

Maßgeschneiderte Kieselgelträger für die metallocen-katalysierte Polyolefinsynthese

Dissertation zur Erlangung des Grades
“Doktor der Naturwissenschaften“

vorgelegt dem Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

von

Cedric du Fresne von Hohenesche

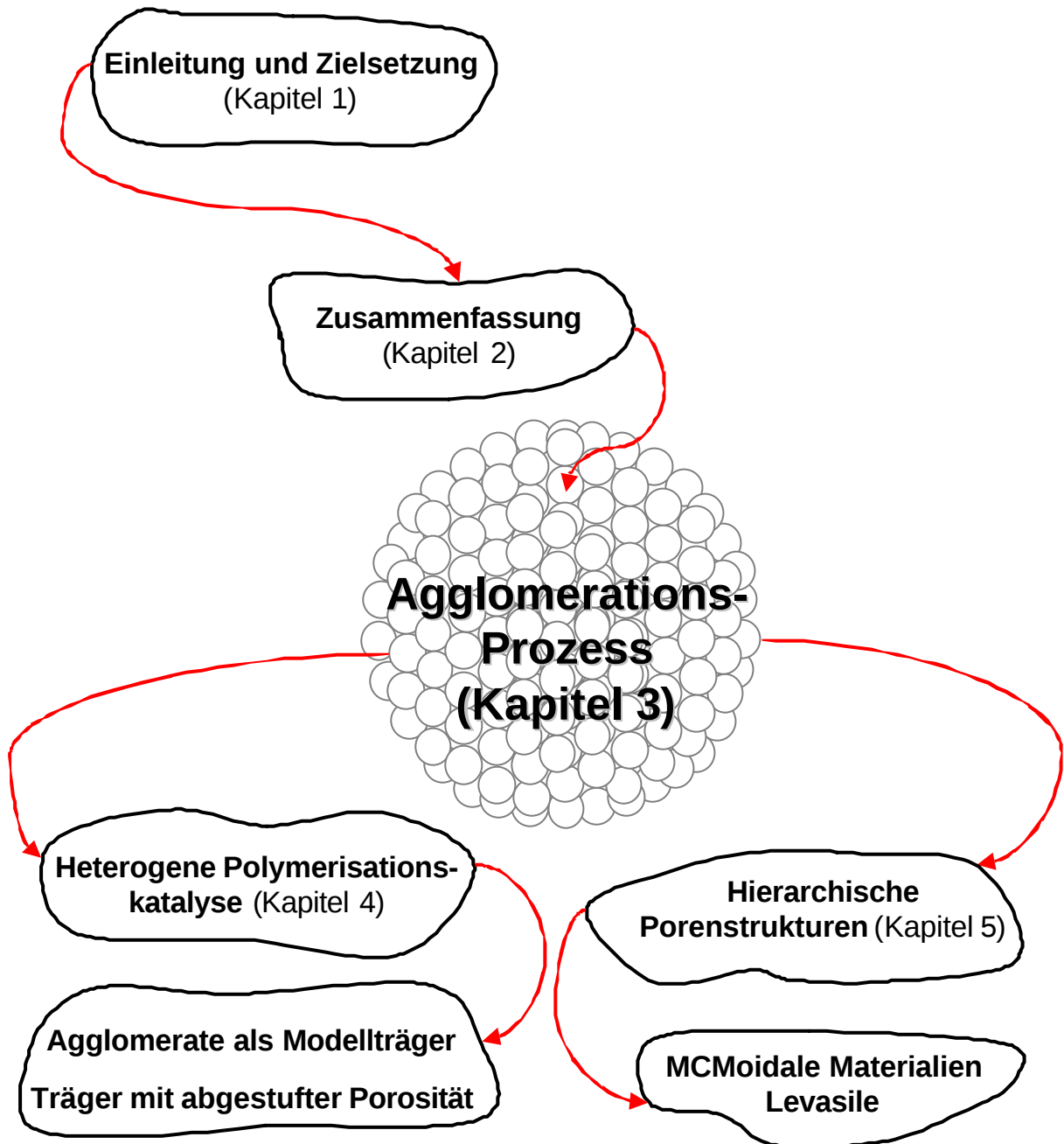
Geboren in Gien, Frankreich

Mainz 2002

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	ZUSAMMENFASSUNG.....	3
3	SPRÜHAGGLOMERATION	6
3.0	GRUNDBEGRIFFE UND DEFINITIONEN	6
3.1	FUNKTIONSWEISE EINES SPRÜHTROCKNERS.....	9
3.2	MECHANISMUS DER SPRÜHAGGLOMERATION.....	11
3.2.1	Bindungsmechanismen in Agglomeraten	13
3.3	EINFLUß DER PROZESSPARAMETER BEI DER SPRÜHTROCKNUNG AUF DIE PRODUKTEIGENSCHAFTEN	17
3.3.1	Einfluß der Dispersion	17
3.3.1.1	Einfluß der Konzentration.....	18
3.3.1.2	Einfluß des Dispergiermittels	19
3.3.1.3	Einfluß von Bindern auf die Agglomeratstärke	19
3.3.2	Einfluß der Geräteparameter des Sprühtrockners.....	20
3.3.2.1	Einfluß der Düsengröße	20
3.3.2.2	Einfluß weiterer Parameter	21
3.3.3	Zusammenfassung.....	22
3.4	EINSTELLEN DER POROSITÄT BEI DER SPRÜHTROCKNUNG.....	24
4	SYNTHESE VON POLYOLEFINEN MIT KIESELGELGETRÄGERTEN METALLOKATKALYSATOREN.....	27
4.1	STAND DER FORSCHUNG	27
4.1.1	Historische Entwicklung der Polymerisationskatalyse.....	28
4.1.2	Polymerisationsmechanismus.....	28
4.1.3	Heterogene Polymerisationskatalyse.....	32
4.1.4	Fragmentierungsmechanismus	34
4.1.5	Zusammenfassung.....	37
4.2	SPRÜHAGGLOMERATE ALS MODELLTRÄGER FÜR DIE TRÄGERFIXIERTE METALLOKATKALYSE	39
4.2.0	Zielsetzung	39
4.2.1	Synthese von monodispersen unporösen Kieselgel-Partikeln	39
4.2.2	Sprühtrocknung von unporösen Kieselgelteilchen zu Agglomeraten.....	42
4.2.2.1	Einsatz und Charakterisierung der Binder	42
4.2.2.2	Einfluß des Binders auf die Porosität und Morphologie von Agglomeraten, hergestellt mit monodispersen unporösen Kieselgelen (Monosphere)	46
4.2.3	Geometrische Modellierung der Porenstruktur der Agglomerate	51
4.2.3.1	Zielsetzung	51
4.2.3.2	Experimentelle Befunde	51
4.2.3.3	Diskussion der Ergebnisse.....	55
4.2.4	Einsatz von Kieselgel-Agglomeraten in der heterogenen Metallocenkatalyse	57
4.2.4.0	Zielsetzung	57
4.2.4.1	Untersuchungen zur Cokatalysatorbelegung.....	57
4.2.4.2	Polymerisationsergebnisse	61
4.2.4.3	Charakterisierung der Polymere	67

4.2.4.4	Modellhafte Beschreibung des Polymerisationsprozesses	70
4.2.5	Zusammenfassung	73
4.3	HOCHPORÖSE PARTIKULÄRE KIESELGELE ALS TRÄGER	74
4.3.0	Zielsetzung	74
4.3.1	Synthese und Charakterisierung der Träger	74
4.3.2	Trägerfixierte Polymerisation von Ethylen mit hochporösen Kieselgelen	78
4.3.2.0	Zielsetzung	78
4.3.2.1	Optimierung des Cokatalysator/Katalysator-Verhältnisses	78
4.3.2.2	Einfluß der Oberflächenchemie der Kieselgele auf die Polymerisationsaktivität	80
4.3.2.3	Polymerisationsergebnisse	82
4.3.2.4	Einfluß der Partikelgröße auf die Polymerisationsaktivität	84
4.3.2.5	Extrem hochporöse Kieselgelträger	85
4.3.2.6	Zusammenfassung	87
5	HERSTELLUNG HIERARCHISCHER PORENSTRUKTUREN	88
5.1	ZIELSETZUNG	88
5.2	EINLEITUNG	88
5.2.1	Materialien der M41S-Klasse	91
5.2.2	MCMoidale nach M. Grün <i>et al.</i>	93
5.2.3	Levasile™	94
5.3	DARSTELLUNG HOCHSTRUKTURIERTER MATERIALIEN	95
5.3.1	Zielsetzung	95
5.4	HIERARCHISCHE MC MOIDALE MATERIALIEN	96
5.4.1	Herstellung der Primärpartikel	96
5.4.1.1	Variation der Partikelgröße	96
5.4.1.2	Variation des mittleren Porendurchmessers der Primärpartikel	98
5.4.2	MCMoidale Agglomerate mit bimodaler Porengrößenverteilung	100
5.4.3	Zusammenfassung	102
5.5	HOCHSTRUKTURIERTE LEVASIL™-AGGLOMERATE	103
5.5.1	Zielsetzung	103
5.5.2	Alterung von Levasil-Suspensionen	104
5.5.2.1	Zusammenfassung	105
5.5.3	Reduzierung der Trockengeschwindigkeit	106
5.5.4	Einsatz von Elektrolyten	107
5.5.5	Einfluß von Elektrolyten auf die Porenstruktur der Agglomerate	108
5.5.6	Zusammenfassung	109
6	EXPERIMENTELLER TEIL	110
6.1	MATERIALSYNTHESEN	110
6.1.1	Partikel nach Stöber, Fink und Bohn	110
6.1.2	MCMoidale nach M. Grün <i>et al.</i>	110
6.1.2.1	Synthese	110
6.1.2.2	Aufarbeitung	111
6.1.2.3	Porenaufweitung	111
6.1.3	Aerosile	111
6.1.4	Synthese von porösen Kieselgelpartikeln nach dem PES-Verfahren	112

6.1.4.1	Darstellung von Poly(ethoxy)siloxan (PES)	112
6.1.4.2	Darstellung des Kieselgels	112
6.1.4.3	Darstellung hochporöser Kieselgele	113
6.1.4.4	Alterung des Hydrogels	113
6.1.4.5	Calcinierung des Xerogels	113
6.1.4.6	Rehydroxylierung.....	113
6.1.4.7	Synthesebedingungen.....	114
6.1.5	Einstellung der Teilchengrößenverteilung	114
6.1.6	Agglomerationsdurchführung	115
6.2	POLYMERISATION VON ETHYLEN.....	116
6.2.1	Geräte und Apparate	116
6.2.2	Imprägnierung der Träger mit dem Cokatalysator	117
6.2.3	Polymerisation von Ethylen	117
6.2.4	Polymerisationsergebnisse an den hochporösen Trägern	118
6.3	METHODEN UND CHARAKTERISIERUNG	119
6.3.1	Überblick.....	119
6.3.2	Stickstoffsorption bei 77,4 K.....	120
6.3.2.1	Durchführung der Messungen.....	121
6.3.3	Quecksilberintrusion.....	121
6.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	121
6.3.4.1	Durchführung.....	121
6.3.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	122
6.3.6	Thermogravimetrie und Differentielle Thermoanalyse (TG/DTA)	122
6.3.6.1	Durchführung.....	123
6.3.7	Silanolgruppenbestimmung mittels TG/DTA.....	123
6.3.7.1	Auswertung.....	123
6.3.8	Silanolgruppenbestimmung mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie	125
6.3.8.1	Durchführung der Kalibration	125
6.3.8.2	Durchführung der Probenvorbereitung	126
6.3.8.3	Auswertung.....	127
6.3.9	Energie-Dispersive Röntgen-Elementanalyse (EDX)	129
6.3.10	Gelpermeationschromatographie (GPC)	129
6.3.11	Differentialkalorimetrie (DSC)	130
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	131



1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Synthese von maßgeschneiderten porösen Festkörpern für adsorptive Trennprozesse und für heterogene Katalyse ist ein ständig wachsender Bereich in Industrie und Forschung. Die Porenstruktur, d.h. die Gestalt, Dimension und Verbundenheit der Hohlräume dieser Materialien entscheiden nicht nur über ihre Anwendbarkeit in einem technischen Prozess, sondern können durch Maßschneiden der genannten Größen zu einer hohen Effektivität des Prozesses beitragen.

Zur Optimierung bezüglich einer technischen Anwendung gilt es, neben der Porenstruktur weitere Materialeigenschaften einzustellen. Zum Beispiel ist die Morphologie, die die Form und Größe eines Festkörpers umfasst, eine wichtige Zielgröße. Für Adsorptionsprozesse liegen sowohl die Poren- als auch Partikeldimensionen im Nanometer- bis Mikrometerbereich. Die Herausforderung besteht darin, beide Parameter unabhängig voneinander zu variieren, um so eine Anpassung an bestimmte Applikationen zu erreichen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Polyolefinsynthese, die mit Metallocenen katalysiert wird, näher untersucht. Polyolefine stellen ein wirtschaftlich attraktives Produkt dar, die im Jahr 2000 mehr als die Hälfte des Kunststoffmarktes beherrschten und aufgrund ihrer Recyclingfreundlichkeit (reine Kohlenwasserstoffe) auch ökologisch an Bedeutung gewinnen. Um eine leichtere Prozessführung zu gewährleisten, geht man immer mehr dazu über, die Herstellung der Polymere heterogen zu vollziehen, d.h. es werden Katalysatorträger eingesetzt, an denen die Reaktionen ablaufen. Um eine optimale Reaktivität zu erzielen, müssen die Träger meist hohe Oberflächen besitzen, was direkt mit der Porosität korreliert. Zur besseren Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit hergestellten Träger wurde ein generischer Träger, das Sylopol 948 der Fa. Grace, Worms, ausgewählt, der als Referenz bzw. Benchmark-System in dieser Arbeit diene.

Da die metallocen-katalysierte Polymersynthese bis zu 100 t Polyolefin pro kg Katalysator erzielt, verbleibt das gesamte Katalysatorsystem im Produkt. Die Reaktion geht mit einer Katalysatorkornfragmentierung einher, die dafür Sorge trägt, daß alle Katalysatorzentren zum Einsatz kommen und der Katalysator feinverteilt im Produkt zurückbleibt.

Der Mechanismus der heterogenen Metallocenkatalyse ist für einige Trägertypen untersucht worden, doch fehlt in der Literatur ein systematischer Ansatz, den Einfluß verschiedener Porendimensionen und anderer Porenstrukturparameter auf die Polymerisationsaktivität zu erforschen.

Ziel in dieser Arbeit war der Aufbau eines definierten agglomerierten Katalysatorträgers aus unporösen Siliciumdioxid-Nanopartikeln. Die Fragmentierung des geträgerten Kieselgelkatalysators während der Umsetzung mit Ethylen sollte über die Stabilität der Agglomerate eingestellt werden.

Die Fragen, die sich in dieser Arbeit ergaben, waren:

- Welchen Einfluß besitzen die Porenstruktur, Partikelgröße und Morphologie auf die Aktivität und Kinetik der Polymerisation?
- Kann die Induktionsperiode zu Beginn der Polymerisation reduziert oder gar eliminiert werden?
- Kann der schnelle Prozess der Hüllenbildung durch einen maßgeschneiderten Träger für die gesamte Polymerisationszeit ausgenutzt werden?

In einem zweiten Teil sollten hochporöse partikuläre Kieselgele in Anlehnung an den Referenzträger Sylopol 948 der Fa. Grace, Worms, synthetisiert werden. Ziel war die Ermittlung des Einflusses der Porenstrukturparameter, Teilchengröße und Morphologie auf die katalytische Aktivität in der heterogenen Polymerisationskatalyse von Ethylen. Folgende Fragen sollten hierbei beantwortet werden:

- Ist die Synthese sphärischer Kieselgele mit abgestufter Porosität und annähernd konstanter spezifischer Oberfläche möglich?
- Welchen Einfluß hat die Porosität des Katalysatorträgers auf den katalytischen Prozess?
- Wie verhalten sich die Träger im Vergleich zum Referenzmaterial Sylopol 948?

Die gewonnenen synthetischen Erfahrungen der Agglomeration sollten im dritten Teil der Arbeit für die Herstellung neuer Adsorbentien für die präparative flüssig-chromatographische Anwendung zum Einsatz kommen. Besondere Aufmerksamkeit sollte der Generierung bimodaler Materialien mit hierarchischer Porenstruktur gewidmet werden, die exzellente Massentransporteigenschaften bei der Flüssigphasen-Trennung versprechen.

Zudem sollte die Frage geklärt werden, ob diese neuen Synthesekonzepte auf sehr preiswerte Ausgangsmaterialien übertragbar sind, um Adsorbentien im halbtechnischen Maßstab unter kosteneffizienten Bedingungen herzustellen.

2 ZUSAMMENFASSUNG

Die Agglomeration von submikron Partikeln wurde anhand verschiedener poröser und unporöser Materialien untersucht. Besondere Aufmerksamkeit wurde hierbei dem Mechanismus der Sprühtrocknung und der daraus resultierenden Fähigkeit, die Produkteigenschaften zu steuern, gewidmet.

Die Morphologiekontrolle der Agglomerate wurde für eine Vielzahl von unporösen Primärpartikeldispersionen (Kapitel 3) erreicht, für die sich die folgenden Voraussetzungen ergaben:

- Die Partikel müssen spheroïdal sein mit Durchmessern unter 1 μm ,
- Die Primärpartikel dürfen nicht aggregiert sein und müssen vollständig dispergiert vorliegen,
- Als Dispergiermittel sollte möglichst Wasser eingesetzt werden,
- Die Festkörperkonzentration muß über 1 Gew.-% liegen.

Im Fall der Levasile der Bayer AG wurden Strategien entwickelt, die eine Morphologiekontrolle erzwingen (Kapitel 5.4), wie:

- Herabsetzung der Trocknungsgeschwindigkeit,
- Reduzierung der Konzentration der Suspension,
- Alterung der Levasile,
- Zusatz von Elektrolyten wie Ammoniumhydrogencarbonat.

Mesoporöse submikron Partikel (Kapitel 5.2) wurden zum Aufbau bimodaler hierarchischer Porenstrukturen verwendet. Über die unabhängige Variation der intrapartikulären Mesoporen und des interpartikulären Meso- bzw. Makroporensystems sind eine Vielzahl bimodaler sphärischer Agglomerate mit hierarchischer Porenstruktur erzeugt worden. Die kleineren Mesoporen, die für die hohen spezifischen Oberflächen verantwortlich sind, besitzen über die größeren Mesoporen eine sehr gute Zugänglichkeit, was einen schnellen Massentransport gewährleistet.

Sphärische Agglomerate mit bimodaler Porengrößenverteilung bestehend aus unporösen monodispersen SiO_2 -Partikeln des Monosphere-Typs mit zwei unterschiedlichen Partikeldurchmessern (Primärpartikel, Binderpartikel) wurden als Modellträger in der heterogenen Metallocen-katalysierten Polymerisation von Ethylen eingesetzt (Kapitel 4.2). Es zeigte sich, daß die zeitliche Verfolgung der Temperatur während der Polymerisationsreaktion die Differenzierung verschiedener Phasen (Induktionsperiode, Partikelfragmentierung, Polymerwachstum und Partikelexpansion) der Polyolefinsynthese zuließ.

Über porenstrukturelle Eigenschaften (Wahl der Primärpartikeldimension, prozentualer Binderpartikelanteil) und morphologische Eigenschaften (Monodispersität der verwendeten Primär- und Binderteilchen, sphärische Trägergestalt) der Katalysatorträger konnte auf den Fragmentierungsprozess gezielt Einfluß genommen werden.

Die Steuerung der Induktionsperiode führte zu einstellbaren polymeren Produkteigenschaften (Molekularmasse, Kristallinität, Schmelzpunkt). Die Verteilung des Katalysators im Polymer ist aufgrund des Fragmentierungsvorganges sehr homogen, was äußerst vorteilhaft für die Herstellung von Polymerfolien ist.

Die Herstellung der abgestuften Agglomeratstärken der Katalysatorträger über den Binderanteil erlaubte die Optimierung der Aktivität und der damit einhergehenden Verkürzung der Reaktorverweilzeit. Zudem ließen sich mit der Kenntnis des katalytischen Prozesses die durch hohe Anfangsaktivitäten erzeugten Temperaturspitzen (Referenzträger), dessen Abführung problematisch sind, verhindern.

Auf diesen Ansatz aufbauend, ließen sich Katalysatorstruktur-Aktivitätsbeziehungen ableiten, die das Maßschneidern des Polymerisationsprozesses ermöglichen.

Die Verwendung hochporöser Kieselgele als Träger in der Polyolefinsynthese (Kapitel 4.3) resultierte in außergewöhnlich hohen Aktivitäten, die die Werte des kommerziell erhältlichen Trägers um ein Vielfaches übertrafen. Die hohen Polymerisationsaktivitäten der Träger ließen sich mit der Partikelporosität korrelieren.

Mit Hilfe der gesichteten hochporösen Kieselgelpartikel konnte der Einfluß der Teilchengröße auf den Polymerisationsprozess untersucht werden. Es wurde herausgefunden, daß größere Partikel eine höhere Aktivität besitzen, wenn die Porenstrukturparameter konstant gehalten werden. Dabei stellte sich heraus, daß die hochporösen Träger ein exzellentes Fragmentierungsverhalten besitzen, das umgekehrt proportional zur mechanischen Stabilität und proportional zur Trägerporosität ist.

Der resultierende Mechanismus verläuft demnach nur über das Auseinanderbrechen der Trägerpartikel, ohne daß eine längere Induktionsperiode aufgrund von Polymerhüllenbildungsprozessen beobachtbar ist.

Die Porosität der Träger wurde über eine gezielte Synthese über 85 % gesteigert, was ihre mechanische Stabilität und somit Aktivität in der Polymerisation extrem beeinträchtigte (Kapitel 4.3.2.5).

3 SPRÜHAGGLOMERATION

3.0 Grundbegriffe und Definitionen

Ein Pulver besteht in der Regel aus kleinen trockenen Partikeln, die kleiner als $1000\text{ }\mu\text{m}$ groß sind, während feine Pulver Partikeldimensionen unter $1\text{ }\mu\text{m}$ besitzen [1]. Die Partikel in einem solchen feinen Pulver werden Primärpartikel genannt und treten als Cluster in Form von Aggregaten in Erscheinung. Aggregate sind Gebilde aus Primärpartikeln, die sehr lose zusammenhängen. Durch Sintern oder Alterung können Aggregate in Agglomerate umgewandelt werden, in denen die Primärpartikel fest miteinander verbunden sind. Agglomerate sind demnach Sekundärpartikel (siehe Abbildung 3-1). Die Partikeldurchmesser der Primär- und Sekundärpartikel sollten um den Faktor 100 auseinanderliegen.

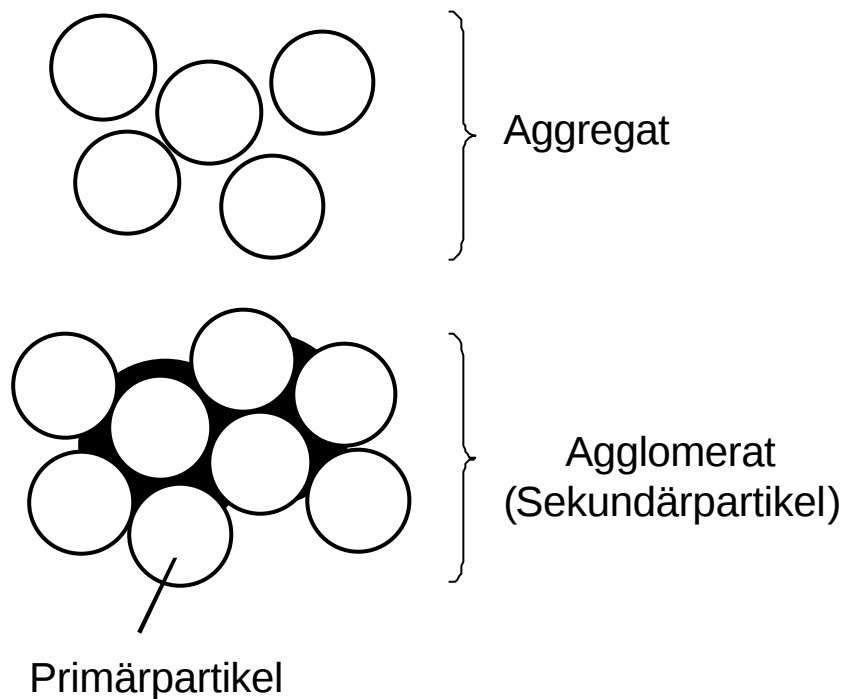


Abbildung 3-1: Definition der Begriffe Primärpartikel, Aggregate und Agglomerate in feinen Pulvern.

Liegen unporöse Primärpartikel in Agglomeraten vor, so werden interpartikuläre Hohlräume gebildet, die als Poren bezeichnet werden. Bei porösen Primärpartikeln besitzen die Sekundärteilchen eine Primärporenstruktur, charakterisiert durch das intrapartikuläre Hohlraumvolumen der Primärteilchen, und eine Sekundärporenstruktur, wie in Abbildung 3-2 dargestellt.

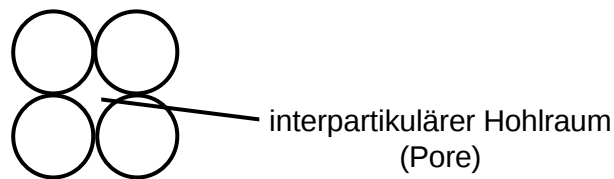
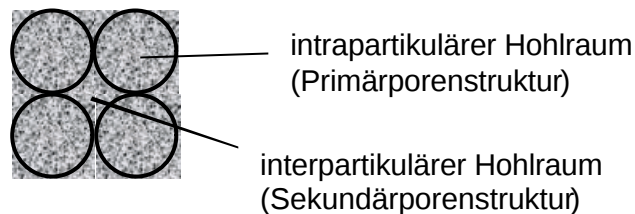
Unporöse Primärpartikel**Poröse Primärpartikel**

Abbildung 3-2: Definition der Porenstrukturen in Agglomeraten.

Für eine Vielzahl von Anwendungen ist es notwendig, pulverförmige Feststoffe in eine besser handhabbare Form zu überführen. Die Techniken, die hierzu verwendet werden (Abbildung 3-3) beruhen auf dem Prinzip der Agglomeration von kleinen Teilchen (Primärteilchen) zu größeren Verbänden (Agglomeraten).

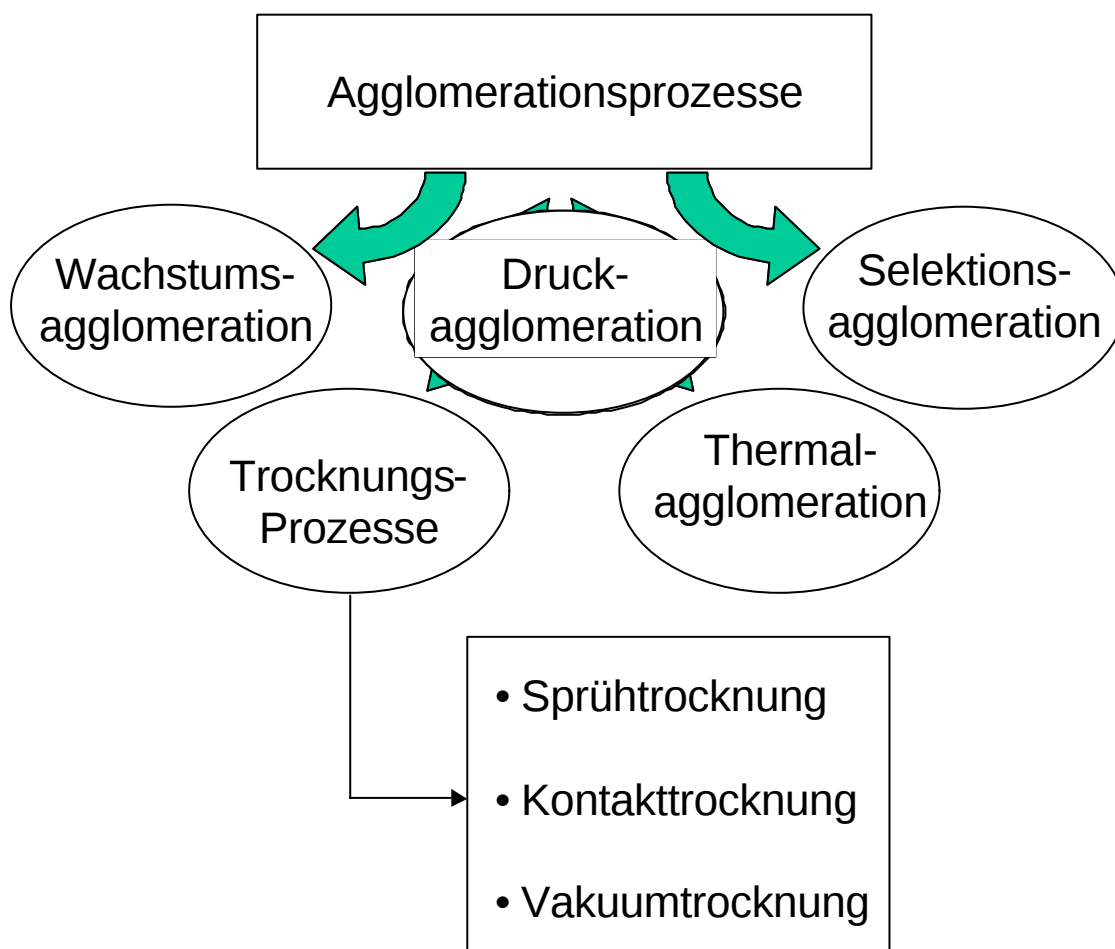


Abbildung 3-3: Übersicht der Agglomerationsprozesse [2,3].

Die Agglomeration wird in vielen Industriezweigen eingesetzt, wie z.B. bei der Verarbeitung von Düngern, Pigmentfarbstoffen, Eisenerzen, Kernbrennstoffen, Flugaschen, Keramiken, Rußpartikeln, Katalysatoren, Pestiziden, Nahrungsmitteln (Eiweissprodukte, Milch, Kaffee) und pharmazeutischen Produkten [4]. Die bevorzugte Morphologie der Agglomerate ist die Kugelform, doch werden auch zylindrische und andere geometrische Produkte hergestellt. Es gibt folgende Gründe für die Herstellung und den Gebrauch von Agglomeraten:

- Die Kontamination durch störende Stäube an Arbeitsplätzen kann reduziert werden,
- Die Hygiene am Arbeitsplatz kann durch Vermeidung von Stäuben leichter aufrechterhalten werden,
- Eine hohe Luftqualität kann leichter erreicht werden,
- Die Gefahr der Staubexplosion wird minimiert.

Bei der Sprühtrocknung werden Agglomerate direkt aus einer flüssigen oder pastösen Phase (Suspension, Dispersion, Gel, Paste, Emulsion, Schmelze) durch thermische Behandlung in gasförmiger Umgebung gewonnen. Es ist lediglich notwendig, daß das Aufgabematerial pump- und dispergierbar ist. Mittels Sprühagglomeration kann eine kontinuierliche Produktion mit großen Mengenströmen realisiert werden.

3.1 Funktionsweise eines Sprühtrockners

Die kommerziell erhältlichen Sprühtrockner unterscheiden sich durch die Art der Tropfenerzeugung:

- Zentrifugalzerstäubung,
- Einstoffzerstäubung,
- Zweistoffzerstäubung,

und durch die Produkt- und Gasführung:

- Gleichstromführung,
- Gegenstromführung.

Der Aufbau einer Sprühtrocknungsanlage ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

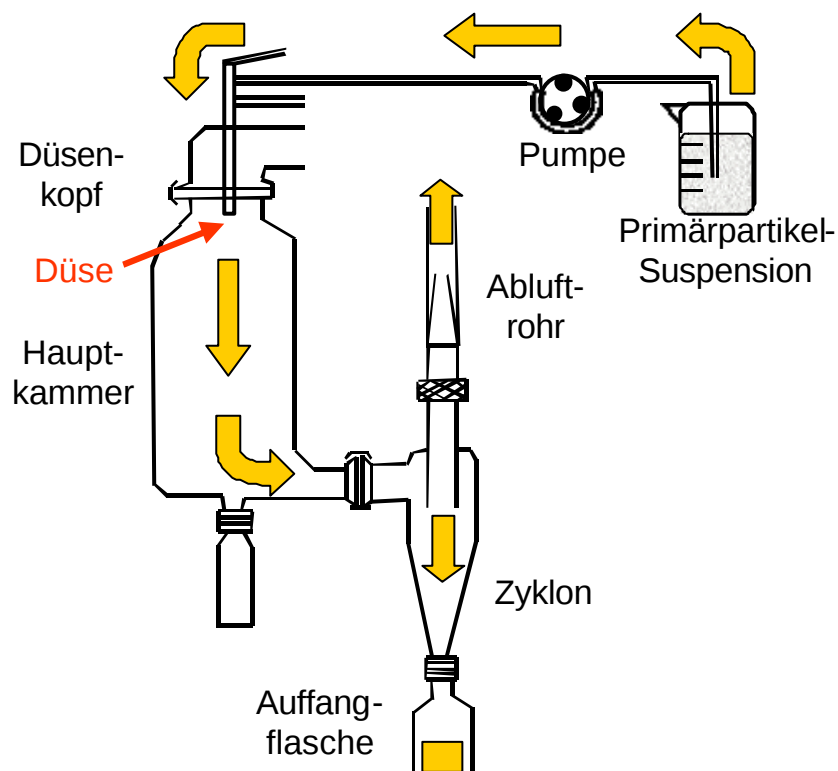


Abbildung 3-4: Komponenten und Materialstrom (gelb) im Sprühtrockner der Fa. Labplant.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Sprühtrockner handelt es sich um einen Laborsprühtrockner des Typs SD 05 der Fa. Labplant, West Yorkshire, mit Zweistoffzerstäubung und Gleichstromführung.

Zur Erzeugung von Agglomeraten wird eine Primärpartikelsuspension über eine Pumpe unter leichtem Druck in den Düsenkopf befördert, wobei Kompressorluft für die Tropfenbildung sorgt (Abbildung 3-5). Der temperierbare äußere Luftstrom reißt die Tropfen ab. Das Dispergiermittel verdampft und die Tropfen trocknen. Die Primärpartikel innerhalb des Tropfens kollidieren und es entstehen Agglomerate. Diese wandern von der Hauptkammer in den Zyklon, der für die Trennung von unterschiedlich großen Produktpartikeln verantwortlich ist. Kleine Agglomerate werden abgeführt, während größere Agglomerate aufgrund ihrer Masse die Auffangflasche erreichen.

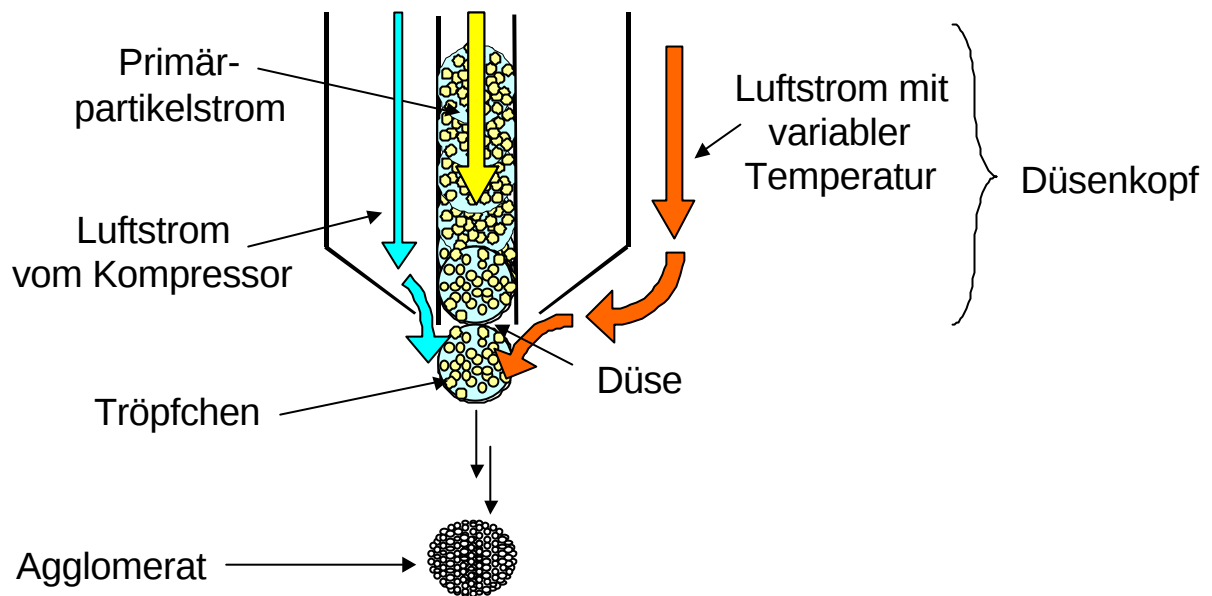


Abbildung 3-5: Sprühagglomerationsprozeß, vergrößerte Düsenkopfansicht.

3.2 Mechanismus der Sprühagglomeration

Die wesentlichen Produkteigenschaften der Agglomerate werden durch die Qualität der Dispersion bestimmt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erlauben die Postulation des folgenden Mechanismus der Sprühagglomeration, der in mehreren Schritten in sehr kurzer Zeit (ca. 1 s) abläuft.

Die am Düsenkopf entstehenden Tropfen der Suspension werden vom Trockenstrom in die Hauptkammer befördert. Die Trocknungsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur und dem Dispergiermittel ab, doch der Prozess erfolgt immer von außen nach innen. Während des ersten schnellen Trocknungsprozesses (Schritt 2 in Abbildung 3-6) schrumpfen die Primärtropfen bis zu dem Punkt zusammen, an dem sich eine äußere Hülle aus sich berührenden und kondensierenden Primärpartikeln bildet. In diesem Zustand befindet sich noch Dispergiermittel im Inneren des Gebildes und es treten mehrere Möglichkeiten auf, wie die Trocknung vollständig ablaufen kann. Die ab diesem Zeitpunkt entscheidenden Kriterien sind die Porosität und Festigkeit der Hülle, sowie die Konzentration der Primärpartikel im Inneren. Im Gegensatz zum ersten Trocknungsschritt ist die nun diffusionskontrollierte Trocknung stark verlangsamt. Im Falle einer nahezu unporösen Hülle (Schritt 4), die zudem sehr mechanisch stabil ist, wird das Dispergiermittel nicht die Hülle rechtzeitig durchdringen und den Tropfen verlassen können. Es kommt zum Sieden des Dispergiermittels und die Teilchen zerplatzen zu unregelmäßigen Bruchstücken.

Etwas mehr Flexibilität ist bei porösen Hüllen anzutreffen. In solchen Systemen kann das Dispergiermittel das Innere verlassen, doch entstehen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration verschiedene Produkte. Bei Systemen mit niedriger Konzentration oder im Falle einer sehr schnellen Hüllenbildung können sogenannte Donuts entstehen (Schritt 5). Donuts sind eingefallene Kugeln, die ein durchgehendes Loch besitzen (siehe Abbildung 3-7). Diese resultierende Ringstruktur ist auf eine Oberflächenminimierung zurückzuführen und ist auch in der Literatur sehr häufig beschrieben worden [5,6,7].

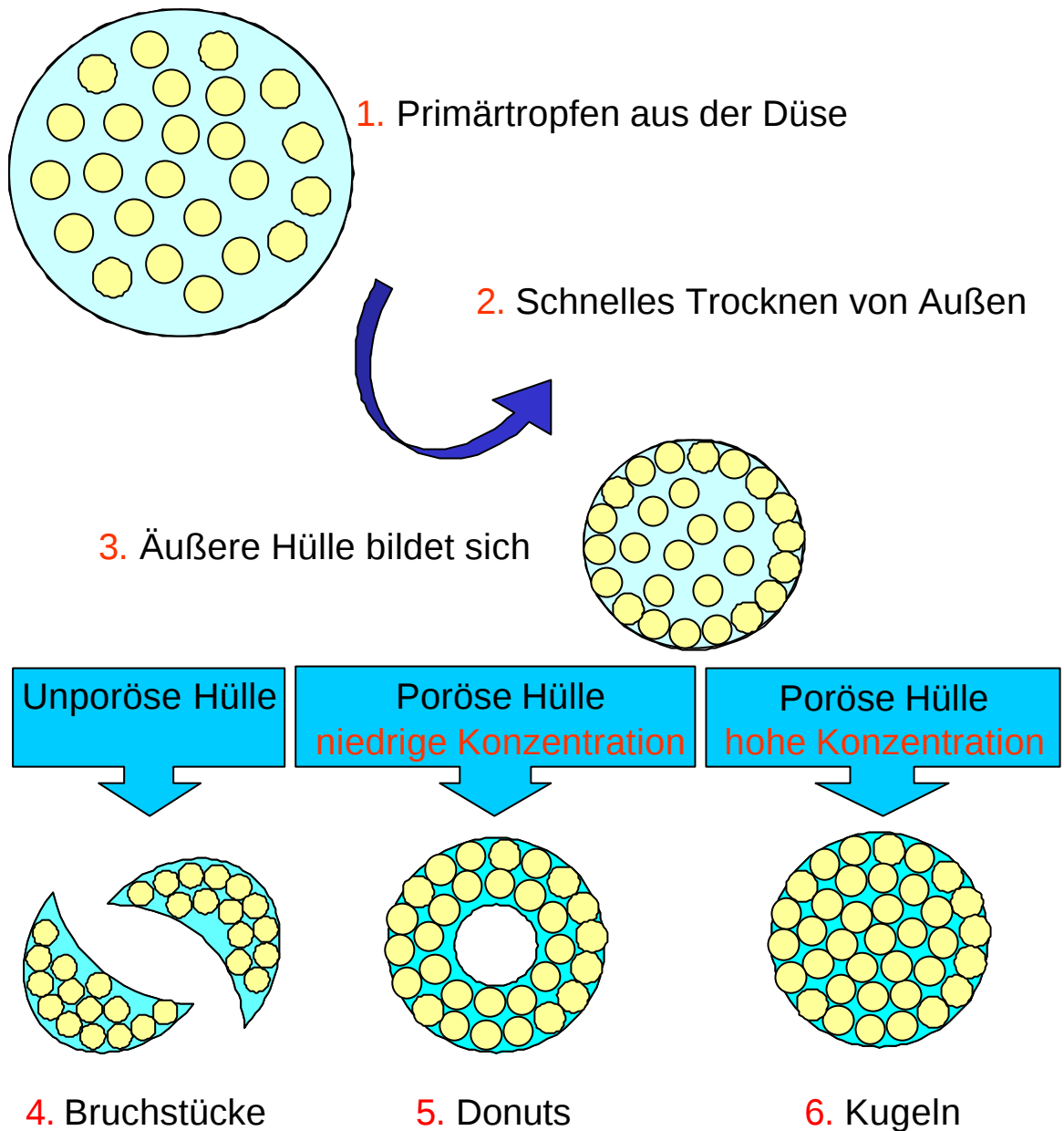


Abbildung 3-6: Mechanismus der Sprühagglomeration.

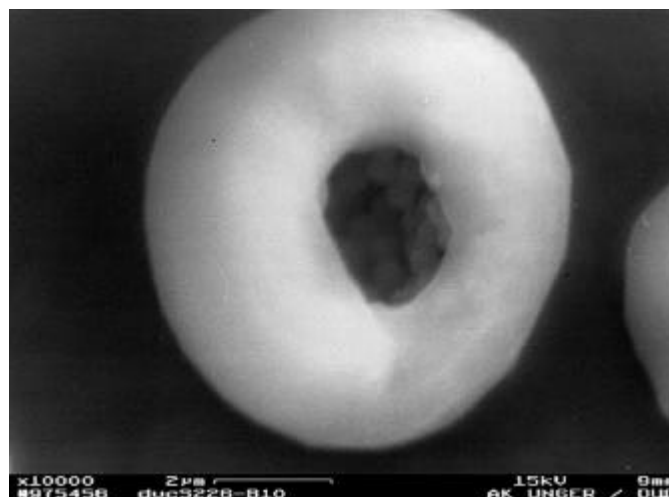


Abbildung 3-7: Ringförmiges Sprühagglomerationsprodukt.

Die in dieser Arbeit bevorzugte Morphologie ist die Kugelform (Schritt 6). Werden keine kugelförmigen Produkte erhalten, so kann die Kugelform dennoch erzwungen werden. Dies gelingt durch die Optimierung verschiedener Parameter und die thermische oder chemische Behandlung der Dispersionen, worauf in Kapitel 5.5 eingegangen wird.

Zu den bereits besprochenen Morphologien gesellt sich eine weitere, selten anzutreffende Form hinzu: der hohle Körper. Wie aus Abbildung 3-8 ersichtlich, besteht der Hohlkörper aus einer sehr dünnen Schicht von Primärpartikel, die so stabil ist, daß das explosive Entweichen des Dispergiermittels nicht zum Kollaps des ganzen Agglomerats führt.

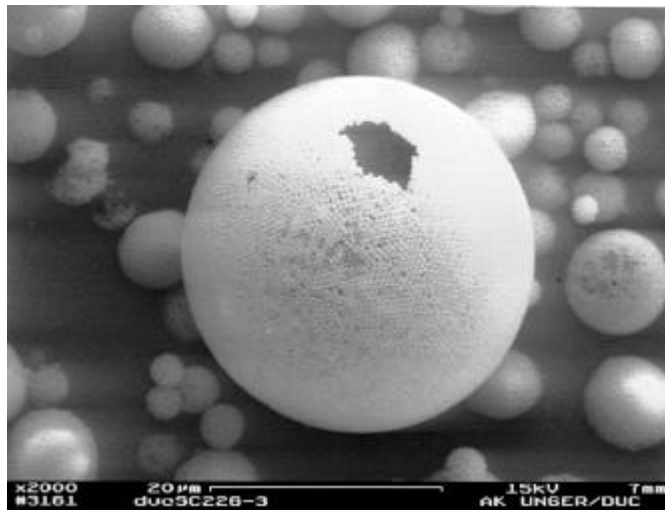
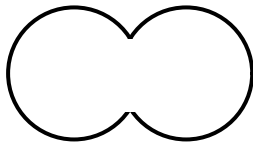


Abbildung 3-8: Kugelförmiger Hohlkörper durch Sprühtrocknung.

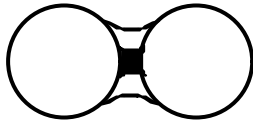
3.2.1 Bindungsmechanismen in Agglomeraten

Damit stabile Agglomerate entstehen, sollen als Edukte Primärpartikelsuspensionen verwendet werden. Bei Primärteilchen unter $1\mu\text{m}$ haften diese untereinander durch Adhäsionskräfte. Diese attraktiven Kräfte ermöglichen erst den Agglomerationsprozess und sind wesentlich für die Stabilität der Agglomerate. Nach Schubert [8] sind die in Abbildung 3-9 schematisierten Bindungsarten zwischen Partikeln vorstellbar, die in Agglomeraten anzutreffen sind. Das vorrangige Kriterium für den Bindungsmechanismus ist die Präsenz oder Abwesenheit von Materialbrücken zwischen Primärpartikeln. Hierbei wird zwischen festen und flüssigen Materialbrücken differenziert.

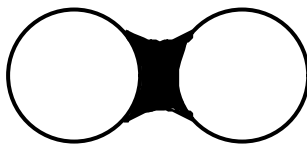
Mit Materialbrücken



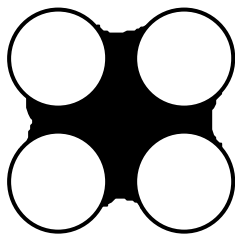
Sintern,
chemische Reaktion



Erhärtete Binder,
Kristalle gelöster Stoffe

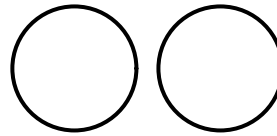


Hochviskose Binder,
Flüssigbrücken

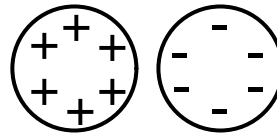


Kapillarflüssigkeit

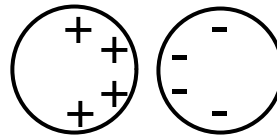
Ohne Materialbrücken



Van der Waals



Elektrostatisch
(Isolator)



Elektrostatisch
(Leiter)



Verzahnung

Abbildung 3-9: Schema der Bindungsmechanismen in Agglomeraten.

Als feste Brücken werden solche definiert, die durch Sintern, chemischer Reaktion an Kontaktpunkten, Aushärten von Bindern und durch Kristallisation von gelösten Materialien entstehen. Flüssige Brücken werden durch Kapillarkräfte zwischen Partikeln, einer Flüssigkeit oder einem hochviskosen Binder gebildet. Fehlen Materialbrücken, so stellen *van der Waals* Interaktionen die prinzipiellen Bindungskräfte dar. Im Allgemeinen gilt für einheitliche Materialien mit gleichen Oberflächenionen, daß die elektrostatischen Kräfte repulsiv wirken. Dieses Verhalten konnte bei der Agglomeration von Dispersionen beobachtet werden, die kationische Template enthielten oder durch Elektrolyte stabilisiert wurden.

Wenn schwache Kräfte, wie *van der Waals* Kräfte, elektrostatische oder Flüssigbrücken vorherrschen, spricht man von "weichen" Agglomeraten. Dieser Ausdruck bezieht sich auf die Leichtigkeit, mit der die Agglomerate im trockenen oder redispergierten Zustand deformiert werden können [9]. Im Gegensatz dazu werden "harte" Agglomerate gebildet, wenn Sintern, chemische Reaktion oder die Präzipitation gelöster Stoffe eintritt. Als Maß wird die Agglomerationsstärke eingeführt, die über die Bruchkraft (Zerreißfestigkeit) s ausgedrückt werden kann. Nach Gleichung 3-1 hängt diese Größe von drei Parametern ab [10].

$$\sigma = \frac{9}{8} \left(\frac{1 - \frac{a}{d}}{\frac{a}{d}} \right) \frac{F}{d^2} \quad 3-1$$

Mit:

- e Zwischenkornvolumen
 d Partikeldurchmesser
 F Interpartikuläre Bindungskraft

Die Agglomeratstärke ist beispielsweise bei 60 % relativer Dichte etwa 3 mal höher als bei 30 %, wenn alle anderen Parameter konstant gehalten werden [11,12]. Für *van der Waals* Interaktionen sind die Bindungskräfte umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser und betragen z.B. bei Partikeln mit 10 nm Durchmesser 3,3 MPa, wenn ein minimaler Abstand von 0,4 nm angenommen wird [13]. Im Gegensatz dazu besitzen Partikel mit 100 nm nur eine Agglomeratstärke von 0,3 MPa. Auch wenn es einen signifikanten Einfluß der Partikelgröße auf die Agglomeratstärke gibt, ist sie im Falle der *van der Waals* Kräfte klein gegenüber solchen in harten Agglomeraten. Noch um eine Zehnerpotenz instabiler sind Agglomerate, die durch elektrostatische Wechselwirkung zusammengehalten werden.

Betrachtet man Flüssigkeitsbrücken und Kapillarkräfte, so sind die resultierenden Kräfte ca. 4 mal stärker als *van der Waals* Bindungen. Sie besitzen jedoch keine Signifikanz in getrockneten Pulvern. Feststoffbrücken, die durch die oben genannten Verfahren entstehen können, führen zu unterschiedlich starken Agglomeraten. Bei erhöhten Calcinerungstemperaturen entstehen Materialbrücken durch Diffusion und die Sinterprodukte sind so stark aggregiert, daß ein Mahlvorgang durchgeführt werden muß.

Bei der Agglomeration muß noch ein weiteres Phänomen berücksichtigt werden: das Ausfallen (Präzipitation) gelöster Bestandteile im Dispergiermittel. Die meisten oxidischen Pulver besitzen eine vernachlässigbare Löslichkeit im Dispergiermittel. Konsequenterweise wird in der Literatur in Bezug auf Agglomerate dem Mechanismus der Abscheidung gelöster Stoffe an Partikel-Partikel-Kontaktstellen wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Im Falle immer kleiner werdender Teilchen steigt die Löslichkeit aufgrund der erhöhten Krümmung, so daß die Agglomeratstärke über die Löslichkeit der Primärpartikel eingestellt werden kann [14]. Nach der Ostwald-Freundlich Beziehung (Gleichung 3-2) ist die Löslichkeit S umgekehrt proportional zum Teilchenradius r .

$$S = S_0 \exp \left(\frac{2 \tilde{\sigma} V}{RT r} \right)$$

3-2

Mit:

 S_0 Gleichgewichtslöslichkeit g fest-flüssig Grenzflächenenergie V Volumen der festen Phase

Während des Trocknungsvorganges wird ein gelöstes Teilchen sich vorzugsweise nicht an einem bestehenden großen Partikel, sondern aufgrund der dort herrschenden negativen Krümmung (geringe Löslichkeit) an einer Kontaktstelle zwischen Partikeln abscheiden. Dieser Prozess ist analog zur Präzipitation beim Sintern, außer daß bei der Trocknung die Übersättigung der Lösung verstärkt wird. Hinzu kommt, daß die flüssige Phase als letztes an den Kontaktstellen verweilt, da dort die Krümmung sehr klein ist. Als Resultat findet an solchen Orten bevorzugt eine Kondensation statt, die zu starken chemische Bindungen und harten Agglomeraten führt.

Die Situation ist in Abbildung 3-10 skizziert und verdeutlicht die geometrischen Verhältnisse, wobei der interpartikuläre Halsradius r_1 und der Partikelradius R jeweils eine positive und der Radius r_2 eine negative Krümmung aufweist.

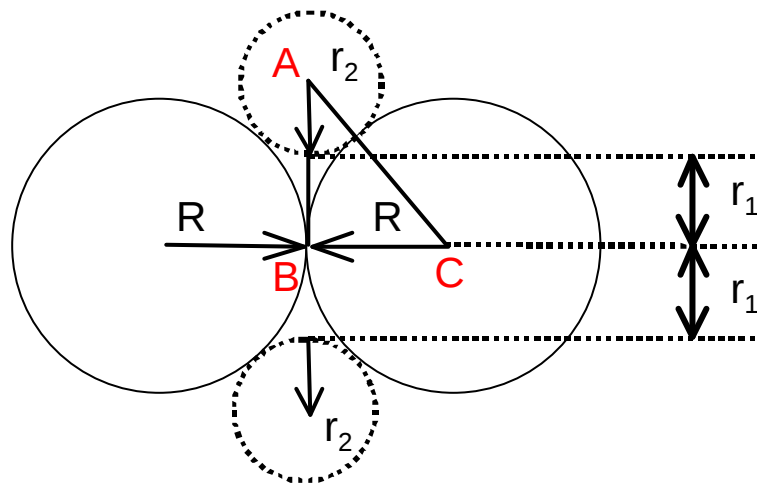


Abbildung 3-10: Radienverhältnisse bei der Ausbildung von Halsen zwischen Partikeln.

3.3 Einfluß der Prozessparameter bei der Sprühtrocknung auf die Produkteigenschaften

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der einstellbaren Geräteparameter des Sprühtrockners auf die Morphologie der Agglomerate besprochen, wie:

- Trockentemperatur,
- Luftstrom,
- Kompressordruck,
- Probenfluß,
- Düsengröße,

als auch die Effekte behandelt, die durch die Eigenschaften der zu sprühtrocknenden Dispersion (Dispergiermittel, chemische und physiko-chemische Eigenschaften der Partikel, Konzentration) verursacht werden.

3.3.1 Einfluß der Dispersion

Die Edukte, die in dieser Arbeit einer Agglomeration unterworfen wurden, sind prinzipiell trockene Pulver oder Dispersionen. Pulver haben den Vorteil, daß sowohl das Dispersionsmittel als auch die Feststoffkonzentration nahezu beliebig gewählt und eingestellt werden kann. Ihre Nachteile liegen in ihrem Herstellungsverfahren, das häufig einen Trocknungsschritt beinhaltet. Dieser kann zu einer ungewollten Aggregation der Primärteilchen führen. Zur Redispersion muß neben starkem Rühren eine Ultraschallbehandlung eingesetzt werden. Bei Synthesen von Primärpartikeln in Gegenwart von Templaten werden hohe Calciniertemperaturen benötigt, um die gewünschte Porenstruktur zu erhalten. Dies führt zu einer Abnahme der Hydrophilie der Partikel und somit zur erschwerten Agglomeration.

Sofort einsetzbare Dispersionen wurden entweder als kolloidale Lösungen (Forschungsmuster von der Bayer AG) erhalten oder sind Produkte aus selbst durchgeführten Synthesen. Der Vorteil der Verwendung von Dispersionen ist das Vermeiden des Redispersionsvorganges. Sollen Agglomerate direkt aus der Synthesemischung hergestellt werden, so wirken sich jedoch die heterogene Zusammensetzung des Dispergiermittels und die Präsenz von Additiven wie Templaten, Porogenen und Katalysatoren negativ auf den Sprühprozess aus.

3.3.1.1 Einfluß der Konzentration

Der Einfluß der Feststoffkonzentration wurde für verschiedene unporöse Kieselgelpartikel mit Durchmessern zwischen 250 und 750 nm in Wasser näher untersucht. Hierbei wurde die Primärpartikelkonzentration in Wasser von $0,085 \text{ mol SiO}_2 \text{ L}^{-1}$ (0,51 Gew.-%) bis $5 \text{ mol SiO}_2 \text{ L}^{-1}$ (30 Gew.-%) eingestellt.

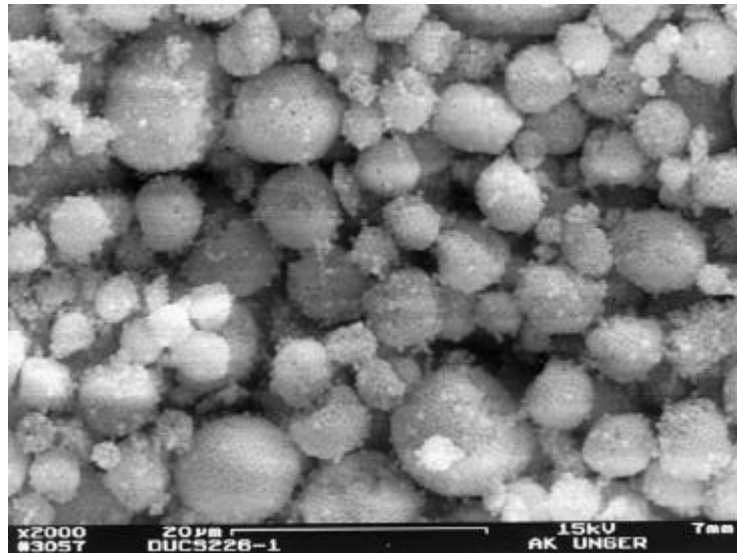


Abbildung 3-11: Agglomerate aus einer 0,5 Gew.-%igen Dispersion unporöser SiO_2 -Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 250 nm.

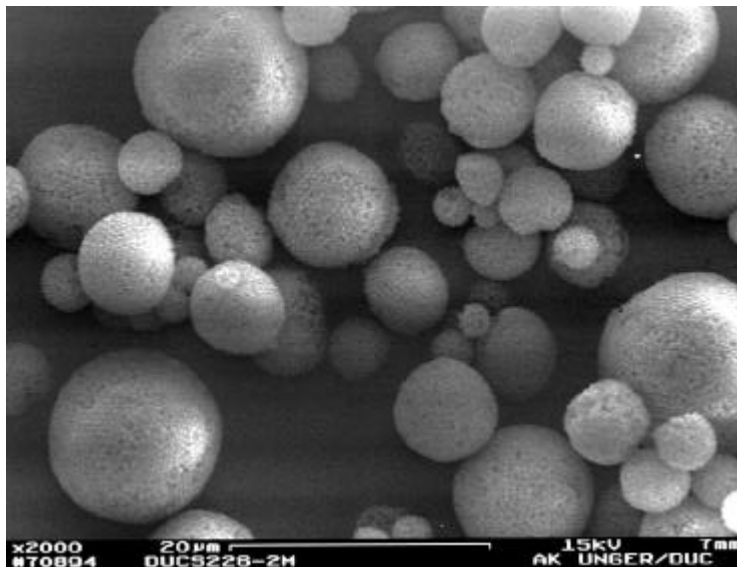


Abbildung 3-12: Agglomerate aus einer 18 Gew.-%igen Dispersion unporöser SiO_2 -Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 250 nm.

Man kann Abbildung 3-11 und Abbildung 3-12 entnehmen, daß sich sowohl die Morphologie als auch die Homogenität der Probe mit zunehmender Konzentration an Kieselgel in der Dispersion verbessert.

Bei sehr niedrigen Konzentrationen (unter 2 Gew.-%) entstehen Agglomerate mit unsymmetrischer Form. Manche Primärpartikel sind dispers in dem Produkt verteilt. Ab einem Schwellenwert von ca. 12 % kann die Erhöhung der Konzentration nicht mehr zu einer Verbesserung führen. Es wird lediglich ein erhöhter Durchsatz erzielt. Zu hohe Konzentrationen führen zu Problemen bei der Prozessführung. Es entstehen Schichten auf der Hauptkammer-Innenwand des Sprühtrockners und die Düse verstopft leichter.

Die Größe der Agglomerate wird ebenfalls durch die Feststoffkonzentration beeinflusst. Je höher die Konzentration, desto größer die gebildeten Produktpartikel, da der Primärtropfen sehr früh eine Hülle bildet und schwächer schrumpft (siehe Mechanismus).

3.3.1.2 Einfluß des Dispergiermittels

Die Wahl des Dispergiermittels richtet sich nach der Löslichkeit der vorliegenden Primärpartikel. Neben der Qualität des Löseverhaltens ist bei der Wahl des Dispergiermittels noch zu beachten, daß manche Flüssigkeiten mit Stäuben und Pulvern brennbare oder gar explosive Gemische bilden. Einige industrielle Sprühtrockner sind aus diesen Gründen explosionsgeschützt.

Das Dispergiermittel Wasser hat sich in dieser Arbeit als universal herausgestellt, da sich nahezu alle Materialien ausreichend dispergieren und Additive wie z.B. Elektrolyte zur Destabilisierung von Kieselsolen sehr einfach einführen ließen. Zudem ist die resultierende Stabilität der Agglomerate mit Wasser als Dispergiermittel aus folgendem Grund erhöht: mit Alkoholen als Dispergiermittel kann eine Reaktion mit Oberflächensilanolgruppen zu Alkoxygruppen beobachtet werden, was zu einer behinderten interpartikulären Kondensation von Silanolgruppen zu Siloxanbindungen führt und somit nur weiche Agglomerate produziert werden können [15].

3.3.1.3 Einfluß von Bindern auf die Agglomeratstärke

Wie in Kapitel 3.2.1 dargestellt, haben Binder einen großen Einfluß auf die Stabilität und somit auf die Morphologiekontrolle bei der Sprühagglomeration. Als Binder kommen solche Stoffe in Frage, die ein Erhärten erlauben oder eine hohe chemische Reaktivität aufweisen. Dies ist bei hydrolysier- und kondensierbaren Substanzen und Partikeln gegeben, wie Monomere (z.B. TEOS), Kieselsäuresole (z.B. LUDOX, Levasil) oder Kieselgelpartikel mit Durchmessern unter 100 nm, da letztere hohe spezifische Oberflächen besitzen.

Eine Optimierung der Morphologie durch den Zusatz von TEOS wurde nur in niedrig konzentrierten Systemen erreicht. Eine lose Verteilung der Primärpartikel, wie sie in Abbildung 3-11 ersichtlich ist, konnte verhindert werden.

Bei höher konzentrierten Dispersionen trat dieser Effekt nicht auf, jedoch wurde eine Erhöhung der Agglomeratstärke und -größe erreicht (siehe Abbildung 3-13).

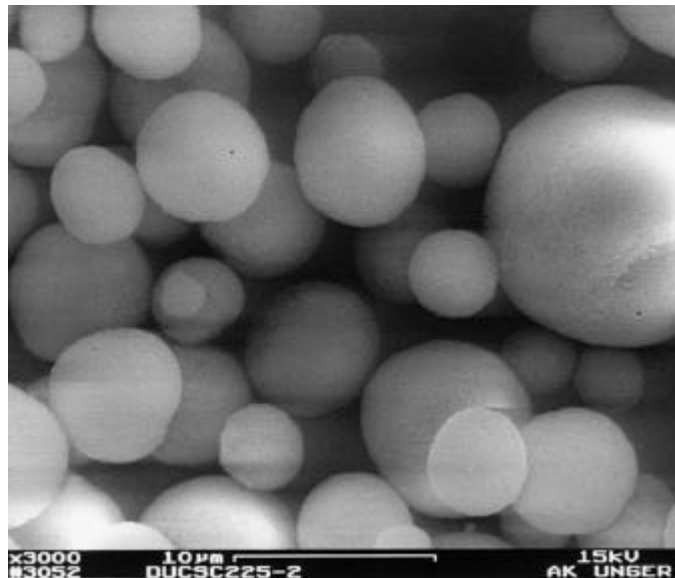


Abbildung 3-13: Sprühgetrocknete Agglomerate mit Zusatz von TEOS als Binder.

3.3.2 Einfluß der Geräteparameter des Sprühtrockners

3.3.2.1 Einfluß der Düsengröße

Der Innendurchmesser der Düse ist direkt proportional zur Größe der Agglomerate. Da jedoch aus gerätebaulichen Gründen immer eine breite Verteilung an Agglomeraten erzielt wurde, sind in der folgenden Tabelle nur die maximal möglichen Agglomeratgrößen angegeben.

Düseninnendurchmesser / mm	Maximale Agglomeratgröße / μm
0,5	10
0,7	15
1,0	30
1,5	40

Tabelle 3-1: Abhängigkeit der maximalen Teilchendurchmesser der Agglomerate von der Düsengröße.

Die in Tabelle 3-1 angegebenen Werte sind abhängig von der eingesetzten Dispersion und der Konzentration derselben. Diese Versuchsreihe wurde an monodispersen 400 nm Kieselgelpartikeln durchgeführt und mittels Rasterelektronenmikroskopie ausgewertet. Exemplarisch sind folgende REM-Bilder mit gleicher Vergrößerung gezeigt, bei denen der Unterschied verdeutlicht wird.

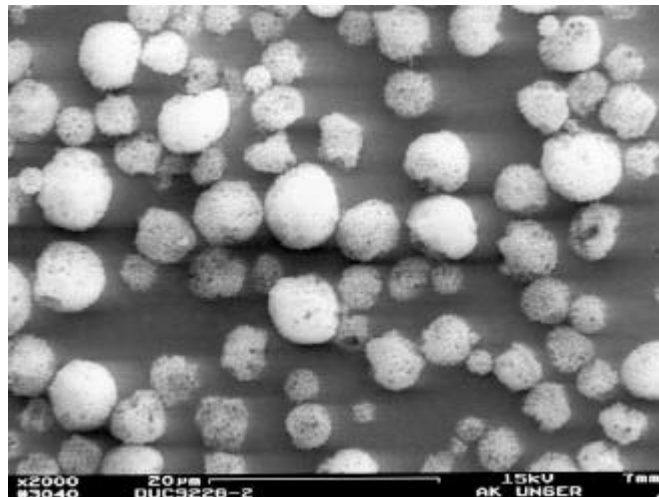


Abbildung 3-14: Verwendung einer Düse mit 0,5 mm Innendurchmesser.

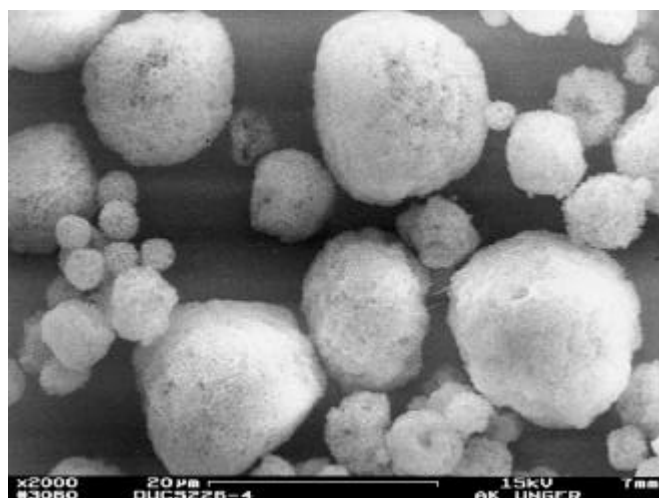


Abbildung 3-15: Verwendung einer Düse mit 1,0 mm Innendurchmesser.

3.3.2.2 Einfluß weiterer Parameter

Die Wahl der Temperatur im Trocknungsprozess ist abhängig vom verwendeten Dispergiermittel und sollte über dessen Siedepunkt liegen. Wird der Siedepunkt unterschritten tritt keine vollständige Trocknung ein, was positiverweise dazu führen kann, daß die Agglomeratstärke durch Ausbildung von Flüssigbrücken erhöht wird. Zu hohe Trocknungstemperaturen führen zu einem explosionsartigen Verdampfen und die Verbände zerplatzen unkontrolliert oder bilden Donuts (Abbildung 3-16).

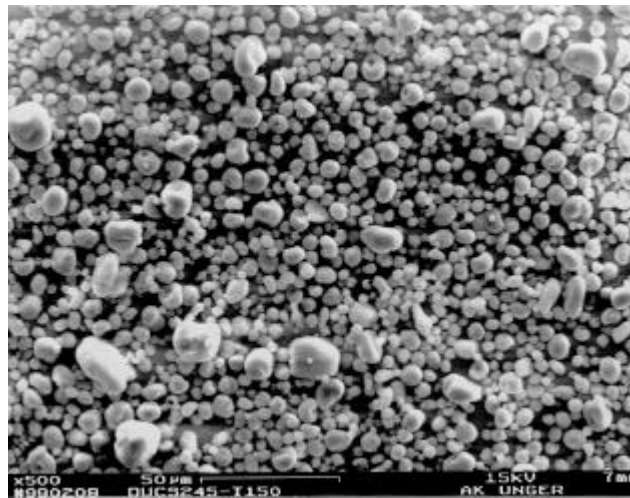


Abbildung 3-16: Morphologieverlust bei einer Temperatur von 150 °C.

Wird der Trockenstrom (air flow) erhöht, so kommt es vermehrt zu starken Kollisionen zwischen den Agglomeraten und der Innenwand der Hauptkammer. Dies beeinflusst die Stabilität und Morphologie in negativer Weise.

3.3.3 Zusammenfassung

Um eine Morphologiekontrolle der Agglomerate zu erreichen, ist es notwendig, daß die Primärpartikeldispersion folgende Voraussetzungen erfüllt:

- Die Partikel müssen spheroïdal sein mit Durchmessern unter 1 µm,
- Die Primärpartikel dürfen nicht aggregiert sein und müssen vollständig dispergiert vorliegen,
- Als Dispergiermittel sollte möglichst Wasser eingesetzt werden,
- Die Festkörperkonzentration muß über 1 Gew.-% liegen.

Die optimalen Geräteparameter sind in Tabelle 3-2 dargestellt.

Geräteparameter	Wert
Temperatur	120 °C
Luftstrom	10-15 (relativ)
Kompressordruck	0,5 bar
Probenfluß	8-12 ml min ⁻¹

Tabelle 3-2: Optimale Geräteparameter bei der Sprühtrocknung.

Im Folgenden sind alle Parameter und ihre Einflüsse auf die Größe und Morphologie der Agglomerate zusammengestellt.

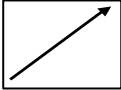
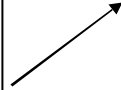
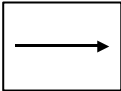
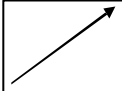
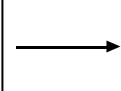
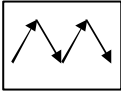
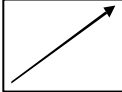
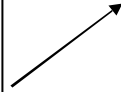
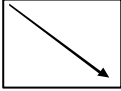
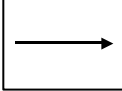
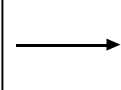
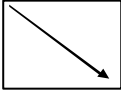
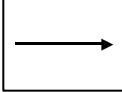
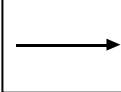
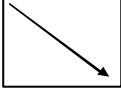
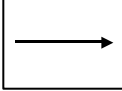
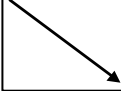
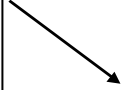
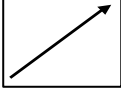
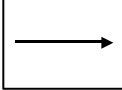
Erhöhung von	Einfluß auf			Besonderer Einfluß auf
Parameter	Morphologie	Größe	Stabilität	
Konzentration				
Düsengröße				
Binderzugabe				Porosität
Temperatur				
Kompressor- druck				
Probenfluß				Durchsatz
Luftstrom				
Primärpartikel- größe				
Dispergiermittel				

Tabelle 3-3: Einfluß verschiedener Parameter auf die Produkteigenschaften.

: positiver Einfluß; : negativer Einfluß; : kein Einfluß; : kein eindeutiger Trend.

3.4 Einstellen der Porosität bei der Sprühtrocknung

Das Entstehen von Porosität durch Sprühagglomeration beruht auf der Tatsache, daß die Primärpartikel der Dispersion eine mehr oder weniger dichte Kugelpackung bilden und diese durch den Agglomerationsprozeß und den in Kapitel 3.2 aufgeführten Bindungsmechanismen stabilisiert wird. Die Art und Dichte der Packung und die resultierende Koordinationszahl n bestimmt dabei verschiedene Parameter, wie z.B. das spezifische Porenvolumen v_p , den mittleren Porendurchmesser und die Stabilität der Agglomerate. Die Porosität P und v_p sind über Gleichung 3-3 miteinander verknüpft und besitzen die in Abbildung 3-17 gezeigte Abhängigkeit von der Koordinationszahl.

$$P = \left(\frac{v_p}{v_p + \left(\frac{1}{\tilde{n}_{app(He)}} \right)} \right) \quad 3-3$$

Mit:

$r_{app(He)}$ Scheinbare Dichte, gemessen mit Helium (amorphes Kieselgel = 2,24 g ml⁻¹)

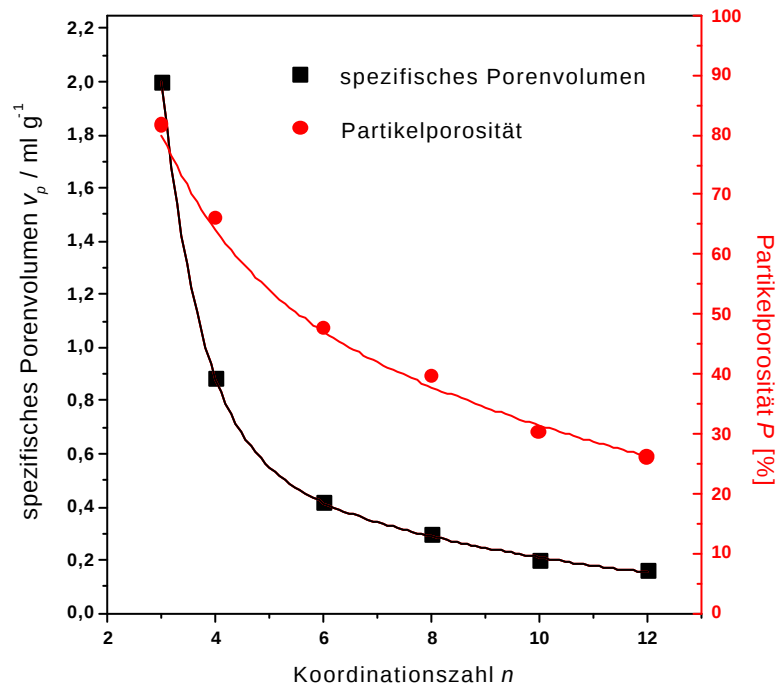


Abbildung 3-17: Abhängigkeit der Porosität und des spezifischen Porenvolumens von der Koordinationszahl der Packung in Agglomeraten mit sphärischen Partikeln.

Eng mit dem spezifischen Porenvolumen verknüpft sind andere Porenstrukturparameter wie die spezifische Oberfläche a_s und der mittlere Porendurchmesser p_d .

Unter der Annahme zylindrischer Poren kann der mittlere Porendurchmesser nach Wheeler [16] berechnet werden:

$$p_d (\text{Wheeler}) = \frac{4 v_p}{a_s (\text{BET})} \quad 3-4$$

Die Porenstrukturparameter haben bei der Agglomeration von Mikrometer-skalierten Primärpartikeln keine große Bedeutung, da die erzeugten Porenweiten im Makroporenbereich ($p_d > 50 \text{ nm}$) liegen und die damit resultierenden spezifischen Oberflächen niedrig sind (einige m^2g^{-1}). Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Primärpartikel mit Teilchendurchmessern unter $1 \mu\text{m}$ ergeben sich durch die Agglomeration Mesoporen ($2 \text{ nm} < p_d < 50 \text{ nm}$) und damit hohe spezifische Oberflächen. Diese Agglomerate besitzen interessante Eigenschaften in Stofftrennungsprozessen, besonders bezüglich der Massentransporteigenschaften in flüssiger Phase.

Werden unporöse Primärpartikel verwendet, kann nur die externe Oberfläche zur Gesamtoberfläche beitragen, für die Gleichung 3-5 gilt. Die Situation ist in Abbildung 3-18 veranschaulicht.

$$a_s = \frac{f}{d_p \tilde{n}_{\text{app(He)}}} \quad 3-5$$

Mit:

f Formfaktor (Kugelform, $f = 6$)

d_p Partikeldurchmesser

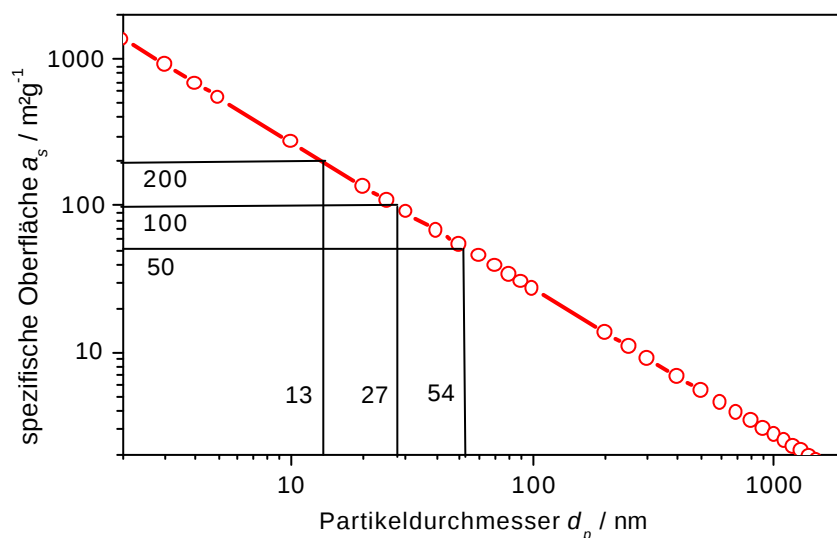


Abbildung 3-18: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom Partikeldurchmesser.

Mesoporöse Primärpartikel führen zu Agglomeraten mit bimodaler Porengrößenverteilung, d.h. daß neben den Primärporen der Partikel Zwischenkornporen vorliegen, die sich durch ihre Packung und die mittlere Teilchengröße der Primärpartikel ergeben. Beispiele für solche Materialien und ihre Anwendung werden in Kapitel 5 behandelt.

Der Einsatz von Bindermaterialien führt ebenfalls zu bimodalen Porenstrukturen. Werden Monomere wie TEOS verwendet, so bildet sich ein von den Sol-Gel-Bedingungen (z.B. Art und Konzentration des Katalysators) abhängiges Netzwerk, das Poren besitzt. Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß diese Porenstruktur mit Porendurchmessern von unter 3 nm nach der Calcinierung bei 550 °C verschwindet. Dies wird mit dem Sintern des Materials erklärt. Aufgrund der hohen Oberflächenenergie solch kleiner Mesoporen werden diese bei dem Verdichten zuerst geschlossen [17,18]. Die mittels Stickstoffsorption erhaltene Isotherme des Typs IV (mesoporöse Materialien mit Hysterese) geht nach Calcinierung in den Typ II (unporöse oder makroporöse Stoffe) über.

Im Gegensatz dazu sind Porennetzwerke von Agglomeraten, bestehend aus Partikeln mit zwei diskreten Durchmessern, thermisch stabil. Die Primärpartikel ($d_p > 100$ nm) sowie die Binderpartikel ($d_p < 100$ nm) bilden ein bimodales Porennetzwerk aus ihren jeweiligen Zwischenkornhohlräumen aus. Bei den oben angegebenen Temperaturen verdichten sich die Zwischenkornporen nicht, vorausgesetzt, daß der Porendurchmesser von 5 nm nicht unterschritten wird. Solche bimodalen Adsorbentien werden in Kapitel 4 diskutiert.

4 SYNTHESE VON POLYOLEFINEN MIT KIESELGELGETRÄGERTEN METALLOCENKATALYSATOREN

4.1 Stand der Forschung

Die Herstellung von nahezu 80 % der heutigen chemischen Produkte erfolgt durch katalytische Reaktionen. Nur durch den Einsatz von Katalysatoren können die Umsetzungen unter kosteneffizienten Bedingungen, wie z.B. unter niedrigen Drücken und angemessenen Temperaturen, realisiert werden.

Heterogene Katalysatoren sind Feststoffe, die spezifische chemische Umsetzungen in flüssigen oder gasförmigen Medien beschleunigen bzw. zu bestimmten Zielprodukten lenken. Paradebeispiele bekannter Katalysatorprozesse sind das Cracken von Rohöl zu Benzinfraktionen (fest-flüssig) und der 3-Wege-Katalysator in Automobilen (fest-gasförmig). Der Weltmarkt der heterogenen Katalysatoren beträgt für Crack-Katalysatoren 2,24 Milliarden US-\$ im Jahre 2000, für chemische Katalysatoren 2,34 Milliarden US-\$, Umweltkatalysatoren 2,85 Milliarden US-\$ und für Polymerisationskatalysatoren 2,27 Milliarden US-\$.

Polymerisationskatalysatoren werden zur Herstellung von polymeren Kunststoffprodukten benötigt, die aus vielen Millionen, sich wiederholender Bausteine (Monomere) bestehen. Aus ökologischer und ökonomischer Sicht haben sich die halogenfreien und recyclingfreundlichen Polyolefine wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) bewährt. Diese machen heute über 50 % des Plastikweltmarktes [19] aus (siehe Tabelle 4-1 [20]).

Jahr	Polyethylen (LDPE)	Polyethylen (HDPE / LLDPE)	Polypropylen (PP)	Anteil am Kunststoffmarkt / %
1983	11,3	7,9	6,4	-
1990	14,0	16,1	12,6	43
1995	14,4	22,1	17,1	47
2005	15,8	36,1	27,7	55

Tabelle 4-1: Weltweite Polyolefinproduktion (in 10^6 t pro Jahr); LDPE: low density PE; HDPE: high density PE; LLDPE: linear low density PE.

4.1.1 Historische Entwicklung der Polymerisationskatalyse

Die Ära der Polymerisationskatalyse begann mit dem von Karl Ziegler 1953 entwickelten Katalysator auf der Basis von Titan-tetrachlorid (TiCl_4) und Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) zur Polymerisation von Ethylen zu HDPE bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck [21]. Kurze Zeit später schaffte Giulio Natta mit der Polymerisation von Propylen zu teilkristallinem Polypropylen den Durchbruch [22] und konnte sich 1963 den Nobelpreis für Chemie mit Ziegler teilen. Moderne Ziegler-Natta-Katalysatoren sind Mischungen aus festen und flüssigen Bestandteilen, z.B. $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit internen und externen Elektronendonatoren [23]. Während die Verknüpfung der Monomerbausteine bei dem Prozess im Detail recht gut verstanden ist [24], bieten die Katalysatoren aufgrund ihres heterogenen und komplexen Charakters und der Präsenz verschiedener aktiver Zentren (Multi-Site-Charakter) nur wenige Möglichkeiten, die Mikrostruktur der Polymere zu beeinflussen.

Die Entwicklung der ersten löslichen Metallocenkatalysatoren stellte einen großen Schritt in Richtung Katalysatordesign dar. Wegen ihrer niedrigen Polymerisationsaktivität wurde ihnen jedoch lange Zeit nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt [25,26]. Metallocene sind metallorganische Verbindungen, d.h. sie besitzen ein Metall als Zentralatom mit organischen Molekülen in ihrer Ligandensphäre und werden gemäß ihrer Struktur "Sandwich-Komplexe" genannt. Im Falle der Übergangsmetalle Titan, Zirkonium und Hafnium mit Cyclopentadienyl- $(\text{Cp})-\eta^5$ -Liganden liegen pseudotetraedrische d^0 -Metallocene vor. Die allgemeine Formel Cp_2MX_2 wird verwendet, um diese Substanzklasse zu beschreiben, wobei die Cp-Liganden mit Alkyl-, Alkenyl, Aryl und Alkylarylgruppen, kondensierten aromatischen und aliphatischen Ringen, und durch Kohlenstoff, Silicium und Germanium verbrückte Liganden substituiert sein können. Die "X"-Liganden sind typischerweise Halogene (z.B. Chlor), Kohlenwasserstoffverbindungen (z.B. Methyl- oder n-Butylgruppen) oder Alkohole.

4.1.2 Polymerisationsmechanismus

Erst 1977 konnte der Erfolg der Metallocene mit der Entdeckung von Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator und seiner 10.000 fachen Aktivitätssteigerung gegenüber herkömmlichen Aktivatoren beginnen [27,28]. MAO ist das Produkt der partiellen Hydrolyse von Triethylaluminium mit Wasser, wobei hydratisierte anorganische Salze wie $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zur besseren Dosierung eingesetzt werden [29]. Als Grundstruktur wurden $[\text{Al}_4\text{O}_3\text{Me}_6]$ -Einheiten von Sinn [30] und Barron *et al.* [31] postuliert.

Da die Aluminiumatome koordinativ ungesättigt sind, lagern sich meist vier Einheiten zu Käfigen und Clustern zusammen (siehe Abbildung 4-1). MAO besitzt eine Molmasse zwischen 1200 und 1600 und ist vollständig in Kohlenwasserstoffen löslich.

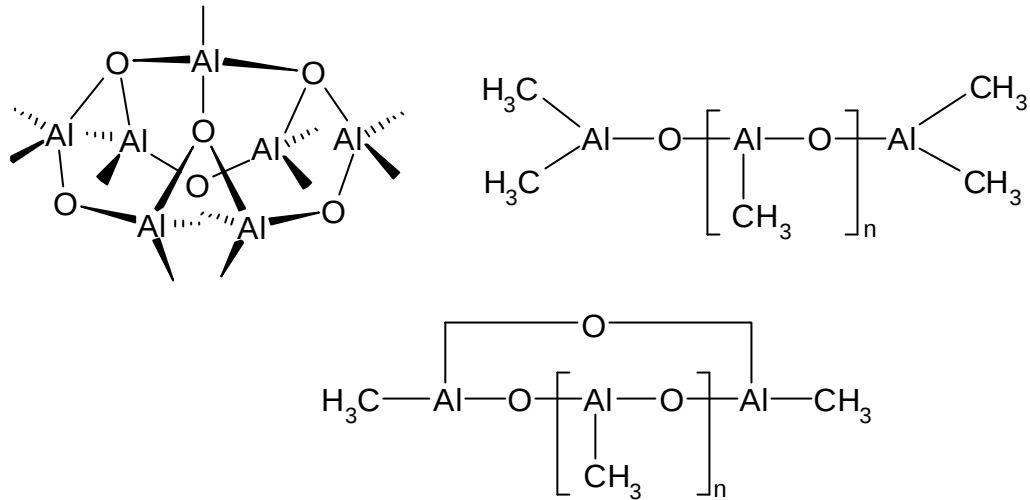


Abbildung 4-1: Mögliche Strukturen von Methylaluminoxan (MAO).

Werden Metallocene, insbesondere Zirkonocene mit MAO behandelt, so entstehen Katalysatorsysteme, die bis zu 100 t Ethylen pro Gramm Zirkonium polymerisieren können. Solch aktive Katalysatoren verbleiben im Produkt und dürfen den Vergleich mit Biokatalysatoren bezüglich ihrer Aktivität nicht scheuen.

Die Generierung der katalytisch aktiven Spezies erfolgt nach dem in Abbildung 4-2 gezeigten Schema. Der erste Schritt besteht in dem schnellen Ligandenaustausch mit dem Metallocen (**A**) [32]. Durch den hohen Überschuß an MAO (Lewis-Säure) wird ein Methylanion abstrahiert und das entstandene Kation durch das MAO-Anion stabilisiert (**B**) [33]. Die räumliche Struktur des MAO führt zu guten Delokalisierungsmöglichkeiten für das Elektronenpaar, so daß eine Desaktivierung des Komplexes auszuschließen ist [34] und elektrostatische Wechselwirkungen minimiert werden.

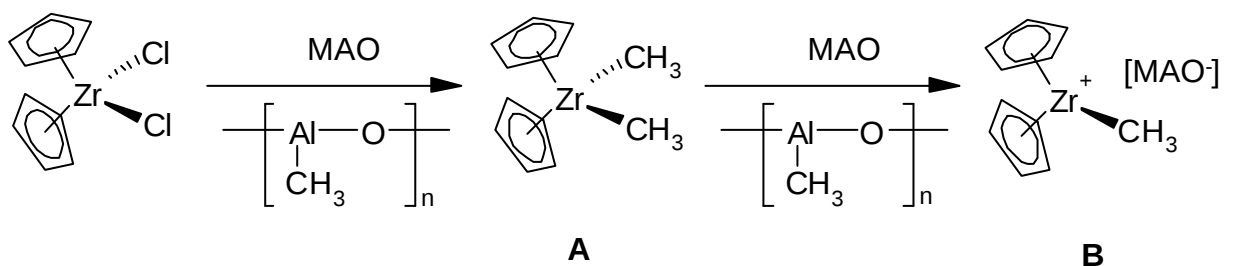


Abbildung 4-2: Erzeugung der katalytisch aktiven Spezies durch MAO als Cokatalysator.

Das alkylierte Metallocenkation bildet die katalytisch aktive Spezies und verfügt über eine freie Koordinationsstelle, an die das olefinische Monomer anlagern kann. Dort findet die Insertionspolymerisation des Monomers nach dem Mechanismus von Cossee und Arlman [35] statt (siehe Abbildung 4-3).

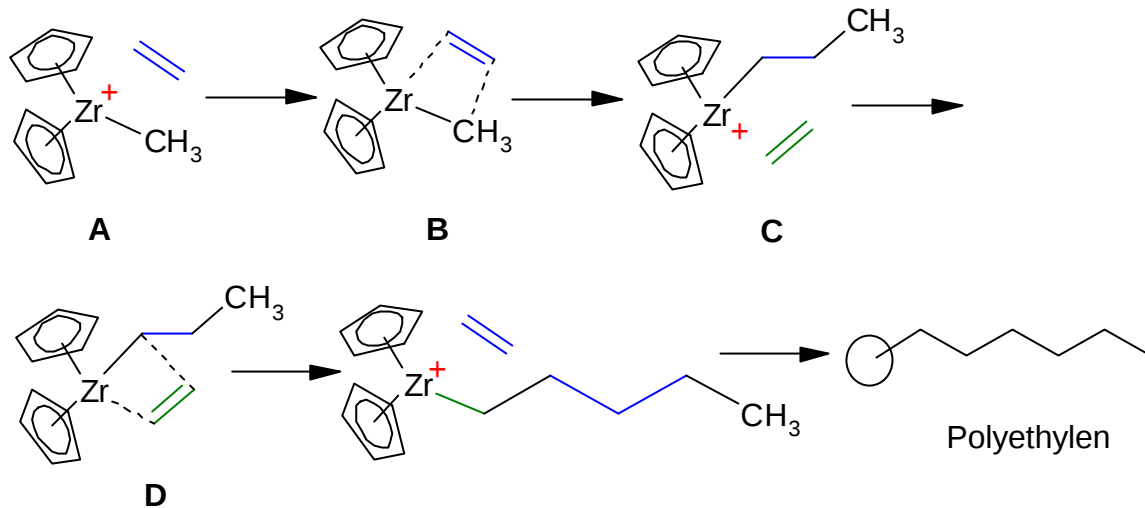


Abbildung 4-3: Insertionspolymerisation von Ethylen an Zirkonocen.

Die Doppelbindung des Monomers nähert sich dem Zirkoniumkation (**A**) und koordiniert sowohl mit dem Metallzentrum als auch mit der Methylgruppe des Zirkonocens (π -Koordinationskomplex im Übergangszustand **B**), was zu einer weiteren Delokalisierung der positiven Ladung führt. Der nächste Schritt besteht nun in der Insertion des Ethylens in die Metall-Kohlenstoffbindung, was formal auch als Methylgruppenübertragung bezeichnet werden kann. Bevor die freie Koordinationsstelle zu Tage tritt (**C**), wird der Komplex durch eine γ -agostische Wechselwirkung eines H-Atoms stabilisiert [36]. Das Resultat ist ein um zwei Methylengruppen verlängerter Substituent am Zirkonocen. Die freie Koordinationsstelle am Zirkoniumkation wechselt von der α - zur γ -Stellung (vergleiche **B** und **D**) und ermöglicht die weitere Propagation (wiederholte Insertion).

Anhand von Untersuchungen der Endgruppen niedermolekularer Oligomere wurden drei Reaktionen für den Polymerisationsabbruch verantwortlich gemacht:

- β -H Elimination über eine agostische $\beta\text{-C-H}\cdots\text{Zr}$ -Wechselwirkung [37,38,39],
- β -Me Elimination bei beengten, überladenen Metallocenen [40],
- σ -Bindungsmetathese zwischen der Zr-Alky- und einer Ethylen-C-H-Bindung [41].

Bei der Polymerisation von Propylen mit Metallocenkatalysatoren wird der stereoreguläre Aufbau der Polymerkette durch die Symmetrie des Metallocens bestimmt. Die Kontrolle hängt von der Fähigkeit ab, zwischen den beiden prochiralen Seiten des Propylens zu unterscheiden. Bevorzugt ist die Koordination, bei der die Methylgruppe des Propylens aus dem katalytischen Zentrum heraus gerichtet ist, was zur Selektivität der Bindungsknüpfung führt. Der Einfluß der Symmetrie auf die Taktizität der Polymere ist in Tabelle 4-2 für einige Beispiele aufgeführt.

Symmetrie	Beispielkomplex	Taktizität des Poly-1-Olefins
C_{2v}	Cp_2ZrCl_2 , $Cp_2^*ZrCl_2$,	ataktisch
C_2	Rac-EBI $ZrCl_2$	isotaktisch
C_s	$Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$	syndiotaktisch
C_1	$Me_2C(MeCp)(Flu)ZrCl_2$	hemiisotaktisch

Tabelle 4-2: Korrelation zwischen Metallocen-Symmetrie und Poly-1-Olefin-Taktizität [42]; Cp: cyclopentadienyl; Cp*: pentamethylcyclopentadienyl; rac-EBI: racemic-ethylenbisindenyl; Flu: fluorenyl; MeCp: 3-methyl-cyclopentadienyl.

Um leistungsfähigere Systeme zu entwickeln wurde MAO chemisch modifiziert [43], z.B. durch eine Pentafluorophenyl-Substitution [44]. Doch auch mit anderen Cokatalysatorsystemen wie Perfluoroarylboranen [45], Fluoroarylanen [46], Trityl- und Ammoniumboraten [47] sowie Cokatalysatoren mit Niob und Tantal [48] konnte die Aktivierungseigenschaften des strukturell dynamischen MAOs nicht erreicht werden.

4.1.3 Heterogene Polymerisationskatalyse

Die größten Nachteile der homogenen Polymerisationskatalyse liegen in dem Reaktor-Fouling (Adhesion von Polymer an der Reaktorwand) [49] und dem Mangel an Morphologiekontrolle der Polymere bei der Synthese. Ein großer Teil der heutigen Polymerproduktion wird mittels Gasphasen- oder Slurry-Polymerisationsprozessen durchgeführt. Obwohl die heterogenen, trägerfixierten Katalysatoren in der Regel eine niedrigere Aktivität im Vergleich zu ihren homogenen Analoga besitzen [50], setzen sie sich aufgrund der Herstellung morphologiekontrollierter Polymere mit hoher Dichte und gut einstellbarer Polymereigenschaften immer weiter durch [51,52]. Vorteilhaft ist die Möglichkeit, auf bekannte Katalysator/Cokatalysator-Systeme zurückzugreifen. Allerdings erhöht sich der Komplexizitätsgrad durch die Trägerung um ein Vielfaches, da nun die Art des Trägers sowie die Methode des Aufbringens des Katalysators auf den Träger eine wichtige Rolle spielen.

Im Falle des Metallocen/MAO-Systems ergeben sich die folgenden von Chien [53], Collins [54], Soga [55] und Kaminsky [56] eingeführten Imprägnierungsverfahren:

1. Direkte Adsorption des Metallocens auf der Trägeroberfläche, die zur Physisorption oder Chemisorption des Metallocens führt (direkte Heterogenisierung);
2. Direkte Adsorption des Metallocen/MAO-Addukts auf den Träger;
3. **Voradsorption des MAO auf den Träger, gefolgt von der Imprägnierung des Metallocens (indirekte Heterogenisierung);**
4. Kovalente Bindung des Metallocens an den Träger über die Ligandensphäre und Aktivierung mit externem MAO.

Von diesen vier Verfahren stellte sich die indirekte Heterogenisierung als das aussichtsreichste heraus, da der Single-Site-Charakter (nur eine katalytisch aktive Spezies liegt vor), die Stereospezifität und viele andere wertvolle Polymerisationseigenschaften von Metallocenen nur geringfügig beeinflusst werden [57,58].

Die Art des Trägers richtet sich nach dem verwendeten Imprägnierungsverfahren. Neben konventionellem MgCl_2 [59] und porösen anorganischen Oxiden wie Aluminiumoxid [60], ist poröses Kieselgel das am besten untersuchte Trägersystem. Zeolithe [61], wie z.B. NaY [62], sowie Tonerden [63], Polymere [64] und die neuen mesoporösen Materialien der M41S-Klasse, wie z.B. MCM-41 [65], runden das Spektrum der Trägermaterialien ab. Modellsysteme basierend auf Cyclodextrinen [66,67] oder Polysiloxan-Derivaten [68] sind ebenfalls in der Literatur beschrieben worden.

Aufgrund der sehr gut verstandenen Chemie der Kieselgeloberfläche und der Notwendigkeit das teure MAO als Cokatalysator abzulösen, gibt es zahlreiche Bemühungen, neuartige Aktivatoren über die Silanolgruppen an den Träger zu binden, um eine definierte chemische Umgebung zu erzeugen [69].

4.1.4 Fragmentierungsmechanismus

Die geträgerte metallocen-katalysierte Polymerisation von Olefinen stellt in vielerlei Hinsicht einen einzigartigen Prozess dar:

- Polymereigenschaften können gezielt eingestellt werden,
- Optimierte Katalysatorsysteme erreichen sehr hohe Polymerisationsaktivitäten,
- Im Gegensatz zu herkömmlichen heterogenen Prozessen muß ein optimaler Träger eine hinreichende mechanische Labilität besitzen, d.h der Träger muß im Lauf der Reaktion fragmentieren.

Neben der hohen Aktivität des Zirkonocen/MAO-Systems und dem damit verbundenen Verbleib im Polymer, ist der makroskopische Mechanismus der geträgerten Polymerisationskatalyse in diesen Systemen Gegenstand intensiver Forschung. Im Besonderen haben Gerhard Fink und seine Mitarbeiter Pionierarbeit auf diesem Gebiet geleistet [70,71]. Anhand generischer Kieselgelträger und mit Hilfe intensiver rasterelektronen-mikroskopischer Untersuchungen und der Korrelation mit kinetischen Studien konnte der folgende Polymerisationsmechanismus postuliert werden [72]: Nach einem steilen Anstieg der Aktivität zu Beginn, fällt sie stark ab und verbleibt eine gewisse Zeit bei diesem Wert. Diese Zeitspanne wird als Induktionsperiode bezeichnet (siehe A in Abbildung 4-4). Diese Phase ist von der schnellen Polymerisation an den leicht zugänglichen Zentren auf der äußeren Oberfläche des Katalysatorkorns geprägt. Der rasche Abfall der Polymerisationsaktivität wird durch die als Diffusionsbarriere wirkende Polymerschicht hervorgerufen, die den Träger umhüllt.

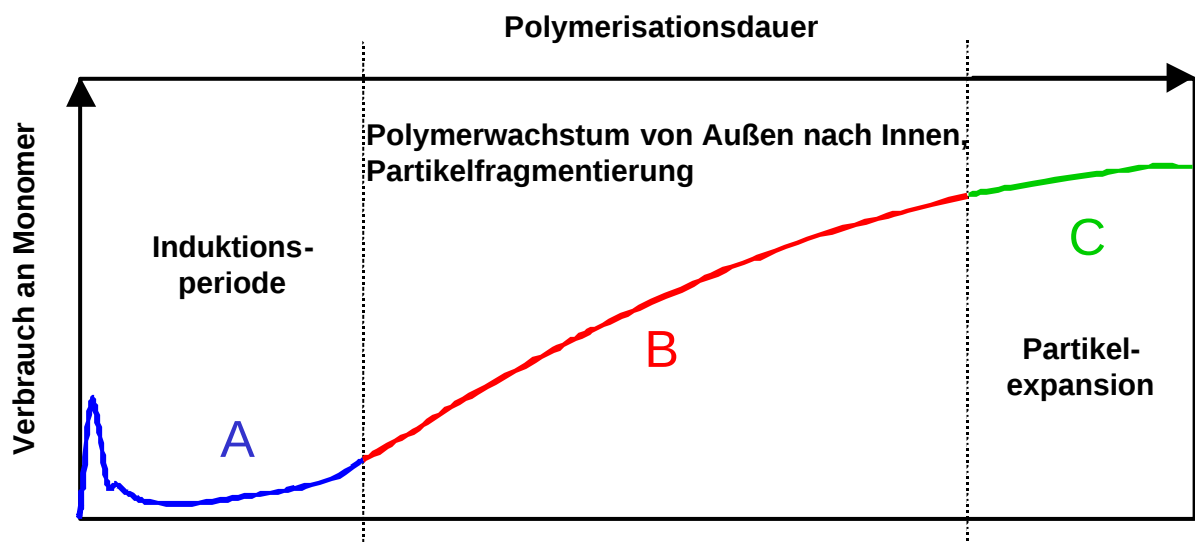


Abbildung 4-4: Verlauf einer Olefinpolymerisation (Geschwindigkeits-Zeit-Kurve).

Langsam gelangt Monomer durch Diffusion in die oberflächennahen porösen Bereiche des Trägers, wobei die Polymerisation an neuen Zentren stattfinden kann und eine erhöhte Aktivität erreicht wird. Je tiefer Monomer in das Innere eines Trägerkorns eindringt, desto mehr Zentren stehen zur Verfügung und desto höher ist die Polymerisationsaktivität **(B)**. Gleichzeitig tritt die Partikelfragmentierung als weiterer Prozess auf und die Freisetzung neuer katalytischer Zentren wird beschleunigt. Ist das Porenvolumen eines Trägerbereichs mit Polymer durchsetzt, entstehen hydraulische Kräfte, denen das Kieselgel mechanisch nicht widerstehen kann und es kommt zur Fragmentierung der Körner bzw. Partikel. Sind alle Metallocenzentren erreicht, geht das System in die Phase der Partikelexpansion über, die durch eine nahezu konstante Aktivität charakterisiert ist **(C)**. An diesem Punkt ist der Katalysatorträger vollständig fragmentiert.

Der gesamte Prozess vollzieht sich von außen nach innen und konnte in Anlehnung an das für heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren entwickelte "Multigrain-Modell" [73,74] modelliert und für heterogene Metallocenkatalysatoren angepaßt werden [75]. Die Untersuchungen sind nur an irregulär geformten Trägern durchgeführt worden, die aus uneinheitlichen Primärpartikeln mit undefiniertem Mikro-, Meso- und Makroporensystem bestehen (siehe Abbildung 4-5).

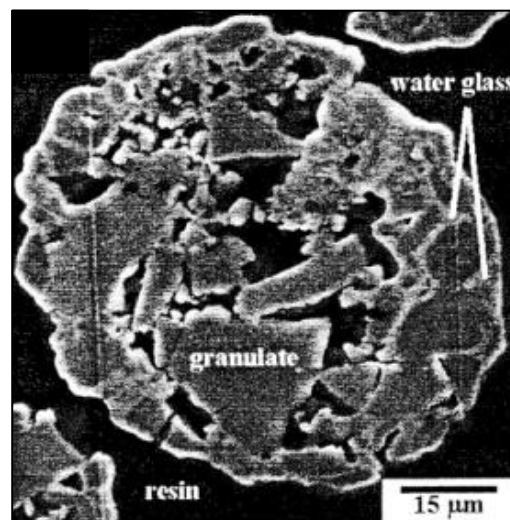


Abbildung 4-5: Modell-Trägersysteme aus der Literatur [72].

Das Partikelwachstumsmodell von Fink *et al.* [76] geht von sphärischen Sekundär- und Primärpartikeln aus, wobei letztere aus mathematischen Gründen in Schalen angeordnet sind, an denen sukzessive, von außen nach innen, die Polymerisation erfolgt. Das Trägerkorn wächst von Schale zu Schale, bis es komplett fragmentiert ist (nach Abbildung 4-6). Je nach Polymerisationsbedingungen und –dauer wachsen die Partikel ausgehend von ca. 50 µm auf 1.000 bis 10.000 µm.

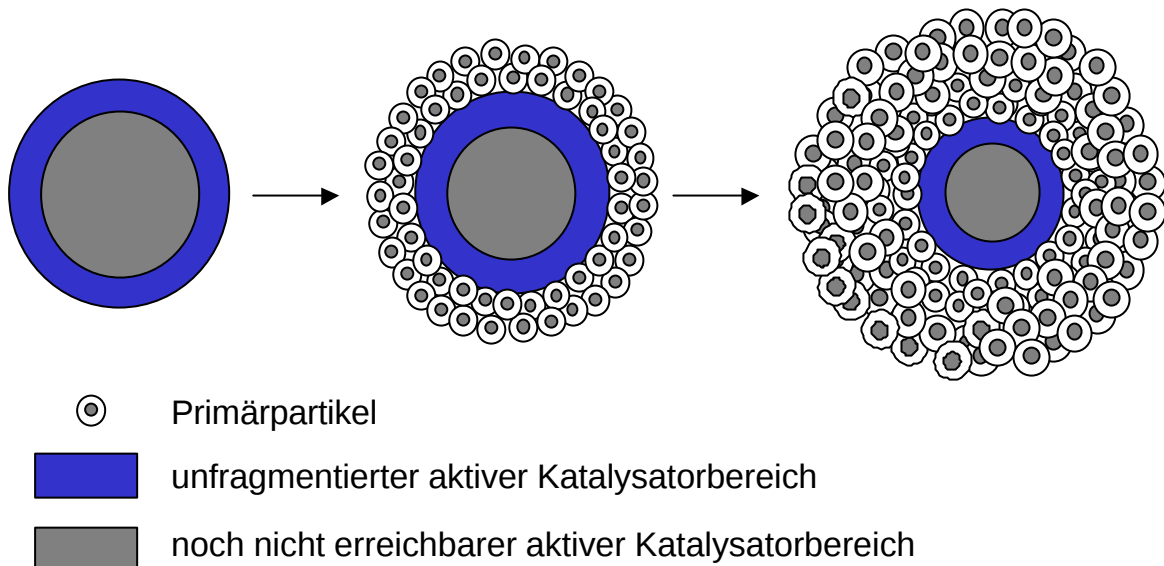


Abbildung 4-6: Partikelwachstumsmodell nach Fink *et al.* [76].

Um die Katalysatoren zu vergleichen, wurde die Polymerisationsaktivität berechnet, die eine normierte Ausbeute darstellt. Die Normierung erfolgte durch Division der chemischen Ausbeute mit dem Ethylendruck, der Reaktionszeit und der Menge an Katalysator laut Gleichung 4–1.

$$A = \frac{m_{\text{Polyethylen}}}{t_{\text{Reaktion}} \cdot n_{\text{Katalysator}} \cdot p_{\text{Ethen}}} \quad 4-1$$

Mit:

$m_{\text{Polyethylen}}$	=	Ausbeute an PE minus Einwaage des Trägers in kg
t_{Reaktion}	=	Reaktionsdauer in Stunden
$n_{\text{Katalysator}}$	=	Katalysatormenge in mol
p_{Ethen}	=	Ethylendruck in bar

In der Literatur findet man ebenso die Produktivität P_{Kat} als Maß für die Polymerisationsaktivität. Sie drückt aus, wieviel Gramm Polymer pro Gramm Träger gebildet wurde, ohne die Polymerisationszeit mit einzubeziehen.

4.1.5 Zusammenfassung

Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Polymerisation von Ethylen handelt es sich um eine heterogene Reaktion, die mit Metallocenen katalysiert wird. In Abbildung 4-7 ist der Polymerisationsvorgang und die Katalysatorkornvorbehandlung schematisch dargestellt.

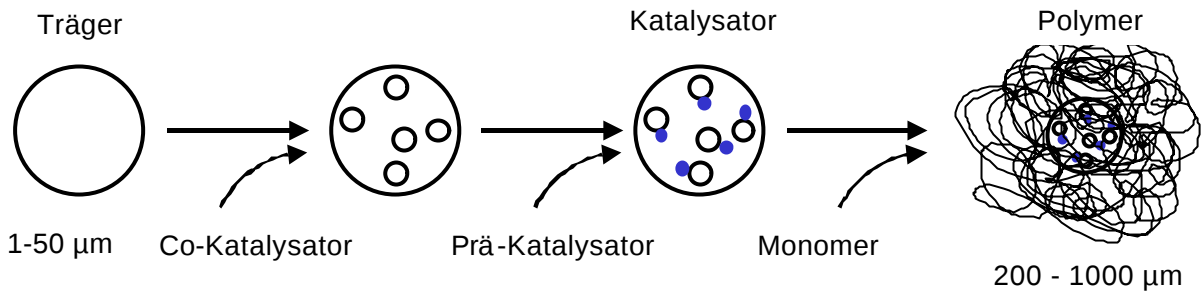


Abbildung 4-7: Schema der Katalysatorbehandlung und der Polymerisation.

Der Katalysator besteht demnach aus folgenden Komponenten, die nur im Zusammenspiel ein katalytisch aktives Katalysatorsystem bilden:

- Katalysatorträger (Kieselgel),
- Cokatalysator (MAO),
- Katalysatorvorstufe (Metallocen).

Der Katalysatorträger fixiert den Katalysator und bewirkt, daß die Polymerisation heterogen abläuft. Als Träger wurden poröse Kieselgel-Partikel verwendet, die über Oberflächensilanolgruppen den Cokatalysator binden. Bei dem verwendeten Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator handelt es sich um eine Verbindung, dessen chemische Struktur noch nicht komplett erforscht ist. Der Cokatalysator wird zunächst bei der Trägervorbehandlung chemisch an die Kieselgeloberfläche verankert und erfüllt folgende Aufgaben:

- Alkylierendes Agens zur Generierung des Übergangsmetall-Alkyl-Addukts,
- Lewis-Säure zur Abstrahierung eines Anions vom Komplex und Herstellung einer elektrophilen Spezies,
- Prävention bimolekularer Reduktion des Übergangsmetalls,
- Scavenger zur Entfernung von Verunreinigungen, wie z.B. Wasser.

Die folgenden Verallgemeinerungen können für Metallocen/MAO-Systeme festgehalten werden [77,78,79,80]:

- Die katalytische Aktivität steigt mit steigendem MAO/Übergangsmetall-Verhältnis. Hohe Überschüsse an MAO ($Al/M > 500$) sind für hohe Aktivitäten (> 1 t Polymer pro Gramm Metallocen) notwendig,
- Die Erhöhung der Temperatur führt zu niedrigen mittleren Polymermolekulargewichten und, bei stereospezifischen Katalysatoren, zu erniedrigten Stereoregularitäten,
- Die Aktivität nimmt in der Reihe $Zr > Hf > Ti$ ab. Titan wird bei ca. 50 °C schnell von $Ti(IV)$ zu $Ti(III)$ reduziert,
- Aluminoxane wie $(-EtAlO-)_n$ oder $(i-BuAlO-)_n$ und andere Alkylaluminium-Cokatalysatoren liefern niedrige Aktivitäten.

Das Partikelwachstumsmodell von Fink *et al.* beschreibt das trägerfixierte Polymerisationsverhalten mit guter experimenteller Übereinstimmung, obschon die Versuche unter milden Reaktionsbedingungen (niedrige Temperatur, geringe Katalysator- und Monomerkonzentration) und das Modell mit stark vereinfachten Randbedingungen arbeitet, die in der Realität nicht gegeben sind (sphärische Primärpartikel, Schalenmodell).

4.2 Sprühagglomerate als Modellträger für die trägerfixierte Metallocenkatalyse

4.2.0 Zielsetzung

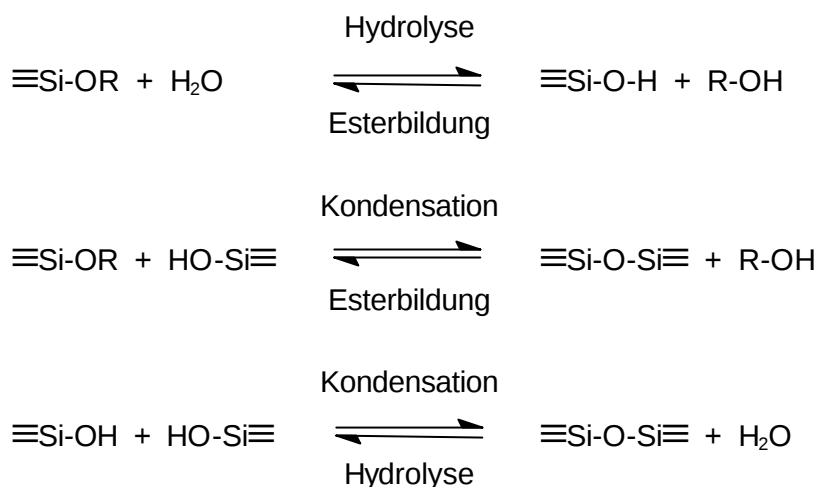
Die in diesem Kapitel vorgestellten Träger bestehen aus unporösen Kieselgelteilchen im Submikronbereich, die zu Agglomeraten mit abgestufter Stabilität sprühgetrocknet wurden. Die Aktivitätsbestimmung dieser Träger sollten dazu dienen, das Fragmentierungsverhalten bei der Ethylenpolymerisation besser zu verstehen. Außerdem sollte anhand dieses Modellsystems die Kinetik der trägerfixierten Katalyse näher untersucht werden.

4.2.1 Synthese von monodispersen unporösen Kieselgel-Partikeln

Die Synthese der verwendeten anorganischen oxidischen Polymernetzwerke beruht auf der Sol-Gel Chemie. Der Begriff des Sol-Gel-Prozesses ist recht weit gefaßt und wird im Allgemeinen für die Synthese keramischer Materialien in der Form eines Sols, der Gelierung eines Sols oder dem Entfernen von Flüssigkeit aus einem Sol verwendet. Ein Sol ist als eine kolloidale Dispersion von Teilchen in einer Flüssigkeit definiert. Ein Gel besitzt ein kontinuierliches Netzwerk einer Substanz, das eine kontinuierliche flüssige Phase einschließt. Dagegen ist ein Kolloid eine Suspension, in der die dispergierte Phase so klein ist (1 bis 1000 nm), daß Gravitationskräfte vernachlässigbar sind und die Partikel von Kräften, wie der *van der Waals* Anziehung oder der Oberflächenladung in Lösung gehalten werden. Hydrolyse und Kondensation von anorganischen Alkoxid-Lösungen, die zur Entstehung von kolloidalen Partikeln und dreidimensionalen Netzwerken führen, bezeichnet man als Sol-Gel-Reaktionen [81] und sind in dieser Arbeit an Tetraalkoxysilikaten durchgeführt worden.

Aufbauend auf den Arbeiten von Kolbe untersuchten Stöber, Fink und Bohn ausführlich das System Tetraethoxysilan/Alkohol/Wasser/Ammoniak zur Darstellung von Kieselgelteilchen [82]. Sie stellten fest, daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen sphärische unporöse monodisperse Kieselgelpartikel gebildet werden. Durch die Variation der Syntheseparameter, wie z.B. Temperatur, Lösemittel- und Katalysatorkonzentration war es möglich, die Partikelgröße in einem Bereich von 0,05 µm bis 1,6 µm gezielt einzustellen. Weitere Untersuchungen wurden später von Unger [83] und Lindberg [84,85] durchgeführt. Hierbei wurden insbesondere der Einfluß der Temperatur und der Ammoniakkonzentration auf die Bildung agglomerierter, poly- und monodisperser Kieselgelpartikel untersucht.

Der Bindungsmechanismus der sogenannten Stöber-Partikel besteht aus mehreren Hydrolyse und Kondensationsschritten, wie in den unteren Reaktionsgleichungen angegeben.



Die Morphologie des entstehenden Kieselgels wird dabei hauptsächlich durch den *pH*-Wert der Lösung bzw. Dispersion bestimmt. In basischem Medium werden vorzugsweise diskrete Partikel, in saurem dreidimensionale Netzwerke gebildet, wie in Abbildung 4-8 dargestellt. Es werden zwei Mechanismen für die Bildung der Partikel diskutiert. Der Bildungsmechanismus wurde zunächst mit Hilfe des klassischen Wachstumsmodells von LaMer und Dinegar [86] erklärt. Kernpunkt dieses Modells ist die Übersättigung der Lösung an Kieselsäure, an der eine spontane Keimbildung stattfindet. Dadurch wird die Übersättigung aufgehoben und es entstehen keine neuen Keime mehr. Die weitere Präzipitation findet dann auf den Keimen statt und führt zu monodispersen Partikeln. Bogush und Zukoski [87] gehen dagegen von einer ständigen Keimbildung während der Reaktion aus. Diese Primärpartikel lagern sich dann zu sphärischen Aggregaten zusammen.

Die Synthese monodisperser Kieselgelteilchen führte zu dem von Giesche *et al.* [88,89] entwickelten Seed-Growth-Prozess, bei dem zu einer Suspension von Kieselgelpartikeln im Nanometerbereich (Keim, Seed) kontinuierlich weitere Siliciumquelle/Lösemittel-Mischung zugegeben wird (Wachstum, Growth). Dieses Verfahren kann mehrfach wiederholt werden und ermöglicht die Darstellung unporöser Partikel bis zu einem Durchmesser von 10 µm [90,91] mit einer relativen Standardabweichung von unter 5 %. Ein weiterer Vorteil liegt in der durch die langsame Kondensation bedingte Minimierung des Mikroporenanteils, was sich in der guten Übereinstimmung der experimentell bestimmten spezifischen Oberflächen mit den nach Gleichung 3-5 über den Partikeldurchmesser berechneten Werten manifestiert.

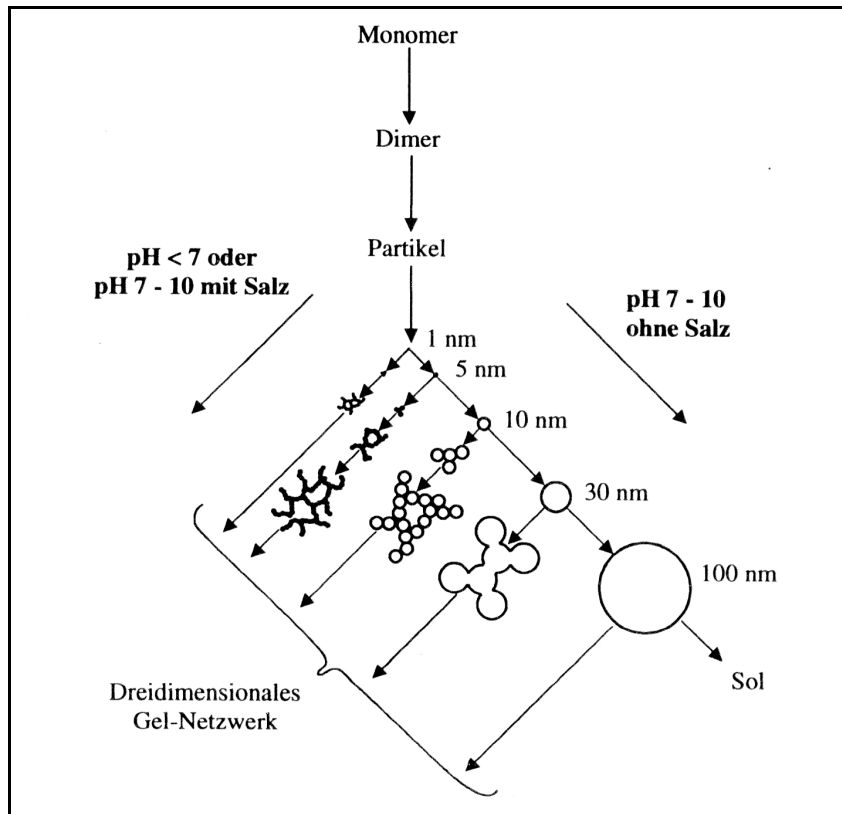


Abbildung 4-8: Abhängigkeit der Morphologie bei der Synthese von Kieselsäuregelen vom *pH*-Wert (nach R.K. Iler [92]).

4.2.2 Sprühtrocknung von unporösen Kieselgelteilchen zu Agglomeraten

Die nach dem Seed-Growth-Verfahren hergestellten Produkte wurden von Merck KGaA, Darmstadt, als Forschungsmuster mit dem Handelsnamen Monosphere X zur Verfügung gestellt, wobei das X für den mittleren Teilchendurchmesser in Nanometer steht. Für die weiteren Arbeiten und die Sprühtrocknung wurden als Primärpartikel Monosphere 500 und Monosphere 250, sowie verschiedene Binder eingesetzt.

4.2.2.1 Einsatz und Charakterisierung der Binder

Die vollständige Liste aller verwendeten Bindermaterialien und ihrer Spezifikationen ist in Tabelle 4-3 dargestellt. Dabei handelt es sich um Kieselsäuresole und pyrogene Kieselsäuren. Die Binderpartikel umspannen einen Partikeldurchmesserbereich von ca. 7 bis 200 nm und unterscheiden sich neben ihren Kenngrößen in ihrem Herstellungsprozeß, so daß sie auch chemisch andersartige Eigenschaften aufweisen.

Bindersystem		Spezifikationen		
Handels-name	Hersteller	Mittlerer Partikel-durchmesser d_p / nm	Spezifische Oberfläche a_s / m ² g ⁻¹	Zusammen-setzung des Oxids
Levasil 50	Bayer	~ 75	50	SiO ₂
Levasil 100	Bayer	~ 30	100	SiO ₂
Levasil 200	Bayer	~ 15	200	SiO ₂
Levasil 300	Bayer	~ 9	300	SiO ₂
Levasil 50S1	Bayer	~ 100	Keine Angaben	SiO ₂
Levasil 50S2	Bayer	~ 200	Keine Angaben	SiO ₂
Aerosil 90	Degussa	~ 20	90	SiO ₂
Aerosil 200	Degussa	~ 12	200	SiO ₂
Aerosil 300	Degussa	~ 7	300	SiO ₂
Aerosil OX50	Degussa	~ 30	50	SiO ₂
W 340	Degussa	Keine Angaben	Keine Angaben	0,25 % Al, SiO ₂
K 315	Degussa	Keine Angaben	170	66 % Al, 34 % Si
K 328	Degussa	Keine Angaben	80	66 % Al, 34 % Si
M 25	Merck	25	Keine Angaben	SiO ₂

Tabelle 4-3: Verwendete Kieselgelsole als Bindermaterial und ihre Spezifikationen.

Um den Einfluß der Bindermaterialien auf die Eigenschaften der Monosphere-Agglomerate zu untersuchen, wurden sie zunächst in Abwesenheit der Primärpartikel und ohne Vorbehandlung zu Agglomeraten versprüht (siehe Kapitel 6.1.6). Die resultierenden Porenstrukturparameter und Morphologien sind in Tabelle 4-4 zu finden.

Handels-name	Morphologie	Spezifische Oberfläche $a_s / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen $v_p / \text{ml g}^{-1}$	Mittlerer Porendurchmesser p_d / nm
Levasil 50	Donuts	48,1	0,27	18,8
Levasil 100	Donuts	127,0	0,21	5,8
Levasil 200	Donuts	162,1	0,16	3,7
Levasil 300	Donuts	235,5	0,15	2,5-3,5
Levasil 50S1	Donuts	33,2	0,31	36,0
Levasil 50S2	Donuts	22,3	0,31	60,0
Aerosil OX50	sphärisch	43,7	0,64	103,5
Aerosil 90	sphärisch	86,7	1,46	95,4
Aerosil 200	sphärisch	180,4	1,93	56,8
Aerosil 300	sphärisch	289,1	1,99	36,0
W 340	sphärisch	55,0	0,51	33,6
K 315	sphärisch	157,8	1,48	35,3
K 328	sphärisch	84,8	1,22	67,0
M25	Donuts	286,4	0,21	3,7

Tabelle 4-4: Porenstrukturparameter und Morphologien der agglomerierten Binder.

Die in den Spezifikationen der Edukte angegebenen Werte für die spezifische Oberfläche liegen im Vergleich zu ihren Agglomeraten etwas höher, was auf einen Oberflächenverlust an den Partikelkontaktstellen zurückzuführen ist. Im Allgemeinen werden die Werte jedoch annähernd erreicht (siehe Aerosil 90 bis 300 in Tabelle 4-4).

Die durch die Agglomeration eingeführte Porosität hängt von den Partikeldimensionen der Binder ab. Je größer die spezifische Oberfläche, desto kleiner sind die Partikel und somit die gebildeten Poren. Diesen Effekt kann man aber nur für jede Materialsorte isoliert betrachten; z.B. unterscheiden sich die Binder Levasil 200 und Aerosil 200 mit 3,7 nm und 56,8 nm mittlerem Porendurchmesser sehr deutlich. Abbildung 4-9 zeigt die Abnahme des mittleren Porendurchmessers der Agglomerate mit steigender spezifischer Oberfläche ihrer Edukte. Diese Abnahme ist für Levasile exponentiell, während die Aerosile einen linearen Abfall ergeben.

Zur Erklärung wird der Partikeldurchmesser (berechnet aus der Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche, Gleichung 3–5) gegen den gemessenen Porendurchmesser aufgetragen. Der erwartete lineare Zusammenhang wird nur für die Levasile gefunden, was darauf zurückzuführen ist, daß es sich nur bei den Levasilen um isolierte Partikel handelt, so daß der Formfaktor $f = 6$ in Gleichung 3-5 angewendet werden kann. Aerosile besitzen aufgrund ihres Herstellungsprozesses [93,94] nicht-monodisperse Teilchen und sind stark aggregiert.

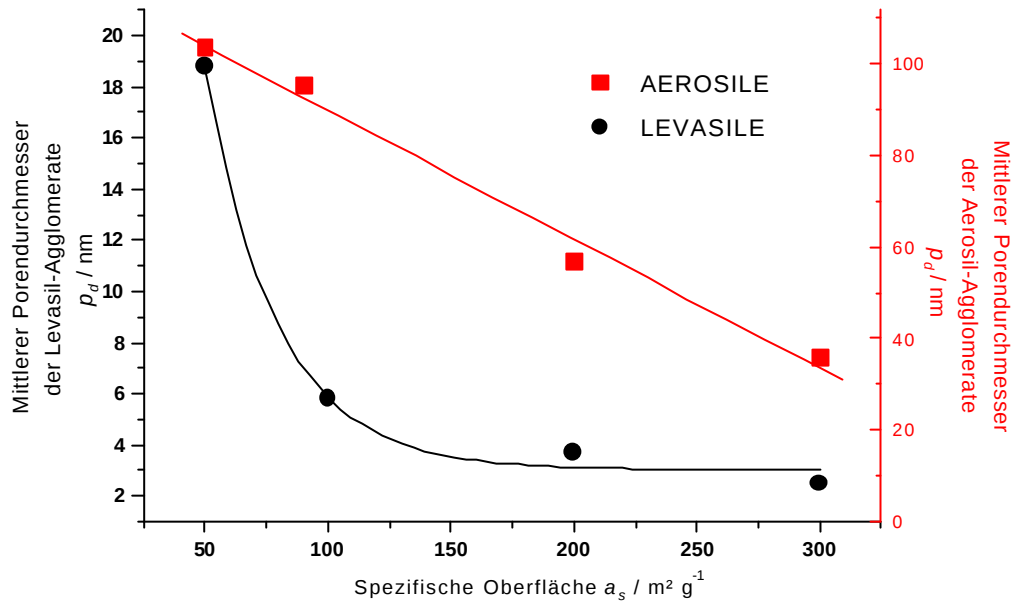


Abbildung 4-9: Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der agglomerierten Produkte von der spezifischen Oberfläche der Aerosil- und Levasil-Edukte.

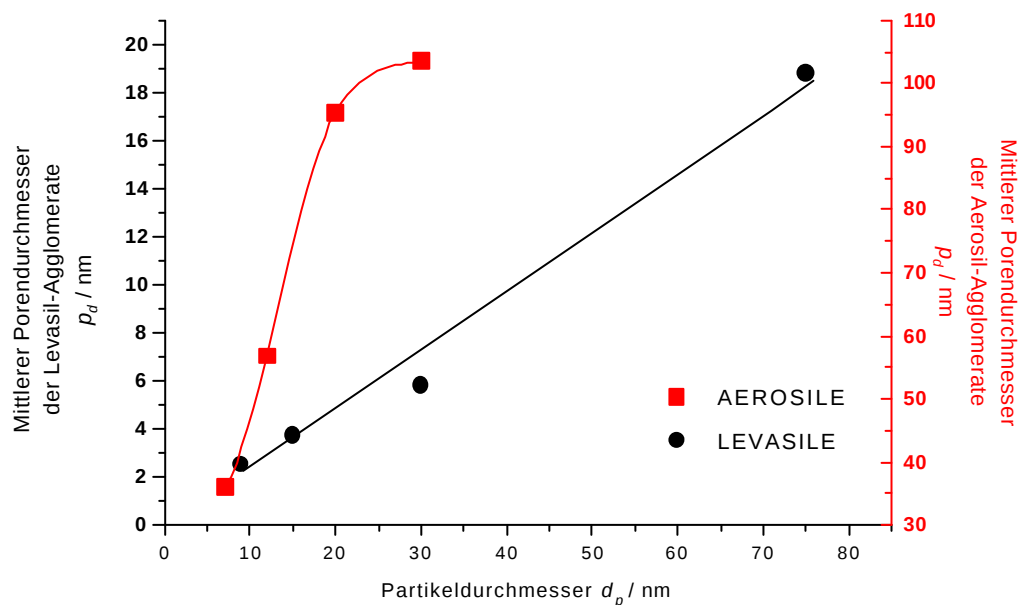


Abbildung 4-10: Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der agglomerierten Produkte von dem Partikeldurchmesser der Aerosil- und Levasil-Edukte.

Die in Abbildung 4-11 sichtbare Aggregation der Aerosil-Partikel führt im Agglomerationsschritt dazu, daß die Primärpartikel keine dichte Kugelpackung eingehen können. Diese Annahme wird experimentell durch die großen mittleren Porendurchmesser der Agglomerate bestätigt. Diese stellen keine Hohlräume zwischen den Primärpartikeln dar, sondern entsprechen Kavitäten zwischen den Aggregaten.

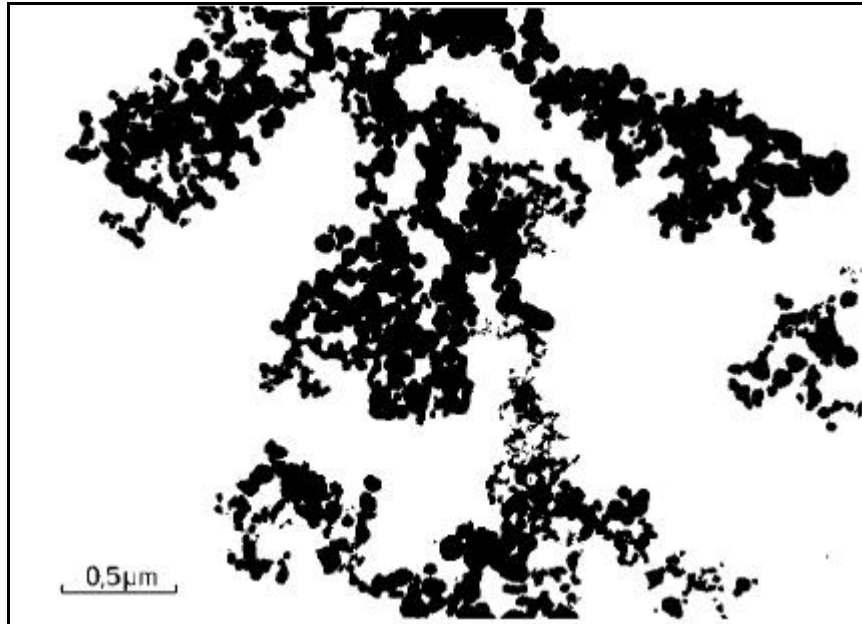


Abbildung 4-11: TEM-Aufnahme von Aerosil OX50.

Ein weiteres Indiz ist die Ausbildung hoher spezifischer Porenvolumina, die nach Abbildung 3-17 in Kapitel 3.4 bei niedrigen Koordinationszahlen zu erwarten sind. Auch hier sind Theorie und Experiment im Einklang, da die gemessenen Porenvolumina bei ca. 2 ml g^{-1} liegen, was einer durch das TEM-Bild bestätigten mittleren Koordinationszahl von etwa drei entspricht.

Die aggregatartige Struktur der Aerosile ist für die Stabilisierung der Morphologie während des Agglomerationsvorganges verantwortlich. Aerosil-Agglomerate sind im Gegensatz zu den anderen verwendeten Bindermaterialien im rein versprühten Zustand kugelförmig.

4.2.2.2 Einfluß des Binders auf die Porosität und Morphologie von Agglomeraten, hergestellt mit monodispersen unporösen Kieselgelen (Monosphere)

4.2.2.2.1 Zielsetzung

Um ein modellhaftes Trägersystem mit monodispersen Primärteilchen aufzubauen, sollte jeweils Monosphere 250 (M250) und Monosphere 500 (M500) zusammen mit den in Tabelle 4-3 aufgeführten Bindern versprüht werden. Außerdem sollte das Massenverhältnis an Bindern zu Agglomeraten variiert werden. Der Einfluß der Art und des prozentualen Anteils der Binder auf die Porenstrukturparameter und die Morphologie der Agglomerate sollte untersucht werden, um ein optimales Trägersystem zu finden.

4.2.2.2.2 Ergebnisse

Spezifische Oberfläche der Agglomerate

Die resultierenden spezifischen Oberflächen stiegen mit steigendem Binderanteil in der Dispersion (siehe Abbildung 4-12 und Abbildung 4-13).

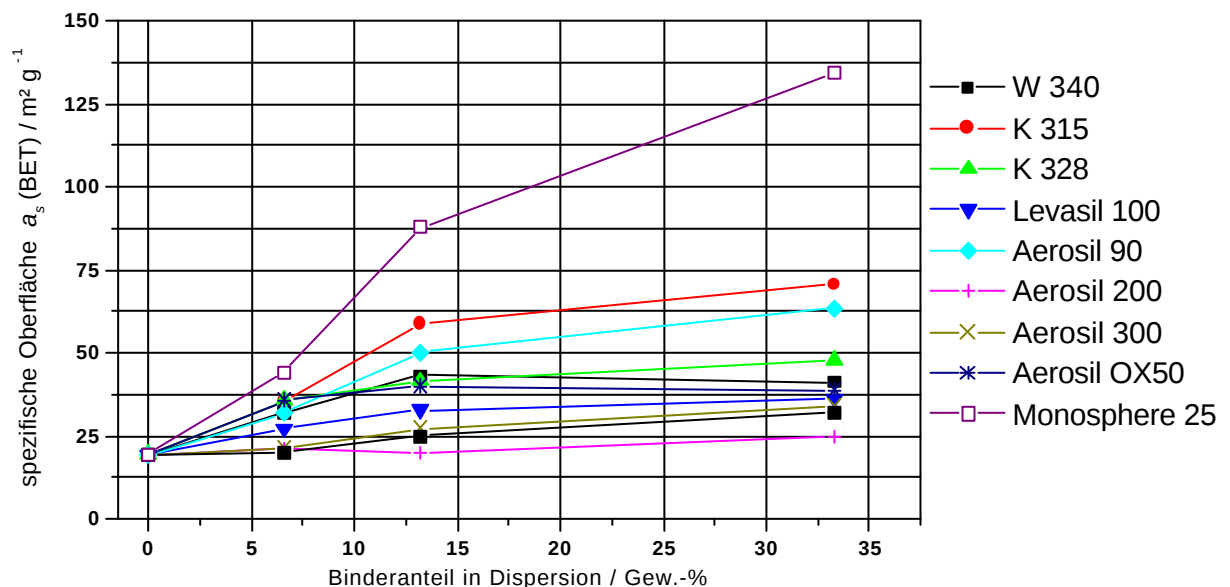


Abbildung 4-12: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche in Monosphere 250-Agglomeraten von der Art und dem prozentualen Anteil an Bindern.

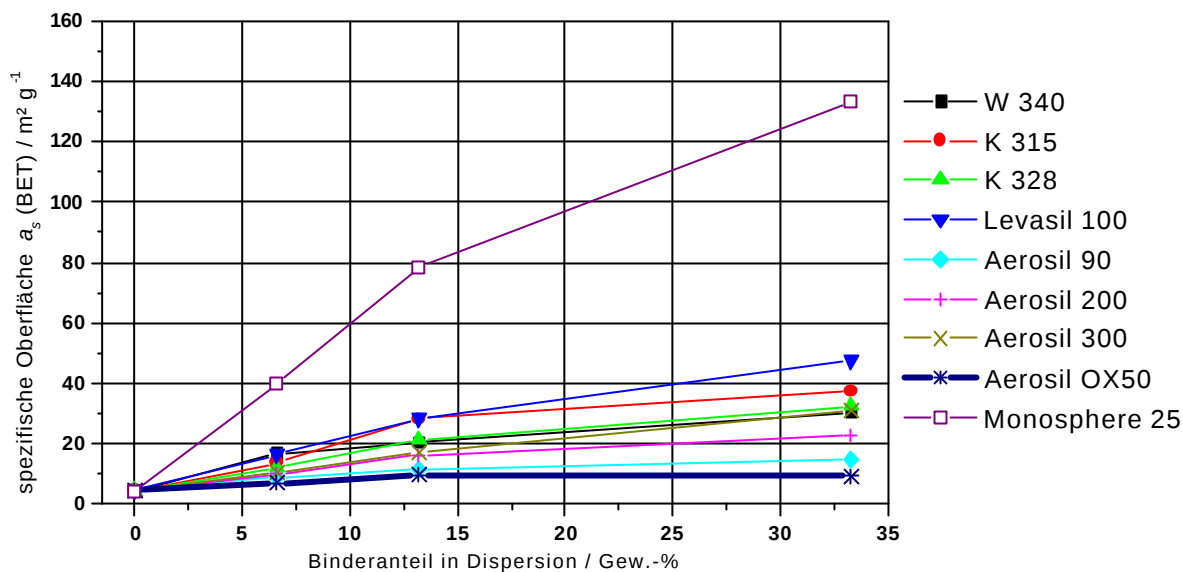


Abbildung 4-13: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche in Monosphere 500-Agglomeraten von der Art und dem prozentualen Anteil an Bindern.

Die eingesetzten Binder verhielten sich unterschiedlich. Die in den Vorversuchen (Kapitel 4.2.2.1) erzielten hohen a_s -Werte wurden selbst bei hohen Binderanteilen nicht erreicht. Während der Einsatz von Monosphere 25 (M25) als Binder zu einer erheblichen Vergrößerung der spezifischen Oberfläche in beiden Monosphere-Systemen (M250 und M500) führte, brachten die von Degussa und Bayer jeweils zur Verfügung gestellten Binder spezifische Oberflächen von nur maximal $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (mit M250) und $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (mit M500) hervor.

Morphologie der Agglomerate

Die Morphologien der mit Binderpartikeln agglomerierten Primärpartikelsysteme des Monosphere-Typs wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie genauer untersucht. Die in reiner Form Donut-bildenden Bindermaterialien übertragen diese Morphologie ab einer Schwellenkonzentration auf die Monosphere-Agglomerate. Dieser Effekt ist z.B. für Levasil 100 als Binder in den Abbildung 4-14 bis Abbildung 4-16 veranschaulicht.

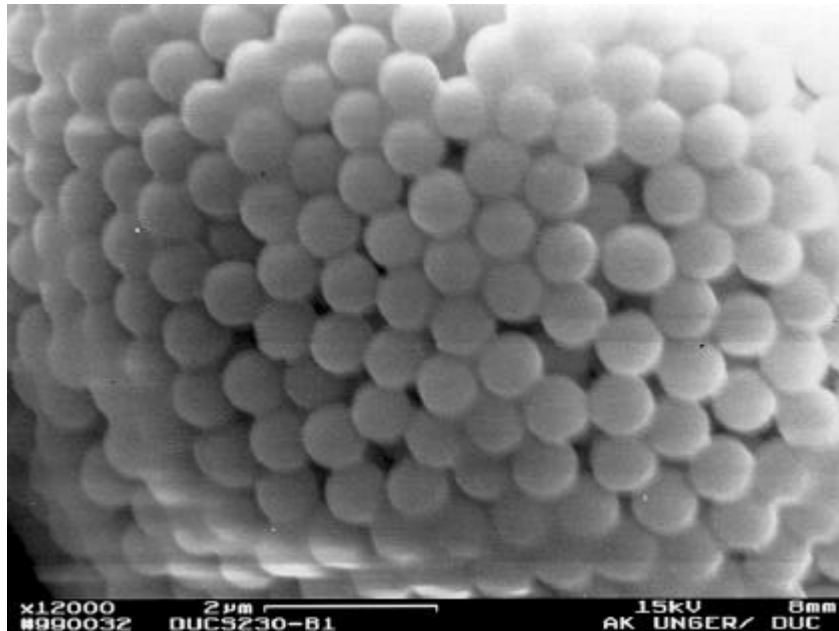


Abbildung 4-14: Morphologie des Trägersystems M500+3 % Levasil 100.

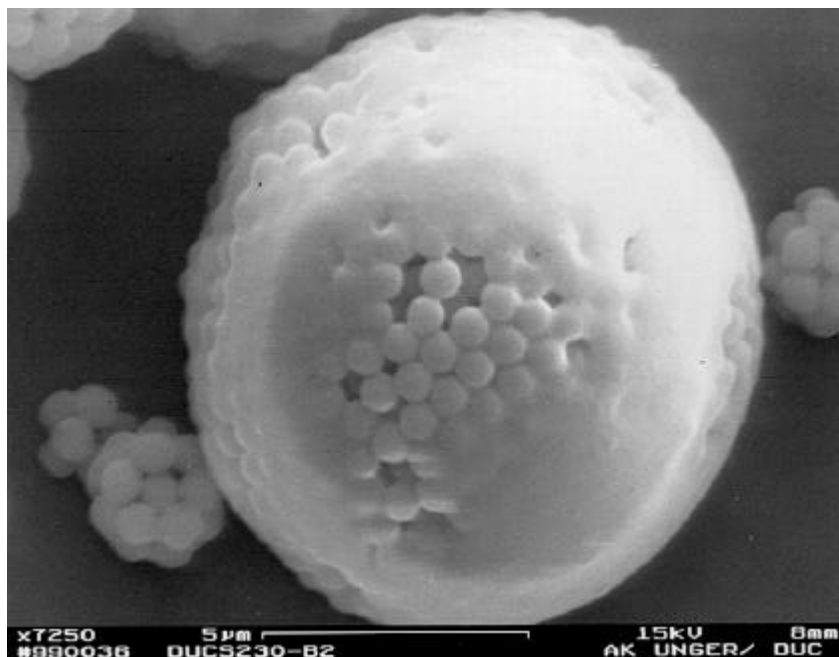


Abbildung 4-15: Morphologie des Trägersystems M500+6 Gew.-% Levasil 100.

Bei Binderanteilen von bis zu 3 Gew.-% im Agglomerat lagern sich die Binderpartikel an den Kontaktstellen der Primärpartikel an und ermöglichen eine Verbrückung und Stabilisierung der Primärpartikelpackung. Mit weiter steigendem Anteil an Binder wird eine Haut aus Binderpartikeln sichtbar, die die Agglomerate umhüllen. Überschreitet die Konzentration den Wert von ca. 9Gew.-%, kommt es zu einem Morphologiekollaps. Das Ergebnis ist eine morphologische Heterogenisierung des Produktes.

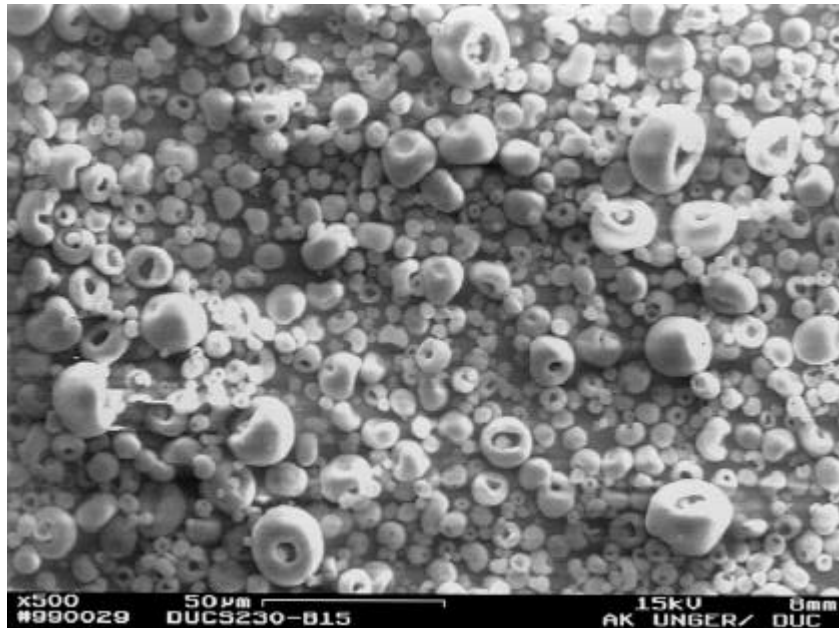


Abbildung 4-16: Morphologie des Trägersystems M500+ > 9 Gew.-% Levasil 100.

Wird Monosphere 25 als Binder eingesetzt, ergeben sich große Unterschiede zu den anderen verwendeten Bindermaterialien. Obwohl die rein agglomerierten M25 zur Donut-Bildung neigen, kommt es auch bei hohen Feststoffkonzentrationen mit M250- und M500-Primärpartikeln zu keiner Abweichung von der sphärischen Morphologie. Wie in den unteren Abbildungen sichtbar, entsteht wie bei anderen Bindersystemen eine Haut, jedoch bleibt die Morphologie selbst bei 33 % M25 Anteil im Agglomerat erhalten. **M25 stellt damit den optimalen Binder dar.** Die äußere Binderhülle wird mit steigender Konzentration stärker, da die Binderpartikel keinen Raum innerhalb des Agglomerats besitzen.

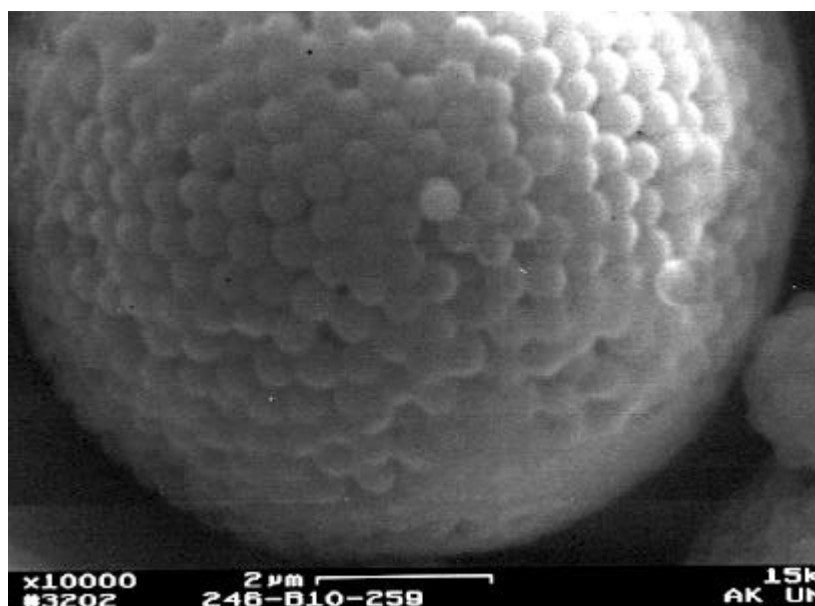


Abbildung 4-17: Morphologie des Trägersystems M500+8 Gew.-% M25.

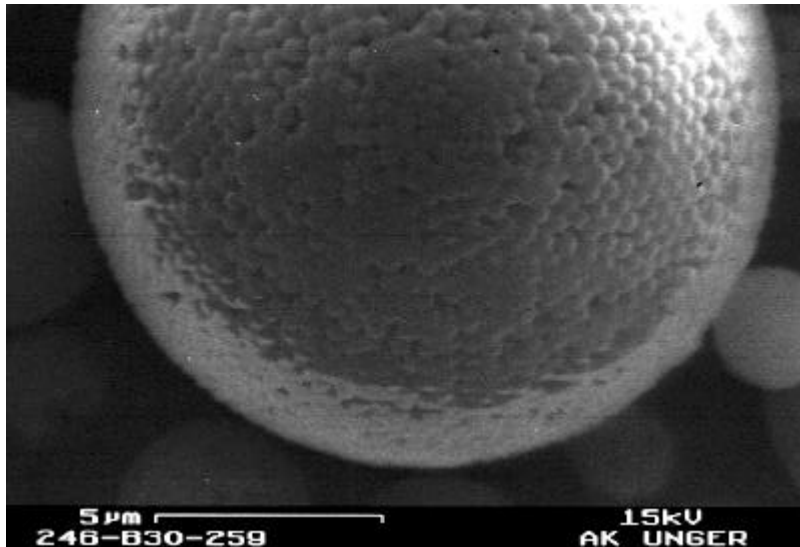


Abbildung 4-18: Morphologie des Trägersystems M500+20 Gew.-% M25.

Zusammenfassend besitzen die Monosphere-Trägersysteme folgende Vorteile:

- Agglomerate aus reinen M250 und M500-Primärpartikeln besitzen eine sphärische Morphologie,
- Durch den Einsatz von M25-Partikeln als Binder von 5 Gew.-% bis 33 Gew.-% kann die spezifische Oberfläche der Agglomerate stark erhöht werden,
- Die M250/M25- und M500/M25-Trägersysteme besitzen auch bei sehr hohen Binderanteilen eine definierte Morphologie.

4.2.3 Geometrische Modellierung der Porenstruktur der Agglomerate

4.2.3.1 Zielsetzung

In porösen anorganischen Festkörpern bestehen die Poren im allgemeinen aus Hohlräumen zwischen diskreten und kompakten Teilchen [95]. Ihre Porenstruktur hängt von der Form dieser Partikel ab, während die Porendimensionen sowohl durch die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung als auch ihrer Koordinationszahl bestimmt wird. Je nach Packungsart und Koordinationszahl besitzen Agglomerate aus sphärischen Partikeln die in Tabelle 4-5 angegebenen Porosität und Dimensionen.

Koordinationszahl n	Porosität e / %	Durchmesser im Zwischenkornvolumen p_{dh}
12	26,0	$0,225 d_p$
10	30,2	$0,291 d_p$
8	39,5	$0,572 d_p$
6	47,6	$0,732 d_p$
4	66,0	$1,000 d_p$

Tabelle 4-5: Charakteristische Größen zur Beschreibung von Packungsarten [96].

Im Fall der in dieser Arbeit synthetisierten Trägersysteme handelt es sich um wohldefinierte Verbände aus monodispersen Primär- und Binderpartikel, deren geometrische Anordnung in diesem Kapitel mittels REM bestimmt werden soll.

4.2.3.2 Experimentelle Befunde

Beide Trägersysteme M250/M25 und M500/M25 bestehen aus zwei diskreten Partikelgrößen, was zu einer bimodalen Porengrößenverteilung führt. Das entstandene Porennetzwerk besteht somit aus Hohlräumen zwischen den Primärpartikeln und den Binderpartikeln.

Für das System M250/M25 sind die geometrischen Verhältnisse maßstabsgetreu in Abbildung 4-19 dargestellt.

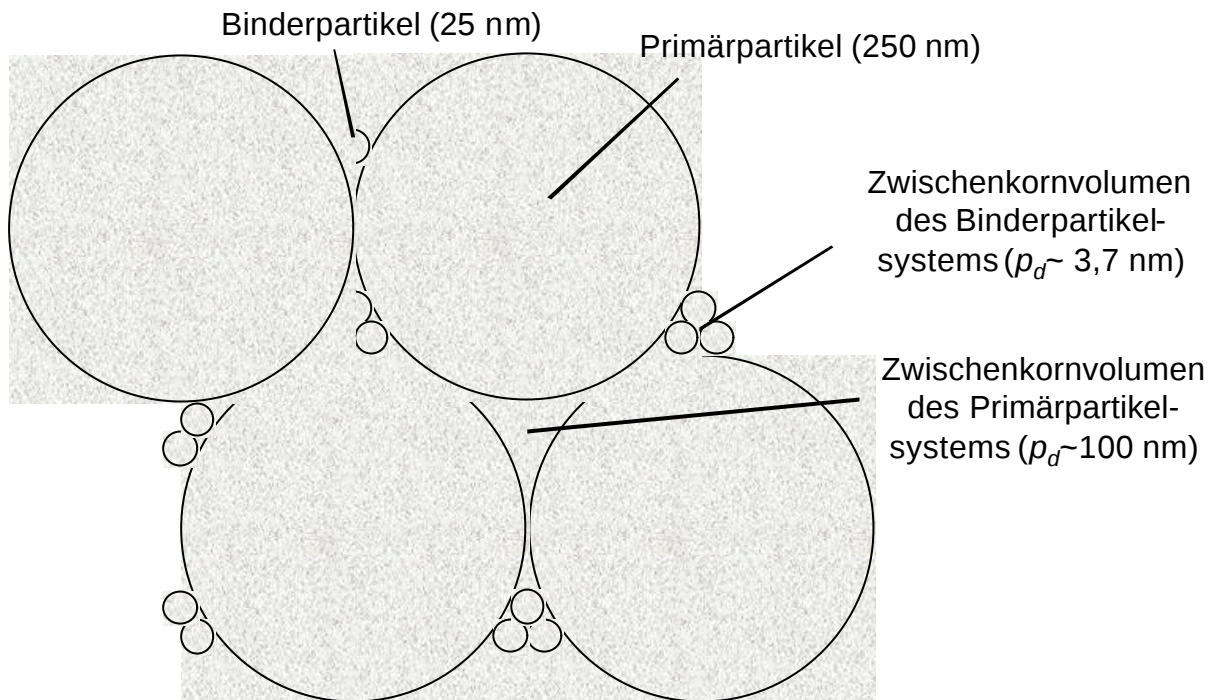


Abbildung 4-19: Ausbildung von Hohlräumen im System M250/M25.

Beide Porengrößen konnten über die Stickstoffsorption erfasst werden, obwohl das Porensystem der Primärpartikel im unteren Makroporenbereich liegt. Die Isotherme in Abbildung 4-20 zeigt ein für das System typisches Verhalten: der für unporöse charakteristische flache Anstieg des Adsorptionsasts geht in einen sehr steilen Anstieg bei einem relativen Druckbereich $p/p_0 > 0,95$ über.

Der Desorptionsast besitzt zwei voneinander getrennte Hysteresen, die auf zwei verschiedene Porensysteme schließen lassen. Diese Annahme wurde in der Porengrößenverteilung, bestimmt nach BJH [151], bestätigt (Abbildung 4-21). Die Abbildung verdeutlicht zudem die Unterschiede in den für M500 und M250 resultierenden Porenweiten.

Aus den Desorptionsisothermen wurden nach BJH die differentielle Porenvolumenverteilung berechnet. Während die Makroporen im M250-System deutlich als Peak in Erscheinung treten, ist für das M500-System nur ein leichter Anstieg sichtbar, was auf die Limitierung der Methode in diesem Meßbereich zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grunde wurden Quecksilberintrusionsmessungen durchgeführt, die eine genauere Aussage über die vorhandenen Makroporen erlaubten.

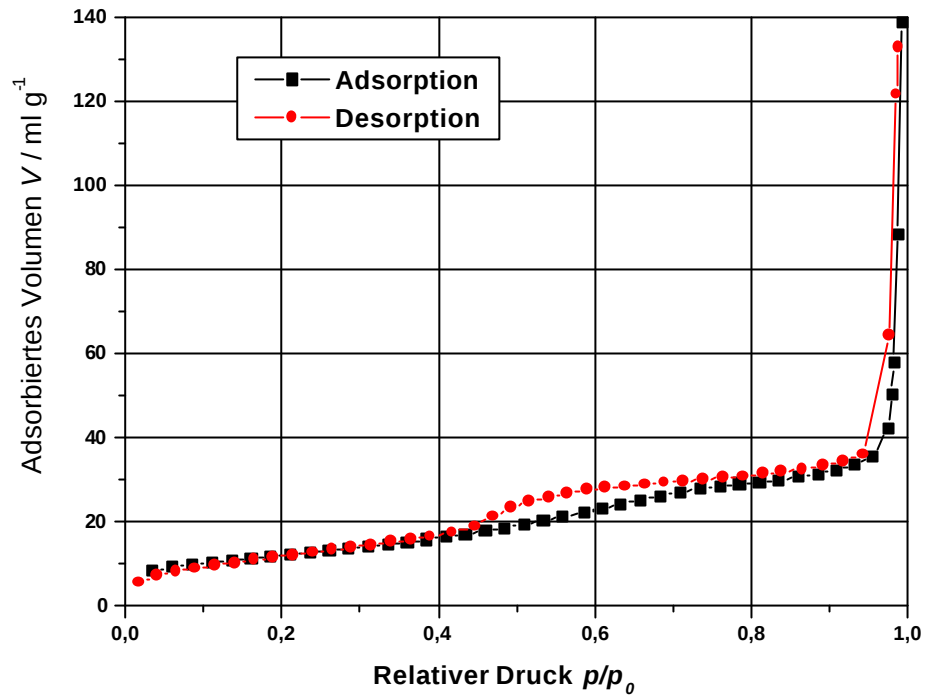


Abbildung 4-20: Stickstoffsorptions-Isotherme des Trägers M250+8 Gew.-% M25.

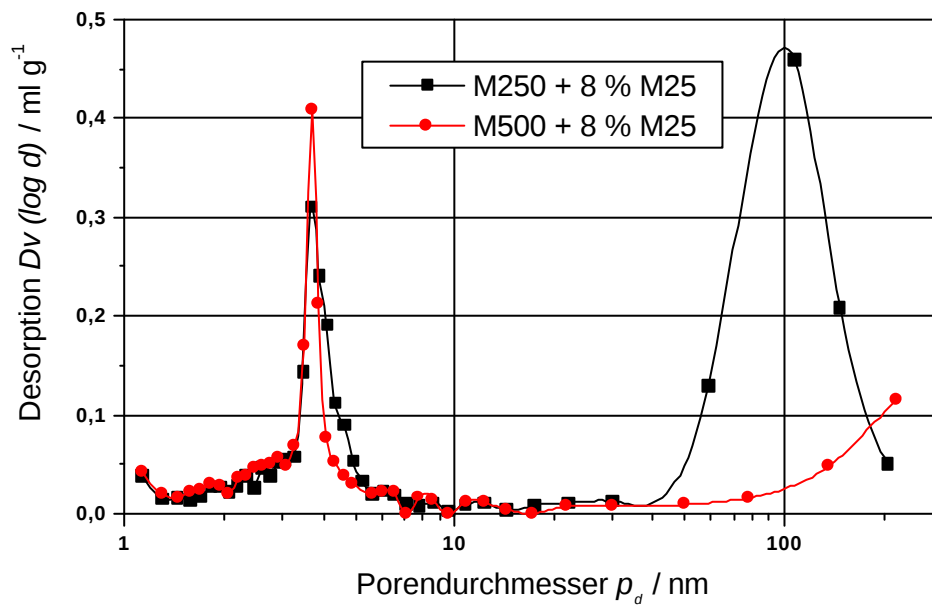


Abbildung 4-21: Bimodale Porengrößenverteilung des Trägers M250+8 Gew.-% M25.

Aus den Intrusionen mit Quecksilber wurde für beide Systeme eine trimodale Porengrößenverteilung beobachtet (Abbildung 4-22). Diese beruht auf den durch die Binderpartikel, Primärpartikel und Agglomeraten gebildeten Zwischenkorporen. Der Vergleich zeigt, daß letztere in beiden Systemen sehr ähnlich sind und nur Unterschiede im unteren Makroporenbereich vorherrschen.

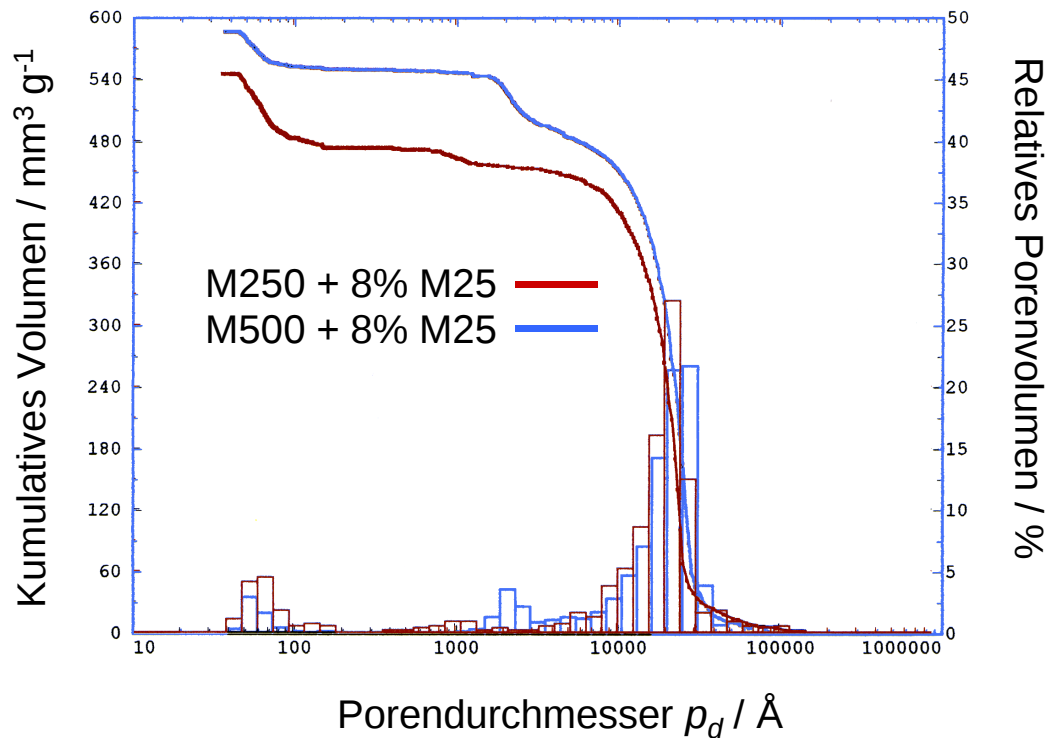


Abbildung 4-22: Hg-Intrusionsmessungen an M250 und M500-Trägern.

In Tabelle 4-6 sind die durch die beiden Methoden bestimmten Porendurchmesser zusammengefasst. Gemäß beider Methoden liegt der Porendurchmesser in den Agglomeraten bei ca. 40 % der Partikelgröße für die eingesetzten Primärpartikel. Dies ist ein gängiger Wert in der Literatur und wird z.B. für die Korngrößenbestimmung über Quecksilberintrusionen verwendet [97,98].

Primärpartikel- durchmesser d_p / nm	Ermittelter mittlerer Porendurchmesser p_d (Stickstoffsorption) / nm	Ermittelter mittlerer Porendurchmesser p_d (Hg-Intrusion) / nm	Abgeschätzte Koordinations-zahl n
25	3,7 (0,15 d_p)	5,5 (0,22 d_p)	12
250	~ 100 (0,4 d_p)	~ 100 (0,4 d_p)	8-10
500	~ 200 (0,4 d_p)	~ 200 (0,4 d_p)	8-10

Tabelle 4-6: Methodenvergleich zur Bestimmung von Porendurchmessern in Agglomeraten mit verschiedenen Primärpartikeldurchmessern.

Bei der Untersuchung des M25 fällt auf, daß die beiden Porengrößenbestimmungsmethoden unterschiedliche Ergebnisse liefern. Eine Erklärung dafür ist, daß die Quecksilberintrusion bezüglich ihrer Anwendung in diesem Mesoporenbereich limitiert ist. Die ermittelten Porenweiten liegen bei 15 bis 22 % des Binderpartikeldurchmessers, was nach Tabelle 4-5 auf eine hohe Koordinationszahl schließen läßt.

4.2.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Unterschiede in den resultierenden Porenweiten lassen sich auf der Grundlage des Mechanismus der Agglomeration verstehen. Sie werden außerdem durch die Löslichkeit der Partikel in dem System beeinflusst. Wie in Kapitel 3.2.1 dargestellt ist die Löslichkeit von M25 in Wasser sehr viel größer als für M250 oder M500. Kieselgelmateriale lösen sich während des Agglomerationsprozesses und lagern sich vorzugsweise an Kontaktstellen zwischen den Partikeln an, um dort Hälse auszubilden. Dieser Vorgang wird Koaleszenz genannt und ist für M25 viel stärker ausgeprägt als für die größeren Partikel. Das starke Verwachsen der Binderpartikel führt zu kleineren Poren im Vergleich zu den größeren Primärpartikeln.

Laut Stickstoffsorptionsuntersuchungen besitzen die agglomerierten Teilchen aus Monospherpartikeln spezifische Porenvolumina von 0,1 bis 0,2 ml g⁻¹. Die Abhängigkeit von v_p und n (Abbildung 3-17, Seite 24) liefert für diese Werte ebenfalls Koordinationszahlen von 10-12. Es stellt sich nun die Frage, in welchen Hohlräumen und mit welcher Koordination die Binderpartikelpackung im Agglomerat vorliegt. Hierzu wurden die Koordinationszahlen sowohl für die Binder- als auch Primärpartikel in Abhängigkeit des prozentualen Binderanteils aufgetragen.

Abbildung 4-23 beantwortet die Frage, wie hoch der prozentuale Binderpartikelanteil mit welcher Koordinationszahl in einem Agglomerat werden kann, um die Hohlräume des Agglomerats vollständig zu füllen. Je höher die Koordinationszahl der Primärpartikel, desto weniger Platz ist für das Einlagern der Binderpartikel übrig. Nach den experimentellen Befunden nimmt $n_{\text{Primärpartikel}}$ Werte von 8 bis 10 an. Der resultierende maximale Binderanteil liegt zwischen 20 und 30 %, wenn für die Koordinationszahl der Primärpartikel ein Wert von 10 bis 12 angenommen wird.

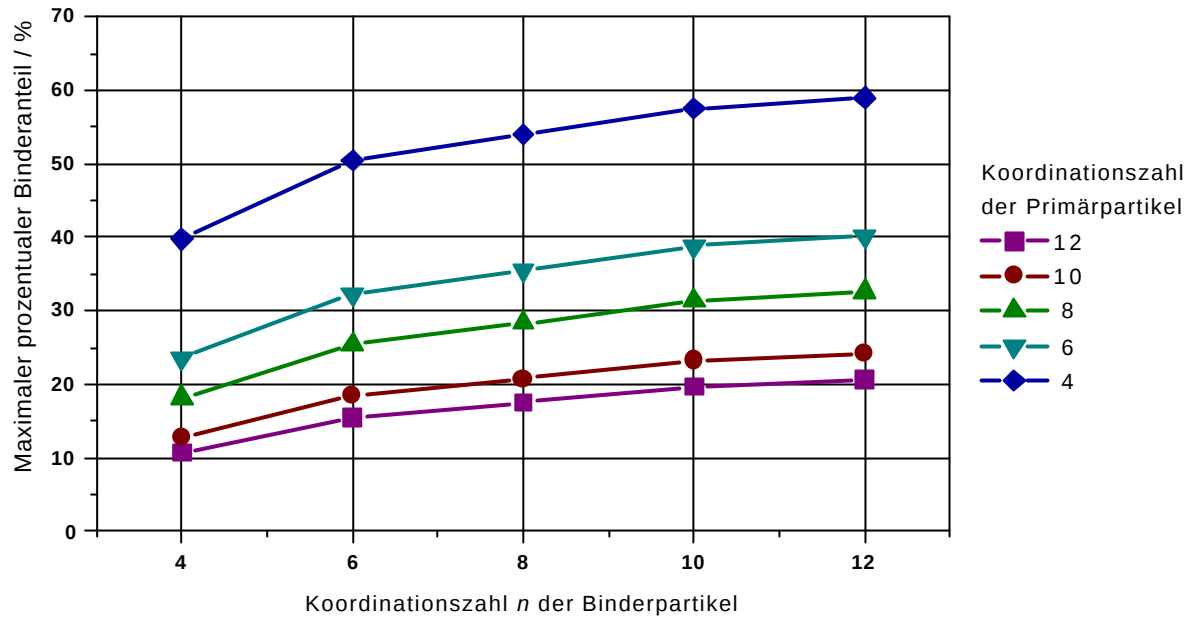


Abbildung 4-23: Maximaler Binderanteil in der Suspension in Abhängigkeit der Koordinationszahlen von Primär- und Binderpartikel.

4.2.4 Einsatz von Kieselgel-Agglomeraten in der heterogenen Metallocenkatalyse

4.2.4.0 Zielsetzung

Aus den vorherigen Kapiteln wird ersichtlich, daß die Agglomeratträger aus Primär- und Binderpartikeln des Monosphere-Typs besonders geeignet sind, um als Modellsystem die Polymerisationskatalyse von Olefinen zu untersuchen.

4.2.4.1 Untersuchungen zur Cokatalysatorbelegung

Der verwendete Metallocenkomplex Cp_2ZrCl_2 bedarf einer Aktivierung durch Methylaluminoxan (MAO), bevor er in der Polymerisationskatalyse eingesetzt werden kann. Um die Art der Verteilung von MAO in dem Porensystem der Agglomeratträger zu untersuchen, wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden verwendet.

Die mit MAO imprägnierten Agglomerate wurden in Harz gegossen und das ausgehärtete Präparat mit Hilfe eines Mikrotoms in etwa 1000 nm dicke Scheiben geschnitten. Die Betrachtung der Scheiben erlaubten einen Einblick in das Innere der Teilchen, was durch Rasterelektronenmikroskopie sichtbar gemacht wurde. Zudem wurde ein EDX-Mapping durchgeführt, bei dem die elementcharakteristischen Peaks und Intensitäten der Spektren in Farben kodiert wurden. Abbildung 4-24 zeigt die Überlagerung der Signale von Kohlenstoff, Aluminium, Sauerstoff und Silicium.

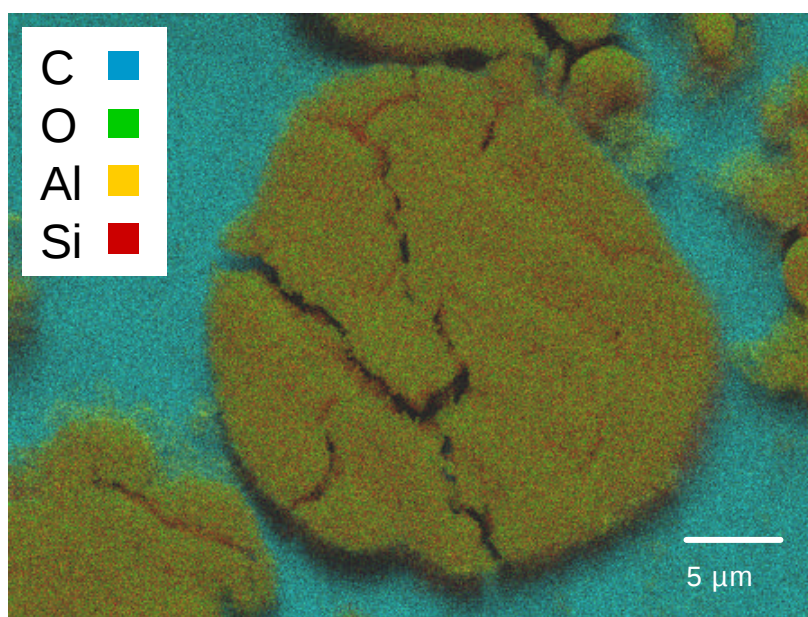


Abbildung 4-24: EDX-Mapping zur Kontrolle der Verteilung von MAO im Inneren der Trägeragglomerate aus Kieselgelpartikeln.

Die vorwiegende Präsenz von Kohlenstoff außerhalb der Agglomeratscheibe wird von dem zur Einbettung verwendeten organischen Harz hervorgerufen. Silicium, Sauerstoff und vor allem Aluminium sind homogen im Agglomerat verteilt. In Abbildung 4-25 ist das EDX-Mapping mit dem REM-Bild überlagert worden. Hier sieht man deutlich, daß die Agglomerate durch das Schneiden deformiert werden. Aufgrund des Überganges Harz (weich) / Kieselgel (hart) entstehen Risse, die von dem Schneidediamanten hervorgerufen wurden.

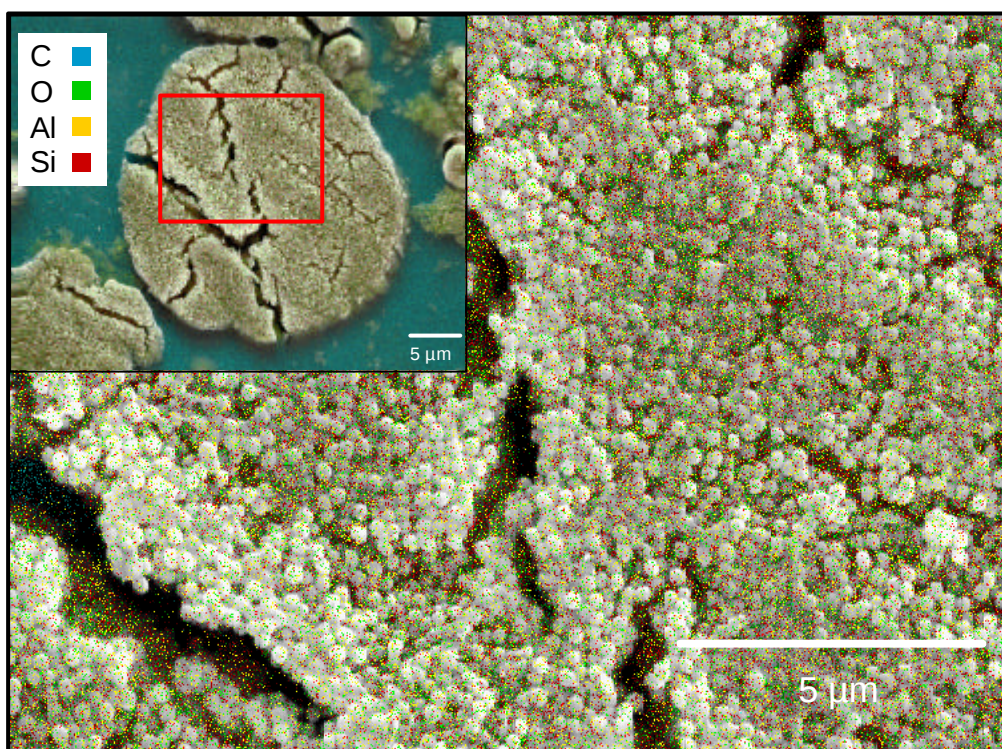


Abbildung 4-25: REM-EDX-Mapping von Agglomeraten aus Kieselgelpartikeln (vergrößerte Ansicht).

Die Monosphere-Trägersysteme wurden nach der MAO-Belegung getrocknet und Stickstoff-Isothermen bei 77 K aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 4-26 vor und nach der Reaktion mit MAO dargestellt. Es ist bei beiden untersuchten Trägern eine Abnahme der Steigung der Isotherme und eine Verringerung des maximalen adsorbierten Volumens durch die MAO-Belegung zu beobachten, was sich in einer 25 %igen Reduzierung der Porenstrukturparameter a_s und v_p widerspiegelt.

Der Einfluß der MAO-Imprägnierung auf die Mesoporenweite ist in Abbildung 4-27 verdeutlicht. Man beobachtet eine Herabsetzung der Signalintensität bei annähernd konstantem Porendurchmesser nach MAO-Behandlung, was mit den kleineren Hystereseschleifen in den Isothermen im Einklang ist. Aus diesen Ergebnissen müßte man folgern, daß das Volumen und somit auch die Anzahl der Mesoporen mit $p_d \sim 3,7$ nm nach der Cokatalysatorbehandlung abnähme.

Da jedoch pro Gramm Kieselgel etwa 0,65 g MAO dem System hinzugefügt wurden und die Auftragung massenspezifisch ist, sollte man eine ca. 40 %ige Abnahme allein aus letzterem Grund erwarten.

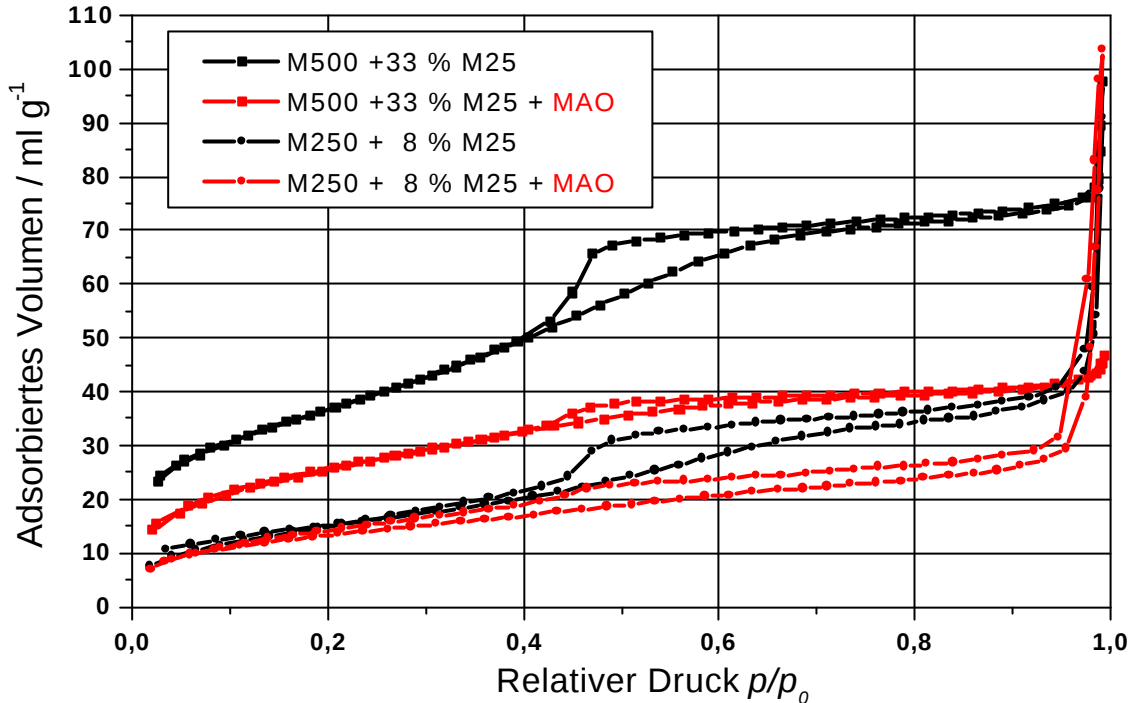


Abbildung 4-26: Stickstoff-Isothermen bei 77 K von Monosphere-Trägersystemen vor und nach Behandlung mit Methylaluminoxan (MAO).

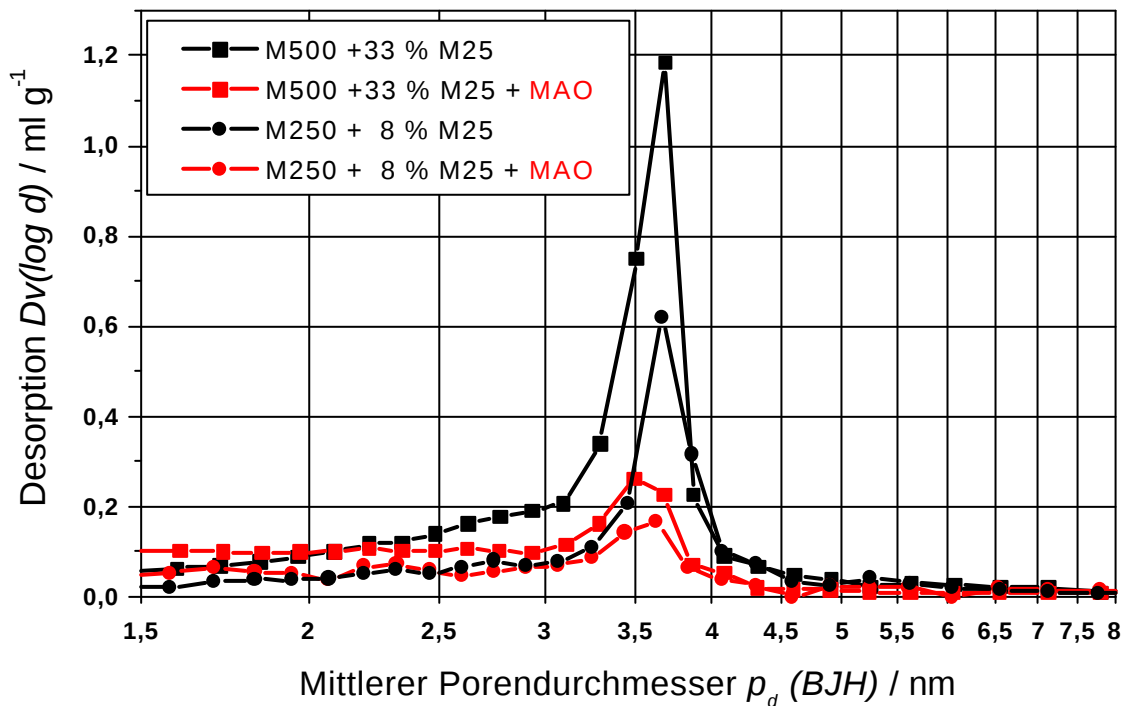


Abbildung 4-27: Mittlerer Porendurchmesser im unteren Mesoporenbereich von Monosphere-Trägersystemen vor und nach Behandlung mit Methylaluminoxan (MAO).

Zusammenfassend stellte sich folgendes heraus:

- Der Cokatalysator ist, nach EDX-Mapping-Mikrotom-REM-Untersuchungen, homogen in den Makroporen der Agglomerate verteilt,
- Das MAO hat keinen meßbaren Einfluß auf das Makroporensystem der Agglomerate,
- Das Mesoporensystem wird durch die MAO-Behandlung nicht signifikant verändert.

4.2.4.2 Polymerisationsergebnisse

Die Sprühagglomerate aus Monosphere Binder- und Primärpartikeln (M25 bzw. M250 und M500) wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der Polymerisation von Ethylen mittels Methylaluminoxan als Cokatalysator und Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid als Katalysator unter gleichbleibenden Bedingungen (0,5 g Träger, 5,4 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 115 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur) getestet. Die verwendeten Geräte und die Versuchsdurchführung sind in Kapitel 6.2 näher beschrieben.

Es wurde die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität des Systems von dem Primärpartikeldurchmesser und dem prozentualen Anteil des verwendeten Binders untersucht. Wie in Abbildung 4-28 veranschaulicht, hängt der optimale Binderanteil von den eingesetzten Primärpartikeldurchmessern ab.

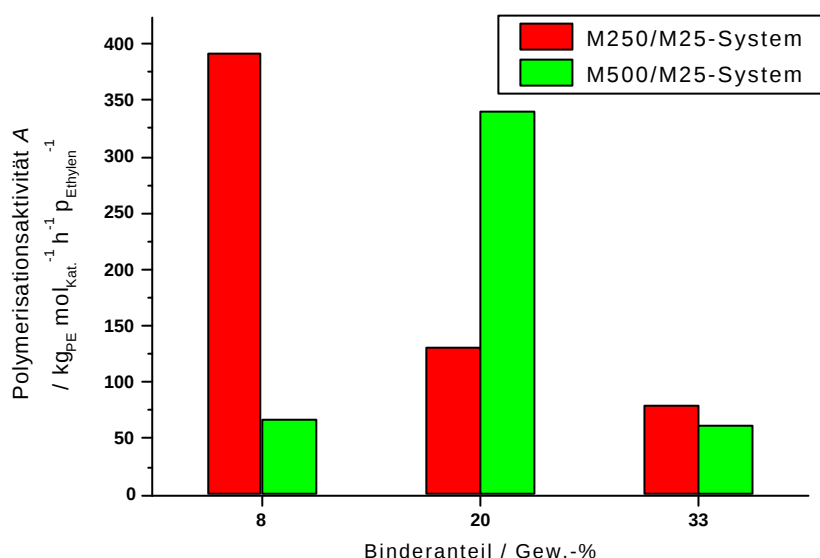


Abbildung 4-28: Einfluß der Polymerisationsaktivität von dem prozentualen Binderanteil in Sprühagglomeraten mit Primärpartikeldurchmessern von 250 nm und 500 nm. Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 5,4 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 115 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur.

Für das Trägersystem M250/M25 liegt der optimale Binderanteil bei 8 Gew.-%. Die Erhöhung des M25-Anteils führt zu einer Reduzierung der Polymerisationsaktivität. Im System M500/M25 durchläuft die Polymerisationsaktivität ein Maximum bei einem Binderanteil von 20 %. Sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Werten ist die Aktivität sehr niedrig.

Um die ermittelten Polymerisationsaktivitäten zu erklären, müssen die in den vorherigen Kapiteln angeführten morphologischen und geometrischen Überlegungen herangezogen werden.

In Kapitel 4.2.2.2 wurde gezeigt, daß die spezifische Oberfläche mit dem prozentualen Binderanteil zunimmt. Die Werte sind für die untersuchten Monosphere-Systeme in Tabelle 4-7 zusammengefasst.

Primärpartikeldurchmesser / nm	Binderanteil (M25) / Gew.-%	Spezifische Oberfläche a_s / m ² g ⁻¹
250	8	44,1
250	20	87,8
250	33	134,3
500	8	40,0
500	20	78,6
500	33	133,3

Tabelle 4-7: Spezifische Oberflächen der Monosphere-Trägersysteme.

Die Teilchendurchmesser der Primärpartikel unterscheiden sich um den Faktor zwei, jedoch werden die resultierenden Oberflächen dadurch nicht beeinflusst, denn der Beitrag der Binderpartikel ist in den M250/25 und M500/25-Trägern entscheidend. Es erscheint daher logisch, daß die Träger mit gleichem prozentualen Binderanteil identische a_s -Werte liefern. Die katalytische Aktivität eines heterogenen Trägers ist im allgemeinen proportional zu seiner Oberfläche, da die Reaktionen an der Grenzfläche fest/flüssig oder fest/gasförmig stattfinden und die Erhöhung der Oberfläche mit der Anzahl der katalytischen Zentren einhergeht. **Der Vergleich der spezifischen Oberflächen mit den Polymerisationsaktivitäten zeigt allerdings, daß es keine Korrelation zwischen diesen beiden Meßgrößen in diesem katalytischen Prozess gibt.**

In der Versuchsdurchführung wurde darauf geachtet, daß der Träger vollständig mit MAO imprägniert wurde, d.h. die Sättigung der Träger mit dem Cokatalysator wurde gewährleistet. Aluminiumspezifische Elementanalysen mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) nach Aufschluß der Waschlösungen zeigten, daß das MAO im Überschuß eingesetzt wurde. Die Aktivitätswerte sind also nicht mit Cokatalysator- bzw. Katalysator-Belegungsunterschieden zu erklären.

Um den Polymerisationsvorgang zeitlich zu verfolgen wurde die Reaktortemperatur mit Hilfe eines Digitalthermometers während der Polymerisation aufgezeichnet. Wesentlich präzisere kinetische Studien hätten mit einem Massenflusskontroller erzielt werden können, der den Monomerverbrauch pro Zeiteinheit aufzeichnet. Dieser stand jedoch aus Kostengründen nicht zur Verfügung.

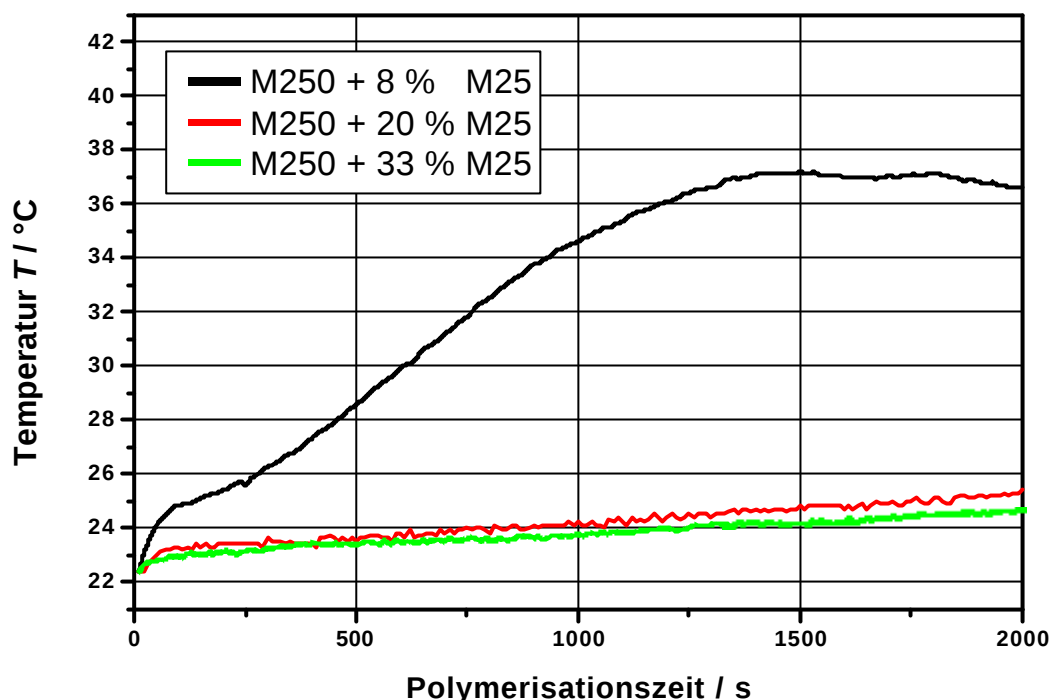


Abbildung 4-29: Temperatur-Zeit-Kurve der Polymerisation an agglomerierten M250/M25-Trägern. Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 5,4 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 115 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur.

Die Temperatur-Zeit-Kurve in Abbildung 4-29 gibt in grober Näherung den kinetischen Verlauf der Polymerisationsreaktion wieder. Die Ethylenpolymerisation ist ein stark exothermer Vorgang mit einer Aktivierungsbarriere von ca. 25 kJ mol^{-1} [99]. Die niedrig-aktiven Träger entwickeln in dem untersuchten Zeitrahmen keine nennenswerte Wärme, während bei dem aktivsten Träger M250+8%M25 eine starke Temperaturzunahme gefunden wurde. Die Kurvenverläufe korrelieren mit den gemessenen Polymerisationsaktivitäten, da die berechnete Ausbeute A ein Summenintegral chemischer Ausbeuten darstellt. Die in der Literatur beschriebenen Phasen der trägerfixierten Polyolefinsynthese (siehe Kapitel 4.1.4) werden in dem Reaktionsverlauf des aktivsten Trägersystems wiedergefunden. Nach einem raschen Anstieg der Temperatur wird nach ca. 3min ein Plateau erreicht, das ca. 1min anhält. Dieses Verhalten entspricht der Induktionsphase. Danach steigt die Temperatur, bis sie nach ca. 25 min wieder in einen stagnantes Verhalten übergeht (Polymerwachstum, Partikelfragmentierung). An diesem Zeitpunkt sind alle katalytisch aktiven Zentren erreicht und das Trägermaterial ist vollkommen fragmentiert. Die weitere Polymerisation ist durch Partikelexpansion geprägt.

Ein ähnliches Verhalten ist für das Trägersystem M500/M25 gefunden worden (Abbildung 4-30). Die Materialien mit geringer Aktivität zeigen ein nahezu identisches Temperatur-Zeit-Profil während der Träger M500+20%M25 mit hoher Polymerisationsaktivität eine hohe Temperaturentwicklung aufweist. Auch hier sind die in Abbildung 4-4 beschriebenen Phasen der Reaktion identifizierbar.

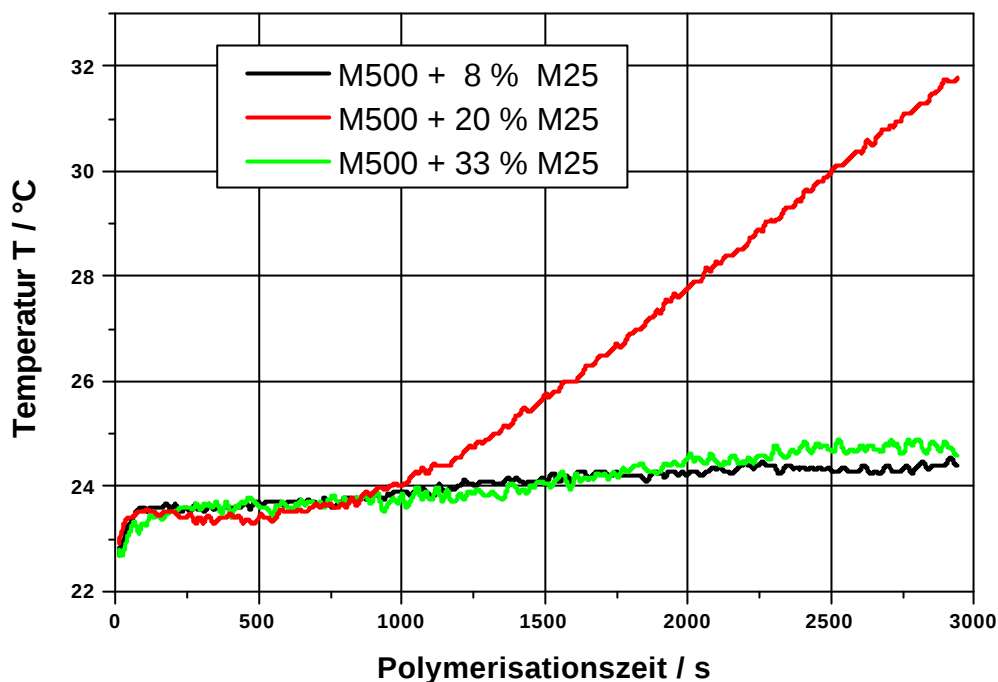


Abbildung 4-30: Temperatur-Zeit-Kurve der Polymerisation an agglomerierten M500/M25-Trägern. Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 5,4 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 115 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich der optimale prozentuale Binderanteil der beiden aktiven Trägersysteme um etwa den Faktor 2 unterscheidet. Dieser Faktor wird ebenfalls bei den Primärpartikeldurchmessern (250 nm und 500 nm) und den resultierenden theoretischen spezifischen Oberflächen wiedergefunden ($5,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für M500 und $10,91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für M250). Neben der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch den Einsatz von M25 als Binderpartikel muß auf die in diesem Polymerisationsmechanismus entscheidende Partikelfragmentierung näher eingegangen werden.

In dem untersuchten Katalysator-Träger-System ist der optimale Binderanteil mit einer optimalen Stabilität und einem optimalen Fragmentierverhalten gleichzusetzen. Die Binderpartikel sorgen für den Zusammenhalt der Primärpartikel. Zu stabile Träger besitzen eine langsame Polymerisationskinetik, da der Fragmentierungsprozess gehindert ist. Im Falle zu labiler Katalysatorträger zerfallen diese schon während der Katalysatorvorbehandlung.

Je kleiner die Partikel sind, die ein Agglomerat aufbauen, desto stärker ist ihre Bindung, da mehr chemische Funktionen aufgrund der besseren Annäherung kleinerer Partikel miteinander verknüpft werden können. In diesem Falle werden die Bindungen durch kondensierende Oberflächensilanolgruppen gebildet. Die Agglomeratstärke wird durch zwei Beiträge eingestellt: die Stärke zwischen den Primär- und den Binderpartikeln. Verdoppelt sich nun der Primärpartikeldurchmesser, dann halbiert sich, vereinfacht, die Stärke ihrer Agglomeration. Dies kann offenbar durch die Verdoppelung des Binderanteils ausgeglichen werden. Beide optimale Systeme besitzen vergleichbare Stabilität.

Die unterschiedlichen absoluten Polymerisationsaktivitäten der zwei aktivsten Träger M250+8%M25 und M500+20%M25 lassen sich durch den Vergleich der Temperatur-Zeit-Kurven (Abbildung 4-31) erklären. Der Träger mit 250 nm Primärpartikeln besitzt eine schnellere Kinetik als entsprechende Agglomerate aus M500-Partikeln, was sich in einer verkürzten Induktionsperiode sowie Polymerwachstums- und Partikelfragmentierungsphase bemerkbar macht. Die Temperatur-Zeit-Kurve des M250-Systems durchläuft innerhalb des untersuchten Zeitraums ein Maximum. Die Partikelexpansion besitzt eine Polymerisationskinetik mit flacherer Steigung als in der Fragmentierungsphase, da die Katalysatorkonzentration konstant bleibt (alle Katalysatorzentren sind erschlossen). Dies führt zum Absinken der Temperatur und die Polymerisationswärme kann über den Reaktor abgeführt werden.

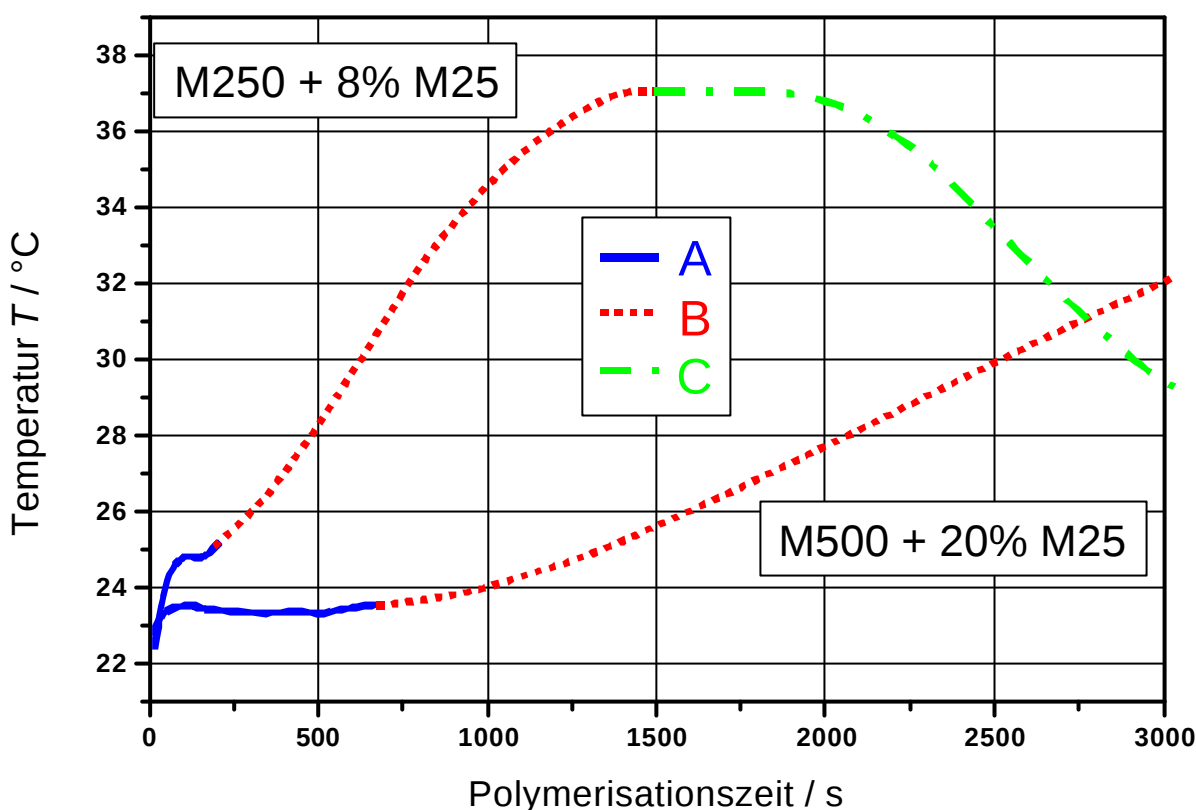


Abbildung 4-31: Temperatur-Zeit-Kurven der aktiven Agglomeratträger mit unterschiedlichem Primärpartikeldurchmesser (A: Induktionsperiode; B: Polymerwachstum und Partikelfragmentierung; C: Partikelexpansion). Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 5,4 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 115 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur.

Die Partikelexpansionsphase wird innerhalb der einstündigen Polymerisationsdauer für das M500-System aufgrund der langsameren Kinetik nicht erreicht. Im Vergleich zu dem optimalen M250/M25-System scheint der Fragmentierungsprozeß verlangsamt. Die morphologischen Untersuchungen ergaben, daß eine verstärkte Hüllenbildung bei höheren Binderanteilen anzutreffen ist. Zudem ist das Primärpartikelporensystem bei 20 % Binderanteil aus geometrischen Überlegungen komplett ausgefüllt. Beide Aspekte wirken sich offensichtlich auf die Agglomeratstärke des Trägersystems aus, da sie Diffusionsbarrieren darstellen.

4.2.4.3 Charakterisierung der Polymere

Für die Charakterisierung der Polyethylenmaterialien wurden gängige polymeranalytische Methoden sowie morphologische Strukturuntersuchungen durchgeführt.

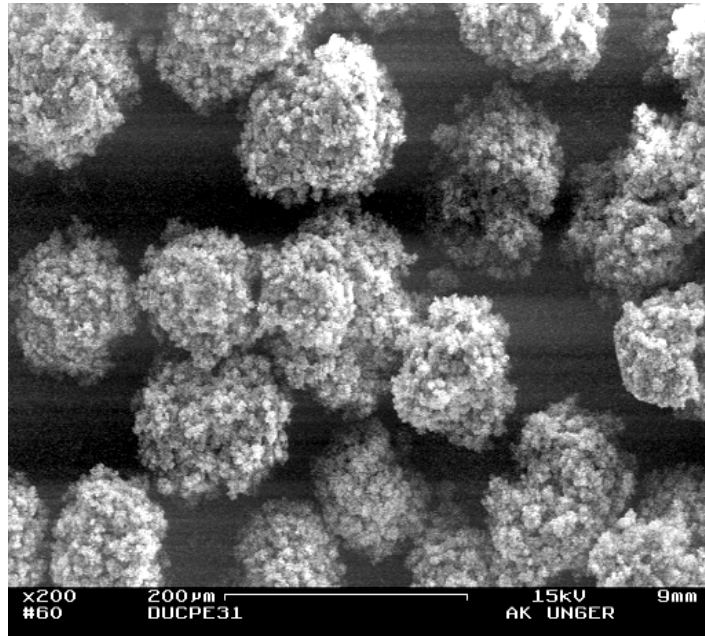


Abbildung 4-32: REM-Bild von Polyethylengranulaten.

Die REM-Aufnahme (Abbildung 4-32) zeigt sphärische Polymergranulate, die nur geringe Unterschiede in ihren Dimensionen besitzen. Genauere Werte für die Granulatgrößenverteilung liefern Lichtstreu-Experimente, die in Abbildung 4-33 dargestellt sind.

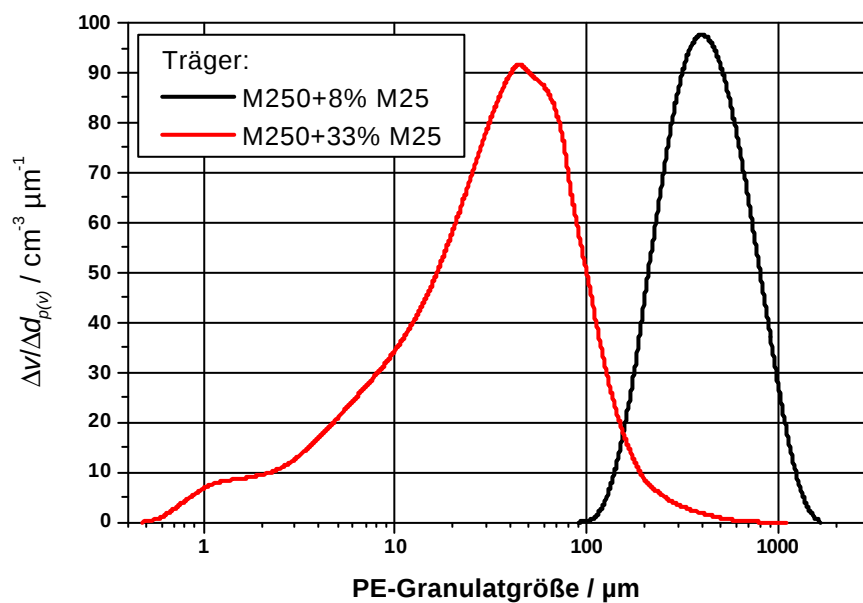


Abbildung 4-33: Differentielle PE-Granulatgrößenverteilung nach einer Polymerisationszeit von 1 h.

Die Verteilungskurven korrelieren mit der niedrigen Polymerisationsaktivität des Trägers M250+33%M25, da erstens die mittlere Granulatgröße bei ca. 50 µm liegt und zweitens ein großer Anteil an nicht fragmentiertem Träger (Bereich unter 30 µm) erfasst wurde. Im Gegensatz dazu besitzt der aktive Träger M250+8%M25 eine sehr einheitliche Produktverteilung mit sehr viel höherer mittlerer Granulatgröße ($d_{p50} = 408 \mu\text{m}$) und enger Granulatgrößenverteilung ($d_{p90}/d_{p10} = 4,3$; der d_{p90} - bzw. d_{p10} -Wert gibt den mittleren Durchmesser bei 90 % bzw. 10 % der kumulativen Teilchengrößenverteilung an). Dies lässt auf einen schnellen Partikelexpansionsmechanismus oder dem frühen Erreichen dieser Phase durch eine insgesamt schnellere Polymerisationskinetik schließen.

Trägersystem	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	M_w / M_n	PE-Gehalt / %
M250+8%M25	108.000	373.000	3,46	86
M250+20%M25	160.000	710.000	4,44	66
M250+33%M25	280.000	875.000	3,12	57
M500+8%M25	231.000	746.000	3,23	49
M500+20%M25	142.000	593.000	4,18	75
M500+33%M25	182.000	700.000	3,84	47

Tabelle 4-8: GPC-Daten der heterogen katalysierten Polymere.

Die hergestellten Polyethylene wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und Differentialkalorimetrie (DSC) charakterisiert. Die GPC dient zur Erfassung der Polymermolekülmassen und Massenverteilung. Mit der DSC erhält man den Schmelzpunkt und die Kristallinität der Polymere. Die Werte für die untersuchten Polymere sind in Tabelle 4-8 und Tabelle 4-9 zusammengefasst.

Trägersystem	Aktivität A $/ \text{kg}_{\text{PE}} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ mol}_{\text{Kat}}^{-1}$	Kristallinität $/ \%$	Schmelzpunkt T_M $/ ^\circ\text{C}$
M250+8%M25	392,37	61,0	140,8
M250+20%M25	130,88	41,5	139,3
M250+33%M25	79,16	37,4	136,5
M500+8%M25	67,91	32,5	137,8
M500+20%M25	339,91	56,6	139,8
M500+33%M25	62,23	33,7	138,2

Tabelle 4-9: DSC-Daten der heterogen katalysierten Polymere.

Die Träger mit hoher Polymerisationsaktivität führen zu Polyethylenen mit niedriger Molekularmasse und hohem Schmelzpunkt bzw. hoher Kristallinität. Die Werte für die Kristallinität aus der DSC zeigt den gleichen Trend, wie die aus der GPC berechneten Polyethylengehalte. Verläuft die Polymerisation langsamer, d.h. ist die Aktivität der Träger-Systeme niedrig, so werden Polymere mit sehr hohen Molekularmassen, aber mit geringer Kristallinität mit entsprechend gesenkten Schmelztemperaturen erhalten. Diese Aussagen werden durch die Darstellung in Abbildung 4-34 verdeutlicht. Die Resultate deuten darauf hin, daß die schnelle Polymerisationskinetik der, auf die Aktivität bezogen, optimalen Träger zu Prozessen führt, die die Ausbildung verschieden aktiver Zentren begünstigt. Als Ergebnis werden Polymere erhalten, die eine breite und niedrige Molmassenverteilung besitzen. Die beobachtete Wärmeentwicklung während der Reaktion könnte als Ursache für diesen Befund erhalten.

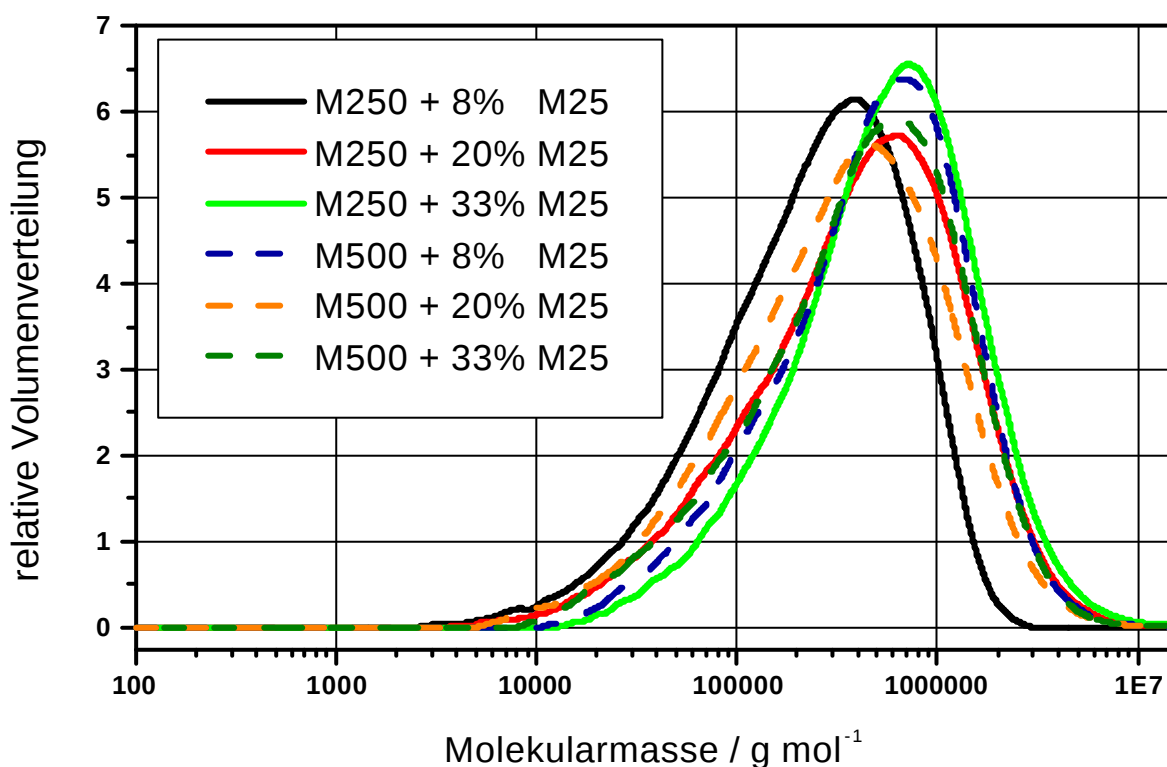


Abbildung 4-34: GPC-Kurven der heterogen katalysierten Polymere.

4.2.4.4 Modellhafte Beschreibung des Polymerisationsprozesses

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, konnten die von Fink *et al.* [72] postulierten Stadien der trägerfixierten Polyolefinsynthese mit Metallocenen bei der Polymerisation von Ethylen in den hier vorgestellten Modell-Trägersystemen wiedergefunden werden. Im Gegensatz zu den in der Literatur untersuchten Trägern, die eine breite Partikelfragmentverteilung aufweisen, zerfallen die Monosphere-Agglomerate aufgrund ihres strukturellen Aufbaus in einheitliche und von der Wahl der Partikeldimensionen abhängige Fragmente. Um diesen Fragmentierungsprozess zu visualisieren wurden REM-Untersuchungen an niederaktiven Systemen durchgeführt, da bei hochproduktiven Trägern die Wahrscheinlichkeit zu gering war, das Trägermaterial in dem Polymer ausfindig zu machen.

Wie in Abbildung 4-35 eindrucksvoll zu beobachten ist, findet man selbst nach 1 h Polymerisationsdauer mit sehr stabilen Trägern beinahe intakte Katalysatoragglomerate im Polymer eingebettet. Die Morphologie ist sphärisch und es sind einige Fehlstellen an der äußeren Hülle sichtbar. Markant sind jedoch die Risse, die durch den hydraulischen Druck des polymerisierenden Ethylens innerhalb des Trägers entstehen und die Fragmentierungsprozesse bewirken.

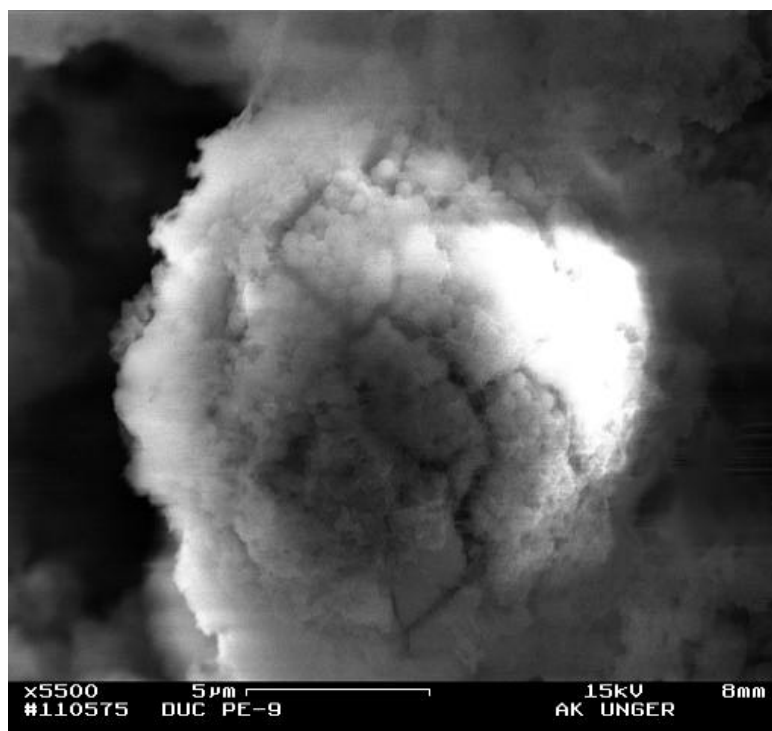


Abbildung 4-35: Beginnende Partikelfragmentierung eines Agglomeratträgers.

Da sich die in dieser Arbeit verwendeten Materialien deutlich von dem Stand der Technik und der Literatur unterscheiden, soll der Polymerisationsvorgang und -mechanismus von agglomerierten Katalysatorträgern im Folgenden herausgearbeitet werden.

Die Dauer der auf der Hüllenbildung um das Agglomeratträgerpartikel beruhenden Induktionsperiode hängt davon ab, wie dick die erste Polymerhülle ist. Die Kinetik der Hüllenbildung ist sehr hoch, da das Monomer sofort alle zugänglichen Katalysatorzentren erreicht. Bei einer optimalen Agglomeratstärke wird die Hüllenbildung mit dem kinetisch langsamen Polymerwachstum konkurrieren, da die Fragmentierung zeitgleich geschieht.

Das Schema in Abbildung 4-36 zeigt, wie äußere Primärpartikel, die aufgrund ihrer Lage eine niedrigere Koordinationszahl besitzen als die Partikel im Inneren, durch die Polymerisation des Monomers (1) aus dem Agglomerat fragmentieren (2).

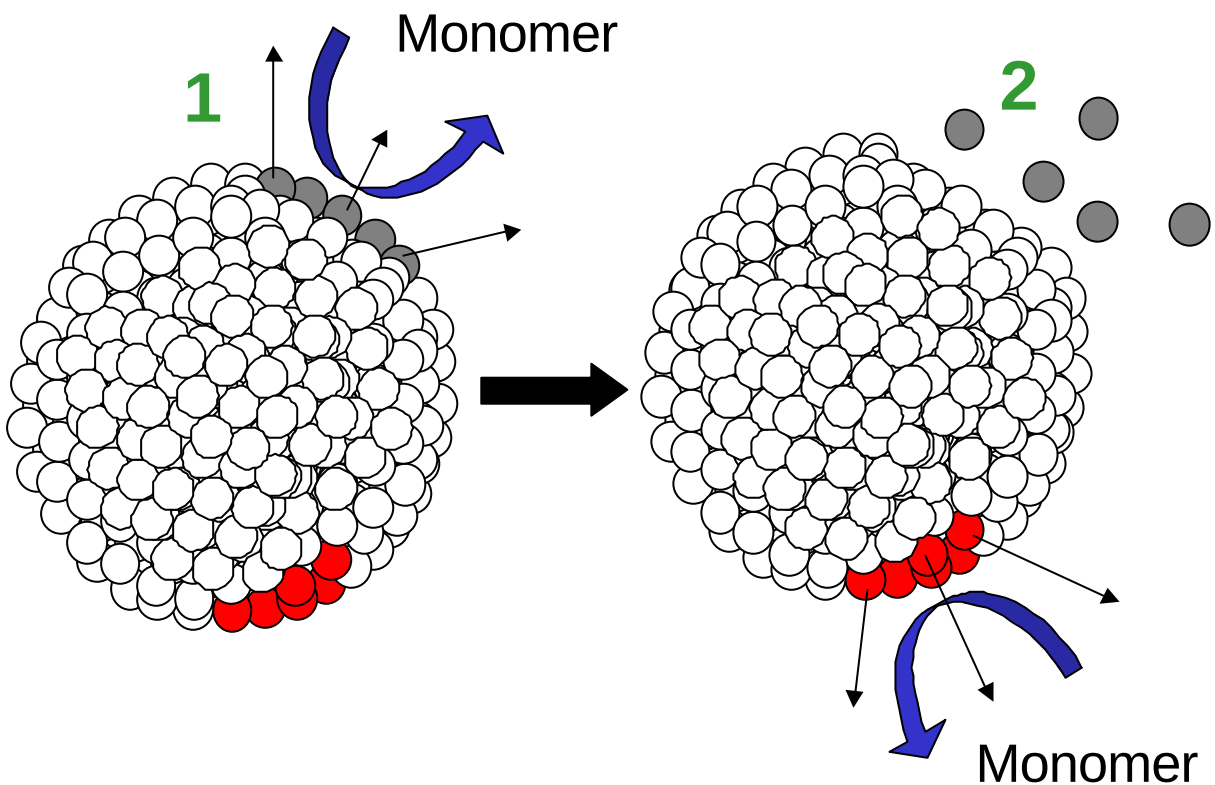


Abbildung 4-36: Modellhafte Darstellung der Polymerisation und Fragmentierung.

Die Konkurrenz zwischen schneller Hüllenbildung und Partikelfragmentierung ist in Abbildung 4-37 dargestellt. Tritt Polymerisation an den äußeren Monosphere-Teilchen auf (1), so werden sie zunächst von Polyethylen umhüllt.

Da die Primärpartikel recht lose im Agglomeratverband verknüpft sind, tritt augenblicklich die Entfernung des Partikels aus dem Verband ein (2). Die Polymerisation an den Fragmenten, die aus wohldefinierten Monosphere-Kernen bestehen, geht in die Phase des Polymerwachstums über (3). Ein weiteres Indiz für die beschriebene Konkurrenz ist die Abhängigkeit der Induktionsperiodenlänge von dem Primärpartikeldurchmesser: M250-Agglomerate zeigten eine kürzere Periode gegenüber M500-Trägern. Der Zeitpunkt der Fragmentierung wird von dem Erreichen eines gewissen hydraulischen Drucks gesteuert. Im Falle der kleineren Primärteilchen wird weniger Polymervolumen benötigt, um die Zwischenkornhohlräume auszufüllen als bei größeren Monosphere-Partikeln. Daraus resultiert ein schnellerer Fragmentierungsprozess, wenn alle anderen Einflüsse konstant gehalten werden.

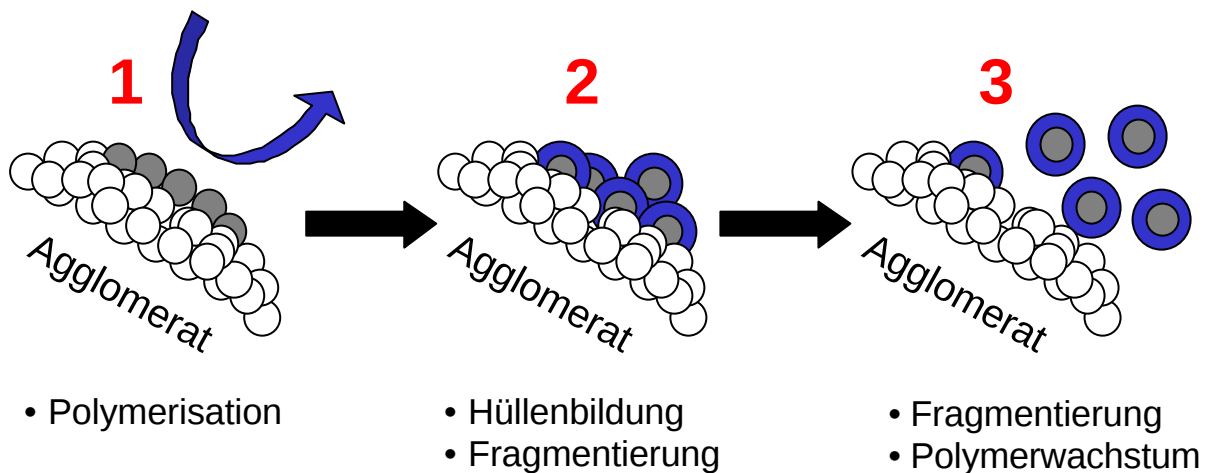


Abbildung 4-37: Modellhafte Darstellung der konkurrierenden Polymerisationsmechanismen: Hüllenbildung, Fragmentierung und Polymerwachstum.

4.2.5 Zusammenfassung

Die zeitliche Verfolgung der Temperatur während der Polymerisationsreaktion läßt die Differenzierung der verschiedenen Phasen (Induktionsperiode, Partikelfragmentierung, Polymerwachstum und Partikelexpansion) der Polyolefinsynthese zu.

Über porenstrukturelle Eigenschaften (Wahl der Primärpartikeldimension, prozentualer Binderpartikelanteil) und morphologische Eigenschaften (Monodispersität der verwendeten Primär- und Binderteilchen, sphärische Trägergestalt) der Katalysatorträger konnte auf den Fragmentierungsprozess gezielt Einfluß genommen werden.

Die Steuerung der Induktionsperiode führt zu einstellbaren polymeren Produkteigenschaften (Molekularmasse, Kristallinität, Schmelzpunkt).

Die Verteilung des Katalysators im Polymer ist aufgrund des Fragmentierungsvorganges sehr homogen, was äußerst vorteilhaft für die Herstellung von Polymerfolien ist.

Die Herstellung der abgestuften Agglomeratstärken der Katalysatorträger über den Binderanteil erlaubte die Optimierung der Aktivität und der damit einhergehenden Verkürzung der Reaktorverweilzeit.

Mit der Kenntnis des katalytischen Prozesses lassen sich die durch hohe Anfangsaktivitäten erzeugten Temperaturspitzen, dessen Abführung problematisch sind, verhindern.

Auf diesen Ansatz aufbauend, ließen sich Katalysatorstruktur-Aktivitätsbeziehungen ableiten, die das Maßschneidern des Prozesses ermöglichen.

4.3 Hochporöse partikuläre Kieselgele als Träger

4.3.0 Zielsetzung

In Anlehnung an den von der Firma Grace kommerziell erhältlichen Träger Sylopol 948 (Referenzträger) sollte mittels den in diesem Kapitel vorgestellten hochporösen Kieselgele der Einfluß der Porenstrukturparameter, Teilchengröße und Morphologie auf die katalytische Aktivität in der heterogenen Polymerisationskatalyse von Ethylen untersucht werden. Dabei wurde ein systematischer Ansatz zur Herstellung von Trägern mit abgestufter Porosität (spezifisches Porenvolumen und mittlerer Porendurchmesser) bei konstanter spezifischer Oberfläche gewählt.

4.3.1 Synthese und Charakterisierung der Träger

Zur Synthese poröser sphärischer Kieselgelpartikel wurde auf das 1973 von Schick-Kalb *et al.* [100,101] entwickelte Polyethoxysiloxan-Verfahren zurückgegriffen. Hierbei wird durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraethoxysilan in saurer Lösung ein Polyethoxysiloxan gebildet (**1** in Abbildung 4-38), das anschließend in einer weiteren Reaktion in heterogener Phase mit Ammoniak als Katalysator und unter starkem Rühren in sphärische Kieselsäurehydrogelteilchen überführt wird (**2**, Abbildung 4-38).

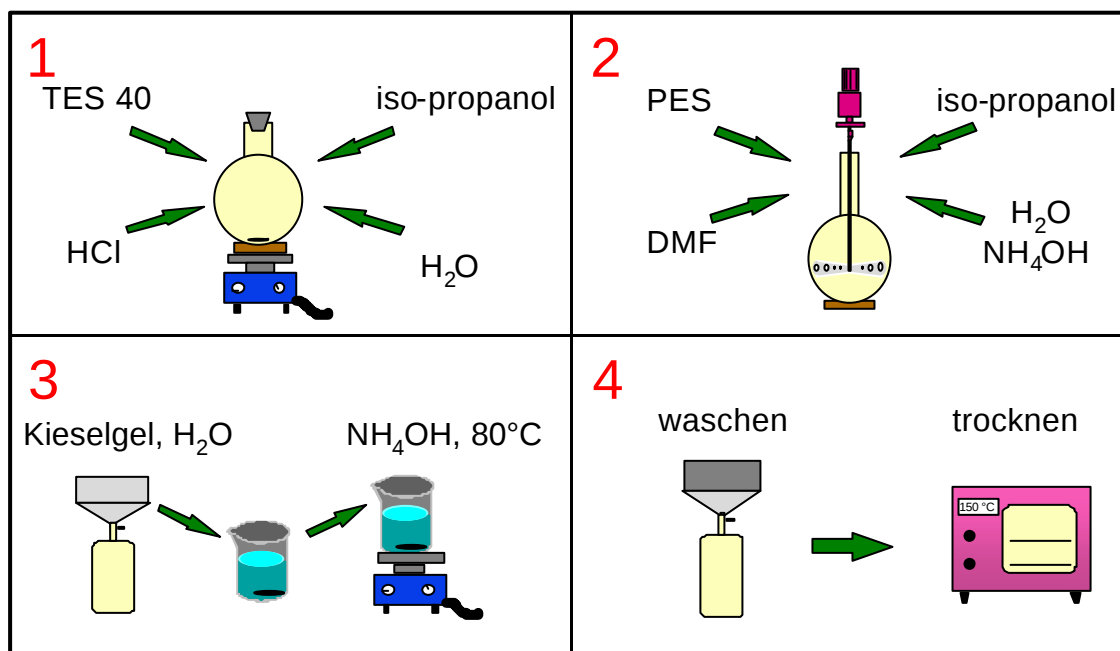


Abbildung 4-38: Schema des Polyethoxysiloxan-Verfahrens.

Es handelt es sich beim Polyethoxysiloxan-Verfahren um eine katalysierte Reaktion, die zusätzlich neben den katalytischen Bedingungen auch noch von technischen Parametern beeinflusst wird, wie z.B. der Geometrie des Rührers, der Kolbengröße und der Rührgeschwindigkeit. Die Einflüsse der wichtigsten Reaktionsparameter auf die Partikelgröße, Porenstrukturparameter und Morphologie sind bereits an anderer Stelle ausreichend diskutiert [102,103,104,105].

Durch eine Modifizierung des Polyethoxysiloxan-Verfahrens wurde eine abgestufte Porosität der Träger erzielt. Dies ist mit Hilfe eines Porogens möglich, wie z.B. Cyclohexan, das während der Umsetzung des PES in heterogener Phase dem Reaktionsgemisch zugegeben wird. Dabei löst sich das Cyclohexan zunächst in der aus PES/DMF bestehenden organischen Phase. Durch starkes Rühren wird eine Emulsion erzeugt, wobei das Cyclohexan in den PES-Tropfen gelöst ist. Die über Sol-Gel-Prozesse ablaufende Kondensation des PES schließt das Cyclohexan in das Porengerüst ein. Durch die Calcinierung des Kieselgels bei 550 °C wird das Poren aus den sphärischen Partikeln entfernt.

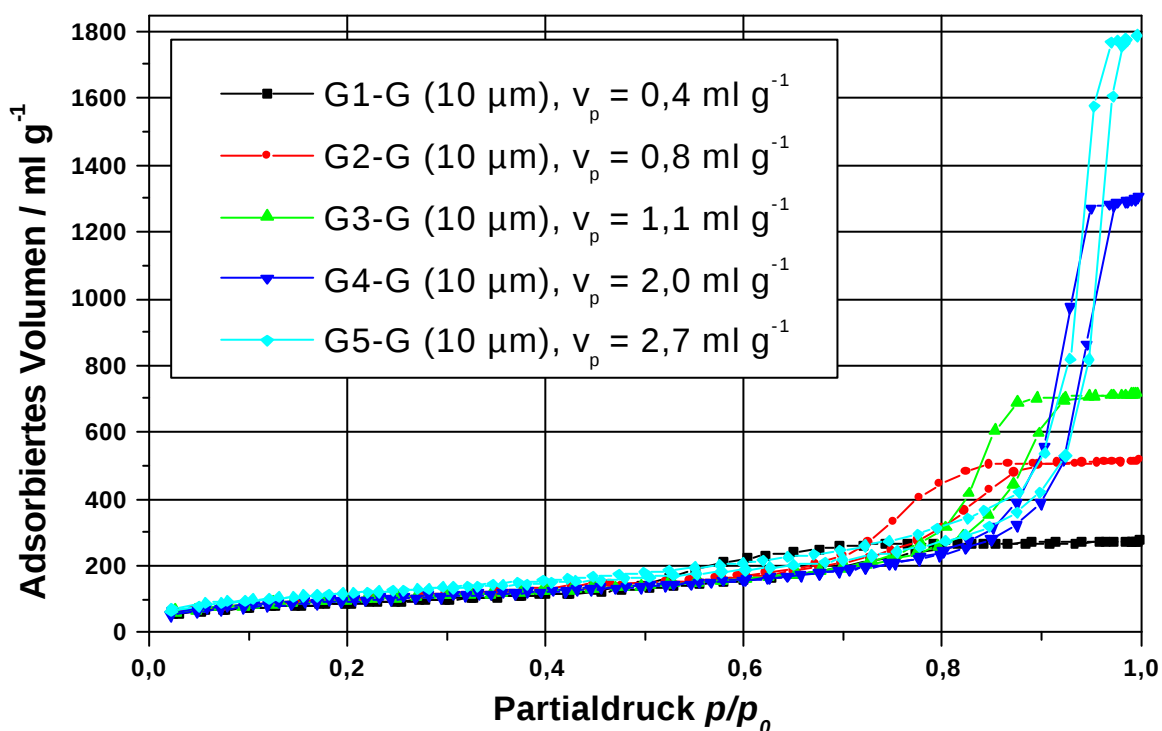


Abbildung 4-39: Stickstoffisothermen bei 77 K der 10 µm gesichteten hochporösen Kieselgel-Träger G1-G bis G5-G.

Um den Einfluß der Partikelgröße auf die Polymerisationsaktivität zu bestimmen wurden die hergestellten Materialien klassiert und eine enge Korngrößenverteilung mit 10 µm bzw. 20 µm mittlerem Partikeldurchmesser erhalten. Sowohl die Stickstoffisotherme (Abbildung 4-39) als auch Tabelle 4-10 zeigen die proportionale Abhängigkeit der Porosität von der zugesetzten Porogenmenge. Die Träger G5-G und G6-G unterscheiden sich durch eine herabgesetzte Rührgeschwindigkeit, die zu größeren Teilchen führt, weswegen der Träger G6-G einen d_{p50} -Wert von 20 µm besitzt.

Material	Porogen / PES- Verhältnis (V / V)	Spezifische Oberfläche a_s (BET) / m ² g ⁻¹	Partikel- porosität / %	Spezifisches Porenvolumen v_p (G) / ml g ⁻¹	Mittlerer Porendurchmesser	
					p_d (BJH) / nm	p_d (W) / nm
G1-G	0	316,1	48,0	0,42	4,4	5,3
G2-G	0,3	359,3	63,5	0,79	8,1	8,8
G3-G	0,5	362,5	70,8	1,10	13,3	12,1
G4-G	0,8	365,4	81,4	1,99	25,0	21,8
G5-G	1,1	428,5	85,8	2,74	35,8	25,6
G6-G	1,1	353,6	84,2	2,43	35,0	27,5

Tabelle 4-10: Porenstrukturdaten der gesichteten Träger G1-G bis G6-G.

Erstaunlicherweise ist der Wert der spezifischen Oberfläche nahezu konstant bei abgestuften Partikelporositäten von 48 % bis 86 %, berechnet nach Gleichung 4–2.

$$P = \left(\frac{v_p}{v_p + \left(\frac{1}{\tilde{n}_{app(He)}} \right)} \right) \cdot 100 \quad 4-2$$

Durch den Vergleich der nach der BJH- und Wheeler-Methode berechneten mittleren Porendurchmesser wird ersichtlich, daß die Porengeometrie bei den großen Mesoporen der G5-G- und G6-G-Träger leicht von der Zylinderform abweicht, die bei der Wheelerschen Berechnung angenommen wird.

Die Abbildung 4-40 visualisiert die sphärische Morphologie der Träger und die erfolgreiche Entfernung von Feinanteil durch den Sichtvorgang.

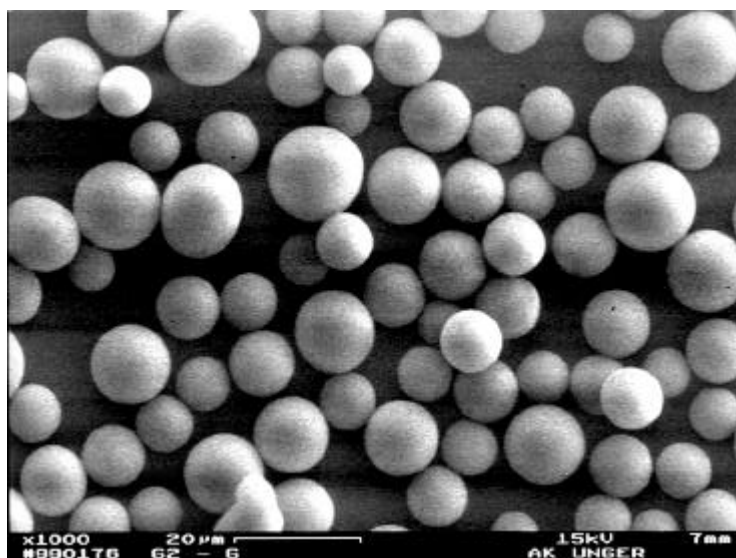


Abbildung 4-40: REM-Bild des sphärischen hochporösen Kieselgelträgers G2-G nach der Sichtung.

Die Silanolgruppenkonzentrationen der hochporösen Kieselgelträger, die mittels NMR- und TG-Methode gemessen wurden (siehe Kapitel 6.3.7 und 6.3.8), sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst. Der bis 150 °C gemessene Massenverlust (TG) wurde dem Wassergehalt der untersuchten Probe zugeordnet. Die Werte schwanken zwischen 2 und 3,6 Gew.-%. Der Vergleich der Silanolgruppenkonzentrationen zeigt, bis auf einen Ausreißer (G5-G), eine gute Korrelation zwischen den beiden verwendeten Bestimmungsmethoden. Die Silanolgruppenkonzentrationen liegen zwischen 1 und 2 mmol g⁻¹ und stellen typische Werte für calcinierte poröse Kieselgele dar.

Probe	Wassergehalt (TG) / Gew.-%	Silanolgruppenkonzentration a_{OH} (NMR)		Silanolgruppen- konzentration a_{OH} (TG) / mmol g ⁻¹
		/ $\mu\text{mol m}^{-2}$	/ mmol g ⁻¹	
G1-G	3,2	4,86	1,54	1,45
G2-G	2,5	2,85	1,02	1,43
G3-G	3,6	4,40	1,60	1,40
G4-G	2,3	4,33	1,58	1,17
G5-G	2,2	4,10	1,76	0,84
G6-G	1,9	5,19	1,84	1,23

Tabelle 4-11: Oberflächenchemische Daten (Silanolgruppenkonzentrationen, Wassergehalt) der gesichteten hochporösen Kieselgel-Träger G1-G bis G6-G.

4.3.2 Trägerfixierte Polymerisation von Ethylen mit hochporösen Kieselgelen

4.3.2.0 Zielsetzung

In diesem Kapitel werden die vorgestellten hochporösen Kieselgele als Träger in der heterogenen Polymerisation von Ethylen eingesetzt. Es soll der Einfluß der abgestuften Porosität dieser Materialien untersucht sowie der direkte Vergleich mit dem Referenzträger Sylopol 948 durchgeführt werden. Zudem werden grundlegende Beziehungen zwischen Polymerisationsaktivitäten und verschiedenen Parametern wie das Cokatalysator zu Katalysator-Verhältnis und der Oberflächenchemie erörtert und diskutiert.

4.3.2.1 Optimierung des Cokatalysator/Katalysator-Verhältnisses

Einer der größten Vorteile der Heterogenisierung von Olefinpolymerisationen ist die Möglichkeit zur Reduzierung der Cokatalysatormenge. Da es sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten Methylaluminoxan um eine chemisch aggressive und teure Substanz handelt, erscheint die Verminderung der MAO-Konzentration sowohl ökologisch als auch ökonomisch sinnvoll.

Um das MAO/Katalysator-Verhältnis zu optimieren gibt es zwei verschiedene Vorgehensweisen:

1. **Variation der MAO-Konzentration bei konstanter Katalysatorkonzentration,**
2. Variation der Katalysatorkonzentration bei konstanter MAO-Konzentration.

Da vorrangig der Einfluß des Cokatalysators auf die Aktivität erfaßt werden sollte, wurde die erste Methode zur Optimierung gewählt.

Abbildung 4-41 zeigt, daß bei einem MAO/Katalysator Verhältnis von 1000 die höchste Polymerisationsaktivität unter sonst konstanten Bedingungen erzielt wurde. Eine weitere Erhöhung der MAO-Konzentration bewirkt eine signifikante Reduzierung der Aktivität, was auf die sterische Abschirmung der Katalysatorzentren zurückgeführt werden kann. Ein weiterer Grund könnte in der Blockierung kleinerer Poren des Katalysatorträgers liegen. In diesem Fall steht nicht die vollständige Oberfläche des Trägers zur Verfügung, so daß die Präkatalysatormoleküle vermehrt auf der äußeren Oberfläche adsorbiert bzw. aktiviert werden und die damit verbundene hohe lokale Katalysatorkonzentration zu Deaktivierungsreaktionen führt.

Die niedrigen Polymerisationsaktivitäten bei geringen Cokatalysatorkonzentrationen sind in der unvollständigen Aktivierung der Katalysatorvorstufen begründet. Für eine homogene Verteilung der Katalysatorzentren und deren effiziente Aktivierung sind, den Ergebnissen nach, mindestens 500 MAO-Moleküle pro Zirkoniumatom erforderlich.

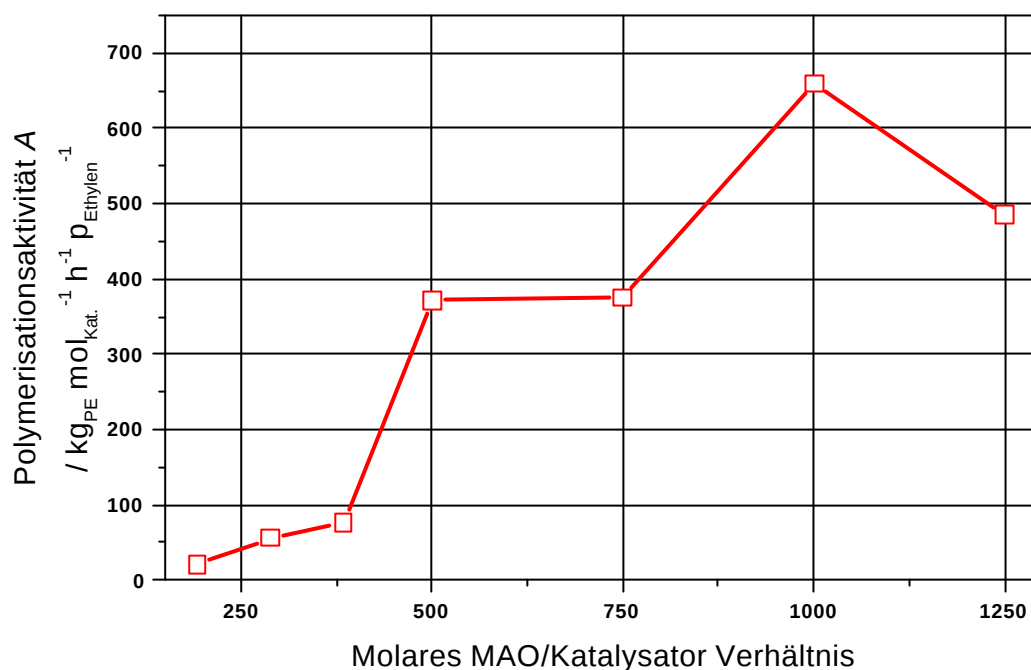


Abbildung 4-41: Einfluß des molaren MAO/Katalysator-Verhältnisses auf die Katalysatoraktivität. Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 4,3 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 85 ml Toluol, 1 h, 27 °C.

Die weiteren Polymerisationsuntersuchungen wurden mit einem MAO/Katalysator-Verhältnis von 1000 durchgeführt, um feine Unterschiede und Einflüsse verschiedener Parameter (Porenstruktur, Morphologie) auf den Polymerisationsprozess zu erfassen.

4.3.2.2 Einfluß der Oberflächenchemie der Kieselgele auf die Polymerisationsaktivität

Da die Materialsynthese über einen Calcinierungsschritt (550 °C) ablief und eine Trocknung der Materialien vor dem Einsatz in der Polymerisationskatalyse durchgeführt wurde, war es erforderlich, die Zusammenhänge zwischen der Cokatalysatorbelegung, dem Wassergehalt, der Silanolgruppenkonzentration und der Polymerisationsaktivität zu untersuchen.

Die Wasseradsorption eines Trägers ist proportional zu seiner Oberflächenhydrophilie, d.h. je hydrophiler ein Material, desto mehr Wassermoleküle kann es adsorbieren. Ein Maß hierfür ist der Wassergehalt, der direkt nach K. Fischer [106,107] oder über thermogravimetrische Messungen (Massenverlust bis 150 °C) bestimmt werden kann. Zudem kann die Erfassung der Konzentration der Oberflächensilanolgruppen, die die Adsorptionszentren darstellen, als weiteres Kriterium mit einbezogen werden.

In Abbildung 4-42 ist die Silanolgruppenkonzentration in Abhängigkeit der Calcinierungstemperatur für das Referenzmaterial Sylopol 948 dargestellt. Die Werte sinken mit steigender Temperatur von 4,7 mmol g⁻¹ für natives Kieselgel auf etwa 0,5 mmol g⁻¹ für den bei 800 °C behandelten Träger ab. Dies ist auf die Reduzierung der Oberflächensilanolgruppen durch Kondensationsreaktionen zu Siloxanbindungen zurückführbar. Der Einfluß der Calcinierungstemperatur auf den Wassergehalt ist wesentlich stärker als die Abnahme der Silanolgruppendichte es vermuten läßt, da ein starker Abfall von 4,3 auf 1 Gew.-% bei einer Vorbehandlung mit T = 200 °C zu verzeichnen ist. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer marginalen Herabsetzung des prozentualen Wassergehalts.

Die Cokatalysatorbelegung, die proportional zur Polymerisationsaktivität ist, wird von beiden Faktoren beeinflusst. Die höchste Belegung wird im Zusammenspiel zwischen hoher Silanolgruppendichte und hohem Wassergehalt erreicht, wobei bis zu einer Ausheiztemperatur von 200 °C der Wassergehalt und ab diesem Wert die Silanolgruppendichte der dominierende Faktor für eine hohe MAO-Belegung ist.

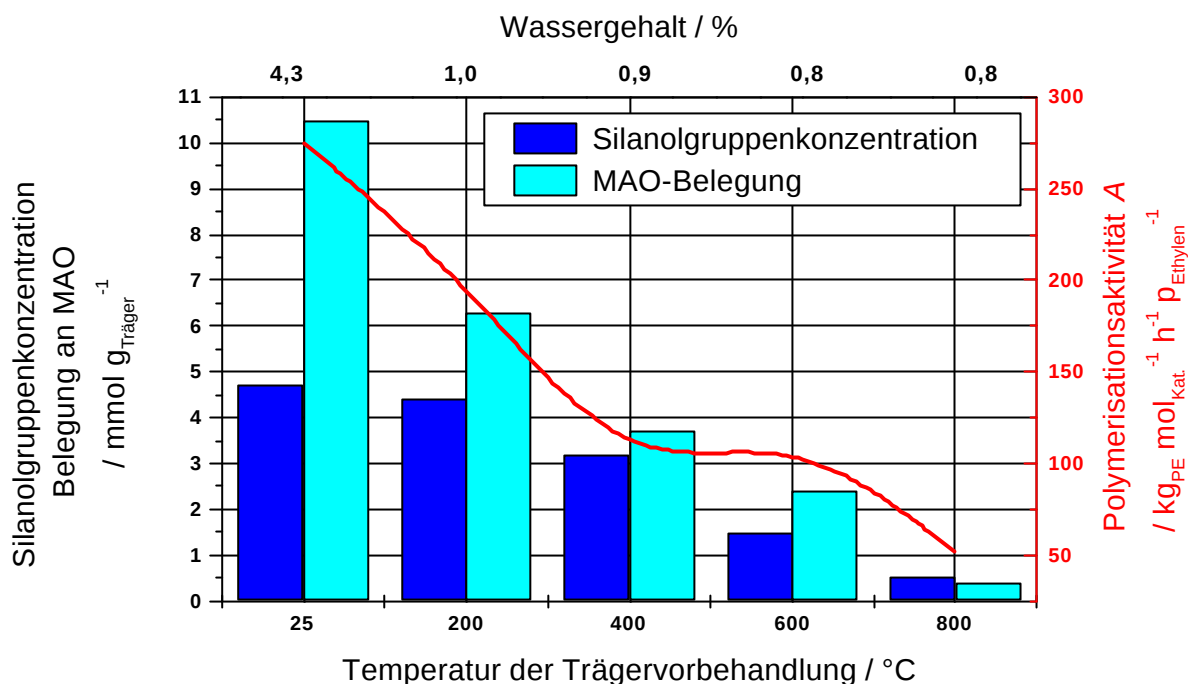


Abbildung 4-42: Zusammenhang zwischen Calcinierungstemperatur, Wassergehalt, Silanolgruppendichte, Cokatalysatorbelegung und Polymerisationsaktivität für Sylopol 948 als Träger. Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 4,3 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 85 ml Toluol, 1 h, 27 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.2.3 Polymerisationsergebnisse

Die sphärischen Kieselgele (G1-G bis G6-G) mit abgestufter Porosität wurden als Träger in der heterogenen Polymerisation von Ethylen eingesetzt und mit dem Referenzträger Sylopol 948 verglichen. Der Einsatz der Träger erfolgte jeweils ohne und mit thermischer Vorbehandlung bei 130 °C im Ofen für 6 h. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-43 vorgestellt.

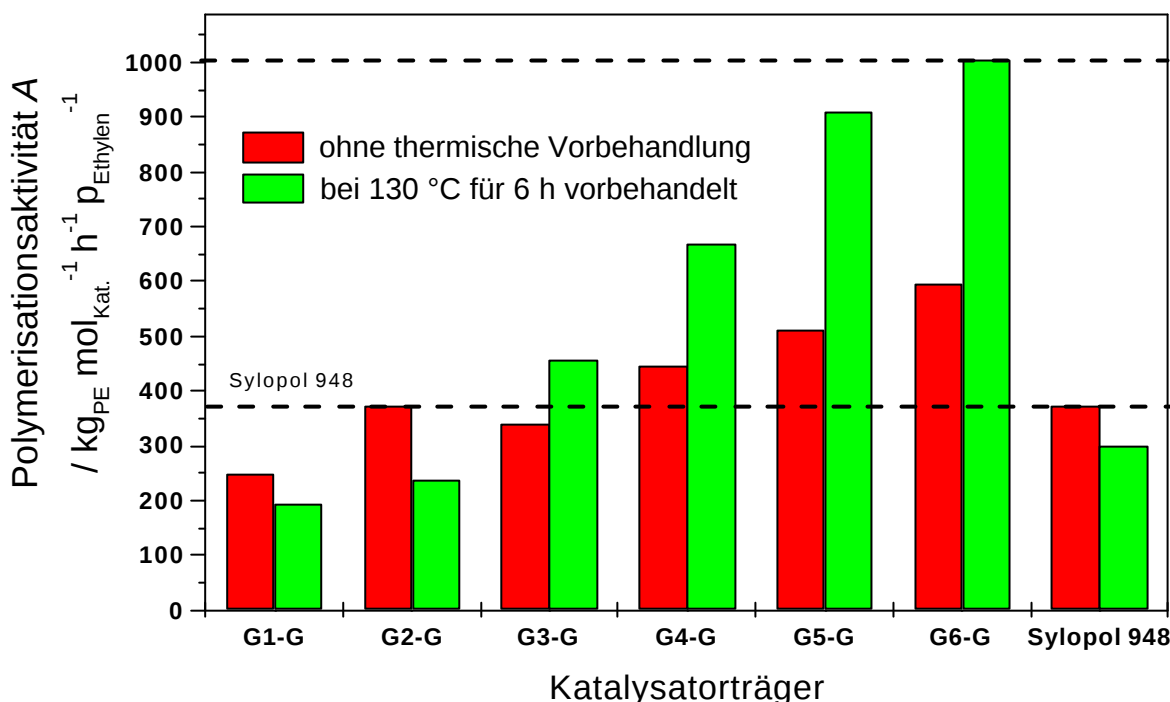


Abbildung 4-43: Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der hochporösen Kieselgelträger mit der Referenz (Sylopol 948). Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 4,3 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 85 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur.

Die Polymerisationsaktivität und Trägerporosität verhalten sich proportional zueinander. Aus einer anderen Darstellung (Abbildung 4-44) folgt, daß innerhalb der GX-G-Reihe dieser Zusammenhang nahezu linear ist, wenn keine Trägervorbehandlung durchgeführt wird. Die Aktivität steigt mit ansteigendem spezifischen Porenvolumen bzw. Partikelporosität und mittlerem Porendurchmesser des Trägerkorns.

Ein wesentlich größerer Einfluß auf die Aktivität wird bei ausgeheizten Trägern beobachtet. Durch die Vorbehandlung geht die lineare Abhängigkeit in einen exponentiellen Verlauf über. Diese beiden Kurven kreuzen sich bei einer Trägerporosität von ca. 67 %, was bedeutet, daß unterhalb dieses Wertes andere Katalysatorstruktur-Aktivitätsbeziehungen gelten als oberhalb dessen.

Da bei der thermischen Behandlung unterhalb 150 °C nur physisorbiertes Wasser von der Oberfläche entfernt wird [108], muß das beobachtete Phänomen mit dem Wassergehalt korrelieren.

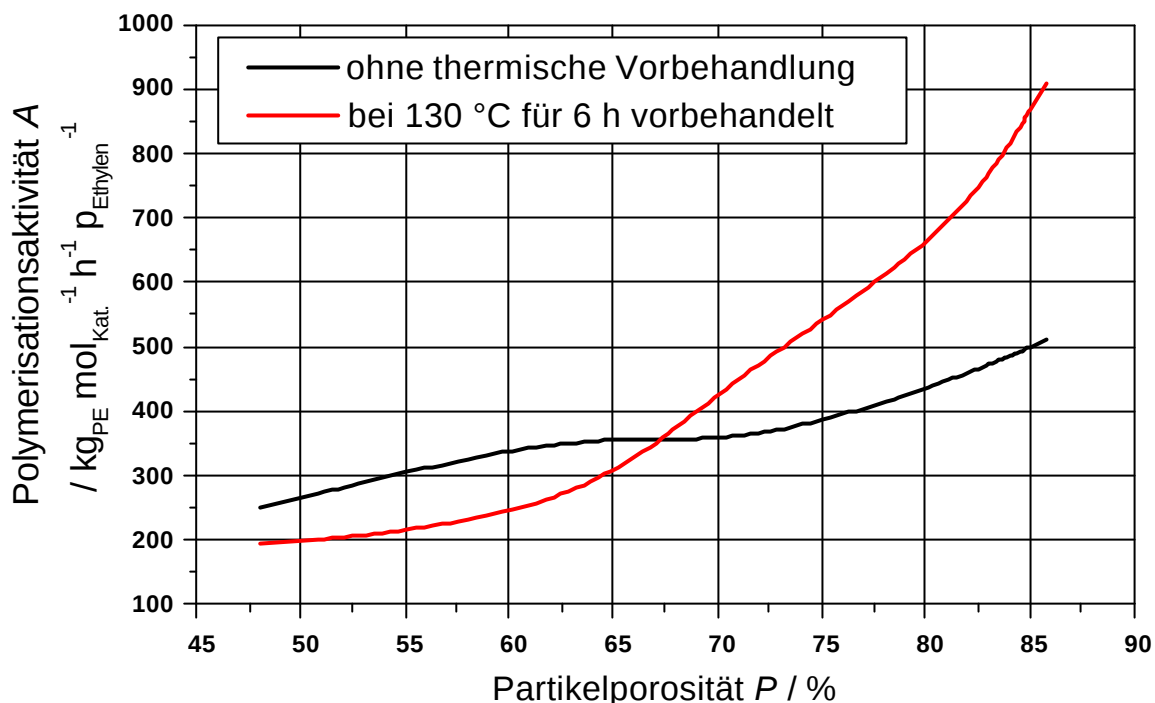


Abbildung 4-44: Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von der Partikelporosität der hochporösen Träger und der Trägervorbehandlung. Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 4,3 mmol MAO, 4,3 μ mol Cp_2ZrCl_2 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 85 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur.

Die ausgeheizten Proben sind in ihrem Wassergehalt reduziert, was zu einer erniedrigten MAO-Belegung bzw. Polymerisationsaktivität führt. Zudem sind die niederporösen Materialien mechanisch so stabil, daß die Fragmentierung erschwert oder komplett verhindert wird. Im Falle hochporöser Träger ($P \geq 67\%$) sind die katalytischen Zentren aufgrund eines hohen Massentransfers sehr gut erreichbar. Zudem nimmt die Leichtigkeit der Fragmentierung zu, was in einer schnellen Fragmentierungskinetik resultiert. Die porenstrukturell bedingt hohe Polymerisationskinetik hochporöser Träger kompensiert die Defizite in der Oberflächenchemie.

Die Silanolgruppenbestimmungen zeigen für die untersuchten Materialien keine signifikanten Unterschiede, während der Wassergehalt mit steigender Porosität sinkt. Wird dieses Wasser entfernt, kommt es zu höheren Aktivitäten. Das bedeutet, daß das physisorbierte Wasser sich störend auf den Polymerisationsmechanismus auswirkt. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann im Augenblick nicht geliefert werden. Es wird angenommen, daß ab einer gewissen Porosität der Fragmentierungsprozess eine extrem dominierende Rolle spielt.

4.3.2.4 Einfluß der Partikelgröße auf die Polymerisationsaktivität

Die Synthese der Trägerpartikel läßt die Steuerung der Partikelgröße über die Variation der Viskosität und Rührgeschwindigkeit zu. Die Träger G5-G und G6-G besitzen gleiche Porenstrukturparameter bei verschiedenen mittleren Partikeldurchmessern, die durch das Sichten der Materialien eingestellt wurden. Es stellte sich heraus, daß der 10 µm-Träger (G5-G) niedrigere Polymerisationsaktivitäten liefert als der 20 µm-Träger (G6-G). Zur Erklärung wurden die Temperatur-Zeit-Kurven in Abbildung 4-45 zu Hilfe genommen.

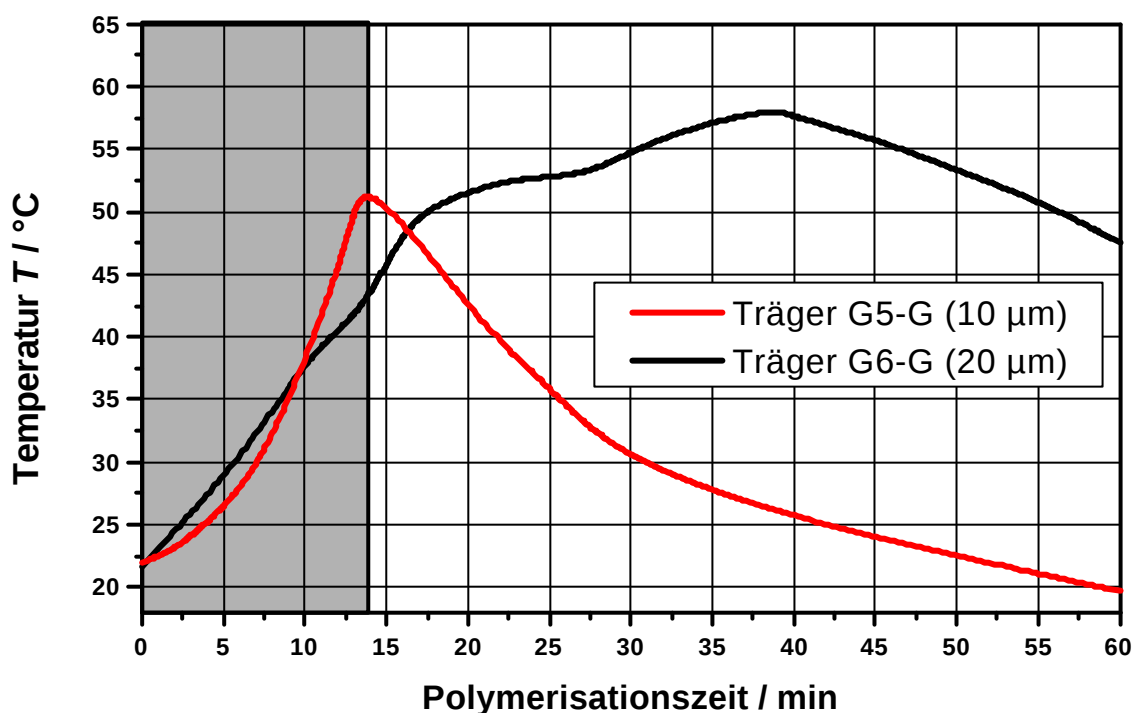


Abbildung 4-45: Temperatur-Zeit-Kurven der gesichteten 10 µm (G5-G) bzw. 20 µm (G6-G) Träger. Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 4,3 mmol MAO, 4,3 µmol Cp_2ZrCl_2 , 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 85 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur.

Trotz ähnlicher Steigungen zu Beginn der Polymerisationsreaktion (grauer Bereich), unterscheiden sich die Profile im weiteren Verlauf erheblich. Während der 10 µm-Träger schon nach ca. 15 min sein Temperaturmaximum erreicht, tritt dieser Punkt bei 20 µm-Partikel erst nach ca. 40 min ein. Wie schon bei den Monosphere-Modellträgern untersucht, handelt es sich bei diesen Temperatur-Zeit-Maxima um den Zeitpunkt, bei dem alle Katalysatorzentren zugänglich sind und die Partikelfragmentierung abgeschlossen ist. Bei kleineren Partikeldimensionen tritt die Partikelexpansion bei konstanter Porosität sehr viel früher ein, als dies für größere Partikel der Fall ist. Erstaunlich ist, daß bei den untersuchten hochporösen Trägern keine Induktionsperiode beobachtbar ist. Diese Beobachtung untermauert die Konkurrenz zwischen der Hüllenbildung und der Fragmentierung, die bei hochporösen Trägern stark ausgeprägt ist.

4.3.2.5 Extrem hochporöse Kieselgelträger

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, führt eine Erhöhung der Partikelträgerporosität zu extremen Aktivitätssteigerungen. Der Einfluß der Partikelgröße und –verteilung auf die Aktivität wurde durch das Sichten minimiert. Das Teilchenklassieren besitzt den Nachteil, daß Partikel mit höheren Porositäten der mechanischen Beanspruchung durch den Sichtvorgang nicht standhalten, wie dies für den Träger G7-G in Abbildung 4-46 zu sehen ist.

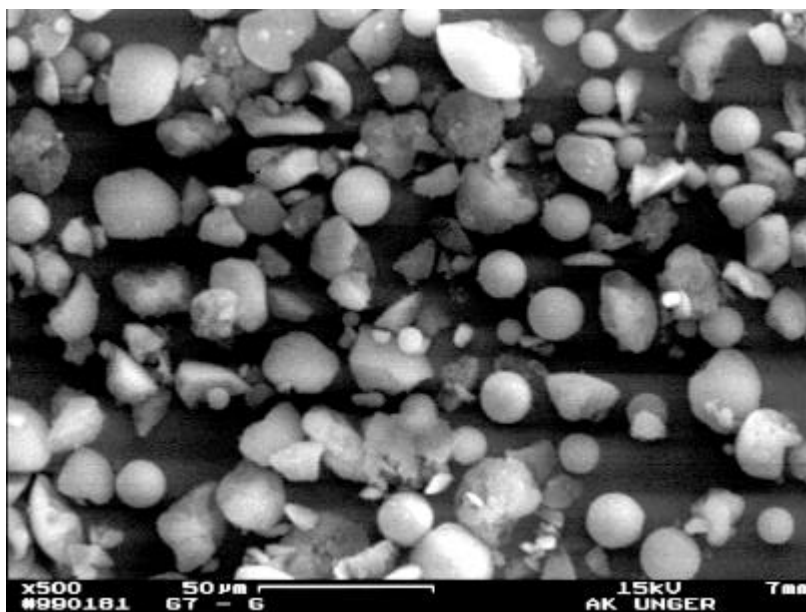


Abbildung 4-46: REM-Bild des Trägers G7-G nach dem Sichtvorgang.

Um den Einfluß von extrem hochporösen Trägern auf die Polymerisationsaktivität zu untersuchen, wurden die Träger G8 bis G13 synthetisiert, die ohne Sichtung in der Polymerisation eingesetzt wurden. Die Porosität konnte über den Einsatz von Isopropanol (statt Ethanol) in der Synthese bis in den Makroporenbereich gesteigert werden. Die Träger G8 bis G13 unterscheiden sich in einer gegenüber den GX-G-Trägern noch feiner abgestuften Reduzierung der Rührgeschwindigkeit, was dazu führt, daß die Partikelgrößenverteilung immer breiter wird ($d_{p90}/d_{p10} = 2,6$ bis 4). Die ermittelten Porenstrukturparameter sind in Tabelle 4-12 aufgeführt und zeigen, wie die spezifischen Oberflächen gegenüber den GX-G-Proben erniedrigt sind, was durch die erhaltenen Porendurchmesser im unteren Makroporenbereich bedingt ist. Der Träger G13 besitzt dabei mit 110 nm die größten Poren, wobei alle Trägerporositäten zwischen 87 und 88 % liegen.

Probe	Rührge- schwindigkeit / rpm	Spezifische Oberfläche a_s (BET) / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen v_p (G) / ml g^{-1}	Mittlerer Poren- durchmesser p_d (BJH) / nm	Partikel- größe d_{p50} (Verteilung d_{p90}/d_{p10})
G8	1500	148,2	1,53	35,6	10,3 (2,3)
G9	1200	240,9	3,41	65,4	9,1 (2,6)
G10	1100	226,7	3,29	62,2	10,3 (2,9)
G11	1000	222,1	3,29	63,2	11,6 (3,1)
G12	900	246,8	3,19	65,0	12,8 (3,6)
G13	1200	216,7	3,18	110,0	13,8 (4,1)

Tabelle 4-12: Porenstrukturparameter der Proben G8 bis G13.

Die Polymerisationsergebnisse in Abbildung 4-47 zeigen, daß sich die Träger G8, G10 und G11 bezüglich ihrer Aktivität ähnlich verhalten. Träger G9 besitzt mit 88,4 % die höchste Porosität bei gleichem Makroporendurchmesser wie G10 bis G12. Mit breiter werdender Partikelgrößenverteilung sinkt die Polymerisationsaktivität bei gleicher Porosität. Die niedrigste Aktivität wird für Träger G13 gefunden. Ein möglicher Grund ist, daß die Träger aufgrund ihrer mechanischen Labilität die Katalysatorvorbehandlung nicht überstehen.

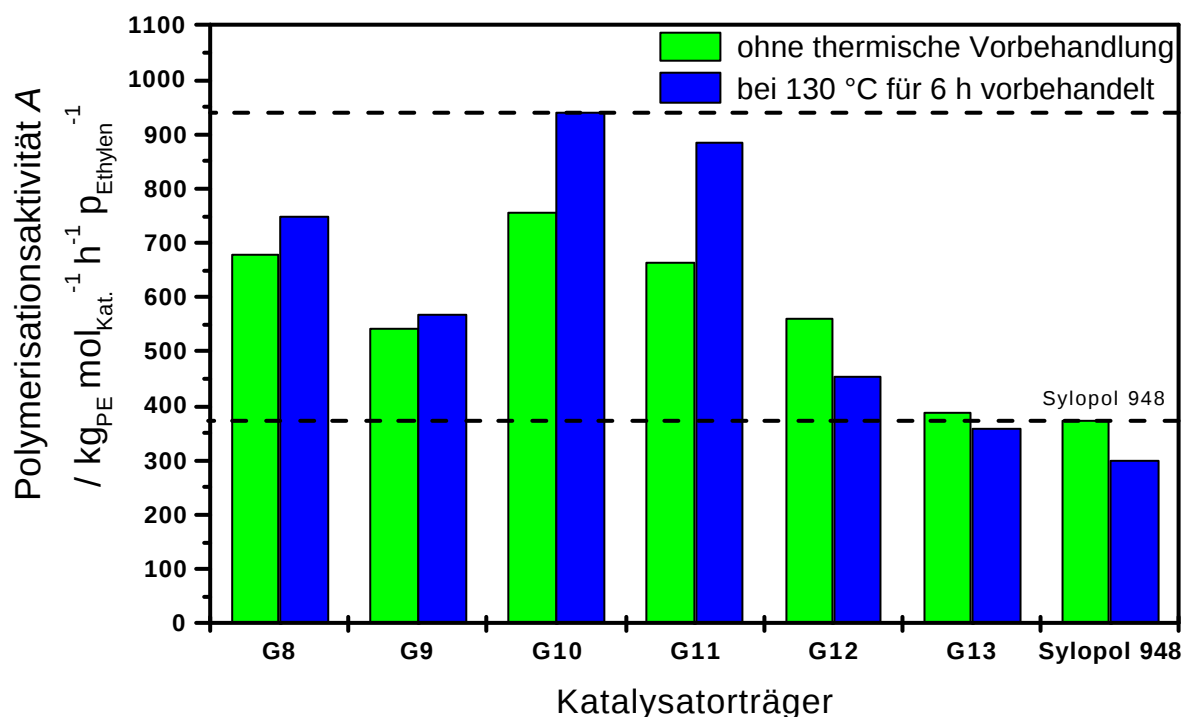


Abbildung 4-47: Polymerisationsergebnisse mit den Trägern G8 bis G13 im Vergleich zu dem Referenzträger Sylopol 948. Polymerisationsbedingungen: 0,5 g Träger, 4,3 mmol MAO, 4,3 μmol Cp_2ZrCl_2 0,4 mmol TIBA, 2,5 bar Ethen, 85 ml Toluol, 1 h, Raumtemperatur.

4.3.2.6 Zusammenfassung

Hochporöse Kieselgele eignen sich sehr gut als Träger in der heterogenen metallocen-katalysierten Polyolefinsynthese. Sie zeigen sehr hohe Aktivitäten, die die Werte des kommerziell erhältlichen Trägers um ein Vielfaches übertreffen.

Bei der Untersuchung des Referenzträgers ließen sich klare Beziehungen zwischen Wassergehalt, Silanolgruppenkonzentration, Cokatalysatorbelegung und resultierender Polymerisationsaktivität aufstellen.

Die hohen Polymerisationsaktivitäten der hochporösen Träger ließen sich mit der Partikelporosität korrelieren. Der Einfluß der Oberflächenchemie und des Wassergehaltes auf die Aktivität zeigte Effekte, die bis jetzt nicht erklärt werden können.

Mit Hilfe der gesichteten Partikel konnte der Einfluß der Teilchengröße auf den Polymerisationsprozess untersucht werden. Dabei wurde herausgefunden, daß größere Partikel eine höhere Aktivität besitzen, wenn die Porenstrukturparameter konstant gehalten werden. Zur Erklärung wurden Temperatur-Zeit-Kurven aufgezeichnet, die Anhaltspunkte über den kinetischen Verlauf der Polymerisation geben. Dabei stellte sich heraus, daß die hochporösen Träger ein exzellentes Fragmentierungsverhalten besitzen, das umgekehrt proportional zur mechanischen Stabilität und proportional zur Trägerporosität ist.

Der resultierende Mechanismus verläuft demnach hauptsächlich über das Auseinanderbrechen der Trägerpartikel, ohne daß eine längere Induktionsperiode aufgrund von Polymerhüllenbildungsprozessen beobachtbar ist.

Wird die Porosität der Träger noch weiter gesteigert, so sind die Träger mechanisch so instabil, daß sie die Katalysatorvorbehandlung nicht überstehen und die Polymerisationsaktivität wieder sinkt. Trotz dieses Vorganges sind alle hier vorgestellten Materialien aktiver als Sylopol 948.

5 HERSTELLUNG HIERARCHISCHER PORENSTRUKTUREN

5.1 Zielsetzung

Die meisten Adsorptionsmaterialien zeigen eine definierte Beziehung zwischen Porosität und Oberfläche. Um die Oberfläche vollständig für einen Prozess in einer Anwendung (Katalyse, Separation) auszunutzen, ist ein hohes Maß an Zugänglichkeit der Poren erforderlich, das proportional zu der Porosität und umgekehrt proportional zu der inneren Oberfläche eines Materials ist. In anderen Worten kann mit herkömmlichen Strategien nur einer der beiden Parameter auf Kosten des anderen optimiert werden. Mikroporöse Feststoffe (Porendurchmesser unter 2 nm) besitzen beispielsweise spezifische Oberflächen von über $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die jedoch nur von kleinen, gasförmigen Molekülen erreicht werden können.

Sollen neue Materialien für die Flüssigphasentrennung entwickelt werden, müssen Verfahren zu Hilfe genommen werden, die es erlauben, den porenstrukturellen Aufbau eines Festkörpers gezielt einzustellen. Die in diesem Kapitel hergestellten Materialien sind Beispiele hierarchischer Porenstrukturen, d.h. es liegt ein bi- oder höhermodales Porensystem vor, wobei es sich um ein verknüpftes Porennetzwerk mit hoher Porenkonnektivität handelt.

5.2 Einleitung

Die technische Realisierung bei Einsatz partikulärer Adsorbentien wird durch sphärisch geformte Teilchen erheblich verbessert. Zum Beispiel können sehr viel homogenere Packungen im Falle einer Trennsäule in der Chromatographie erreicht werden. Wie durch mathematische Modellierung gezeigt [109], eignen sich für die Optimierung von Beladung (proportional zur Adsorbensoberfläche) und Massentransfer (Zugänglichkeit, Molekültransport zu aktiven Oberflächen) fraktale Gebilde, wie sie in der Natur zu finden sind. Diese Zusammenhänge sind in dem Vergleich der Fotos eines Farnzweiges und einer berechneten Fraktalstruktur (Abbildung 5-1) verdeutlicht.



Abbildung 5-1: Vergleich der Struktur eines Farnzweiges und eines berechneten Fraktals.

Das in diesen Bildern verdeutlichte Prinzip der Hierarchie, das eine hohe Verbundenheit von Kanälen (wie z.B. in der Lunge) und Strukturen (Gewebe) gewährleistet, wird in der Natur über Selbstorganisationsmechanismen verwirklicht. Um diese vorteilhaften Eigenschaften auf synthetische Materialien zu übertragen, werden neue Verfahren wie z.B. das supramolekulare Templatieren benötigt.

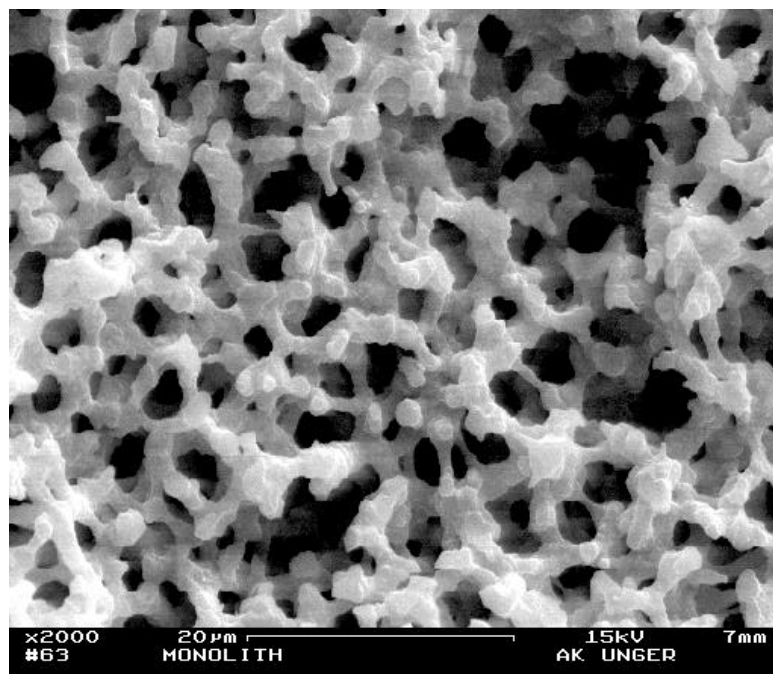


Abbildung 5-2: Bimodale Porenstruktur eines monolithischen Materials.

Nakanishi *et al.* [110,111] konnte Mitte der 90iger Jahre zeigen, daß mit Hilfe eines definierten Sol-Gel Prozesses und in Anwesenheit eines hydrophilen Polymers bimodale monolithische Keramiken gebildet werden, so wie sie in Abbildung 5-2 dargestellt sind.

Sichtbar sind die von 1 bis 10 μm einstellbaren Makroporen, die als Transportporen dienen und für den schnellen Molekültransport an die Mesoporenöffnungen verantwortlich sind. Das Kieselgelskelett ist mit Mesoporen durchzogen und sorgt für eine hohe Oberflächenkapazität.

Dieses mittlerweile als Trennsäule mit dem Namen ChromolithTM von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, vermarktete Produkt [112] besitzt sowohl optimale hydrodynamische Merkmale (geringer Säulenrückdruck) als auch ausgezeichnete thermodynamische und kinetische Eigenschaften, die die Erschließung neuer Anwendungen erlaubt [113].

Die in der Literatur üblichen Vorgehensweisen zur Herstellung hierarchischer, geordneter Porenstrukturen in anorganischen Materialien beruhen z.B. auf supra-molekularen Aggregaten [114], dem Einsatz von Makromolekülen [115], der Tropfenbildung in Mikroemulsionen [116,117], der Verwendung kolloidaler Partikel [118,119] und eine Kombination dieser Verfahren [120].

Das letztere Konzept wird in diesem Kapitel aufgegriffen, wobei zunächst eine Übersicht über die Synthese kolloidaler poröser Systeme gegeben wird.

5.2.1 Materialien der M41S-Klasse

Um einerseits die Palette der katalytischen Formselektivität synthetischer Zeolithe zu erweitern und andererseits die Restriktionen dieser mikroporösen Alumosilikate zu umgehen, wurde eine Vielzahl von Systemen untersucht [121]. Diese Bemühungen gipfelten 1992 in der Entdeckung der Alumosilikate der M41S-Klasse [122,123] durch Mitarbeiter der Mobil Oil Company. Im Gegensatz zu dem üblichen "Molecular Templating"-Mechanismus, der zu den mikroporösen, kristallinen Zeolithen führt, werden die MCM-Materialien (**M**obil **C**omposition of **M**atter) über einen "Supramolecular Templating"-Mechanismus hergestellt. Hierbei steuern die Templatmoleküle (Cetylammoniumbromid, CTAB) über Selbstorganisation in der Synthesemischung die flüssigkristalline Kompositstruktur der Materialien (siehe Abbildung 5-3).

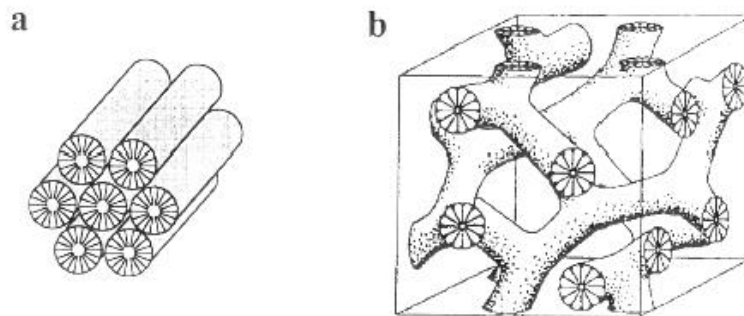


Abbildung 5-3: Flüssigkristalline Kompositstrukturen von MCM-41 (a), MCM-48 (b).

Die Calcinierung dieser Komposite führt zu porösen Feststoffen mit den in Tabelle 5-1 aufgelisteten Eigenschaften. Mittlerweile ist der Bildungsmechanismus [124] sowie der Einfluß weiterer Parameter der Synthesemischung auf die Porenstruktur intensiv untersucht worden [125,126], wobei das Hauptaugenmerk auf die Vergrößerung der Porendurchmesser gerichtet wurde. Die Erzeugung von Mesoporen mit Porendurchmessern im Bereich $3 < p_d < 50$ nm kann durch die Variation des Templates [127,128] und der Temperatur [129], durch die Zugabe von Mesitylen und einer hydrothermalen Nachbehandlung bewerkstelligt werden [130,131].

Material	Symmetrie	Raumgruppe	Porenstruktur	Spezifische Oberfläche
MCM-41	hexagonal	P6m	2D, hexagonale Porenform, unidirektional	600 - 1300 m ² g ⁻¹
MCM-48	kubisch	la3d	3D, zwei miteinander verbundene Systeme	400 - 1600 m ² g ⁻¹

Tabelle 5-1: Klassifizierung der bekanntesten Mitglieder der M41S-Familie.

Wie die Werte für die spezifischen Oberflächen suggerieren, stellen die MCM-Materialien potentielle Adsorbentien für chromatographische Anwendungen dar [132]. Neben der Optimierung der porenstrukturellen Parameter wurde über einen kombinierten Stöber-Templat-Prozess sowohl MCM-41 [133] als auch MCM-48 [134] als sphärische Partikel im Nano- bis Mikrometermaßstab von unserer Arbeitsgruppe synthetisiert.

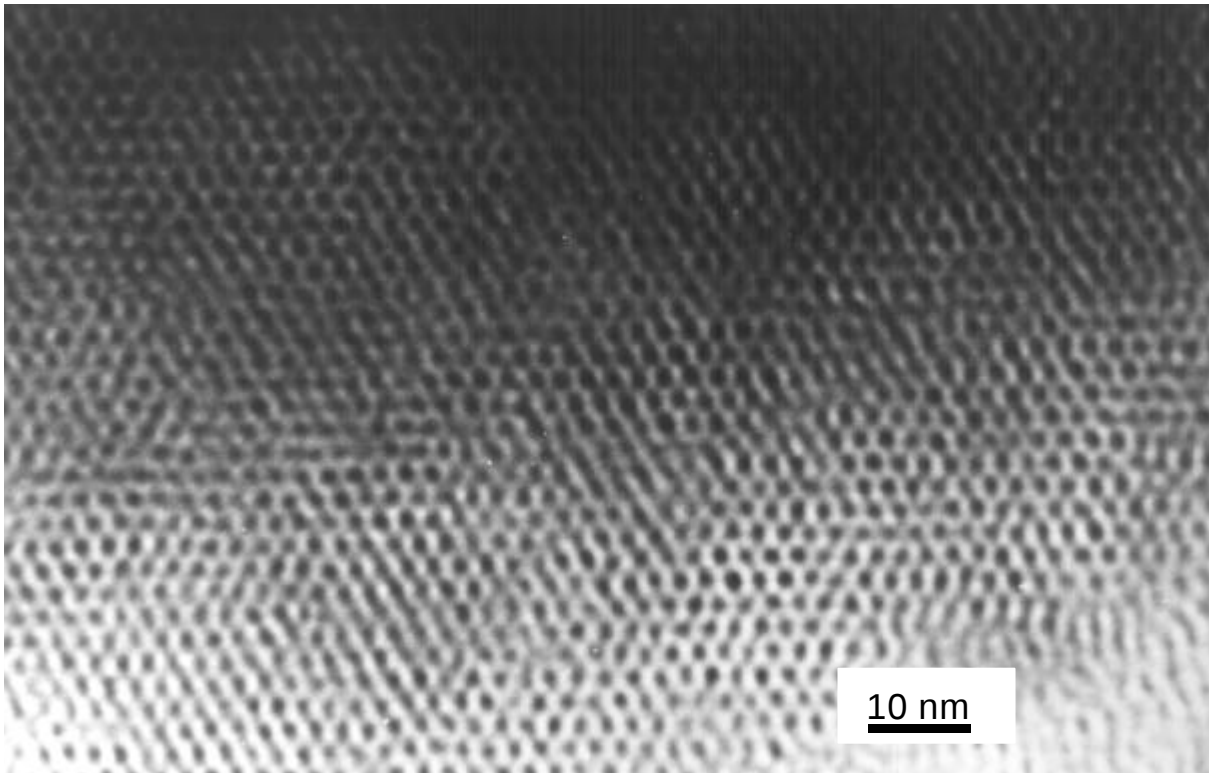


Abbildung 5-4: TEM-Aufnahme zur Visualisierung der hexagonalen Poren in MCM-41.

5.2.2 MCMoidale nach M. Grün *et al.*

Aufgrund der Tatsache, daß die hydrothermale Stabilität der MCM-Materialien sehr gering ist [135] und die Porenstruktur in Anwesenheit von Wasser in Folge der dünnen amorphen Porenwände kollabiert, wurde die Stöber-Synthese statt mit kationischen Mizellenbildenden Templaten mit nichtionischen hydrophoben Aminen kombiniert. Dies führte zur Bildung von mechanisch und hydrothermal stabilen Partikeln mit steuerbarer Morphologie und Partikelgröße [136,137].

Die nicht sphärischen Analoga wurden ausführlich von Pinnavaia *et al.* [138,139] untersucht und, im Gegensatz zum Begriff MCMoidal (MCM-ähnlich), als Mitglieder der HMS-Familie (**H**exagonal-**M**esoporous **S**ilica) klassifiziert.

Materialien des MCMoidal-Typs besitzen keine geordnete Porenstruktur. Die Poren werden vielmehr durch interpartikuläre Hohlräume gebildet. Es handelt sich um ein Material, das sich sowohl chemisch (Silanolgruppenkonzentration, hydrothermale Stabilität) als auch porenstrukturell zwischen hochgeordneten MCM-Materialien und amorphen Xerogelen befindet, so wie es in Tabelle 5-2 angegeben ist.

Material	α_{OH} nach Calcinierung / $\mu\text{mol m}^{-2}$	α_{OH} nach Re- hydroxylierung / $\mu\text{mol m}^{-2}$	Kristallinität	a_s (BET) / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	v_p (G) / ml g^{-1}	p_d (BJH) / nm
MFI	Bulkneste	-	Nah- und Fernordnung	500	0,2	0,8
MCM-41	2-4	5 (Strukturverlust)	Fernordnung	> 1000	> 1,0	2-8
MCM-48	3	5 (Strukturverlust)	Fernordnung	> 1000	> 1,0	2-4,5
MCMoidal	5-6	5-6 (Strukturerhalt)	Geringe Fernordnung	300-1000	0,2-1,0	2-10
Xerogel	8-9	8-9	amorph	50-1000	0,2-4,0	1-50

Tabelle 5-2: Vergleich der physiko-chemischen Daten von hochgeordneten bis amorphen Kieselgelen.

5.2.3 Levasile™

Neben den relativ teuren MCM-41 und MCMoidalen Materialien sollte in dieser Arbeit das Konzept hochstrukturierter Systeme ebenfalls auf sehr kostengünstige Edukte angewandt werden.

Die Levasile sind Produkte der Firma Bayer AG, Leverkusen, und entstehen durch Aufwuchsprozesse molekular gelöster Kieselsäuren. Dabei hat sich die Firma Bayer AG auf die Herstellung von kolloidalen Dispersionen spezialisiert. Die Levasil-Produkte bestehen aus untereinander unvernetzten sphärischen SiO_2 -Partikeln, die Durchmesser von 15 bis 200 nm besitzen und eine hohe Stabilität gegenüber Gelierung aufweisen.

Die röntgenamorphen Teilchen werden mittels geeigneter Elektrolyte (Natrium- oder Ammoniumionen), die eine negative Ladung auf der Oberfläche erzeugen und eine interpartikuläre Abstoßung bewirken, in Lösung gehalten. Die Sole sind in Konzentrationen von bis zu 50 Gew.-% erhältlich, wobei die Partikeldimensionen nur indirekt über die spezifische Oberfläche des festen unlöslichen Siliciumdioxids angegeben werden (z.B. Levasil 100 mit ca. $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Bei den Levasilen handelt es sich um polydisperse Nanopartikel. Die Abweichung des Partikeldurchmessers d_p vom Mittelwert d_{p50} kann bis zu 20 % betragen.

5.3 Darstellung hochstrukturierter Materialien

5.3.1 Zielsetzung

Das Konzept zum Aufbau hochgeordneter Materialien mit hierarchischen Porenstrukturen ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Im ersten Schritt werden Nanoteilchen mit $d_p < 1 \mu\text{m}$ als Primärpartikel hergestellt. Dabei soll gezielt auf die Eigenschaften der Partikel Einfluß genommen werden. Im Falle unporöser Primärpartikel sind die Morphologie und Partikelgröße entscheidende Kriterien, da sie die spezifische Oberfläche dieser Materialien bestimmen. Bei mesoporösen Primärpartikeln besteht neben der Variation der morphologischen Parameter noch die Möglichkeit, die Porenweiten einzustellen. Im zweiten Schritt werden die Primärpartikel zu Agglomeraten versprüht, wie es in Kapitel 3 vorgestellt wurde. Die Zielparameter, z.B. Porenstrukturparameter, werden hierbei von den Primärpartikeln direkt bestimmt. Hinzu kommt der Einfluß des Agglomerationsprozesses, der die Stabilität, Morphologie, Agglomeratgröße und Größenverteilung der Produkte reguliert. Werden poröse Primärpartikel agglomeriert, besitzen die resultierenden Teilchen eine bimodale Porengrößenverteilung mit hoher Konnektivität zwischen den inter- und intrapartikulären Porensystemen. Dies ist ein potentieller Vorteil für Anwendungen im Adsorptionsbereich.

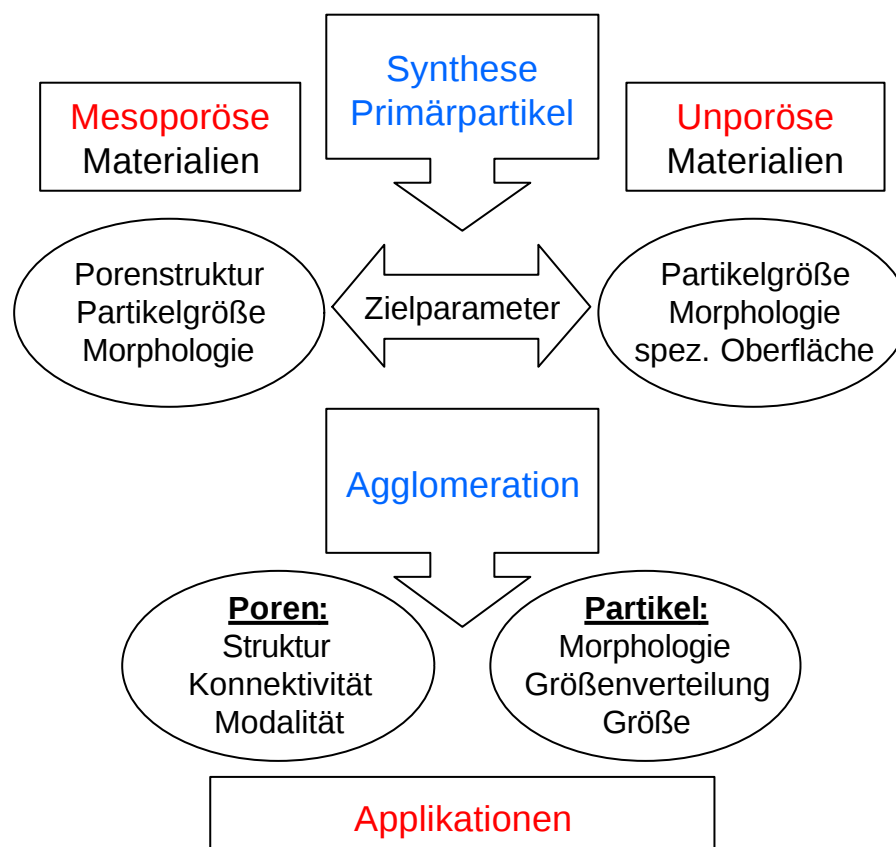


Abbildung 5-5: Konzept zur Herstellung hierarchischer Porenstrukturen.

5.4 Hierarchische MCMoidale Materialien

5.4.1 Herstellung der Primärpartikel

Die Herstellung der porösen Kieselgelpartikel erfolgt über das in Abbildung 5-6 präsentierte Schema. Nach der templat-gestützten Synthese (1) wird die Mutterlösung einer hydrothermalen Behandlung unterzogen, um die Poren aufzuweiten (2). Das Material wird gewaschen, filtriert (3) und durch Calcinierung vom Templat befreit (4).

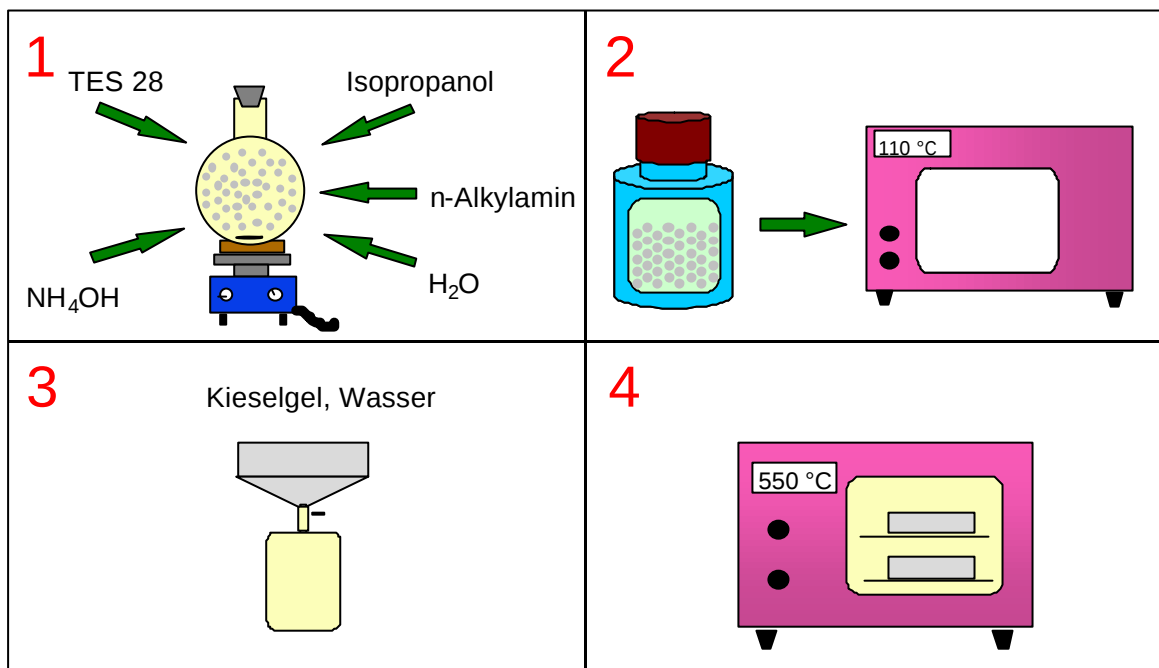


Abbildung 5-6: Schema zur Herstellung von porösen MCMoidalen Kieselgelpartikeln.

5.4.1.1 Variation der Partikelgröße

Da es sich bei der Herstellung der MCMoidalen Partikel um eine Kombination aus der Stöber- und Templat-Synthese handelt, können bekannte Abhängigkeiten aus der Stöberpartikeldarstellung auf dieses System übertragen werden.

Wie schon von Stöber *et al.* gezeigt, kann die Größe monodisperser unporöser Kieselgelpartikel über die Konzentration des Lösemittels (Wasser) und des Katalysators (Ammoniak) gezielt eingestellt werden (siehe Abbildung 5-7) [82]. Einen weiteren signifikanten Faktor stellt der Einsatz von Alkoholen und Silanen mit unterschiedlichen Kettenlängen dar [140].

Die Steuerung der Partikelgrößen über die Variation der Temperatur wurde von Epstein *et al.* [141] beschrieben und soll auf die Synthese der MCMoidalen Partikel angewandt werden.

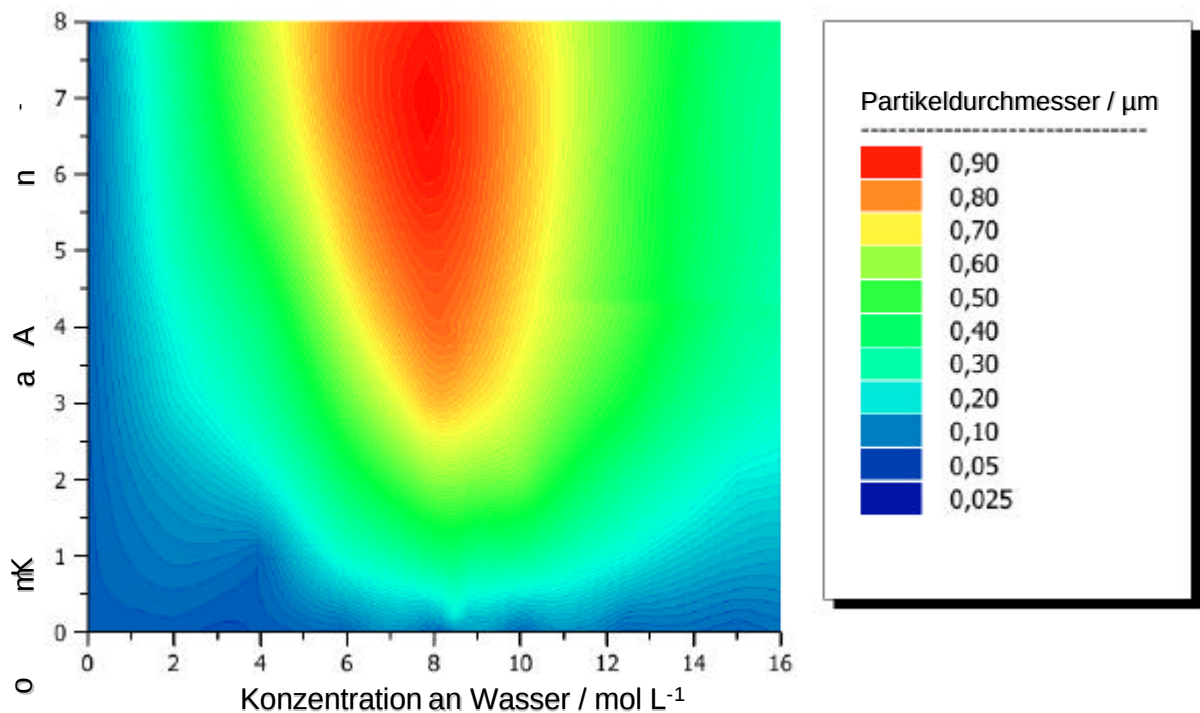


Abbildung 5-7: Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der Konzentration an Ammoniak und Wasser im Stöbersystem (Wasser/Ethanol/Ammoniak/TEOS).

Die Synthese der MCMoidalen Partikel wurde in dem Temperaturbereich von 15 bis 50 °C untersucht. Unterhalb 15 °C löste sich das Templat in der Reaktionslösung nicht mehr. Die Opaleszenzzeit, d.h. die Reaktionszeit, die das System braucht, um über Partikelbildungsreaktionen eine bläulich-weiße Farbe anzunehmen, verlängerte sich mit steigender Temperatur. Dies bedeutet, daß hohe Temperaturen zu kleineren Teilchen führen. Dies wird mit erhöhten Keimanzahl zu Beginn der Reaktion begründet. Die Keime wachsen gleichmäßig und sind am Ende der Reaktion, wenn das Monomer verbraucht ist, kleiner als es bei niedrigen Temperaturen der Fall ist.

Die Reaktionsprodukte wurden ohne Isolierung mittels Sprühtrockner zu Agglomeraten verarbeitet.

5.4.1.2 Variation des mittleren Porendurchmessers der Primärpartikel

Die Porenstruktur der MCMoidalen Partikel wurde mit Hilfe von High Resolution Electron Microscopy (HREM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Wie aus Abbildung 5-8 ersichtlich gibt es keine Anhaltspunkte für ein geordnetes Porensystem, so wie es bei MCM-Materialien gefunden wird.

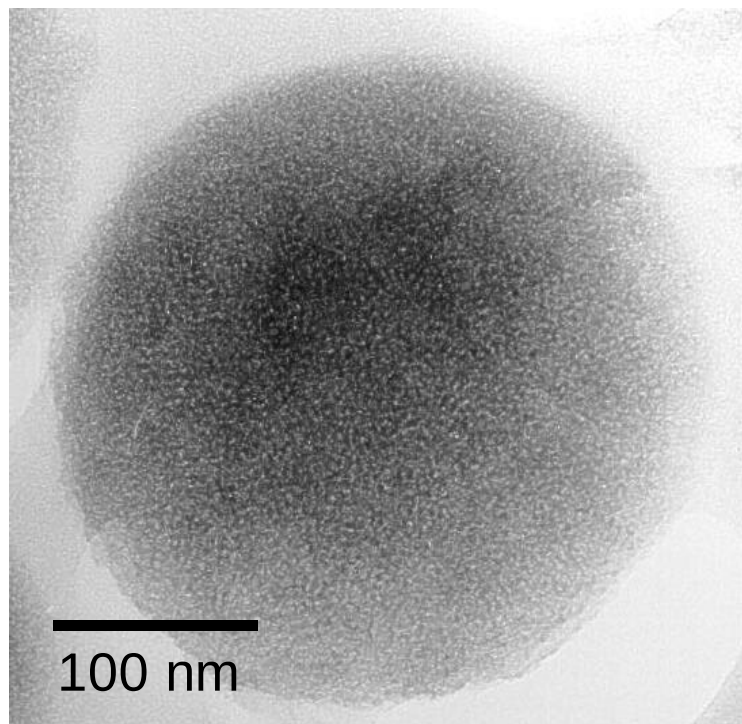


Abbildung 5-8: HREM-Aufnahme von partikulärem MCMoidal-Material.

XRD-Messungen im Kleinwinkelbereich (Abbildung 5-9) zeigen nur einen einzigen Peak bei ca. 2θ .

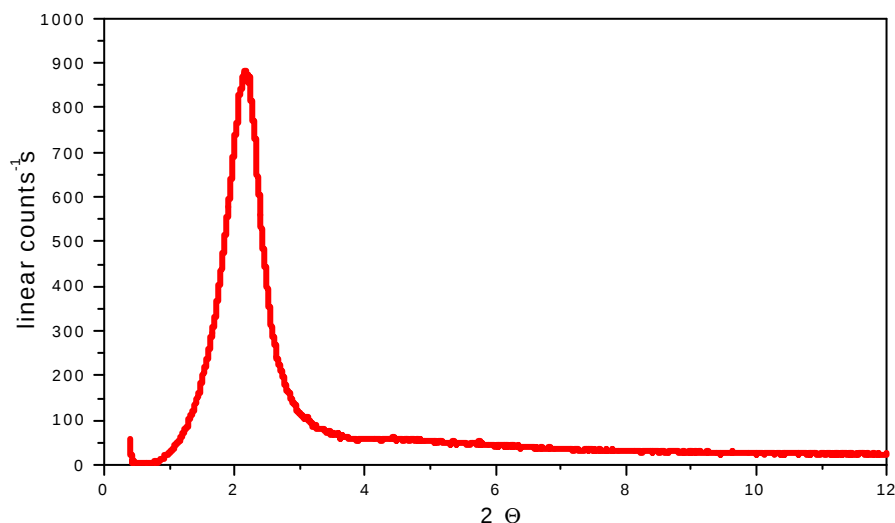


Abbildung 5-9: Kleinwinkel-Pulverdiffraktogramm einer MCMoidal-Probe.

Die TEM-Aufnahme in Abbildung 5-10 zeigt, daß es sich um ca. 10 nm große Primärpartikel handelt, die sich zu einem großen Aggregat zusammenschließen. Das Templat dient im Gegensatz zur MCM-41-Synthese wahrscheinlich nur als Porogen, ohne eine bestimmte strukturdirigierende Wirkung zu besitzen.

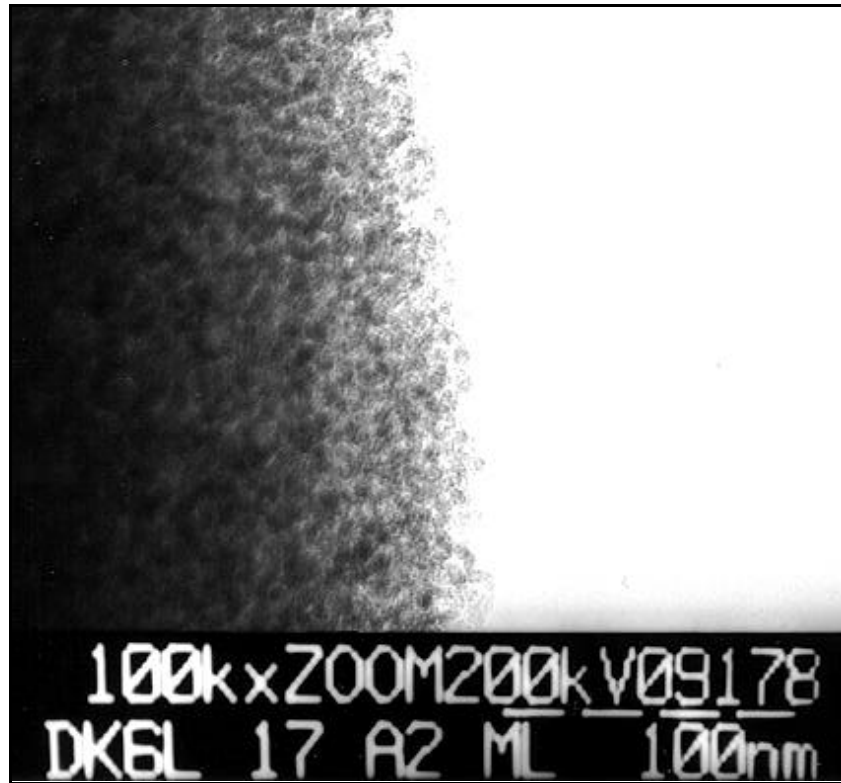


Abbildung 5-10: TEM-Aufnahme eines MCMoidalen Partikels (Vergrößerung: 100.000).

Die Porenweitung der Materialien wurde mit Hilfe von Stickstoffsorptionsmessungen und Mikrotom-TEM-Bildern verfolgt.

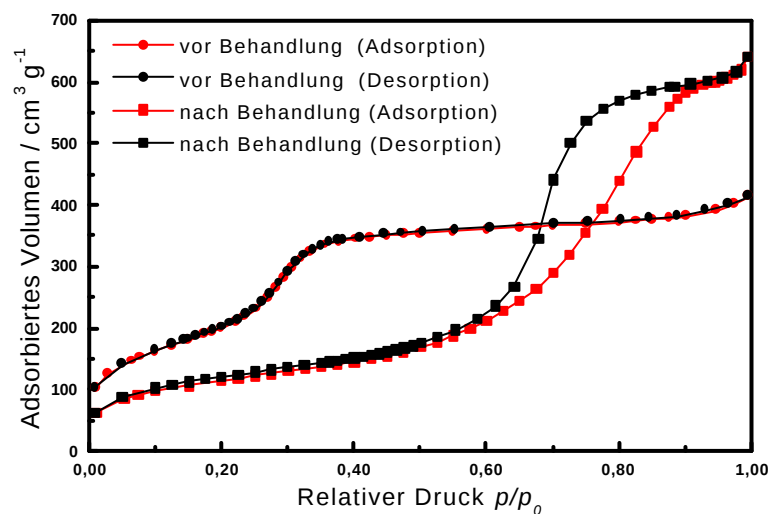


Abbildung 5-11: Stickstoffsorption von MCMoidalen Partikeln vor und nach hydrothormaler Behandlung.

Die Porositätsmessung (Abbildung 5-11) zeigt, daß sich der steile Anstieg im Partialdruckbereich von 0,25 bis 0,30, der für calcinierte unbehandelte Materialien charakteristisch ist, durch die hydrothermale Behandlung zu höheren Werten verschiebt (0,60-0,65). Das Resultat sind geweitete Poren, deren Durchmesser von den Bedingungen (Wasserkonzentration, *pH*-Wert und Dauer) der Behandlung abhängen.

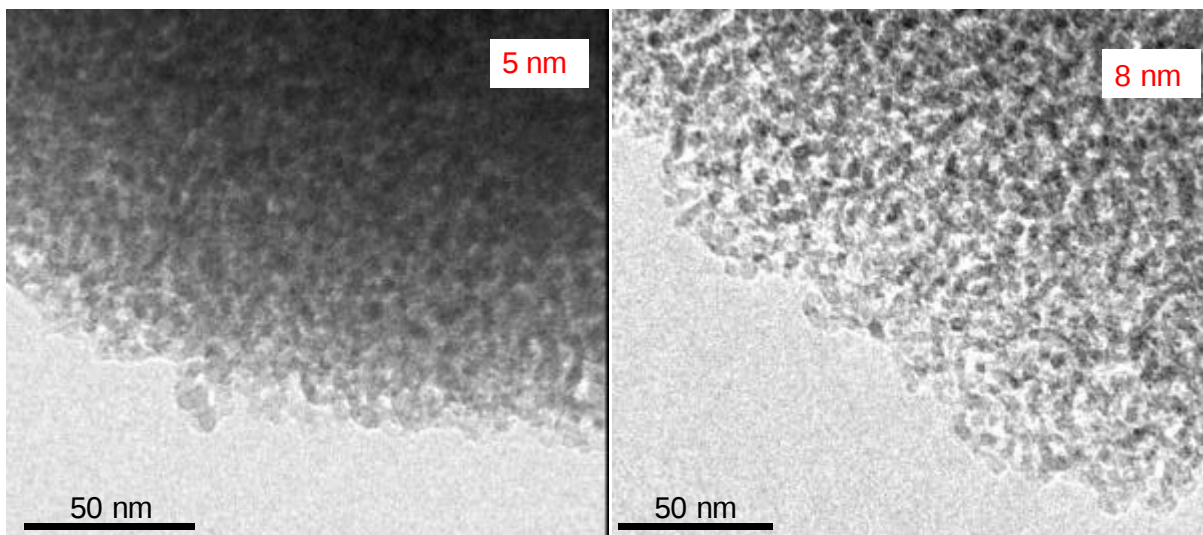


Abbildung 5-12: Vergleichende Mikrotom-TEM-Bilder von hydrothermal geweiteten Materialien des MCMoidale-Typs mit 5 nm bzw. 8 nm mittlerem Porendurchmesser.

Aus einem Ursprungskieselgel ($p_d = 3,5$ nm) wurden zwei unterschiedliche Behandlungen durchgeführt, die zu Porenweiten von 5 nm bzw. 8 nm führten. Die TEM-Bilder in Abbildung 5-12 belegen, daß sich die Primärpartikelgröße MCMoidaler Aggregate nicht ändert. Die Kontrastunterschiede in den Bildern deuten darauf hin, daß die Abstände der Primärpartikel mit steigendem Porendurchmesser zunehmen.

5.4.2 MCMoidale Agglomerate mit bimodaler Porengrößenverteilung

Werden poröse Partikel mit Teilchendurchmessern unter $1\text{ }\mu\text{m}$ agglomeriert, entstehen Materialien mit bimodaler Meso- und Makroporengrößenverteilung. Im Falle sphärischer Primärpartikel mit kontrollierbaren Mesoporen kann über die Partikeldimension das zweite Porensystem, das aus interpartikulären Hohlräumen besteht, gezielt eingestellt werden.

In Abbildung 5-13 sind die mittleren Porendurchmesser derjenigen Agglomerate gegeneinander aufgetragen, deren Primärpartikel bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden. Die intrapartikulären Mesoporen p_{d1} liegen für alle Proben bei ca. 2,2 nm, unabhängig von der gewählten Temperatur. Es ist lediglich ein breiteres Signal für die Primärporenstruktur bei hohen Synthese-Temperaturen feststellbar.

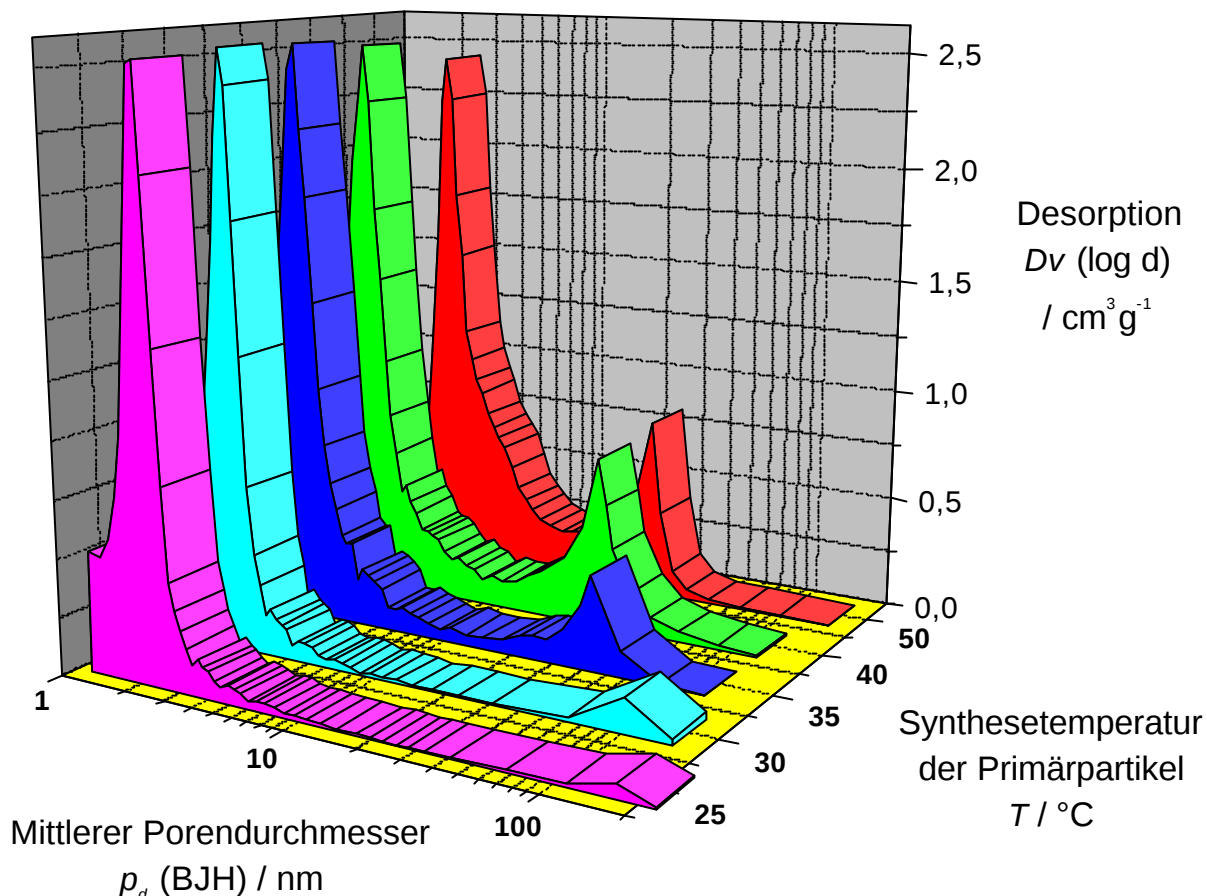


Abbildung 5-13: Vergleich der bimodalen Mesoporengrößenverteilung von MCMoidalen Agglomeraten in Abhängigkeit der Synthesetemperatur der Primärpartikel.

Die mittleren interpartikulären Porendurchmesser p_{d2} in den Agglomeraten korrelieren mit der Synthesetemperatur. Eine Erhöhung der Temperatur führte zu kleineren Partikeln und die resultierenden Hohlräume in der Packung sind proportional zu diesen Partikelgrößen.

Probe	Synthesetemperatur $T / ^\circ\text{C}$	Mittlere Partikelgröße ($2,5 \times p_{d2}$) d_{p50} / nm	Mittlere Partikelgröße (aus REM-Bild) d_{p50} / nm	Porendurchmesser p_{d2} (BJH) $/ \text{nm}$
CV4C	15	500	400-750	200,1
CV5SC	25	416	300-500	166,4
CV1SC	30	258	200-450	103,3
CV3SC	35	108	~100	43,2
CV2SC	40	65	zu klein	26,1
CV7C	45	70	zu klein	27,9
CV6C	50	65	zu klein	26,0

Tabelle 5-3: Ermittelte Partikelgrößen aus Stickstoffsorptionsmessungen und REM-Bildern der MCMoidalen Teilchen in Abhängigkeit der Synthesetemperatur.

Um genaue Werte für die Partikelgrößen zu erlangen, wurden die aus den mittleren Porendurchmessern berechneten Werte mit den über REM-Bilder erfaßten Partikelgrößen verglichen (siehe Tabelle 5-3). Die Berechnung der Partikelgrößen über den interpartikulären Hohlraum stützt sich auf die in den vorherigen Kapiteln gemachten Erfahrungen, daß die Porengröße eines Agglomerates ca. 40 % der Primärpartikelgröße beträgt.

Leider konnten aufgrund der Heterogenität der Synthesemischung keine monodispersen Partikel gewonnen werden (Abbildung 5-14, links). Aus diesem Grund konnten nur Bereiche für die mittleren Durchmesser aus REM-Aufnahmen angegeben werden. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den aus den Stickstoffsorptionsmessungen berechneten Werten. Partikelgrößen unter 100 nm konnten mit dem zur Verfügung stehenden elektronenmikroskopischen Gerät nicht aufgelöst werden.

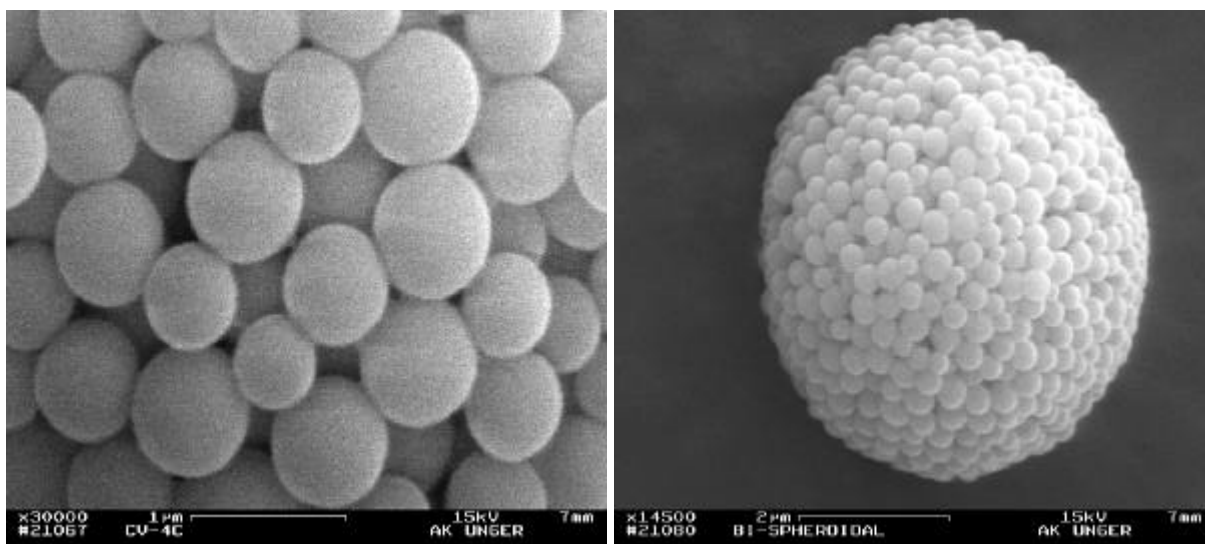


Abbildung 5-14: Poröse Primärpartikel (links) und bimodale Agglomerate aus MCMoidalen Teilchen (rechts).

5.4.3 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die Mesoporenweite der MCMoidal-Materialien über einen Nachbehandlungsschritt eingestellt werden kann. Die Synthese variabler Partikeldurchmesser kann über die Synthesetemperatur kontrolliert werden. Über die unabhängige Variation der intrapartikulären Mesoporen und des interpartikulären Meso- bzw. Makroporensystems sind eine Vielzahl bimodaler sphärischer Agglomerate mit hierarchischer Porenstruktur denkbar. Die kleineren Mesoporen, die für die hohen spezifischen Oberflächen verantwortlich sind, besitzen über die größeren Mesoporen eine sehr gute Zugänglichkeit, was einen hohen Massentransport gewährleistet.

5.5 Hochstrukturierte Levasil™-Agglomerate

5.5.1 Zielsetzung

Ziel dieses Teilkapitels ist die Herstellung eines hochstrukturierten Adsorptionsmaterials für die präparative flüssigchromatographische Anwendung durch Agglomeration von preiswerten kolloidalen Suspensionen. Die für partikuläre Chromatographie-Materialien entscheidende Kriterien sind:

- Sphärische Morphologie,
- Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung,
- Oberflächenchemie,
- Porenstrukturparameter.

Als oberste Priorität sollten die Partikel sphärisch geformt sein. Dies erwies sich bei den Levasil-Materialien als schwierig, da alle bisher untersuchten Systeme mit Primärpartikeln unter 200 nm zu agglomerierten Donuts führten.

Der Grund liegt in der für die Stabilität der Suspension wichtige Oberflächenladung der SiO₂-Partikel. Die durch Ionenzusätze erzeugten negativen Ladungen führen zu repulsiven Wechselwirkungen. Im Agglomerationsschritt müssen die Partikel sich in Folge der Dispergiermittellentfernung so weit annähern, dass hohe Oberflächenspannungen entstehen. Die Agglomerate reagieren auf diesen äußeren Zwang, in dem sie die Oberflächenspannung durch einen Partikelkollaps (Donutbildung) minimieren.

Eine charakteristische Größe zur Beschreibung von Oberflächenladungen ist das Zeta-Potential ζ . Für sphärische Partikel gilt für ζ Gleichung 5–1:

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta \epsilon}{a} \quad 5-1$$

Mit:

μ Elektrophoretische Mobilität der Teilchen

η Viskosität des Dispergiermittels

ϵ Dielektrische Konstante

5.5.2 Alterung von Levasil-Suspensionen

Um die Donutsbildung zu vermeiden, wurden mehrere Maßnahmen ergriffen. Eine Maßnahme war das Altern der Levasil-Suspension. Sie wurde für mehrere Stunden bei 75 °C durchgeführt. Der Effekt der Alterung ist in Abbildung 5-15 verdeutlicht.

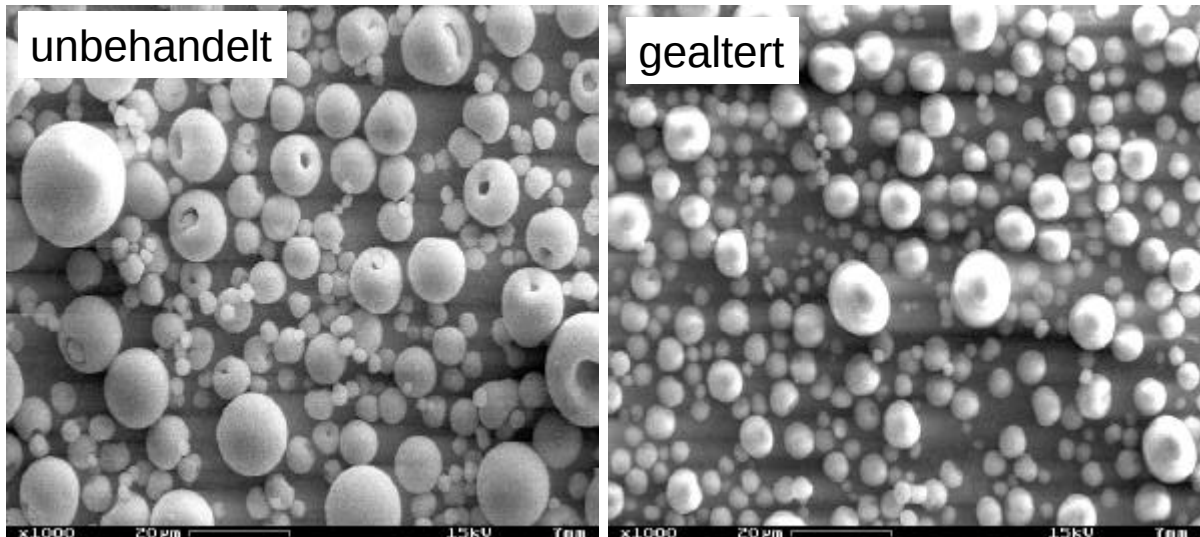


Abbildung 5-15: Vergleich der Morphologie von unbehandelten und gealterten Levasil-Suspensionen mit 100 nm Primärpartikel nach der Agglomeration.

Zu den Untersuchungen wurden Levasil-Suspensionen verwendet, die 100 nm bzw. 200 nm mittlere Partikeldurchmesser aufwiesen. Sie wurden von der Bayer AG als Suspensionen mit *pH*-Werten von 10 und 4,5 zur Verfügung gestellt.

Während die unbehandelten Levasile einen linearen Zusammenhang zwischen ihren Partikeldimensionen und den resultierenden Porendurchmessern zeigen (Abbildung 5-16), weichen die gealterten Proben durch eine Vergrößerung der Porenweiten von diesem Verhalten ab. Interessanterweise wurde diese Abweichung nur bei leicht sauer eingestellten Suspensionen (*pH* von 4,5) beobachtet. Dies bedeutet, daß durch die Alterung größere Poren geschaffen werden können unter Erzeugung sphärischer Agglomerate.

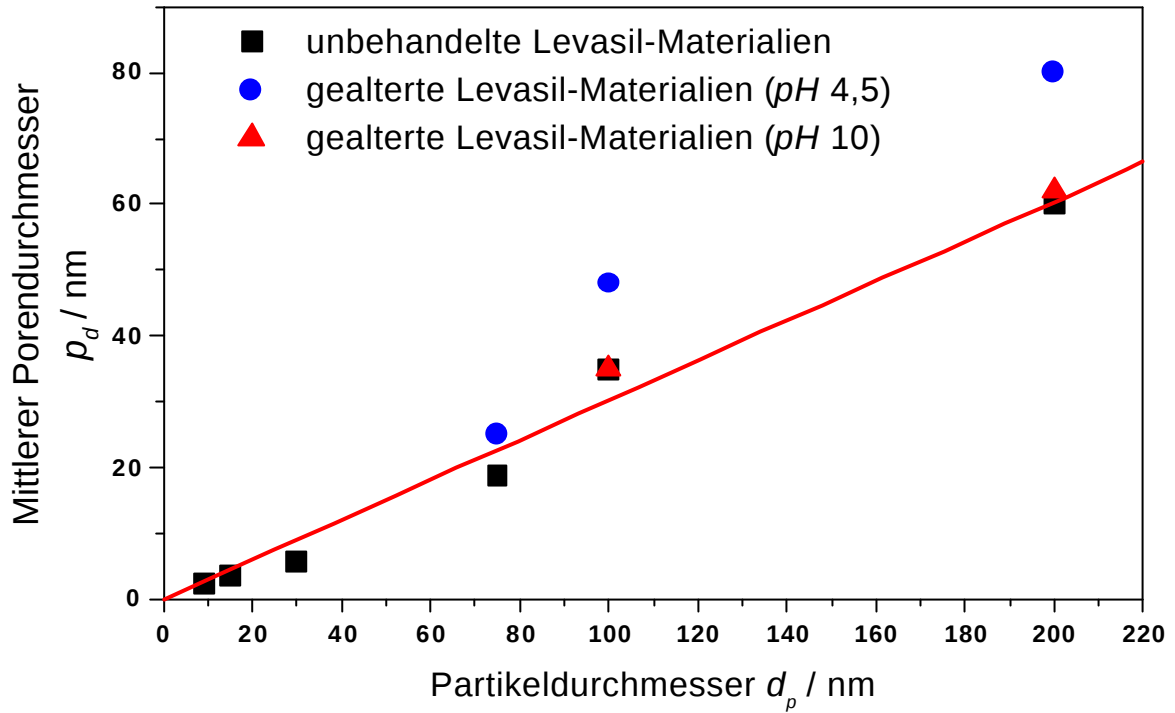


Abbildung 5-16: Abhängigkeit der Porenweite von Agglomeraten hergestellt aus Levasilen mit unterschiedlichen Primärpartikelgrößen von der Behandlung und dem pH -Wert der Suspension.

5.5.2.1 Zusammenfassung

Die Alterung von Levasil-Suspensionen führt zu einer Morphologiekontrolle der gebildeten Agglomerate. Je länger die Alterung durchgeführt wird, desto sphärischer sind die Levasil-Agglomerate.

Werden Levasil-Suspensionen mit einem pH -Wert von 4,5 gealtert, sind die resultierenden Porendurchmesser größer als bei entsprechenden ungealterten Levasilen mit gleichen Partikeldimensionen.

5.5.3 Reduzierung der Trockengeschwindigkeit

Um den Donutbildenden Kollaps zu umgehen, wurde versucht, die Trockengeschwindigkeit bei der Sprühtrocknung zu reduzieren. Dies wurde durch die Herabsetzung der Temperatur und der Flußgeschwindigkeit bei der Sprühtrocknung bewerkstelligt.

Das Ergebnis in Abbildung 5-17 zeigt eine deutlich verminderte Zahl von Donuts bei Einsatz von Levasil 50 (75 nm Partikel) als Edukt. Zudem ist aus fragmentierten Partikeln ersichtlich, daß es sich nicht um instabile Hohlkörper, sondern um Agglomerate aus festen Kernen handelt.

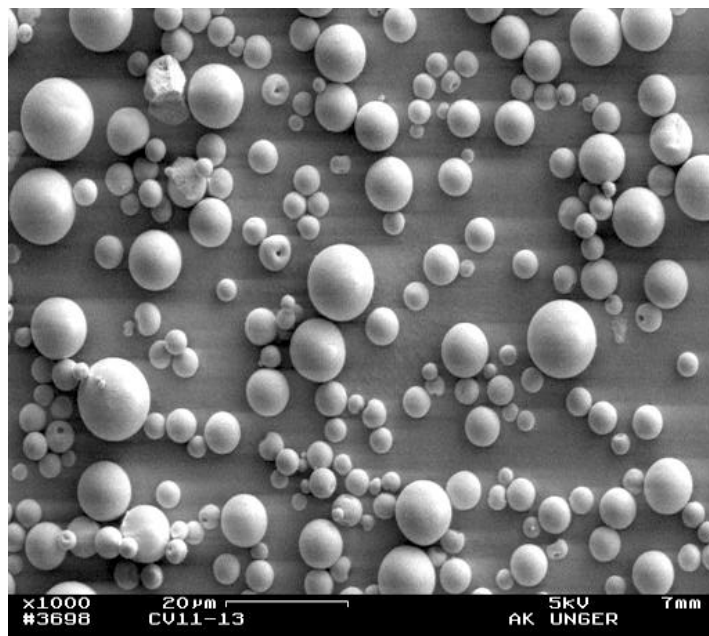


Abbildung 5-17: Agglomeratmorphologie bei herabgesetzter Trocknungsgeschwindigkeit bei der Sprühtrocknung von Levasil 50.

5.5.4 Einsatz von Elektrolyten

Die elektrostatischen Abstoßungsphänomene der Levasile lassen sich laut Gleichung 5-1 über die Viskosität, den pH -Wert und die Dielektrizitätskonstante minimieren. Da Versuche mit der Variation des Lösemittels unter Einsatz von Alkoholen (Einfluß auf ϵ) keine signifikanten Morphologieverbesserungen (Erhöhung der Trocknungskinetik) erbrachten, wurde Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) zur Destabilisierung der Levasil-Suspensionen eingesetzt. Das Ammoniumhydrogencarbonat hat den Vorteil, das es die negativen Oberflächenladungen neutralisiert und leicht als Kohlendioxid aus dem Produkt entfernt werden kann.

Das schöne morphologische Ergebnis ist in Abbildung 5-18 für Levasil 50 dargestellt (10 %ige Suspension in 100 ml Wasser mit 4 g NH_4HCO_3).

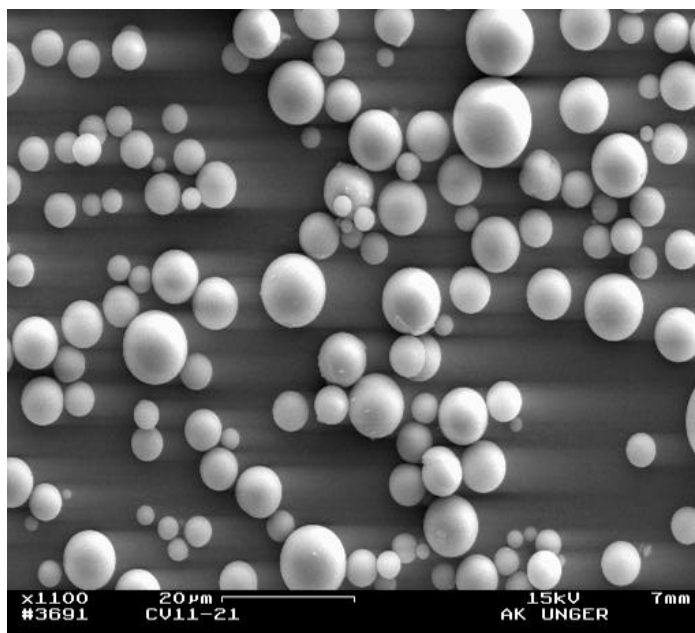


Abbildung 5-18: Morphologie von Levasil-Agglomeraten unter Einsatz von NH_4HCO_3 .

Die Primärpartikel besitzen unter Verwendung des Hydrogencarbonats geringere interpartikuläre Abstoßungskräfte, was zu der Erniedrigung der Oberflächenspannung und der verbesserten Morphologiekontrolle im Agglomerationsprozeß führt.

Die Wirkung des Hydrogencarbonats auf die Ausbildung sphärischer Agglomerate wurde bei allen zur Verfügung gestellten Levasil-Produkte getestet. Im Allgemeinen funktioniert diese Art der Morphologiekontrolle auf Anhieb. Im Einzelfall (Levasil 300, kleinste verwendete Teilchen) mußte die Hydrogencarbonatkonzentration von 4 auf 2 Gew.-% herabgesetzt werden, da die Destabilisierung der Suspension zur sofortigen Gelation führte.

5.5.5 Einfluß von Elektrolyten auf die Porenstruktur der Agglomerate

Neben der morphologischen Verbesserung hat der Einsatz des Hydrogencarbonats auch Auswirkungen auf die Porenstruktur der agglomerierten Levasil-Produkte. Der Vergleich der mittleren Porendurchmesser mit und ohne Zusatz des Elektrolyts ist in Tabelle 5-1 zusammengestellt.

Es wird deutlich, daß unter Einsatz des Elektrolyts die Porendurchmesser für große Partikel leicht abnehmen, wohingegen sie für Partikelgrößen unter 100 nm zunehmen. Dies kann nur mit dem *pH*-Wert und der dafür verantwortlichen Oberflächenladung begründet werden. Die Reduzierung der negativen Ladung verhindert eine starke Abstoßung der Teilchen. Dennoch scheinen in Gegenwart des Hydrogencarbonats weniger starke Hälse zwischen den Partikeln auszubilden, was in größeren Porenweiten resultiert.

Probe	Mittlere Partikelgröße d_{p50} / nm	Porendurchmesser der Agglomerate ohne Elektrolytzusatz p_d (BJH) / nm	Porendurchmesser der Agglomerate mit Elektrolytzusatz p_d (BJH) / nm
Levasil 50S, <i>pH</i> 4,5	200	65	50
Levasil 50S, <i>pH</i> 4,5	100	35	30
Levasil 50, <i>pH</i> 10	75	19	30
Levasil 100, <i>pH</i> 10	30	5,7	9
Levasil 200, <i>pH</i> 10	15	3,7	6,5
Levasil 300, <i>pH</i> 10	9	2,5	4

Tabelle 5-4: Vergleich der Porendurchmesser der Agglomerate durch Einsatz von Hydrogencarbonat als Elektrolyt bei verschiedenen Levasilen als Edukte.

5.5.6 Zusammenfassung

Das Problem der Morphologiekontrolle bei der Agglomeration von Levasil-Suspensionen wurde systematisch untersucht.

Die signifikanten Parameter, die zur Bildung sphärischer Agglomerate führten waren folgende:

- Herabsetzung der Trocknungsgeschwindigkeit,
- Niedrige Konzentration der Suspension,
- Alterung der Levasile,
- Zusatz von Ammoniumhydrogencarbonat.

Mit letzterer Maßnahme konnte für alle Levasil-Systeme reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Die Agglomerate sind nach REM-Aufnahmen sphärische Gebilde mit solidem Kern.

Die für die Anwendung in der präparativen Chromatographie entscheidenden Porenweiten konnten über die Wahl der Primärpartikelsuspension gezielt variiert werden. Dabei konnte mit dem Einsatz des Carbonats zusätzlich Einfluß auf die Porenstruktur genommen werden.

Die Materialien werden in einer weiterführenden Arbeit hinsichtlich ihres hydrodynamischen, thermodynamischen und kinetischen Verhaltens in der flüssig-chromatographischen Separation ausgewählter Analyten charakterisiert.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

Dieses Kapitel faßt zunächst die durchgeführten Synthesen der verwendeten Materialien zusammen und wird von einer kurzen Beschreibung der wichtigsten Charakterisierungsmethoden gefolgt. Der Agglomerationsprozess durch Sprühtrocknung wird in Kapitel 3 gesondert behandelt, da es sich um das Kernstück dieser Arbeit handelt.

6.1 Materialsynthesen

6.1.1 Partikel nach Stöber, Fink und Bohn

Ansatz

200 ml	Wasser, deionisiert
300 ml	Isopropanol (p.a., Merck KGaA)
15 ml	Ammoniaklösung (25 %ig, p.a., Merck KGaA)
20 ml	Tetraethylorthosilikat, TEOS (TES 28 SQ, Merck KGaA)

Durchführung

In einem 1 L Becherglas werden Wasser und Isopropanol vorgelegt und mit einem Magnetrührfisch bestückt. Unter Rühren werden nacheinander wässrige Ammoniaklösung als Katalysator und TEOS als Siliciumquelle hinzugegeben. Je nach Reaktionsbedingungen bildet sich in 10 bis 60 min ein weißer Feststoff. Die Suspension wird 24 h gerührt. Dieser Ansatz ist bis auf 10 L hochskalierbar.

6.1.2 MCMoidale nach M. Grün *et al.*

6.1.2.1 Synthese

Ansatz

660 ml	deionisiertes Wasser
1250 ml	Isopropanol (p.a., Merck KGaA)
12,1 g	Hexadecylamin (90 %, Aldrich)
10 ml	Ammoniaklösung (25 %ig, p.a., Merck KGaA)
60 ml	Tetraethylorthosilikat, TEOS (TES 28 SQ, Merck KGaA)

Wasser und Isopropanol werden nacheinander in einem 2-L-Kolben gegeben und mittels Magnetrührer vermischt, bis eine klare Lösung entsteht. Das Amin wird gelöst, was bis zu einer Stunde dauern kann. Nach Zugabe des Ammoniaks wird die Lösung temperiert (z.B. 30 °C) und TEOS hinzugegeben. Nach wenigen Minuten bis einer Stunde tritt eine weiße Trübung auf. Die Suspension wird 24 h gerührt. Dieser Ansatz ist bis auf 6 L hochskalierbar.

6.1.2.2 Aufarbeitung

Zur Sprühtrocknung wurde die frische ammoniakalisch-ethanolische Mutterlösung verwendet. Soll eine Aufkonzentrierung durchgeführt werden, wird die Suspension für eine Stunde stehen gelassen und etwa die Hälfte der überstehenden Lösung abdekantiert. Alternativ kann am Rotationsverdampfer eingeeengt werden. Um eine optimale Agglomeration zu gewährleisten, sollte das vollständige Einengen vermieden werden.

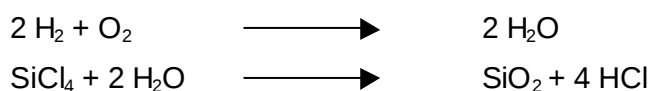
Zur Entfernung des Templats wird das feuchte, filtrierte (Glasfilternutsche, G4, Schott, Mainz) oder sprühtrocknete Pulver in eine Porzellanschale gegeben und im Ofen calciniert (Calzinierofen, Typ N100 der Fa. Nabertherm, Lilienthal/Bremen, Heizrate 1 K min⁻¹ bei 550 °C für 6 Stunden).

6.1.2.3 Porenaufweitung

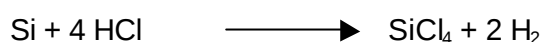
Die Porenweitung erfolgt über eine hydrothermale Behandlung der Mutterlösung. Jeweils 1 L der Lösung wird in eine 2-L-Glassflasche (Schott, Mainz) gegeben und mit deionisiertem Wasser verdünnt und mittels Teflonband und Deckel verschlossen. Die Flaschen werden in leere Lösemitteltonnen aus Metall gestellt und im Calcinierofen bei 110 °C für 24 h erhitzt. Die anschließende Filtration und Calcination erfolgt wie oben beschrieben.

6.1.3 Aerosile

Die Herstellung von pyrolytischen Kieselsäuren (Handelsname Degussa: AEROSIL), der „AEROSIL-Prozeß“, d.h. die großtechnische Synthese von AEROSIL, läßt sich im wesentlichen als kontinuierliche Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid (SiCl₄) beschreiben. Hierbei wird SiCl₄ in die Gasphase überführt und reagiert anschließend innerhalb einer Knallgasflamme mit dem intermediär gebildeten Wasser spontan und quantitativ unter Bildung des gewünschten Siliciumdioxids.



Bei dieser chemischen Reaktion wird eine beachtliche Wärmemenge frei, die in einer Abkühlstrecke abgeführt wird. Einziges Nebenprodukt ist gasförmiger Chlorwasserstoff, der von dem Feststoff abgetrennt wird. Durch Variation der Konzentration der Reaktionspartner, der Flammentemperatur und der Verweilzeit der Kieselsäure im Verbrennungsraum können die Teilchengrößen, die Teilchengrößenverteilung, die spezifischen Oberflächen und die Oberflächenbeschaffenheit der Kieselsäure in weiten Grenzen beeinflusst werden. Die beim AEROSIL-Prozeß im viermolaren Überschuß anfallende Salzsäure kann bei der Herstellung von SiCl_4 im Sinne von:



wiederverwendet werden. Als Siliciumquelle dient dabei Ferrosilicium (FeSi), ein Produkt, das z.B. bei der Stahlherstellung eingesetzt wird. Der gebildete Wasserstoff wird ebenfalls genutzt und in den AEROSIL-Brenner eingespeist, so daß von einem umweltfreundlichen großtechnischen Kreisprozeß gesprochen werden kann.

6.1.4 Synthese von porösen Kieselgelpartikeln nach dem PES-Verfahren

6.1.4.1 Darstellung von Poly(ethoxy)siloxan (PES)

280 g Ethanol werden in einem 2L Rundkolben vorgelegt. Unter Rühren werden 1300 g TES 40 zugegeben. Anschließend werden unter Rühren 60 g 0,1 n HCl innerhalb von 10 bis 15 Minuten hinzuge tropft. Es wird 30 Minuten weiter gerührt. Mit Hilfe eines Rotationsverdampfers wird das Ethanol und Wasser abgezogen. Über Nacht wird die Apparatur mit Stickstoff gespült. Am nächsten Tag wird das Reaktionsgemisch unter Vakuum nochmals auf 140 °C geheizt, um die Reste an Ethanol zu entfernen.

6.1.4.2 Darstellung des Kieselgels

Mit Hilfe eines leistungsstarken Rührmotors (Fluid-FL-RD 20.V1, Fluid GmbH, Lörrach) und eines speziellen Rührerblattes werden in einem 5 Liter Rundkolben 2700 g Wasser (deionisiert) und 1500 g iso-Propanol (p.a. Merck KGaA) gut vermischt. Vor Zugabe von 1000 g PES, wird dies mit 60 g DMF versetzt. Um eine möglichst gute Vermischung zu erreichen, wird die Rührgeschwindigkeit auf 1800 U/min gesteigert. Nach 5 Minuten werden 100 ml 25 %ige Ammoniak-Lösung rasch zugegeben und für 25 Minuten weiter gerührt.

Nach Ablauf der Zeit wird das Reaktionsgemisch in ein 10 L Becherglas gegeben. Durch mehrfache Sedimentation wird der unerwünschte Feinanteil vom Grobgut abgetrennt. Das Hydrogel wird über einem Büchnertrichter filtriert, mit 5 L Wasser, 1 L iso-Propanol und 1 L Methanol gewaschen. Anschließend wird das noch feuchte Kieselgel bei 150 °C für 15 h im Vakuum bei 12 hPa getrocknet.

6.1.4.3 Darstellung hochporöser Kieselgele

Zur Herstellung von Kieselgelen mit einem spezifischen Porenvolumen $> 1 \text{ ml g}^{-1}$, wurde die vorher beschriebene Standardvorschrift leicht geändert. Als Porogen wurde in dieser Arbeit Cyclohexan benutzt. Dieses wird während des Verrührens des PES (Arbeitsschritt 2) zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Es ist dabei auf eine Volumenkonstanz zu achten, d.h. das Volumen an zugefügten Porogen wird von dem, in der Standardvorschrift genannten Volumen subtrahiert, so daß sich das Gesamtvolumen trotz Zugabe des Porogens nicht ändert. Dies ist entscheidend für den Rührprozeß, da sich ansonsten aufgrund der Viskositätsänderung keine vergleichbaren Ergebnisse erzielen lassen.

6.1.4.4 Alterung des Hydrogels

In einem 5L Becherglas wird 300 g Kieselgel in 3L Wasser gegeben und mit Hilfe eines Rührers mit flachem Rührblatt vermengt. Hierzu wird 30 ml Ammoniak gegeben und das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt. Der Ammoniak verflüchtigt sich mit der Zeit, so daß der *pH*-Wert der Lösung sinkt. Sobald der *pH*-Wert einen Wert von ~ 7 erreicht hat, kann das Kieselgel abfiltriert werden. Das Kieselgel wird wie oben bereits beschrieben gewaschen und getrocknet.

6.1.4.5 Calcinierung des Xerogels

Es wurden jeweils 220 g des nativen Kieselgels in hitzebeständigen Porzellanschalen ($\varnothing = 20 \text{ cm}$) eingewogen, in einen Calzinierofen des Typs N100 der Fa. Nabertherm, Lilienthal/Bremen, mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} bei 550 °C für 5 Stunden calciniert.

6.1.4.6 Rehydroxylierung

Es wurden 600 ml halbkonzentrierte Salzsäure (p.a., 18,5 % (w/w)) in einem 1000 ml Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem Teflon-Rührer, einer Teflon-Rührhülse, einem Rührmotor des Typs RW 202 der Fa. IKA Werke Jahnke & Kunkel GmbH & Co. KG, Staufen, und einem Rückflußkühler versehen war.

Jeweils 100 g eines calcinierten und gesichteten Kieselgels wurden portionsweise hinzugegeben, stark aufgerührt und über Nacht (ca. 14 h) unter Rückfluß gekocht (Ölbad: 200 °C, Kontaktthermometer: 150 °C). Nach dem Abkühlen wurde das Kieselgel über eine Glasfilternutsche (G4, Schott, Mainz) abgesaugt und mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen (pH-Stäbchen). Anschließend wurde mit 100 ml Methanol (p.a., Merck KGaA) gewaschen und in einem Vakuum-Trockenschrank getrocknet (150 °C, 12 hPa, 4 h).

6.1.4.7 Synthesebedingungen

Probe	PES / ml	Cyclohexan / ml	Lösemittel / ml	Ammoniak / ml	Rührge- schwindigkeit / rpm	Porogen/ PES-Verhältnis (V/V)
G1-G	550	0	3000	250	1500	0,00
G2-G	550	150	3000	250	1500	0,27
G3-G	550	300	3000	250	1500	0,55
G4-G	550	450	3000	250	1500	0,82
G5-G	550	600	3000	250	1500	1,09
G6-G	550	600	3000	250	1200	1,09
G7	550	600	3000	250	900	1,09
G8	550	600	3600	250	1500	1,10
G9	550	600	3600	250	1200	1,10
G10	550	600	3600	250	1100	1,10
G11	550	600	3600	250	1000	1,10
G12	550	600	3600	250	900	1,10
G13	550	900	3600	250	1200	1,64

Tabelle 6-1: Synthesebedingungen für die Träger G1-G bis G6-G sowie G8 bis G13.

6.1.5 Einstellung der Teilchengrößenverteilung

Sowohl die Synthesen als auch der Agglomerationsprozess liefern Materialien mit breiter Korngrößenverteilung. Um eine engere Verteilung zu erhalten kann das Material einem Sichtprozess oder einer Sedimentation unterworfen werden.

Das Sichten der Kieselgele wurde in einem Alpine 100 Turboplex® Ultrafine Classifier der Fa. Alpine Process Technology Ltd., Cheshire, UK, bei der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, durchgeführt.

Die Sedimentation wurde in deionisiertem Wasser durchgeführt. Unter Berücksichtigung verschiedener Parameter kann nach der modifizierten Stokes-Gleichung die Sedimentationszeit einer bestimmten Teilchengröße bestimmt werden.

$$t(h) = \frac{\zeta \cdot h \cdot F^2}{\left(\frac{1 + \varphi_{fl} \cdot v_p}{\varphi_s + v_p} - \varphi_{fl} \right) \cdot d_p^2 \cdot 6000} \quad \text{Gleichung 6-1}$$

Mit:

$t(h)$ Sedimentationszeit

h = Viskosität der Sedimentationsflüssigkeit in cP

h = Fallhöhe in cm

F = Formfaktor (sphärisch = 175; gebrochen = 270)

j_{fl} = Dichte der Sedimentationsflüssigkeit in g ml⁻¹

j_s = Dichte des Feststoffs (unporös) in g ml⁻¹

v_p = Porenvolumen in ml g⁻¹

d_p = kleinster Teilchendurchmesser in µm

6.1.6 Agglomerationsdurchführung

Eine 6 %ige (1 M) Suspension aus Primärpartikeln (z.B. Monosphere™ 250 bzw. Monosphere™ 500) wird in einem 200 ml PE-Becherglas mit deionisiertem Wasser hergestellt und für 20 min. im Ultraschallbad (240 W, Fa. Bandelin) behandelt. Die Suspension wird mittels Magnetrührer für 30 min stark verrührt. Nach Zugabe eines Kieselgelsols (z.B. Monosphere™ 25, 10 %ig, Merck KGaA, Darmstadt) als Bindermaterial wird die Suspension sofort an einem Sprühtrockner (LP SD 05, Fa. Labplant) zu sphärischen Agglomeraten versprüht. Am Sprühtrockner haben sich folgende Parameter als geeignet erwiesen: Lufttemperatur: 120 °C; Luftstromgeschwindigkeit: 15 (relativ), Bereich: 1 bis 40; Flußgeschwindigkeit: 10-12 (relativ), Bereich: 1-50; Kompressor Druck: 0,5 bis 0,8 bar; Düseninnendurchmesser: 1,0 mm.

Die Agglomeration der Binder wurde auf die gleiche Art und Weise durchgeführt. Die Feststoffkonzentrationen betrug in den meisten Fällen 30 Gew.-%.

6.2 Polymerisation von Ethylen

6.2.1 Geräte und Apparate

Die Herstellung des Cokatalysator/Träger-Systems muß unter Schutzgas erfolgen, da das MAO mit Sauerstoff und Wasser heftig reagiert. Als Lösemittel wurde Toluol verwendet, das über Natrium getrocknet wurde und mit Hilfe der Schlenktechnik über Septen im Argongegenstrom in die Reaktionsgefäße (Dreihalskolben, Polymerisationsreaktor usw.) eingeführt wurde. Alle Geräte wurden zunächst evakuiert und mehrmals mit Argon befüllt ("Sekurieren"). Es wurde eine Standard-Vakuuml Linie verwendet, die mit einer Drehscheibenpumpe verbunden war. Ein Schema des Polymerisationsreaktors ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

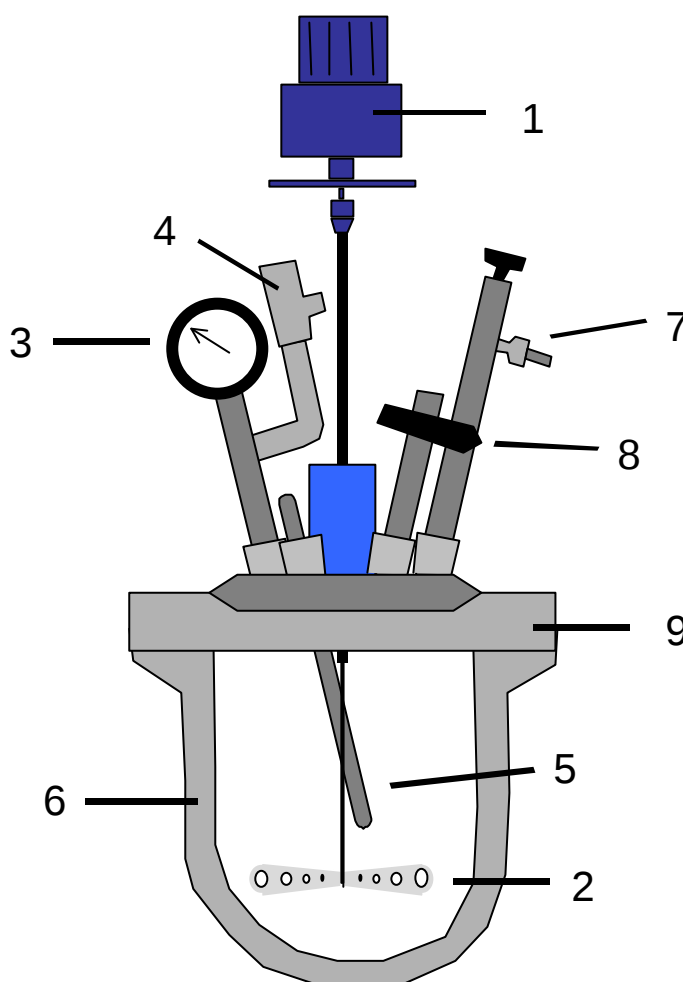


Abbildung 6-1: Polymerisationsreaktor der Fa. Büchi (Miniclave Drive, 250 ml Reaktor).

1: Rührmotor; 2: Rührblatt; 3: Manometer; 4: Überdruckventil; 5: Thermometeranschluß; 6: Glasreaktor; 7: Anschluß zur Vakuuml Linie; 8: Ethylenanschluß; 9: Reaktordeckel mit Dichtung.

6.2.2 Imprägnierung der Träger mit dem Cokatalysator

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 0,50 g Kieselgelträger eingewogen, an der Vakuumlinie evakuiert und mit Argon befüllt. 35 ml frisch getrocknetes Toluol wurden portionsweise im Argongegenstrom eingespritzt. Es wurden 3,25 ml Methylaluminoxan (MAO, 10 %ige Lösung in Toluol, Aldrich) hinzugegeben und die Dispersion für 30 min mittels Magnetrührer gerührt. Nach Sedimentation wurde das Lösemittel über eine Filtrirnadel, die mit einem Membranfilter (TE 35; 0,2 µm; Schleicher und Schuell) bestückt war, abgezogen und zweimal mit je 5 ml Toluol resuspendiert und filtriert.

6.2.3 Polymerisation von Ethylen

Das Agglomerat-Träger/MAO-System wurde mit 40 ml trockenem Toluol resuspendiert und 0,12 ml Triisobutylaluminium (0,24 µmol TIBA, 25 %ige Lösung in Toluol, Aldrich) hinzugefügt. Die Suspension wurde kurz verrührt und in einen Polymerisationsreaktor (Miniclave Drive, 250 ml Reaktor, Büchi) überführt, der ebenfalls sekuriert wurde. Die Prozedur wurde wiederholt und anschließend wurden 15 ml Toluol in den Dreihalskolben gegeben, um Reste in den Reaktor zu überführen. Nach Zugabe der Katalysatorvorstufe (Bis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, 10 mg in 40 ml Toluol) wurde 10 min bei 200 rpm (KPG-Rührer) gerührt und die Polymerisation mit Ethen bei 2,5 bar gestartet (Ethen 4.5, Fa. Messer, Griesheim). Die Reaktionstemperatur wurde mit Hilfe eines Thermometers (Testo 945) aufgezeichnet. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe von 300 bis 400 ml MeOH/2 N HCl (50:50, v/v) abgebrochen und das Polyethylen filtriert. Nach Trocknung an Luft wurde über Nacht bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und gewogen.

Die Polymerisationen mit den hochporösen Katalysatorträgern wurden in einem 100 ml Reaktor von Büchi durchgeführt.

6.2.4 Polymerisationsergebnisse an den hochporösen Trägern

Träger	Spezifische Oberfläche a_s (BET) / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen v_p (G) / ml g^{-1}	Mittlerer Poren- durchmesser p_d (BJH) / nm	Polymerisationsaktivität A / $\text{kg}_{\text{PE}} (\text{h bar mol}_{\text{Kat}})^{-1}$	
				unbehandelt	130 °C, 6h
G1-G	316,1	0,42	4,43	249	193
G2-G	359,3	0,79	8,13	374	237
G3-G	362,5	1,10	13,3	339	458
G4-G	365,4	1,99	25,0	447	669
G5-G	428,5	2,74	35,8	510	908
G6-G	353,6	2,43	35,0	597	1006
G8	148,2	1,53	35,6	680	751
G9	240,9	3,41	65,4	542	570
G10	226,7	3,29	62,2	758	941
G11	222,1	3,29	63,2	664	886
G12	246,8	3,19	65,0	561	456
G13	216,7	3,18	110,0	389	360
Sylopol	293,0	1,68	19,34	374	301

Tabelle 6-2: Porenstrukturdaten und Polymerisationsergebnisse der Träger G1-G bis G6-G, sowie G8-G13 und Sylopol 948.

6.3 Methoden und Charakterisierung

6.3.1 Überblick

Tabelle 6-3 gibt einen Überblick über die verwendeten Methoden.

Methode	Abkürzung	Information
Elementaranalyse		Chemische Zusammensetzung der Proben, Ligandendichte α_{CX} .
Kernresonanz-Spektroskopie	^1H -NMR	Silanolgruppendichte α_{OH} , Wassergehalt.
Rasterelektronenmikroskopie	REM	Morphologie, Größenverteilung.
Transmissions-elektronenmikroskopie	TEM	Porentextur, Porendimensionen.
Stickstoff-Sorption (77 K)		Porenstrukturparameter (Mikro- und Mesoporen).
Quecksilberporosimetrie		Porenstrukturparameter (Meso- und Makroporen).
Thermogravimetrie /Differentielle Thermo-Analyse	TG / DTA	Thermisches Verhalten, Silanolgruppendichte α_{OH} , Enthalpische Effekte.
Energie-Dispersive Röntgen-Elementanalyse	EDX	Elementanalyse, Ortsaufgelöste Elementverteilung.
Gelpermeations-chromatographie	GPC	Molmassen und –verteilung der Polymere.
Differentialkalorimetrie	DSC	Schmelzpunkt und Kristallinität der Polymere.
Dynamische Lichtstreuung		Partikelgrößen und –verteilung.

Tabelle 6-3: Verwendete physikalisch-chemische Charakterisierungsmethoden.

6.3.2 Stickstoffsorption bei 77,4 K

Für die Charakterisierung poröser Feststoffe hat sich die Gas-Sorptionsanalyse bewährt. Im Mittelpunkt steht hierbei die Stickstoff-Sorption bei 77 K, die bei mikro- und mesoporösen Materialien Anwendung findet [142]. Die Klassifizierung poröser Adsorbentien wurde von der IUPAC im Hinblick auf die Porengröße folgendermaßen festgelegt [143,144,145]:

mikroporöse Festkörper mit Porendurchmessern $p_d < 2 \text{ nm}$

mesoporöse Festkörper mit Porendurchmessern $2 \text{ nm} < p_d < 50 \text{ nm}$

makroporöse Festkörper mit Porendurchmessern $p_d > 50 \text{ nm}$

Bei der Stickstoffsorption wird auf volumetrischem Wege die spezifische Adsorbatmasse x_a bei konstanter Temperatur (77 K) in Abhängigkeit vom Relativdruck (p/p_0), der als Quotient aus dem Gleichgewichtsdruck (p) und dem Sättigungsdampfdruck (p_0) definiert ist, gemessen und das Volumen an adsorbiertem Stickstoff als Funktion des Gleichgewichtspartialdruckes bestimmt.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Kieselgelen handelt es sich um unporöse, meso- und makroporöse Materialien. Diese zeigen charakteristische Isothermenverläufe, dessen Typen von Brunauer, Deming, Deming und Teller (BDDT) klassifiziert wurden [146]. Unporöse und makroporöse Kieselgele zeigen Isothermen des Typs II; die Stickstoffsorption führt zu Oberflächenmesswerten. Mesoporöse Materialien bilden im Laufe der Messung Mono- und Multischichten bei Relativdrücken $0 < p/p_0 < 0,3$. Wird der Relativdruck weiter erhöht, so steigt das Volumen des Adsorbats stark an und es kommt zur Kondensation in den Mesoporen. Sobald die Poren gefüllt sind, wird bei den hier auftretenden Typ IV-Isothermen ein abszissenparalleler Verlauf beobachtet. Tritt bei Relativdrücken p/p_0 nahe eins ein weiterer Anstieg auf, so ist dies nur auf das Füllen des Zwischenkornvolumens zurückführbar. Charakteristisch ist das Erscheinen einer Hysterese, d.h. der Desorptionsast ist gegenüber dem Adsorptionsast verschoben. In der Literatur werden als Gründe unterschiedliche Radien im Inneren eines Porenkanals diskutiert, die die Desorption aus einer solch unregelmäßigen Pore erschweren oder verhindern [147,148].

Mit Hilfe von Modellen und Vereinfachungen können aus der Isotherme die spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) [149], das spezifische Porenvolumen nach Gurwitsch (G) [150] und der mittlere Porendurchmesser nach Barret, Joyner und Halenda (BJH) [151] berechnet werden. Für hochgeordnete mesoporöse Materialien der M41S-Klasse, die keine Hysterese hervorbringen sind neue Modelle, wie z.B. die Non-Linear Density Functional Theory, NLDFT, [152,153,154] entwickelt worden.

Die auf dieser Methode basierenden Werte für die Porengröße weichen bis zu 100 % von denen der BJH-Werte ab, was auf die genaue Kenntnis der Porengeometrie und dessen Ordnung aus XRD-Daten und TEM-Bildern zurückzuführen ist.

6.3.2.1 Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden an einer Autosorb-6 der Fa. Quantachrome, Odelzhausen vorgenommen. Hierfür wurden 50-100 mg der Proben eingewogen und etwa 14 h bei 150 °C im Hochvakuum ($p < 0,003$ Torr) an einer Ausheizstation von physisorbiertem Wasser befreit. Die Aufnahmen der Isothermen erfolgte unter Kühlung mit Stickstoff bei 77 K.

6.3.3 Quecksilberintrusion

Bei Porengrößen oberhalb 30 nm ist die Stickstoffsorption nicht mehr geeignet, da eine Kondensation des Stickstoffs erst bei Relativdrücken $p/p_0 > 0,98$ erfolgt und man somit nur noch sehr ungenaue Ergebnisse erhält. Deshalb verwendet man in diesen Fällen die Quecksilberporosimetrie. Die Messungen wurden bei der Firma Merck KGaA, Darmstadt an einem Porosimeter 2000 der Firma Carlo Erba Instruments durchgeführt. Der interessierte Leser wird an dieser Stelle an die folgende Literatur verwiesen [155,156].

6.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die visuelle Darstellung der Kieselgelträger, die nur geringe Durchmesser (1-30 µm) aufwiesen, reichte die Vergrößerung des Lichtmikroskopes nicht aus und es wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Der Primärelektronenstrahl des REM trifft im Vakuum auf die Elektronenhülle oberflächennaher Atome der Proben. Die Ionisation, die einen inelastischen Prozess darstellt, bewirkt die Emission von Sekundärelektronen, die erfaßt und in ein Bild umgerechnet werden. Mit Hilfe eines REM-Bildes kann eine grobe Abschätzung über die Partikelgrößenverteilung getroffen werden. Die Möglichkeit der Charakterisierung der Gestalt von Oberflächen, der Morphologie und Topologie machen REM-Aufnahmen zu einem wichtigen Werkzeug bei einer maximalen Vergrößerung von 100,000.

6.3.4.1 Durchführung

Da es sich bei den untersuchten Proben um reine Kieselgelpartikel mit relativ niedriger Elektronendichte handelt, mußten diese mit einer Goldoberfläche beschichtet werden.

Hierzu wurden die Proben auf einen mit einer leitenden Haftfolie beschichteten Metallträger gegeben. Nach mehrmaligem Spülen mit Argon im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) wurde 70 Sekunden lang bei einer Stromstärke von 30 mA und einem Abstand von 5 cm zwischen Träger und Goldtarget mit Gold bedampft. Die Beschichtung wurde mit Hilfe eines Sputtercoaters des Typs SCD 050 der Fa. Bal-Tec durchgeführt. Das verwendete REM-Gerät steht im Institut für Pathologie der Universitätsklinik in Mainz zur Verfügung (Typ DSM 962 der Fa. Zeiss, Jena).

6.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie konnte bei der Visualisierung der Porenstrukturen von mesoporösen Materialien eingesetzt werden. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie werden die Primärelektronen im TEM-Gerät an der Probe gestreut, so daß ein elastischer Prozess zu einer Abbildung führt. Ein TEM-Bild kann auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden, da in Transmission detektiert wird. Ein z.B. $10 \mu\text{m}$ großes Teilchen wird entweder am Rand untersucht, wo aufgrund des Winkels nur eine dünne Schicht "durchleuchtet" werden kann. Soll das Innere einer Probe untersucht werden müssen Dünnschnitte der Probe hergestellt werden, die ca. 100 nm dick sind. Das Kieselgel wird in ein Harz gegossen, gehärtet und mittels eines Mikrotomschneiders in dünne Scheiben geschnitten. Der Vorteil im TEM ergibt sich durch den homogenen Kontrast aufgrund dieser Probenvorbereitung und einer sehr hohen Auflösung (unter 1 nm!).

6.3.6 Thermogravimetrie und Differentielle Thermoanalyse (TG/DTA)

Die Thermogravimetrie (TG) erlaubt die Erfassung des Massenverlustes eines Festkörpers als Funktion der Zeit oder der Temperatur. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Kieselgelen kann der Massenverlust nur von einer geringen Anzahl an chemischen Komponenten des Materials herrühren, wie z.B. von physisorbiertem Wasser, der Abspaltung unreaktierter Ethoxygruppen, der Zersetzung organischer Verbindungen und der Kondensation der Silanolgruppen auf der Oberfläche. Da sich die Temperaturbereiche, bei denen die jeweiligen Reaktionen stattfinden, überlappen können, müssen die Versuchsbedingungen für jede Aufgabenstellung optimiert werden. Somit können nicht nur der Gehalt an physisorbiertem Wasser, sondern Kohlenstoffgehalte und Silanolgruppenkonzentrationen berechnet werden. Die Messungen finden in einer Mikrowaage statt, die von einem heizbaren Ofen umgeben wird. Über zwei Thermoelemente können neben dem Massenverlustsignal der Mikrowaage die Differenz der Temperatur zwischen Probenziegel und einem Referenzziegel aufgezeichnet werden.

Diese als Differentielle Thermo-Analyse (DTA) bekannte Methode liefert Informationen über den energetischen Verlauf des Massenänderung. Chemische Reaktionen können thermisch lokalisiert werden, wobei die Unterscheidung zwischen endothermen und exothermen Prozessen möglich ist.

6.3.6.1 Durchführung

Die TG- und DTA-Versuche wurden an einer Thermowaage des Typs L 81 der Fa. Linseis, Selb, durchgeführt. Zur Kalibrierung wurden zwei Platintiegel mit gleichen Mengen an Al_2O_3 eingewogen und zweimal bis 1000 °C erhitzt. Die Heizrate betrug 10 K pro Minute, wobei unter Luftatmosphäre gearbeitet wurde. Je nach Dichte des Materials wurden 30-110 mg für die Analysen eingewogen, so daß der Tiegel jeweils fast vollständig gefüllt war.

6.3.7 Silanolgruppenbestimmung mittels TG/DTA

Die Silanolgruppenbestimmung mittels TG/DTA wurde von mir methodisch untersucht und mit der in Kapitel 6.3.8 beschriebenen Methode verglichen [157,158].

6.3.7.1 Auswertung

Die Abbildung 6-2 zeigt den graphischen Verlauf des relativen Massenverlustes (schwarz) und des DTA-Signals (rot) für ein rehydroxyliertes Kieselgel. Man erkennt deutlich den raschen Massenverlust bis 130 °C, an den sich ein kontinuierlich abnehmender Kurvenverlauf anschließt. Das DTA-Signal hilft hier bei der Zuordnung und zeigt eine endotherme Reaktion zwischen 60 und 130 °C, die durch die Freisetzung des adsorbierten Wassers und dessen Verdampfungsenthalpie bestimmt wird. Der weitere Massenverlust ist auf das Verdampfen von Wasser zurückzuführen, das, wie Abbildung 6-3 gezeigt, durch Kondensation von Silanolgruppen entsteht. Da die beiden DTA-Peaks bei einer Temperatur von 200 °C völlig von einander getrennt sind kann der relative Massenverlust im Temperaturbereich von 200-1000 °C verwendet werden, um die Konzentration der vorhandenen Silanolgruppen zu ermitteln.

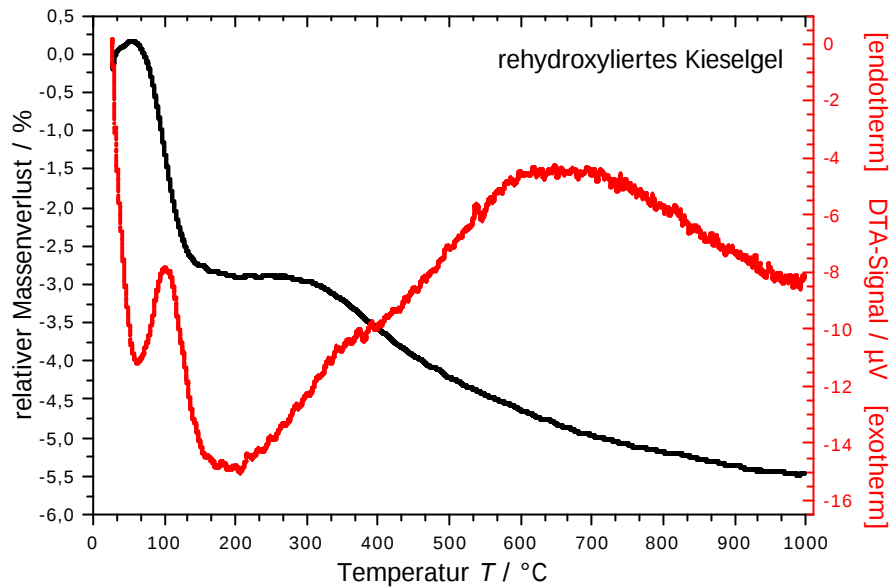


Abbildung 6-2: TG- und DTA-Messung von rehydroxyliertem Kieselgel.

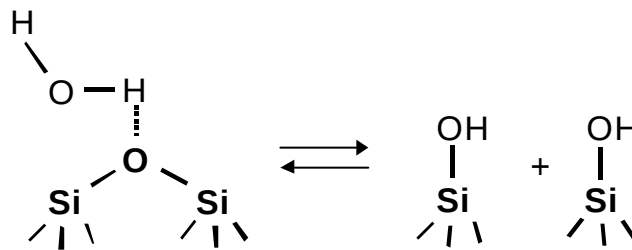


Abbildung 6-3: Rehydroxylierung von Siloxanbindungen.

Zur Berechnung der Silanolgruppendichte α_{OH} / $\mu\text{mol m}^{-2}$ wurden zunächst die prozentualen Massenwerte über die Einwaage und die Molmasse des Wassers in Stoffmengen umgerechnet. Wie aus Abbildung 6-3 ersichtlich sind pro Mol Wasser zwei Mol Silanolgruppen zu berechnen, so daß ein Faktor 2 in Gleichung 6-2 zu berücksichtigen ist.

$$n(\text{Si} - \text{OH}) = \frac{2 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) [\text{g}] \cdot 10^6}{18,015 [\text{g/mol}]} \quad 6-2$$

Um die Silanolgruppendichte zu erhalten mußte durch die um die Einwaage korrigierte Oberfläche geteilt werden. Die folgende Gleichung gilt nur für calcinierte und rehydroxylierte Materialien, also alle Kieselgele ohne chemische Oberflächenmodifizierung.

$$\dot{a}_{\text{OH}} = \frac{n(\text{Si} - \text{OH})}{(a_s(\text{BET})[\text{m}^2/\text{g}] \cdot m(\text{Kieselgel})[\text{g}])} \quad 6-3$$

6.3.8 Silanolgruppenbestimmung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie

Die Methode beruht auf den Arbeiten von Holik und Matějková [159] und erlaubt die parallele Erfassung der Silanolgruppenkonzentration sowie der Menge an adsorbiertem Wasser. Das Kieselgel wird mit deuterierter Trifluoressigsäure behandelt und zentrifugiert. Die extrahierte Lösung enthält aufgrund des Austausches von Silanolprotonen mit Deuteriumionen der Trifluoressigsäure (siehe Abbildung 6-4) Wasser und partiell protonierte Trifluoressigsäure, deren Quantifizierung NMR-spektroskopisch erfolgt.

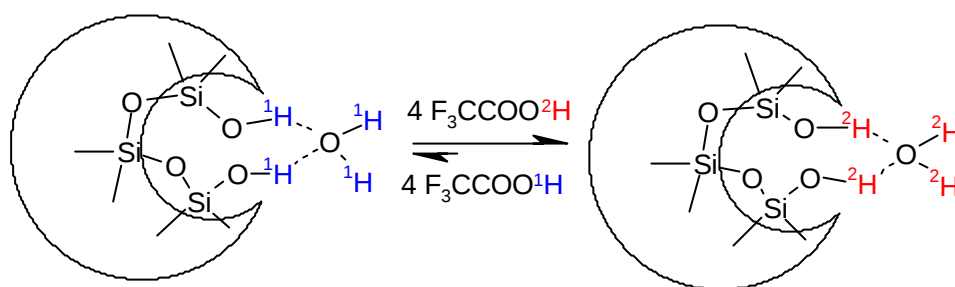


Abbildung 6-4: Gleichgewicht der Extraktion von Kieselgel mit deuterierter Trifluoressigsäure.

Da Trifluoressigsäure eine starke Säure ist und sie zudem im Überschuß eingesetzt wird, ist gewährleistet, daß alle Silanolprotonen in jeder zugänglichen Pore ausgetauscht werden.

Das Integral des Säureprotonenpeaks im Spektrum ist proportional zur totalen Protonenkonzentration, die sich aus den Silanolprotonen, den Protonen des adsorbierten Wassers und den Protonen aus dem Anteil an nicht deuterierter Trifluoressigsäure zusammensetzt. Die chemische Verschiebung des Peaks hängt aufgrund des schnellen Austauschs der Protonen zwischen Trifluoressigsäure und Wasser nur von der Protonenkonzentration aus physisorbiertem Wasser ab.

6.3.8.1 Durchführung der Kalibration

Die Methode ist ein Relativ-Verfahren, so daß Kalibrationsgeraden aufgezeichnet werden müssen. Es wurden jeweils die Abhängigkeit des Integrals des Peaks und die der chemischen Verschiebung von der zugesetzten Wassermenge aufgetragen. Hierfür wurde eine "Standardlösung", bestehend aus 100 ml deuterierter Trifluoressigsäure (Trifluoressigsäure- d_1 , Uvasol®, Deuterierungsgrad mind. 99,5 %, Merck KGaA, Darmstadt) und 1 ml p-Xylen (p.a., Merck KGaA, Darmstadt), und eine "Wasserlösung", bestehend aus 10 ml Standardlösung und 0,1 ml Wasser (Millipore-Wasser), erstellt.

Für die Kalibrationsgerade wurde der Standardlösung steigende Mengen an Wasserlösung zugesetzt (siehe Tabelle 6-4). Alle Arbeiten fanden in einem evakuierten und mit Stickstoff (N_2 , 5.0, Linde, Kostheim) gefluteten Handschuhkasten (engl.: glove box) statt.

Kalibrationspunkt	Standardlösung / μ l	Wasserlösung / μ l	Wasser / mg
1	500	0	0
2	480	20	0,2
3	460	40	0,4
4	440	60	0,6
5	420	80	0,8
6	400	100	1,0
7	350	150	1,5
8	300	200	2,0
9	250	250	2,5
10	200	300	3,0
11	100	400	4,0
12	0	500	5,0

Tabelle 6-4: Kalibrationspunkte für die Silanolgruppenbestimmung mittels 1H -NMR.

6.3.8.2 Durchführung der Probenvorbereitung

Die Proben wurden in 1,5 ml Reaktions- und Zentrifugengefäßen eingewogen (ca. 100 mg) und offen über Nacht bei 150 °C (unmodifizierte Proben) bzw. bei 40 °C (silanisierte Proben) im Vakuum bei 12 hPa getrocknet. Die Gefäße wurden verschlossen, in den Handschuhkasten überführt und mit 1ml einer Standardlösung versetzt. Nach kräftigem Schütteln (Vortexer, 20 Sekunden) und 10 minütiger Reaktionszeit wurden die Proben ausgeschleust und das Kieselgel in einer Zentrifuge des Typs Biofuge 15, Heraeus, Hanau, von der Lösung getrennt. In der Glove-Box wurden mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette 500 μ l der überstehenden Lösung entnommen, in ein Standard-NMR-Röhrchen gefüllt und sofort an einem 400 MHz Spektrometer des Typs DRX-400 der Fa. Bruker, Rheinstetten, im eigenen Institut vermessen. Als NMR-Standard wurde pXylen verwendet, dessen Intensität auf 1 normiert wurde, um alle Messungen untereinander vergleichen zu können.

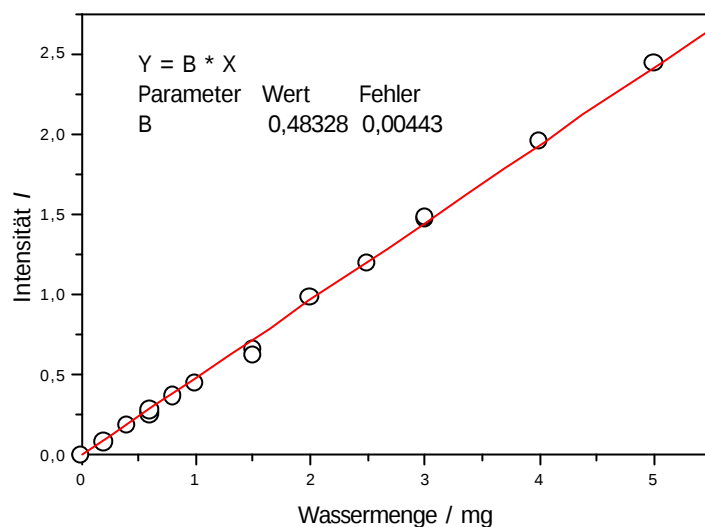


Abbildung 6-5: Kalibrationsgerade für die totale Protonenkonzentration.

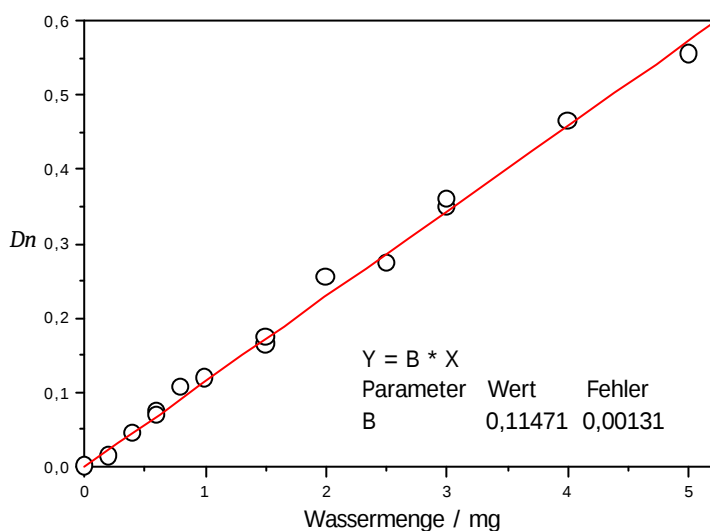


Abbildung 6-6: Kalibrationsgerade für die Protonen aus physisorbiertem Wasser.

6.3.8.3 Auswertung

Von den jeweiligen Signalintensitäten und chemischen Verschiebungen der Kalibrationsmessungen wurde jeweils der Blindwert (die Messung, bei der kein Wasser zugesetzt wurde) abgezogen und gegen die Wassermenge aufgetragen (siehe Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6). Für die chemische Verschiebung wurde die Differenz zwischen Methylprotonensignal und Carboxylprotonensignal genommen. Aus den Kalibrationsgeraden wurden mittels linearer Regression die Steigungen der Geraden errechnet. Die Berechnung der totalen Wassermenge der Probe erfolgte mit Gleichung 6–4.

$$m_{\text{Wasser, total}} [\text{mg}] = \frac{I_{\text{Probe}} - I_{\text{Blank}}}{m_l} \quad 6-4$$

Mit:

- $m_l \equiv$ Steigung der Kalibrationsgerade (Abbildung 6-5) für die totale Protonenkonzentration
- $I_{\text{Probe}} \equiv$ Signalintensität der Carboxylprotonenpeaks im Proben-Spektrum
- $I_{\text{Blank}} \equiv$ Signalintensität der Carboxylprotonenpeaks im Null-Spektrum

Gleichung 6-5 führte zur Ermittlung der Menge an physisorbiertem Wasser:

$$m_{\text{Wasser, physisorbiert}} [\text{mg}] = \frac{\Delta\delta_{\text{Probe}} - \Delta\delta_{\text{Blank}}}{m_\delta} \quad 6-5$$

Mit:

- $m_u \equiv$ Steigung der Kalibrationsgerade für die Protonen aus physisorbiertem Wasser (Abbildung 6-6)
- $\Delta n_{\text{Probe}} \equiv$ Differenz der chemischen Verschiebung zwischen Methylsignal und Carboxylsignal der Probe
- $\Delta n_{\text{Blank}} \equiv$ Differenz der chemischen Verschiebung zwischen Methylsignals und Carboxylsignals der Nullmessung

Der Gehalt an Silanolgruppen [mg] ergab sich aus Gleichung 6-6:

$$m_{\text{Silanol}} [\text{mg}] = (m_{\text{Wasser, total}} - m_{\text{Wasser, physisorbiert}}) \cdot 1,888 \quad 6-6$$

Der Faktor 1,888 ergibt sich aus der Kalibrationsgerade, die nur für Wasser gilt; laut Gleichung 6-7.

$$\frac{2 \cdot M(\text{OH})}{M(\text{H}_2\text{O})} = 1,8881017 \quad 6-7$$

In die Berechnung der Silanolgruppendichte nach Gleichung 6-8 gehen neben der Einwaage der Probe die spezifische Oberfläche und die Molmasse der Hydroxylgruppe ein.

$$c(\text{Si} - \text{OH}) = \left(\frac{m_{\text{Silanol}} [\text{mg}]}{m_{\text{Probe}} [\text{mg}] \cdot M(\text{OH}) [\text{g/mol}] \cdot a_s (\text{BET}) [\text{m}^2/\text{g}]} \right) \cdot 2 \cdot 10^6 \quad 6-8$$

Mit:

a_s (BET)	spezifische Oberfläche nach BET
m_{Probe}	Probeneinwaage
$M(\text{OH})$	Molmasse der Hydroxylgruppe (17,00734 g mol ⁻¹)
Faktor 2	Umrechnung von 0,5 ml CF ₃ COO ² H in 1,0 ml CF ₃ COO ² H
Faktor 10 ⁶	Umrechnung von [mol] in [μmol]

6.3.9 Energie-Dispersive Röntgen-Elementanalyse (EDX)

Trifft ein fokussierter Elektronenstrahl auf Materie, so werden die oberflächennahen Atome einer Probe Energie aufnehmen und angeregte Zustände einnehmen. Die Relaxation erfolgt durch Emission von Sekundärelektronen, wie sie für das REM genutzt wird. Die zurückbleibende Lücke wird von einem Elektron höherer Energie aufgefüllt und ein Photon wird emittiert, um die überschüssige Energie abzuführen. Die Energie dieses Photons ist elementspezifisch und kann über einen entsprechenden Detektor erfaßt werden. Diese Methode der Elementbestimmung ist in vielen REM- und TEM-Geräten implementiert, da sich ihre benötigten Anregungsenergien ähneln. Bei dem „EDX-Mapping“ werden den Energien (Elementen) Falschfarben zugeordnet und orts aufgelöst auf ein Bild transferiert. Werden mehrerer solcher Farben benutzt und mit einer REM-Aufnahme kombiniert, so können Aussagen über die örtliche Verteilungen der Elemente in einer Probe getroffen werden.

6.3.10 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC stellt neben der Gelfiltration eine der beiden Varianten der Größenausschlusschromatographie (SEC) dar, mit deren Hilfe Molmassen und Polydispersitäten von Polymeren bestimmt werden kann. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Polyethylenen handelt es sich um Materialien mit hohem Schmelzpunkt (140 bis 150 °C), so daß die sogenannte High-Temperature-GPC (HT-GPC) eingesetzt werden mußte. Die Molekulargewichtsbestimmungen der Polyolefine erfolgte unter den für Polyolefinen üblichen Bedingungen (135°C, 1,2,4-Trichlorbenzol) als 3-fach-Bestimmung an einem Hochtemperaturgerät der Firma Knauer (Trennsäulen: Polystyrolgel 500, 10⁴, 10⁵, 10⁶ Å; Fluß: 1 ml min⁻¹, Konzentration: ca. 0,5 – 1 mg ml⁻¹; Probenmenge: 400 μl).

6.3.11 Differentialkalorimetrie (DSC)

Das Messprinzip der DSC ist das der DTA sehr verwandt. Bei der DTA wird der Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz gemessen, während in der DSC dieser Unterschied gleich Null gehalten wird und der benötigte Energieaufwand gemessen wird. Somit können thermodynamisch genaue Werte für Kristallinität (in Bezug auf einem Referenz-Polyethylen) und Schmelzpunkt der Polymere gemessen werden. Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Polymere erfolgte an einem DSC-821 Mettler Toledo.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 G.D. Parfitt and K.S.W. Sing, *Characterization of Powder Surfaces*, Academic Press, London, 1976, pp. 1-3.
- 2 P.J. Sherrington, R. Oliver, *Granulation*, Heyden & Son, London-Philadelphia-Rheine, 1981.
- 3 C.E. Capes, *Particle Size Enlargement*, Elsevier, New York, 1980.
- 4 H.R. Wuthrich, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volume B2, 5th Edition, John Wiley & Sons, Chapter 7, 1988.
- 5 S.J. Lukasiewicz, *J. Am. Ceramic Soc.*, **1989**, 72, 617-624.
- 6 A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, New York, 1976.
- 7 K.J. Konsztowicz, G. Maksym, T. Maksym, H.W. King, W.F. Caley and E. Vargha-Butler, *Forming Sci. Technol. Ceram.*, **1990**, 26, 46-53.
- 8 H. Schubert, *Chem. Ing. Tech.*, **1979**, 51, 266-277.
- 9 S. Kwon and G.L. Messing, *Nanostructured Materials*, **1997**, 4, Vol. 8, 399.
- 10 H. Rumpf, *Agglomeration*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Inc., New York, 1961, p. 379.
- 11 H. Rumpf, *Agglomeration 77*, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Agglomeration*, Atlanta, GA, March, 1977, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Inc., New York, 1977, p. 97.
- 12 H. Rumpf and H. Schubert, *Ceramic Processing before Firing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978, p. 97.
- 13 H. Krupp, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1967**, 1, 111.
- 14 C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc., San Diego, 1990, p. 637.
- 15 M.S. Kaliszewski and A.H. Heuer, *Journal of the American Ceramic Society*, **1990**, 73, 1504.
- 16 A. Wheeler, *Catalysis 2: Fundamental Principles*, Reinhold Publ. Corp., New York, 1955, p. 116.
- 17 J. Opitz, *Glastech. Ber.*, **1987**, 60, 133-139.
- 18 T. Seto, A. Hirota, T. Fujimoto, M. Shimada, K. Okuyama, *Aerosol Science and Technology*, **1997**, 27, 422-438.
- 19 G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger (Eds.), *Ziegler Catalysis*, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- 20 W. Kaminsky, *Catalysis Today*, **2000**, 62, 23-34.
- 21 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 57, 541.
- 22 G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393.
- 23 G.W. Parshall, S.D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1992, p. 51-93.
- 24 G.G. Arzoumanidis, N.M. Karayannis, *Chemtech*, **1993**, 23, 43.
- 25 G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2975.
- 26 D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 5072.
- 27 H. Sinn, W. Kaminisky, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1980**, 19, 396.
- 28 H. Sinn, W. Kaminisky, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 39.
- 29 E. Giannetti, G. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1985**, 23, 2117.
- 30 H. Sinn, *Macromol. Symp.*, **1997**, 97, 27.
- 31 Y. Koide, S.G. Bott, A.R. Barron, *Organometallics*, **1996**, 15, 2213.
- 32 J.J. Eisch, S.I. Bombrick, G.X. Zheng, *Organometallics*, **1996**, 15, 2213.
- 33 P. Tait, in: W. Kaminsky, H. Sinn (Eds.), *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer, Berlin, 1988.
- 34 C. Sishta, R.M. Hathorn, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1112.
- 35 E. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 99.
- 36 M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, 28, 197-208.
- 37 R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, **1991**, 32, 325.

-
- 38 J.A. Ewen, M.J. Elder, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1991**, 48 49, 253.
- 39 J.A. Ewen, M.J. Elder, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 66, 253.
- 40 L. Resconi, F. Piemontesi, G. Francisccono, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1025.
- 41 A.R. Siedle, W.M. Lamanna, R.A. Newmark, J. Stevens, D.E. Richardson, M. Ryan, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 66, 215.
- 42 E. Albizzati, M. Galimberti, *Catalysis Today*, **1998**, 41, 159-168.
- 43 W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron*, **1988**, 7, 2375-2381.
- 44 A.G. Massey, A.J. Park, *J. Organomet. Chem.*, **1964**, 2, 245-250.
- 45 A.G. Massey, A.J. Park, *J. Organomet. Chem.*, **1966**, 5, 218-225.
- 46 P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, P. Andreussi, U.S. Pat. 5,602,269, 1997 (Enichem).
- 47 Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1391-1434.
- 48 Y. Sun, M.V. Metz, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics*, **2000**, 19, 1625-27.
- 49 M.-J. Brekner, B. Bachmann, f. Osan, K. Alberti, A. Winter, *Chem. Abstr.*, **1995**, 122, 134-148.
- 50 T.J. Marks, J.C. Stevens, Eds., *Topics in Catalysis*, Baltzer, Amsterdam, 1999, Vol. 7, pp 23-36.
- 51 J. Chowdhury, S. Moore, *Chem. Eng.*, **1993**, 100 (4), 34.
- 52 J. Baker, *Eur. Che. News*, **1993**, 60 (1590), 22.
- 53 J.C.W Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1991**, 29, 1603-07.
- 54 S. Collins, W.M. Kelly, D.A. Holden, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1780-1785.
- 55 K. Soga, M. Kaminaka, *Macromol. Chem.*, **1993**, 194, 1745-1755.
- 56 W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1993**, 14, 239.
- 57 W. Kaminsky, D. Arrowsmith, C. Strübel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 2959.
- 58 W. Kaminsky, H. Winkelbach, *Top. Catal.*, **1999**, 7, 61.
- 59 J.-C. Bailly, C.J. Chabrand, *J. Eur. Pat. Appl.*, **1991**, 435,514.
- 60 M. Kaminaka, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* **1991**, 12, 367.
- 61 L.K. Van Looveren, D.E. De Vos, K. A. Vercruysse, D.F. Geysen, B. Janssen, P.A. Jacobs, *Cat. Lett.*, **1998**, 56(1), 53.
- 62 S.I. Woo, Y.S. Ko, T.K. Han, *Makromol., Rapid Commun.*, **1995**, 16, 489-494.
- 63 S. Maehema, A. Yano, M.Sato, *J. Eur. Pat. Appl.*, **1998**, 881,232.
- 64 R. Schlund, B. Rieger, *J. Eur. Pat. Appl.*, **1992**, 518,092.
- 65 L.K. Van Looveren, D.F. Geysen, K.A. Vercruysse, B.H. Wouters, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 517-520.
- 66 D.-H. Lee, K.-B. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **1994**, 15, 841.
- 67 D.-H. Lee, K.-B. Yoon, *Macromol. Symp.*, **1995**, 97, 185.
- 68 K. Soga, T. Arai, B. T. Hoang, T. Uozumi, *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, 16, 905.
- 69 K. Musikabhumma, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Makromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, 115.
- 70 B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, G. Fink, *Nachrichten aus der Chemie*, **2000**, 48, 12-17.
- 71 R. Goretzki, G. Fink, B. Tesche, B. Steinmetz, R. Rieger, W. Uzick, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 677-682.
- 72 G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, Chr. Przybyla, and B. Tesche, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1377-1390.
- 73 T.W. Taylor, K.Y. Cho, H. Yuan, W.H. Ray, *Transition Metal Catalysed Polymerizations; Alkenes and Dienes*, R.P. Quirk, MMI Press, Chur, London, New York, 1983, p. 191.
- 74 E.J. Nagel, V.A. Kirillov, W.H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, 19, 372.
- 75 P.J.T. Tait, G.H. Zohuri, A.M. Kells, I.D. McKenzie, *Ziegler Catalyst*, Springer, Berlin, 1995, p. 344.
- 76 F. Bonini, V. Fraaije, and G. Fink, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1995**, 33, 2393-2402.
-

-
- 77 W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1983**, 4, 417.
- 78 J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6355.
- 79 W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1985**, 24, 507.
- 80 J.C.W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Part A*, **1991**, 29, 459.
- 81 C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol Gel Science*, Academic Press, 1990.
- 82 W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **1968**, 26, 62-69.
- 83 J. Schick-Kalb, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1974.
- 84 M.H. Selle, J. Sjöblom, R. Lindberg, *Colloid Polym.Sci.*, **1995**, 273, 951-958.
- 85 R. Lindberg, J. Sjöblom, G. Sundholm, *Colloid and Surfaces*, **1995**, 99, 79-88.
- 86 V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847-4851.
- 87 G.H. Bogush, C.F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 142, 19-39.
- 88 H. Giesche, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1983.
- 89 H. Giesche, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1987.
- 90 K.K. Unger, H. Giesche, J. Kinkel, DE 3534143 A1, 1985/87.
- 91 K.K. Unger, H. Giesche, J. Kinkel, International Patent C01B 33/12.
- 92 R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979, p. 174.
- 93 S.E. Pratsinis, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1998**, 24, 197-219.
- 94 H.K. Kammler, R. Mueller, O. Senn, S.E. Pratsinis, *AIChE Journal*, **2001**, 7, Vol. 47, 1533-1543.
- 95 A.P. Karnaukhov, *Kinetics and Catalysis (russ.)*, **1971**, 12, 1025-1033.
- 96 R.G. Avery and J.D.F. Ramsay, *J. Colloid Interface Sci.*, **1973**, 42, 597.
- 97 G. Kahr, Poster, Porotec Workshop, Bad Soden, 2000.
- 98 R.P. Mayer and R.A Stowe, *J. Colloid Interface Sci.*, **1965**, 20, 893.
- 99 H. Kawamura-Kuribayashi, N. Soga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 8687.
- 100 K.K. Unger, P. Ringe, J. Schick-Kalb, B. Straube, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1973**, 264, 267-272.
- 101 J. Schick-Kalb, K.-F. Krebs, K.K. Unger, *J. Chromatogr.*, **1973**, 83, 5-9.
- 102 V. Ehwald, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1998.
- 103 B. Bidlingmaier, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2001.
- 104 B. Bidlingmaier, C. du Fresne von Hohenesche, K.K. Unger, T. Eberle, Poster in X. Porotec Workshop, Bad Soden, Deutschland.
- 105 K. Unger, J. Schick-Kalb, B. Straube, *Colloid & Polymer Sci.*, **1975**, 253, 658.
- 106 K. Fischer, *Angew. Chemie*, **1935**, 48, 394.
- 107 K. Schöffski, *Chemie in unserer Zeit*, **2000**, 3, 170-175.
- 108 K.K. Unger, *Porous Silica*, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- 109 A.I. Liapis, private Mitteilung, 2001.
- 110 K. Nakanishi, *Journal of Porous Materials*, **1997**, 4, 67-112.
- 111 K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga and N. Tanaka, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1997**, 8, 547-552.
- 112 K. Cabrera, G. Wieland, D. Lubda, K. Nakanishi, N. Soga, H. Minakuchi and K.K. Unger, *Trends in Analytical Chemistry*, **1998**, 17, 50-53.
- 113 N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Tanaka, *Journal of Chromatography A*, **1998**, 797, 1.
- 114 E. Krämer, S. Förster, C. Göltner, M. Antonietti, *Langmuir*, **1998**, 14, 2027.
- 115 S.A. Davis, S.L. Burkett, N.H. Mendelson, S. Mann, *Nature*, **1997**, 385, 420.
- 116 S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky, F. Schüth, *Science*, **1996**, 273, 768.
- 117 P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, D.J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 944.
- 118 B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Science*, **1998**, 281, 538.
- 119 O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A. Lenhoff, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3597.
- 120 J.-H. Småt, B. Spliethoff, S.A. Schunk and M. Lindén, ChemComm, eingereicht.
-

-
- 121 C. Song, J.M. Garcés, Y. Sugi, (Eds.), *Shape-Selective Catalysis*, ACS Symp. Ser. 738, Am. Chem. Soc. Washington, 2000, pp. 389.
- 122 J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
- 123 C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- 124 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D.I. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science*, **1993**, *261*, 1299.
- 125 Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1147.
- 126 Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1176.
- 127 H.B. Klevens, *J. Phys. Colloid Chem.*, **1948**, *52*, 130.
- 128 M. Czerniawski, *Roczn. Chem.*, **1966**, *40*, 1935.
- 129 C.F. Cheng, W. Zhou, D.H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, L.F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 359.
- 130 M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6267.
- 131 A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2499.
- 132 M. Grün, A.A. Kurganov, S. Schacht, F. Schüth, K.K. Unger, *J. Chrom. A*, **1996**, *740*, 1.
- 133 M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *27*, 207-216.
- 134 K. Schumacher, M. Grün, K.K. Unger, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, *27*, 201-206.
- 135 J.M. Kim, R. Ryoo, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **1996**, *7*, 66.
- 136 M. Grün, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 1998.
- 137 D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün and K.K. Unger, *Colloid and Surfaces, A: Physiochem. and Eng. Asp.*, **2001**, *187*, 109.
- 138 P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2068.
- 139 P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science*, **1996**, *271*, 1267.
- 140 Sol-Gel Science, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, C.J. Brinker, G.W. Scherer, Academic Press, London, 1990.
- 141 C.G. Tan, B.D. Bowen, N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *118*, 290.
- 142 S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 2nd Edition, 1982.
- 143 M.M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, *23*, 487.
- 144 IUPAC Reporting Physisorption Data For Gas/Solid System, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603.
- 145 IUPAC, Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, *31*, 578.
- 146 S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 1723.
- 147 P.T. Tanev, L.T. Vlaev, *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, *60*, 110.
- 148 P.C. Ball, R. Evans, *Langmuir*, **1989**, *5*, 714.
- 149 S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309.
- 150 L.G. Gurwitsch, *J. Phys. Chem. Soc. of Russia*, **1915**, *47*, 805.
- 151 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373.
- 152 P.I. Ravikovitch and A.V. Neimark, *Studies in Surf. Sci. & Catal.*, **2000**, *129*, 597-606.
- 153 P.I. Ravikovitch, S.C. Ó Domhnaill, A.V. Neimark, F. Schüth, K.K. Unger, *Langmuir*, **1995**, *11*, 4765.
- 154 A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, M. Grün, F. Schüth, and K.K. Unger, *J. Coll. Interface Sci.*, **1998**, *207*, 159.
- 155 E.W. Washburn, *Phys. Rev.*, **1921**, *17*, 293.
- 156 H.L. Ritter and L.C. Drake, *IEC Anal. Ed.*, **1945**, *17*, 782-787.
-

-
- 157 C. du Fresne von Hohenesche, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, 1999.
158 F. Grossmann, V. Ehwald, C. du Fresne von Hohenesche and K.K. Unger, *J. Chromatogr. A*, **2001**, 2, Vol. 910, 223-236.
159 M. Holik, B. Matějková, *J. Chromatogr.*, **1981**, 213, 33.