von 149 kg/mol lag im zu erwartenden Bereich von HDPE, auffällig war jedoch die vergleichsweise niedrige Dispersität (\mathbb{D}) von 5,9.

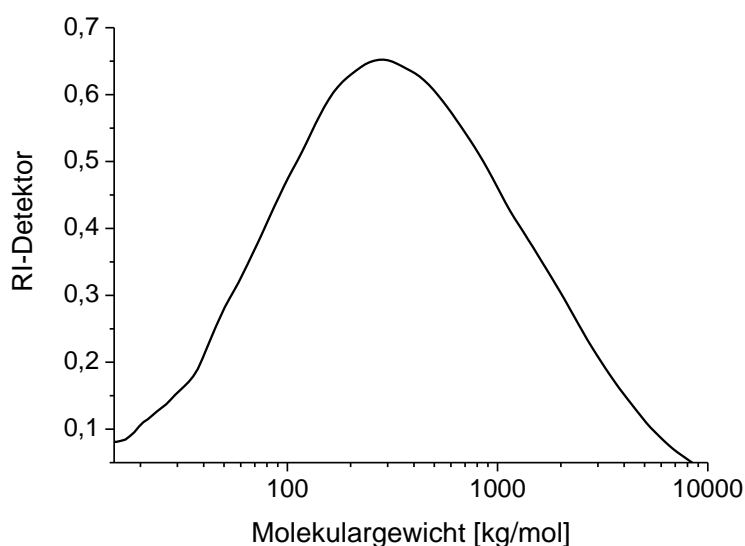


Abbildung 36: Molekulargewichtsverteilung des mittels **nPS-OH1/ZN1** erhaltenen Polyethylens (mittels GPC gegen PS-Standards bestimmt)

In der Ethylenpolymerisation wird die Dispersität des erhaltenen Polyethylens stark von der Wahl des Katalysatorsystems beeinflusst. Sogenannte *single-site* Metallocen- bzw. Post-Metallocen-Katalysatoren weisen im Idealfall nur eine Art von aktiven Zentren auf, was eine hohe Einheitlichkeit des produzierten Polymers zur Folge hat. So kann durch Verwendung von Metallocen-Katalysatoren Polyethylen, mit vergleichsweise schmalen Molekulargewichtsverteilungen und einer sich hieraus ergebenden Dispersität zwischen 1 und 3, erzeugt werden.⁴⁵⁻⁴⁷ Demgegenüber weisen $MgCl_2$ -basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren (sogenannte *multi-site* Katalysatoren) oft eine Vielzahl von verschiedenen aktiven Zentren auf, die jeweils Polymerketten unterschiedlicher Länge produzieren. Hierdurch wird meist Polyethylen mit sehr breiten Molekulargewichtsverteilungen und einer sich hieraus ergebenden Dispersität zwischen 8 und 20 erhalten.^{35,36}

Mit einer Dispersität von ca. 6 fällt das mittels **nPS-OH1/ZN1** erhaltene Polyethylen in die Mitte des Fensters zwischen den Werten sogenannter *single-site* bzw. *multi-site* Katalysatoren. Dies führt zu der Hypothese, dass im Fall von Polymer-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren die höhere Flexibilität der Polymersegmente des Trägermaterials (in Vergleich zu starren, anorganischen Materialien) eine größere Einheitlichkeit der aktiven Zentren erlaubt und hierdurch ein einheitlicheres Produkt erhalten werden kann. Um dies näher zu untersuchen, wird in Kapitel 6.7 der Einfluss der Polymersegment-Mobilität des Trägermaterials auf die Einheitlichkeit des erhaltenen Polyethylens untersucht.

Zunächst soll die Produktmorphologie des erhaltenen Polyethylens (d. h. Partikelform, -größe sowie Schüttdichte) untersucht werden. Diese spielt für die Verarbeitung der Polyolefine eine entscheidende Rolle.²⁰ So führt die starke elektrostatische Aufladung im Fall von staubfeinen Pulvern zu einer erschwerten Verarbeitbarkeit. Hingegen weisen große und unförmige Partikel meist eine niedrige Schüttdichte auf. Die optischen Mikroskopie-Aufnahmen zeigen Produktpartikel mit nahezu sphärischer bis ovaler Form und Partikeldurchmessern von ca. 0,5 mm (siehe Abbildung 37). Die Form und Größe der untersuchten Partikel war einheitlich, wodurch ein rieselfähiges Pulver erhalten wurde.

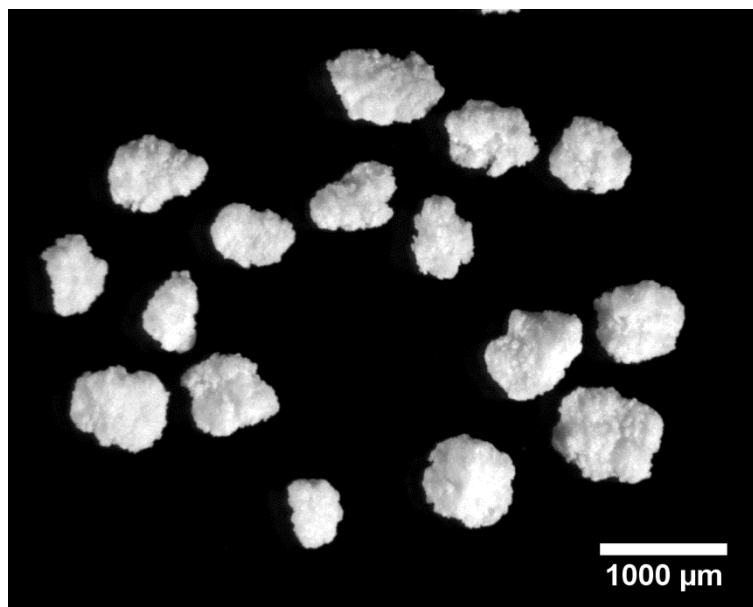


Abbildung 37: Optische Mikroskopie-Aufnahmen der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikel

Die Schüttdichte der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylen-Pulver lag bei über 300 g/L. Dieser Wert ist vergleichbar mit denen anderer in der Literatur^{69,77,88} beschriebener Trägermaterial/Katalysator-Systeme auf Basis anorganischer bzw. organischer Träger-

materialien. Diese Ergebnisse zeigen, dass mittels nPS-OH/ZN Polyethylen mit guter Produktmorphologie erhalten werden kann. Der Einfluss des Polymerisationsmediums auf die Partikelform und -größe wird in Kapitel 6.6.1 näher erläutert.

In der Untersuchung der Mikrostruktur der erhaltenen Produktpartikel mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigte sich eine blumenkohlartige Beschaffenheit der Partikeloberfläche, die aus einer Vielzahl von ca. 2 bis 5 μm großen, annähernd sphärischen Unterstrukturen bestand (siehe Abbildung 38). Eine nähere Betrachtung der entstandenen Mikrostruktur der Produktpartikel erfolgt in Kapitel 6.4.

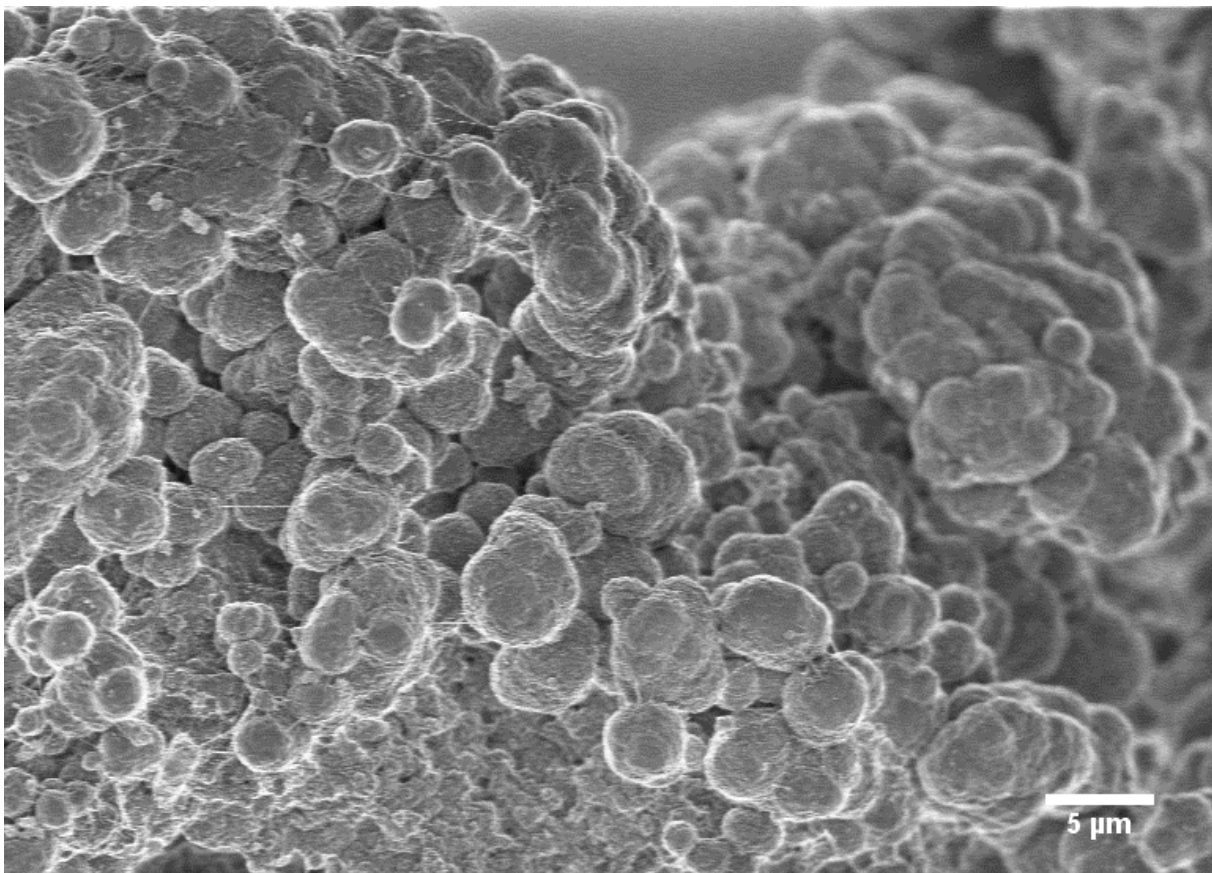


Abbildung 38: REM-Aufnahmen der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikel

6.3 Einfluss der Hydroxy-Gruppen auf die katalytische Produktivität

Nachdem in Kapitel 6.1 bereits gezeigt wurde, dass Hydroxy-Gruppen essentiell für die Bildung von aktiven Zentren auf der Oberfläche der Polymeranopartikel sind, soll nun der Einfluss des Gehalts an Hydroxy-Gruppen auf die katalytische Produktivität untersucht werden. Hierfür wurden acht Polymeranopartikel-Proben mit ansteigendem Gehalt an Hydroxy-Gruppen (0 bis 4,9 mol% HMS in der Emulsionspolymerisation) eingesetzt. Für alle Katalysatorproben wurde, unabhängig des Gehalts an Hydroxy-Gruppen, jeweils die gleiche Menge der einzelnen Katalysatorkomponenten (BuMgCl, TiCl₄, Et₃Al) eingesetzt. Anschließend erfolgte die slurry-Ethylenpolymerisation wie in Kapitel 6.2 beschrieben. Hierbei zeigte die, auf nichtfunktionalisierten Polystyrol-Partikeln basierende, Katalysatorprobe (**nPS3/ZN1**) keine katalytische Aktivität. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, stieg die katalytische Produktivität zunächst mit steigendem Hydroxy-Gehalt auf bis zu 720 g_{PE}/g_{KAT}·h für **nPS-OH5/ZN1** (mit 1,0 mol% HMS in der Emulsionspolymerisation) an. Dies entspricht einer katalytischen Aktivität von 960 kg_{PE}/mol_{Ti}·h·bar. Somit liegen die für **nPS-OH5/ZN1** ermittelten Werte der katalytischen Produktivität bzw. Aktivität bereits ohne weiterführende Optimierung des Trägermaterial/Katalysator-Systems im oberen Bereich des Literaturvergleichs (zwischen 3 und 1500 kg_{PE}/mol_{Ti}·h·bar).⁵⁸ Eine weitere Steigerung der katalytischen Produktivität bzw. Aktivität wäre durch Variation des Aluminiumalkyls sowie dessen eingesetzte Menge in der Katalysatorherstellung möglich, soll hier jedoch nicht näher betrachtet werden.

Tabelle 5: Katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN in Abhängigkeit des Gehalts an OH-Gruppen im Trägermaterial

Träger	DVB ^{a)} mol%	HMS ^{a)} mol%	KAT	Produktivität ^{b)}	Aktivität ^{c)}
				$\frac{\text{g}_{\text{PE}}}{\text{g}_{\text{KAT}} \cdot \text{h}}$	$\frac{\text{kg}_{\text{PE}}}{\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$
nPS3	9,3	0,0	nPS3/ZN1	--- ^{d)}	--- ^{d)}
nPS-OH1	10,5	0,15	nPS-OH1/ZN1	120	170
nPS-OH2	8,6	0,43	nPS-OH2/ZN1	180	210
nPS-OH3	9,0	0,73	nPS-OH3/ZN1	250	330
nPS-OH5	10,0	1,0	nPS-OH5/ZN1	720	960
nPS-OH8	8,4	2,0	nPS-OH8/ZN1	150	190
nPS-OH9	10,2	3,4	nPS-OH9/ZN1	100	140
nPS-OH10	10,3	4,9	nPS-OH10/ZN1	80	120

^{a)} Bezogen auf die eingesetzte Monommengemenge in der Emulsionspolymerisation.

^{b)} Slurry-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C für 60 min.

^{c)} Zur Berechnung wurde die Gesamtmenge an Titan in der Katalysatorherstellung eingesetzt.

^{d)} Es wurde kein Polymer erhalten.

Eine weitere Zunahme an Hydroxy-Gruppen über 1,0 mol% (**nPS-OH8/ZN1** bis **nPS-OH10/ZN1**) führte nicht zu einer weitergehenden Steigerung, sondern viel mehr zu einem Absinken der katalytischen Produktivität. Hierfür könnte ein Überschuss an Hydroxy-Gruppen verantwortlich sein, welcher direkt, oder über die hierdurch erhöhte Wahrscheinlichkeit für zurückbleibendes Grenzflächenwasser, eine Deaktivierung der aktiven Zentren bewirken könnte. Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine maximale katalytische Produktivität durch die Anpassung des Hydroxy-Gehaltes auf den Polymeranopartikeln erzielt werden kann. Diese lag im untersuchten Fall bei 1,0 mol% HMS in der Emulsionspolymerisation.

Alle in dieser Versuchsreihe erhaltenen Produkte wiesen charakteristische Schmelzpunkte für HDPE zwischen 137,2 und 139,2 °C auf (siehe Tabelle 6). Das mittels GPC bestimmte Molekulargewicht ($M_{n,PS}$) der einzelnen Polyethylen-Proben lag zwischen 120 und 351 kg/mol, mit einer jeweiligen Dispersität (\bar{D}) zwischen 2,9 und 5,9 (siehe Tabelle 6). Sowohl beim Molekulargewicht als auch bei der Dispersität des erhaltenen Polyethylens war kein Trend hinsichtlich des Gehalts an Hydroxy-Gruppen im Trägermaterial zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass der Gehalt an Hydroxy-Gruppen keinen Einfluss auf die Produkteigenschaften, sondern lediglich auf die katalytische Produktivität ausübt.

Tabelle 6: Schmelzpunkte und Molekulargewichte der über nPS-OH/ZN erhaltenen Polymer-Proben in Bezug zum Gehalt an OH-Gruppen im Trägermaterial ^{a)}

Träger	DVB ^{b)} mol%	HMS ^{b)} mol%	KAT	$M_{n,PS}$ ^{c)} $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	\bar{D} ^{c)}	T_m ^{d)} °C
nPS3	9,3	0,0	nPS3/ZN1	--- ^{e)}	--- ^{e)}	--- ^{e)}
nPS-OH1	10,5	0,15	nPS-OH1/ZN1	149	5,9	139,2
nPS-OH2	8,6	0,43	nPS-OH2/ZN1	221	3,0	139,1
nPS-OH3	9,0	0,73	nPS-OH3/ZN1	292	4,0	137,8
nPS-OH5	10,0	1,0	nPS-OH5/ZN1	289	3,9	137,2
nPS-OH8	8,4	2,0	nPS-OH8/ZN1	156	2,9	138,9
nPS-OH9	10,2	3,4	nPS-OH9/ZN1	351	3,5	139,0
nPS-OH10	10,3	4,9	nPS-OH10/ZN1	120	5,7	137,9

^{a)} Slurry-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C für 60 min.

^{b)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{c)} Mittels GPC gegen PS-Standard bestimmt.

^{d)} Mittels DSC bestimmt.

^{e)} Es wurde kein Polymer erhalten.

Auffällig sind die Schwankungen in den Werten des zahlengemittelten Molekulargewichts sowie der Dispersität der einzelnen Polyethylen-Proben. Hierfür kann es verschiedene Ursachen geben:

Aus Arbeiten zu Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von ausgefallten linearem Poly[ethylene-*co*-propylene-*co*-(1,4-hexadien)] bzw. Poly[propylen-*co*-(7-methyl-1,6-octadiene)] als Trägermaterial ist bekannt, dass verschiedene Polymerisations-parameter (wie beispielsweise Wahl des Aktivierungsreagenz, dessen Konzentration sowie die Polymerisationstemperatur) einen Einfluss auf die Dispersität des entstehenden Polyethylens haben können.^{74,75} Da alle Polymerisationen bei 60 °C durchgeführt wurden und für alle Katalysatorproben Triethylaluminium als Aktivierungsreagenz gewählt wurde, können die beiden Faktoren Temperatur und Aktivierungsreagenz vernachlässigt werden. Schwankungen in der Menge des in der Katalysatorherstellung verwendeten Triethylaluminiums bzw. des in der Polymerisation als *scavenger* verwendeten Triisobutylaluminiums können jedoch nicht ausgeschlossen werden. In Kapitel 6.6.3 wird der Einfluss des Aluminiumalkyls als Aktivierungsreagenz bzw. *scavenger* auf die Leistung von nPS-OH/ZN sowie die Eigenschaften des erhaltenen Polymers näher untersucht.

Eine weitere Ursache für die Abweichung in den Werten des Molekulargewichts sowie der Dispersität der einzelnen Polyethylen-Proben könnte zusätzlich in der unterschiedlichen Menge an Vernetzer in den verschiedenen Trägerpartikeln liegen. In Kapitel 6.2 wurde bereits die Hypothese angesprochen, dass im Fall von Polymer-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren die Flexibilität der Polymersegmente des Trägermaterials eine größere Einheitlichkeit der aktiven Zentren erlauben könnte. Hierauf aufbauend könnte eine Variation der Polymersegment-Mobilität (durch Abweichungen des Gehalts an DVB in der Partikelsynthese) die Einheitlichkeit der aktiven Zentren beeinflussen und damit Schwankungen hinsichtlich des Molekulargewichts sowie der Dispersität des erhaltenen Polyethylens zur Folge haben. Um dies näher zu untersuchen, wird in Kapitel 6.7 der Einfluss der Polymersegment-Mobilität des Trägermaterials auf die Einheitlichkeit des erhaltenen Polyethylens untersucht.

6.4 Untersuchung der Produktmikrostruktur

Neben der makroskopischen Produktmorphologie (d. h. Partikelform und -größe) ist auch die erhaltene Mikrostruktur der Polyethylen-Partikel von Interesse. So können über den strukturellen Aufbau der Produktpartikel erste Schlüsse über das Partikelwachstum gezogen werden. Wie in Kapitel 6.2 angesprochen zeigt sich in den REM-Aufnahmen der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikel eine blumenkohlartige Beschaffenheit der Partikeloberfläche, die aus ca. 2 bis 5 μm großen annähernd sphärischen Unterstrukturen (Polyethylen-Kugeln) besteht (siehe Abbildung 39). Tiefer im Produktpartikel liegende Kugeln scheinen ineinander gewachsen, bzw. miteinander verschmolzen zu sein. Dies ist in Abbildung 39 in Form sich überschneidender schwarzer Kreise schematisch dargestellt. Des Weiteren können auf den REM-Aufnahmen einzelne Polymerfäden mit einer Länge von teilweise mehreren Mikrometern gefunden werden, die jeweils zwei oder mehr Punkte des Produktpartikels über den freien Raum miteinander verbinden (in Abbildung 39 blau markiert).

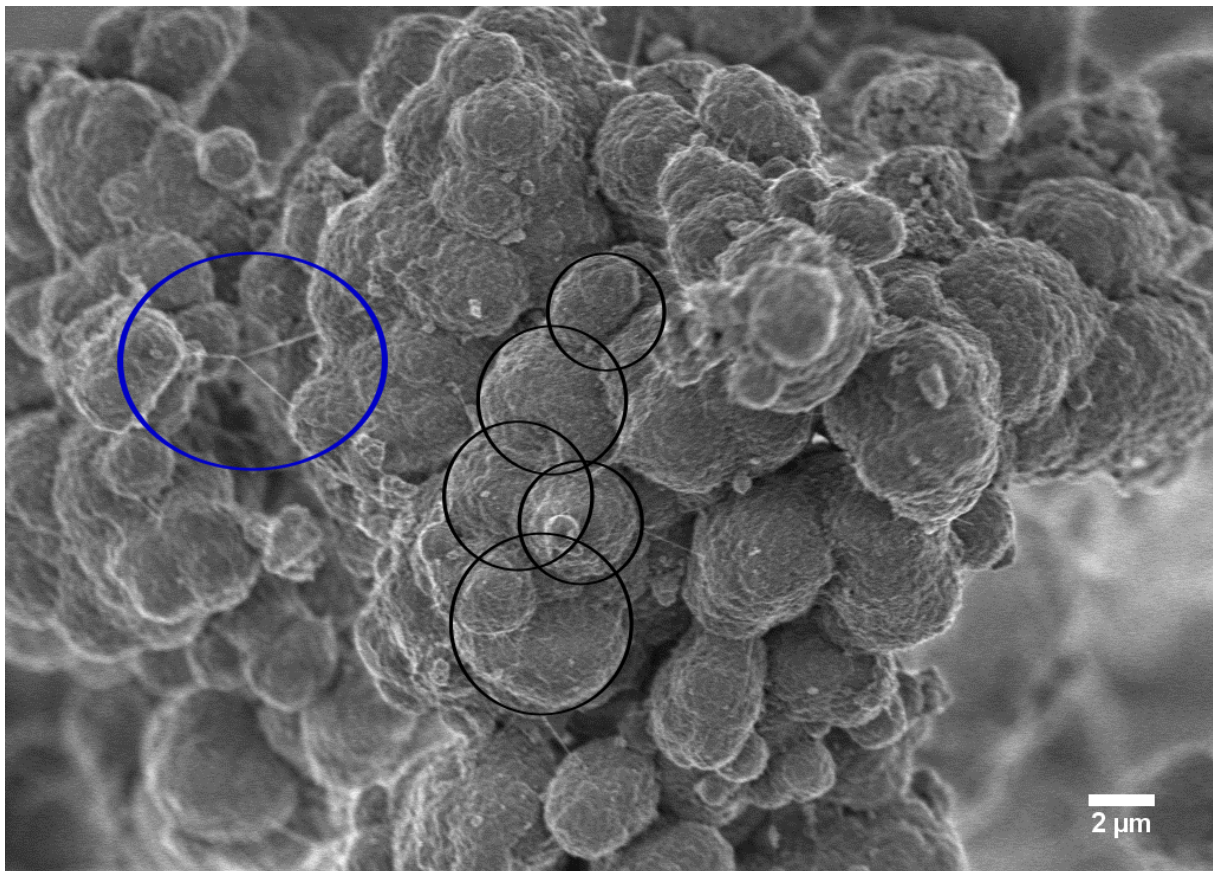


Abbildung 39: REM-Aufnahme eines mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikels

Unter Annahme des Replikationseffekts, kann davon ausgegangen werden, dass die gezeigten Unterstrukturen auf den Primärpartikeln des Trägermaterials basieren.⁸¹ Dementsprechend wuchsen die Primärpartikel während der einstündigen *slurry*-Ethylenpolymerisation von 50 nm auf über 2 μm heran. Dies deckt sich mit dem Gesamtvolumenzuwachs der Katalysatorpartikel, die von ca. 10 bis 20 μm auf Produktpartikel mit einem Durchmesser von ca. 0,5 mm anwuchsen. Demnach zeigen nPS-OH/ZN ein gleichmäßiges Partikelwachstum, bei dem die einzelnen Primärpartikel als Wachstumskeime auftreten.

Bei näherer Betrachtung der Produktpartikeloberfläche können neben den mikrometerlangen Polymerfäden, die jeweils zwei Punkte des Produktpartikels über den freien Raum miteinander verbinden, weitere faserartige Strukturen gefunden werden (siehe Abbildung 40). So hat es den Anschein, als würde die Oberfläche der ca. 2 bis 5 μm großen sphärischen Unterstrukturen aus miteinander versponnen Polymerfäden mit einem Durchmesser zwischen 20 und 40 nm bestehen (siehe Abbildung 40-d). Hiervon unabhängig konnten auf der Partikeloberfläche vereinzelt kleine, punktförmige Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 50 nm ausgemacht werden (siehe Abbildung 40-c: blaue Markierung): Dies dürften Polystyrol-Primärpartikel bzw. Aggregate hiervon sein, die aufgrund fehlender aktiver Zentren nicht mit Polyethylen umhüllt wurden.

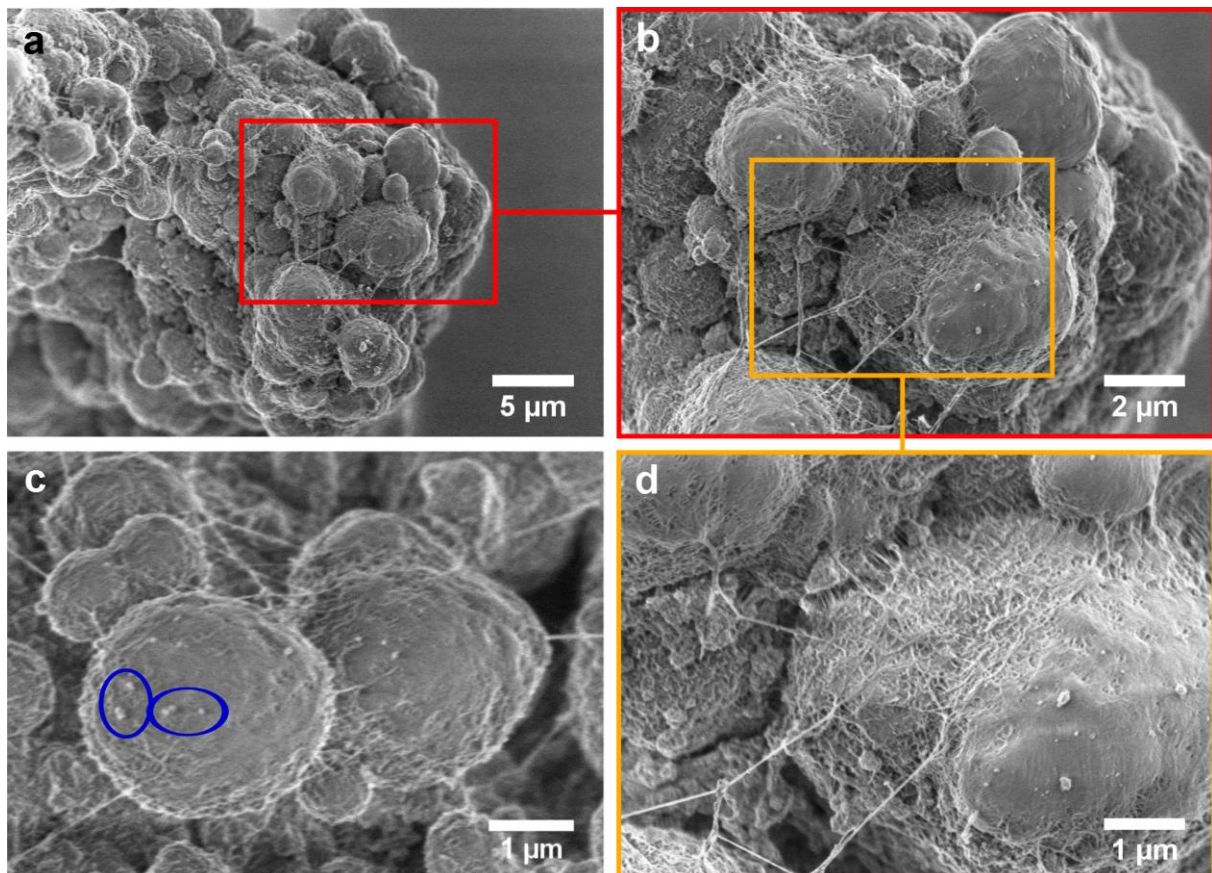


Abbildung 40: REM-Aufnahmen der sphärischen Unterstrukturen auf der Oberfläche der Produktpartikel

Die Feinstruktur von mittels heterogenen Katalysatoren erhaltenen Polyolefinen wird bereits seit den frühen 1960er Jahren intensiv untersucht. So wurde je nach Art des Katalysators und den verwendeten Polymerisationsbedingungen eine Vielzahl von Strukturen verschiedener Größenordnung gefunden. Hierzu zählen kugelförmige, verwebte sowie wurm- und faserartige Strukturen.¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ Jedoch konnte speziell für die Bildung von faserartigen Strukturen (wie sie in Abbildung 40 gezeigt sind) kein einheitlicher Entstehungsmechanismus gefunden werden.⁵⁶

Gegenüberstellung der in der Literatur diskutierten Entstehungsmechanismen faserartiger Strukturen während der Ethylenpolymerisation

Vor einer Gegenüberstellung der am stärksten diskutierten Mechanismen und den damit verbunden vorgeschlagenen Ketten-Konformationen innerhalb der Fasern, sollte zunächst auf die semi-kristalline Struktur von Polyethylen eingegangen werden. Semi-kristalline Polymere bestehen aus zwei festen Phasen: Einem kristallinen Teil mit geordneten Ketten-Segmenten sowie einem amorphen Teil mit weniger- bis ungeordneten Ketten-Segmenten. Hierdurch wird die, sich bereits während der Polymerisation ausbildende, Feinstruktur stark vom Verhältnis zwischen Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflusst.

Nach Smith et al. wird für Polymerisationen in der Gasphase bzw. *slurry*-Polymerisationen bei Temperaturen unterhalb der Schmelz- bzw. Lösetemperatur des entstehenden Polyolefins davon ausgegangen, dass die wachsenden Polymerketten nie den Freiheitsgrad von Polymeren in Lösung oder in der Schmelze erfahren.¹⁰⁵ Dies dürfte zu einer stärkeren Ordnung der Polymersegmente und einer geringeren Anzahl an Ketten-Verschlaufungen führen.

Wie in Abbildung 41 schematisch veranschaulicht, sollen nach Loos et al. in Abhängigkeit von der Dichte an aktiven Zentren auf der Partikeloberfläche sowie dem Verhältnis zwischen Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeit des wachsenden Polymers verschiedene Organisationsstrukturen entstehen.¹⁰⁶ Hierbei wird von den Autoren zwischen drei Szenarien unterschieden. So sollen bei einer vergleichsweise geringen Dichte an aktiven Zentren auf der Partikeloberfläche sowie einer Polymerisationstemperatur, die deutlich unter der Schmelz- bzw. Lösetemperatur des entstehenden Polymers liegt, die wachsenden Polymerketten in voneinander räumlich getrennten Lamellen aus gefalteten Segmenten kristallisieren (siehe Abbildung 41-a). Dem gegenüber soll eine vergleichsweise hohe Dichte an aktiven Zentren auf der Partikeloberfläche sowie eine deutlich höhere Polymerisations- als Kristallisationsgeschwindigkeit zu einer höheren Anzahl an Ketten-Verschlaufungen sowie mindergeordneten Lamellen aus gefalteten Polymersegmenten führen. Zusätzlich könnten

hierbei interkristalline Verbindungen auftreten, bei denen verschiedene Segmente einer Polymerkette in benachbarten Lamellen einkristallisiert sind und diese so verknüpfen (siehe Abbildung 41-b). Sollten Polymerisation und Kristallisation nahezu gleich schnell und dadurch simultan ablaufen, müsste dies laut Loos et al. zu einer geringen Anzahl an Ketten-Verschlaufungen führen und die wachsenden Polymerketten als Gruppen von ausgedehnten Segmenten kristallisieren (siehe Abbildung 41-c).

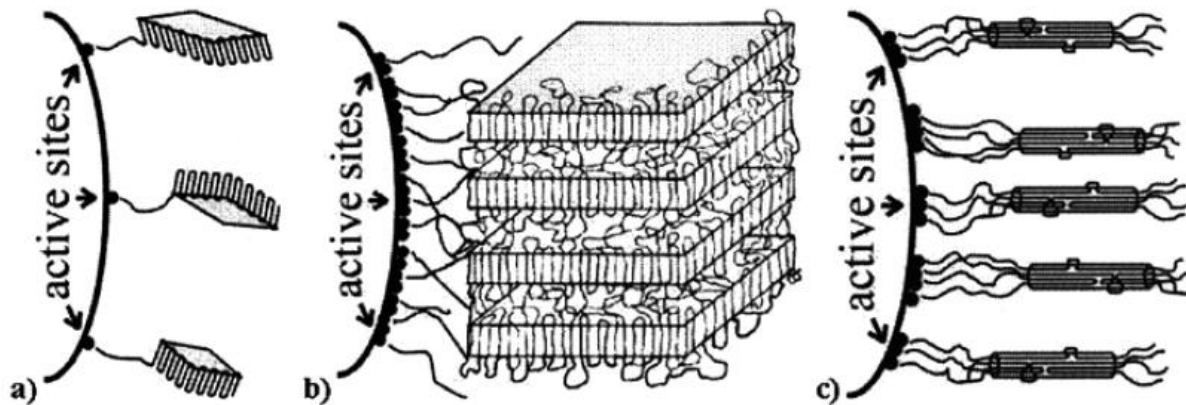


Abbildung 41: Von Loos et al. vorgeschlagenes Modell für die Organisationsstruktur wachsender Polymerketten in Abhängigkeit verschiedener Parameter (abgebildet mit Genehmigung der Literatur¹⁰⁶)

Für die Bildung von faserartigen Strukturen während der heterogenen Polymerisation von Olefinen (wie sie in Abbildung 40 gezeigt sind) gibt es eine Reihe von vorgeschlagenen Mechanismen: Ein von Keller und Willmouth veröffentlichter, möglicher Mechanismus basiert auf der Vorstellung, dass Cluster von aktiven Zentren Polymerketten produzieren, die in räumlicher Nähe zueinander wachsen und (ähnlich wie in Abbildung 41-c schematisch gezeigt) gemeinsam als ausgedehnte Ketten kristallisieren und so faserartige Strukturen bilden.¹⁰¹ Ein weiterer von Keith et al. vorgeschlagener Mechanismus sieht interkristalline Verknüpfungen als Ursache für die Bildung von faserartigen Strukturen. Hierbei sollen kristalline Fasern entstehen, wenn eine Polymerkette mit zwei wachsenden Kristallen in Kontakt kommt und hierdurch in beide einkristallisiert wird, bis das übrigbleibende Kettensegment als ausgedehnte Polymerkette vorliegt. Durch Anlagerung weiterer Ketten an dieses ausgedehnte Kettensegment soll es dann zur Ausbildung von Fasern kommen.¹⁰⁷

Diesen beiden Bildungsmechanismen, die von einer ausgedehnten Ketten-Konformation ausgehen, stehen eine Reihe von Untersuchungen gegenüber, in denen davon ausgegangen wird, dass die hier behandelten faserartigen Strukturen durch mechanische Dehnung des Polymermaterials entstanden sind.^{102-104,108} Demnach werden faserartige bzw. verwebte Strukturen erst nach langen Polymerisationszeiten erhalten, wenn die Polymerhülle der einzelnen Unterstrukturen aufgrund des steigenden hydraulischen Druckes durch das Polymerwachstum im Inneren gedehnt und zu vielen Fasern verstreckt wird.¹⁰²

Durch selektive Oxidation mit rauchender Salpetersäure konnte durch Muñoz-Escalona und Parada gezeigt werden, dass diese durch Dehnung erzeugten Fasern eine gefaltete Ketten-Konformation aufweisen.¹⁰⁴ Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Ingram et al., die mittels Elektronenbeugung eine gefaltete Ketten-Konformation in Fasern nachweisen konnten, die aus verformten Polyethylenkristallen gezogen wurden.¹⁰⁹ In Abbildung 42 ist das von den Autoren vorgeschlagene Modell für die Bildung von gezogenen Polymerfasern gezeigt.

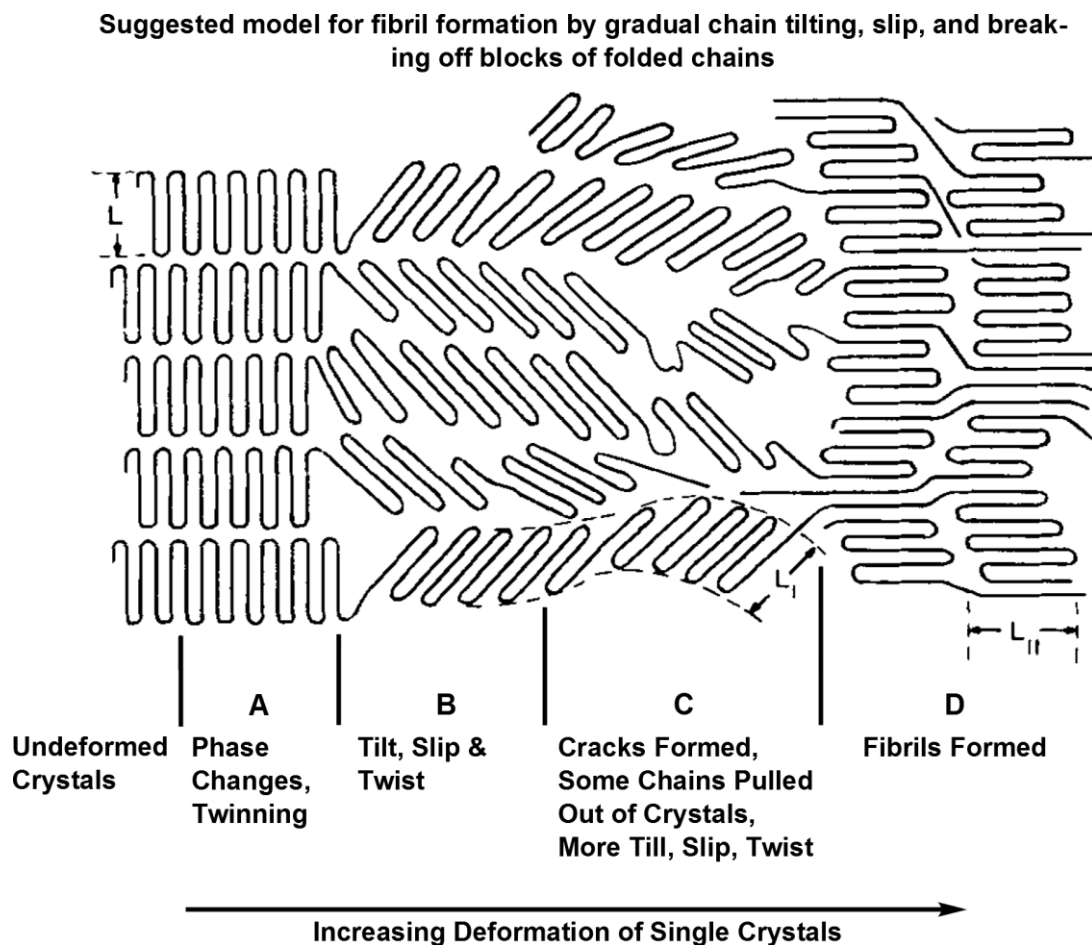


Abbildung 42: Von Ingram et al. vorgeschlagenes Modell für die Bildung von gezogenen Polymerfasern (abgebildet mit Genehmigung der Literatur¹⁰⁹)

Untersuchung der Entstehung von Polymerfäden sowie faserartiger Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten Polyethylen-Partikeln

Um die Bildung faserartiger Strukturen auf der Oberfläche der Produktpartikel in Abhängigkeit der Polymerisationszeiten zu prüfen, wurde die Feinmorphologie von mittels nPS-OH/ZN hergestellten Polyethylen-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 2,5; 7,5; 15 und 60 Minuten mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hiernach kann zwischen zwei verschiedenen Effekten unterschieden werden, welche nachfolgend getrennt diskutiert werden: Zum einen mikrometerlange Polymerfäden in freien Zwischenräumen und zum anderen miteinander versponnene faserartige Strukturen auf der Oberfläche.

Nach einer Polymerisationszeit von 2,5 Minuten können bereits vereinzelt mikrometerlange Polymerfäden gefunden werden, die jeweils zwei Punkte des Produktpartikels über den freien Raum miteinander verbinden (siehe Abbildung 43). Diese Fäden treten ebenfalls nach Polymerisationszeiten von 7,5; 15 und 60 Minuten auf und können auf den meisten REM-Aufnahmen gefunden werden.

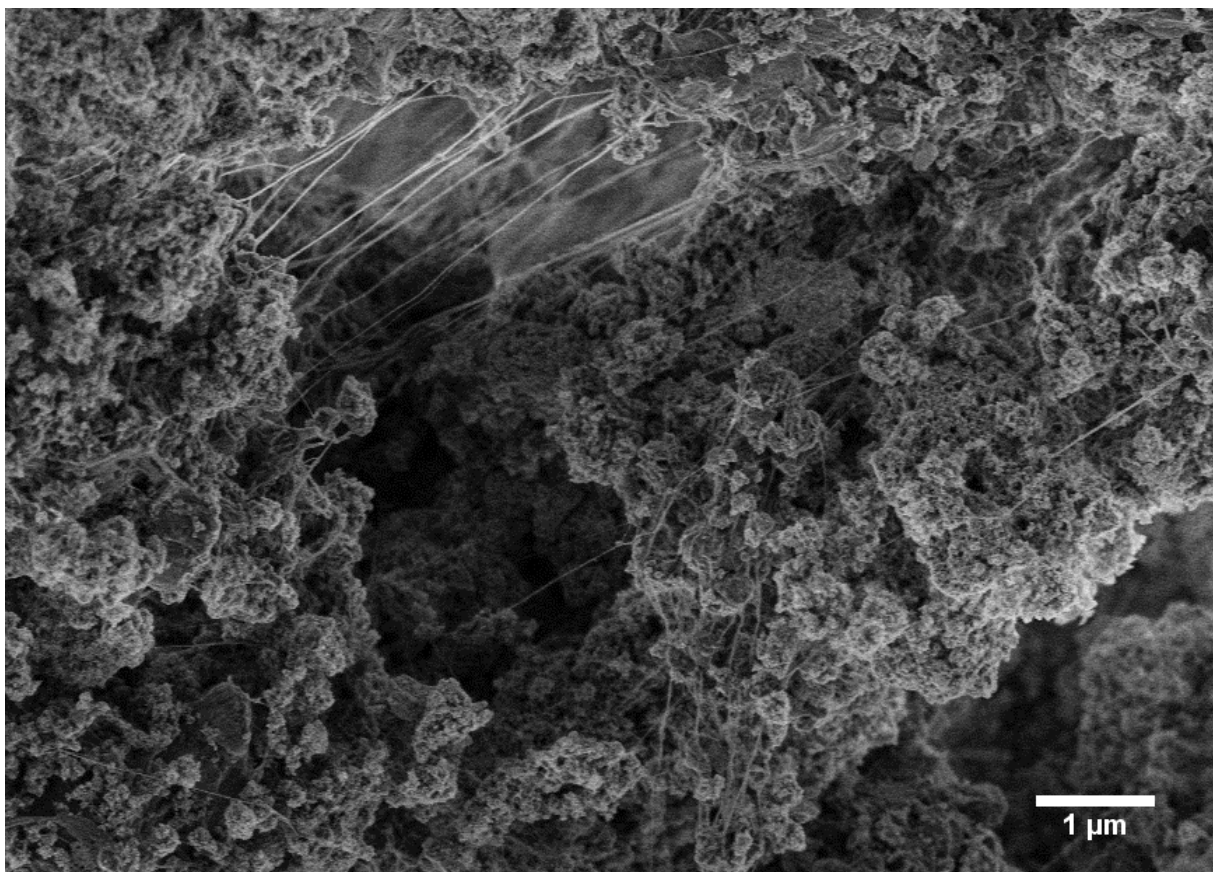


Abbildung 43: REM-Aufnahme von Polymerfäden auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 2,5 Minuten

Es wird davon ausgegangen, dass diese Polymerfäden durch den bereits früh einsetzenden dreidimensionalen Volumenzuwachs der Trägerpartikel entstehen. Hierbei werden zwei Punkte auf der Oberfläche des Katalysatorpartikels, die zu Beginn der Polymerisation direkt benachbart waren, stetig voneinander entfernt. Wenn beide Punkte durch physikalisch an sie gebundenes Polymer verknüpft sind, so wird das Polymer durch die axial/longitudinal wirkenden Kräfte zu einem Faden gezogen, der dann beide Punkte über den teilweise freien Raum miteinander verbindet.

Eine nähere Untersuchung dieser mikrometerlangen Polymerfäden gelang mit Katalysatorproben, die eine passivierte Oberfläche aufwiesen. Diese Passivierung erfolgte nach der Katalysatorherstellung durch geringe Mengen an Sauerstoff bzw. Wasser in der Stickstoffatmosphäre des Probengefäßes. Hierdurch war die oberste Schicht der Katalysator-Sekundärpartikel nicht polymerisationsaktiv. Dies hatte zur Folge, dass die Polymerisation im Inneren des Katalysatorpartikels begann und das wachsende Polymer dessen Hülle zum Aufbrechen brachte. Auf diese Weise entstanden klare Bruchkanten, die sich im Laufe der Polymerisation voneinander entfernten. Wie in Abbildung 44 gezeigt, wurde hierbei das sich in der Bruchkante befindende Polymer zu parallel verlaufenden Fäden gezogen.

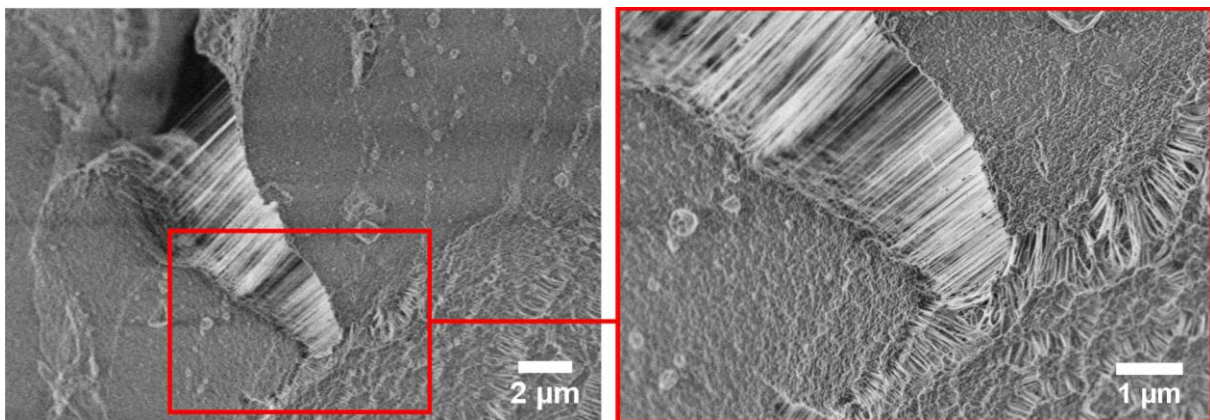


Abbildung 44: REM-Aufnahmen von gebildeten Polymerfäden an einer Bruchkante eines nPS-OH/ZN Sekundärpartikels mit passivierter Oberfläche

Die Verwendung von Katalysatorproben, die eine passivierte Oberfläche aufwiesen, hatte den weiteren Vorteil, dass die Primärpartikel an der Oberfläche der Katalysator-Sekundärpartikel während der Polymerisation nicht mit gebildetem Polyethylen umhüllt wurden. Dies ermöglichte einen Blick in das Innere der Katalysatorpartikel und erlaubte eine nähere morphologische Untersuchung der Polyethylen-Bildung an den Primärpartikeln. So sind auf den REM-Aufnahmen Hüllenfragmente der Katalysator-Sekundärpartikel mit einer Dicke von ca. 1 µm zu sehen, von deren Innenseite eine Vielzahl von Polymerfäden ausgehen (siehe

Abbildung 45). Es ist zu erkennen, dass die Polymerfäden direkt an der Oberfläche einzelner Primärpartikel beginnen. Diese Beobachtung unterstützt die Hypothese, dass die aktiven Zentren direkt auf der Oberfläche der Polystyrol-Nanopartikel gebildet werden.

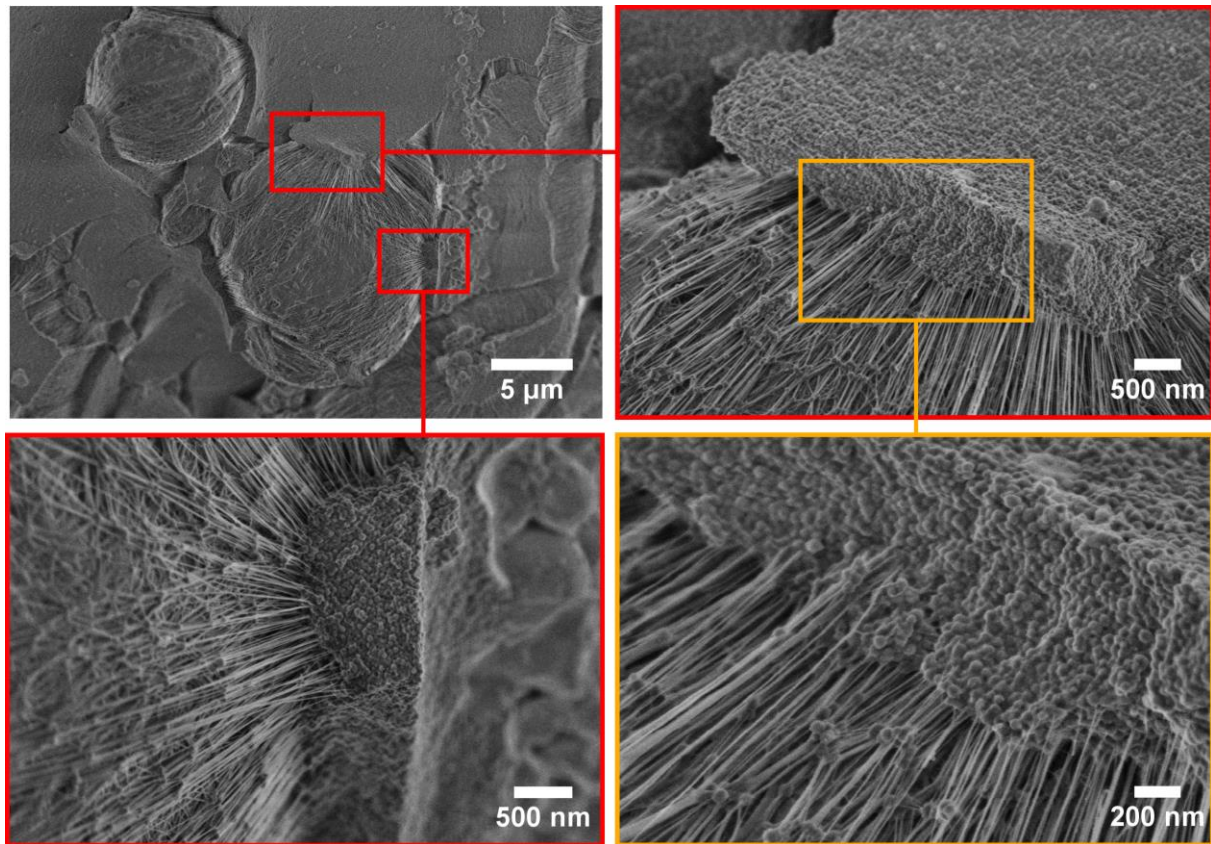


Abbildung 45: REM-Aufnahmen von Polymerfäden an der Unterseite der aufgebrochenen Hülle eines nPS-OH/ZN Sekundärpartikels mit passivierter Oberfläche

Bezüglich der in Abbildung 40-d und Abbildung 46 gezeigten, miteinander versponnen faserartigen Strukturen auf der Oberfläche der sphärischen Unterstrukturen, zeigt sich ein abweichender Effekt. Im Gegensatz zu den schon früh auftretenden langen Polymerfäden, die jeweils zwei Punkte des Produktpartikels über den freien Raum miteinander verbinden, können die in den ersten REM-Aufnahmen zu sehenden, versponnenen Strukturen nach vergleichsweise kurzen Polymerisationszeiten nicht wiedergefunden werden.

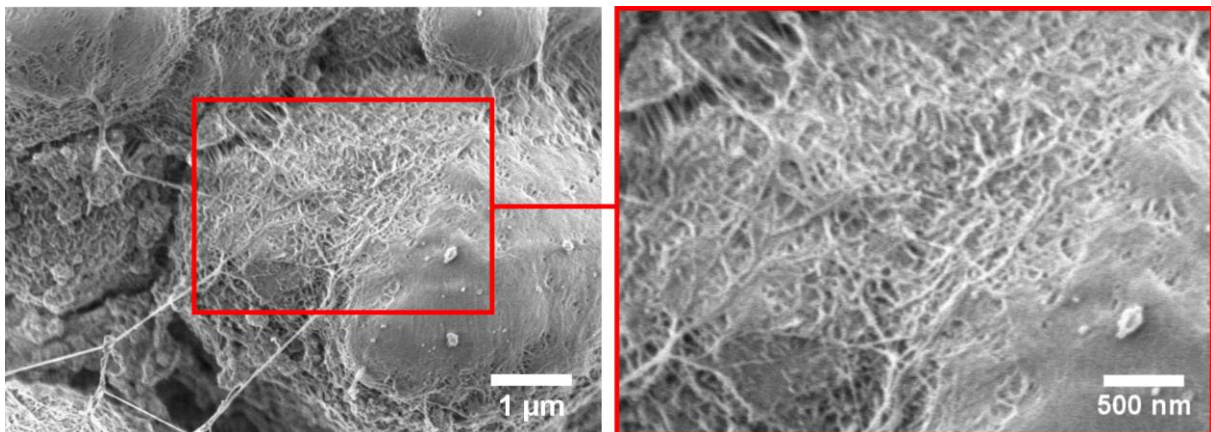


Abbildung 46: REM-Aufnahmen von miteinander versponnenen faserartigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 60 Minuten

So weist die Oberfläche der Produktpartikel nach einer Polymerisationszeit von 2,5 Minuten unterschiedlich große kugelförmige Objekte mit einem Durchmesser zwischen 100 und 300 nm auf, die keine faserartige Oberfläche erkennen lassen (siehe Abbildung 47). Nach einer Polymerisationszeit von 7,5 Minuten sind die kugelförmigen Objekte auf der Oberfläche der Produktpartikel auf einen Durchmesser von 200 bis 500 nm angewachsen, weisen jedoch weiterhin keine faserartige Oberfläche auf (siehe Abbildung 48).

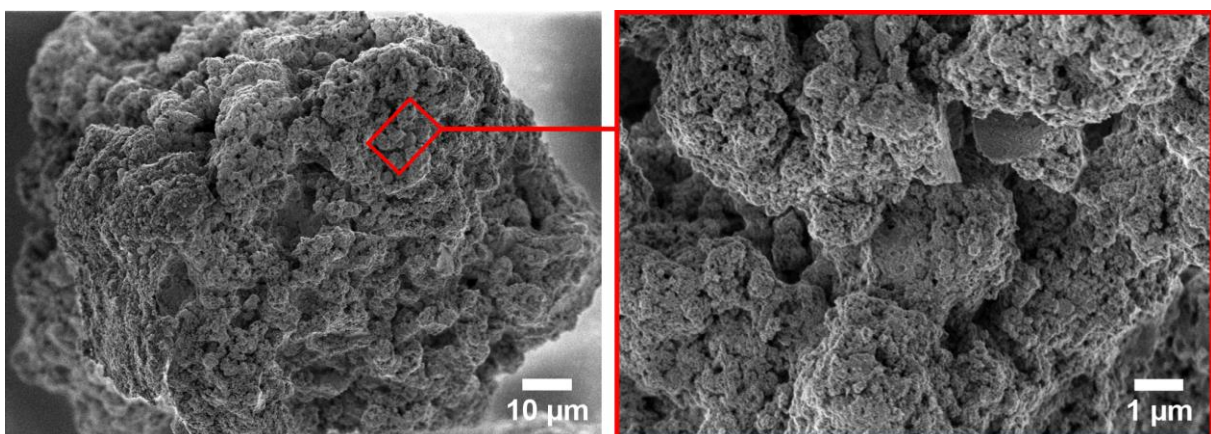


Abbildung 47: REM-Aufnahmen von kugelförmigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 2,5 Minuten

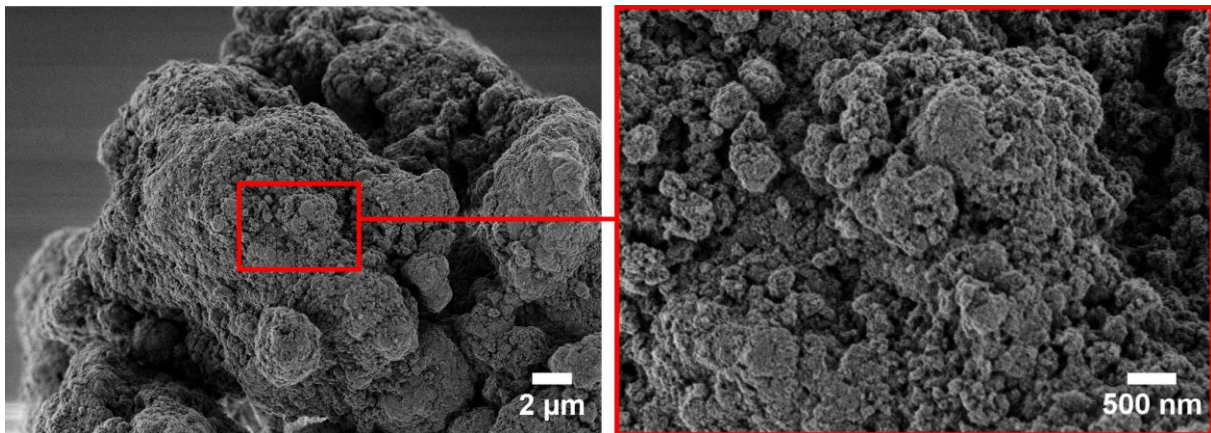


Abbildung 48: REM-Aufnahmen von kugelförmigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 7,5 Minuten

Erst nach einer Polymerisationszeit von 15 Minuten sind auf der Oberfläche der Produktpartikel sphärische Unterstrukturen mit einem Durchmesser zwischen 400 und 2000 nm zu finden, die eine miteinander versponnene faserartige Struktur aufweisen (siehe Abbildung 49). Nach einer Polymerisationszeit von 60 Minuten sind auf der Oberfläche der sphärischen Unterstrukturen, deren Durchmesser nun zwischen 2 und 5 µm liegt, deutlich mehr faserartige Strukturen zu erkennen, deren Netzwerk zusätzlich einen dichteren Anschein hat (siehe Abbildung 50).

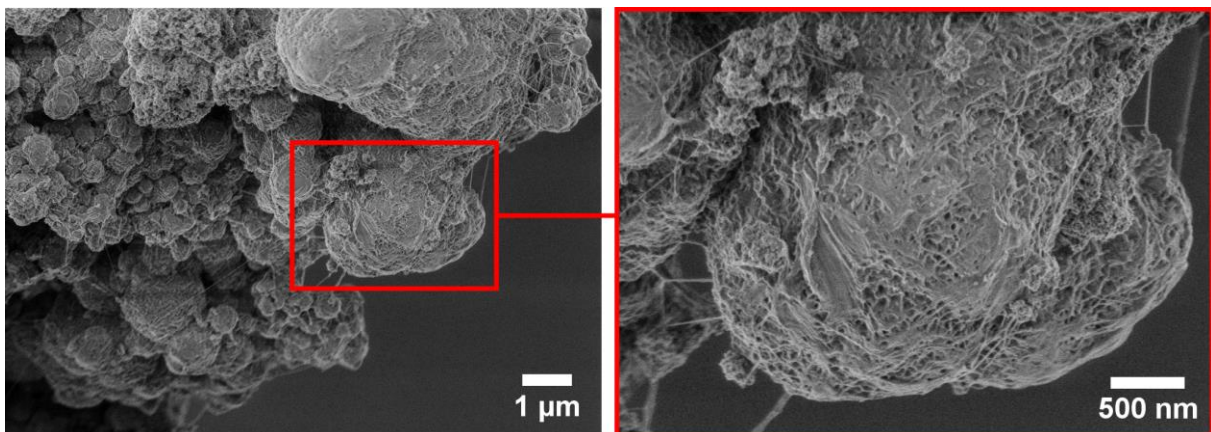


Abbildung 49: REM-Aufnahmen von miteinander versponnenen faserartigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 15 Minuten

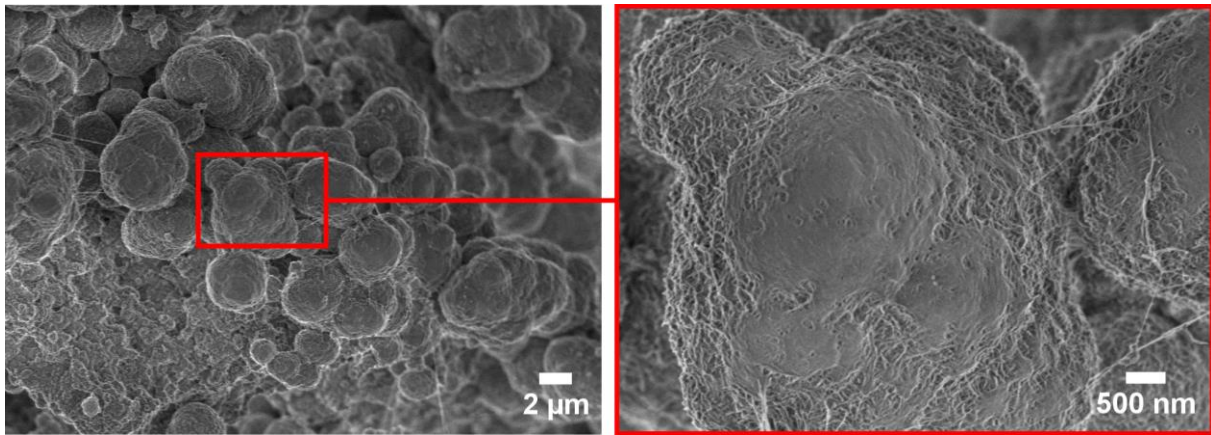


Abbildung 50: REM-Aufnahmen von miteinander versponnenen faserartigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 60 Minuten

Basierend auf den eigenen Beobachtungen und in Übereinstimmung mit der Literatur^{102,103} wird davon ausgegangen, dass die einzelnen Primärpartikel zunächst zu Beginn der Polymerisation mit Polyethylen umhüllt werden und die so entstehenden kugelförmigen Strukturen im Laufe der Polymerisation anwachsen. Bei längeren Polymerisationszeiten über 15 Minuten kommt es dann durch das fortschreitende Polymerwachstum im Inneren der Unterstrukturen und dem damit verbundenen steigenden hydraulischen Druck zu einer Dehnung der Polymerhülle. Hierdurch wird die Polymerhülle der einzelnen Unterstrukturen zu scheinbar miteinander versponnenen Polymerfasern verstreckt.

6.5 Untersuchung der Fragmentierung

Wie in Kapitel 1.4 erläutert, ist sowohl die Fragmentierbarkeit des Trägermaterials, die im besten Fall eine vollständig Fragmentierung und damit feine Verteilung des Trägermaterials zur Folge hat, als auch der Verlauf dieser Fragmentierung essentiell für eine Kontrolle der Produktpartikelmorphologie sowie für die Erzielung hoher katalytischer Produktivität in der Olefinpolymerisation.^{11,55,56} Aus diesem Grund soll die Fragmentierung des Trägermaterial/Katalysator-System nPS-OH/ZN in diesem Kapitel näher betrachtet werden.

Eine detaillierte Untersuchung der Fragmentierung eines heterogenen Katalysatorsystems birgt die experimentelle Problematik, dass der Fragmentierungsprozess in submikroskopischen Größenordnungen und teilweise zu sehr frühen Polymerisationszeiten beginnt. Um den Fragmentierungsprozess zu visualisieren, werden vor allem bildgebende Methoden wie Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt.^{55,110,111} Diese Art der Untersuchung ist jedoch zeit- und arbeitsaufwendig, da die einzelnen Proben in ein Polymerharz eingebettet und anschließend mittels Ultramikrotomie Scheiben mit Schichtdicken unter 1 μm angefertigt werden müssen.⁵⁵ Die Identifizierung beziehungsweise Abgrenzung der unterschiedlichen Bereiche des heterogenen Trägermaterial/Produkt-Gemisches erfolgt dann, falls möglich, durch selektive Markierung einzelner Bereiche, beziehungsweise durch elementspezifischer Oberflächenkartierung mittels EDX.¹¹¹ Diese Methode kommt jedoch an ihre Grenzen, wenn es darum geht, die Fragmentierung von organischen Trägermaterialien zu untersuchen. Grund hierfür ist der geringe Kontrastunterschied zwischen der Polyolefin-Matrix und den in der Matrix fein verteilten Polymer-basierten Fragmenten.¹¹²

Die Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie (englisch: *Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy*, LSCFM), bekannt aus der Zellbiologie, stellt hierfür eine deutlich schnellere und gleichzeitig zerstörungsfreie Untersuchungsmethode dar. Im Gegensatz zur herkömmlichen Lichtmikroskopie, in der alle Photonen innerhalb und außerhalb der fokussierten Ebene detektiert werden, werden in der Konfokalmikroskopie lediglich die Photonen aus einem fokussierten Punkt detektiert. Auf diese Weise kann eine deutlich höhere laterale und axiale Auflösung erzielt werden.¹¹³ Durch rasterartiges Abfahren der Probe in x-, y- und z-Richtung, ergibt sich ein dreidimensionales Bild bzw. eine Reihe von optischen Querschnitten durch eine Probe (siehe Abbildung 51). Durch Verwendung von fluoreszenzfarbstoffmarkierten Trägermaterialien, konnte auf diese Weise bereits der Fragmentierungsprozess von

Metalloce-n-basierten Katalysatorsystemen auf organischen und anorganischen Trägermaterialien charakterisiert werden.^{59,69,96}

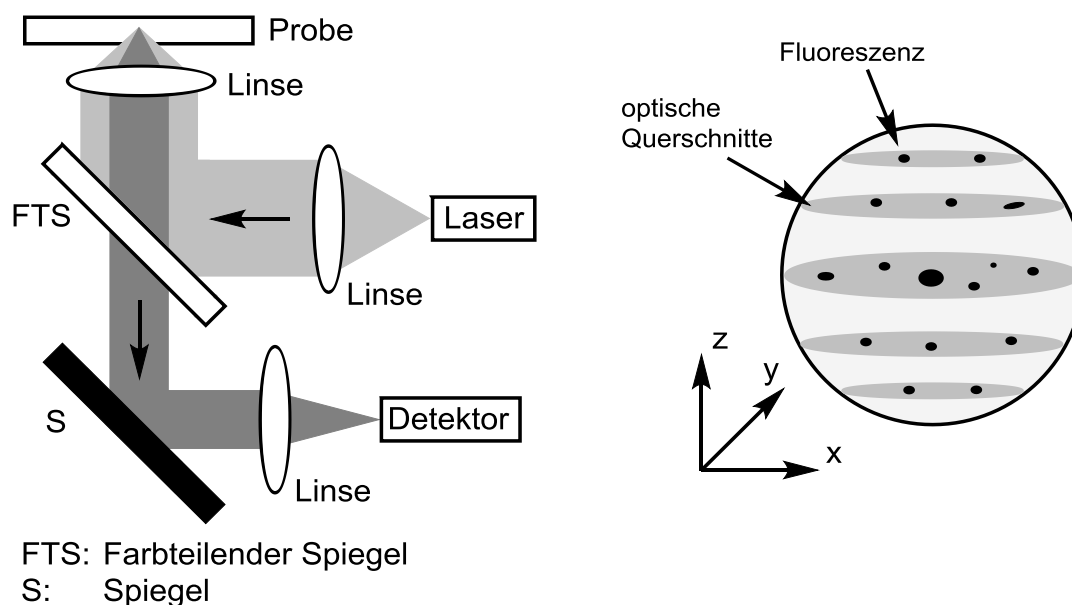


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Erstellung optischer Querschnitte mittels LSCFM

Um die Verteilung der nPS-OH Primärpartikel im entstehenden Produktpartikel mittels LSCFM zu untersuchen, müssen die einzelnen Polymernanopartikel mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert werden. Hierbei ist eine kovalente Anbindung des Farbstoffs an die Partikel von Vorteil, da es auf diese Weise nicht zu einem Auswaschen des Farbstoffs und damit zu Fehlinterpretationen kommen kann. Styrol-BODIPY (siehe Abbildung 52) erwies sich bereits in der Farbstoffmarkierung von Polyether-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln als Trägermaterial für Metallocen-Katalysatoren als geeignet, da es aufgrund seiner Styrol-Funktionalisierung in die Polymerpartikel einpolymerisiert werden kann und so kovalent an diese gebunden wird.¹¹⁴

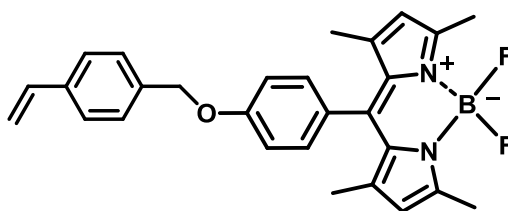


Abbildung 52: Styrol-funktionalisiertes Bordipyromethen (Styrol-BODIPY)

6.5.1 Fragmentierung von nPS-OH/ZN

Um das Fragmentierverhalten von nPS-OH/ZN mittels LSCFM zu untersuchen, wurden BODIPY-markierte nPS-OH verwendet (siehe Kapitel 5.3). Hierbei galt zunächst sicherzustellen, dass der, in die Polymerpartikel einpolymerisierte, Fluoreszenzfarbstoff keinen negativen Einfluss auf die Produktivität des katalytischen Systems sowie die erhaltenen Produkteigenschaften hat. In Tabelle 7 ist die jeweilige katalytische Produktivität und Aktivität zweier nPS-OH/ZN Proben (jeweils mit ca. 0,7 mol% HMS in der Emulsionspolymerisation) mit und ohne Styrol-BODIPY in der Emulsionspolymerisation gegenübergestellt: Hierbei kann klar gezeigt werden, dass Styrol-BODIPY keinen erkennbaren Einfluss auf die katalytische Produktivität der untersuchten katalytischen Systeme hatte. So wurde in beiden Fällen eine katalytische Produktivität von 240 bzw. 250 $\text{g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ erzielt. Die geringen Unterschiede zwischen beiden Proben werden auf leichte Schwankungen im Hydroxy-Gehalt sowie mögliche Abweichungen in der Proben-Präparation zurückgeführt.

Tabelle 7: Vergleich der katalytischen Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN mit und ohne BODIPY-Farbstoff im Trägermaterial

Träger	DVB ^{a)} mol%	HMS ^{a)} mol%	Styrol- BODIPY ^{a)} mol%	KAT	Produktivität ^{b)}	Aktivität ^{c)}
					$\frac{\text{g}_{\text{PE}}}{\text{g}_{\text{KAT}} \cdot \text{h}}$	$\frac{\text{kg}_{\text{PE}}}{\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$
nPS-OH3	9,0	0,73	-	nPS-OH3/ZN1	250	330
nPS-OH11	9,6	0,70	0,05	nPS-OH11/ZN1	240	320

^{a)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{b)} *Slurry*-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C für 60 min.

^{c)} Zur Berechnung wurde die Gesamtmenge an Titan in der Katalysatorherstellung eingesetzt.

Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, wiesen beide Produkte der nPS-OH/ZN basierten Ethylenpolymerisationen (mit und ohne BODIPY-Farbstoff im Trägermaterial) vergleichbare Eigenschaften auf, die jeweils charakteristisch für HDPE sind. Die Unterschiede in Schmelzpunkt, dem Molekulargewicht und der Dispersität werden wie auch schon in Kapitel 6.3 auf Schwankungen hinsichtlich des Gehalts an Divinylbenzol im Trägermaterial sowie Abweichungen in der Konzentration an Aluminiumalkyl-Verbindungen während der Katalysatorherstellung bzw. der *slurry*-Ethylenpolymerisation zurückgeführt.

Tabelle 8: Schmelzpunkte und Molekulargewichte der mittels nPS-OH/ZN mit und ohne BODIPY-Farbstoff im Trägermaterial hergestellten Produkte ^{a)}

Träger	DVB ^{b)}	HMS ^{b)}	Styrol- BODIPY ^{b)}	KAT	M _{n,PS} ^{d)}	Đ ^{d)}	T _m ^{e)}
	mol%	mol%	mol%		$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$		°C
nPS-OH3	9,0	0,73	-	nPS-OH3/ZN1	292	4,0	137,8
nPS-OH11	9,6	0,70	0,05	nPS-OH11/ZN1	132	4,0	138,3

^{a)} *Slurry*-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C für 60 min.

^{b)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{c)} Mittels GPC gegen PS-Standard bestimmt.

^{d)} Mittels DSC bestimmt.

LSCFM-Bilder in Transmissions-, Reflexions- und Fluoreszenz-Modus

Die Untersuchung der PE-Partikel mittels LSCFM erfolgte in drei Modi (Reflexions-, Fluoreszenz- und Transmissions-Modus). Um Streueffekte zu verringern wurden die PE-Partikel in Hexadecan als Immersionsflüssigkeit eingebettet. In Abbildung 53 sind die LSCFM-Aufnahmen als optische Partikelquerschnitte eines mittels **nPS-OH11/ZN1** hergestellten PE-Partikels nach 15 min Polymerisationszeit in dem jeweiligen Mess-Modus gezeigt. Der Partikelumriss ist in allen drei Modi klar zu erkennen. Sowohl die Reflexions- als auch die Fluoreszenz-Signale sind jeweils gleichmäßig über den Partikelquerschnitt verteilt. Des Weiteren ist jeweils eine leichte Abschwächung der Intensität für Punkte im Partikelinneren zu erkennen. Diese lässt sich mit den längeren Diffusionswegen und dem hiermit verbundenen Streuverlust begründen. Da aus den Aufnahmen im Transmissions-Modus lediglich Rückschlüsse auf die Partikelform gezogen werden können, werden für die weitere Diskussion der Fragmentierbarkeit und des Fragmentierverlaufs von nPS-OH/ZN vor allem die Aufnahmen im Reflexions- und Fluoreszenz-Modus betrachtet.

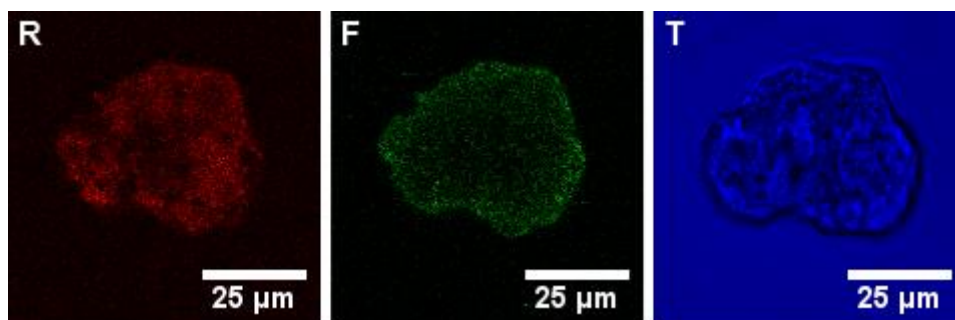


Abbildung 53: Optischer Partikelquerschnitt eines PE-Partikels (**nPS-OH11/ZN1**) nach 15 min Polymerisationszeit mittels LSCFM im Reflexions- (R), Fluoreszenz- (F) und Transmissions-Modus (T)

Prüfung der Fluoreszenz

Vor einer ausführlichen Untersuchung des Fragmentierhaltens stand zunächst die Prüfung, ob die mittels LSCFM detektierten Photonen im Fluoreszenz-Modus tatsächlich auf der Fluoreszenz von BODIPY-funktionalisierten PS-Nanopartikel beruhen und nicht stattdessen auf gestreutem Anregungslicht basieren. Für eine genauere Prüfung dieser These wurde das Emissionsspektrum in den intensitätsreichen Bereichen verschiedener LSCFM-Aufnahmen untersucht. Als Probe hierfür wurden Polyethylen-Partikel nach einer Polymerisationszeit von zweieinhalb Minuten verwendet, da hier die Träger-Fragmente am größten sein sollten und dadurch eine ausreichend hohe Fluoreszenz-Intensität erhalten werden konnte. In Abbildung 54 ist der Bereich für die aufgenommenen Emissionsspektren rot markiert.

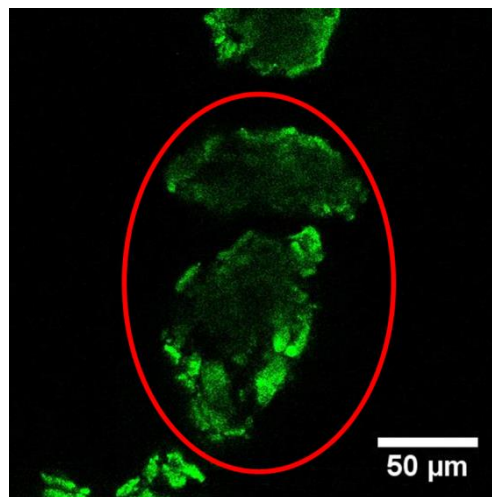


Abbildung 54: LSCFM-Aufnahme (Fluoreszenz-Modus) von Produktpartikeln einer **nPS-OH11/ZN1** basierten Ethylenpolymerisation nach 2,5 Minuten Polymerisationszeit

Durch den apparativen Aufbau des Konfokalmikroskops sowie dem nicht vollkommen punktförmigen angeregten bzw. detektierten Bereich der Probe, kann es im Experiment zu einer wellenlängenmäßigen Verbreiterung des detektierten Streulichtes kommen. Experimentelle Erfahrungen haben hierbei gezeigt, dass die Verbreiterung des detektierten Streulichtes mit steigender Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes zunimmt, das Maximum jedoch weiterhin bei der korrekten Wellenlänge des eingestrahlt Lasers liegt.

Sollte es sich bei den detektierten Photonen im Fluoreszenz-Modus um wellenlängenverschobenes Streulicht der Anregungs-Wellenlänge handeln, so wären Form (d. h. die Breite) und Lage (d. h. das Intensitätsmaximum) der Bande abhängig von der Anregungswellenlänge. Um dies zu prüfen, wurden die Emissionsspektren von Produktpartikeln einer **nPS-OH11/ZN1**-basierten Ethylenpolymerisation bei den zwei Anregungswellenlängen 488 nm und 514 nm aufgenommen und in Abbildung 55

vergleichend aufgetragen. Für einen optimalen Vergleich beider Spektren wurde die Intensität des bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm aufgenommenen Emissionsspektrums (rot) auf die Intensität des bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm aufgenommenen Emissionsspektrums (schwarz) normiert. Sowohl Form als auch Lage beider Spektren entsprechen dem in Kapitel 5.3 gezeigten Emissionsspektrum von nPS-OH-BODIPY. Im Fall einer Anregungswellenlänge von 488 nm weist das aufgenommene Emissionsspektrum ein Maximum bei ca. 520 nm auf und zeigt ein symmetrisches Abflachen zu beiden Seiten des Maximums. Da bei einer Anregung mit 514 nm der Verlauf des aufgenommenen Emissionsspektrums oberhalb von 530 nm weitgehend dem Verlauf des Emissionsspektrums bei 488 nm Anregung entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass beide Spektren im Wesentlichen auf Fluoreszenz basieren. Die Intensitätsunterschiede beider Spektren liegen in den unterschiedlichen Laser-Intensitäten sowie der generellen Abhängigkeit der Fluoreszenz-Intensität von der Anregungswellenlänge begründet.⁹⁵

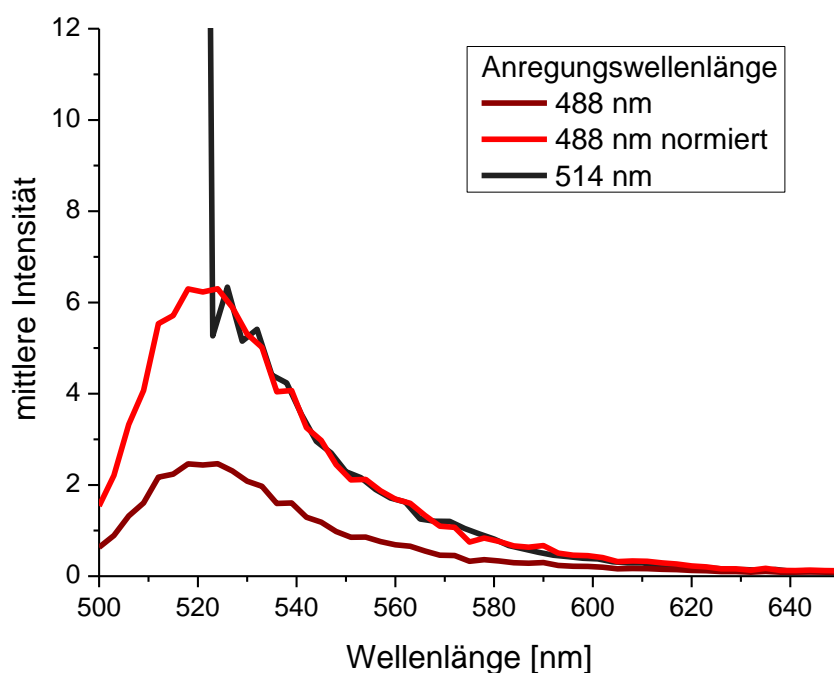


Abbildung 55: Emissionsspektren von Produktpartikeln einer **nPS-OH11/ZN1**-basierten Ethylenpolymerisation nach 2,5 Minuten Polymerisationszeit bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Im Fall der Verwendung von 514 nm als Anregungswellenlänge konnte zwar eine höhere Fluoreszenz-Intensität erhalten werden, jedoch ist im Bereich unterhalb von 520 nm ein Streulicht-Beitrag im Emissionsspektrum zu erkennen. Um Fehlinterpretationen aufgrund dieses Streulicht-Beitrags zu vermeiden, wurde (trotz einer geringeren Intensität im

Emissionsspektrum) für alle nachfolgenden Untersuchungen 488 nm als Anregungswellenlänge gewählt und der Detektionsbereich für den Fluoreszenz-Modus zwischen 500 nm und 600 nm eingestellt.

Verteilung der aktiven Zentren in den Sekundärpartikeln

Wie bereits in Kapitel 1.4 erläutert, ist in der heterogenen Olefinpolymerisation eine gleichmäßige und möglichst feine Verteilung der aktiven Zentren in den Katalysatorpartikeln von essentieller Bedeutung für eine feinkörnige Fragmentierung des Trägermaterials. In der konventionellen Herstellung von Magnesiumchlorid-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren werden, durch die gleichzeitige Reaktion und Vermahlung von TiCl_4 und MgCl_2 in einer Kugelmühle, aus einer Vielzahl kleiner Primärkristalle Sekundärpartikel gebildet, die eine feine Verteilung an aktiven Zentren aufweisen. In Anlehnung an dieses Verfahren sieht das Konzept dieser Arbeit vor, die aktiven Zentren direkt auf der Oberfläche der Polystyrol-Nanopartikeln zu bilden. Auf diese Weise soll eine gleichmäßige Verteilung der aktiven Zentren innerhalb des Sekundärpartikels erreicht werden. Hierfür ist es jedoch notwendig, dass die Polymerpartikel (Primärpartikel) über den ganzen Katalysator-Bildungsprozess fein dispergiert im Lösungsmittel (Toluol) vorliegen und erst am Ende des Prozesses aggregieren.

Auffällige Bereiche mit erhöhter Fluoreszenz-Intensität

Bei näherer Betrachtung der einzelnen LSCFM-Aufnahmen zeigt sich, dass die optischen Querschnitte der mit **nPS-OH11/ZN1** hergestellten Produktartikel ca. 5 bis 20 μm große Bereiche aufweisen, welche eine hohe Fluoreszenz-Intensität aufweisen (siehe Abbildung 56-F1 und F2). Der Vergleich zwischen der Fluoreszenz- und der Reflexions-Aufnahme derselben optischen Ebene des jeweiligen Partikels zeigt, dass die erhöhte Intensität nur im Fluoreszenz-Modus detektiert wird. Im Reflexions-Modus des Konfokal-Mikroskops wird Licht detektiert, welches an Grenzflächen zwischen Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindex gebrochen wird (in der untersuchten Probe: PS/PE, bzw. Polymer/Kavität). Da in den beschriebenen Bereichen keine erhöhte Reflexion gemessen wurde, lässt dies darauf schließen, dass hier keine entsprechenden Grenzflächen vorliegen. Dies führt zu der Vermutung, dass hier nur Fluoreszenz-markierte Polystyrol-Partikel vorliegen und kein Polyethylen gebildet wurde. Dies spricht für eine nicht vollständige Fragmentierung der Sekundärpartikel.

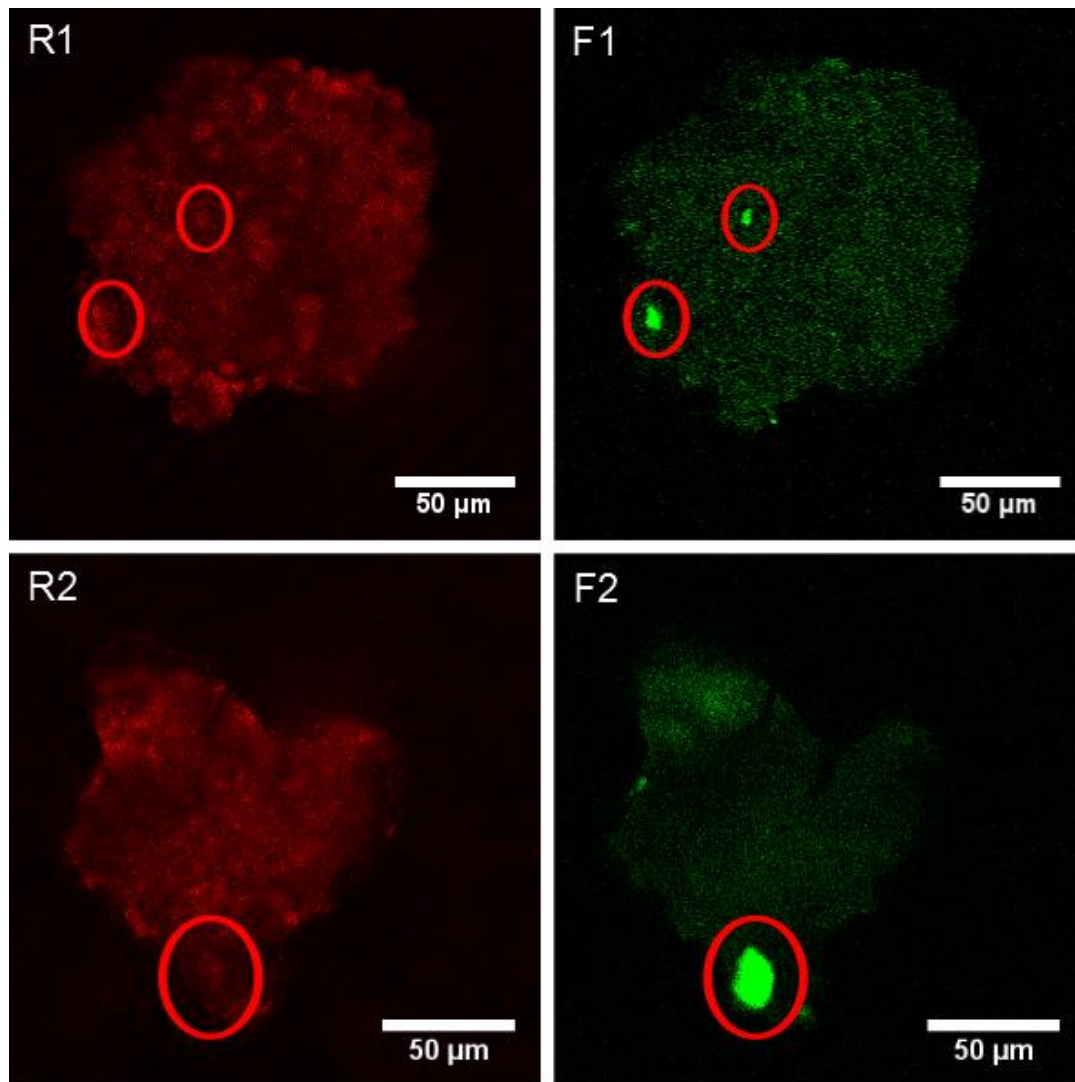


Abbildung 56: Vergleich der LSCFM-Aufnahmen im Reflexions- (R) und Fluoreszenz-Modus (F) der jeweils selben optischen Ebene zweier mittels **nPS-OH11/ZN1** hergestellter Produktpartikel

These der nicht vollständigen Aktivierung

Dirk Fischer (2003) und Corinna Naundorf (2006) haben in ihren Arbeiten zu Polymerbasierten Trägermaterialien für Metallocen- bzw. Post-Metallocen-Katalysatoren bereits gezeigt, dass eine Feinverteilung der Polystyrol-Primärpartikel (mittels Ultraschall) vor der Auftragung von Katalysatoren erforderlich ist, um eine gleichmäßige Katalysator-Verteilung und dadurch eine hohe katalytische Produktivität zu erzielen.^{115,116} Im Vergleich zu den Arbeiten von Fischer und Naundorf, die separat synthetisierte und bereits aktivierte Katalysatoren mittels nicht-kovalenter Wechselwirkungen auf den Polymernanopartikeln adsorbiert haben, ist im Fall von Ziegler-Natta-Katalysatoren eine kovalente Bindung der aktiven Zentren auf der Partikeloberfläche notwendig.

Die Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikel erfolgte in einem dreistufigen Prozess, bei dem die aktiven Zentren direkt auf der Oberfläche der Polystyrol-Nanopartikeln gebildet werden. Kommt es hierbei zu einer zu frühen Aggregation der Polystyrol-Nanopartikel (in Abbildung 57 grau dargestellt), würde dies zu einer unvollständigen Aktivierung der Titanspezies (in Abbildung 57 blau dargestellt) führen. Die, sich hieraus ergebende, inhomogene Verteilung von aktiven Zentren (in Abbildung 57 rot dargestellt) würde eine unvollständige Fragmentierung und niedrigere katalytische Produktivität zur Folge haben. Des Weiteren könnte eine ungleichmäßige Fragmentierung gegebenenfalls auch zu einem ungleichmäßigen Partikelwachstum und hierdurch zu unregelmäßigen Partikelformen führen. So ist in Abbildung 56-F2 zu erkennen, dass der Partikeldurchmesser im Bereich hoher Fluoreszenz-Intensität deutlich niedriger, ist als in den Bereichen, in denen die Fluoreszenz-Intensität durch das gebildet Polyethylen reduziert ist.

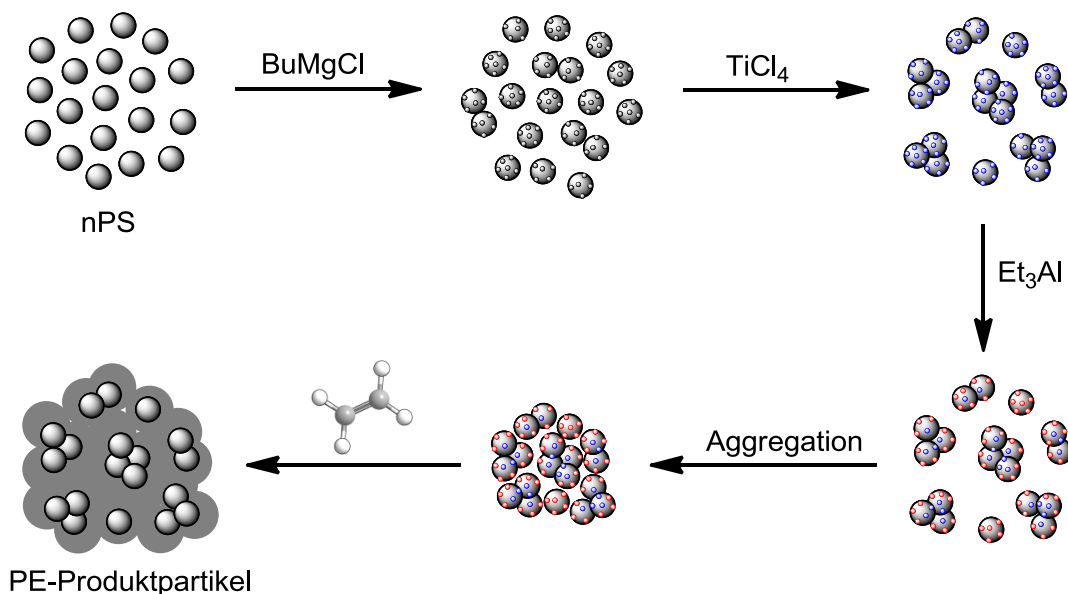


Abbildung 57: Schematische Darstellung einer zu frühen Aggregation der Polystyrol-Nanopartikel während des dreistufigen Katalysator-Bildungsprozesses und der sich möglicherweise hieraus ergebenden unvollständigen Fragmentierung von **nPS-OH11/ZN1**

Steigerung der katalytischen Produktivität

Um eine gleichmäßige Verteilung an aktiven Zentren im Trägermaterial zu erzielen, muss eine zu frühe Aggregation der Polystyrol-Nanopartikel während des dreistufigen Katalysator-Bildungsprozesses verhindert werden. Hierfür scheint eine zusätzliche Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen der Katalysatorherstellung geeignet. Um den Einfluss einer solchen Ultraschalleinwirkung auf die katalytische Produktivität sowie die Fragmentierung des Trägermaterials zu untersuchen, wurden zwei nPS-OH Proben (mit 0,7 und 1,0 mol% HMS in der Emulsionspolymerisation) betrachtet. Hiervon wurden jeweils zwei nPS-OH/ZN Katalysatorproben mit und ohne Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen hergestellt. Im direkten Vergleich zeigten die Katalysatorproben mit Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen (**nPS-OH5/ZN2** und **nPS-OH11/ZN2**) jeweils eine größere katalytische Produktivität. Auf diese Weise konnte die Produktivität auf bis zu 440 $\text{g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ (für 0,7 mol% HMS) bzw. 1900 $\text{g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ (für 1,0 mol% HMS) gesteigert werden (siehe Tabelle 9). Diese deutliche Steigerung der katalytischen Produktivität lässt darauf schließen, dass es durch den zusätzlichen Ultraschalleintrag zwischen den einzelnen Prozessschritten zu einer feineren Verteilung bzw. höheren Anzahl an aktiven Zentren in den Katalysator-Sekundärpartikeln gekommen ist. Demnach kann durch den zusätzlichen Ultraschalleintrag eine zu frühe Aggregation der Polystyrol-Nanopartikel verhindert, beziehungsweise deren Auswirkungen zumindest verringert werden.

Tabelle 9: Vergleich der katalytischen Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN mit und ohne Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen

Träger	HMS ^{a)} mol%	KAT	Ultraschall	Produktivität ^{b)}	Aktivität ^{c)}
				$\frac{\text{g}_{\text{PE}}}{\text{g}_{\text{KAT}} \cdot \text{h}}$	$\frac{\text{kg}_{\text{PE}}}{\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$
nPS-OH5	1,0	nPS-OH5/ZN1	nein	720	960
		nPS-OH5/ZN2	ja	1900	2500
nPS-OH11 ^{d)}	0,7	nPS-OH11/ZN1	nein	240	320
		nPS-OH11/ZN2	ja	440	580

^{a)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{b)} Slurry-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C.

^{c)} Zur Berechnung wurde die Gesamtmenge an Titan in der Katalysatorherstellung eingesetzt.

^{d)} Mit 0,05 mol% Styrol-BODIPY in der Emulsionspolymerisation.

LSCFM-Vergleich der Produktartikel von nPS-OH11/ZN mit ohne bzw. mit Ultraschalleintrag zwischen den einzelnen Prozessstufen

Um das Phänomen der nicht vollständig fragmentierten Sekundärpartikel, die im Produktartikel Bereiche mit höherer Fluoreszenzintensität erzeugen, näher zu beleuchten, wurden die jeweiligen Produktartikel von **nPS-OH11/ZN1** (ohne Ultraschalleintrag) und **nPS-OH11/ZN2** (mit Ultraschalleintrag) mittels LSCFM untersucht.

In Abbildung 58 sind die LSCFM-Aufnahmen im Fluoreszenz-Modus der jeweiligen PE-Partikel nach einer Polymerisationszeit von 15 Minuten gegenübergestellt. Hierbei weisen die Produktartikel von **nPS-OH11/ZN2** (mit Ultraschalleintrag) eine gleichmäßige und feine Verteilung von Fluoreszenzfarbstoff, und damit feine Verteilung von nPS-Partikeln, auf (siehe Abbildung 58-F4 bis F6). Die PE-Partikel von **nPS-OH11/ZN1** (ohne Ultraschalleintrag) zeigten hingegen Bereiche mit hoher Fluoreszenz (siehe Abbildung 58-F1 bis F3). Durch die Gegenüberstellung der LSCFM-Aufnahmen im Fluoreszenz- und Reflexions-Modus der jeweils selben optischen Ebene eines Produktartikels (siehe Abbildung 56) wurde bereits darauf geschlossen, dass im Fall von **nPS-OH11/ZN1** in den rot markierten Bereichen der Produktartikel nur Farbstoff-markierte Polystyrol-Nanopartikel vorliegen. Dies lässt darauf schließen, dass im Fall von **nPS-OH11/ZN2** durch die zusätzliche Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen der Katalysatorherstellung neben der Steigerung der katalytischen Produktivität zusätzlich eine feinere Fragmentierung des Trägermaterials erzielt werden konnte. Folglich sind keine Bereiche mit erhöhter Fluoreszenz-Intensität zu erkennen.

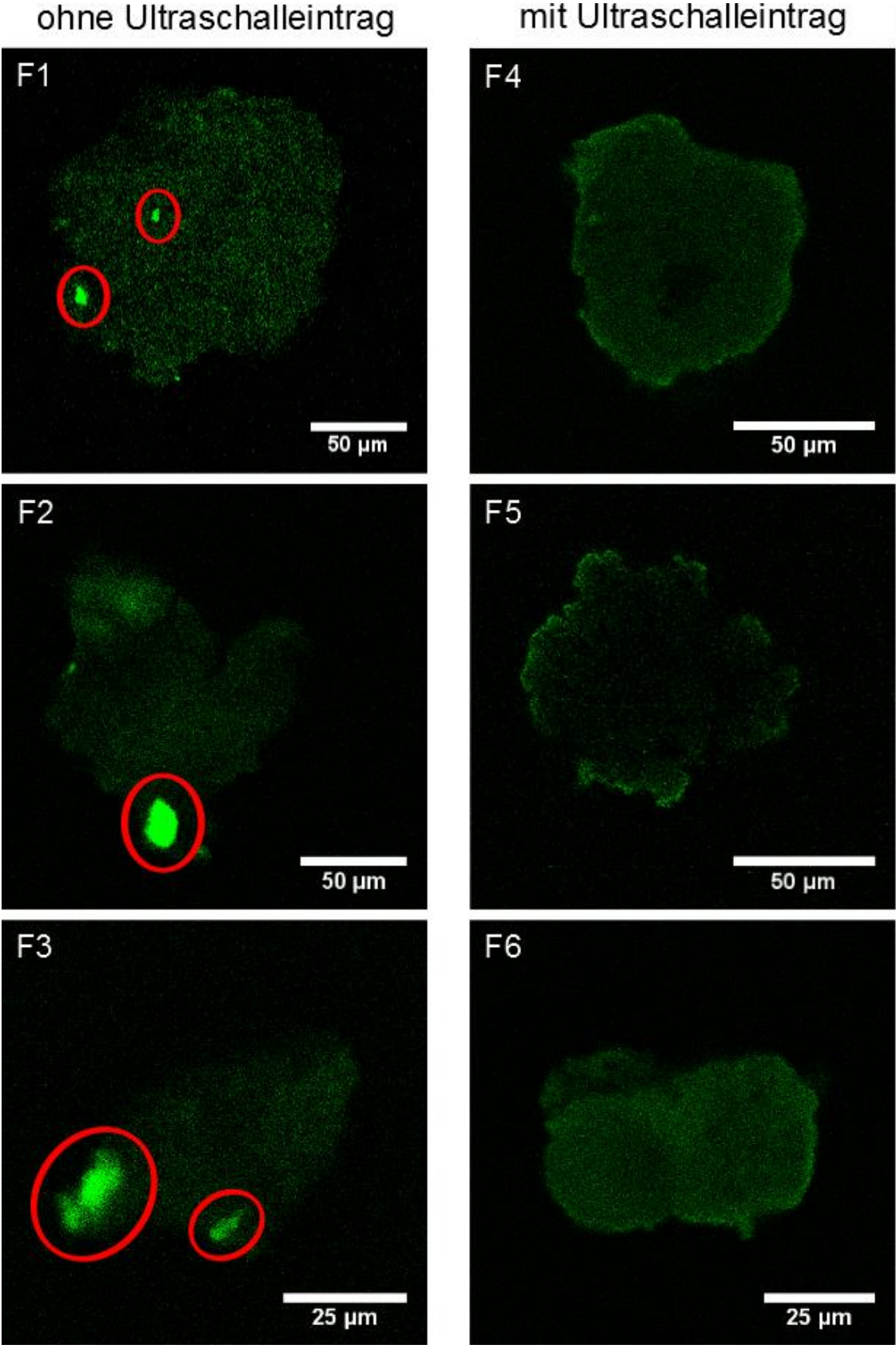


Abbildung 58: Vergleich der LSCFM-Aufnahmen im Fluoreszenz-Modus der jeweils mittels **nPS-OH11/ZN1** (F1-F3) und **nPS-OH11/ZN2** (F4-F6) hergestellten Produktartikel

Vollständige Fragmentierung anhand von 3D-Schnitt

Für eine detaillierte Charakterisierung der Trägerpartikel-Verteilung im erhaltenen Produktpartikel ist, neben der bisher behandelten Untersuchung der Fluoreszenzverteilung im optischen Querschnitt eines Produktpartikels, zusätzlich die dreidimensionale Verteilung an Polystyrol-Nanopartikeln im gesamten Produktpartikel von großem Interesse. Hierfür können mittels LSCFM optische Schnitte durch die erhaltenen Produktpartikel gelegt und auf diese Weise eine Reihe von LSCFM-Aufnahmen der einzelnen optischen Ebenen eines Partikels erhalten werden.

Für die Charakterisierung der dreidimensionalen Verteilung an Polystyrol-Nanopartikeln im mittels **nPS-OH11/ZN2** erhaltenen Produktpartikel wurden sechszehn optische Ebenen eines ca. 100 μm großen Polyethylen-Partikels (mit 15 min Polymerisationszeit) ausgewählt. In Abbildung 59 sind die einzelnen optischen Ebenen von außen hin zur Mitte des Produktpartikels von links oben nach rechts unten aufgereiht und mit den Zahlen 1 bis 16 nummeriert. Der Abstand zwischen den einzelnen optischen Ebenen beträgt 2 μm . Alle LSCFM-Aufnahmen weisen eine gleichmäßige Fluoreszenzintensität in den einzelnen Partikelebenen auf. Dies lässt auf eine feine Verteilung an Fluoreszenzfarbstoff bzw. Polystyrol-Nanopartikeln im gesamten Produktpartikel schließen. Dieses Ergebnis belegt, dass die für Ziegler-Natta-Katalysatoren erforderliche Fragmentierbarkeit durch die Verwendung von Sekundärpartikeln auf Basis Hydroxy-funktionalisierter Polystyrol-Nanopartikel erfüllt ist. Die geringfügig höhere Intensität am Partikelrand ist auf die deutlich geringeren Streuverluste in der Immersionsflüssigkeit im Vergleich zum Polymerpartikel zurück zu führen.

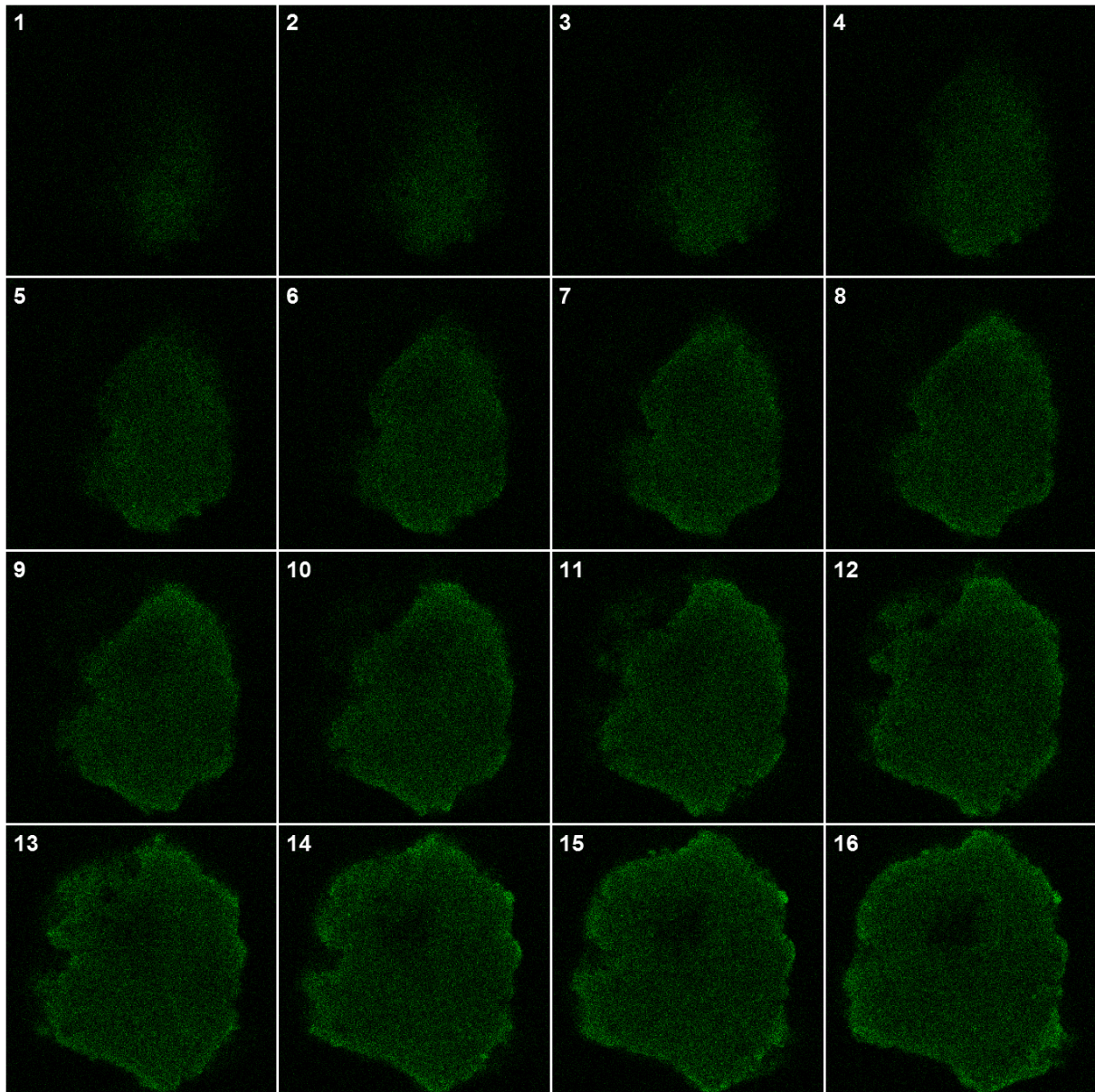


Abbildung 59: LSCFM-Aufnahmen (Fluoreszenz-Modus) der einzelnen optischen Ebenen von außen (1) bis zur Mitte (16) durch einen mittels **nPS-OH11/ZN2** erhaltenen Produktpartikel nach 15 min Polymerisationszeit (Bildbreite 100 μm)

Gleichmäßigere Verteilung der Titan-Zentren durch Ultraschalleinwirkung

Der in diesem Kapitel behandelte Vergleich zwischen nPS-OH/ZN Katalysatorproben ohne bzw. mit zusätzlichem Ultraschalleintrag zwischen den einzelnen Prozessstufen der Katalysatorherstellung bestätigt die These, dass die Polystyrol-Nanopartikel im Laufe des dreistufigen Katalysator-Herstellungprozesses zu einer zu frühen Aggregation neigen. Dies kann eine ungleichmäßige Verteilung der Titan-Zentren bzw. eine nicht vollständige Aktivierung dieser zur Folge haben. Jedoch konnte gezeigt werden, dass durch Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen eine solche Aggregation verhindert und so eine deutlich höhere katalytische Produktivität und vollständige Fragmentierung des Trägermaterials erhalten werden kann (siehe Abbildung 60).

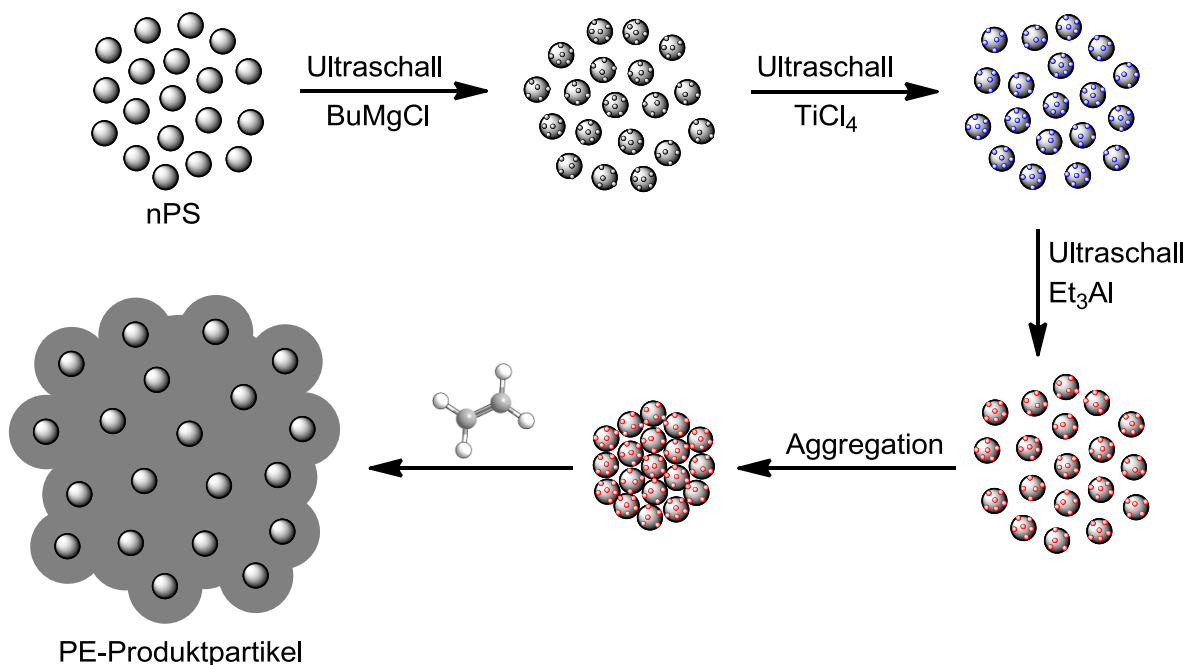


Abbildung 60: Schematische Darstellung der Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen der Katalysatorherstellung und der hierdurch erzielten vollständigen Fragmentierung von **nPS-OH11/ZN2**

6.5.2 Verlauf der Fragmentierung

Für die Kontrolle der Produktpartikelmorphologie in der heterogenen Olefinpolymerisation ist neben der, für nPS-OH/ZN bereits nachgewiesenen, vollständigen Fragmentierung und damit feinen Verteilung des Trägermaterials im Produktpartikel, auch der Verlauf dieser Fragmentierung von besonderer Bedeutung. Wie in Kapitel 1.4 erläutert, wird hierbei hauptsächlich zwischen einer Fragmentierung nach dem *layer-by-layer* Model sowie nach dem *multi-grain* Model unterschieden: Eine Fragmentierung nach dem *layer-by-layer* Model, in dem das Trägermaterial in einzelnen Schichten von außen nach innen fragmentiert, birgt die Nachteile einer nicht vollständigen Fragmentierung nach kurzen Polymerisationszeiten sowie einer möglichen Reduzierung der katalytischen Produktivität zu Beginn der Polymerisation aufgrund der Bildung einer dichten Polymerschicht, die als Diffusionsbarriere wirkt.⁶⁷ Dem gegenüber fragmentieren Katalysatorsysteme, deren Fragmentierung mit dem *multi-grain* Model beschrieben werden kann, von Beginn der Polymerisation an gleichmäßig in den inneren und äußeren Bereichen des Katalysatorpartikels.^{66,69} Welches der beiden Modelle im Fall von nPS-OH/ZN verwendet werden kann, soll nachfolgend untersucht werden.

Untersuchung des Fragmentierungsverlaufs mittels LSCFM

Für die Untersuchung des Fragmentierungsverlaufs von nPS-OH/ZN wurden eine Reihe von *slurry*-Ethylenpolymerisationen mit **nPS-OH11/ZN2** durchgeführt, die nach verschiedenen Polymerisationszeiten (2,5; 7,5 und 15 Minuten) gestoppt wurden. Anschließend wurde die Verteilung des Fluoreszenz-farbstoffs in den Produkt-Partikeln mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie untersucht. In Abbildung 61 sind die optischen Querschnitte eines Katalysatorpartikels vor der Polymerisation sowie von Produktpartikeln nach verschiedenen Polymerisationszeiten gegenübergestellt. Für die Polymerisationszeiten von 2,5 bis 15 Minuten wurden Partikel mit Durchmessern kleiner als 250 µm ausgewählt, um jeweils den gesamten Partikelquerschnitt abbilden zu können.

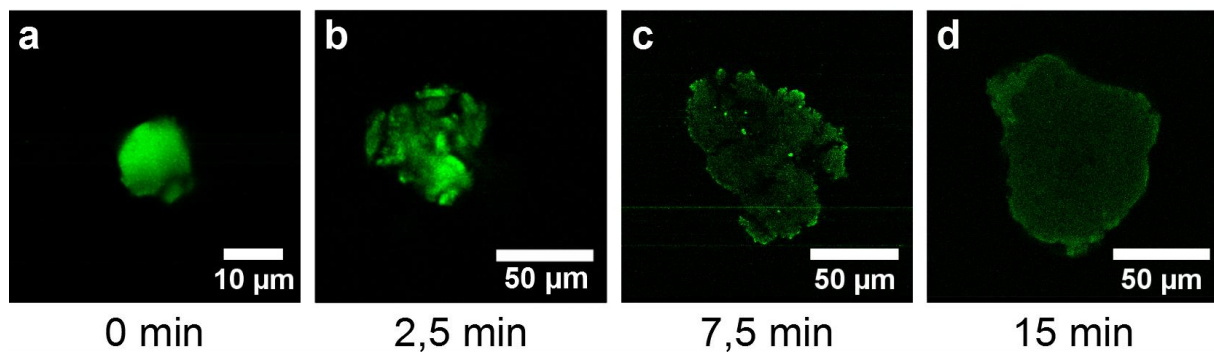


Abbildung 61: LSCFM-Aufnahmen (Fluoreszenz-Modus) der optischen Querschnitte eines Katalysatorpartikels **nPS-OH11/ZN2** vor der Polymerisation (a) sowie der erhaltenen Produktpartikel nach Polymerisationszeiten von 2,5 bis 15 Minuten (b-d)

Die Fluoreszenz-Aufnahme des Katalysatorpartikels vor der Polymerisation zeigt einen ca. 10 µm großen sphärischen Partikel mit einer zu erwartenden gleichmäßigen Verteilung an Fluoreszenzfarbstoff. In Abbildung 61-b ist der optische Fluoreszenz-Querschnitt eines Produktpartikels nach einer zweieinhalbsminütigen Ethylenpolymerisation gezeigt: Es sind mehrere unterschiedlich große Bereiche mit hoher Fluoreszenzintensität zu erkennen, welche in Bereiche mit geringerer bis hin zu nicht detektierbarer Fluoreszenz übergehen. Da Polyethylen im untersuchten Wellenlängenbereich nicht Fluoreszenz-aktiv ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Verringerung der Fluoreszenzintensität auf gebildetes Polyethylen zurückzuführen ist. Folglich beginnt die Fragmentierung von nPS-OH/ZN bereits bei kurzen Polymerisationszeiten unter 2,5 Minuten und dies nahezu gleichmäßig über den ganzen Partikelquerschnitt verteilt. Nach 7,5 Minuten Polymerisationszeit sind nur noch einzelne, vergleichsweise kleine Bereiche mit erhöhter Fluoreszenzintensität im optischen Fluoreszenz-Querschnitt der untersuchten Produktpartikel zu erkennen, während die Fluoreszenzintensität im restlichen Partikelvolumen schwächer und homogener geworden ist (siehe Abbildung 61-c). Dies lässt darauf schließen, dass mit fortschreitender Polymerisationszeit der steigende hydraulische Druck aufgrund des anwachsenden Polyethylens zu einer gleichmäßigen Fragmentierung des Trägermaterials führt. Nach einer Polymerisationszeit von 15 Minuten weist der optische Fluoreszenz-Querschnitt der untersuchten Produktpartikel eine gleichmäßige Fluoreszenzintensität auf (die geringfügig höhere Intensität am Partikelrand, ist auf die deutlich geringeren Streuverluste in der Immersionsflüssigkeit im Vergleich zum Polymerpartikel zurückzuführen). Die gleichmäßige Fluoreszenzintensität im Produktpartikel lässt auf eine homogene Verteilung an Fluoreszenzfarbstoff und damit gleichmäßige Verteilung an Polystyrol-Nanopartikeln im Produkt schließen. Dies deutet darauf hin, dass der Fragmentierungsprozess bereits nach einer Polymerisationszeit von 15 Minuten nahezu abgeschlossen ist.

Demnach zeigen nPS-OH/ZN eine feine und gleichmäßige Fragmentierung bereits nach vergleichsweise kurzen Polymerisationszeiten unter 15 Minuten. Des Weiteren ist das Fragmentierungsverhalten vergleichbar dem von MgCl_2 -basierenden Ziegler-Natta-Katalysatoren.^{64,66} In beiden Fällen kann der Verlauf der Fragmentierung mit dem *multi-grain* Model beschrieben werden (siehe Abbildung 62).

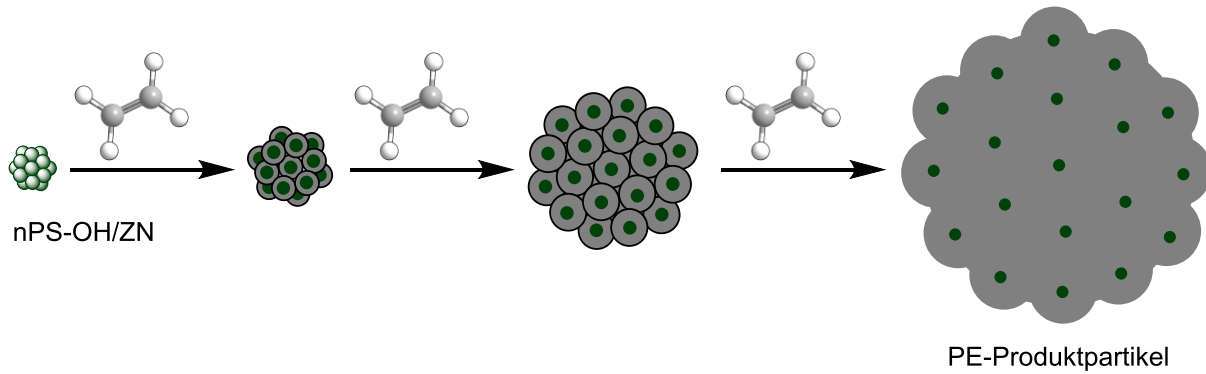


Abbildung 62: Schematische Darstellung der Fragmentierung von nPS-OH/ZN nach dem *multi-grain* Model

6.6 Einflussfaktoren auf die *slurry*-Ethylenpolymerisation

Unabhängig vom verwendeten Katalysatorsystem ist in der *slurry*-Ethylenpolymerisation eine Reihe von Reaktionsparametern bekannt, die sowohl die katalytische Produktivität des Katalysatorsystems und damit die Produktausbeute als auch die Produktmorphologie beeinflussen können (siehe Abbildung 63).^{11,55} Ziel dieses Kapitels ist es, ausgewählte Einflussfaktoren (wie Polymerisationsmedium, Polymerisationstemperatur, Wahl des Aluminiumalkyls als Aktivator bzw. *scavenger* sowie die Polymerisations- und Lagerstabilität der Katalysatorproben) auf die Ethylenpolymerisation näher zu untersuchen.

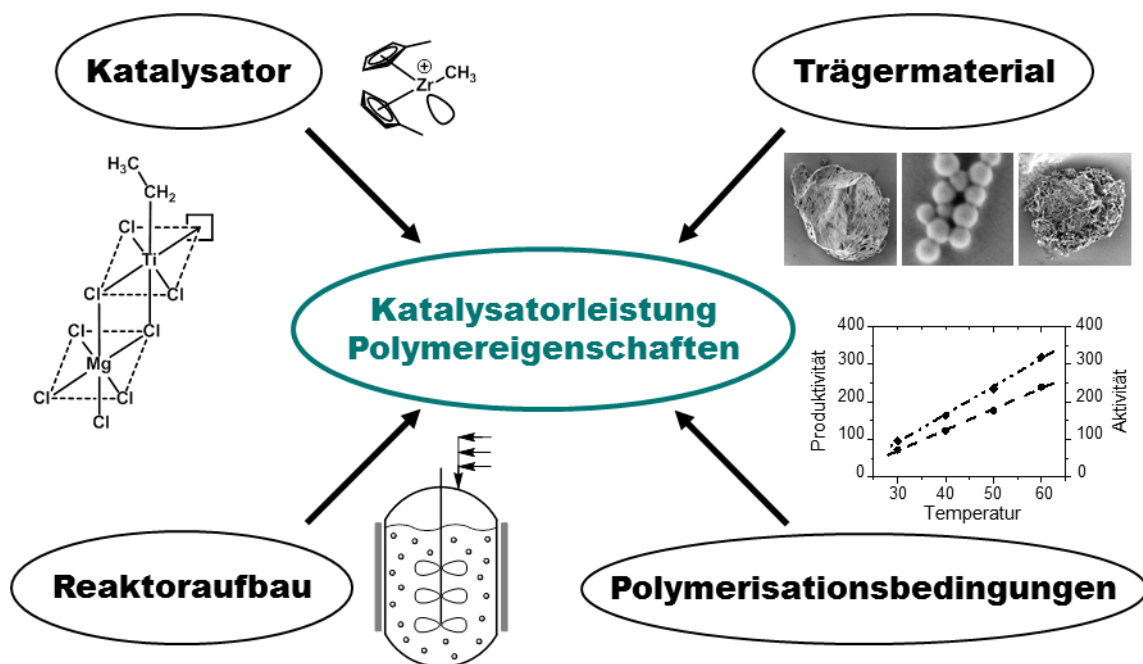


Abbildung 63: Einflussfaktoren auf die Katalysatorleistung und die Produkteigenschaften

6.6.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie

Die Produktmorphologie (d. h. Partikelgröße, deren Form und Größenverteilung, sowie die sich daraus ergebende Schüttdichte) spielt in der Verarbeitung von Polyolefinen eine entscheidende Rolle.²⁰ Bei Produkten mit sehr kleinen Partikelgrößen führt deren starke elektrostatische Aufladung zu einer erschwerten Verarbeitbarkeit, da das staubartige Pulver an Oberflächen haften bleibt, beziehungsweise bei Umfüllarbeiten (z. B. aus Transportsäcken in den Trichter eines Extruders) verstärkt in die Raumluft getragen wird. Dem gegenüber weisen zu große und unförmige Partikel meist eine niedrige Schüttdichte auf, was zu erhöhten Transport- und Lagerkosten führt.²⁶ Je nach Verarbeitungsform werden daher rieselfähige Produkte aus möglichst sphärischen Partikeln mit Partikeldurchmessern zwischen 500 und 1000 μm verlangt, die Schüttdichten von 300 g/L und höher aufweisen.¹¹⁷ Unter Verwendung klassischer MgCl_2 -basierter Ziegler-Natta-Katalysatoren werden für die erhaltenen Polymer-Pulver Schüttdichten zwischen 170 und 360 g/L (vereinzelt auch bis zu 450 g/L) berichtet.^{82,87,88} Für Metallocen-Katalysatoren auf anorganischer bzw. organischer Trägermaterialien sind Schüttdichten zwischen 300 und 400 g/L üblich.^{53,69} Der Vergleich mit Ziegler-Natta-Katalysatoren auf organischen Trägermaterialien ist aufgrund einer geringen Datenmenge nur eingeschränkt möglich, jedoch werden im Fall einer vermahlenden Suspension von linearem Poly(ethylen-*co*-acrylsäure) als Trägermaterial für TiCl_4 Schüttdichten des erhaltenen Polymer-Pulvers zwischen 310 und 330 g/L genannt.⁷⁷

In der Herstellung der Polymernanopartikel-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren zeigte sich Toluol als geeignetes Lösungsmittel und dessen Verwendung als Medium für die *slurry*-Ethylenpolymerisation war daher zunächst naheliegend. Erste Polymerisationsversuche mittels nPS-OH/ZN in Toluol produzierten jedoch auffällig unförmige Produktpartikel, die vergleichsweise niedrige Schüttdichten von unter 100 g/L aufwiesen (siehe Abbildung 64). Dies könnte darin begründet sein, dass Toluol (als Polymerisationsmedium) eine zu starke Quellwirkung auf die teilvernetzten Polystyrol-Partikel aufweist. Hierdurch könnte es zu einer zu frühen Fragmentierung der Katalysatorpartikel (Sekundärpartikel) gekommen sein. Dieser Verlust der Morphologie-Kontrolle würde aufgrund des Replikationseffektes zu unförmigen, popcornartigen Partikelstrukturen führen.

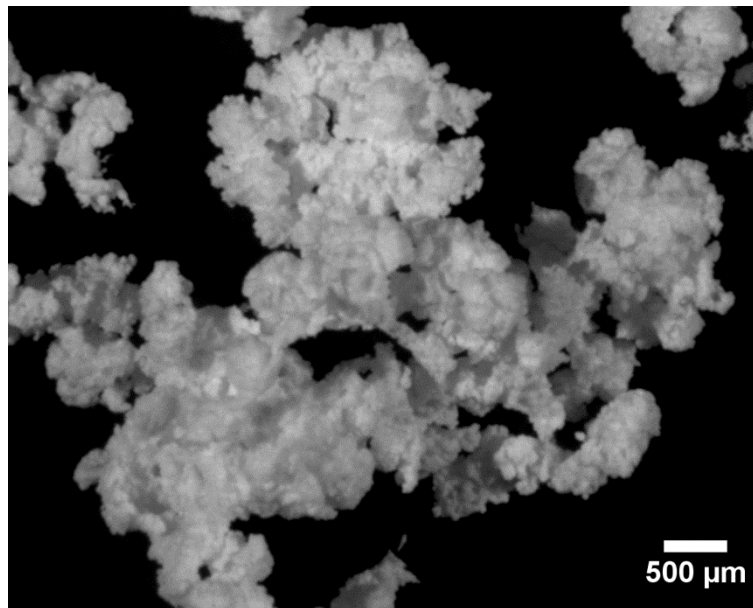


Abbildung 64: Optische Mikroskopie-Aufnahme der mittels nPS-OH/ZN in Toluol erhaltenen Produktpartikel

Um den Einfluss des Polymerisationsmediums auf die mittels nPS-OH/ZN erhaltene Morphologie der Produktpartikel zu untersuchen, wurden analog zueinander Polymerisationen mit Toluol bzw. *n*-Hexan als Polymerisationsmedium durchgeführt. In diesem Zusammenhang wird erwartet, dass *n*-Hexan eine deutlich geringere Quellwirkung auf die teilvernetzten Polystyrol-Partikel aufweist.

Es zeigte sich jedoch, dass sich nPS-OH/ZN-Proben deutlich schlechter in *n*-Hexan redispergieren lassen und sich aufgrund von zu schneller Sedimentation nicht in den Reaktor überführen ließen. Die Ursache hierfür könnte in der niedrigeren Polarität von *n*-Hexan und der damit verbundenen (für die *slurry*-Ethylenpolymerisation gewünschten) schwächeren Wechselwirkung mit den Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Partikeln begründet sein. Diese Problemstellung konnte umgangen werden, indem die Katalysatorproben zunächst in Toluol redispergiert und anschließend in den mit *n*-Hexan gefüllten Reaktor injiziert wurden. Der so vorliegende Gehalt an Toluol im Polymerisationsmedium sollte mit 4 vol% vernachlässigbar sein.

Im direkten Vergleich der mittels **nPS-OH3/ZN2** erzeugten Produktpartikel ist klar zu erkennen, dass im Fall von Toluol als Polymerisationsmedium deutlich größere, unförmige Partikel mit Abmessungen zwischen 1 und 3 mm entstanden (Abbildung 65-a). Im Gegensatz hierzu, wurden im Fall von *n*-Hexan als Polymerisationsmedium kompakte und nahezu sphärische Partikel mit Partikeldurchmessern von ca. 500 µm erhalten (Abbildung 65-b). Des Weiteren fiel auf, dass die Produktpartikel aus der Polymerisation in Toluol bereits bei recht

schwacher Krafteinwirkung dazu tendieren, auseinander zu brechen. Demgegenüber erwiesen sich die Produktpartikel aus der Polymerisation in *n*-Hexan als vergleichsweise formstabil, was eine bessere Verarbeitbarkeit und Umfüllbarkeit nahelegt.

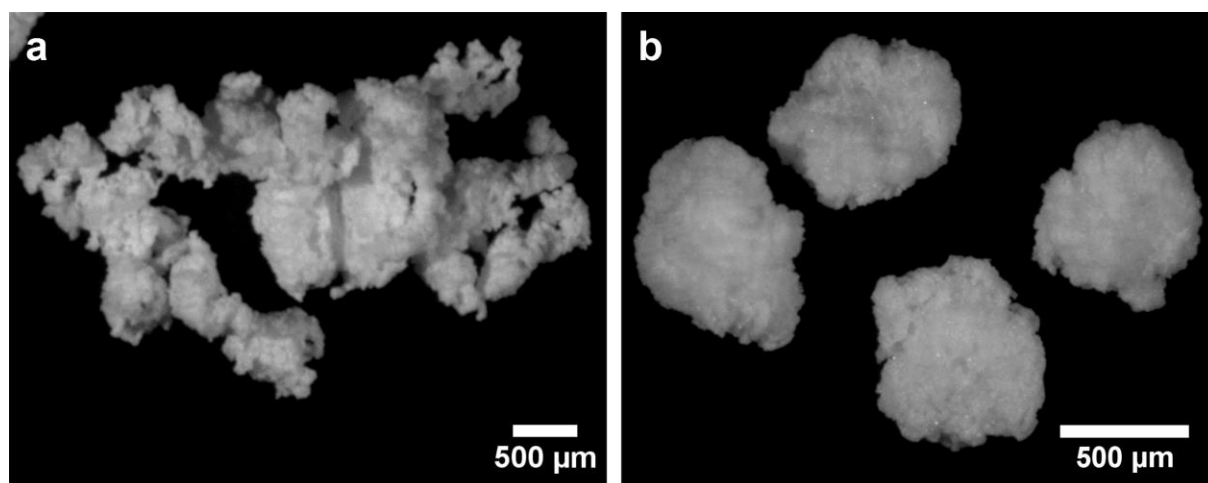


Abbildung 65: Optische Mikroskopie-Aufnahmen der mittels **nPS-OH3/ZN2** erhaltenen Produktpartikel unter Verwendung von Toluol (a) bzw. *n*-Hexan (b) als Polymerisationsmedium

In Tabelle 10 sind die Schüttdichten der mittels **nPS-OH3/ZN2** und **MgCl₂/ZN2** erzeugten Produkte von *slurry*-Ethylenpolymerisationen in Toluol bzw. *n*-Hexan gegenübergestellt. Hierbei zeigt sich im Fall von **nPS-OH3/ZN2** ein deutlicher Einfluss des Polymerisationsmediums auf die erzielte Schüttdichte, welcher in Fall von **MgCl₂/ZN2** nicht beobachtet werden kann.

Tabelle 10: Einfluss des Polymerisationsmediums auf die Schüttdichte des Produktes

KAT	HMS ^{b)} mol%	Lösungsmittel	Schüttdichte g/mL
nPS-OH3/ZN2	0,73	Toluol	0,08
			0,07
		<i>n</i>-Hexan	0,30
			0,29
MgCl₂/ZN2	---	Toluol	0,13
			0,14
		<i>n</i>-Hexan	0,14
			0,14

^{a)} *Slurry*-Ethylenpolymerisation in 100 mL Toluol bzw. *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C für 60 min.

^{b)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

Wie bereits die Ergebnisse aus den Vorversuchen vermuten ließen, wiesen die Produkte der nPS-OH/ZN-basierten Polymerisationen in Toluol nur geringe Schüttdichten von ca. 80 g/L auf. Bei der Verwendung von *n*-Hexan als Polymerisationsmedium wurden unter ansonsten gleichbleibenden Parametern Schüttdichten in etwa dreifacher Höhe (>300 g/L) erreicht. Dem gegenüber zeigte die Magnesiumchlorid-basierte Katalysatorprobe (**MgCl₂/ZN2**) keine Beeinflussung durch das Polymerisationsmedium. So wurden sowohl unter Verwendung von Toluol als auch *n*-Hexan als Polymerisationsmedium Schüttdichten von ca. 140 g/L erzielt.

Zusätzlich konnte für nPS-OH/ZN gezeigt werden, dass auch durch längere Polymerisationszeiten bzw. höheren Ethylen Druck höhere Schüttdichten in beiden Lösungsmitteln erzielt werden können. So wies das mittels **nPS-OH11/ZN2** erzeugte Produkt aus einer dreistündigen *slurry*-Ethylenpolymerisation in *n*-Hexan bei 3 bar Ethylen Druck eine Schüttdichte von ca. 380 g/L auf. Mit diesen hohen Schüttdichten steht das neu entwickelte Trägermaterial/Katalysator-System nPS-OH/ZN den etablierten Systemen in nichts nach.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Variation der Polymerisationstemperatur, des Aluminiumalkyls, bzw. des Gehalts an Hydroxy-Gruppen im Polymernanopartikel keinen Einfluss auf die Produktmorphologie hat. Diese Ergebnisse stützen die These, dass die schlechtere Produktmorphologie im Fall von Toluol als Polymerisationsmedium im unterschiedlich starken Einfluss des Lösungsmittels auf die Polystyrol-Primärpartikel begründet liegt.

6.6.2 Einfluss der Polymerisationstemperatur

Für MgCl_2 -basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren ist allgemein bekannt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit sowie hierüber die katalytische Produktivität und Aktivität abhängig von der Polymerisationstemperatur sind.^{118,119} In ersten Voruntersuchungen mit nPS-OH/ZN konnte bereits gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur einen positiven Einfluss auf die katalytische Produktivität hat und die Katalysatorproben bis Temperaturen über $60\text{ }^\circ\text{C}$ stabil und katalytisch aktiv waren. In diesem Kapitel geht es nun darum, den Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die katalytische Produktivität von nPS-OH/ZN genauer zu betrachten.

In Abbildung 66 sind die katalytische Produktivität und Aktivität von **nPS-OH11/ZN1** gegen die Polymerisationstemperatur aufgetragen. Im untersuchten Temperaturbereich von 30 bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der katalytischen Produktivität und Aktivität von der Polymerisationstemperatur. Die lineare Regression mit einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von jeweils $0,99$ beschreibt einen Anstieg der katalytischen Produktivität von $5,54\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ pro $1\text{ }^\circ\text{C}$ und einen Anstieg der Aktivität von $7,4\text{ kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ pro $1\text{ }^\circ\text{C}$.

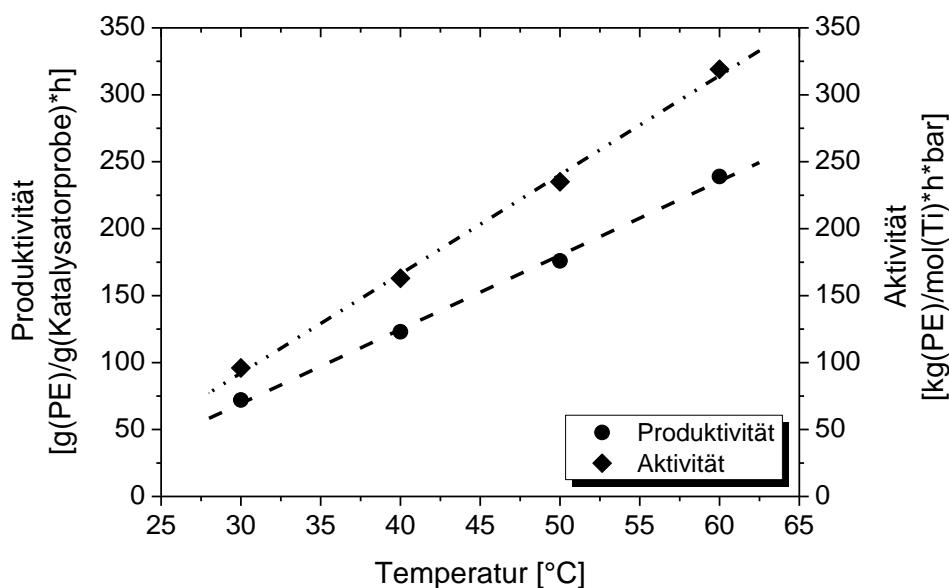


Abbildung 66: Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN

Diese lineare Abhängigkeit der katalytischen Produktivität und Aktivität von der Polymerisationstemperatur ist auffällig und bedingt eine nähere Betrachtung der Polymerisationskinetik. Das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation an heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren kann wie folgt vereinfacht beschrieben werden:^{120,121}

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [c^*] \cdot [M]$$

Hierbei steht v_p für die Polymerisationsgeschwindigkeit, k_p für die Geschwindigkeitskonstante, $[c^*]$ für die Konzentration an aktiven Zentren sowie $[M]$ für die Konzentration an Monomer. Nach Arrhenius, wenn auch streng genommen nur für eine Elementarreaktion, besteht folgende Abhängigkeit von der Temperatur:^{120,121}

$$k_p = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

Hierbei steht k_0 für den präexponentiellen Faktor, E_A für die Aktivierungsenergie sowie R für die universelle Gaskonstante. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist folglich exponentiell abhängig von der Polymerisationstemperatur. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Konzentration an aktiven Zentren konstant ist, sollte demnach, bei gleichbleibender Konzentration an Monomer, die Polymerisationsgeschwindigkeit, sowie hierüber die katalytische Produktivität und Aktivität, mit steigender Temperatur einen exponentiellen Verlauf aufweisen. Dem positiven Einfluss der steigenden Temperatur auf die Polymerisationsgeschwindigkeit steht jedoch die gleichzeitig sinkende Löslichkeit von Ethylen in *n*-Hexan entgegen, welche wiederum über $[M]$ einen negativen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ausübt.⁵²

Ein weiterer Punkt ist die poröse Struktur heterogener Trägermaterial/Katalysator-Systeme. Diese macht es erforderlich, dass das Monomer, auf dem Weg zu den aktiven Zentren im Inneren des Katalysatorpartikels, zunächst durch dessen Poren diffundieren muss.⁸⁹ Solange die Transportgeschwindigkeit des Monomers höher als die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation ist, handelt es sich um einen reaktionsbestimmten Prozess. Da stets ausreichend Monomer zur Verfügung steht, entspricht die effektive Polymerisationsgeschwindigkeit der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeit. Wächst mit steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit über die Transportgeschwindigkeit des Monomers an, ist die Geschwindigkeit des Prozesses diffusionsbestimmt.^{63,90} Da nicht ausreichend Monomer zur Verfügung steht, ist die effektive Polymerisationsgeschwindigkeit niedriger als die theoretische Reaktionsgeschwindigkeit. Hierdurch würde es mit steigender Temperatur zu einem Abflachen des experimentell bestimmten Arrhenius-Graphen kommen (siehe Abbildung 67).⁹⁰

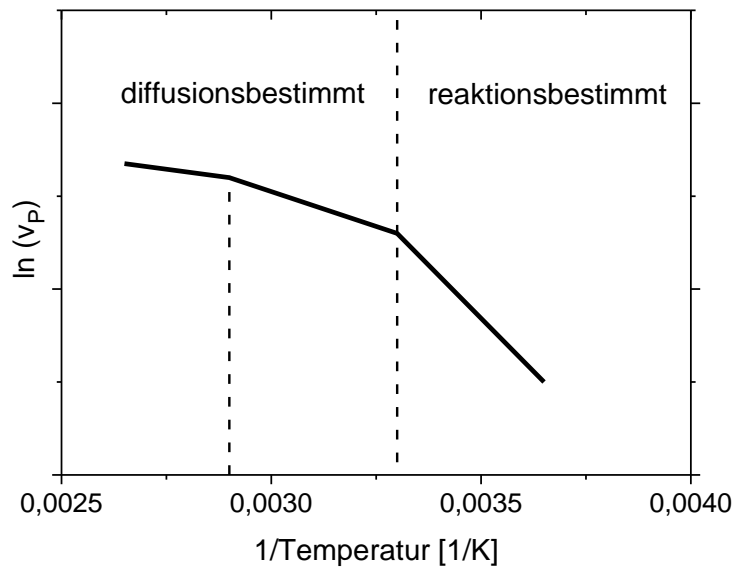


Abbildung 67: Beispieldarstellung eines Arrhenius-Graphen mit drei Bereichen unterschiedlicher Steigung

Um die Möglichkeit eines diffusionsbestimmten Prozesses im Fall von nPS-OH/ZN zu untersuchen, musste zunächst die mit steigender Temperatur sinkende Löslichkeit des Monomers im Polymerisationsmedium bestimmt werden, um anschließend deren Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit in der graphischen Darstellung zu berücksichtigen. Hierfür wurde mittels Volumenflusszähler die jeweilige Ethylen-Konzentration im mit 100 mL *n*-Hexan gefüllten Reaktor in einem Temperaturbereich zwischen 20 °C und 60 °C bestimmt (siehe Abbildung 68).

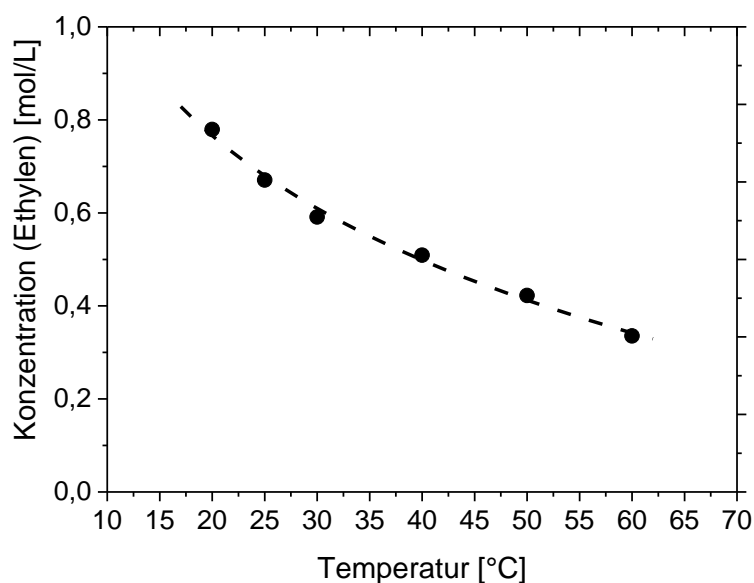


Abbildung 68: Im Reaktor vorliegende Konzentration an Ethylen in Abhängigkeit von der Temperatur

Über den Quotienten aus Polymerisationsgeschwindigkeit und der Konzentration an Ethylen im Polymerisationsmedium wird die normierte Polymerisationsgeschwindigkeit ($v_{P,normiert}$) erhalten. Wird diese gegen die Temperatur aufgetragen, so können von der sinkenden Löslichkeit des Monomers unabhängige Effekte beleuchtet werden. Die so erhaltene normierte Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt nun mit steigender Polymerisationstemperatur den zu erwartenden exponentiellen Kurvenverlauf (siehe Abbildung 69).

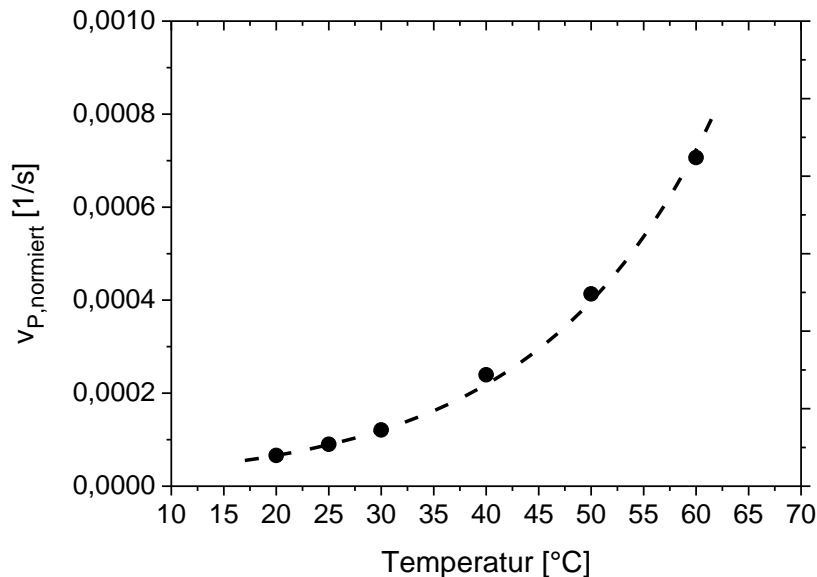


Abbildung 69: Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die normierte Polymerisationsgeschwindigkeit von nPS-OH/ZN

Für die Identifizierung eines diffusionsbestimmten Prozesses im Fall von nPS-OH/ZN, ist in Abbildung 70 der natürliche Logarithmus der, auf die Ethylenkonzentration im Reaktor normierten, Polymerisationsgeschwindigkeit gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Alle Messpunkte des Arrhenius-Graphen liegen auf einer Regressionsgeraden, welche ein Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,99 aufweist. Die Steigung der Geraden entspricht nach Arrhenius dem negativen Quotienten aus Aktivierungsenergie und universeller Gaskonstante. Hieraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von ca. 49 kJ/mol·K beziehungsweise ca. 12 kcal/mol·K. Dieser Wert liegt im für Ziegler-Natta-Katalysatoren erwarteten Bereich.^{90,122} Da mit steigender Temperatur keine Veränderung der Geradensteigung zu erkennen ist, kann im untersuchten Temperaturbereich auf einen reaktionsbestimmten Prozess geschlossen werden.

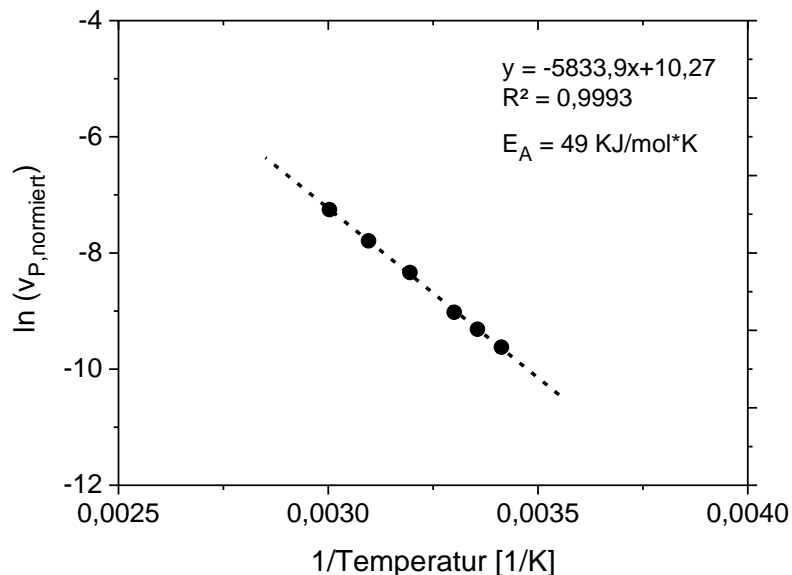


Abbildung 70: Arrhenius-Graph der normierten Polymerisationsgeschwindigkeit von nPS-OH/ZN

Die Erkenntnis, dass im Fall von nPS-OH/ZN der Polymerisationsprozess bis zu einer Temperatur von mindestens 60 °C reaktionsbestimmt ist, unterstreicht deren großes Potential in der Olefinpolymerisation. Auf diese Weise werden alle aktiven Zentren gleichmäßig mit Monomer versorgt. Dies ermöglicht ein gleichmäßiges Polymerwachstum über den gesamten Partikelquerschnitt und eine hohe Produktivität. Abschließend ist in Abbildung 71 die normierte katalytische Produktivität und Aktivität gegen die Temperatur aufgetragen.

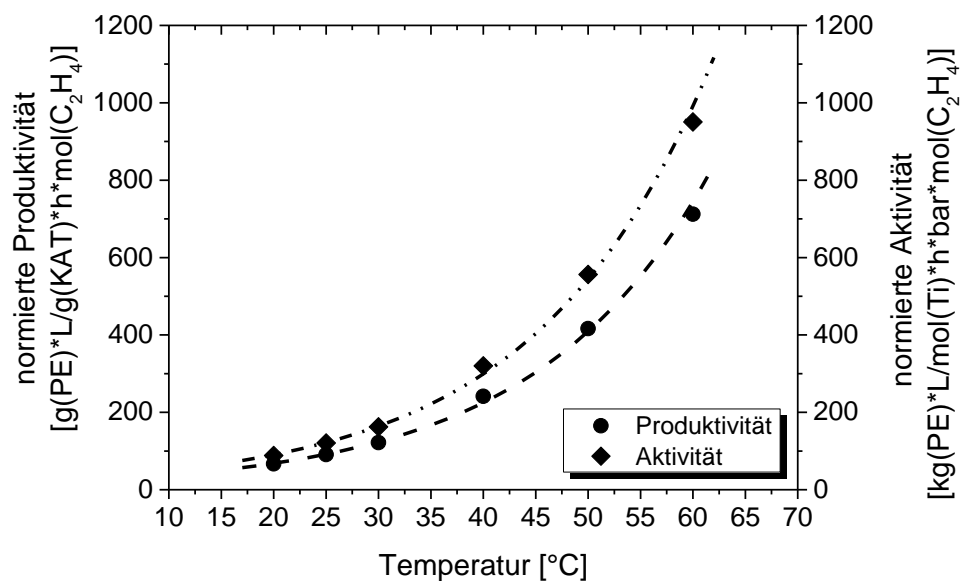


Abbildung 71: Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die normierte katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN

6.6.3 Einfluss des Aluminiumalkyls

Im Fall von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von Titan als Katalysatorzentrum erfolgt deren Aktivierung über die Alkylierung des Titanatoms. Meist werden hierfür Aluminiumalkyl-Verbindungen eingesetzt, wobei Triethylaluminium das traditionell am häufigsten verwendete Aluminiumalkyl ist.¹²³ Hierbei kann die Wahl des Aluminiumalkyls als Aktivierungsreagenz (in manchen Fällen auch Co-Katalysator genannt) sowie dessen Konzentration, unabhängig des verwendeten Trägermaterials (anorganisch bzw. organisch), einen großen Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften des Katalysatorsystems haben.^{58,74,124-126} Gleichzeitig werden in der Olefinpolymerisation Aluminiumalkyl-Verbindungen zusätzlich als *scavenger*, zum Abfangen von Katalysatorgiften im Polymerisationsmedium, eingesetzt. In diesem Kapitel sollen nun beide Einsatzbereiche näher untersucht werden.

Einfluss verschiedener Aluminiumalkyl-Verbindungen als Aktivierungsreagenz

Um den Einfluss der Aluminiumalkyl-Verbindung als Aktivierungsreagenz auf die Polymerisationseigenschaften von nPS-OH/ZN zu untersuchen, wurden verschiedene Polymerisationen durchgeführt, in denen jeweils die Aluminiumalkyl-Verbindung variiert, alle weiteren Parameter jedoch konstant gehalten wurden. Ausgehend von **nPS-OH5** wurden unter Verwendung unterschiedlicher Aluminiumalkyl-Verbindungen [Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEA), Triisobutylaluminium (TIBA) und Trioctylaluminium (TOA)] vier Katalysatorproben hergestellt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass stets dieselbe Stoffmenge an Aktivierungsreagenz (10 mmol auf 200 mg nPS-OH) verwendet wurde. Um Nebeneinflüsse zu verringern, wurde das jeweilige Aluminiumalkyl ebenfalls als *scavenger* in den *slurry*-Ethylenpolymerisationen (1 mmol auf 100 mL Polymerisationsmedium) eingesetzt.

In Abbildung 72 sind die katalytische Produktivität und Aktivität der jeweiligen Katalysatorproben gegen das verwendete Aluminiumalkyl aufgetragen. In dieser Gegenüberstellung zeigen beide Untersuchungsgrößen einen steigenden Trend von Trimethylaluminium (mit 400 g_{PE}/g_{KAT}·h; 500 kg_{PE}/mol_{Ti}·h·bar) über Triisobutylaluminium (mit 800 g_{PE}/g_{KAT}·h; 1100 kg_{PE}/mol_{Ti}·h·bar) und Triethylaluminium (mit 1800 g_{PE}/g_{KAT}·h; 2400 kg_{PE}/mol_{Ti}·h·bar) zu Trioctylaluminium (mit 2600 g_{PE}/g_{KAT}·h; 3500 kg_{PE}/mol_{Ti}·h·bar).

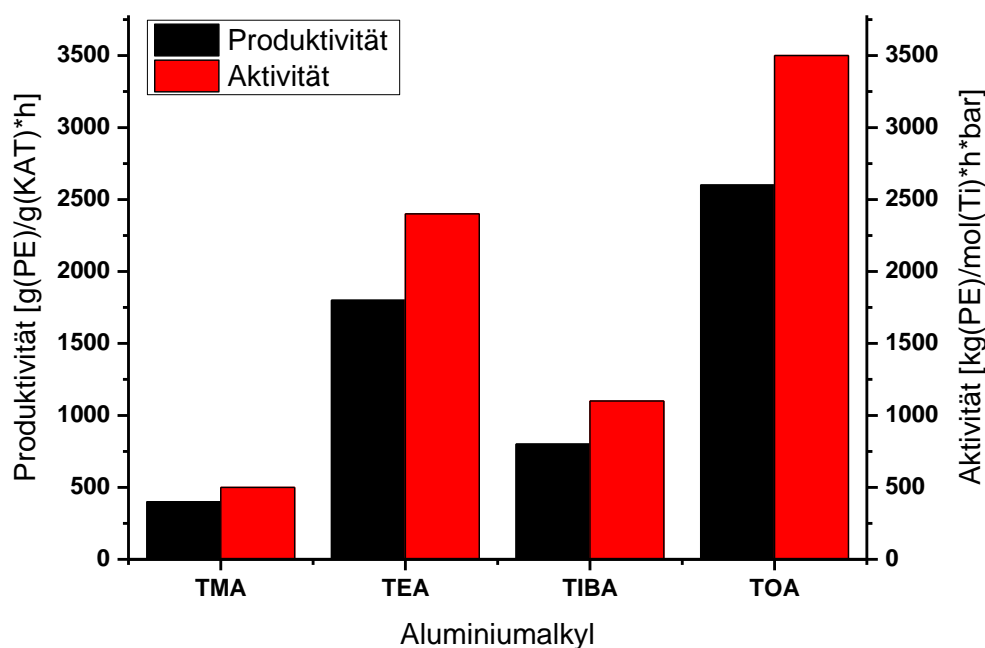


Abbildung 72: Einfluss des Aluminiumalkyls auf die katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN

Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Literatur^{124,126} zu Ziegler-Natta-Katalysatoren auf anorganischen Trägermaterialien. Hier wird berichtet, dass die katalytische Aktivität mit Verlängerung der Alkylkette im Aluminiumalkyl ansteigt.¹²⁴ Des Weiteren für ist für TEA und TOA aus der Literatur bekannt, dass die, bei zu hohen Konzentrationen auftretende, Dimerisierung des Aluminiumalkyls eine Reduzierung der katalytischen Aktivität traditioneller Ziegler-Natta Katalysatoren zur Folge hat.¹²⁶ Aus diesem Grund wurde von einer weiteren Optimierung der katalytischen Aktivität von nPS-OH/ZN durch erhöhte Konzentration des jeweiligen Aluminiumalkyls in der Katalysatorherstellung abgesehen.

Im Fall von TOA war die während der Polymerisation entstehende thermische Energie so hoch, dass es zu einem stetigen Temperaturanstieg im Reaktor kam und die Reaktionsbedingungen nicht konstant gehalten werden konnte. Hingegen zeigte die TEA-basierte Katalysatorprobe eine ausgewogene Mischung aus vergleichsweise hoher katalytischer Produktivität und stabilen Polymerisationsbedingungen. Folglich ist im gewählten Konzentrationsbereich TEA das am besten geeignete der vier untersuchten Aluminiumalkyl-Verbindungen für die Aktivierung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis Hydroxy-funktionalisierter Polystyrol-Nanopartikel.

Einfluss von Triisobutylaluminium als *scavenger*

In den in Kapitel 6.2 bis 6.5 beschriebenen *slurry*-Ethylenpolymerisationen wurde Triethylaluminium als Aktivierungsreagenz und Triisobutylaluminium als *scavenger* verwendet. Grund für die Wahl von TIBA als *scavenger* war die jeweilige Reaktivität der Aluminiumalkyl-Verbindungen mit polaren Lösungsmitteln und das hierauf basierende Gefahrenpotential beim Quenchen der Polymerisationsreaktion bzw. Neutralisieren der Reaktionslösungen. So nimmt die Reaktivität der Aluminiumalkyl-Verbindungen mit polaren Lösungsmitteln von TMA über TEA und TIBA zu TOA ab. Zusätzlich kommt es bei TIBA auf Grund der sterischen Hinderung zu keiner Dimerisierung des Aluminiumalkyls, was eine Reduzierung der katalytischen Aktivität zur Folge hätte.¹²⁶

Da TIBA neben seiner Katalysatorgift-abfangenden Wirkung als *scavenger* zusätzlich als Aktivierungsreagenz wirken kann, ist dessen Einfluss auf die katalytische Produktivität von nPS-OH/ZN zu untersuchen. Hierfür wurde, unter Verwendung von **nPS-OH3/ZN1**, eine Reihe von *slurry*-Ethylenpolymerisationen mit steigender Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium zwischen 0,025 und 0,30 mmol/L durchgeführt. Die Katalysatorherstellung und -aktivierung erfolgte wie in Kapitel 6.1 beschrieben. Da alle Ethylenpolymerisationen auf derselben Katalysatorprobe basierten, können Konzentrations-effekte bezüglich des TEA als Hauptaktivierungsreagenz vernachlässigt werden. Wie aus Abbildung 73 hervorgeht, wuchs die katalytische Produktivität von **nPS-OH3/ZN1** zunächst mit steigender Konzentration an TIBA und erreichte bei ca. 0,1 mmol/L ein Plateau von ca. 250 g_{PE}/g_{KAT}·h. Dieser Anstieg der katalytischen Produktivität im Bereich von niedrigen Konzentrationen kann auf zwei Ursachen beruhen: So wäre eine zusätzliche Aktivierung von Titanzentren durch die steigende Konzentration an Aluminiumalkyl-Verbindungen, aber auch eine Katalysatorgift-abfangende Wirkung als *scavenger* möglich. Eine klare Differenzierung kann an dieser Stelle nicht getroffen werden. Um reproduzierbare Ergebnisse für nPS-OH/ZN zu erhalten, sollte daher die Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium außerhalb des ansteigenden Bereichs und damit oberhalb von 0,1 mmol/L gewählt werden.

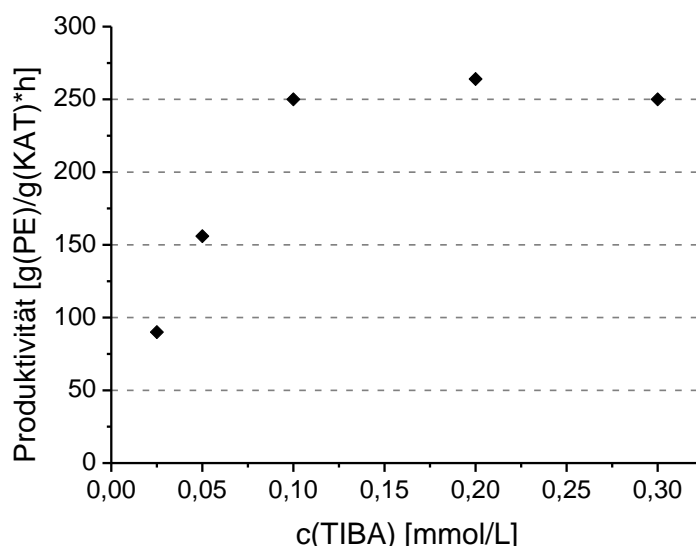


Abbildung 73: Einfluss der Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium auf die katalytische Produktivität von **nPS-OH3/ZN1**

Durch die Forschungsgruppe um Minoru Terano ist bekannt, dass für Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von linearen Olefincopolymeren sowohl die Wahl des Aluminiumalkyls als auch dessen Konzentration einen teilweise großen Einfluss auf die Eigenschaften des entstehenden Polymers haben kann.^{74,75} Daher soll nun die Wirkung einer ansteigenden Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium auf die Eigenschaften des mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylens untersucht werden. In Tabelle 11 sind die Schmelzpunkte (T_m) sowie zahlengemittelten Molekulargewichte ($M_{n,PS}$) und die jeweilige Dispersität (\mathcal{D}) der mittels **nPS-OH3/ZN1** erhaltenen Polymerproben in Abhängigkeit der Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium zwischen 0,025 und 0,30 mmol/L ausgeführt.

Tabelle 11: Schmelzpunkte und Molekulargewichte der über nPS-OH/ZN erhaltenen Polymer-Proben in Bezug zur Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium^{a)}

Träger	DVB ^{b)} mol%	HMS ^{b)} mol%	KAT	c_{TIBA} $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$M_{n,PS}$ ^{c)} $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	\mathcal{D} ^{c)}	T_m ^{d)} °C
nPS-OH3	9,0	0,73	nPS-OH3/ZN1	0,025	253	3,4	139,0
				0,05	260	3,1	137,7
				0,1	292	4,0	137,8
				0,2	183	4,5	139,1
				0,3	313	6,3	136,5

^{a)} Slurry-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C für 60 min.

^{b)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{c)} Mittels GPC gegen PS-Standard bestimmt.

^{d)} Mittels DSC bestimmt.

Die in Tabelle 11 gezeigten Ergebnisse weisen nur eine geringe Schwankung hinsichtlich der gemessenen thermischen Eigenschaften auf, so wiesen alle in dieser Versuchsreihe erhaltenen Produkte charakteristische Schmelzpunkte für HDPE zwischen 136,5 und 139,1 °C auf. Das Molekulargewicht ($M_{n,PS}$) der einzelnen Polyethylen-Proben lag mit Werten zwischen 183 und 313 kg/mol in einem vergleichsweise engen Fenster. Hinsichtlich der Dispersität (\mathcal{D}) der einzelnen Polyethylen-Proben fällt auf, dass diese bei niedriger Konzentration unter 0,1 mmol/L TIBA im Polymerisationsmedium leicht zwischen 3 und 4 schwankt, jedoch bei Konzentrationen über 0,1 mmol/L auf bis zu 6,3 (für 0,3 mmol/L) ansteigt. Folglich übt die Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium signifikanten Einfluss auf die Kettenlänge sowie deren Verteilung aus. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen der Forschungsgruppe um Minoru Terano für Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von linearem Olefincopolymeren.^{74,75} Um derartige Nebeneinflüsse durch den *scavenger* zu minimieren, aber gleichzeitig eine ausreichend hohe katalytische Produktivität zu erhalten, wurde für die nachfolgenden *slurry*-Ethylenpolymerisationen die Konzentration an TIBA auf 0,1 mmol/L festgesetzt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Fall von nPS-OH/ZN den Aluminiumalkyl-Verbindungen eine doppelte Rolle zukommt. Sie dienen zum einen als Aktivierungsreagenz und zum anderen als *scavenger*, um Katalysatorgifte im Polymerisationsmedium abzufangen. In diesem Kapitel wurde der Einfluss von verschiedenen Aluminiumalkyl-Verbindungen näher untersucht. Für den Einsatz als Aktivierungsreagenz zeigte Triethylaluminium das ausgewogenste Eigenschaftsprofil. So konnte eine vergleichsweise hohe katalytische Produktivität bei gleichzeitig stabilen Polymerisationsbedingungen erzielt werden. Als *scavenger* weist hingegen Triisobutylaluminium zwei Vorteile gegenüber den anderen Aluminiumalkyl-Verbindungen auf. Diese sind das geringere Gefahrenpotential beim Neutralisieren der Reaktionslösungen sowie die niedrigere Wahrscheinlichkeit einer Dimerisierung, welche eine Reduzierung der katalytischen Aktivität zur Folge hätte. Es konnte gezeigt werden, dass ab einer Konzentration von 0,1 mmol/L TIBA im Polymerisationsmedium eine reproduzierbare katalytische Produktivität erhalten werden konnte. Oberhalb dieser Konzentration stieg jedoch die Dispersität des mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylens deutlich an. Folglich wurde für die nachfolgenden *slurry*-Ethylenpolymerisationen die Konzentration an TIBA auf 0,1 mmol/L festgesetzt.

6.6.4 Stabilität der Katalysatorproben

Für eine gute Reproduzierbarkeit der Polymerisationsergebnisse ist die Stabilität des Katalysatorsystems von großer Bedeutung. Im Nachfolgenden wird zwischen der Polymerisationsstabilität und der Lagerstabilität von Katalysatorproben unterschieden. Hierbei stellt die Polymerisationsstabilität ein Maß für die Konstanz der katalytischen Produktivität über die Polymerisationsdauer dar. Die Lagerstabilität wiederum beschreibt die Abhängigkeit der katalytischen Produktivität von der Zeitspanne zwischen Katalysatorherstellung und Polymerisation.

Polymerisationsstabilität

Katalysatorsysteme mit niedriger bis mittlerer katalytischer Produktivität weisen meist ein geringeres Risiko für ein „Durchgehen“ des Reaktors auf. Für diese Systeme ist jedoch eine hohe Polymerisationsstabilität, mit einem möglichst linearen Verhältnis von Produktausbeute zur Polymerisationsdauer, erforderlich. Dies ermöglicht, dass über die Wahl längerer Polymerisationszeiten eine ausreichend große Menge an Produkt in Bezug auf das zurückbleibende Träger- beziehungsweise Katalysatormaterial erhalten wird.

Um die Entwicklung der katalytischen Produktivität über die Polymerisationsdauer zu untersuchen, wurde die Katalysatorprobe **nPS-OH11/ZN2** eingesetzt, und die katalytische Produktivität nach einer Polymerisationszeit von 2,5; 7,5; 15; 60 und 180 Minuten bestimmt. Demnach wies **nPS-OH11/ZN2** über eine Polymerisationsdauer von bis zu drei Stunden eine nahezu gleichbleibende katalytische Produktivität von ca. $400 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ auf (siehe Abbildung 74).

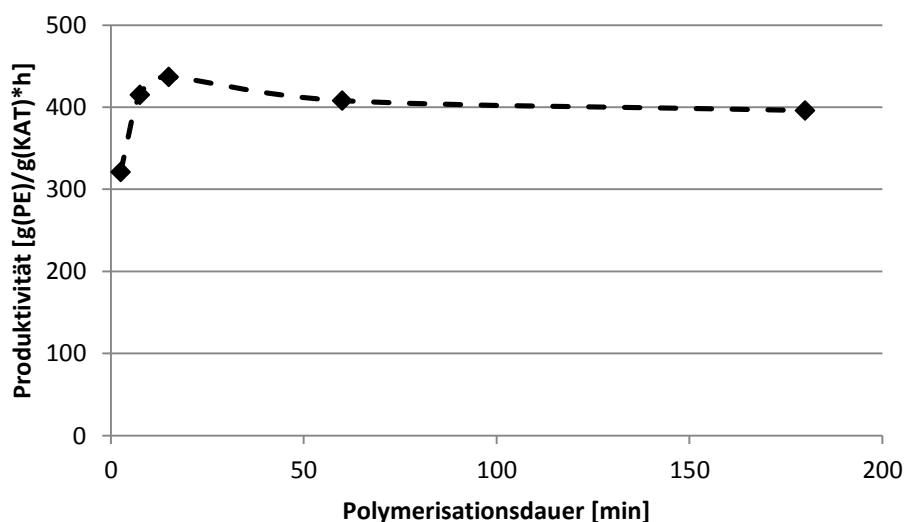


Abbildung 74: Abhängigkeit der katalytischen Produktivität von der Polymerisationsdauer

Bei kurzen Polymerisationszeiten unter 15 Minuten ist ein Anstieg der katalytischen Produktivität mit längerer Polymerisationsdauer zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass vor diesem Zeitpunkt die Katalysatorpartikel noch nicht vollständig fragmentiert sind und hierdurch noch nicht alle aktiven Zentren zugänglich sind. Dies deckt sich mit den in Kapitel 6.5 beobachteten Fragmentierungsverhalten von nPS-OH/ZN, wonach die Katalysator-Sekundärpartikel von Beginn der Polymerisation gleichmäßig nach dem *multi-grain* Model fragmentieren und nach einer Polymerisationszeit von 15 Minuten fein fragmentiert vorliegen. Bei Polymerisationszeiten über 15 Minuten ist nur eine geringe Senkung der katalytischen Produktivität mit längerer Polymerisationsdauer zu erkennen, die vermutlich auf der Deaktivierung einzelner katalytischer Zentren beruht. Nach einer Polymerisationsdauer von drei Stunden war die katalytische Produktivität mit $400 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ lediglich auf 90 % des Höchstwertes von $440 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ nach 15 Minuten Polymerisationsdauer gesunken. Die über den Untersuchungszeitraum nur geringfügig sinkende katalytische Produktivität lässt darauf schließen, dass die Polymerisationsstabilität von nPS-OH/ZN deutlich länger ist als die hier nachgewiesenen 180 Minuten. Im Vergleich hierzu ist für Metallocen-Katalysatoren auf organischen Trägermaterialien ein Abfall der katalytischen Produktivität um bis zu 50 % in den ersten 60 Minuten Polymerisationszeit bekannt.^{127,128}

Durch die annähernd gleichbleibende katalytische Produktivität des nPS-OH/ZN Trägermaterial/Katalysator-Systems über den gesamten Bereich der untersuchten Polymerisationszeit, ergibt sich ein nahezu lineares Verhältnis von Produktausbeute zur Polymerisationsdauer (siehe Abbildung 75). Dies ermöglicht eine einfache und gleichzeitig genaue Kalkulation der erwartenden Produktmenge. Demnach werden für **nPS-OH11/ZN2** auch nach längeren Polymerisationszeiten pro Minute ca. $6,6 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}$ erzeugt.

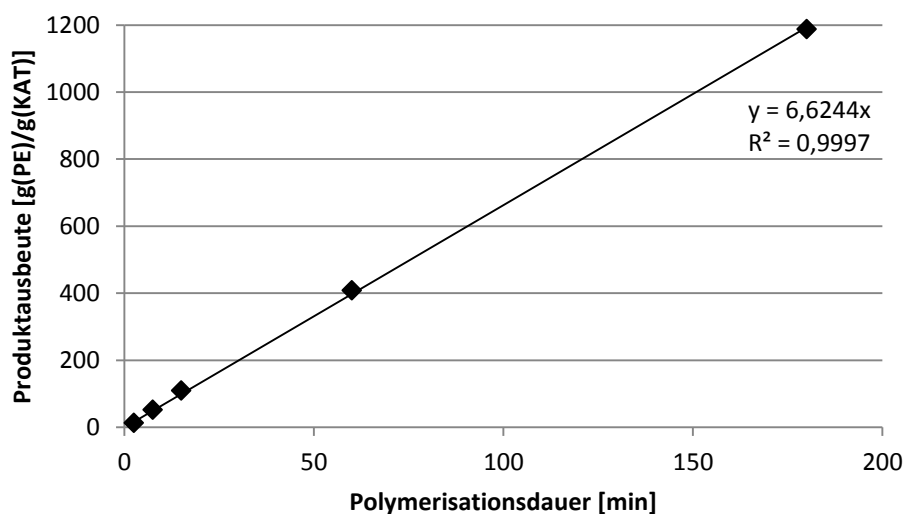


Abbildung 75: Abhängigkeit der Produktausbeute von der Polymerisationsdauer

Lagerstabilität

Eine möglichst hohe Lagerstabilität eines Katalysatorsystems ist notwendig, um die Katalysatorherstellung separat und in großen Ansätzen durchzuführen und für die jeweiligen Polymerisationen nur einen Teil der zuvor hergestellten Katalysatormenge verwenden zu können. Hierdurch kann der Zeitaufwand für die Katalysatorherstellung deutlich reduziert werden. Gleichzeitig wird die Vergleichbarkeit einzelner Polymerisationen durch die Verwendung derselben Katalysatorprobe verbessert.

Für die Untersuchung der Lagerstabilität von nPS-OH/ZN wurden zwei Katalysatorproben (**nPS-OH11/ZN2** und **nPS-OH5/ZN2**) mit 0,7 bzw. 1,0 mol% HMS in der Trägerpartikelsynthese verwendet und unter Stickstoffatmosphäre und bei Raumtemperatur in einem Untersuchungsbereich von bis zu 20 Wochen gelagert. Wie aus Tabelle 12 hervorgeht, scheint es zwar eine geringfügige aber erkennbare Herabsenkung der katalytischen Produktivität innerhalb der ersten drei Tagen zu geben, jedoch blieb die Produktivität in den folgenden zwei bis vier Wochen näherungsweise konstant. Die Katalysatorprobe **nPS-OH5/ZN2** zeigte über den gesamten Untersuchungszeitraum von 20 Wochen eine nur geringe Verringerung der katalytischen Produktivität, die weniger als 10 % des Ausgangswertes entspricht. Dies bedeutet, dass nPS-OH/ZN im untersuchten Zeitfenster einer vernachlässigbaren Alterung unterliegen und somit auch nach größeren Zeitabständen vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können.

Tabelle 12: Katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN in Abhängigkeit Lagerzeit

Träger	HMS ^{a)} mol%	KAT	Lagerzeit	Produktivität ^{b)}	Aktivität ^{c)}
				$\frac{\text{g}_{\text{PE}}}{\text{g}_{\text{KAT}} \cdot \text{h}}$	$\frac{\text{kg}_{\text{PE}}}{\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$
nPS-OH11	0,7	nPS-OH11/ZN2	1 d	440	580
			3 d	400	530
			1 Wo.	400	530
			2 Wo.	400	540
			1 d	1920	2560
nPS-OH5	1,0	nPS-OH5/ZN2	3 d	1860	2470
			4 Wo.	1850	2450
			12 Wo.	1730	2310
			15 Wo.	1780	2370
			20 Wo.	1760	2350

^{a)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{b)} Slurry-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C für 60 min.

^{c)} Zur Berechnung wurde die Gesamtmenge an Titan in der Katalysatorherstellung eingesetzt.

6.7 Einfluss der Polymersegment-Mobilität im Trägermaterial auf die Eigenschaften des erzeugten Polyethylens

Die mechanischen Eigenschaften eines Polymers werden neben anderen Parametern stark von dessen Molekulargewicht sowie der Molekulargewichtsverteilung bestimmt.¹²⁹ Da im Fall von Polyethylen die Molekülstruktur maßgebend vom jeweiligen Katalysatorsystem und den Reaktionsparametern abhängt, ist hier die nähere Betrachtung von Molekulargewicht und Dispersität von besonderem Interesse.^{27,74,125,130,131} In den vorangegangenen Untersuchungen zur nPS-OH/ZN-basierten Ethylenpolymerisation fiel die für Ziegler-Natta-Katalysatoren untypisch niedrige Dispersität (\bar{M}_w/\bar{M}_n) des erhaltenen Polyethylens auf. Im Kontrast zu traditionellen auf $MgCl_2$ -basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren, die meist Polyethylen mit einer Dispersität zwischen 8 und 20 erzeugen,^{35,36} wies das über nPS-OH/ZN erhaltene Polyethylen eine Dispersität zwischen 2,9 und 5,7 auf.

In Kapitel 6.2 wurde bereits die Hypothese aufgestellt, dass im Fall von Polymer-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren die höhere Flexibilität der Polymersegmente, im Vergleich zur starren, ungleichmäßigen Kristalloberfläche von Magnesiumchlorid-Trägermaterialien, eine größere Einheitlichkeit der aktiven Zentren erlauben könnte und hierdurch eine geringere Produktdispersität erhalten wird. Hierauf aufbauend ist zu untersuchen, inwiefern Änderungen in der Mobilität der einzelnen Polymersegmente (durch Steigerung des Vernetzungsgrades im Polymerpartikel) Einfluss auf die Einheitlichkeit der aktiven Zentren und hierüber auf die Dispersität des Produktes nehmen. In Abbildung 76 ist der mögliche Einfluss eines höheren Vernetzungsgrades im Trägerpartikel (blau) auf die Dispersität des erzeugten Polyethylens (grau) schematisch dargestellt.

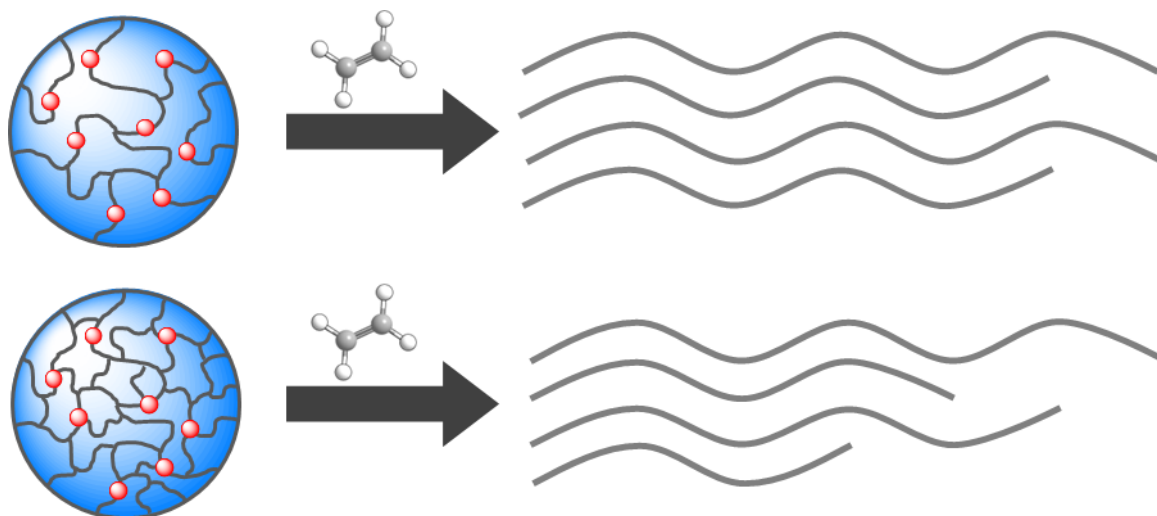


Abbildung 76: Einfluss des Vernetzungsgrades Polymer-basierter Trägerpartikel auf die Produkt Dispersität

6.7.1 Einfluss des DVB-Gehalts im Trägermaterial auf die Dispersität des erzeugten Polyethylens

Um den Einfluss der Flexibilität der Polymersegmente im Trägermaterial auf die Eigenschaften des mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylens zu untersuchen, wurden vier Hydroxy-funktionalisierte Polymernanopartikel-Proben (**nPS-OH4** bis **nPS-OH7**) mit ansteigendem Vernetzungsgrad (5,0 bis 20,0 mol% DVB in der Emulsionspolymerisation) eingesetzt. Hierbei sollte die Flexibilität der Polymersegmente mit ansteigendem Vernetzungsgrad sinken. Um mögliche Nebeneffekte aufgrund eines schwankenden Gehalts an Hydroxy-Gruppen zu verringern, wurde in allen vier Emulsionspolymerisationen 1,0 mol% HMS eingesetzt. In Kapitel 6.6.3 wurde bereits gezeigt, dass der Gehalt an Aluminiumalkyl-Verbindungen einen großen Einfluss auf die Dispersität des entstehenden Polyethylens haben kann. Um Fehlinterpretationen vorzubeugen, wurden für jede Trägerpartikel-Probe separat zwei Katalysatorproben (A und B) als Doppelbestimmung unter gleichen Bedingungen hergestellt und der Gehalt an Aluminiumalkyl-Verbindungen für alle Polymerisationen gleich gewählt.

Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, wiesen alle hergestellten nPS-OH/ZN Katalysatorproben eine vergleichbare katalytische Produktivität zwischen 1500 und 1900 $\text{g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ auf. Dies entspricht einer katalytischen Aktivität von 2000 bis 2500 $\text{kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$. Hieraus ergibt sich, dass der Gehalt an DVB im Trägermaterial keinen nennenswerten Einfluss auf die katalytische Produktivität von nPS-OH/ZN hat und folglich der Gehalt an Hydroxy-Gruppen der Haupteinflussfaktor ist.

Tabelle 13: Katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN in Abhängigkeit des Gehalts an DVB im Trägermaterial

Träger	DVB ^{a)} mol%	HMS ^{a)} mol%	KAT	Produktivität ^{b)}	Aktivität ^{c)}
				$\frac{\text{g}_{\text{PE}}}{\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}}$	$\frac{\text{kg}_{\text{PE}}}{\text{mol}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}}$
nPS-OH4	5,0	1,0	nPS-OH4/ZN2A	1800	2300
			nPS-OH4/ZN2B	1800	2400
nPS-OH5	10,0	1,0	nPS-OH5/ZN2A	1800	2400
			nPS-OH5/ZN2B	1500	2000
nPS-OH6	15,0	1,0	nPS-OH6/ZN2A	1600	2200
			nPS-OH6/ZN2B	1500	2000
nPS-OH7	20,0	1,0	nPS-OH7/ZN2A	1700	2300
			nPS-OH7/ZN2B	1900	2500

^{a)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{b)} Slurry-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C für 15 min.

^{c)} Zur Berechnung wurde die Gesamtmenge an Titan in der Katalysatorherstellung eingesetzt.

In Tabelle 14 sind die ermittelten Eigenschaften der jeweiligen mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylen-Proben gegenübergestellt, hierzu zählen Schmelzpunkt (T_m), Molekulargewicht ($M_{n,PS}$) sowie die Dispersität (\mathfrak{D}). Für den Vergleich mit traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren sind die Werte des in Kapitel 4 behandelten, auf $MgCl_2$ -basierten, Katalysatorsystems angefügt. Alle in dieser Versuchsreihe erhaltenen Produkte wiesen für HDPE charakteristische Schmelzpunkte zwischen 136,9 °C und 138,7 °C auf. Im Vergleich zu $MgCl_2/ZN$ wurden im Fall von nPS-OH/ZN deutlich höhere Molekulargewichte erhalten. Eine Ausnahme bildet hierbei **nPS-OH7/ZN2A**, für die lediglich ein zahlengemittelttes Molekulargewicht von 95 kg/mol erhalten wurde. Bei der Betrachtung der jeweiligen Einheitlichkeit des mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylens wird ein deutlicher Trend ersichtlich: Folglich nimmt die Abweichung des zahlengemittelten Molekulargewichts zwischen Katalysator-Probe A und B einer Trägerpartikel-Probe mit steigendem Gehalt an DVB im Polymer-Trägerpartikel zu. Gleichzeitig vergrößert sich die Dispersität des erhaltenen Polyethylens stetig von ca. 3 für **nPS-OH4/ZN2** (mit 5,0 mol% DVB in der Emulsionspolymerisation) auf ca. 8 für **nPS-OH7/ZN2** (mit 20,0 mol% DVB in der Emulsionspolymerisation). Im Vergleich hierzu wurde mittels $MgCl_2/ZN$ unter gleichen Bedingungen eine Dispersität zwischen 8,9 und 10,1 erhalten.

Tabelle 14: Schmelzpunkte und Molekulargewichte der über nPS-OH/ZN erhaltenen Polymer-Proben in Bezug zum Gehalt an DVB im Trägermaterial ^{a)}

Träger	DVB ^{b)} mol%	HMS ^{b)} mol%	KAT	$M_{n,PS}$ ^{c)} $\frac{kg}{mol}$	\mathfrak{D} ^{c)}	T_m ^{d)} °C
nPS-OH4	5,0	1,0	nPS-OH4/ZN2A	271	2,8	136,9
			nPS-OH4/ZN2B	253	2,9	138,2
nPS-OH5	10,0	1,0	nPS-OH5/ZN2A	198	3,4	137,6
			nPS-OH5/ZN2B	202	4,7	138,1
nPS-OH6	15,0	1,0	nPS-OH6/ZN2A	349	5,5	138,1
			nPS-OH6/ZN2B	250	5,7	138,6
nPS-OH7	20,0	1,0	nPS-OH7/ZN2A	95	8,7	138,7
			nPS-OH7/ZN2B	320	7,4	138,3
$MgCl_2$	---	---	$MgCl_2/ZN2A$	78	10,1	138,1
			$MgCl_2/ZN2B$	76	8,9	137,0

^{a)} Slurry-Ethylenpolymerisation in 100 mL *n*-Hexan, 3 bar Ethylendruck, 60 °C.

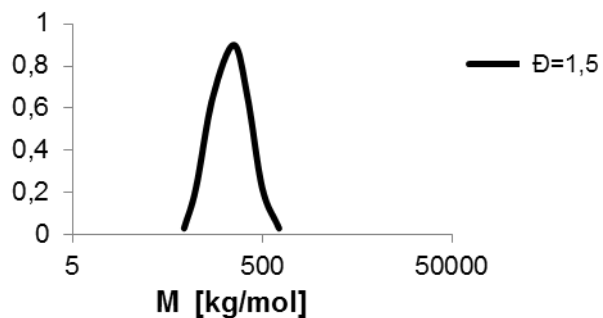
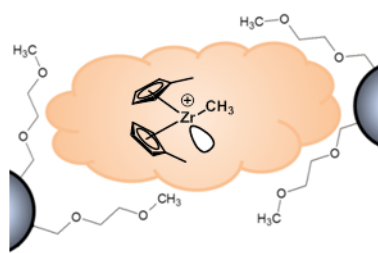
^{b)} Bezogen auf die eingesetzte Monomermenge in der Emulsionspolymerisation.

^{c)} Mittels GPC gegen PS-Standard bestimmt.

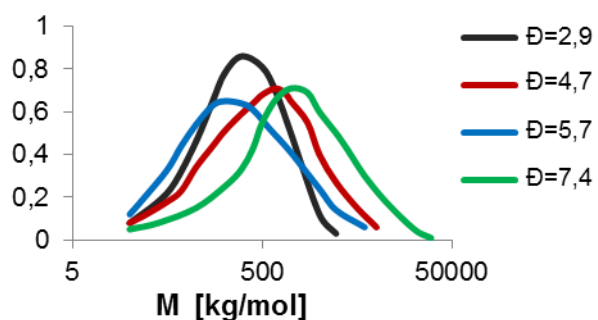
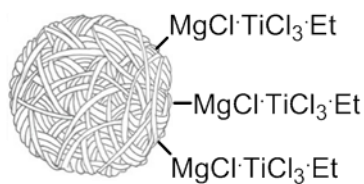
^{d)} Mittels DSC bestimmt.

Die mit steigendem Gehalt an Divinylbenzol in der Emulsionspolymerisation größer werdende Dispersität des erhaltenen Polyethylens legt die Annahme der Hypothese nahe, dass die Flexibilität der einzelnen Polymersegmente im vernetzten Polymerpartikel Einfluss auf die Einheitlichkeit der aktiven Zentren und damit auf die Produktdispersität hat. Die Dispersitätswerte der mit nPS-OH/ZN erhalten Polyethylen-Proben liegen zwischen denen von *single-site* Metallocen- und traditionellen *multi-site* Ziegler-Natta-Katalysatoren (siehe Abbildung 77). Folglich erlaubt die höhere Flexibilität der Polymersegmente des Trägermaterials (in Vergleich zu starren, anorganischen Materialien) im Fall von nPS-OH/ZN eine größere Einheitlichkeit der aktiven Zentren, wobei mit den untersuchten Katalysatorproben jedoch keine Einheitlichkeit im Bereich der *single-site* Metallocen-Katalysatoren erreicht werden konnte. Allerdings ermöglicht die Verwendung von nPS-OH/ZN die Lücke zwischen *single-site* und *multi-site* Katalysatoren zu schließen.

Metallocen/MAO



nPS-OH/ZN



MgCl₂/ZN

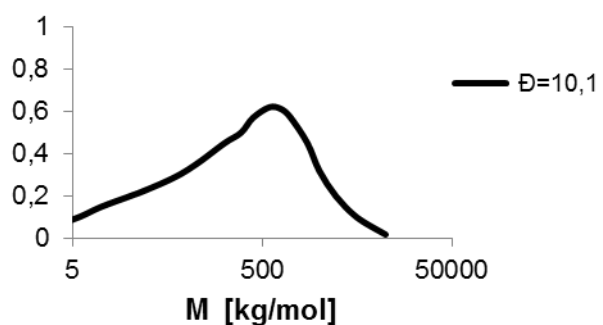
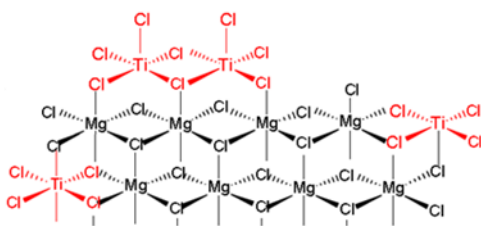


Abbildung 77: Schematische Darstellung wie mittels nPS-OH/ZN die Dispersitätslücke zwischen *single-site* Metallocen- und traditionellen *multi-site* Ziegler-Natta-Katalysatoren geschlossen werden kann

6.7.2 Untersuchung der mechanischen Produkteigenschaften

Polyethylen wird in einem breiten Feld von Anwendungen eingesetzt.^{2,3} Maßgeblich sind hierbei die jeweiligen mechanischen sowie rheologischen Eigenschaften des Polymers.¹³² Diese hängen im Fall von teilkristallinem Polyethylen stark von dessen Molekülstruktur und der sich hieraus ergebenden Kristallinität sowie dem Molekulargewicht beziehungsweise Dispersität ab.^{129,133-135} Nachdem im vorherigen Kapitel gezeigt werden konnte, dass im Fall von nPS-OH/ZN die Flexibilität der einzelnen Polymersegmente im Trägerpartikel einen Einfluss auf die Dispersität des erhaltenen Polyethylens hat, soll nun die Auswirkung dieser Variation auf dessen mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffes erfolgt meist durch die Auswirkung von Kräften und die Untersuchung der hierdurch entstehenden Deformation des Werkstoffes. Die Deformierbarkeit hängt hierbei von der inneren Struktur des Werkstoffes, der angewendeten Deformationsgeschwindigkeit sowie der Temperatur ab.

Wird ein Festkörper im sogenannten linear viskoelastischen Bereich durch eine Zugspannung gedehnt, so ist die Dehnung ($\Delta l/l$) proportional zum Quotienten der Zugkraft (F_z) und des beanspruchten Querschnitts (A). Der Proportionalitätsfaktor wird durch den Elastizitätsmodul (E) beschrieben. Wird ein Festkörper durch eine Schubspannung zwischen zwei Platten geschert, so ist der Scherwinkel (α) proportional zum Quotienten der Schubkraft (F_s) und dem Quadrat des Plattenabstandes (h^2). Der Proportionalitätsfaktor wird durch den Schubmodul (G) beschrieben (siehe Abbildung 78). Je weniger elastisch ein Material ist, desto größer ist dessen Elastizitäts- und Schubmodul.²¹

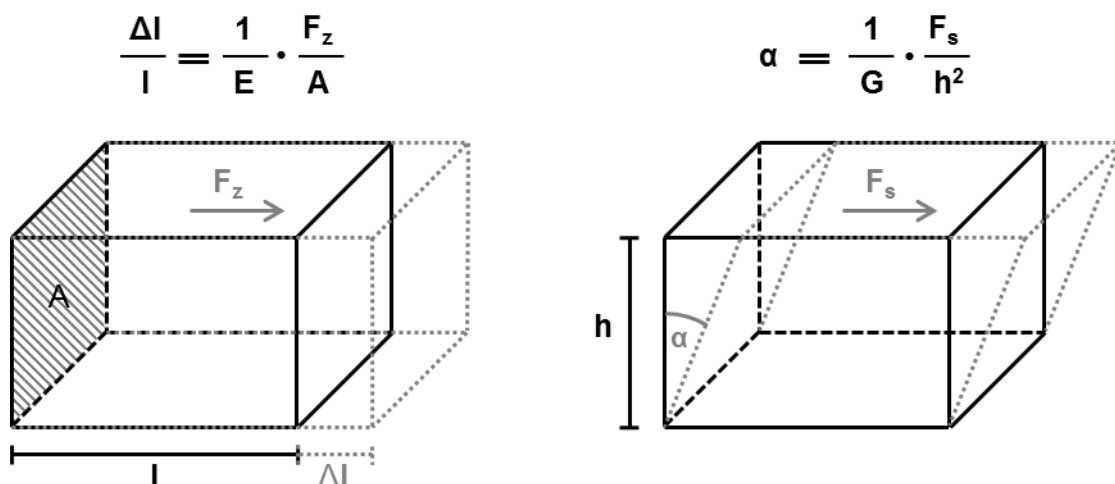


Abbildung 78: Schematische Erläuterung von Elastizitätsmodul (E) und Schubmodul (G)

Hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften nehmen Polymer-Werkstoffe eine Sonderrolle ein: Im Gegensatz zu elastischen Festkörpern (wie beispielsweise Metalle), nimmt bei konstanter Spannung die Dehnung eines Polymer-Werkstoffes mit der Zeit zu, das Polymer kriecht. Im Gegenzug hierzu nimmt bei konstanter Dehnung eines Polymer-Werkstoffes die Spannung mit der Zeit ab, die Spannung relaxiert. Polymere weisen somit sowohl elastische (entsprechend einer idealen Feder nach Hooke) als auch viskose (entsprechend eines idealen Dämpfers nach Newton) Eigenschaften auf, ihr Verhalten wird als viskoelastisch beschrieben.

Basierend auf dem viskoelastischen Verhalten von Polymer-Werkstoffen lassen sich der Elastizitätsmodul (E) sowie der Schubmodul (G) in zwei Komponenten zerlegen: Im Fall des Schubmoduls sind dies der Speichermodul (G'), der dem elastischen Anteil (das heißt die Steifigkeit eines Werkstoffes) entspricht und ein Maß für die elastisch gespeicherte Energie im Probekörper ist, sowie der Verlustmodul (G''), der den viskosen Anteil (das heißt den Teil der Bewegungsenergie, die als Wärme dissipiert) widerspiegelt.

Wird ein Polymer-Werkstoff einer oszillierenden Spannung ausgesetzt, so hinkt die hieraus entstehende Dehnung auf Grund des viskosen Anteils der einwirkenden Spannung zeitlich hinterher. Diese Phasenverschiebung ist ein Maß für das Verhältnis von elastischem und viskosem Verhalten eines Polymerwerkstoffes. Der Tangens der Phasenverschiebung entspricht dem Quotienten aus Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'').²¹

Für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften bei Schub- beziehungsweise Zug-Belastung eignet sich die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) sowie der statische Zugversuch. Hierfür wurden als Ober- und Untergrenze des Untersuchungsfensters die zwei Polyethylen-Proben mit der jeweils niedrigsten beziehungsweise höchsten Dispersität ausgewählt:

PE_D2,9 (mittels **nPS-OH4/ZN2B** hergestellt: $M_{n,PS} = 253$ kg/mol; $\bar{D} = 2,9$) sowie

PE_D7,4 (mittels **nPS-OH7/ZN2B** hergestellt: $M_{n,PS} = 253$ kg/mol; $\bar{D} = 7,4$).

Dynamisch-mechanische Analyse

Mittels der dynamisch-mechanischen Analyse können die viskoelastischen Eigenschaften eines polymeren Werkstoffes untersucht werden: Hierbei wird die Probe an zwei Enden fixiert und eine sich sinusförmig ändernde Scherspannung auf die Probe aufgebracht (Anregung). Abhängig von der Probenbeschaffenheit resultiert dabei eine phasenverschobene Deformation (Antwort). Bei festgelegter Temperatur und Scherrate ergibt sich aus dem Amplitudenunterschied und der Phasenverschiebung der Speichermodul (G') und der Verlustmodul (G''). Durch Variation der Messtemperatur, kann das viskoelastische Verhalten eines Werkstoffs in Abhängigkeit der Temperatur und hierdurch temperaturabhängige Vorgänge im Werkstoff untersucht werden.

Für die DMA-Untersuchungen wurden beide zu untersuchenden Polyethylen-Proben unabhängig voneinander geschmolzen, in eine Stäbchenform gepresst und vertikal in die DMA-Apparatur eingespannt. In Abbildung 79 und Abbildung 81 sind die mittels DMA erhaltenen Messkurven von Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') für **PE_D2,9** und **PE_D7,4** in Abhängigkeit der Temperatur zwischen -130 °C und 150 °C gezeigt. Für einen Vergleich mit der Literatur sind den eigenen Messkurven jeweils literaturbekannte Kurvenverläufe von Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') für PE unterschiedlicher Kristallinität in Abhängigkeit der Temperatur gegenübergestellt (siehe Abbildung 80 und Abbildung 82).^{133,135}

Hierbei sind sowohl für den Speichermodul als auch für den Verlustmodul nur geringe Unterschiede zwischen den jeweiligen Kurvenverläufen für **PE_D2,9** und **PE_D7,4** zu erkennen: So zeigen im Fall des Speichermoduls (G') beide Messkurven mit steigender Temperatur den für Polyolefine typischen abfallenden Kurvenverlauf, mit zwei für HDPE charakteristischen Stufen bei ca. -130 °C und ca. 140 °C , die sich mit der mittels DSC bestimmten Glasübergangs- ($T_g = -131\text{ °C}$) sowie Schmelztemperatur ($T_m = 138\text{ °C}$) decken (siehe Abbildung 79 und vergleiche Abbildung 80).¹³³ Im Fall des Verlustmoduls (G'') weisen beide Messkurven die für HDPE charakteristischen lokalen Maxima bei ca. -120 °C und ca. 50 °C sowie ein Plateau zwischen beiden Maxima auf (siehe Abbildung 81 und vergleiche Abbildung 82).¹³³ Auffällig ist, dass im Fall von **PE_D7,4** das lokale Maximum bei ca. 50 °C etwas flacher ausfällt als für **PE_D2,9**. Dies lässt mit Hinblick auf den Vergleich mit der Literatur auf eine etwas niedrigere Kristallinität des Probekörpers von **PE_D7,4** schließen.

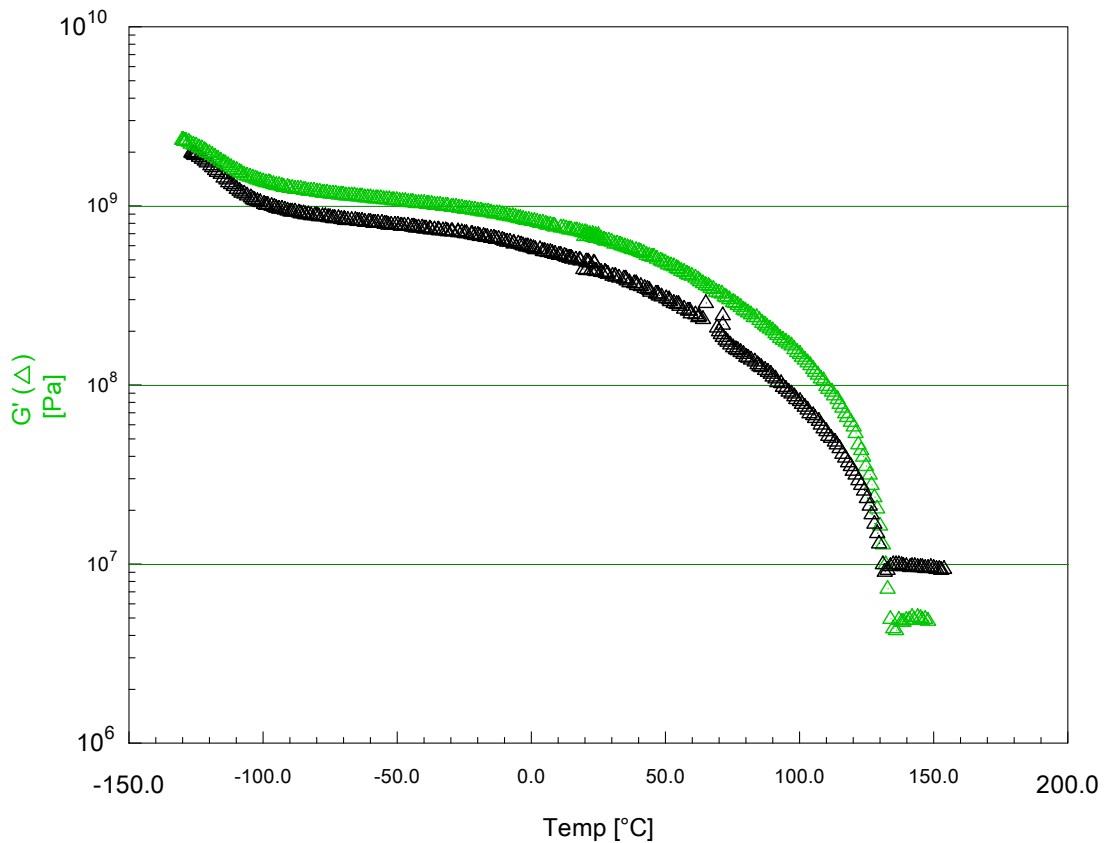


Abbildung 79: Speichermodul (G') von PE_D2,9 (grün) und PE_D7,4 (schwarz) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen -130 °C und 150 °C (DMA: Stäbchen)

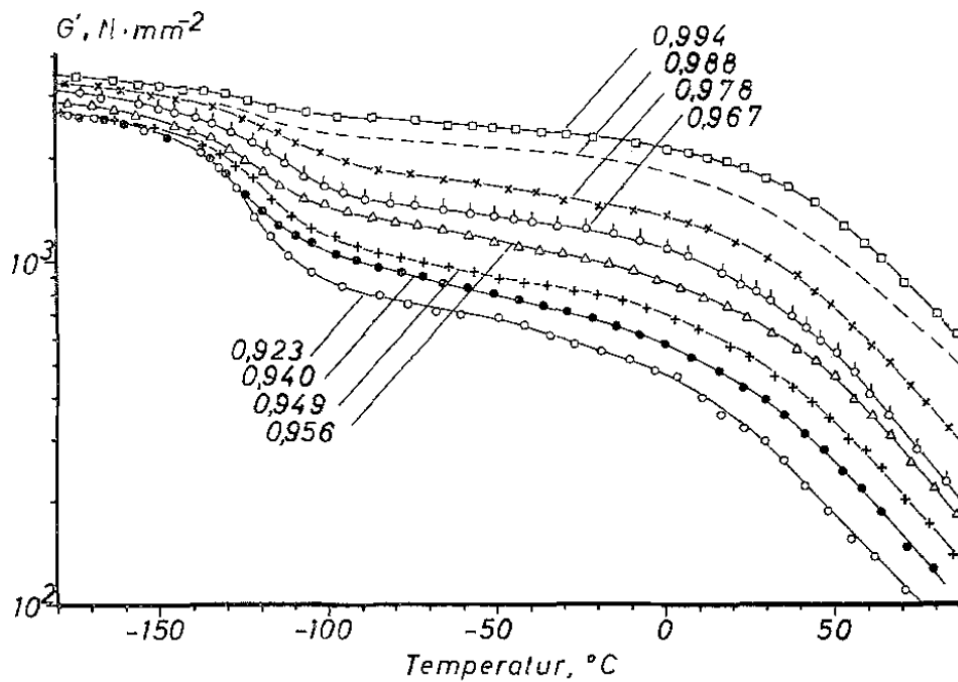


Abbildung 80: Speichermodul (G') von PE unterschiedlicher Kristallinität in Abhängigkeit der Temperatur (abgebildet mit Genehmigung der Literatur¹³³)

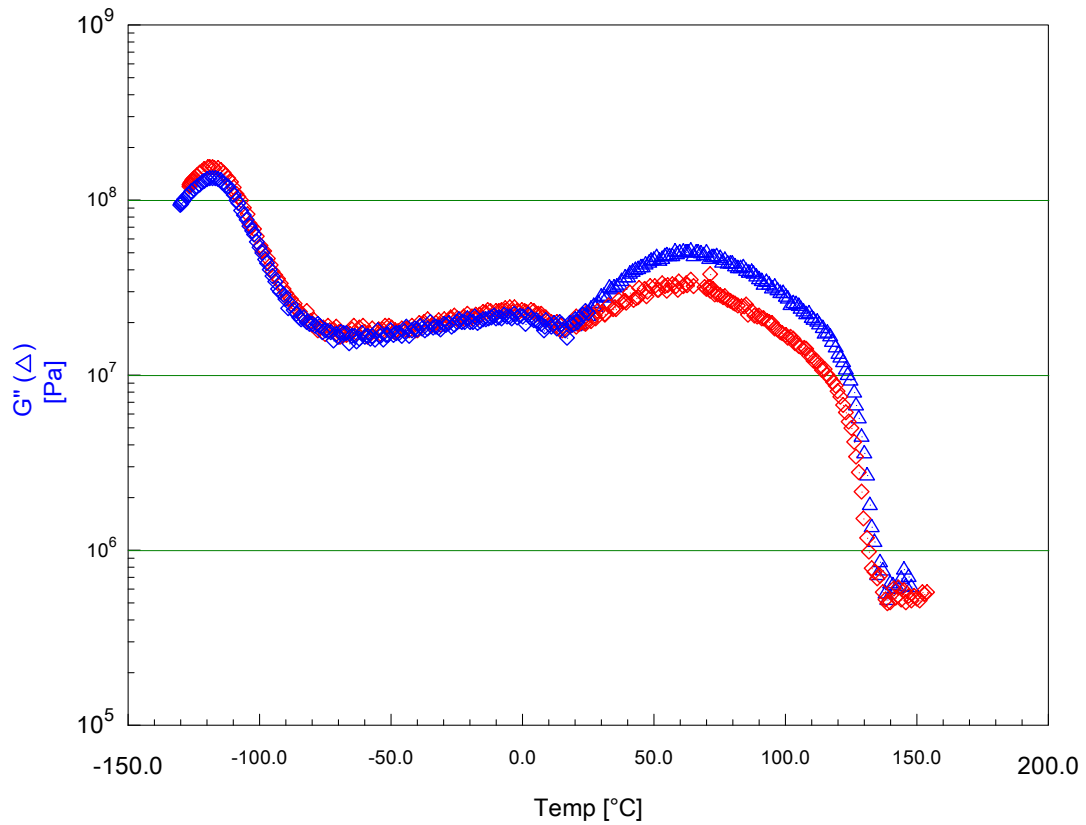


Abbildung 81: Verlustmodul (G'') von **PE_D2,9** (blau) und **PE_D7,4** (rot) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen -130 °C und 150 °C (DMA: Stäbchen)

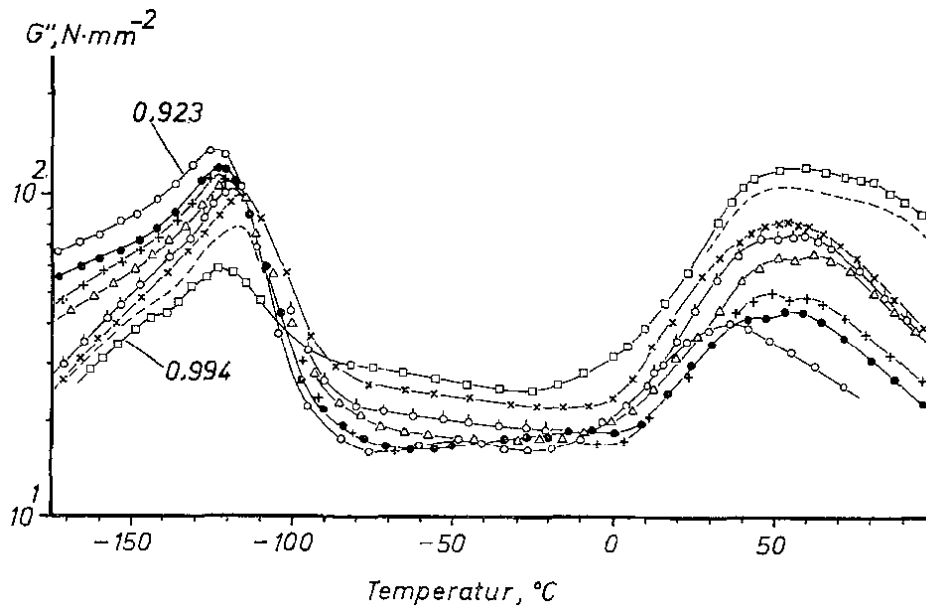


Abbildung 82: Verlustmodul (G'') von PE unterschiedlicher Kristallinität in Abhängigkeit der Temperatur (abgebildet mit Genehmigung der Literatur¹³³)

Die bisher beschriebenen Messkurven von **PE_D2,9** und **PE_D7,4** für den Speichermodul (G') und für den Verlustmodul (G'') wiesen nur geringe Unterschiede auf. Um unzutreffenden Rückschlüssen auf Basis dieser geringen Unterschiede vorzubeugen, gilt es, in einem zweiten Schritt die Messgenauigkeit der DMA-Messung einzuschätzen. Hierfür wurden für beide Proben neue Probestäbchen gefertigt und zusammen mit den bereits untersuchten Probestäbchen bei Raumtemperatur unter Variation der Winkelverdrillung (englisch: *strain*) vermessen (siehe Abbildung 83).

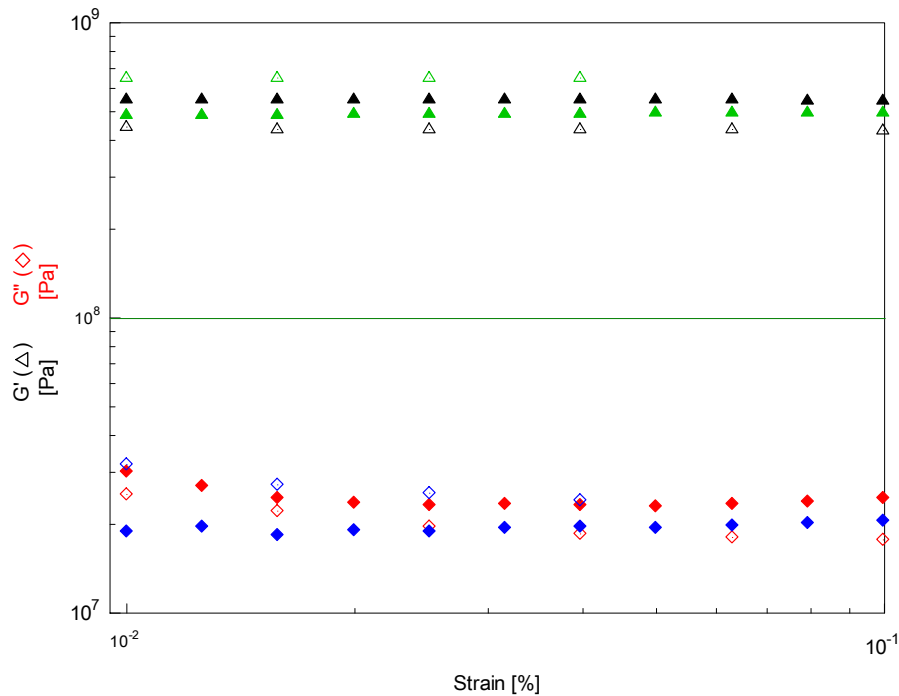


Abbildung 83: Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') von **PE_D2,9** (grün und blau) sowie **PE_D7,4** (schwarz und rot) in Abhängigkeit der Winkelverdrillung (DMA: Stäbchen)

Bei der Reproduzierbarkeitsprüfung der DMA-Messung von **PE_D2,9** und **PE_D7,4** zeigte sich, dass die Winkelverdrillung im untersuchten Bereich zwischen 0,01 und 0,1 % wie erwartet keinen erkennbaren Einfluss auf die gemessenen Werte für Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') hat. Obgleich die gemessenen Werte von **PE_D2,9** tendenziell etwas höher liegen als die von **PE_D7,4**, so liegen die Unterschiede in den Messkurven von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') der untersuchten Probekörper doch innerhalb der Mess-Variation der DMA-Messung. Die Hauptursache hierfür dürfte in der Probenvorbereitung liegen: Durch das Schmelzen und Pressen der Probestäbchen kann die Kristallinität der Probekörper stark variieren. Wie aus Abbildung 80 und Abbildung 82 hervorgeht, hat die Kristallinität einer Probe einen großen Einfluss auf Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') von Polyethylen-Proben.¹³³

Für die Betrachtung der viskoelastischen Eigenschaften oberhalb von 140 °C wurde die Probenkörper-Geometrie von Stäbchen zu Pellet geändert. Auf diese Weise konnte der Temperaturbereich der DMA-Untersuchung bis auf 220 °C erweitert werden. Hierbei wurden die Proben zunächst im Messwerkzeug (Platte/Platte) geschmolzen, um einen gleichmäßigen Kontakt der Probe zum Messwerkzeug zu gewährleisten, anschließend wurde während der Messung die Temperatur kontinuierlich gesenkt. Hierbei war zu erwarten, dass mit steigender Temperatur die Werte für den Speichermodul (G'), der das elastische Verhalten beschreibt, unter die des Verlustmoduls (G''), der das viskose Verhalten widerspiegelt, fallen und beide Werte mit steigender Temperatur und damit sinkender Viskosität der Schmelze (η^*) weiter sinken. Dies ist in Abbildung 84 am Beispiel der kommerziellen, vergleichsweise niedermolekularen HDPE-Probe *Hostalen GC 7260* (LyondellBasell) mit einem laut Herstellerangaben zahlngemittelten Molekulargewicht (M_n) von ca. 9 kg/mol sowie einer Dispersität von ca. 10 gezeigt.

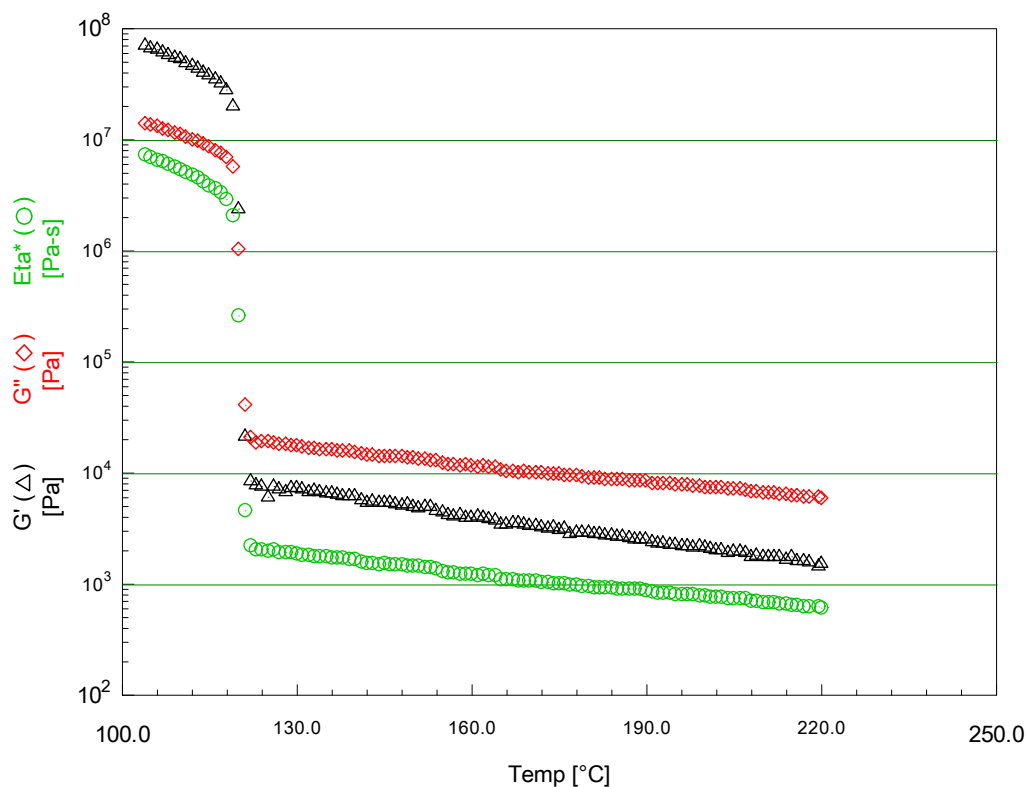


Abbildung 84: Speichermodul (G') (schwarz), Verlustmodul (G'') (rot) sowie Viskosität (η^*) (grün) von *Hostalen GC 7260* in Abhängigkeit der Temperatur (DMA: Pellet)

In Abbildung 85 und Abbildung 86 sind die mittels DMA erhaltenen Messkurven von Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') für **PE_D2,9** und **PE_D7,4** in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 50 °C und 220 °C gezeigt. Wie erwartet, weisen die jeweiligen Kurvenverläufe für **PE_D2,9** und **PE_D7,4** im unteren Temperaturbereich (unter 120 °C) auch nach Änderung der Probenkörper-Geometrie sowohl für Speichermodul als auch Verlustmodul nur geringe Unterschiede auf. Bei höherer Temperatur ist jedoch auffällig, dass auch oberhalb der mittels DSC bestimmten Schmelztemperatur (bei ca. 138 °C) die Proben von **PE_D2,9** und **PE_D7,4** kein typisches Verhalten einer Polymerschmelze zeigen (vergleiche Abbildung 84).

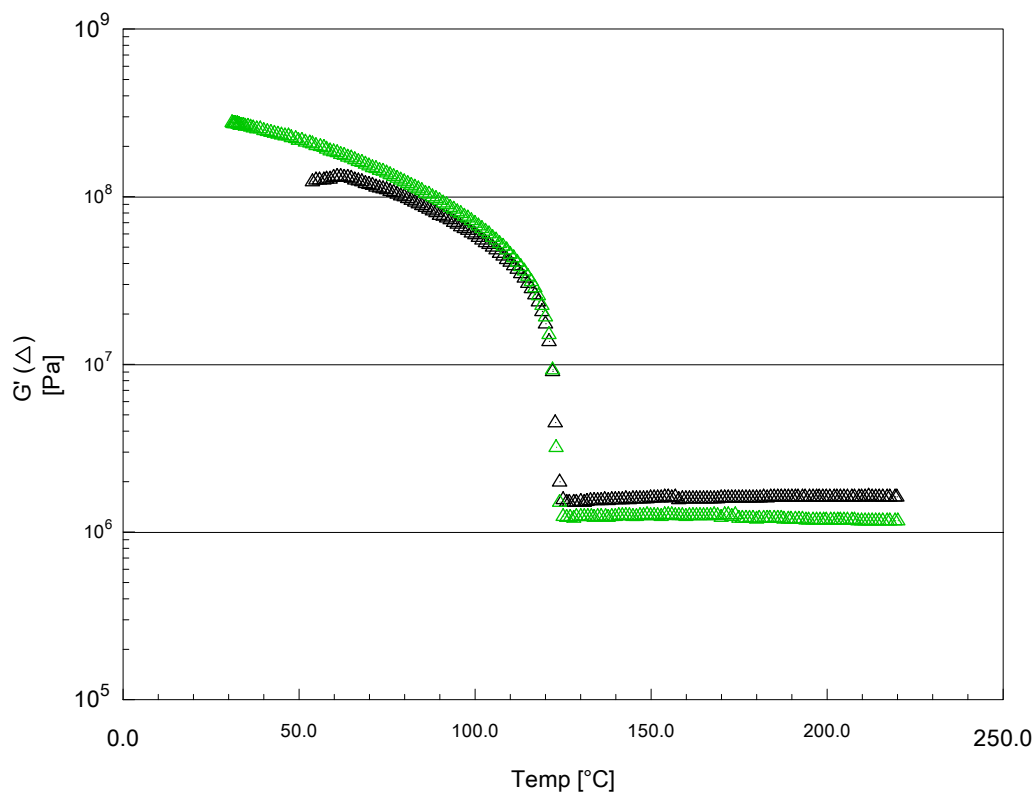


Abbildung 85: Speichermodul (G') von **PE_D2,9** (grün) und **PE_D7,4** (schwarz) in Abhängigkeit der Temperatur 50 °C und 220 °C (DMA: Pellet)

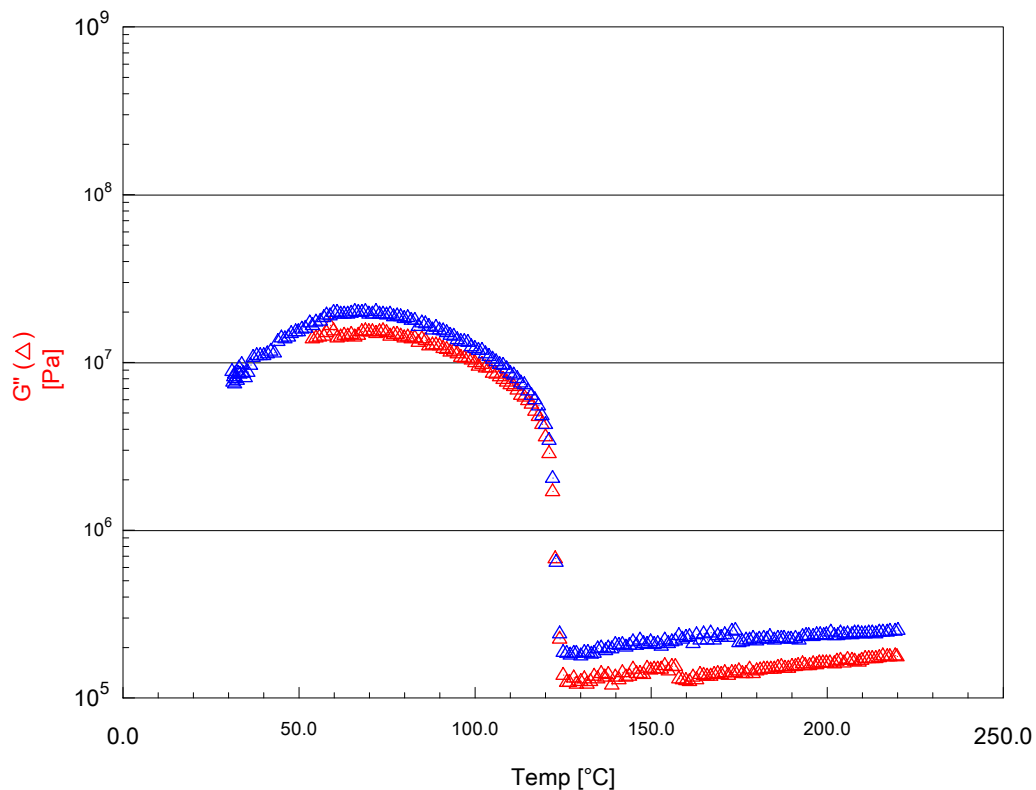


Abbildung 86: Verlustmodul (G'') von **PE_D2,9** (blau) und **PE_D7,4** (rot) in Abhängigkeit der Temperatur 50 °C und 220 °C (DMA: Pellet)

Eine Dominanz des Speichermoduls (G') gegenüber dem Verlustmodul (G'') auch oberhalb der mittels DSC bestimmten Schmelztemperatur ist bisher vor allem von hochmolekularen Metallocen-basierten HDPE beziehungsweise UHMWPE bekannt.^{136,137} Um diesem Phänomen nachzugehen, wurde die Viskosität (η^*) von **PE_D7,4** in einem Temperaturbereich zwischen 60 und 180 °C mittels DMA untersucht. Hierbei wurde, in Anlehnung an die vorangegangenen DMA-Messungen, die Temperatur schrittweise von 180 °C auf 60 °C gesenkt und die Viskosität der Probe gemessen (siehe Abbildung 87). Üblicherweise steigt die Viskosität einer Polymerschmelze mit sinkender Temperatur exponentiell an.¹³⁸ Die Probe **PE_D7,4** wies jedoch eine nahezu konstante Viskosität im Bereich zwischen 180 °C und 120 °C auf, die erst mit einsetzender Erstarrung sprunghaft ansteigt.

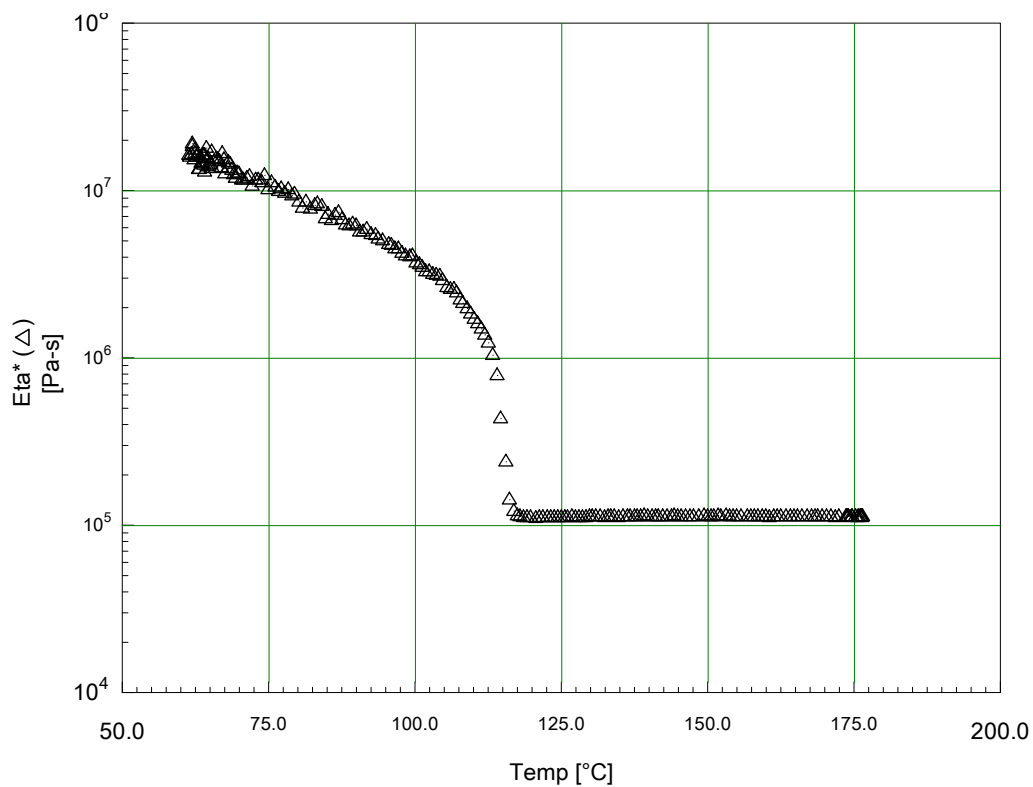


Abbildung 87: Viskosität (η^*) von **PE_D7,4** in Abhängigkeit der Temperatur (DMA: Pellet)

Die oberhalb von 120 °C nahezu konstant bleibende Viskosität von **PE_D7,4** lässt vermuten, dass es bei der mittels DSC bestimmten Schmelztemperatur von ca. 138 °C zwar zu einem Aufschmelzen der kristallinen Strukturen innerhalb der Probe sowie zu einer Erweichung der Probe kommt, jedoch das vergleichsweise hohe Molekulargewicht und die hiermit einhergehende hohe Kettenlänge die Mobilität der Polymerketten stark einschränkt. Hierdurch zeigen die Proben auch oberhalb von 140 °C nicht das typische Verhalten einer Polymerschmelze. Da die Viskositätskurve von Probe **PE_D7,4** den DMA-Diagrammen von **PE_D2,9** und **PE_D7,4** stark ähnelt, lässt dies vermuten, dass im Temperaturbereich oberhalb von 140 °C die Viskosität der Probe die mechanischen Eigenschaften maßgeblich vorgibt.

Statischer Zugversuch

Für die Charakterisierung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylen-Proben bei einachsiger Beanspruchung, wurden diese einem quasistatischen Zugversuch unterzogen. Hierbei werden Probekörper mit standardisierter Geometrie unter gleichmäßiger, stoßfreier und langsamer Zugbeanspruchung bis zum Bruch gedehnt.¹³⁹ Durch die Auftragung der Zugspannung σ (dem Quotient aus ansteigender Kraft und Anfangsprobenquerschnitt) gegen die Dehnung ε (dem Quotient aus Längenänderung und Ursprungslänge) können mechanische Werkstoffkennwerte wie die Streckgrenze (R_e), die Zugfestigkeit (R_m) und die Bruchdehnung (A) bestimmt werden (siehe Abbildung 88).

Die Streckgrenze (R_e) beschreibt hierbei die Grenze des nahezu linear-elastischen (reversiblen) Verformungsverhaltens einer Probe. Ab Erreichen der Streckgrenze setzt die erste erkennbare plastische (irreversible) Verformung ein. Dies zeigt sich bei HDPE-Proben meist durch ein Abknicken der Messkurve (Verringerung der Steigung), in einigen Fällen kommt es sogar zur Ausbildung eines lokalen Maximums.^{134,135} Die Zugfestigkeit (R_m) beziehungsweise Bruchdehnung (A) beschreiben jeweils die maximale, mechanische Zugspannung respektive Dehnung, die der Probekörper aushält, bevor dieser bricht.

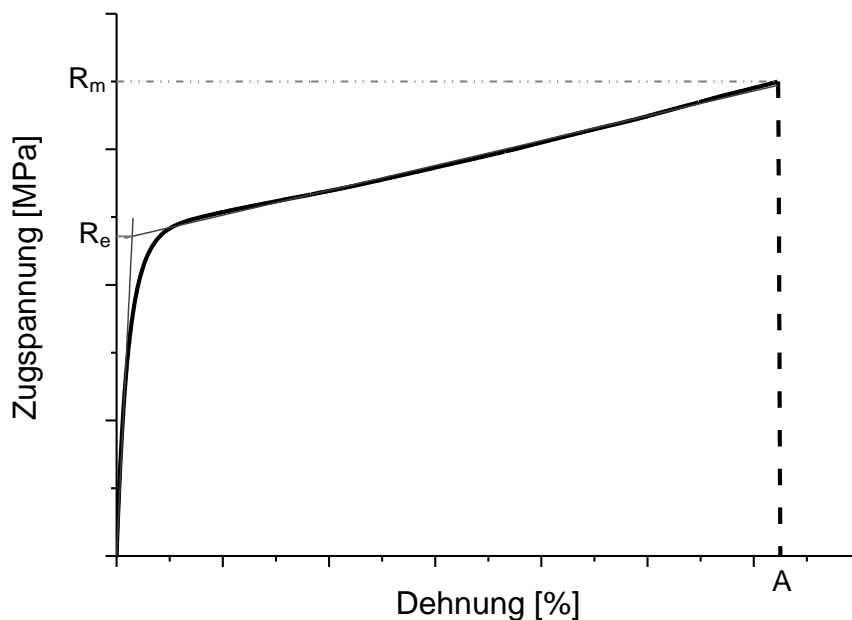


Abbildung 88: Beispieldarstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms mit R_e , R_m und A

Für den quasistatischen Zugversuch an **PE_D2,9** und **PE_D7,4** wurden im Anschluss an die DMA-Messungen bei Raumtemperatur aus den gepressten Probe-Stäbchen, Schulterstäbe gestanzt und diese für die Messung in der Material-Prüfmaschine verwendet. Da die Dehnung der Proben nur über den Traversenweg des Werkzeuges (anstelle durch die Verwendung eines Extensometers) bestimmt wurde, erlaubt der verwendete Messaufbau hierbei zwar eine Gegenüberstellung verschiedener Proben, jedoch nicht den Vergleich mit der Literatur. Eine Norm-konforme Bestimmung des Elastizitätsmoduls (die unter Verwendung eines Extensometers der Steigung des ersten Messbereichs der Spannungs-Dehnungs-Kurve entspricht) ist aus diesem Grund ebenfalls nicht möglich.¹³⁹

In Abbildung 89 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von jeweils zwei Schulterstäben (**PE_Dx,x-1** bzw. -2) der Proben **PE_D2,9** und **PE_D7,4** gegenübergestellt: Hierbei zeigen alle vier Proben einen für HDPE typischen Kurvenverlauf mit zwei Bereichen unterschiedlicher Steigung.^{134,135,140,141} Bei allen vier untersuchten Proben kam es zu einer Unterdrückung des lokalen Maximums im Bereich der Streckgrenze sowie zu einem Bruch der Probekörper bei Erreichen der Zugfestigkeit. Dies ist charakteristisch für HDPE mit hohen Molekulargewichten.^{134,135} Die Steigung im ersten Kurvenbereich (elastische Verformung) liegt für alle vier Messkurven im selben Größenbereich. Dies lässt auf vergleichbare Werte für den Elastizitätsmodul schließen. Die vier Messkurven unterscheiden sich jedoch stark hinsichtlich der Steigung im zweiten Kurvenbereich (plastische Verformung) sowie bezüglich der Zugfestigkeit (R_m) und der Bruchdehnung (A).

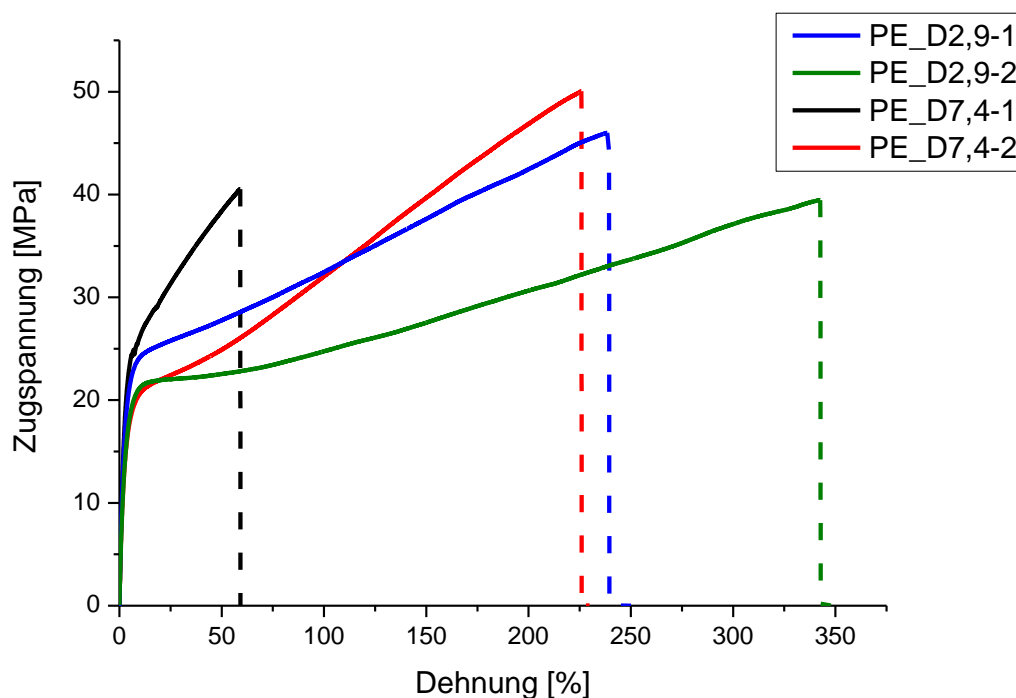


Abbildung 89: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von **PE_D2,9** und **PE_D7,4**

Bei näherer Betrachtung des Kurvenverlaufs für eine Dehnung unter 1 % wird deutlich, dass die Messkurven der jeweils zweiten Schulterstäbe (PE_D2,9-2 sowie PE_D7,4-2) einer Probe eine um ca. 15 % niedrigere Steigung im ersten Messbereich aufweisen (siehe Abbildung 90). Dieser Effekt lässt sich ebenfalls in den Werten der Streckgrenze R_e wiederfinden: So liegen zwar alle vier Werte zwischen 20 und 24 MPa, jedoch sind die Werte der jeweils zweiten Schulterstäbe für beide Polyethylen-Proben etwas niedriger. Da für die Herstellung der jeweils zweiten Probekörper einer Probe neues Polymerpulver verwendet wurde, kann eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften durch erneutes Aufschmelze und Pressen der Probekörper, welches eine thermische Zersetzung und damit Verringerung der Kettenlänge zur Folge hätte, vernachlässigt werden. Vielmehr ist eine Variation der mechanischen Eigenschaften durch die Probenvorbereitung zu vermuten.

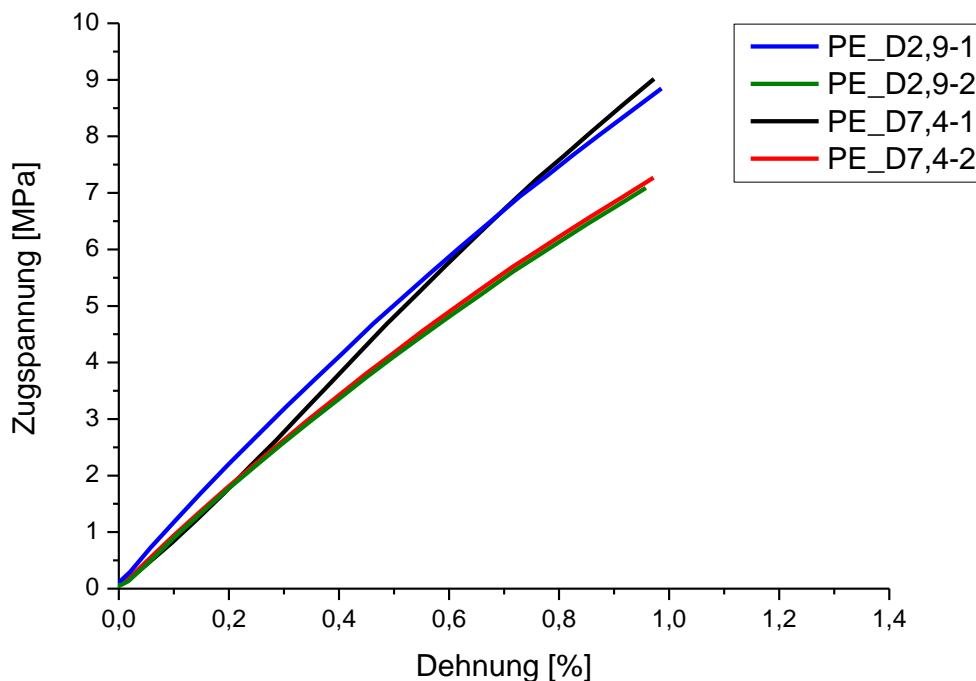


Abbildung 90: Ausschnitt des Spannungs-Dehnungs-Diagramm von **PE_D2,9** und **PE_D7,4** für eine Dehnung unter 1 %

Noch deutlicher zeigt sich die Variation zwischen den vier vermessenden Schulterstäben jeweils im zweiten Kurvenbereich (dem plastischen Verhalten) (siehe Abbildung 89): So wurde für die beiden Schulterstäbe von **PE_D2,9** eine Zugfestigkeit (R_m) von 45,9 beziehungsweise 39,4 MPa bei einer Bruchdehnung (A) von 240 bzw. 343 % erhalten. Dem gegenüber wurde für die beiden Schulterstäbe von **PE_D7,4** eine Zugfestigkeit (R_m) von 40,5 beziehungsweise 50,0 MPa bei einer Bruchdehnung von 60 bzw. 226 % erhalten. Des Weiteren unterscheidet sich die Steigung des zweiten Kurven-Bereichs innerhalb einer Probe

teilweise um den Faktor zwei. Folglich ist die Variation der Messergebnisse innerhalb der einzelnen PE-Proben größer als der Unterschied zwischen den jeweiligen Proben unterschiedlicher Dispersität.

Da sich die Kurvenverläufe hinsichtlich ihres elastischen, aber vor allem bezüglich ihres plastischen Verhaltens auch innerhalb einer Probe deutlich unterscheiden, ist davon auszugehen, dass die Unterschiede durch die Probenvorbereitung zustande kommen: Das Aufschmelzen des Polymerpulvers und Pressen der Probe kann sowohl die Kristallinität der Probe als auch die Kettenlängen beeinflussen. Aus der Literatur ist für eine Reihe von unterschiedlich thermisch behandelten HDPE-Proben bekannt, dass ein Anstieg des Molekulargewichtes zu einer Unterdrückung des lokalen Maximums an der Streckgrenze (R_e) und einem Anstieg der Steigung im zweiten Kurvenbereich sowie einer Verringerung der Bruchdehnung (A) führt. Desweiteren führt demnach ein Anstieg der Kristallinität zu einer Steigerung des Elastizitätsmoduls sowie der Streckgrenze (R_e), jedoch gleichzeitig zu einer Verringerung der Bruchdehnung (A).^{134,135}

Schlussfolgerungen zu den mechanischen Produkteigenschaften

Beide untersuchten Polyethylen-Proben **PE_D2,9** und **PE_D7,4** zeigten in der dynamisch-mechanischen Analyse sowie im statischen Zugversuch ein für hochmolekulares HDPE typisches Verhalten. Trotz der mittels GPC bestimmten Unterschiede hinsichtlich der Dispersität wiesen beide Polyethylen-Proben vergleichbare elastische und viskose Eigenschaften im Temperaturbereich zwischen -130 °C und 220 °C auf. In der Doppelbestimmung zeigte sich, dass die Probenvorbereitung einen großen Einfluss auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften der Probekörper hat und die sich hieraus ergebenden Variationen stärker ausfallen als die Unterschiede zwischen den untersuchten Polyethylen-Proben **PE_D2,9** und **PE_D7,4**. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass im Fall von auf nPS-OH/ZN-basiertem HDPE das hohe Molekulargewicht die mechanischen Eigenschaften maßgeblich vorgibt und die Unterschiede hinsichtlich der Dispersität dem untergeordnet sind.

7 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polyurethan-Mikropartikeln

Bei der industriellen Produktion von Polymer-Partikeln ist aus logistischer Sicht die Form, Größe sowie Größenverteilung der zu erhaltenden Produktpartikel von besonderer Bedeutung: So sind staubfreie Pulver aus möglichst kugelförmigen und ausreichend großen Partikeln gut rieselfähig und erlauben hierdurch einen guten Transport durch Rohrleitungen, gleichzeitig erzielen sie hohe Schüttdichten.²⁰ Nach dem, in Kapitel 1.4.2 beschriebenen, Replikationseffekt agieren in der heterogen katalysierten Olefinpolymerisation die Partikel des Trägermaterials als Formvorlagen für die entstehenden Produktpartikel. Um möglichst kugelförmige Produktpartikel mit enger Größenverteilung zu erhalten, ist daher ein Trägermaterial aus idealerweise sphärischen Partikeln mit monomodaler Größenverteilung erforderlich (siehe Abbildung 91).

Viele anorganische und organische Trägermaterialien basieren auf mikrometergroßen Sekundärpartikeln die aus aggregierten Nanopartikel (Primärpartikel) aufgebaut sind. Hierzu zählen beispielsweise Silika-basierte Trägermaterialien für Metallocen-Katalysatoren, aber auch das in Kapitel 6 vorgestellte Trägermaterial für Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von nPS-OH. Diese sogenannten Sekundärpartikel weisen zwar eine hohe Oberfläche und eine gute Fragmentierbarkeit auf, jedoch werden durch den Aggregationsprozess keine ideal sphärischen Partikel erhalten. Zusätzlich können die erhaltenen Sekundärpartikel eine teilweise breite Größenverteilung aufweisen. Für eine Verringerung der Varianz dieser Partikelgrößenverteilung müssen die Katalysatorpartikel sowohl bei anorganischen als auch bei organischen Trägermaterialien gesiebt werden, was zusätzlichen Aufwand und Kosten mit sich bringt.

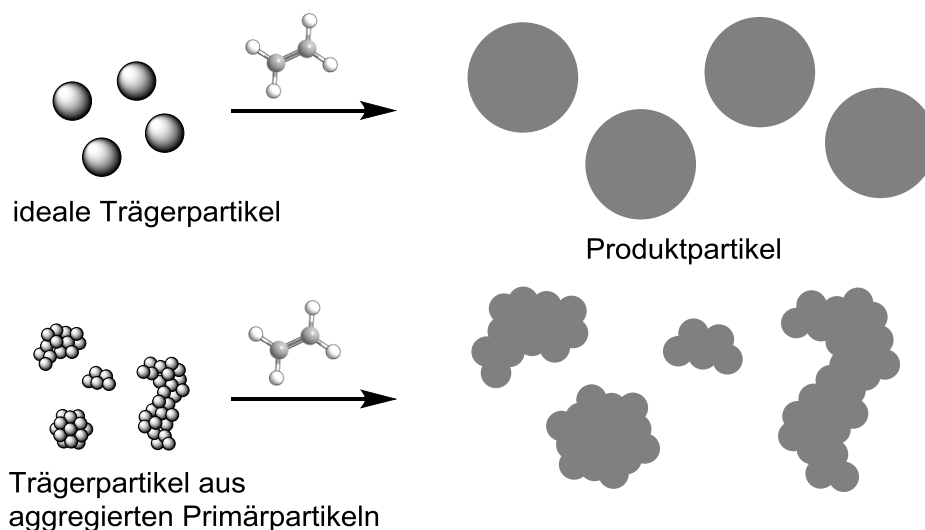


Abbildung 91: Schematischer Zusammenhang zwischen Partikelform bzw. -größenverteilung von Träger- und Produktpartikel (Replikationseffekt)

Ein Ansatz, die Einheitlichkeit der erhaltenen Produktpartikel zu erhöhen, ist die Verwendung besonderer, Polymer-basierter Trägerpartikel. So können über formgebende Polymerisationsverfahren ideal sphärische Trägerpartikel mit monomodalen Größenverteilungen erzielt werden. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der notwendigen Fragmentierbarkeit der Katalysatorpartikel, diese ist essentiell für die Erzielung einer hohen katalytischen Produktivität sowie einer guten Morphologie-Kontrolle der Produktpartikel. So weisen mikrometergroße Trägerpartikel aus linearem oder vernetzten Polymeren oft keine ausreichende Fragmentierbarkeit auf.^{14,77} Im Fall von porösen Trägerpartikeln kann dies im Sonderfall sogar dazu führen, dass die Poren als Template für die Bildung von Polymerfasern fungieren, die aus den Katalysatorpartikel heraus wachsen, diesen jedoch nicht aufbrechen lassen.¹⁴² Allerdings müssen die Katalysatorpartikel auch eine ausreichend hohe mechanische Stabilität aufweisen, um eine zu frühe und zu feine Fragmentierung zu verhindern. Da sonst das Polyolefin-Produkt hauptsächlich als feines, staubartiges Pulver anfällt, welches nur schwer zu verarbeiten ist. In diesen gegensätzlichen Anforderungen liegt die Herausforderung bei der Entwicklung neuartiger Trägermaterialien.

In einer ersten Studie zeigten mikrometergroße, poröse Polyurethan-Partikel eine gute Eignung als Trägermaterial für Metallocen-Katalysatoren.⁹⁶ Hierbei wiesen die mittels nicht-wässriger Emulsionspolymerisation hergestellten Polyurethan-Partikel monomodale Partikelgrößenverteilungen sowie eine hohe Fragmentierbarkeit bei ausreichender Formstabilität in der nicht bewegten Gasphasen-Polymerisation auf. Daher ist in dieser Arbeit das Potenzial von porösen Polyurethan-Partikeln als Trägermaterial für Ziegler-Natta-Katalysatoren sowie deren mechanische Stabilität für den Einsatz in der *slurry*-Ethylenpolymerisation zu prüfen.

Entwicklung der nicht-wässrigen Emulsion

In einer Emulsionspolymerisation wird die mangelnde Mischbarkeit zweier Lösungsmittel ausgenutzt. Auf diese Weise entsteht ein Zweiphasengemisch, in dem die eine (dispergierte) Phase als Tröpfchen fein verteilt in der anderen (kontinuierlichen) Phase vorliegt. Für die Herstellung von sphärischen Polyurethan-Partikeln entwickelte Kevin Müller eine nicht-wässrige Emulsion aus Dimethylformamid (DMF) in Cyclohexan.¹⁴³ Hierbei dient ein Polymethylmethacrylat-*block*-polyisopren (PMMA-*b*-PI) Copolymer als Stabilisator der in Cyclohexan fein dispergierten DMF-Tröpfchen. Entscheidend für die Wahl des Emulgators war die orthogonale Löslichkeit der beiden Polymerblöcke im jeweiligen Lösungsmittel: So ist PMMA gut in DMF und Polyisopren gut in Cyclohexan löslich, die beiden Polymere jedoch nicht im jeweils anderen Lösungsmittel.⁹

Die stabilisierten DMF-Tröpfchen dienen für die katalysierte Polyaddition als „Mikroreaktoren“, die die Form und Größe der späteren Polymerpartikel vorgeben. Eine Polymerisation allein innerhalb der Mikroreaktoren ist gewährleistet, wenn mindestens eins der beiden Monomere (Diol und Diisocyanat) ausschließlich in der dispergierten Phase löslich ist. Mit Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (BHC) und Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) stellte Kevin Müller sowohl ein Diol als auch ein Diisocyanat vor, welche ausschließlich in den dispergierten DMF-Tröpfchen löslich sind.¹⁴³ Auf diese Weise konnten sphärische Polyurethan-Partikel mit Partikelgrößen zwischen 50 nm und 8 µm hergestellt werden. Die Zugabe von geringen Mengen Wasser zur ansonsten nicht-wässrigen Emulsion bewirkte eine Reaktion der Isocyanat-Gruppen unter Bildung von CO₂, welches als Treibmittel die Bildung von porösen Polymerpartikeln zur Folge hatte. Die Menge an reagierendem Wasser bestimmt die Menge an freigesetzten CO₂ und nimmt hierüber Einfluss auf die Porenanzahl und -größe.^{144,145} Es zeigte sich, dass die Wahl des Katalysators einen großen Einfluss auf die Porosität der erhaltenen Katalysatorpartikel hat. Hierbei ist entscheidend, in wie fern der jeweilige Katalysator die Additionsreaktion zwischen Isocyanat-Gruppe und Hydroxy-Gruppe beziehungsweise die Nebenreaktion der Isocyanat-Gruppe mit Wasser begünstigt. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und den Wasser-Molekülen die Nebenreaktion der Isocyanat-Gruppe zu einer Amino-Gruppe unter Bildung von CO₂ begünstigen.¹⁴⁶ So konnten mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Katalysator deutlich porösere Partikel erhalten werden als mit Dibutylzinndiacetat (DBDA).¹⁴³

Robert Dorresteyn kombinierte in seiner Arbeit die beiden Katalysatoren 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan und Bis(2-dimethylaminoethyl)ether (BDMAEE).¹⁴⁷ Wie in Abbildung 92 dargestellt, wird im Fall von BDMAEE die Reaktion der Isoycanat-Gruppen mit Wasser begünstigt, während DABCO die Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit den Hydroxy-Gruppen der Dirole fördert.¹⁴⁶ Auf diese Weise konnte durch gezielte Dosierung der zur Emulsion hinzugegebenen Wassermenge die Menge an gebildeten CO₂ und darüber die Porosität der erhaltenen Polyurethan-Partikel gesteuert werden.¹⁴⁷ Die so erhaltenen Polyurethan-Polyharnstoff-Partikel wiesen Partikeldurchmesser von ca. 2 μm mit jeweils enger Partikelgrößenverteilung auf.

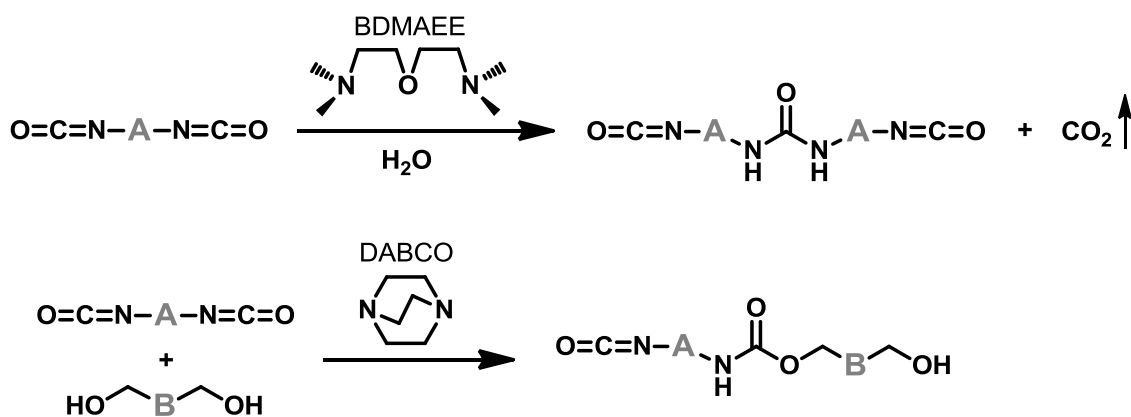


Abbildung 92: Jeweils von BDMAEE bzw. DABCO begünstigte Reaktion einer Isocyanat-Gruppe

7.1 Herstellung von Polyurethan-Mikropartikeln

Die Herstellung von porösen Polyurethan-Mikropartikeln (mPU) erfolgte mittels katalysierter Polyaddition in einer nicht-wässrigen Emulsion aus DMF in Cyclohexan (siehe Abbildung 93). Hierbei diente MDI als Diisocyanat sowie BHC als Diol. Das als Stabilisator verwendete PMMA-PI-Blockcopolymer wies ein molares Blocklängenverhältnis von 31 % PMMA und 69 % PI sowie ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (M_n) von 60 kg/mol mit einer Dispersität (\mathcal{D}) vom 1,03 auf.⁹⁶ Kevin Müller hatte in seiner Arbeit gezeigt, dass sowohl das Blocklängenverhältnis als auch das hohe Molekulargewicht in beiden Blöcken notwendig sind, um der niedrigen Grenzflächenspannung zwischen den beiden organischen Lösungsmitteln entgegenzuwirken und eine stabile Emulsion zu erhalten.¹⁴³

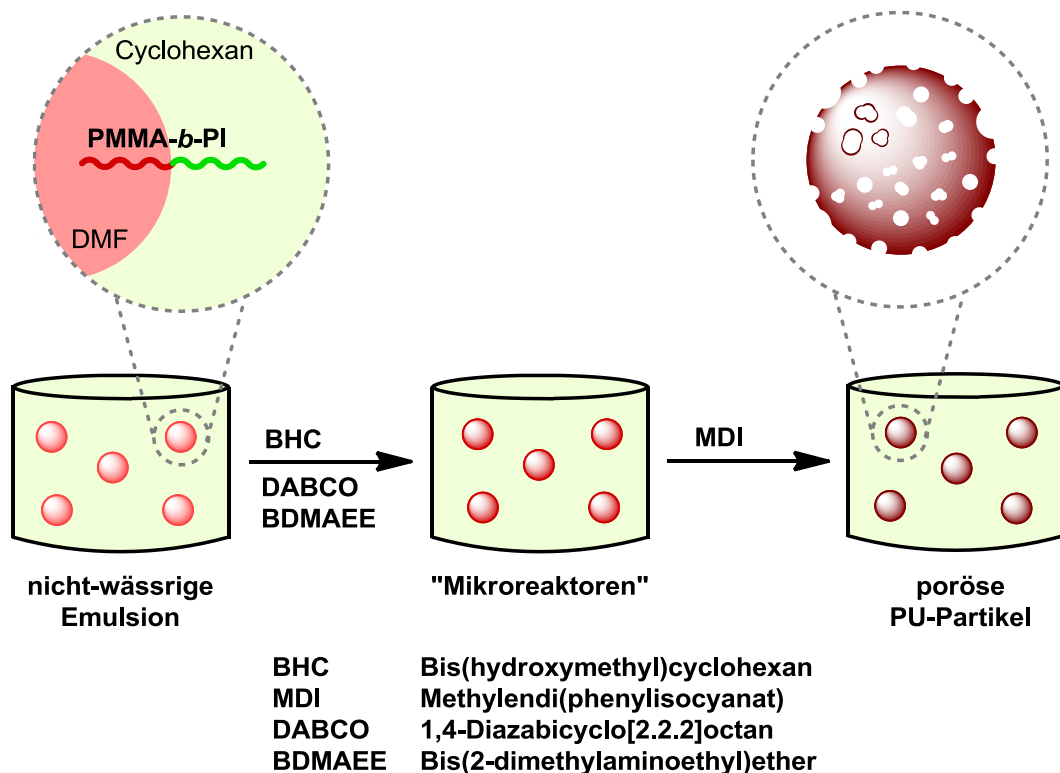


Abbildung 93: Reaktionsschema der nicht-wässrigen Emulsion zur Herstellung von porösen Polyurethan-Mikropartikeln

Die Zugabe einer kontrollierten Menge an Wasser zur DMF/Cyclohexan-Emulsion bewirkt eine Nebenreaktion der Isocyanat-Gruppe, wobei CO_2 als systeminternes Treibmittel erzeugt wird. Zusätzlich entsteht eine Amino-Gruppe, welche mit einer weiteren Isocyanat-Gruppe zu Polyharnstoff reagiert. Auf diese Weise entstehen poröse Polymerpartikel aus statistischem Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymer (siehe Abbildung 94).

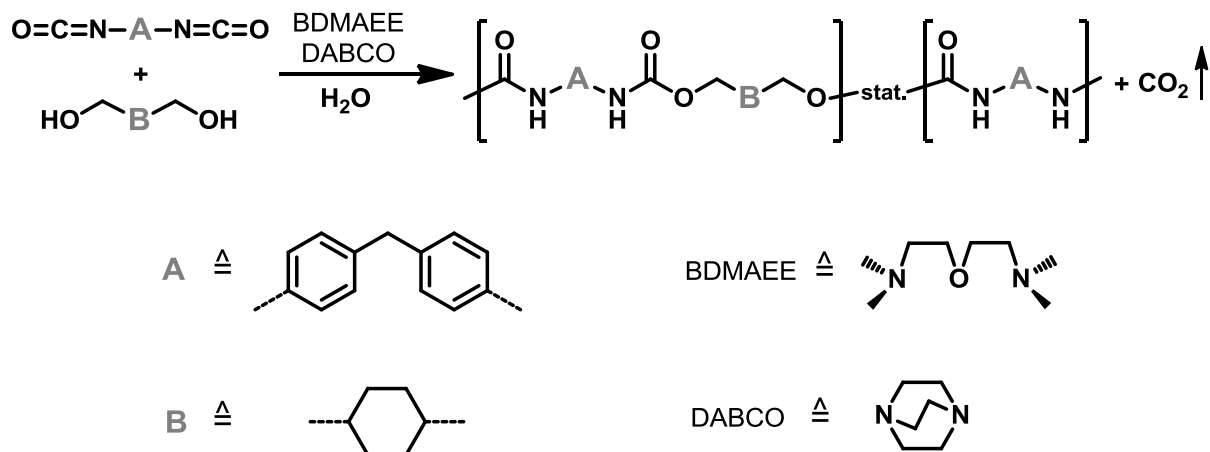


Abbildung 94: Reaktion von MDI als Diisocyanat, BHC als Diol und Wasser zu einem statistischen Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymer

In Abbildung 95 sind die REM-Aufnahmen der mittels nicht-wässriger Emulsionspolyaddition erhaltenen Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymerpartikel gezeigt. Alle untersuchten Polyurethan-Partikel wiesen eine nahezu sphärische Struktur mit einem Partikeldurchmesser zwischen 1,5 und 3 μm auf. Angesichts ihrer Größe und der starken Aggregatbildung der Polyurethan-Partikel schied eine nähere Untersuchung der Partikelgrößenverteilung mittels dynamischer Lichtstreuung aus, jedoch spiegeln die hier erhaltenen Partikelgrößen die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse wieder.^{143,147} Die in Abbildung 95 gezeigten Partikel weisen eine unterschiedlich stark poröse Oberfläche auf. Die Porendurchmesser liegen zwischen 20 und 200 nm, was auf eine hohe spezifische Oberfläche schließen lässt (siehe Abbildung 95-d).

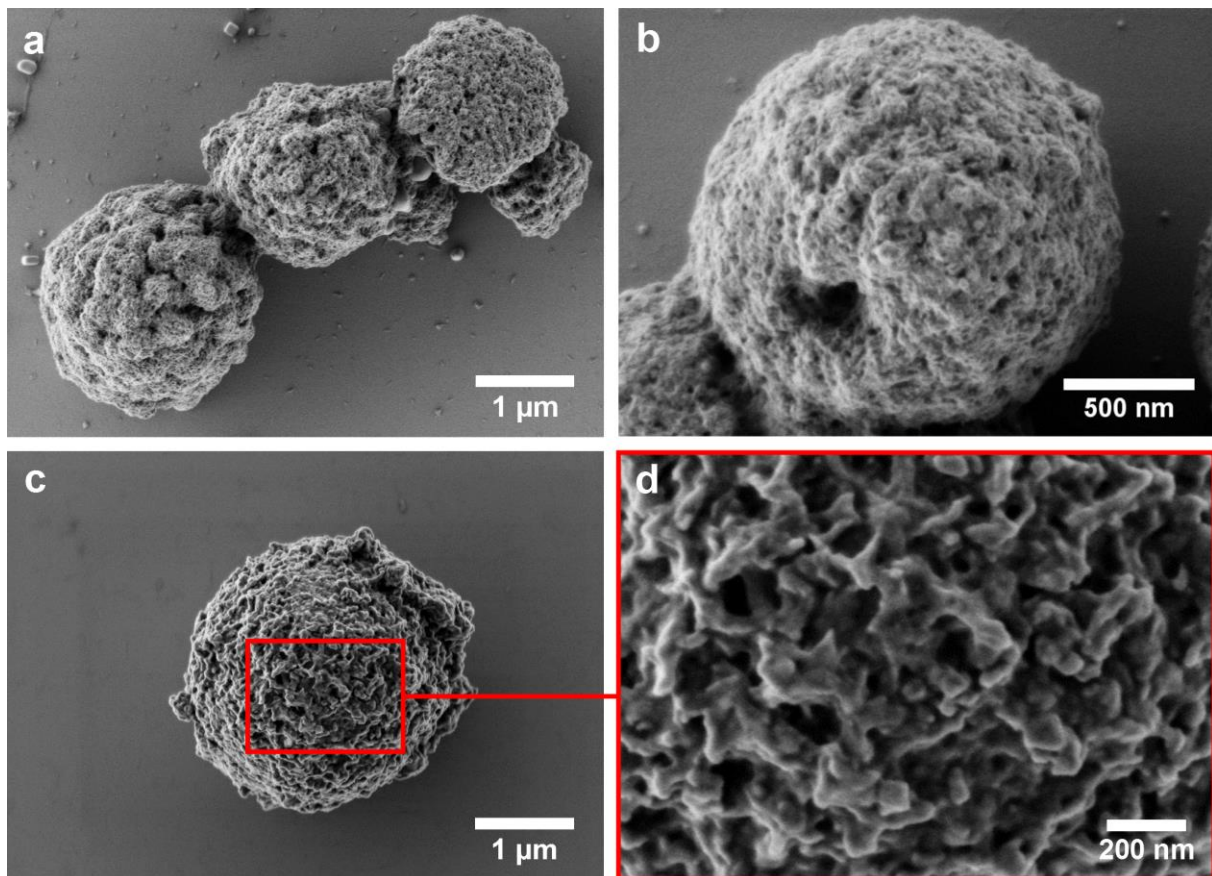


Abbildung 95: REM-Aufnahmen der hergestellten porösen Polyurethan-Mikropartikel

In Kooperation mit Robert Dorresteyn und Daejune Joe konnte bereits mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie gezeigt werden, dass vergleichbare Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymerpartikel eine offene, miteinander verbundene Porenstruktur aufwiesen.⁹⁶ Hierfür wurde der lösliche Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin B zu Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymerpartikeln hinzugegeben und anschließend dessen Verteilung im Polymerpartikel mittels LCSFM untersucht (siehe Abbildung 96). Da der Fluoreszenzfarbstoff gleichmäßig über den optischen Partikelquerschnitt nachgewiesen werden konnte, lässt das auf eine offene, miteinander verbundene Porenstruktur bei solchen Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymerpartikeln schließen. Die hohe spezifische Oberfläche in Kombination mit einer offenporigen Struktur ist von großer Bedeutung für eine hohe und gleichmäßige Beladung des Trägermaterials mit aktiven Katalysatorzentren.

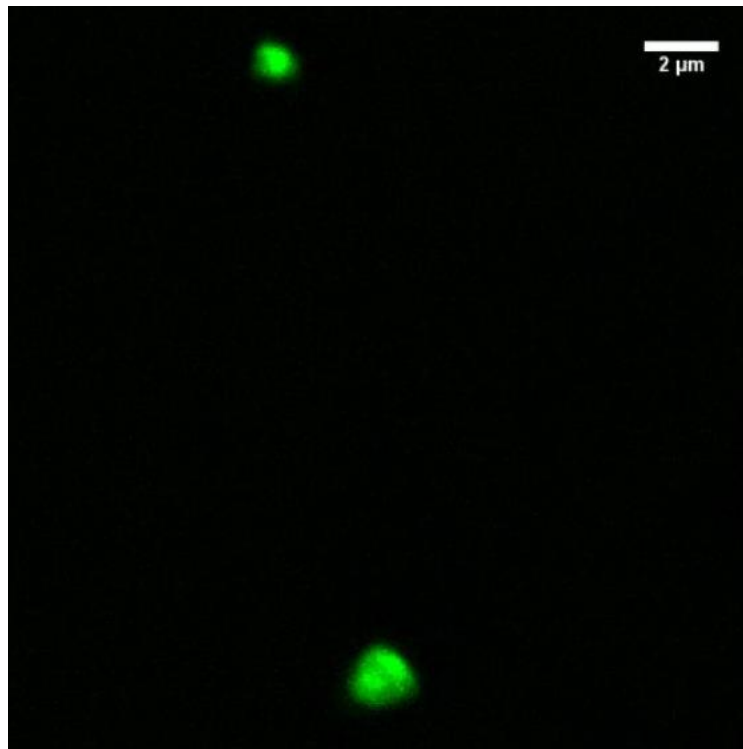


Abbildung 96: LSCFM-Aufnahme (Fluoreszenz-Modus) vom optischen Partikelquerschnitt zweier, mit Rhodamin B behandelter, Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymerpartikel (abgebildet mit Genehmigung der Literatur⁹⁶)

Die erhaltenen Polymerpartikel erwiesen sich als nicht löslich in diversen organischen Lösungsmitteln. Dies lässt auf die Bildung von Allophanat- bzw. Biuret-Strukturen während der Polyadditionsreaktion schließen. Hierbei reagiert eine Isocyanat-Gruppe mit einer Urethan- bzw. Harnstoff-Gruppe der bereits gebildeten Polymerkette, wodurch es zur Ausbildung von Verzweigungen bzw. Vernetzungen der Polymerketten kommt (siehe Abbildung 97).⁴

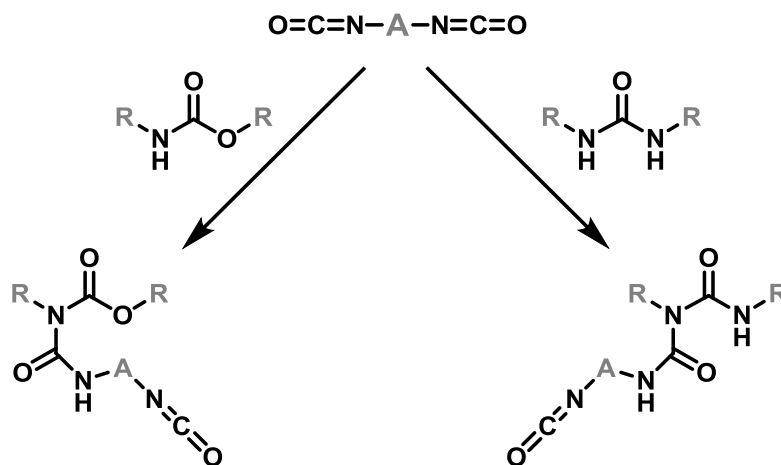


Abbildung 97: Nebenreaktion der Isocyanat-Gruppe mit Urethan- bzw. Harnstoff-Gruppen zu Allophanat- bzw. Biuret-Strukturen

Das Vorhandensein von Urethan- bzw. Harnstoff-Gruppen in den erhaltenen Polymerpartikeln konnte mittels Infrarot (IR)-Spektroskopie nachgewiesen werden (siehe Abbildung 98). So sind die für Polyurethan typischen Amid- und Carbonyl-Banden bei 3320 cm^{-1} bzw. 1540 und 1510 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Des Weiteren ist eine ausgeprägte Carbonyl-Bande bei 1645 cm^{-1} zu sehen, welche den Harnstoff-Gruppen zugeordnet werden kann und die für Polyurethan typische Carbonyl-Bande oberhalb von 1670 cm^{-1} überlagert.¹⁴⁸ Das Auftreten der breiten Bande bei ca. 2360 cm^{-1} lässt auf nicht umgesetzte Isocyanat-Gruppen schließen, kann jedoch auch auf in der Probe eingeschlossenes CO_2 basieren.

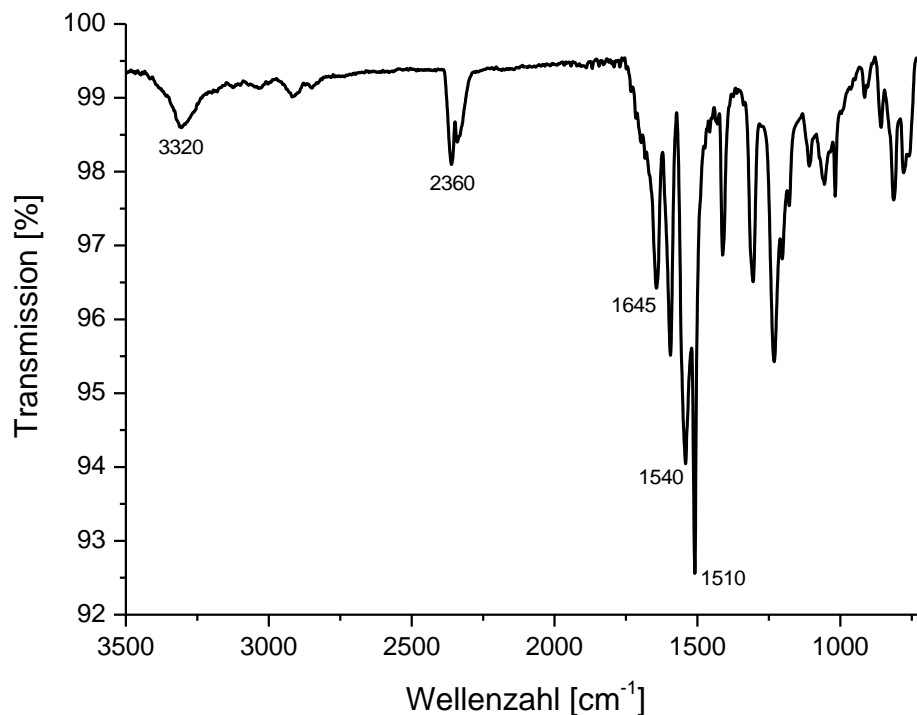


Abbildung 98: IR-Spektrum der erhaltenen Polyurethan-Mikropartikel

7.2 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polyurethan-Mikropartikeln

Im Unterschied zu nPS-OH, die nur eine Art von funktioneller Gruppe aufweisen, deren Konzentration in einem breiten Fenster gesteuert werden kann, weisen die porösen PU-Partikel neben zahlreichen Urethan- auch Harnstoff-Gruppen auf, deren Anzahl und Verhältnis zueinander nicht geändert werden kann ohne die Partikeleigenschaften zu ändern. Nach Sun et al. eignen sich neben Hydroxy-Gruppen auch die in Urethan- und Harnstoff-Gruppen enthaltenen Carboxy- und Amino-Gruppen für eine Anbindung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polymer-basierten Trägermaterialien.⁵⁸

7.2.1 Herstellung der Ziegler-Natta-Katalysatoren

Für die Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf, den in Kapitel 7.1 hergestellten, porösen Polyurethan-Mikropartikeln (mPU/ZN) wurden die aufgereinigten und getrockneten Polymerpartikel (mPU) zunächst durch Schütteln in Toluol redispergiert. Anschließend erfolgte die Bildung der aktiven Zentren auf der Oberfläche der porösen Polyurethan-Partikel analog zur Umsetzung von nPS-OH in einem dreistufigen Prozess. Als Brückenbaustein für die aktiven Zentren wurden die Partikeln in einem ersten Schritt mit Butylmagnesiumchlorid (BuMgCl) umgesetzt. Anschließend erfolgte die Einführung der Titanspezies mittels Titan-tetrachlorid (TiCl₄), welche in einem dritten Schritt mit Triethylaluminium (Et₃Al) als Aluminiumalkyl aktiviert wurde (siehe Abbildung 99). Abschließend wurden die Katalysatorpartikel (mPU/ZN) gefiltert und im Hochvakuum getrocknet.

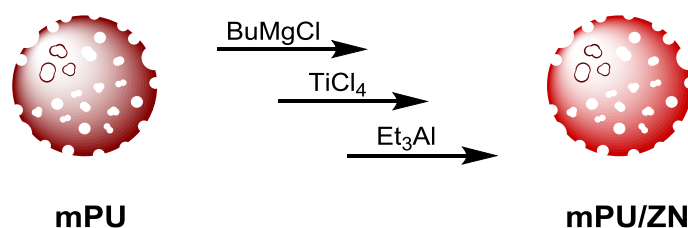


Abbildung 99: Umsetzung von Polyurethan-Mikropartikeln mit den Katalysatorkomponenten

Das Filtrat der Katalysatorherstellung wies wie schon im Fall der nPS-OH/ZN keine katalytische Aktivität auf. Hieraus kann geschlossen werden, dass auch im Fall der mPU/ZN die aktiven Zentren direkt auf der Oberfläche der Polymerpartikel gebildet werden und sich nicht zunächst im Reaktionsmedium bilden und erst zu einem späteren Zeitpunkt auf dem Trägermaterial absetzen.

7.2.2 Ethylenpolymerisation und Produktcharakterisierung

Für die Untersuchung der *slurry*-Ethylenpolymerisation wurde, analog zu nPS-OH/ZN, ein 250 mL-Rührautoklav mit temperierter Doppelglaswand verwendet. Hierbei wurde eine vorher bestimmte Menge der ausgewählten Katalysatorprobe als grobe Suspension in 100 mL *n*-Hexan unter einer Ethylenatmosphäre gerührt. Um letzte Reste an Katalysatorgiften (wie beispielsweise Sauerstoff bzw. Wasser) abzufangen, wurden 0,01 mol Triisobutylaluminium als *scavenger* dem Polymerisationsmedium zugefügt. Für die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus der nPS-OH/ZN-basierten Polymerisation wurde ein Ethylenruck über dem Polymerisationsmedium von 3 bar, eine Drehzahl des Propellerrührers von 1500 rpm und eine Polymerisationstemperatur von 60 °C gewählt.

Während einer fünfzehnminütigen *slurry*-Ethylenpolymerisation mit 10 mg Katalysatorprobe konnten ca. 4 g Produkt erhalten werden. Mit einer sich hieraus ergebenden katalytischen Produktivität von 1600 g_{PE}/g_{KAT}·h bzw. Aktivität von 2100 kg_{PE}/mol_{Ti}·h·bar liegt mPU/ZN im selben Größenbereich wie die in Kapitel 6 beschriebenen nPS-OH/ZN. Die Gegenüberstellung beider Trägermaterial/Katalysator-Systeme ist in Abbildung 100 dargestellt.

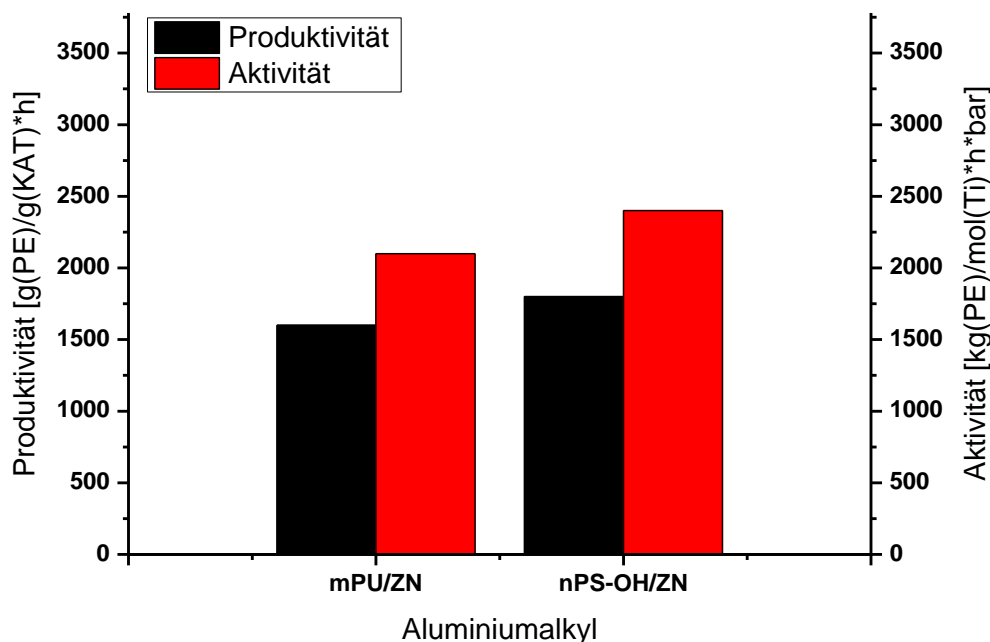


Abbildung 100: Katalytische Produktivität und Aktivität von mPU/ZN im Vergleich zu nPS-OH/ZN

Für eine qualitative Charakterisierung des mit mPU/ZN erhaltenen Produkts, wurde dieses mittels ^{13}C -NMR Spektroskopie und dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Das ^{13}C -NMR Spektrum wies ausschließlich das für Polyethylen zu erwartende Signal bei einer chemischen Verschiebung von 30 ppm auf.⁹ Der Schmelzpunkt (T_m) lag mit 137,3 °C im charakteristischen Bereich für hochmolekulares *High-Density* Polyethylen.⁹ Beide Ergebnisse lassen auf eine vernachlässigbare Menge an Verzweigungen in den Polymerketten schließen.

Das Molekulargewicht des mittels mPU/ZN erhaltenen Polyethylens wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie gegen Polystyrol-Standards untersucht (siehe Abbildung 101). Das hierbei erhaltene zahlengemittelte Molekulargewicht ($M_{n,PS}$) von 430 kg/mol lag im zu erwartenden Bereich von HDPE, und wies eine Dispersität (\mathcal{D}) von 3,8 auf.

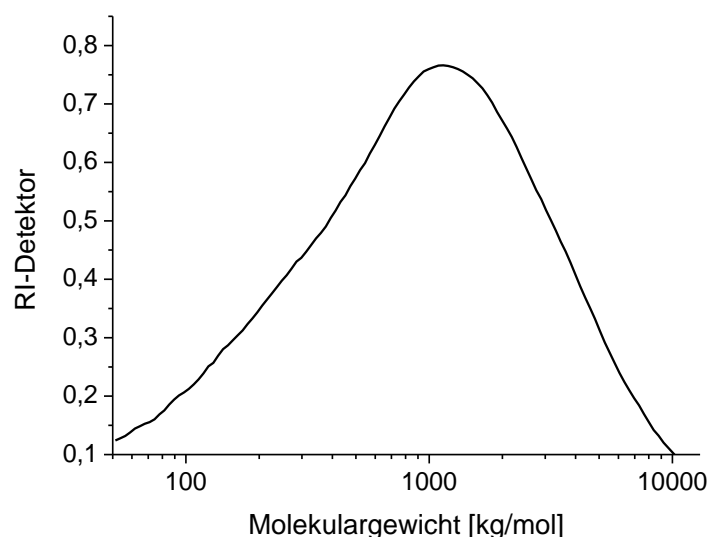


Abbildung 101: Molekulargewichtsverteilung des mittels mPU/ZN erhaltenen Polyethylens (mittels GPC gegen Polystyrol-Standards bestimmt)

Mit einer Dispersität von ca. 4 fällt das mittels mPU/ZN erhaltene Polyethylen, wie auch schon im Fall der nPS-OH/ZN, in das untere Ende des Fensters zwischen den Werten sogenannter *single-site* bzw. *multi-site* Katalysatoren. Dies verstärkt die bereits in Kapitel 6 aufgestellte Hypothese, dass im Fall von Polymer-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren die höhere Flexibilität der Polymersegmente eine größere Einheitlichkeit der aktiven Zentren erlaubt und hierdurch ein einheitlicheres Produkt erhalten werden kann.

In der Verarbeitung von Polyolefinen spielt die Produktmorphologie (d. h. Partikelform, -größe sowie Schüttdichte) eine entscheidende Rolle.²⁰ Unter Voraussetzung eines optimalen Replikationseffekts, war durch die Verwendung von nahezu sphärischen Polyurethan-Partikel mit enger Partikelgrößenverteilung als Trägermaterial eine gleichmäßige und einheitliche Produktpartikelform zu erwarten.⁸¹

Die optischen Mikroskopie-Aufnahmen zeigen jedoch Produktpartikel mit unregelmäßiger Form und breiter Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung 102). So liegen die Partikeldurchmesser zwischen ca. 25 und 250 μm . Des Weiteren wiesen die größeren Produktpartikel nur eine geringe mechanische Stabilität auf und brachen schon bei leichter Krafteinwirkung auseinander. Die Schüttdichte der auf mPU/ZN-basierten Polyethylen-Partikel war mit ca. 260 g/L vergleichsweise niedrig, lag aber deutlich über der von Produktpartikeln aus der nPS-OH/ZN-basierten Ethylenpolymerisation in Toluol, bei der durch unförmige Partikel nur Schüttdichten unter 100 g/L erzielt wurden.

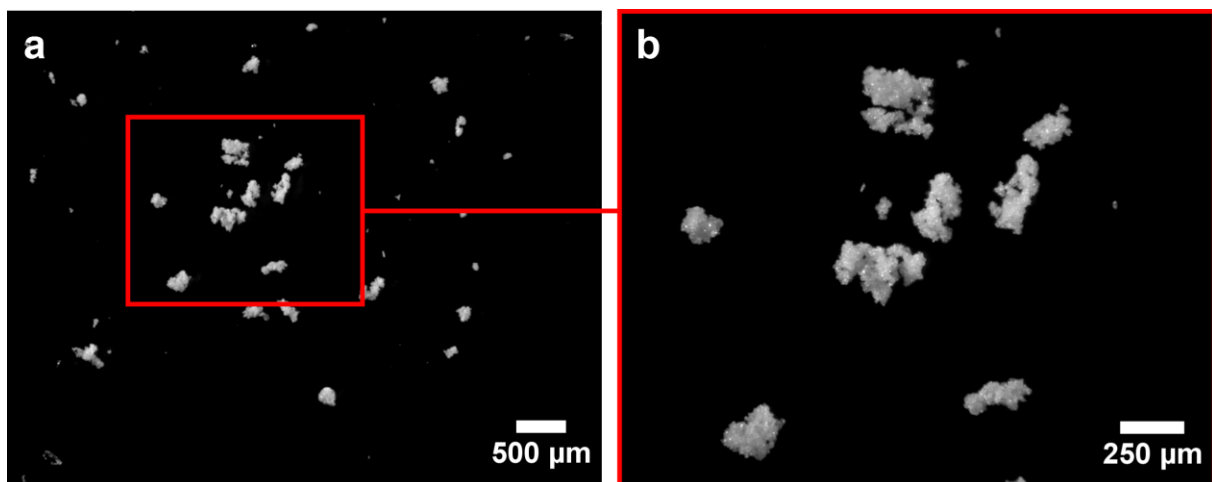


Abbildung 102: Optische Mikroskopie-Aufnahmen der mittels mPU/ZN erhaltenen Produktpartikel

Um Aussagen über die Ursachen für diese unerwartet schlechte Produktmorphologie treffen zu können, wurde die Mikrostruktur der erhaltenen Produktpartikel mittels Rasterelektronenmikroskopie näher untersucht. Es zeigte sich, dass die in der optischen Mikroskopie beobachteten ca. 25 bis 250 μm großen Produktpartikel aus Aggregaten kleinerer, teilweise ineinander gewachsener Partikel bestehen (siehe Abbildung 103-a). Diese kleineren Partikel weisen meist eine nahezu sphärische Struktur mit einem Partikeldurchmesser zwischen 3 und 7 μm auf, sind vereinzelt aber auch kleiner (siehe Abbildung 103-b, c). Unter Annahme des Replikationseffekts, kann davon ausgegangen werden, dass die gezeigten

Unterstrukturen auf den Polyurethan-Trägerpartikeln basieren, deren sphärische Form und enge Partikelgrößenverteilung in den Unterstrukturen wiedergefunden werden kann.

Bei näherer Betrachtung sind, wie auch schon im Fall der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikel, miteinander versponnene faserartige Strukturen auf der Oberfläche der sphärischen Unterstrukturen zu erkennen. Diese sind vermutlich auf Grund der Dehnung der Polymerhülle durch den steigenden hydraulischen Druck im Inneren der Unterstrukturen entstanden. In Abbildung 103-d ist ein unförmiges Objekt (200 bis 600 nm in der Breite sowie 1500 nm in der Länge) auf der Oberfläche des Partikels zu erkennen. In seiner rauen Struktur ähnelt es der Oberfläche der Polyurethan-Trägerpartikel. Daher wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um ein Fragment des Trägermaterials handelt, das nicht mit Polyethylen umhüllt wurde. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Polyurethan-Trägerpartikel während der Polymerisation nicht ausreichend fragmentiert sind.

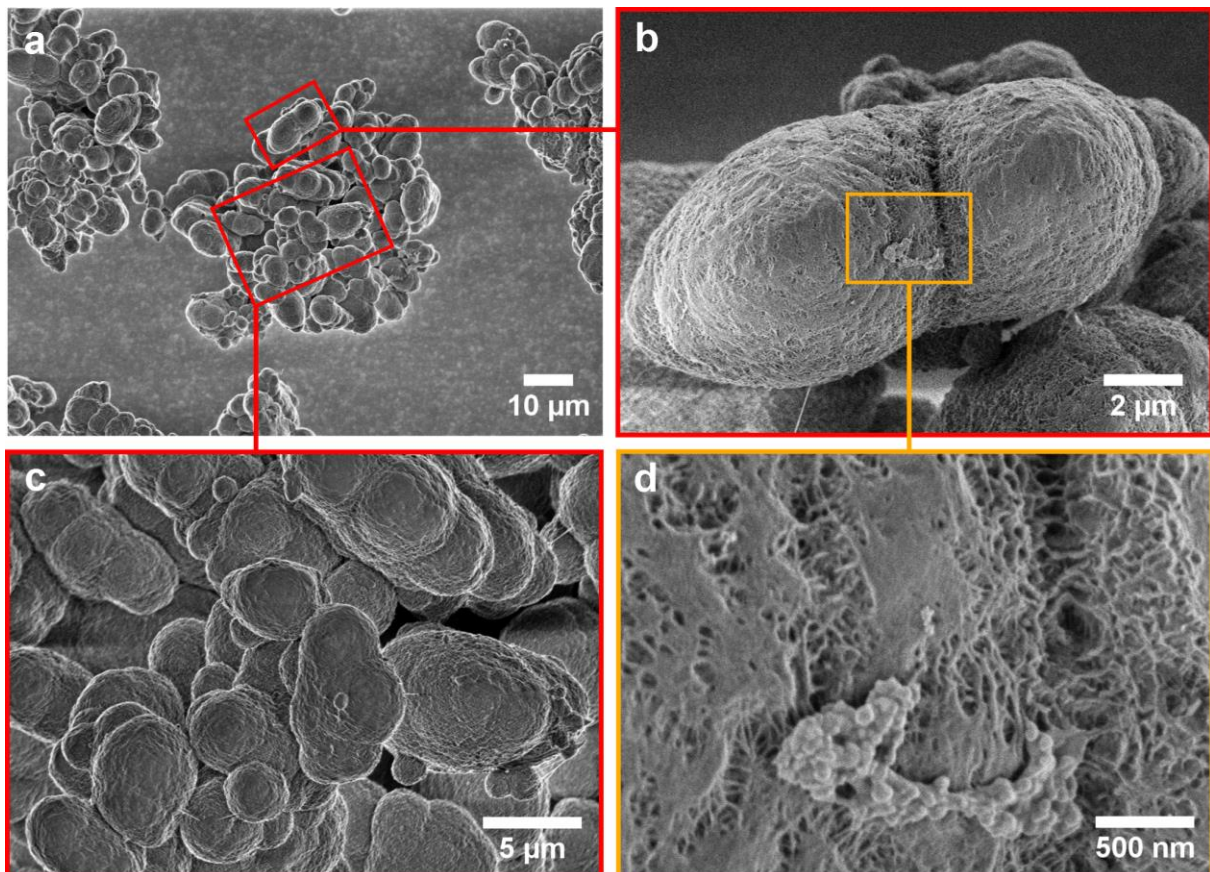


Abbildung 103: REM-Aufnahmen der mittels mPU/ZN erhaltenen Produktpartikel

Anhand von mPU/ZN konnte gezeigt werden, dass mittels nicht-wässriger Emulsionspolymerisation hergestellte poröse Polyurethan-Partikel gut als Trägermaterial für Ziegler-Natta-Katalysatoren geeignet sind. Ihre Porosität und die hierdurch erzeugte hohe Oberfläche gewährleisten eine gute Katalysator-Beladung, wodurch eine hohe Produktivität von $1600 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ erreicht werden kann. Desweiteren weisen die verwendeten porösen Polyurethan-Partikel eine ausreichende Formstabilität im *slurry*-Prozess bei gleichzeitiger Fragmentierbarkeit auf. Hierdurch wird während der Ethylenpolymerisation die Form der Trägerpartikel reproduziert, wodurch nahezu sphärische Polyethylen-Partikel mit vergleichbaren Partikelgrößen erhalten werden.

Die verwendeten ca. $2 \mu\text{m}$ großen Trägerpartikel waren jedoch zu klein, um ausreichend große Produktpartikel zu erhalten: So bestanden die erhaltenen Produktpartikel aus Aggregaten der oben beschriebenen kleineren, teilweise ineinander gewachsenen Polyethylen-Partikeln. Hierdurch lag die Schüttdichte der auf mPU/ZN-basierten Produktpartikel mit ca. 260 g/L vergleichsweise niedrig. Um ausreichend große Produktpartikel mit hoher Schüttdichte zu erhalten, müssten poröse Polyurethan-Partikel mit Partikeldurchmessern zwischen 10 und $30 \mu\text{m}$ generiert werden.²⁰ Hierfür sollte jedoch geprüft werden, in wieweit die Partikelgröße in der nicht-wässrigen Emulsionspolymerisation vergrößert werden kann.

8 Zusammenfassung

Für die katalysierte Olefinpolymerisation werden Ziegler-Natta- beziehungsweise Metallocen-Katalysatoren üblicherweise auf ein geeignetes Trägermaterial aufgebracht. Daher spielt bei der Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme das Trägermaterial stets eine große Rolle. So kann die Wahl des Trägermaterials nicht nur einen Einfluss auf die katalytische Produktivität eines Katalysatorsystems, sondern auch auf die Morphologie der Produktpartikel haben. Da das Katalysatorträgermaterial nach der Olefinpolymerisation im Produktpartikel zurückbleibt, rücken vermehrt organische Trägermaterialien in den Fokus akademischer Forschung. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Reste eines organischen Trägermaterials einen geringeren Effekt auf das Endprodukt haben als anorganische Materialien.

Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines, auf einem organischen Trägermaterial basierenden, Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, welches eine möglichst hohe innere Oberfläche für die feine Verteilung der aktiven Katalysatorzentren bietet und die erforderliche Fragmentierbarkeit in möglichst kleine Fragmente aufweist. Hierfür sah das Konzept dieser Arbeit eine direkte Bildung der aktiven Zentren (in Abbildung 104 rot dargestellt) auf fein dispergierten Polymernanopartikeln vor. Durch anschließende Aggregation dieser Primärpartikel sollten mikrometergroße Sekundärpartikel entstehen, die eine gleichmäßige und feine Verteilung an aktiven Zentren aufweisen. Ziel war es, dass der durch das Polymerwachstum auftretende hydraulische Druck die physikalisch aggregierten Sekundärpartikel zurück in die ursprünglichen Primärpartikel fragmentieren lässt (siehe Abbildung 104).

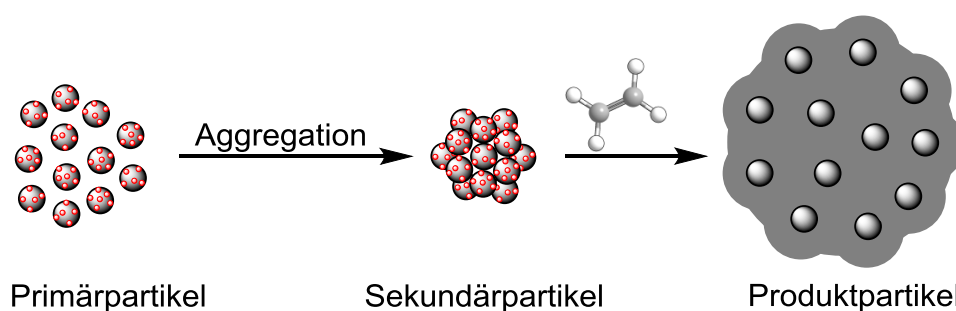


Abbildung 104: Prinzip der Trägermaterialfragmentierung unter der Verwendung von aggregierten Sekundärpartikeln mit feiner Verteilung an aktiven Zentren

Als Trägermaterial-Primärpartikel für die Ziegler-Natta-Katalysatoren kamen mittels Emulsionspolymerisation hergestellte Hydroxy-funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikel (nPS-OH) zum Einsatz. Durch Variation der Emulsionsparameter konnten Polymerdispersionen mit Partikeldurchmessern von ca. 50 nm und einer engen, monomodalen

Partikelgrößenverteilung erhalten werden. Die Hydroxy-Gruppen dienten nachfolgend als Ankergruppen für die Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren (nPS-OH/ZN). So wurden in einem ersten Schritt die Hydroxy-Gruppen mit Butylmagnesiumchlorid (BuMgCl) als Brückenbaustein für die aktiven Zentren umgesetzt. Anschließend erfolgte die Einführung der Titanspezies mit Titan-tetrachlorid (TiCl_4), welche in einem dritten Schritt mit einer Aluminiumalkyl-Verbindung (R_3Al) aktiviert wurde. Abschließend wurden durch Aggregation ca. 10 bis 30 μm große Sekundärpartikel gebildet (siehe Abbildung 105).

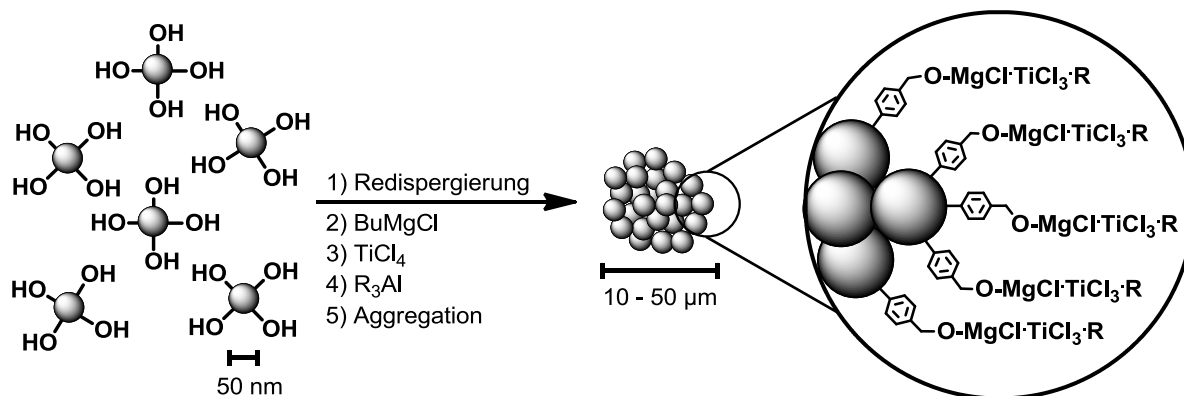


Abbildung 105: Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln

In der Katalysatorherstellung konnte gezeigt werden, dass sowohl die Hydroxy-Gruppen als auch alle drei Katalysatorkomponenten (BuMgCl , TiCl_4 und R_3Al) sowie die Reihenfolge ihrer Zugabe essentiell für die Erzielung einer katalytischen Aktivität sind. Hinsichtlich der Wahl der Aluminiumalkyl-Verbindung als Aktivierungsreagenz verfügten die Triethylaluminium-basierten Katalysatorproben über das ausgewogenste Verhältnis aus hoher katalytischer Produktivität und stabilen Polymerisationseigenschaften. Hierbei wies die katalytische Produktivität eine starke Abhängigkeit vom Gehalt an funktionellen Gruppen im Trägermaterial auf. So konnte mit steigendem Anteil an Hydroxy-Gruppen im Trägermaterial die katalytische Produktivität auf bis zu 2000 $\text{g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ für **nPS-OH5/ZN2** mit 1,0 mol% Hydroxy-Monomer in der Emulsionspolymerisation gesteigert werden. Die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten Ziegler-Natta-Katalysatoren auf porösen Magnesiumchlorid-Partikeln (**MgCl₂/ZN2**) wiesen lediglich eine um 80 % niedrigere katalytische Produktivität von ca. 400 $\text{g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ auf. Ein Vergleich mit der Literatur zu Polymer-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren ist aufgrund unterschiedlicher Polymerisationsparameter und Reaktoraufbauten nur bedingt möglich. Es sei jedoch erwähnt, dass hier meist deutlich niedrigere Werte für die katalytische Produktivität beziehungsweise Aktivität berichtet werden.

Durch kinetische Untersuchungen konnte für Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln eine nahezu gleichbleibende katalytische Produktivität für Polymerisationszeiten von bis zu drei Stunden und zusätzlich eine hohe Lagerstabilität nachgewiesen werden. Auch konnte gezeigt werden, dass im Fall von nPS-OH/ZN der Polymerisationsprozess bis zu einer Temperatur von mindestens 60 °C reaktionsbestimmt ist. Folglich werden alle aktiven Zentren mit ausreichend Monomer versorgt. Dies ermöglicht ein gleichmäßiges Polymerwachstum über den gesamten Partikelquerschnitt zugunsten einer angestrebten Produktmorphologie sowie einer hohen und gleichzeitig gut im Voraus abschätzbaren katalytischen Produktivität.

Das mittels nPS-OH/ZN erhaltene Polymer zeigte charakteristische Merkmale für hochmolekulares *High-Density* Polyethylen: Das ^{13}C -Kernspinresonanzspektrum wies nur ein (für CH_2 -Gruppen typisches) Signal auf, des Weiteren lagen die mit dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmten Schmelzpunkte zwischen 137 und 139 °C. Mittels Gel-Permeations-Chromatographie gegen Polystyrol-Standards konnte das hohe Molekulargewicht bestätigt werden, so wurden zahlengemittelte Molekulargewichte zwischen 120 und 350 kg/mol bestimmt. Auffällig war vor allem die vergleichsweise niedrige Dispersität (Đ) des erhaltenen Polyethylens, die in den ersten Versuchsreihen bei ca. 4 und damit deutlich unter der für traditionelle auf MgCl_2 -basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren ($\text{Đ} = 8 - 20$) lag. Durch Variation des Vernetzungsgrades der Trägerpartikel konnte gezeigt werden, dass die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Polyethylens mit steigendem Vernetzungsgrad des Trägermaterials breiter wird. Auf diese Weise konnte Polyethylen mit einer Dispersität zwischen 3 und 8 erhalten werden. Dies legte die Hypothese nahe, dass die Flexibilität der einzelnen Polymersegmente im vernetzten Polymerpartikel Einfluss auf die Einheitlichkeit der aktiven Zentren und damit auf die Produktdispersität hat. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, durch Variation des Vernetzungsgrades die Breite der Molekulargewichtsverteilung des Polyethylens in einem ausgedehnten Fenster zu beeinflussen und so die Lücke zwischen *single-site* Metallocen-Katalysatoren und traditionellen *multi-site* Ziegler-Natta-Katalysatoren zu schließen.

Bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylens mit Hilfe dynamisch-mechanischer Analyse sowie des statischen Zugversuchs ergab sich erneut ein für hochmolekulares *High-Density* Polyethylen charakteristisches Bild. Unabhängig der mittels GPC bestimmten Unterschiede hinsichtlich der Dispersität wiesen beide untersuchten Polyethylen-Grenzmuster **PE_Đ2,9** und **PE_Đ7,4** vergleichbare elastische und viskose Eigenschaften im Temperaturbereich zwischen -130 °C und 220 °C auf. Hieraus

lässt sich schlussfolgern, dass im Fall von auf nPS-OH/ZN-basiertem HDPE das hohe Molekulargewicht die mechanischen Eigenschaften maßgeblich vorgibt und Unterschiede hinsichtlich der Dispersität dem untergeordnet sind.

In der Verarbeitung von Polyolefinen spielt die Produktmorphologie (d. h. Partikelform, -größe sowie Schüttdichte) eine entscheidende Rolle. Es stellte sich heraus, dass die Wahl des Polymerisationsmediums einen großen Einfluss auf die Morphologie der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikel aufweist. So wurden mit Toluol als Polymerisationsmedium auffällig unförmige Produktpartikel mit vergleichsweise niedrigen Schüttdichten von unter 100 g/L erhalten. Hingegen konnten in *n*-Hexan Produktpartikel mit nahezu sphärischer bis ovaler Form und Partikeldurchmessern von ca. 0,5 mm erhalten werden. Die Form und Größe der untersuchten Partikel war einheitlich, wodurch rieselfähige Pulver erhalten wurden. Die mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Polyethylen-Pulver wiesen Schüttdichten von bis zu 380 g/L auf. REM-Aufnahmen offenbarten eine blumenkohlartige Mikrostruktur, die darauf schließen ließ, dass sowohl die ca. 50 nm großen Primärpartikel als auch die aus ihnen bestehenden Katalysator-Sekundärpartikel während der einstündigen Polymerisation jeweils auf das 50-fache Volumen angewachsen waren. Hieraus ergab sich, dass im Fall von nPS-OH/ZN die Struktur der Primär- und Sekundärpartikel während der Polymerisation repliziert wird, was eine gute Morphologie-Kontrolle ermöglicht. Folglich steht das neu entwickelte Trägermaterial/Katalysator-System hinsichtlich der erhaltenen Produktmorphologie den etablierten Systemen in nichts nach.

Mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie unter Verwendung Fluoreszenzfarbstoff-markierter Trägerpartikel konnte zum ersten Mal für Polymer-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren eine gleichmäßige und feine Fragmentierung des Trägermaterials nach dem *multi-grain* Model nachgewiesen werden. Hierfür wurde die Verteilung des Fluoreszenzfarbstoffs in den Produkt-Partikeln nach verschiedenen Polymerisationszeiten mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie untersucht. Demnach begann die gleichmäßige Fragmentierung des Katalysator-Sekundärpartikels bereits in den ersten Minuten der Polymerisation und war nach 15 Minuten nahezu abgeschlossen (siehe Abbildung 106). Dies stellt einen klaren Vorteil gegenüber Silika als Trägermaterial dar, welches aufgrund seiner zwiebelartigen Fragmentierung stets das Risiko eines möglichen Abfalls der katalytischen Produktivität sowie eine unvollständige Fragmentierung des Trägermaterials nach kurzen Polymerisationszeiten birgt.

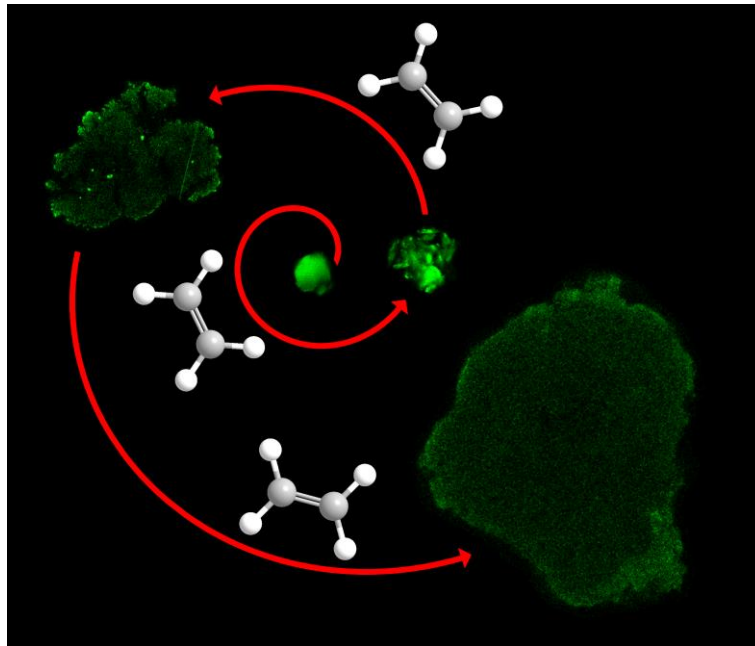


Abbildung 106: Mittels LSCFM nachgewiesene Fragmentierung von nPS-OH/ZN nach dem *multi-grain* Model (Polymerisationszeit 15 Minuten)

Es stellte sich heraus, dass die Primärpartikel (nPS-OH) während der Katalysatorherstellung zu einer verfrühten Aggregation neigen. Dies hatte eine unvollständige Aktivierung der Titan-Spezies und damit eine ungleichmäßige Verteilung an aktiven Zentren zur Folge. Hierdurch konnte es teilweise zu einer unvollständigen Fragmentierung kommen, bei der bis zu 20 μm große Trägerfragmente im Produktpartikel zurückblieben. Durch zusätzliche Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen der Katalysatorherstellung konnte eine solche Aggregation verhindert werden und so eine deutlich höhere katalytische Produktivität und vollständige Fragmentierung des Trägermaterials erzielt werden (siehe Abbildung 107).

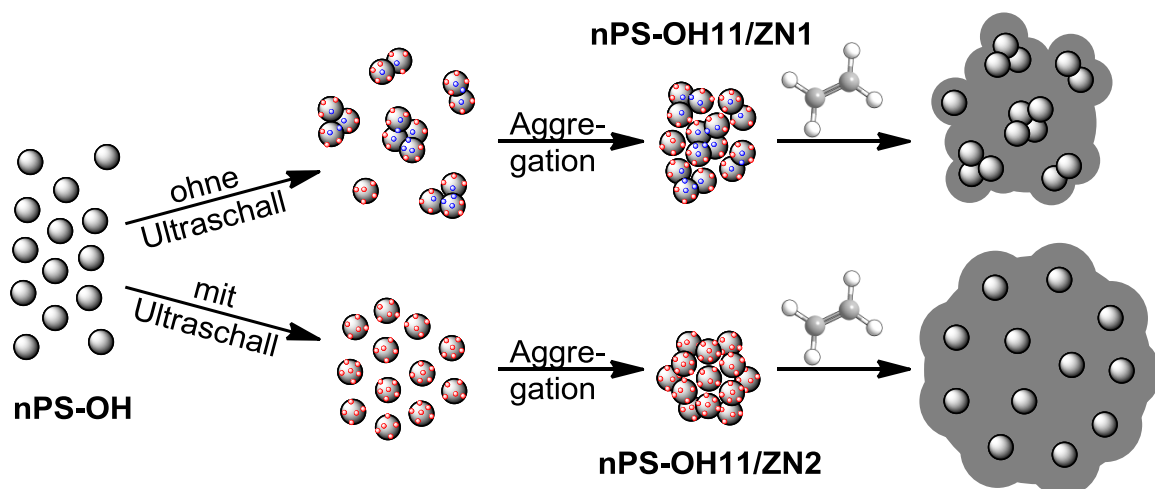


Abbildung 107: Schematische Darstellung des Effekts einer Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen der Katalysatorherstellung auf die Fragmentierung von nPS-OH/ZN

Zusätzlich zu den bisher behandelten nPS-OH/ZN konnte ebenfalls für mittels nicht-wässriger Emulsionspolymerisation hergestellte poröse Polyurethan-Mikropartikel (mPU) gezeigt werden, dass diese gut als Trägermaterial für Ziegler-Natta-Katalysatoren (mPU/ZN) geeignet sind. Ihre Porosität und die hierdurch erzeugte große Oberfläche gewährleisten eine gute Katalysator-Beladung, wodurch eine hohe katalytische Produktivität von $1600 \text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{KAT}}\cdot\text{h}$ erreicht werden konnte. Wie auch schon im Fall von nPS-OH/ZN wurde auch hier hochmolekulares *High-Density* Polyethylen mit einer für Ziegler-Natta-Katalysatoren auffällig niedrigen Dispersität gewonnen. Des Weiteren wiesen die verwendeten porösen Polyurethan-Partikel eine ausreichende Formstabilität im *slurry*-Prozess bei gleichzeitiger Fragmentierbarkeit auf. Hierbei wurde während der Ethylenpolymerisation die Form der Trägerpartikel reproduziert, wodurch nahezu sphärische Polyethylen-Partikel mit vergleichbaren Partikelgrößen erhalten wurden. Vor einer Anwendung dieses Trägermaterial/Katalysator-Systems sollte jedoch die Partikelgröße der Polyurethan-Partikel von ca. $2 \mu\text{m}$ auf 10 bis $20 \mu\text{m}$ deutlich gesteigert werden, um ausreichend große, einzeln vorliegende Produktpartikel zu erhalten.

Abschließen lässt sich sagen, dass mit den hier vorgestellten Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH/ZN) beziehungsweise porösen Polyurethan-Mikropartikeln (mPU/ZN) zwei vielversprechende Trägermaterial/Katalysator-Systeme entwickelt wurden. Im Fall von nPS-OH/ZN ermöglicht die feine Verteilung an aktiven Zentren auf den Primärpartikeln ein gleichmäßiges Produktpartikel-Wachstum bei gleichzeitig hoher katalytischer Produktivität. Mit nPS-OH/ZN konnte zum ersten Mal für Polymer-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren eine frühzeitige und feine Fragmentierung des Trägermaterials nachgewiesen werden. In beiden Fällen zeigte das erhaltene Polymer charakteristische Merkmale für hochmolekulares *High-Density* Polyethylen. Die Flexibilität der einzelnen Polymersegmente im vernetzten Polymerpartikel scheint Einfluss auf die Einheitlichkeit der aktiven Zentren und damit auf die Produktdispersität zu haben. So wurden Polyethylen mit einer Dispersität erhalten, die zwischen der von *single-site* Metallocen-Katalysatoren und traditionellen *multi-site* Ziegler-Natta-Katalysatoren liegt. Weiterblickend wäre von Interesse, wie sich die Polymersegment-Mobilität im Trägermaterial auf die Taktizität mittels nPS-OH/ZN bzw. mPU/ZN erzeugten Polypropylens auswirkt und welchen Einfluss die Zugabe von verschiedenen Donatoren im Vergleich zu traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hat.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeines

Alle Sauerstoff- beziehungsweise Feuchtigkeitssensitiven Reaktionen wurden unter Luft- und Wasserausschluss mittels Schlenktechnik unter Schutzgas (Argon) oder in einer Stickstoffatmosphäre (mit Überdruck betriebene *Glovebox*) durchgeführt.

Argon 4.6 und Stickstoff 5.0 (jeweils von Westfalen) wurden zur weiteren Aufreinigung durch SMALL CARTRIDGE H₂O-FREE- und SMALL CARTRIDGE O₂-FREE-Aufreinigungskartuschen (jeweils von AIR LIQUIDE) geleitet. Ethylen 5.0 (Gerling Holz + Co.) wird zur weiteren Aufreinigung durch Molecular Sieve 5 Å Moisture Trap- und Supelpure®-Oxygen- Aufreinigungskartuschen (jeweils von Sigma Aldrich) geleitet.

Für die Emulsionspolymerisationen wurde mittels einer Milli-Q®-Anlage hergestelltes Reinstwasser verwendet, die Aufreinigung der Polymerpartikel mittel Dialyse erfolgte mit vollentsalztem (VE)-Wasser. Die organischen Lösungsmittel Decan ($\geq 99\%$; anhydrous), Hexadecan ($\geq 99\%$), Hexan ($\geq 95\%$; anhydrous) und Toluol (absolut; anhydrous) (jeweils von Sigma Aldrich), sowie Ethanol (absolut; anhydrous) (von Acros Organics) wurden vor ihrer Verwendung mit Argon entgast.

Die Monomer Divinylbenzol und Styrol (jeweils von Sigma Aldrich) wurden durch Destillation von möglichen Oligomeren und Stabilisatoren aufgereinigt. Hydroxymethylstyrol (von Acros Organics) wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Kaliumperoxodisulfat (KPS) ($\geq 99\%$) und Natriumdodecylsulfat (SDS) ($\geq 99\%$) (jeweils von Sigma Aldrich), sowie Magnesiumchlorid (99,9%; anhydrous) (von Alfa Aesar) wurde wie bezogen eingesetzt.

Die Katalysatorkomponenten n-Butylmagnesiumchlorid (2,0 M in Tetrahydrofuran), Triethylaluminium (25 Gew.-% in Toluol), Triisobutylaluminium (1,0 M in Hexan) Trimethylaluminium (2,0 M in Toluol), Tioctylaluminium (25 Gew.-% in Hexan), Titan-tetrachlorid (jeweils von Sigma Aldrich) wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

9.2 Magnesiumchlorid-basierte Ziegler-Natta-Katalysatoren

9.2.1 Herstellung poröser Magnesiumchlorid-Partikel

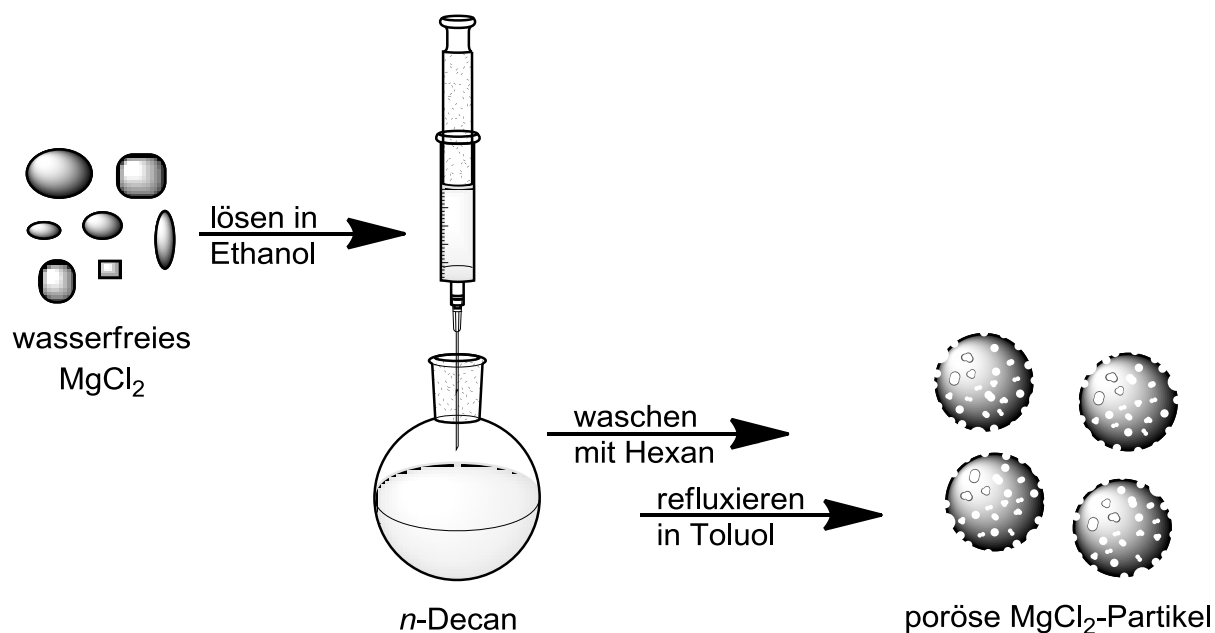


Abbildung 108: Schematische Darstellung der Herstellung von porösen MgCl_2 -Partikeln

Route 1:

Trockenes Magnesiumchlorid (1 g) wurde in einen 100 mL Schlenk-Kolben (mit Rührfisch) überführt und in wasserfreiem, mit Argon entgastem Ethanol (30 mL) bei 500 rpm gelöst. Die Lösung wurde daraufhin in einen 250 mL Schlenk-Kolben mit auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (Eis-Kochsalz-Lösung) gekühltem n -Decan (50 mL) getropft (Magnetprüher-Drehzahl: 60 rpm). Für ein vollständiges Ausfällen wurde die Temperatur von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h gehalten. Nach dem Ausfällen wurde der Überstand entfernt und das Produkt ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$) mit trockenem n Hexan gewaschen und in einen 100 mL Schlenk-Kolben überführt. Zur thermischen Entfernung der Alkohol-Addukte wurden 20 mL trockenes Toluol hinzugegeben und das System für 4 h unter Reflux gehalten.

Route 2:

Die Herstellung erfolgte analog zu Route A mit dem Unterschied, dass die Magnesiumchlorid-Ethanol-Lösung in auf $-28\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis-Ethylenglycol[80 vol%]-Ethanol[20 vol%]-Lösung) gekühltes n -Decan (50 mL) getropft wurde.

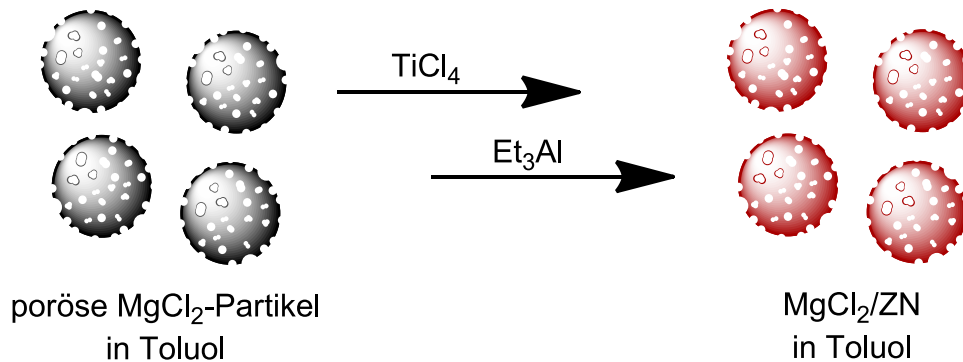
9.2.2 Herstellung der Magnesiumchlorid-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren

Abbildung 109: Umsetzung von Magnesiumchlorid-Partikeln mit den Katalysatorkomponenten

Die porösen Magnesiumchlorid-Partikel (0,200 g) wurden in einen 50 mL Einhalskolben überführt und anschließend dreimal mit Toluol (10 mL) gewaschen. Die Fixierung und Aktivierung des Katalysators erfolgte in zwei Einzelschritten (jeweils 60 min bei Raumtemperatur unter stetig Durchmischung mittels Schwingtisch):

Als erster Schritt wurde eine Lösung von Titan-tetrachlorid (0,01 g – 0,05 mmol) in 10 mL Toluol hinzugegeben. Im zweiten Schritt wurde dann eine Lösung von Triethylaluminium (1,11 g – 10 mmol) hinzugegeben. Abschließend wurden die erhaltenen Katalysatorproben abfiltriert (Glasnutsche Nr. 5) und über Nacht im Vakuum getrocknet.

9.3 Herstellung der Polymerpartikel als Trägermaterialien

9.3.1 Vorversuche zu Polystyrol-Nanopartikeln

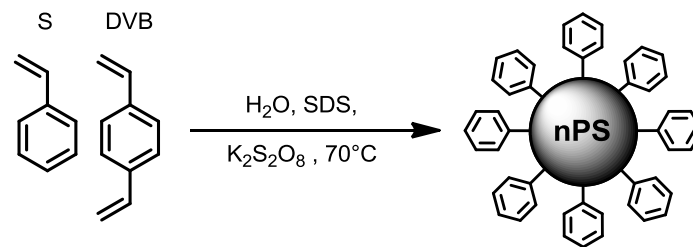


Abbildung 110: Synthese von Polystyrol-Nanopartikeln (nPS)

Natriumdodecylsulfat (SDS) (0,05 – 0,15 g) wurde in Reinstwasser (27,0 g) gelöst und in einen 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer überführt. Die jeweils verwendeten Mengen an Styrol und Divinylbenzol (siehe Tabelle 15) wurden gemischt und nach Zugabe zur Natriumdodecylsulfat-Lösung für 30 min bei 1000 rpm dispergiert. Die Makroemulsion wurde für 5 min unter Argon entgast und auf 70 °C erhitzt. Nach 1 h wurde in Reinstwasser gelöstes Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) (0,05 g in 3 g H_2O) hinzugegeben und die Temperatur für 6 h gehalten. Nach Abkühlen auf RT wurden die erhaltenen Polymerdispersionen abfiltriert (Porengröße: 4 – 7 μm).

Tabelle 15: Syntheseparameter der mittels Emulsionpolymerisation hergestellten Polystyrol-Nanopartikel (nPS)

	H ₂ O	SDS	KPS	S	DVB
	g	g	g	g	g
nPS1	30,1	0,05	0,05	5,2	0,65
nPS2	30,7	0,10	0,05	5,1	0,67
nPS3	31,0	0,15	0,05	4,7	0,60

9.3.2 Hydroxy-funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikel

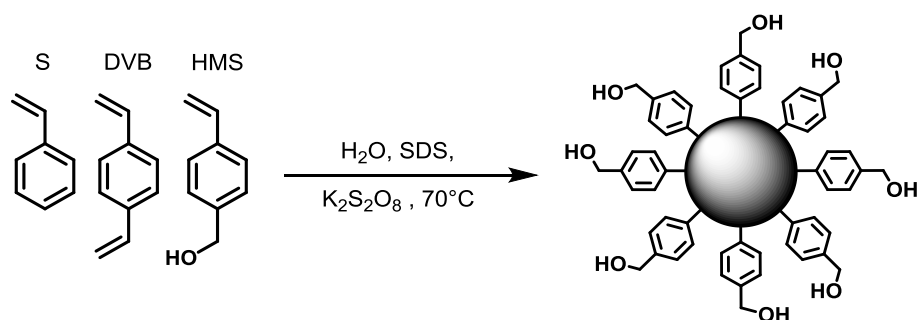


Abbildung 111: Synthese von Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH)

Natriumdodecylsulfat (SDS) (0,15 g) wurde in Reinstwasser (27,0 g) gelöst und in einen 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer überführt. Die jeweils verwendeten Monomer-Verhältnisse an Styrol, Divinylbenzol und Hydroxymethylstyrol (siehe Tabelle 16) wurden gemischt und nach Zugabe zur Natriumdodecylsulfat-Lösung für 30 min bei 1000 rpm dispergiert. Die Makroemulsion wurde für 5 min unter Argon entgast und auf 70 °C erhitzt. Nach 1 h wurde in Reinstwasser gelöstes Kaliumperoxodisulfat (K₂S₂O₈) (0,05 g in 3 g H₂O) hinzugegeben und die Temperatur für 6 h gehalten. Nach Abkühlen auf RT wurden die erhaltenen Polymerdispersionen abfiltriert (Porengröße: 4 – 7 µm) und mittels Dialyse (Ausschlussgrenze: 100 kg/mol) gereinigt. Anschließend wurden die Polymernanopartikel mittels Gefriertrocknung von der mobilen Phase getrennt.

Tabelle 16: Syntheseparameter der mittels Emulsionspolymerisation hergestellten Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikel (nPS-OH)

	H ₂ O	SDS	KPS	S	DVB	HMS
	g	g	g	g	g	g
nPS-OH1	29,9	0,15	0,05	5,0	0,6	0,02
nPS-OH2	29,9	0,15	0,05	5,0	0,6	0,05
nPS-OH3	30,0	0,15	0,05	5,2	0,65	0,054
nPS-OH4	30,0	0,15	0,05	5,25	0,35	0,072
nPS-OH5	30,0	0,15	0,05	4,99	0,70	0,072
nPS-OH6	30,1	0,15	0,05	4,70	1,05	0,072
nPS-OH7	30,0	0,15	0,05	4,42	1,40	0,072
nPS-OH8	30,0	0,15	0,05	4,94	0,58	0,14
nPS-OH9	30,0	0,15	0,05	5,0	0,74	0,25
nPS-OH10	30,0	0,15	0,05	4,8	0,73	0,36

9.3.3 Hydroxy-funktionalisierte, Farbstoff-markierte Polystyrol-Nanopartikel

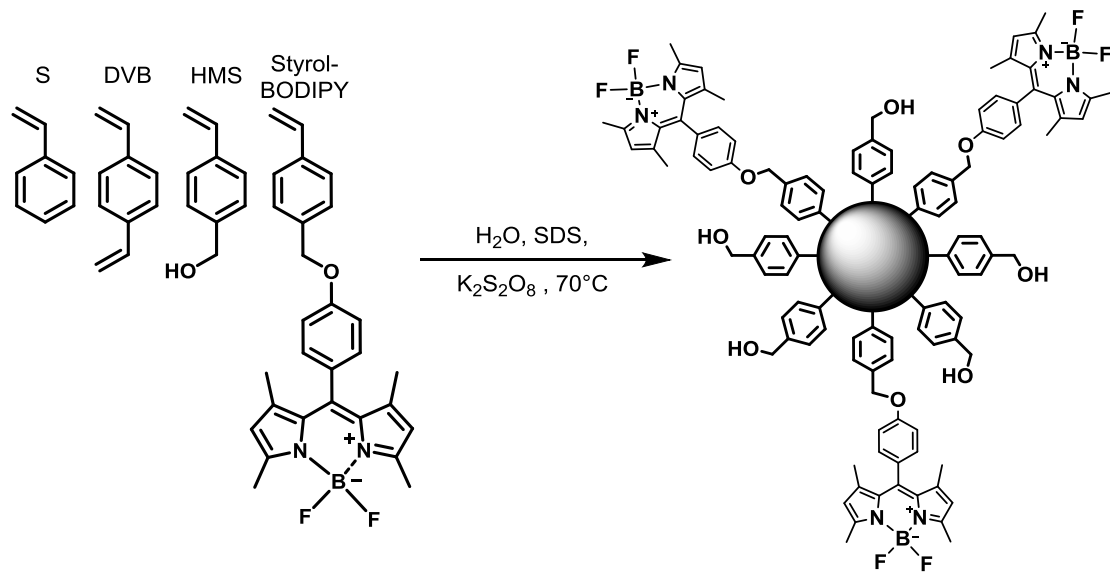


Abbildung 112: Synthese von Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln

Für die in Kapitel 6.5 beschriebenen Fragmentierungs-Untersuchungen wurden Farbstoff-markierte Hydroxy-funktionalisierte Polystyrol-Nanopartikeln hergestellt (**nPS-OH11**). Als copolymerisierbarer Farbstoff wurde ein Styrol-funktionalisiertes Bordipyromethen (Styrol-BODIPY) (siehe Abbildung 112) verwendet, welcher von D. J. synthetisiert wurde und für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt wurde.¹¹⁴ Die Partikelsynthese erfolgte analog zu denen in Kapitel 9.3.2 mit einem Monomer-Verhältnis von Styrol (89,65 mol%), Divinylbenzol (9,6 mol%), Hydroxymethylstyrol (0,70 mol%) und Styrol-BODIPY (0,05 mol%).

9.3.4 Poröse Polyurethan-Mikropartikel

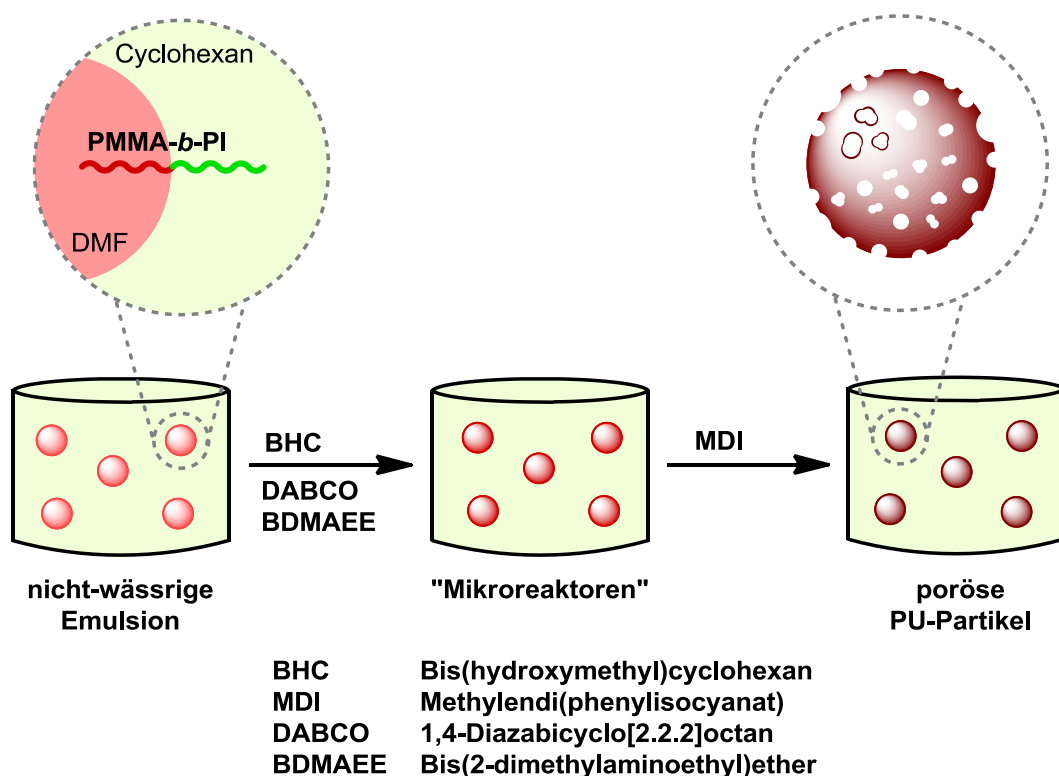


Abbildung 113: Synthese von porösen Polyurethan-Mikropartikeln

Polymethylmethacrylat-*block*-polyisopren (PMMA-*b*-PI) Copolymer (2,10 g) wurde in einen 50 mL Einhalskolben mit Septum überführt und in Cyclohexan (20 mL; 15,6 g) gelöst. Anschließend wurde Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (BHC) (0,216 g; 1,50 mmol), 1,4-Diazobicyclo[2.2.2]octan (DABCO) (0,012 g; 0,10 mmol) und Bis(2-dimethylaminoethyl)ether (BDMAEE) (0,050 g; 0,31 mmol) in DMF (1,5 mL; 1,43 g) gelöst und tröpfchenweise zur Cyclohexan/PMMA-*b*-PI Lösung hinzugegeben. Die Emulsion wurde durch Ultraschall-Behandlung (Bandelin Sonorex RK255H Ultraschallbad: 640 W) für 15 min homogenisiert. Während dessen wurde eine genau bestimmte Menge Wasser (32 μ L; 1,75 mmol) zur Emulsion hinzugegeben. 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) (0,400 g; 1,60 mmol) wurde in DMF (0,5 mL; 0,48 g) gelöst und tröpfchenweise zur Emulsion hinzugegeben und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurden die erhaltenen Polymerpartikel in Methanol ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet.

9.4 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polymerpartikeln

9.4.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polystyrol-Nanopartikeln

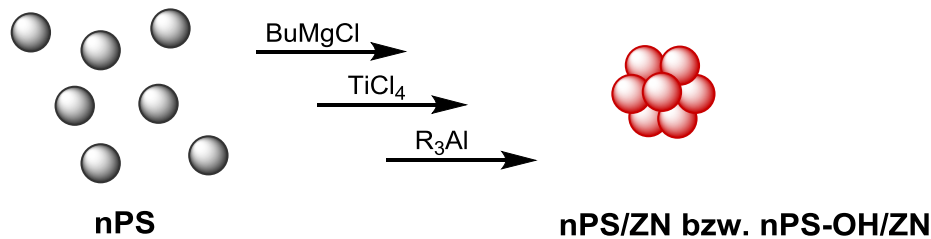


Abbildung 114: Umsetzung von Polystyrol-Nanopartikeln mit den Katalysatorkomponenten

Verfahren 1

Die gefriergetrockneten Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikel (0,200 g) wurden in einen 50 mL Einhalskolben überführt und in wasserfreiem Toluol (10 mL) durch Ultraschall (Ultraschallfinger) redispergiert und anschließend dreimal mit Toluol (10 mL) gewaschen. Die Fixierung und Aktivierung erfolgte in drei Einzelschritten (jeweils 60 min bei Raumtemperatur unter stetig Durchmischung mittels Schwingtisch), zwischen denen die Polymernanopartikel jeweils sedimentierten und der Überstand mit einer Spritze abgezogen wurde. Nach Spülen mit 10 mL Toluol wurden die Partikel dann erneut in Toluol durch schütteln redispergiert:

Als erster Schritt wurde eine Lösung von n-Butylmagnesiumchlorid (0,014 g – 0,1 mmol ; 0,055 g 2M-BuMgCl-Lösung in Tetrahydrofuran) in 10 mL Toluol zu den Partikeln hinzugegeben, gefolgt von einer Lösung von Titantetrachlorid (0,01 g – 0,05 mmol) in 10 mL Toluol (Schritt 2). Im dritten Schritt wurde eine Lösung von Triethylaluminium (1,11 g – 10 mmol) hinzugegeben. Abschließend wurden die erhaltenen Katalysatorproben abfiltriert (Glasnutsche Nr. 5) und über Nacht im Vakuum getrocknet.

Verfahren 2

Die gefriergetrockneten Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikel (0,200 g) wurden in einen 50 mL Einhalskolben überführt und in wasserfreiem Toluol (10 mL) durch Ultraschall (Ultraschallfinger) redispergiert und anschließend dreimal mit Toluol (10 mL) gewaschen. Die Fixierung und Aktivierung erfolgte analog zu Verfahren 1 in drei Einzelschritten mit dem Unterschied, dass die Partikel vor jedem Einzelschritt mittels Ultraschall fein in Toluol redispergiert wurden:

Als erster Schritt wurde eine Lösung von n-Butylmagnesiumchlorid (0,014 g – 0,1 mmol ; 0,055 g 2M-BuMgCl-Lösung in Tetrahydrofuran) in 10 mL Toluol zu den Partikeln

hinzugegeben, gefolgt von einer Lösung von Titan-tetrachlorid (0,01 g – 0,05 mmol) in 10 mL Toluol (Schritt 2). Im dritten Schritt wurde eine Lösung des jeweiligen Aluminiumalkyl (TMA, TEA, TIBA bzw. TOA) (10 mmol) in 10 mL Toluol hinzugegeben. Abschließend wurden die erhaltenen Katalysatorproben abfiltriert (Glasnutsche Nr. 5) und über Nacht im Vakuum getrocknet.

9.4.2 Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Polyurethan-Mikropartikeln

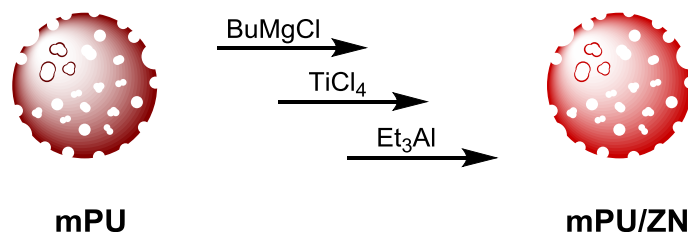


Abbildung 115: Umsetzung von Polyurethan-Mikropartikeln mit den Katalysatorkomponenten

Die getrockneten Polyurethan-Mikropartikel (0,200 g) wurden in einen 50 mL Einhalskolben überführt und in wasserfreiem Toluol (10 mL) durch schütteln (Schwingtisch: 300 rpm) redispergiert und anschließend dreimal mit Toluol (10 mL) gewaschen. Die Fixierung und Aktivierung erfolgte in drei Einzelschritten (jeweils 60 min bei Raumtemperatur unter stetig Durchmischung mittels Schwingtisch), zwischen denen die Polymerepartikel jeweils sedimentierten und der Überstand mit einer Spritze abgezogen wurde. Nach Spülen mit 10 mL Toluol wurden die Partikel dann erneut in Toluol durch schütteln redispergiert:

Als erster Schritt wurde eine Lösung von n-Butylmagnesiumchlorid (0,014 g – 0,1 mmol ; 0,055 g 2M-BuMgCl-Lösung in Tetrahydrofuran) in 10 mL Toluol zu den Partikeln hinzugegeben, gefolgt von einer Lösung von Titan-tetrachlorid (0,01 g – 0,05 mmol) in 10 mL Toluol (Schritt 2). Im dritten Schritt wurde eine Lösung von Triethylaluminium (1,11 g – 10 mmol) hinzugegeben. Abschließend wurden die erhaltenen Katalysatorproben abfiltriert (Glasnutsche Nr. 5) und über Nacht im Vakuum getrocknet.

9.5 *Slurry*/Suspensions-Olefinpolymerisation

9.5.1 Reaktoraufbau

Die Suspensionspolymerisation (*slurry*-Polymerisation) wurde in einem doppelwandigen Borosilicatglas-Autoklaven (Büchi AG) mit einem Innenvolumen von 250 mL durchgeführt (siehe Abbildung 116). Auf der am Gestell des Reaktors befestigten Stahldeckelplatte sind Zuleitungen für Argon bzw. Monomergas sowie Katalysatorprobe, Anschlüsse für Innendruck-, Innentemperatur-Messfühler sowie Überdruckventil, Rührwerk und eine Füllöffnung zur Einbringung des Polymerisationmediums bzw. der Quench-Reagenzes angebracht. Die doppelwandige Reaktor-Kuppel wird mit VE-Wasser durchspült, welches über einen externen Thermostaten (RC20, Lauda) temperiert werden kann. Der Reaktorinnendruck wird über den Druck auf den jeweiligen Argon- bzw. Monomergas-Zuleitungen bestimmt. Der Verbrauch an Monomergas wird mittels einem von drei thermischen Durchflussmessgeräten (5850 TRC 126 ZBD 41, Brooks Instrument) als %-Wert des jeweiligen Maximalwertes (100, 1000 bzw. 5000 mL/min) detektiert. Reaktorinnen-Temperatur und -Druck, sowie aktueller und gesamt Monomerverbrauch werden über einen A/D-Wandler (Keithley UPCI-3101) online erfasst und als textbasierte DAT-Datei gespeichert.

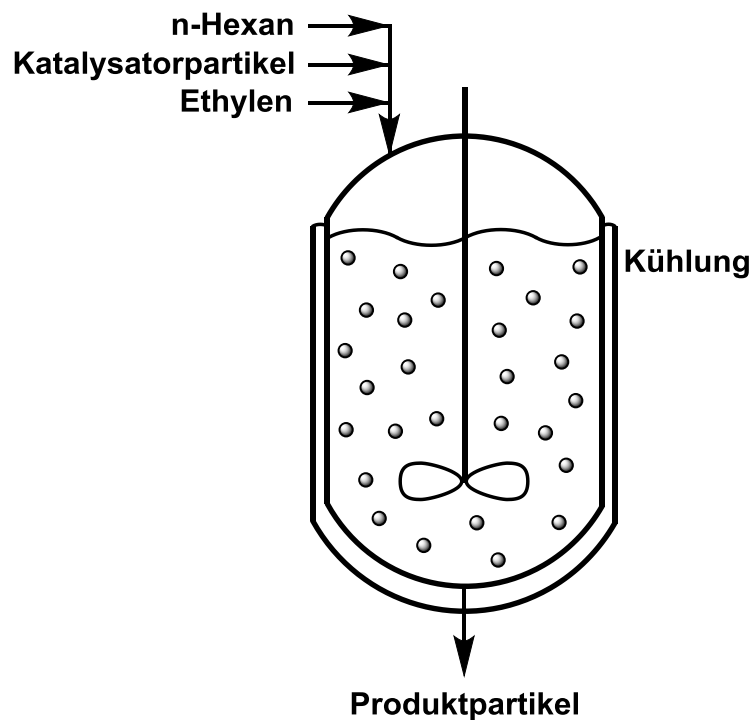


Abbildung 116: Schematische Darstellung des verwendeten *slurry*-Polymerisationsprozesses

Die Katalysatorschleuse besteht aus zwei in Reihe geschalteten Edelstahlkammern, die jeweils eine Füllöffnung, eine Zuleitung über die Argon zum Spülen der geöffneten Kammer (0,5 bar) bzw. Erzeugen des für die Proben-Injektion erforderlichen Überdrucks (1 – 9 bar) sowie Ablassventil aufweisen. Über die untere der beiden Kammern wird die vorgelegte Katalysatorprobe in den Reaktor injiziert. Anschließend wird diese mit dem, in der oberen Kammer vorgelegten, Lösungsmittel nachgespült.

9.5.2 Durchführung

Vor jeder *slurry*-Polymerisation wurden der Reaktor sowie die Katalysatorschleuse für mindestens 5 h bei 85 °C bis zu einem Eindruck von $1 \cdot 10^{-1}$ mbar evakuiert und dabei mehrmals mit Argon gespült. Anschließend wurden die Katalysatorschleuse verschlossen und mit Argon (0,5 bar) geflutet. Im Argon-Gegenstrom wurden 96 ml Lösungsmittel (Toluol bzw. Hexan mit 0,96 mmol TIBA) in den Reaktor überführt und die gewünschte Temperatur über den externen Thermostaten eingestellt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur im Reaktor wurde der Argon-Überdruck abgelassen und das Polymerisationsmedium bei einer Rührgeschwindigkeit von 1500 rpm mit Monomer (3 bar) gesättigt.

Eine auf drei signifikante Stellen genau eingewogene Menge der jeweiligen Katalysatorprobe (ca. 10 mg) wurde in der Glovebox in 2 mL Toluol (0,02 mmol TIBA) redispersiert und unter Argon-Gegenstrom in die untere Schleusen-Kammer überführt. In gleicher Weise wurden 2 mL Toluol (0,02 mmol TIBA) zum Nachspülen in die obere Kammer gegeben. Anschließend wurden beide Kammern mit Argon (9 bar) geflutet, die computergestützte Datenaufnahme gestartet und die Katalysatorprobe durch Öffnen des unteren Ventils in den Reaktor injiziert. Durch Öffnen des oberen Ventils wurde mit Toluol aus der oberen Kammer die untere Kammer nachgespült.

Nach der jeweiligen Polymerisationszeit wurde die Datenaufnahme beendet, der Überdruck im Reaktor abgelassen und die Reaktion durch Zugabe von 2 mL Methanol/HCl gequencht. Das erhaltene Polymer wurde mit 300 mL Methanol gewaschen und abfiltriert für 12 h im Vakuumtrockenschrank bei 75 °C getrocknet.

Berechnung der katalytischen Aktivität:

$$\text{Aktivität} = \frac{m_{PE}}{n_{Ti} \cdot t_{\text{Polymerisation}} \cdot p_{\text{Ethylen}}} = \left[\frac{kg_{PE}}{mol_{Ti} \cdot h \cdot bar} \right]$$

Berechnung der katalytischen Produktivität:

$$\text{Produktivität} = \frac{m_{PE}}{m_{\text{Katalysatorprobe}} \cdot t_{\text{Polymerisation}}} = \left[\frac{g_{PE}}{g_{KAT} \cdot h} \right]$$

9.6 Verwendete Analysemethoden

Im Folgenden werden die verwendeten Analysemethoden nach Gruppen sortiert benannt und falls notwendig erläutert.

9.6.1 Allgemeine Analysemethoden

Dynamische Lichtstreuung

Mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) wurde der hydrodynamische Durchmesser (D_h) der hergestellten Polymernanopartikel als hochverdünnte wässrige Dispersion unter Verwendung eines Zetasizer 3000 HAS (Malvern Instruments) bestimmt.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (englisch: Differential Scanning Calorimetry, DSC) wurde die Glasübergangstemperatur (T_g) sowie der Schmelzpunkt (T_m) der hergestellten Polyolefin-Proben bestimmt. Hierfür wurde ein DSC822e (Mettler-Toledo) mit drei Segmenten in einem Temperaturbereich von -140 °C bis $+200\text{ °C}$ und einer Heiz- bzw. Kühl-Rate von 10 K/min verwendet.

Gel-Permeations-Chromatographie

Mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurden das polystyroläquivalente zahlen- bzw. gewichtsgemittelte Molekulargewicht (M_n bzw. M_w) sowie die Dispersität (\mathcal{D}) bestimmt. Hierfür wurden 10 mg der jeweiligen Polyethylenproben bei 130 °C in 10 mL 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und anschließend heiß gefiltert. Anschließend erfolgte die Messung an einer Alliance GPC 2000 mit RI-Detektor (Waters) bei einer Flussrate von 1 mL/min und einer Ofentemperatur von 135 °C über eine PLgel MIXED-B Säule.

Thermogravimetrische Analyse

Mittels thermogravimetrischer Analyse wurde der Feststoffgehalt der Polymerdispersionen unter Verwendung eines MRS RH 120-3 Feuchtebestimmer (Kern & Sohn) gemessen.

9.6.2 Optische Analysemethoden

Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden auf schwarzen Untergrund mit einem MS5-Mikroskope (Leica Microsystems) unter Verwendung einer uEye UI-22405E-C-HQ Digitalkamera (IDS-Imaging) aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) wurden mit einem SU8000-Rasterelektronenmikroskop (Hitachi) bzw. einem LEO Gemini 1530-Rasterelektronenmikroskop (Zeiss) aufgenommen. Die Probenvorbereitung erfolge entweder mittels *drop-casting* auf einen Silicium-Objektträger bzw. als Pulverform auf einen doppelseitig klebenden Kohlenstoff-Leit-Tab.

Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie

Die konfokalmikroskopischen Aufnahmen (englisch: Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy, LSCFM) wurden mit einem TCS SP5-Konfokalmikroskop mit HCX PL APO CS 63.0x 1.40 OIL UV-Objektiv (Leica) bzw. TCS SP8-Konfokalmikroskop mit HCX PL APO 40x/0.85 DRY-Objektiv (Leica). Im Reflektions-Modus wurde bei 458 nm (Argon-Laser) eingestrahlt und zwischen 450 und 460 nm detektiert. Als Anregungswellenlänge für den Fluoreszenz-Modus wurde 488 nm (Argon-Laser) und als Detektionsbereich 500 – 600 nm gewählt. Für die Messungen wurden die Proben in Pulverform in Hexadecan als Immersionsflüssigkeit zwischen Glasobjektträgern platziert.

9.6.3 Spektroskopische Analysemethoden

Infrarotspektroskopie

Fourier-Transformations-IR-Spektren wurden an einem Spectrum BX von Perkin Elmer mit single-reflection ATR-IR Probenkopf (ATR: *Attenuated Total Reflection*) der Firma Thermo-Spectra-Tech aufgenommen. Die Proben wurden als Feststoff (feines Pulver) auf dem Kristall aufgebracht und vermessen. Als Laser kam eine He/Ne-Quelle mit einer Emissionswellenlänge von 633 nm zum Einsatz.

Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektren (englisch: *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) wurden in Lösung (L-NMR) bzw. als Festkörper (FK-NMR) aufgenommen.

Für die Aufnahme der FK-NMR-Spektren wurde eine Avance II Konsole am 300 MHz Festkörper NMR Magneten (Bruker) unter Verwendung eines $^1\text{H-X}$ doppelresonanten MAS (*Magic Angle Spinning*) Probenkopf für 4mm Zirkoniumoxid Rotoren verwendet.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Polyethylenproben wurden mit einem DRX 500-Spektrometern (Bruker) in einem Lösungsmittelgemisch aus 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol (D4) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (D2) bei 120 °C aufgenommen.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) wurde mit einem SU8000-Rasterelektronenmikroskop (Hitachi) unter Verwendung eines SSD XFlash 5010- Röntgendetektor (Bruker) durchgeführt.

9.6.4 Mechanische Analysemethoden

Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanische Analysen (DMA) wurden mit einem Advanced Rheometric Expansion System (Rheometric Scientific) unter Verwendung zweier Probengeometrien (parallele Platten mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Probendicke von ca. 1 bis 1,5 mm bzw. Stäbchen mit Abmessungen von ca. 10·0,5·30 mm) bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 2 K/min und einer Frequenz von 10 rad/s durchgeführt.

Zugversuch

Spannungs-Dehnungs-Diagramme wurden in Zugversuchen mit einer Materialprüfmaschine Allround-Line Z005 (Zwick Roell) und einer 1 kN Messdose unter Verwendung einer Knochen-Probengeometrie mit einer Länge von 50 mm sowie 8,5 mm Backenbreite und 4 mm Stegbreite (DIN 53504 S3A) durchgeführt.

10 Literaturverzeichnis

- 1 Plastics – the Facts 2013; PlasticsEurope: Brüssel, **2013**.
- 2 Plastics – the Facts 2016; PlasticsEurope: Brüssel, **2016**.
- 3 Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen; Springer-Verlag Heidelberg, **2012**.
- 4 B. Tieke. Makromolekulare Chemie; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, **2012**.
- 5 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin. *Angewandte Chemie, International Edition* **1955**, 67, 541-547.
- 6 F. J. Karol. *Catalysis Reviews* **1984**, 26, 557-595.
- 7 W. Kaminsky. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, 3907-3945.
- 8 H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, 344, 477-493.
- 9 J. E. Mark, Ed. Polymer Data Handbook; Oxford University Press: New York, **1999**.
- 10 J. B. P. Soares, A. E. Hamielec. *Polymer Reaction Engineering* **1995**, 3, 131-200.
- 11 L. L. Böhm. *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, 42, 5010-5030.
- 12 J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs. *Chemical Reviews* **2005**, 105, 4073-4147.
- 13 B. Heurtefeu, C. Bouilhac, E. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, H. Cramail. *Progress in Polymer Science* **2011**, 36, 89-126.
- 14 M. Klapper, D. Joe, S. Nietzel, J. W. Krumpfer, K. Müllen. *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 802-819.
- 15 K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp Patent DE973626, **1953**.
- 16 G. Natta. *Journal of Polymer Science* **1955**, 16, 143-154.
- 17 G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 1708-1710.
- 18 G. Fink in Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene; W. Kaminsky, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**, 1-35.
- 19 J. Boor Jr in Ziegler–Natta Catalysts Polymerizations; Academic Press, **1979**, 32-79.
- 20 P. Galli, L. Luciani, G. Cecchin. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1981**, 94, 63-89.
- 21 M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier. Makromolekulare Chemie; Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- 22 T. Taniike, M. Terano in Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene; W. Kaminsky, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**, 81-97.
- 23 V. Busico in Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene; W. Kaminsky, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**, 37-57.
- 24 A. Mayr, P. Galli, E. Susa, G. D. Drusco, E. Giachetti Patent GB1286867, **1968**.
- 25 E. Albizzati, U. Giannini, G. Morini, M. Galimberti, L. Barino, R. Scordamaglia. *Macromolecular Symposia* **1995**, 89, 73-89.
- 26 D. B. Malpass. Introduction to Industrial Polyethylene; John Wiley & Sons, **2010**.
- 27 L. A. Novokshonova, V. A. Zakharov in Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene; W. Kaminsky, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**, 99-134.
- 28 D. E. Thompson, K. B. McAuley, P. J. McLellan. *Macromolecular Reaction Engineering* **2007**, 1, 264-274.
- 29 M. A. Matsko, L. G. Echevskaia, V. A. Zakharov, M. I. Nikolaeva, T. B. Mikenas, M. P. Vanina. *Macromolecular Symposia* **2009**, 282, 157-166.
- 30 H. Nassiri, H. Arabi, S. Hakim. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2012**, 105, 345-359.

- 31 A. A. Barabanov, V. V. Sukulova, M. A. Matsko, V. A. Zakharov. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, 396, 328-334.
- 32 L. A. Rishina, E. I. Vizen. *European Polymer Journal* **1980**, 16, 965-970.
- 33 J. C. W. Chien, C. I. Kuo. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1985**, 23, 761-786.
- 34 T. Keii, Y. Doi, E. Suzuki, M. Tamura, M. Murata, K. Soga. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1984**, 185, 1537-1557.
- 35 U. Zucchini, G. Cecchin. *Advances in Polymer Science* **1983**, 51, 101-153.
- 36 G. Maschio, C. Bruni, L. De Tullio, F. Ciardelli. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 415-421.
- 37 S. Floyd, T. Heiskanen, T. W. Taylor, G. E. Mann, W. H. Ray. *Journal of Applied Polymer Science* **1987**, 33, 1021-1065.
- 38 J. B. P. Soares, A. E. Hamielec. *Polymer* **1995**, 36, 2257-2263.
- 39 Y. V. Kissin, R. I. Mink, T. E. Nowlin. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, 37, 4255-4272.
- 40 M. I. Nikolaeva, T. B. Mikenas, M. A. Matsko, L. G. Echevskaya, V. A. Zakharov. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 115, 2432-2439.
- 41 D. S. Breslow, N. R. Newburg. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, 5072-5073.
- 42 H. Sinn, W. Kaminsky in *Advances in Organometallic Chemistry*; F. G. A. Stone, W. Robert, Eds.; Academic Press, **1980**, 99-149.
- 43 H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, 19, 390-392.
- 44 W. Kaminsky, H. Sinn in *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II: Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts*; W. Kaminsky, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**, 1-28.
- 45 M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius. *Macromolecules* **2000**, 33, 7713-7717.
- 46 N. Nenov, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen. *Polymer Bulletin* **2002**, 47, 391-398.
- 47 Y. J. Jang, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen. *Polymer Bulletin* **2003**, 50, 351-358.
- 48 H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth. *Angewandte Chemie, International Edition* **1995**, 34, 1143-1170.
- 49 D. Steinborn. *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, **2010**.
- 50 S. M. Kurtz, R. A. Gsell, J. Martell. *The UHMWPE Handbook. Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*; Elsevier Academic Press: New York, **2004**.
- 51 F. P. Alt, L. L. Bohm, H. F. Enderle, J. Berthold. *Macromolecular Symposia* **2001**, 163, 135-143.
- 52 T. P. Zhuze, A. S. Zhurba. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* **1960**, 9, 335-337.
- 53 G. G. Hlatky. *Chemical Reviews* **2000**, 100, 1347-1376.
- 54 J. R. Severn, J. C. Chadwick. *Dalton Transactions* **2013**, 42, 8979-8987.
- 55 G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche. *Chemical Reviews* **2000**, 100, 1377-1390.
- 56 T. F. L. McKenna, A. Di Martino, G. Weickert, J. B. P. Soares. *Macromolecular Reaction Engineering* **2010**, 4, 40-64.
- 57 Y. Yamauchi, P. Gupta, K. Sato, N. Fukata, S. I. Todoroki, S. Inoue, S. Kishimoto. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2009**, 117, 198-202.
- 58 L. Sun, C. C. Hsu, D. W. Bacon. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32, 2127-2134.

- 59 M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, 1455-1462.
- 60 C. Naundorf, S. Matsui, J. Saito, T. Fujita, M. Klapper, K. Müllen. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, 3103-3113.
- 61 H. Mori, K. Ohnishi, M. Terano. *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, 17, 25-29.
- 62 M. Klapper, Y.-J. Jang, K. Bieber, T. Nennich, N. Nenov, K. Müllen. *Macromolecular Symposia* **2004**, 213, 131-146.
- 63 S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray. *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 32, 2935-2960.
- 64 L. Noristi, E. Marchetti, G. Baruzzi, P. Sgarzi. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32, 3047-3059.
- 65 F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33, 2393-2402.
- 66 G. Cecchin, E. Marchetti, G. Baruzzi. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, 202, 1987-1994.
- 67 G. Fink, B. Tesche, F. Korber, S. Knoke. *Macromolecular Symposia* **2001**, 173, 77-87.
- 68 J. T. M. Pater, G. Weickert, J. Loos, W. P. M. van Swaaij. *Chemical Engineering Science* **2001**, 56, 4107-4120.
- 69 Y.-J. Jang, C. Naundorf, M. Klapper, K. Müllen. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, 2027-2037.
- 70 A. M. Bochkin, A. D. Pomogailo, F. S. Dyachkovskii. *Reactive Polymers* **1988**, 9, 99-107.
- 71 R. C. Ran. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1993**, 31, 1561-1569.
- 72 S. Jerico, U. Schuchardt, I. Joekes, W. Kaminsky, A. Noll. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1995**, 99, 167-173.
- 73 S. B. Mteza, C. C. Hsu, D. W. Bacon. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1996**, 34, 1693-1702.
- 74 H. Mori, K. Ohnishi, M. Terano. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 393-399.
- 75 K. Ohnishi, H. Mori, M. Terano. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 1765-1770.
- 76 L. Du, J. Ye, J. Wang, B. Jiang, Y. Yang. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123, 2517-2525.
- 77 L. Sun, C. C. Hsu, D. W. Bacon. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32, 2135-2145.
- 78 S. Kaur, G. Singh, V. K. Gupta. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, 7299-7309.
- 79 P. C. Barbé, G. Cecchin, L. Noristi in *Catalytical and Radical Polymerization*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1986**, 1-81.
- 80 R. A. Hutchinson, C. M. Chen, W. H. Ray. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 44, 1389-1414.
- 81 T. Simonazzi, G. Cecchin, S. Mazzullo. *Progress in Polymer Science* **1991**, 16, 303-329.
- 82 J. T. M. Pater, G. Weickert, W. P. M. V. Swaaij. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87, 1421-1435.
- 83 L. A. Almeida, M. d. F. V. Marques. *Macromolecular Reaction Engineering* **2012**, 6, 57-64.
- 84 J. H. Choi, J. S. Chung, H. W. Shin, I. K. Song, W. Y. Lee. *European Polymer Journal* **1996**, 32, 405-410.
- 85 C. M. Hemens, R. F. Haythornthwaite, B. N. Nandi. *Scanning* **1990**, 12, 253-256.

- 86 L. Zeng, Z. Li, X. Wang. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, 61, 797-805.
- 87 L. L. Böhm. *Chemie Ingenieur Technik* **1984**, 56, 674-684.
- 88 H. Fuhrmann, H. Bredereck, H. Pracht. *Die Makromolekulare Chemie* **1992**, 193, 1889-1901.
- 89 B. Fisa, Marchess.Rh. *Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Letters* **1974**, 12, 561-564.
- 90 S. Floyd, G. E. Mann, W. H. Ray in *Studies in Surface Science and Catalysis*; K. Tominaga, S. Kazuo, Eds.; Elsevier, **1986**, 339-367.
- 91 E. J. Nagel, V. A. Kirillov, W. H. Ray. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1980**, 19, 372-379.
- 92 W. V. Smith, R. H. Ewart. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, 16, 592-599.
- 93 S. Muroi. *Journal of Applied Polymer Science* **1966**, 10, 713-729.
- 94 S. Muroi, K. Hosoi. *Chemistry of High Polymers* **1969**, 26, 416-423.
- 95 A. Loudet, K. Burgess. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 4891-4932.
- 96 R. Dorresteijn, S. Nietzel, D. Joe, Y. Gerkmann, G. Fink, M. Klapper, K. Müllen. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2014**, 52, 450-459.
- 97 K. Soga, R. Ohnishi, Y. Doi. *Polymer Bulletin* **1983**, 9, 299-304.
- 98 Y. V. Kissin. *Journal of Catalysis* **2012**, 292, 188-200.
- 99 J. C. W. Chien, S. Weber, Y. L. Hu. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1989**, 27, 1499-1514.
- 100 P. Ingram, A. Schindler. *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, 111, 267-270.
- 101 A. Keller, F. M. Willmouth. *Die Makromolekulare Chemie* **1969**, 121, 42-50.
- 102 R. J. L. Graff, G. Kortleve, C. G. Vonk. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters* **1970**, 8, 735-739.
- 103 H. D. Chanzy, J. F. Revol, R. H. Marchessault, A. Lamandé. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1973**, 251, 563-576.
- 104 A. Muñoz-Escalona, A. Parada. *Journal of Crystal Growth* **1980**, 48, 250-258.
- 105 P. Smith, H. D. Chanzy, B. P. Rotzinger. *Journal of Materials Science* **1987**, 22, 523-531.
- 106 J. Loos, M. Arndt-Rosenau, U. Weingarten, W. Kaminsky, P. J. Lemstra. *Polymer Bulletin* **2002**, 48, 191-198.
- 107 H. D. Keith, F. J. Padden, R. G. Vadimsky. *Journal of Applied Physics* **1966**, 37, 4027-4034.
- 108 A. Di Martino, G. Weickert, T. F. L. McKenna. *Macromolecular Reaction Engineering* **2007**, 1, 165-184.
- 109 P. Ingram, H. Kiho, A. Peterlin. *Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia* **1967**, 16, 1857-1868.
- 110 W. D. Niegisch, S. T. Crisafulli, T. S. Nagel, B. E. Wagner. *Macromolecules* **1992**, 25, 3910-3916.
- 111 S. Knoke, F. Korber, G. Fink, B. Tesche. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, 607-617.
- 112 M. Klapper, G. Fink in *Tailor-Made Polymers: Via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts*; J. R. Severn, J. C. Chadwick, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, 277-304.
- 113 Z. Földes-Papp, U. Demel, G. P. Tilz. *International Immunopharmacology* **2003**, 3, 1715-1729.
- 114 D. Joe, F. E. Golling, K. Friedemann, D. Crespy, M. Klapper, K. Müllen. *Macromolecular Materials and Engineering* **2014**, 299, 1155-1162.
- 115 D. Fischer. Einsatz von oberflächenfunktionalisierten Latexpartikeln zur heterogenen Metallocen katalysierten Ethylenpolymerisation Europa Fachhochschule Fresenius: Idstein, **2003**.

- 116 C. Naundorf. Latexpartikel als Trägermaterialien in der durch Postmetallocene katalysierten Ethenpolymerisation; Johannes Gutenberg-Universität: Mainz, **2006**.
- 117 L. L. Böhm, D. Bilda, W. Breuers, H. F. Enderle, R. Lecht in Ziegler Catalysts; G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, Eds.; Springer: Berlin Heidelberg, **1995**, 387-400.
- 118 M. N. Berger, B. M. Grievesson. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1965**, 83, 80-99.
- 119 T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura, M. Murata, Y. Doi. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1982**, 183, 2285-2304.
- 120 V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, Y. I. Yermakov. *Advances in Polymer Science* **1983**, 51, 61-100.
- 121 E. Albizzati, G. Cecchin, J. C. Chadwick, G. Collina, U. Giannini, G. Morini, L. Noristi in Polypropylene Handbook; N. Pasquini, Ed.; Carl Hanser Verlag: München, **2005**, 15-146.
- 122 T. Keii. *Heterogeneous Kinetics*; Springer: Heidelberg, **2004**.
- 123 Y. Kissin in *Studies in Surface Science and Catalysis*; V. K. Yury, Ed.; Elsevier, **2007**, 1-34.
- 124 D. T. Lynch, M. O. Jejelowo, S. E. Wanke. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1991**, 69, 657-664.
- 125 M. I. Nikolaeva, T. B. Mikenas, M. A. Matsko, L. G. Echevskaya, V. A. Zakharov. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 3092-3101.
- 126 H. Trischler, T. Hochfurtner, M. Ruff, C. Paulik. *Kinetics and Catalysis* **2013**, 54, 559-565.
- 127 Y. J. Jang, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen. *Polymer Bulletin* **2003**, 50, 343-350.
- 128 Y. J. Jang. *Nanosized Polymer Carriers for Metallocene Catalysts in Heterogeneous Olefin Polymerization*; Johannes Gutenberg-Universität: Mainz, **2005**.
- 129 R. W. Nunes, J. R. Martin, J. F. Johnson. *Polymer Engineering and Science* **1982**, 22, 205-228.
- 130 H. Hammawa, S. E. Wanke. *Polymer International* **2006**, 55, 426-434.
- 131 B. Paredes, J. B. P. Soares, R. van Grieken, A. Carrero, I. Suarez. *Macromolecular Symposia* **2007**, 257, 103-111.
- 132 L. L. Böhm in *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene*; W. Kaminsky, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**, 59-79.
- 133 K. H. Illers. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1973**, 251, 394-401.
- 134 M. A. Kennedy, A. J. Peacock, L. Mandelkern. *Macromolecules* **1994**, 27, 5297-5310.
- 135 K. Jordens, G. L. Wilkes, J. Janzen, D. C. Rohlfig, M. B. Welch. *Polymer* **2000**, 41, 7175-7192.
- 136 J. F. Vega, A. Muñoz-Escalona, A. Santamaría, M. E. Muñoz, P. Lafuente. *Macromolecules* **1996**, 29, 960-965.
- 137 J. F. Vega, S. Rastogi, G. W. M. Peters, H. E. H. Meijer. *Journal of Rheology* **2004**, 48, 663-678.
- 138 L. Marker, R. Early, S. L. Aggarwal. *Journal of Polymer Science* **1959**, 38, 381-392.
- 139 D. I. f. N. e. V. In DIN EN ISO 527-1, 2: Berlin, 2012.
- 140 D. J. Hughes, A. Mahendrasingam, W. B. Oatway, E. L. Heeley, C. Martin, W. Fuller. *Polymer* **1997**, 38, 6427-6430.
- 141 F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell, J. M. Hiver. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP* **2006**, 61, 715-724.
- 142 L. Jinhua, L. Dongliang, W. Honghua, Z. Guangyuan. *Polymer* **2011**, 52, 602-605.
- 143 K. Müller. *Nicht-wässrige Emulsionspolymerisationen*; Johannes Gutenberg-Universität: Mainz, **2008**.
- 144 H. Haugen, V. Ried, M. Brunner, J. Will, E. Wintermantel. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* **2004**, 15, 343-346.

- 145** S. Guelcher, A. Srinivasan, A. Hafeman, K. Gallagher, J. Doctor, S. Khetan, S. McBride, J. Hollinger. *Tissue Engineering* **2007**, *13*, 2321-2333.
- 146** J. Dodge in *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*; M. E. Rogers, T. E. Long, Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, **2003**.
- 147** R. Dorrestijn. *Particles with Tunable Functionality by a Nonaqueous Emulsion Polymerization Approach*; Johannes Gutenberg-Universität: Mainz, **2015**.
- 148** M. Barrère, K. Landfester. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5119-5125.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Verteilung der europäischen Kunststoffnachfrage sortiert nach Polymertyp ^{1,2}	1
Abbildung 2:	Schematische Darstellung der Kettenstruktur eines hochverzweigten LDPE sowie eines idealerweise unverzweigten HDPE.....	2
Abbildung 3:	Vereinfachte Darstellung des Polymerisationszyklus von Ethylen an einem MgCl ₂ -basierten Ziegler-Natta-Katalysatorsystem.....	4
Abbildung 4:	Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid.....	5
Abbildung 5:	Metallocen-Katalysatoren für die Synthese von ataktischem, isotaktischem beziehungsweise syndiotaktischem Polypropylen.....	6
Abbildung 6:	Schematische Darstellung eines industriellen Gasphasen-Polymerisationsprozesses.....	8
Abbildung 7:	Schematische Darstellung eines industriellen <i>slurry</i> -Polymerisationsprozesses (Kesselreaktor).....	9
Abbildung 8:	Schematische Darstellung eines industriellen <i>slurry</i> -Polymerisationsprozesses (Schleifen-Reaktor).....	10
Abbildung 9:	Prinzip der Trägermaterialfragmentierung unter der Verwendung von aggregierten Sekundärpartikeln.....	13
Abbildung 10:	Schematische Darstellung des Fragmentierungsprozess nach dem <i>layer-by-layer</i> Model (a) sowie nach dem <i>multi-grain</i> Model (b).....	14
Abbildung 11:	Schematische Darstellung des Replikationseffekts während des Partikelwachstums.....	16
Abbildung 12:	Konzeptionelle Darstellung eines organischen Trägermaterials auf Basis von Polymernanopartikeln.....	20
Abbildung 13:	Schematische Darstellung der Herstellung von porösen MgCl ₂ -Partikeln..	22
Abbildung 14:	REM-Aufnahmen des wasserfreien MgCl ₂ -Pulvers (Ausgangsmaterial)....	23
Abbildung 15:	REM-Aufnahmen der über Route 1 hergestellten MgCl ₂ *nEtOH-Partikel.	24
Abbildung 16:	REM-Aufnahme und EDX-Spektrum eines, über Route 1 hergestellten, MgCl ₂ *nEtOH-Partikels.....	25
Abbildung 17:	REM-Aufnahmen der über Route 1 hergestellten „porösen“ MgCl ₂ -Partikel.....	26
Abbildung 18:	REM-Aufnahmen der über Route 2 hergestellten MgCl ₂ *nEtOH-Partikel.	26
Abbildung 19:	REM-Aufnahmen der über Route 2 hergestellten porösen MgCl ₂ -Partikel	27
Abbildung 20:	Herstellung der Magnesiumchlorid-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren	28

Abbildung 21:	REM-Aufnahmen der Magnesiumchlorid-basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren (Route 1: a+b; Route 2: c+d)	29
Abbildung 22:	Optische Mikroskopie-Aufnahmen der mittels $MgCl_2/ZN2$ erhaltenen Produktpartikel.....	31
Abbildung 23:	REM-Aufnahmen der mittels $MgCl_2/ZN2$ erhaltenen Produktpartikel	32
Abbildung 24:	Synthese von Polystyrol-Nanopartikeln (nPS) mittels wässriger Emulsionspolymerisation.....	34
Abbildung 25:	Mittels DLS bestimmte Partikelgrößenverteilungen von nPS1 (a) und nPS3 (b).....	36
Abbildung 26:	Synthese von Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH) mittels wässriger Emulsionspolymerisation	37
Abbildung 27:	Mittels DLS bestimmte Partikelgrößenverteilung (a) sowie REM-Aufnahme (b) von nPS-OH1	39
Abbildung 28:	Synthese von Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH11) mittels wässriger Emulsionspolymerisation ..	40
Abbildung 29:	LSCFM-Aufnahmen im Reflexions- (a) und Fluoreszenz-Modus (b) sowie REM-Aufnahme (c) von Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH11).....	42
Abbildung 30:	Emissionsspektrum der Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH11) in Wasser bei einer Anregungswellenläng von 488 nm	42
Abbildung 31:	Fotografische Aufnahme der aufgereinigten und gefriergetrockneten Polymernanopartikel von nPS-OH1	43
Abbildung 32:	Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln.....	45
Abbildung 33:	Mögliches Reaktionsschema für den Aufbau der aktiven Zentren auf nPS-OH.....	46
Abbildung 34:	REM-Aufnahmen der auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln basierten Ziegler-Natta-Katalysatoren	47
Abbildung 35:	Fotografische Aufnahme des für die <i>slurry</i> -Ethylenpolymerisation verwendeten Rührautoklaven.....	48
Abbildung 36:	Molekulargewichtsverteilung des mittels nPS-OH1/ZN1 erhaltenen Polyethylens (mittels GPC gegen PS-Standards bestimmt).....	50
Abbildung 37:	Optische Mikroskopie-Aufnahmen der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikel.....	51

Abbildung 38:	REM-Aufnahmen der mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikel	52
Abbildung 39:	REM-Aufnahme eines mittels nPS-OH/ZN erhaltenen Produktpartikels ...	56
Abbildung 40:	REM-Aufnahmen der sphärischen Unterstrukturen auf der Oberfläche der Produktpartikel.....	57
Abbildung 41:	Von Loos et al. vorgeschlagenes Modell für die Organisationsstruktur wachsender Polymerketten in Abhängigkeit verschiedener Parameter (abgebildet mit Genehmigung der Literatur ¹⁰⁶).....	59
Abbildung 42:	Von Ingram et al. vorgeschlagenes Modell für die Bildung von gezogenen Polymerfasern (abgebildet mit Genehmigung der Literatur ¹⁰⁹).....	60
Abbildung 43:	REM-Aufnahme von Polymerfäden auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 2,5 Minuten.....	61
Abbildung 44:	REM-Aufnahmen von gebildeten Polymerfäden an einer Bruchkante eines nPS-OH/ZN Sekundärpartikels mit passivierter Oberfläche	62
Abbildung 45:	REM-Aufnahmen von Polymerfäden an der Unterseite der aufgebrochenen Hülle eines nPS-OH/ZN Sekundärpartikels mit passivierter Oberfläche	63
Abbildung 46:	REM-Aufnahmen von miteinander versponnenen faserartigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 60 Minuten.....	64
Abbildung 47:	REM-Aufnahmen von kugelförmigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 2,5 Minuten ...	64
Abbildung 48:	REM-Aufnahmen von kugelförmigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 7,5 Minuten ...	65
Abbildung 49:	REM-Aufnahmen von miteinander versponnenen faserartigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 15 Minuten.....	65
Abbildung 50:	REM-Aufnahmen von miteinander versponnenen faserartigen Strukturen auf mittels nPS-OH/ZN hergestellten PE-Partikeln nach Polymerisationszeiten von 60 Minuten.....	66
Abbildung 51:	Schematische Darstellung der Erstellung optischer Querschnitte mittels LSCFM	68
Abbildung 52:	Styrol-funktionalisiertes Bordipyromethen (Styrol-BODIPY)	68
Abbildung 53:	Optischer Partikelquerschnitt eines PE-Partikels (nPS-OH11/ZN1) nach 15 min Polymerisationszeit mittels LSCFM im Reflexions- (R), Fluoreszenz- (F) und Transmissions-Modus (T)	71

Abbildung 54:	LSCFM-Aufnahme (Fluoreszenz-Modus) von Produktpartikeln einer nPS-OH11/ZN1 basierten Ethylenpolymerisation nach 2,5 Minuten Polymerisationszeit.....	72
Abbildung 55:	Emissionsspektren von Produktpartikeln einer nPS-OH11/ZN1 -basierten Ethylenpolymerisation nach 2,5 Minuten Polymerisationszeit bei verschiedenen Anregungswellenlängen.....	73
Abbildung 56:	Vergleich der LSCFM-Aufnahmen im Reflexions- (R) und Fluoreszenz-Modus (F) der jeweils selben optischen Ebene zweier mittels nPS-OH11/ZN1 hergestellter Produktpartikel.....	75
Abbildung 57:	Schematische Darstellung einer zu frühen Aggregation der Polystyrol-Nanopartikel während des dreistufigen Katalysator-Bildungsprozesses und der sich möglicherweise hieraus ergebenden unvollständigen Fragmentierung von nPS-OH11/ZN1	76
Abbildung 58:	Vergleich der LSCFM-Aufnahmen im Fluoreszenz-Modus der jeweils mittels nPS-OH11/ZN1 (F1-F3) und nPS-OH11/ZN2 (F4-F6) hergestellten Produktpartikel.....	79
Abbildung 59:	LSCFM-Aufnahmen (Fluoreszenz-Modus) der einzelnen optischen Ebenen von außen (1) bis zur Mitte (16) durch einen mittels nPS-OH11/ZN2 erhaltenen Produktpartikel nach 15 min Polymerisationszeit (Bildbreite 100 μm).....	81
Abbildung 60:	Schematische Darstellung der Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen der Katalysatorherstellung und der hierdurch erzielten vollständigen Fragmentierung von nPS-OH11/ZN2	82
Abbildung 61:	LSCFM-Aufnahmen (Fluoreszenz-Modus) der optischen Querschnitte eines Katalysatorpartikels nPS-OH11/ZN2 vor der Polymerisation (a) sowie der erhaltenen Produktpartikel nach Polymerisationszeiten von 2,5 bis 15 Minuten (b-d).....	84
Abbildung 62:	Schematische Darstellung der Fragmentierung von nPS-OH/ZN nach dem <i>multi-grain</i> Model.....	85
Abbildung 63:	Einflussfaktoren auf die Katalysatorleistung und die Produkteigenschaften.....	86
Abbildung 64:	Optische Mikroskopie-Aufnahme der mittels nPS-OH/ZN in Toluol erhaltenen Produktpartikel.....	88

Abbildung 65:	Optische Mikroskopie-Aufnahmen der mittels nPS-OH3/ZN2 erhaltenen Produktpartikel unter Verwendung von Toluol (a) bzw. <i>n</i> -Hexan (b) als Polymerisationsmedium.....	89
Abbildung 66:	Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN	91
Abbildung 67:	Beispieldarstellung eines Arrhenius-Graphen mit drei Bereichen unterschiedlicher Steigung.....	93
Abbildung 68:	Im Reaktor vorliegende Konzentration an Ethylen in Abhängigkeit von der Temperatur.....	93
Abbildung 69:	Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die normierte Polymerisationsgeschwindigkeit von nPS-OH/ZN.....	94
Abbildung 70:	Arrhenius-Graph der normierten Polymerisationsgeschwindigkeit von nPS-OH/ZN.....	95
Abbildung 71:	Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die normierte katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN	95
Abbildung 72:	Einfluss des Aluminiumalkyls auf die katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN	97
Abbildung 73:	Einfluss der Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium auf die katalytische Produktivität von nPS-OH3/ZN1	99
Abbildung 74:	Abhängigkeit der katalytischen Produktivität von der Polymerisationsdauer	101
Abbildung 75:	Abhängigkeit der Produktausbeute von der Polymerisationsdauer	102
Abbildung 76:	Einfluss des Vernetzungsgrades Polymer-basierter Trägerpartikel auf die Produkt Dispersität.....	104
Abbildung 77:	Schematische Darstellung wie mittels nPS-OH/ZN die Dispersitätslücke zwischen <i>single-site</i> Metallocen- und traditionellen <i>multi-site</i> Ziegler-Natta- Katalysatoren geschlossen werden kann.....	107
Abbildung 78:	Schematische Erläuterung von Elastizitätsmodul (E) und Schubmodul (G)	108
Abbildung 79:	Speichermodul (G') von PE_Đ2,9 (grün) und PE_Đ7,4 (schwarz) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen -130 °C und 150 °C (DMA: Stäbchen).....	111
Abbildung 80:	Speichermodul (G') von PE unterschiedlicher Kristallinität in Abhängigkeit der Temperatur (abgebildet mit Genehmigung der Literatur ¹³³)	111

Abbildung 81:	Verlustmodul (G'') von PE_D2,9 (blau) und PE_D7,4 (rot) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen -130 °C und 150 °C (DMA: Stäbchen)	112
Abbildung 82:	Verlustmodul (G'') von PE unterschiedlicher Kristallinität in Abhängigkeit der Temperatur (abgebildet mit Genehmigung der Literatur ¹³³)	112
Abbildung 83:	Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') von PE_D2,9 (grün und blau) sowie PE_D7,4 (schwarz und rot) in Abhängigkeit der Winkelverdrillung (DMA: Stäbchen).....	113
Abbildung 84:	Speichermodul (G') (schwarz), Verlustmodul (G'') (rot) sowie Viskosität (η^*) (grün) von <i>Hostalen</i> GC 7260 in Abhängigkeit der Temperatur (DMA: Pellet)	114
Abbildung 85:	Speichermodul (G') von PE_D2,9 (grün) und PE_D7,4 (schwarz) in Abhängigkeit der Temperatur 50 °C und 220 °C (DMA: Pellet)	115
Abbildung 86:	Verlustmodul (G'') von PE_D2,9 (blau) und PE_D7,4 (rot) in Abhängigkeit der Temperatur 50 °C und 220 °C (DMA: Pellet).....	116
Abbildung 87:	Viskosität (η^*) von PE_D7,4 in Abhängigkeit der Temperatur (DMA: Pellet)	117
Abbildung 88:	Beispieldarstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms mit R_e , R_m und A	118
Abbildung 89:	Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PE_D2,9 und PE_D7,4	119
Abbildung 90:	Ausschnitt des Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PE_D2,9 und PE_D7,4 für eine Dehnung unter 1 %	120
Abbildung 91:	Schematischer Zusammenhang zwischen Partikelform bzw. -größenverteilung von Träger- und Produktpartikel (Replikationseffekt) ..	122
Abbildung 92:	Jeweils von BDMAEE bzw. DABCO begünstigte Reaktion einer Isocyanat-Gruppe.....	125
Abbildung 93:	Reaktionsschema der nicht-wässrigen Emulsion zur Herstellung von porösen Polyurethan-Mikropartikeln	126
Abbildung 94:	Reaktion von MDI als Diisocyanat, BHC als Diol und Wasser zu einem statistischen Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymer	127
Abbildung 95:	REM-Aufnahmen der hergestellten porösen Polyurethan-Mikropartikel..	128
Abbildung 96:	LSCFM-Aufnahme (Fluoreszenz-Modus) vom optischen Partikelquerschnitt zweier, mit Rhodamin B behandelte, Polyurethan-Polyharnstoff-Copolymerpartikel (abgebildet mit Genehmigung der Literatur ⁹⁶)	129
Abbildung 97:	Nebenreaktion der Isocyanat-Gruppe mit Urethan- bzw. Harnstoff-Gruppen zu Allophanat- bzw. Biuret-Strukturen.....	129

Abbildung 98:	IR-Spektrum der erhaltenen Polyurethan-Mikropartikel	130
Abbildung 99:	Umsetzung von Polyurethan-Mikropartikeln mit den Katalysatorkomponenten	131
Abbildung 100:	Katalytische Produktivität und Aktivität von mPU/ZN im Vergleich zu nPS-OH/ZN.....	132
Abbildung 101:	Molekulargewichtsverteilung des mittels mPU/ZN erhaltenen Polyethylens (mittels GPC gegen Polystyrol-Standards bestimmt)	133
Abbildung 102:	Optische Mikroskopie-Aufnahmen der mittels mPU/ZN erhaltenen Produktpartikel.....	134
Abbildung 103:	REM-Aufnahmen der mittels mPU/ZN erhaltenen Produktpartikel	135
Abbildung 104:	Prinzip der Trägermaterialfragmentierung unter der Verwendung von aggregierten Sekundärpartikeln mit feiner Verteilung an aktiven Zentren	137
Abbildung 105:	Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln	138
Abbildung 106:	Mittels LSCFM nachgewiesene Fragmentierung von nPS-OH/ZN nach dem <i>multi-grain</i> Model (Polymerisationszeit 15 Minuten)	141
Abbildung 107:	Schematische Darstellung des Effekts einer Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen der Katalysatorherstellung auf die Fragmentierung von nPS-OH/ZN	141
Abbildung 108:	Schematische Darstellung der Herstellung von porösen MgCl ₂ -Partikeln	144
Abbildung 109:	Umsetzung von Magnesiumchlorid-Partikeln mit den Katalysatorkomponenten	145
Abbildung 110:	Synthese von Polystyrol-Nanopartikeln (nPS)	146
Abbildung 111:	Synthese von Hydroxy-funktionalisierten Polystyrol-Nanopartikeln (nPS-OH)	147
Abbildung 112:	Synthese von Hydroxy-funktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikeln.....	148
Abbildung 113:	Synthese von porösen Polyurethan-Mikropartikeln.....	149
Abbildung 114:	Umsetzung von Polystyrol-Nanopartikeln mit den Katalysatorkomponenten	150
Abbildung 115:	Umsetzung von Polyurethan-Mikropartikeln mit den Katalysatorkomponenten	151
Abbildung 116:	Schematische Darstellung des verwendeten <i>slurry</i> -Polymerisationsprozesses	152

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ergebnisse der Ethylenpolymerisation mit $MgCl_2/ZN$	30
Tabelle 2:	Syntheseparameter und Charakterisierung der mittels Emulsionpolymerisation hergestellten Polystyrol-Nanopartikel.....	35
Tabelle 3:	Monomerzusammensetzung und Charakterisierung der Hydroxyfunktionalisierten Polystyrol-Nanopartikel ^{a)}	38
Tabelle 4:	Monomerzusammensetzung und Charakterisierung der Hydroxyfunktionalisierten, Farbstoff-markierten Polystyrol-Nanopartikel ^{a)}	41
Tabelle 5:	Katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN in Abhängigkeit des Gehalts an OH-Gruppen im Trägermaterial	53
Tabelle 6:	Schmelzpunkte und Molekulargewichte der über nPS-OH/ZN erhaltenen Polymer-Proben in Bezug zum Gehalt an OH-Gruppen im Trägermaterial ^{a)}	54
Tabelle 7:	Vergleich der katalytischen Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN mit und ohne BODIPY-Farbstoff im Trägermaterial	69
Tabelle 8:	Schmelzpunkte und Molekulargewichte der mittels nPS-OH/ZN mit und ohne BODIPY-Farbstoff im Trägermaterial hergestellten Produkte ^{a)}	70
Tabelle 9:	Vergleich der katalytischen Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN mit und ohne Ultraschalleinwirkung zwischen den einzelnen Prozessstufen	77
Tabelle 10:	Einfluss des Polymerisationsmediums auf die Schüttdichte des Produktes	89
Tabelle 11:	Schmelzpunkte und Molekulargewichte der über nPS-OH/ZN erhaltenen Polymer-Proben in Bezug zur Konzentration an TIBA im Polymerisationsmedium ^{a)}	99
Tabelle 12:	Katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN in Abhängigkeit Lagerzeit	103
Tabelle 13:	Katalytische Produktivität und Aktivität von nPS-OH/ZN in Abhängigkeit des Gehalts an DVB im Trägermaterial	105
Tabelle 14:	Schmelzpunkte und Molekulargewichte der über nPS-OH/ZN erhaltenen Polymer-Proben in Bezug zum Gehalt an DVB im Trägermaterial ^{a)}	106
Tabelle 15:	Syntheseparameter der mittels Emulsionpolymerisation hergestellten Polystyrol-Nanopartikel (nPS).....	146
Tabelle 16:	Syntheseparameter der mittels Emulsionspolymerisation hergestellten Hydroxyfunktionalisierten Polystyrol-Nanopartikel (nPS-OH)	147