

Synthese und Charakterisierung von Polyolefin-Nanocomposites via *in situ* Polymerisation

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften des
Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Saskia Scheel

aus Hamburg

Hamburg

März 2014

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra von durchgeführt.

Gutachter:

Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra

Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz

Tag der Disputation: 25.04.2014

Prüfungsvorsitz:

Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra

2. Prüfer

Prof. Dr. Wolfgang Maison

3. Prüfer

Dr. Brita Werner

Meiner Mutter

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Polyolefine	3
1.1.1. Polyethylen	3
1.1.2. Katalysatoren für Polyethylen	5
1.1.3. Polypropylen	6
1.1.4. Katalysatoren für Polypropylen	8
1.1.5. Cokatalysator	10
1.1.6. Mechanismus	11
1.2. Nanocomposites	13
1.2.1. Eigenschaften von Nanocomposites	13
1.2.2. Herstellung von Nanocomposites	13
1.2.3. Füllstoffe	16
2. Motivation	17
3. Resultate	19
3.1. Polymeranalytik	22
3.2. Charakterisierung und Untersuchung der Füllstoffe	28
3.2.1. Charakterisierung der Halloysite Nanopartikel	28
3.2.2. Charakterisierung der MgO-Nanopartikel	31
3.2.3. Vorbehandlung der Nanoteilchen mit Methylaluminoxan	34
3.2.3.1. Sedimentationsversuche	34
3.2.3.2. Trägerung des Cokatalysators an die NP-Oberfläche	37
3.3. Synthese der Referenzmaterialien und der Composites	42
3.3.1. Darstellung von Polyethylen und Composites	42
3.3.1.1. Darstellung von UHMW-PE	43
3.3.1.2. Darstellung von UHMW-PE/HNT Composites	46

3.3.1.3.	Darstellung von UHMW-PE/MgO Composites	55
3.3.1.4.	Darstellung von LLD-PE	62
3.3.1.5.	Darstellung von LLD-PE/HNT Composites	73
3.3.1.6.	Darstellung von LLD-PE/MgO Composites	80
3.3.2.	Darstellung von Polypropylen und Composites	87
3.3.2.1.	Darstellung von iPP	87
3.3.2.2.	Darstellung von iPP/HNT Composites	93
3.3.2.3.	Darstellung von iPP/MgO Composites	98
3.3.2.4.	Darstellung von sPP	101
3.3.2.5.	Darstellung von sPP/HNT Composites	103
3.4.	Scale-Up Versuche	106
3.4.1.	Herstellung von PE-co-octen im 10 L Reaktor	106
3.4.2.	Herstellung von LLD-PE/MgO Composites im 10 L Reaktor . . .	108
3.4.3.	Herstellung von iPP im 10 L Reaktor	110
3.4.4.	Herstellung von iPP/HNT Composites im 10 L Reaktor	112
3.5.	Charakterisierung der Composites	121
3.5.1.	PE-Composites	121
3.5.1.1.	Charakterisierung von LLD-PE	121
3.5.1.2.	Charakterisierung von LLD-PE/HNT Composites	128
3.5.1.3.	Charakterisierung von LLD-PE/MgO Composites	131
3.5.2.	PP-Composites	133
3.5.2.1.	Charakterisierung von iPP/HNT Composites	134
3.5.2.2.	Charakterisierung von iPP/MgO Composites	152
3.5.2.3.	Charakterisierung von sPP/HNT Composites	155
4.	Zusammenfassung	159
5.	Summary	163
6.	Experimenteller Teil	166
6.1.	Chemikalien	166
6.2.	Versuchsdurchführung	168
6.2.1.	1 L Glasreaktor	168
6.2.2.	10 L Stahlreaktor	169
6.2.3.	Allgemeine Durchführung im 1 L Reaktor	169

Inhaltsverzeichnis

6.2.4. Durchführung im 10 L Reaktor	171
6.3. Analytik	173
A. Literaturverzeichnis	179
B. Sicherheit	185
C. Reaktionen	187

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
CF	Carbonfaser
CNT	<i>carbon nanotubes</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller, <i>Surface Area Analysis</i>
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
eq	Äquivalente
GF	Glasfaser
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HD	<i>high density</i>
HNT	Halloysitenanotube
HWZ	Kristallisationshalbwertszeit
iPP	isotaktisches Polypropylen
Kat 1	$(\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$
Kat 2	$([(o\text{-MePh})(p\text{-OMePh})\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$
Kat 3	$(\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$
LD	<i>low density</i>
LLD	<i>linear low density</i>
MAO	Methylaluminiumoxan
Me	Verschlaufungsmolmasse
Mn	zahlenmittlere Molmasse
Mw	gewichtsmittlere Molmasse

Inhaltsverzeichnis

NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
n.b.	nicht bestimmbar
NP	Nanopartikel
PE	Polyethylen
PDI	Polydispersitätsindex
PP	Polypropylen
RT	Raumtemperatur
SEM	<i>scanning electron microscopy</i>
SENB	<i>single-edge-notched bend</i>
sPP	syndiotaktisches Polypropylen
TCB	Trichlorbenzol
TCE	Tetrachlorethan
TEM	Transelektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UHMW	<i>ultra high molecular weight</i>
U/min	Umdrehungen pro Minute
VG	Verzweigungsgrad
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

1. Einleitung

Das breite Anwendungsspektrum und die vielseitigen Materialeigenschaften der Kunststoffe führten zu einer Substitution von Metallen und Holz im täglichen Leben. Die Möglichkeit der gezielten Veränderung der Produkteigenschaften ließen den Bedarf an polymeren Werkstoffen stetig wachsen. Die Kunststoffe Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und Polyethylenterephthalat (PET) machen etwa 80% aller hergestellten Kunststoffe aus. Die gesamte weltweite Produktion betrug im Jahr 1950 1,7 Mio. Tonnen und ist im Jahr 2012 auf 288 Mio. Tonnen gestiegen (siehe Abbildung 1.1). Anwendungsgebiete sind im Verpackungs- und Bausektor und folgend in der Automobil- und Elektrobranche zu finden.[1]

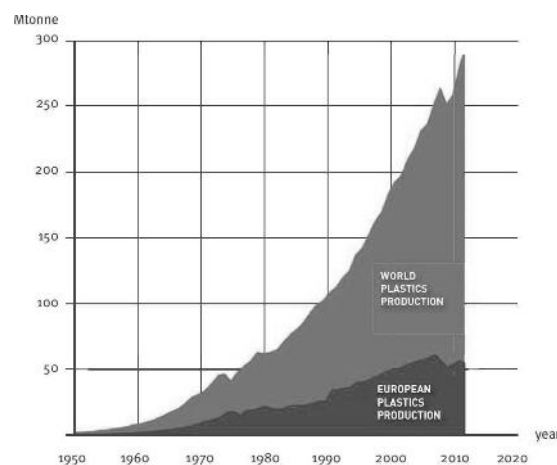


Abbildung 1.1. Kunststoffverbrauch von 1950 bis 2010[1]

Polyolefine (Polyethylen und Polypropylen) werden im großen Maßstab hergestellt und sind vielseitig einsetzbar. Die stetige Optimierung der Herstellungsprozesse und Maßstabsvergrößerung führte zu hochwertigen Produkten mit niedrigen Herstellungskosten. PP und PE lassen sich spritzgießen, extrudieren und blasformen und bieten so ein breites Verarbeitungsspektrum. Polyethylen kann je nach Typ zäh und fest (HD-PE) oder weich

und flexibel (LD-PE) sein. Hauptanwendungsgebiet ist die Verpackungsindustrie. Polypropylen besitzt eine höhere Steifigkeit und Festigkeit als Polyethylen. Es wird ebenfalls als Verpackungsmaterial, in Investgüter wie in PKWs als Karosserie oder Innenausstattung und im Elektrobereich eingesetzt.

Composites rücken aufgrund ihrer maßgeschneiderte Materialeigenschaften immer weiter in den Fokus. Composites bestehen aus zwei oder mehr Phasen (Matrix und Füllstoff). Die Eigenschaften der Einzelkomponenten werden kombiniert und das erhaltene Material unterscheidet sich von den Ausgangsstoffen. Die Matrix bildet meist die duktile und weiche Phase. Sie bettet den Füllstoff ein und überträgt die Kraft auf den Füllstoff. Der Füllstoff ist meist härter als die Matrix und wird deshalb häufig als verstärkende Phase bezeichnet. Die Materialeigenschaften können durch die geometrische Form des Füllstoffes im Polymer beeinflusst werden. Stäbchenförmige Materialien üben einen verstärkenden Effekt aus. Isotrope Füllstoffe wie CaCO_3 werden zur Erhöhung der Steifigkeit eingesetzt.

Eine homogene Verteilung von nanoskaligen Füllstoffen und eine gute Anhaftung zwischen Matrix und Füllstoff ist essentiell für die Entfaltung des Potentials des Composites. Herkömmlichen Methoden zur Darstellung der Composites sind das *melt* und *solution compounding*. Agglomerate oder Phasenseparation treten häufig aufgrund von unterschiedlichen Polaritäten der Phasen bei diesen Verfahren auf und führen zu einer Verschlechterung der Materialeigenschaften. Eine neue Methode bietet die *polymerization filler technique*. Die Polymermatrix wird dabei in Anwesenheit des Füllstoffs *in situ* aus dem Monomer polymerisiert. Der Füllstoff wird zunächst mit dem Cokatalysator imprägniert, sodass dieser auf der Oberfläche gebunden ist. Der Katalysator wird mit Hilfe des geträgerten Cokatalysators auf der Oberfläche aktiviert. Das Monomer kann direkt an die Nanoteilchen polymerisieren. Eine gute Dispergierung des Füllstoffes in der Matrix wird erreicht.

Die Problematik von Polaritätsdifferenzen zwischen Matrix und Füllstoffen kann mit Hilfe der *polymerization filler technique* gelöst werden. Composites von Polyolefinen und fein dispergierten polaren Füllstoffen lassen sich auf diese Weise herstellen. Die Produktpalette auf Basis von Polyolefinen lässt sich so erweitern.

1.1. Polyolefine

Polyolefine werden aus Alkenen durch katalytische Polymerisation hergestellt. Diese Polymere zeichnen sich durch ihre chemische Beständigkeit gegenüber Säuren, Basen und fast allen organischen Lösungsmitteln aus. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind Polyethylen und Polypropylen.

1.1.1. Polyethylen

Es gibt verschiedene Typen von Polyethylen, die sich in der Herstellung, im Verzweigungsgrad und in den Produkteigenschaften unterscheiden.

FAWCETT und GIBSON entwickelten in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts einen Prozess zur Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen.[2] Ethylen wurde bei diesem Verfahren bei einem Druck von ca. 1400 bar und einer Temperatur von 170 °C radikalisch zu hochverzweigtem Polyethylen (LD-PE, *low density*) polymerisiert (ICI-Hochdruckverfahren). LD-PE wird heutzutage bei Monomerdrücken von bis zu 3500 bar und Temperaturen von 150 °C - 300 °C großtechnisch hergestellt. Sauerstoff oder organische Peroxide dienen dabei als Radikalstarter.

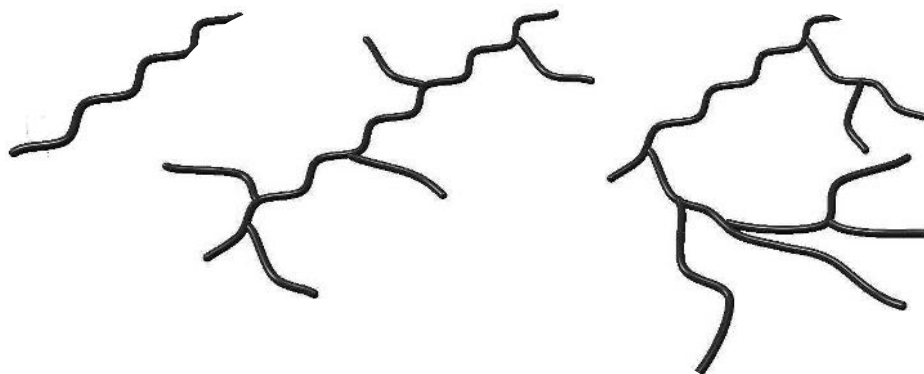


Abbildung 1.2. Unterschiedliche PE-Typen: *links:* unverzweigtes HD-PE, *mitte:* an der Hauptkette verzweigtes LLD-PE und *rechts:* hochverzweigtes LD-PE

ZIEGLER berichtete erstmals 1953 über die Polymerisation von Ethylen im Niederdruck und bei Raumtemperatur. Ein Gemisch aus Titan-tetrachlorid und Triethylaluminium diente als Katalysator.[3] Das erhaltene Produkt, HD-PE (*high density*), hat im Gegensatz zu dem radikalisch hergestellten LD-PE keine Verzweigungen.

UHMW-PE (*ultra high molecular weight*) lässt sich mittels Metallocen-Katalysatoren

herstellen. Das Polymer besitzt keine Verzweigungen und die Molmasse liegt bei über 1 Mio. g/mol.

LLD-PE (*linear low density*) kann durch den Zusatz von α -Olefinen als Comonomer mit dem Ziegler-Natta-Katalysator hergestellt werden. Das Produkt ist nur an der Polymerhauptkette verzweigt.

Die Materialeigenschaften von Polyethylen sind signifikant vom Verzweigungsgrad (VG) abhängig. LD-PE weist eine geringe Dichte von $\rho = 0,915 - 0,935 \text{ g/cm}^3$ und eine Kristallinität von 40 - 45% auf. Der Schmelzbereich liegt bei 100 - 110 °C. LD-PE lässt sich kostengünstig herstellen und wird insbesondere zu Folien oder Tüten verarbeitet.

HD-PE besitzt eine höhere Dichte als LD-PE von 0,94 - 0,965 g/cm³. Der Schmelzbereich ist bei 125 -135 °C. HD-PE weist eine höhere Chemikalienbeständigkeit und höhere Steifigkeit als LD-PE auf.

UHMW-PE ist beständiger und mechanisch belastbarer als HD-PE. Die Verarbeitung dieses Materials ist aufgrund der hohen Viskosität in der Schmelze unterschiedlich im Vergleich zu LD-PE und HD-PE.

Tabelle 1.1. Eigenschaftsprofil der verschiedenen PE-Typen[4]

	LD-PE	HD-PE	LLD-PE
Herstellungsverfahren	Hochdruck	Niederdruck	Copolymerisation mit 1-Alkenen
Verzweigungsgrad pro 1000 C Atome	20-40	1-10	15-30
Schmelzbereich [°C]	100-110	125-135	120-130
Kristallisationsbereich[°C]	80-95	115-120	105-115
Kristallinität [%]	40-55	70-75	55-65
Festigkeit	gering	hoch	mittel
Zähigkeit	hoch	teilweise hoch	gering
max. Einsatztemperatur [°C]	90	100	95

Die Dichte von LLD-PE verringert sich durch die Seitenketten im Vergleich zu HD-PE auf 0,92 - 0,94 g/cm³. Die Kristallinität wird auf 55 - 60% gesenkt und der Schmelzbereich liegt zwischen 120 - 130 °C. Diese Materialeigenschaften lassen sich durch die Anzahl und Länge der Seitenketten maßschneidern.[4] Die Eigenschaftsprofile der verschiedenen PE-Typen sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Die Wahl des Katalysators beeinflusst die Struktur und den Verzweigungsgrad des Polyethylens.

1.1.2. Katalysatoren für Polyethylen

Es gibt verschiedene hochaktive Katalysatoren für die Synthese von HD-PE im Niederdruckverfahren. Polyethylen hätte ohne diese Katalysatoren heutzutage vermutlich nicht seine wirtschaftliche Bedeutung erreichen können.[5] Die beiden industriell hauptsächlich verwendeten Katalysatoren sind die Philips- und die Ziegler-Natta-Katalysatoren, bei denen es sich um heterogene *multiple site* Katalysatoren handelt.

Der Philips-Katalysator besteht aus auf Siliciumdioxid geträgerten Chromverbindungen (meist CrO₃) mit einer Belegung zwischen 0,1 - 3 Gew.-%. Die Aktivierung erfolgt durch Erhitzung der Oberfläche. Es wird nach dem Aktivierungsprozess kein weiterer Cokatalysator benötigt.[6]

Die wirtschaftlich größte Bedeutung haben die Ziegler-Natta-Katalysatoren. Die modernen Katalysatoren bestehen zum Beispiel aus auf Magnesiumchlorid geträgerten Titanverbindungen, meist TiCl₄, und benötigen zur Aktivierung eine Alkylaluminiumverbindung (Triethylenaluminium, Triisobutylaluminium).[7] Diese Systeme besitzen heutzutage eine Raum-Zeit-Ausbeute von 100 - 150 g/km³h bei einer mittleren Verweilzeit von 1-2 Stunden.

Single site Katalysatoren bewirken einen gleichmäßigen Einbau des Monomers und eine engere Molmassenverteilung im Vergleich zu den herkömmlichen Katalysatorsystemen. Es handelt sich dabei um lösliche Metallocene mit Zentralatomen aus der Gruppe 4 (Titan, Zirkonium, Hafnium). Methylaluminiumoxan (MAO) wird dabei als Cokatalysator verwendet. Die Aktivität, die Molmasse und die Molmassenverteilung lassen sich durch die Modifizierung der Ligandenstruktur variieren. LLD-PE lässt sich mit Hilfe spezieller *single site* Katalysatoren durch Copolymerisation von Ethylen und einem 1-Alken herstellen.[8]

Die Brookhart-Gibson Katalysatoren gehören zur Klasse der homogenen Katalysatoren und sind unempfindlicher gegenüber funktionellen Gruppen und Sauerstoff. BROOKHART[9][10] und GIBSON[11] entwickelten dieses System unabhängig voneinander in den 90er Jahren. Die Katalysatoren haben einen neutralen dreizähnigen 2,6-Bis(imino)pyridin-Liganden mit einem fünffach koordinierten Eisen- oder Cobaltzentrum. Die Kettenlänge des Polyethylens kann durch Variation der Substituenten am Liganden eingestellt werden. Ein Einbau von Comonomeren ist nicht möglich.

Die Constraint-Geometry Katalysatoren mit einer Halbsandwich-Struktur gehören zu einer weiteren neuen Gruppe. Elemente der Gruppe 4 werden ebenfalls als Metallzentrum verwendet.[12]

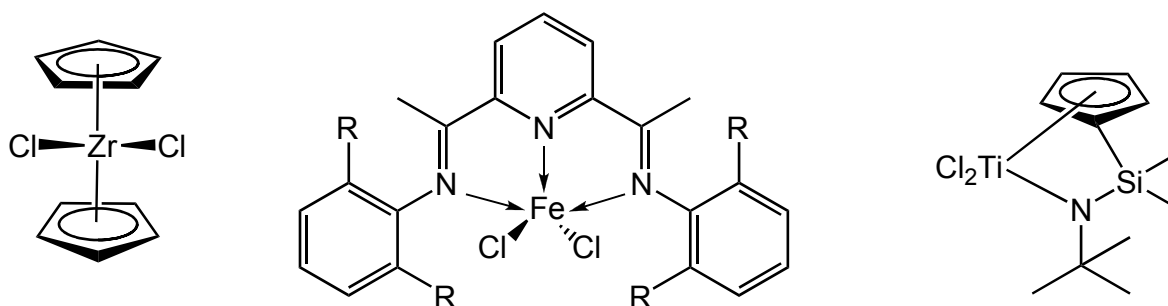


Abbildung 1.3. Neue Katalysatoren für die PE-Synthese: *links:* Zirconocen-Katalysator, *mitte:* Brookhart-Gibson-Katalysator und *rechts:* Constraint-Geometry-Catalyst (CGC)[12]

Maßgeschneiderte Strukturen wie Molmasse und Molmassenverteilung lassen sich mit diesen neuen Katalysatortypen einstellen und das Eigenschaftsprofil kann so variieren. Die Polymereigenschaften wie Steifigkeit, Härte, Schlagzähigkeit und chemische und thermische Stabilität können auf diese Weise kombiniert werden.[7]

1.1.3. Polypropylen

Im Jahr 1954 konnte NATTA[13][14] erstmals Propylen zu isotaktischem Polypropylen polymerisieren. Er verwendete dafür das von ZIEGLER entwickelte Katalysatorsystem auf Basis von Titanhalogeniden und Aluminiumalkylen. Das erhaltene Produkt war eine wachsartige, kristalline Substanz mit hoher Molmasse.

Polypropylen wird nach der Taktizität in die drei Gruppen isotaktisch, syndiotaktisch und ataktisch unterteilt und unterscheidet sich hinsichtlich seiner thermischen und mechanischen Eigenschaften. Die Methylgruppen sind beim isotaktischen Polypropylen (iPP) alle auf der selben Seite. Es besitzt wegen der hohen Ordnung eine hohe Kristallinität. Die Methylgruppen vom syndiotaktischen Polypropylen (sPP) alternieren, weshalb eine Verringerung der Kristallinität eintritt. Das ataktische Polypropylen (aPP) besitzt aufgrund der fehlenden Ordnung keine Kristallinität und ist wachsartig (siehe Abbildung 1.4).

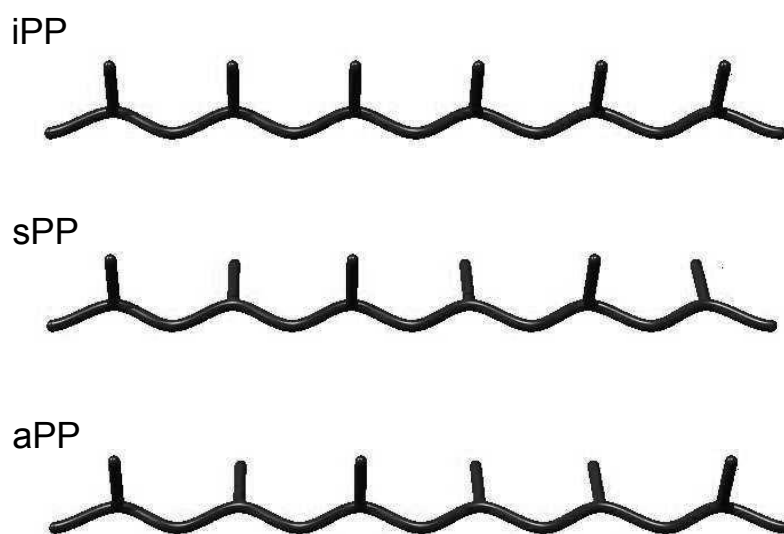


Abbildung 1.4. Verschiedene Taktizitäten von Polypropylen

Der Schmelzpunkt von iPP beträgt 160 - 165 °C und von sPP ca. 135 °C. Die Kristallinität von iPP liegt zwischen 40 - 70% und von sPP zwischen 30 - 40 %. Die Kristallinität ist abhängig von der Höhe der Taktizität. Die mechanischen Eigenschaften hängen ebenfalls von der Stereoregularität ab. Isotaktisches Polypropylen besitzt eine Zugfestigkeit von 32 - 34 MPa und ein E-Modul von 1 200 - 1 500 MPa.[15] Beim syndiotaktischen Polypropylen liegt die Zugfestigkeit unter 20 MPa und das E-Modul bei 500 MPa.[16] Isotaktisches Polypropylen eignet sich somit als Konstruktionswerkstoff und wird großtechnisch hergestellt. Anwendungsgebiete sind insbesondere die Automobil- und Elektrobranche und die Bauindustrie.[17] Die genaue Mikrostruktur lässt sich durch die Wahl des Katalysators und der Reaktionsparameter einstellen. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften können auf das jeweilige Anwendungsgebiet genau angepasst werden.

Isotaktisches Polypropylen kann in vier verschiedenen Formen kristallisieren[18][19][20]: der monoklinen α -Phase, der hexagonalen β -Phase, der orthorhombischen γ -Phase und der smektischen Phase. Die α -Form ist die stabilste und gewöhnlich beobachtete Form. Die β -Form ist metastabil und bildet sich nur bei Verwendung von Nukleationsagenten. Die beiden anderen Formen lassen sich nur aufwendig herstellen und spielen für den alltäglichen Gebrauch keine Rolle. Alle Formen zeigen im XRD unterschiedliche Reflexe und eine eindeutige Identifizierung, auch von Gemischen, ist möglich. Die α - und β -Form lassen sich auch mittels DSC unterscheiden. Der Schmelzpunkt beträgt bei der α -Form ca. 165 °C, bei der β -Form dagegen 154 °C. Die Kristallisationsrate der α -Form ist unter 100 °C und über 140 °C wesentlich höher als bei der β -Form. Die β -Form kristallisiert zwischen den beiden Temperaturen schneller. Ein weiterer Unterschied zwischen diesen beiden Kristallformen tritt in den mechanischen Eigenschaften auf. Die Zugfestigkeit und das E-Modul nehmen mit steigendem β -Gehalt ab, die Bruchdehnung nimmt zu.[21]

1.1.4. Katalysatoren für Polypropylen

Die Taktizität von Polypropylen wird durch die Struktur des Katalysators bestimmt. KAMINSKY[22] und EWEN[23] entwickelten unabhängig voneinander chirale *single site* Katalysatoren, die es ermöglichten isotaktisches Polypropylen herzustellen. Eine weitere Erhöhung der Taktizität konnte BRINTZINGER durch die Synthese von *ansa*-(Henkel)-Metallocenen erreichen.[24][25] Die π -Liganden dieser *ansa*-Komplexe sind durch eine Kohlenstoff- oder Siliciumbrücke verbunden. EWEN und RAZAVI ermöglichten erst einige Jahre später auch syndiotaktisches Polypropylen herzustellen.[26]

C₂-symmetrische *ansa*-Metallocene werden für die Synthese von iPP verwendet. Die sterischen Liganden blockieren die obere rechte und die untere linke Quadratur. Die Polymerkette wird deshalb jeweils in die freie Quadratur gezwungen. Die Methylgruppe des Propylenmoleküls wird bei der Insertion in die verbleibende Quadratur gezwungen und aufgrund der *ansa*-Struktur findet eine 1,2-Insertion statt. Danach wandert die verlängerte Polymerkette in diese Quadratur (siehe Abbildung 1.5). Wiederholungen des Prozesses führen zur Polymerisation von isotaktischem Polypropylen. Typische Katalysatoren sind [Et-(IndH4)₂]ZrCl₂ oder (Me₂Si(2-Me-4PhInd)₂)ZrCl₂.

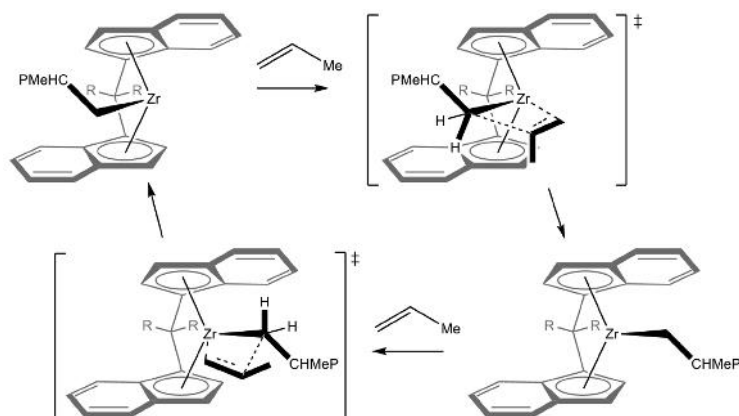


Abbildung 1.5. Polymerisation von Propylen mittels eines C_2 -symmetrischen Katalysators zu isotaktischem Polypropylen[27]

C_S -symmetrische *ansa*-Metallocene werden für die Polymerisation von sPP verwendet. Der untere Teil des Katalysators wird im Vergleich zu den C_2 -symmetrischen *ansa*-Metallocenen durch einen Fluorenylrest versperrt, sodass die Polymerkette in den oberen Bereich gezwungen wird. Das einzubauende Propylenmolekül wird im Übergangszustand aus energetischen Gründen mit der Methylgruppe nach unten inseriert.[28] Die Verbrückung der Liganden führt aufgrund der Sterik zu einer 1,2-Insertion des Monomers. Die Polymerkette wandert nach der Insertion auf die andere Seite des Metallzentrums (siehe Abbildung 1.6). Die Wiederholung des Prozesses führt zu Bildung von syndiotaktischen Polypropylen. Ein typischer Katalysator für die sPP Synthese ist das $[(p\text{-OMePh})_2C(Cp)(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})]ZrCl_2$. [29]

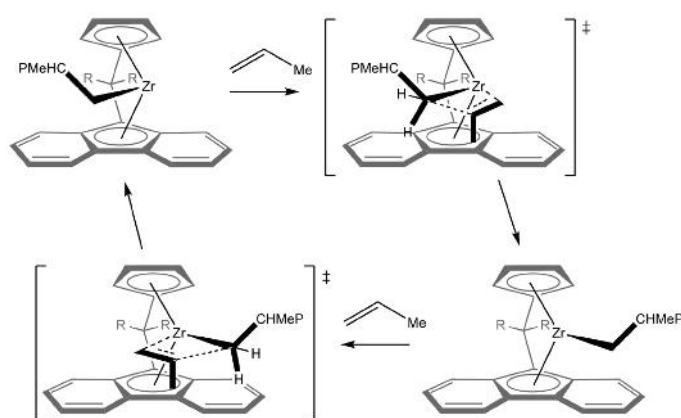


Abbildung 1.6. Polymerisation von Propylen mittels eines C_S -symmetrischen Katalysators zu syndiotaktischem Polypropylen[27]

Der Durchbruch in der Polyolefinsynthese kam durch die Entwicklung des Cokatalysators MAO von KAMINSKY und SINN. Das MAO steigert die Aktivität des Katalysators signifikant.

1.1.5. Cokatalysator

Eine notwendige Voraussetzung für die Nutzung der Metallocene als Katalysator ist deren vorherige Aktivierung. MAO als Cokatalysator kann die Aktivität des Katalysators bei der Polymerisation von Olefinen wie Ethylen und Propylen signifikant steigern.[30][31] MAO wurde im Jahr 1980 von KAMINSKY und SINN bei der Polymerisation von Ethylen entdeckt.[32]

Das Methylaluminiummoxan ist ein partielles Hydrolyseprodukt aus Trimethylaluminium (TMA) und Wasser, welches meist in Form von Kristallwasser wie $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder als Eis hinzugegeben wird. Die genaue Struktur und Funktion von MAO ist unbekannt. Das erhaltene Produkt besitzt keine einheitliche Struktur und Zusammensetzung, sondern besteht aus einem Gemisch verschiedener Oligomere. Die durchschnittlichen Molmasse beträgt ca. 1000 g/mol und ist aus $\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)$ -Grundeinheiten aufgebaut.

DFT-Berechnungen zeigen, dass Käfigstrukturen mit einer quadratischen bzw. hexagonalen Anordnung die höchste Stabilität aufweisen. Mögliche MAO-Käfige sind in Abbildung 1.7 dargestellt und bestehen aus $(\text{AlOMe})_9$ und $(\text{AlOMe})_{12}$ Clustern.[33] Die durchschnittliche Zusammensetzung ist $(\text{AlOMe})_{17,23}$.

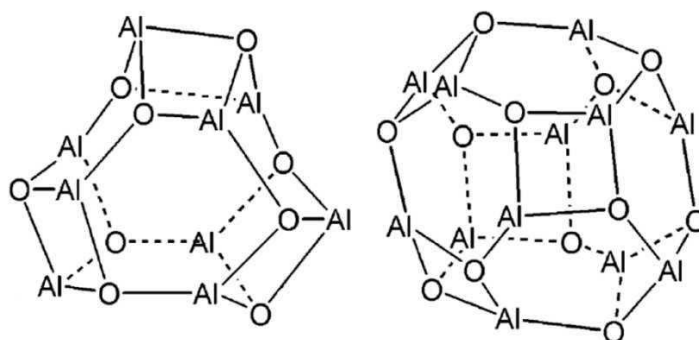


Abbildung 1.7. Mögliche MAO-Strukturen, $(\text{AlOMe})_9$ und $(\text{AlOMe})_{12}$ [33]

Die genaue Funktionsweise von MAO ist noch ungeklärt. Es wird davon ausgegangen, dass die hohe Aktivität in der Bildung einer kationischen Spezies beruht. Das MAO dient im ersten Schritt als Methylierungsreagenz und es findet ein Austausch von Chlorid

und einer Methylgruppe zwischen dem MAO und dem Metallocen statt. Es kommt anschließend zu einer Abstraktion der anionischen Methylgruppe des Metallocens.[34] Es entsteht eine freie Koordinationsstelle am Katalysator. Das voluminöse MAO stabilisiert das Alkylmetallocenkation und wird im großen Überschuss eingesetzt. Hohe Aktivitäten werden bei einem Cokatalysator/Katalysator (Al/Zr)-Verhältnis von über 1 000 erreicht. Das Gleichgewicht wird so vermutlich auf die Seite der aktiven Spezies verschoben.[35] Der eigentliche Polymerisationsmechanismus beginnt anschließend mit dem aktivierten Katalysator. Die Aktivierung des Katalysators ist in Abbildung 1.8 zusammengefasst. MAO fungiert außerdem als *Scavenger*.

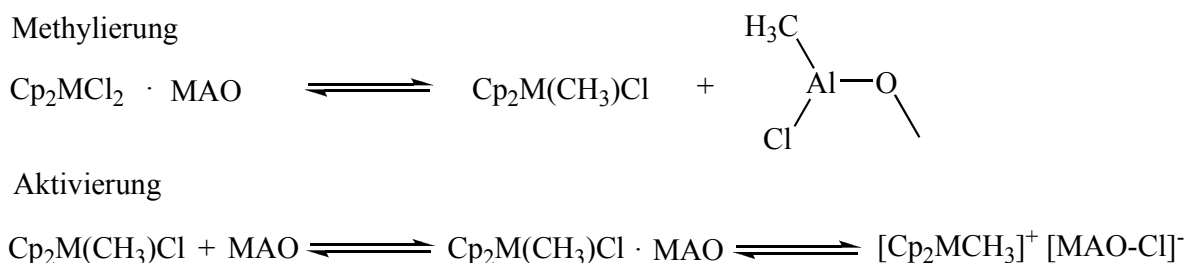


Abbildung 1.8. Möglicher Reaktionen der Aktivierung von der Katalysatorvorstufe durch MAO

Berechnungen von LINNOLAHTI zeigen, dass ein Gleichgewicht zwischen MAO und TMA in Lösung vorliegt und dass das TMA essentiell für eine reaktive Polymerisation ist.[36] Es wurde jedoch nicht beschrieben, dass TMA allein als Cokatalysator funktioniert. Die Zugabe einer weiteren Lewissäure wie $[\text{MeHNPh}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ist für eine Aktivierung notwendig.[37] CHIEN zeigte, dass ein Anteil an MAO durch TMA ersetzt werden kann. Es muss jedoch immer ein gewisser Anteil an MAO für die Stabilisierung des Alkylmetallocenkations vorhanden sein.[38]

1.1.6. Mechanismus

Die Polymerisation der Olefine zum Polyolefin findet nach der Aktivierung des Katalysators durch einen Cokatalysator statt. COSSÉE und ARLMANN postulierten 1964 einen Mechanismus, der heutzutage weitestgehend akzeptiert wird. Sie entwickelten anhand von quantenmechanischen Berechnungen und Kristallstrukturanalysen den nach ihnen benannten Cossée-Arlmann-Mechanismus.[39][40][41] Der Mechanismus wurde für

Ziegler-Natta-Katalysatoren postuliert und aufgrund von Berechnungen auch für Metallocenkatalysatoren angenommen. Ein Monomer koordiniert zunächst an die freie Koordinationsstelle des aktivierten Katalysators über einen π -Komplex. Eine 1,2-Insertion des Olefins findet anschließend an die Metall-Kohlenstoff-Bindung statt. Ein Polymer bildet sich durch Wiederholungen dieser Reaktionen.

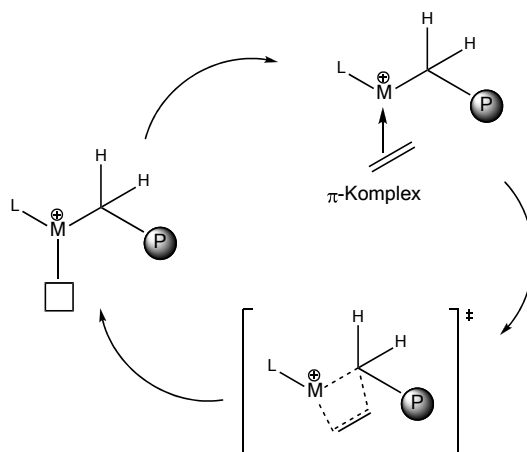


Abbildung 1.9. Mechanismus der Polyolefinpolymerisation nach COSSÉE und ARLMANN

Es gibt vier verschiedene Kettenabbruchreaktionen bei der Polymerisation: a) β -H-Transfer auf das Metallzentrum (M), b) β -H-Transfer auf das Monomer c) β -CH₃-Transfer auf das Metallzentrum und d) Kettenübertragung auf das Aluminium. Im Fall a) und b) entsteht als Endgruppe ein Olefin, bei c) besitzt die Polymerkette eine zusätzliche Methylgruppe und bei d) entsteht ein gesättigtes Polymer. Die Kettenabbruchreaktion kann mittels NMR-Spektroskopie anhand der Endgruppen bestimmt werden.[42]

Eine Steigerung oder eine Verringerung der Aktivität kann bei der Copolymerisation von Ethylen und 1-Alkenen beobachtet werden. Dies wird als positiver bzw. negativer Comonomereffekt bezeichnet. Eine Aktivitätszunahme tritt in den meisten Fällen auf, insbesondere wenn MAO als Cokatalysator und α -Olefine verwendet werden. Folgende Gründe werden unter anderem dafür angenommen: *I*) bessere Löslichkeit des Produktes führt zu Verringerung von Diffusionseffekten und besserer Ethenanlagerung, *II*) Aktivierung „schlafender“ Katalysator-MAO Specien und *III*) dirigierende Wirkung des koordinierten Comonomers.[43]

1.2. Nanocomposites

Nanoteilchen werden hinsichtlich ihrer räumlichen Ausrichtung differenziert. *Wells* sind Nanoteilchen in einer Schichtstruktur, *Wires* und *Rods* sind stäbchenförmig und *Dots* sind sphärische Partikel (siehe Abbildung 1.10). Die eingeschränkte räumliche Ausdehnung in ein oder mehreren Dimensionen wirkt sich auf die physikalischen, magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften aus.



Abbildung 1.10. Geometrische Formen der Nanopartikel: *Wells*, *Wire*, *Rod* und *Dot*[44]

1.2.1. Eigenschaften von Nanocomposites

Die Produkteigenschaften von Composites unterscheiden sich von den Einzelkomponenten. Compositematerialien bestehen aus einer Matrix und einem Füllstoff. Die Größe des Füllstoffs liegt im Falle von Nanocomposites im Nanometerbereich. Der Füllstoffgehalt von Composites mit makroskaligen Füllstoffen beträgt zwischen 10 - 50% und bei nanoskaligen Füllstoffen zwischen 1 - 4%. Kostengünstige Füllstoffe wie Talk oder Calciumcarbonat werden häufig als Substituent für das Polymer verwendet um Kosten oder Gewicht zu sparen.[4] Carbonfasern (CF) werden beim Flugzeug- oder Autobau als Verstärkungsmittel im Leichtbau aufgrund der hervorragenden mechanischen Eigenschaften der Composites verwendet.

Der Zusatz von Metallen oder Metalloxiden kann außerdem die thermische oder elektrische Leitfähigkeit verbessern bzw. erst ermöglichen.[45] Die Zugabe von Nanopartikeln führt zusätzlich zu einer Beschleunigung der Kristallisation, da diese als Nukleationskeime dienen.[46]

1.2.2. Herstellung von Nanocomposites

Eine homogene Verteilung der Nanoteilchen in der Matrix ist essentiell um die Ausschöpfung des vollen Potentials zu erfüllen. Die Separation des Füllstoffs erweist sich häufig als schwierig, insbesondere wenn es sich um kleine Partikel handelt. Eine hohe

Oberflächenspannung der Nanopartikel führt häufig zu Bildung von Agglomeraten. Hohe Kräfte werden zur Vermeidung bzw. zum Aufbrechen von Agglomeraten benötigt. Diese hohen Kräfte können zu einer Zerstörung von Nanoteilchen wie Glasfasern oder Carbonnanotubes (CNTs) führen. Die Vorbehandlung mit Ultraschall führt ebenfalls zu Schäden und Verkürzung von CNTs.[47]

Eine gute Adhäsion der Matrix mit der Oberfläche der Nanoteilchen ist zum Beispiel für eine Kraftübertragung von Polymer auf Füllstoff notwendig. Unterschiedliche Polaritäten von Füllstoff und Matrix können zur Phasenseparation führen. Eine Umgehung von Polaritätsdifferenzen wird meist durch chemische Modifizierung (*grafting*) einer Komponente erreicht. Dieses *grafting* bedeutet meist einen zusätzlichen Reaktionsschritt in der Herstellung von Composites.

Nanocomposites können auf verschiedene Arten hergestellt werden. Jede Methode hat Vor- und Nachteile, sodass die beste Methode vom jeweiligen System abhängig ist. Die gängigste Art zur Darstellung von Composites ist das *solution* bzw. *melt compounding*. Der Füllstoff und die Polymermatrix werden beim *solution compounding* in einem Lösungsmittel gelöst und miteinander vermischt. Das Lösungsmittel wird anschließend entfernt. Diese Methode bietet sich nur an, wenn sich beide Komponenten im selben Lösungsmittel(system) lösen lassen und das Lösungsmittel sich gut abtrennen lässt. Diese Blendingmethode bietet für Polyolefine aufgrund deren schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln somit keine Option.[48]

Beim *melt compounding* wird das Polymer aufgeschmolzen und der Füllstoff zu der Schmelze hinzugegeben und vermischt (siehe Abbildung 1.11). Zweisechneckenextruder oder Knetter, deren Temperatur und Scherkraft sich einstellen lassen, werden zumeist hierfür verwendet. Eine höhere Temperatur als die Schmelztemperatur wird aufgrund der hohen Viskosität von vielen Polymeren in der Schmelze benötigt. Dies führt häufig zu einer Degradation des Polymers. Der Füllstoff bedingt einen zusätzlichen Viskositätsanstieg und es lassen sich auf diese Weise Composites nur mit niedrigen Füllstoffgehalten herstellen. Die hohen Scherkräfte können außerdem zur Zerstörung der Nanoteilchen führen. Die hohen Kräfte werden für die Separation der Nanopartikel aber benötigt. Polaritätsunterschiede zwischen Polymer und Füllstoff führen zu Agglomeratbildung, weshalb die Zugabe von Stabilisatoren oder Tensiden notwendig ist. Das *melt compounding* ist eine häufige und eine kostengünstige Art zur Herstellung von Composites.

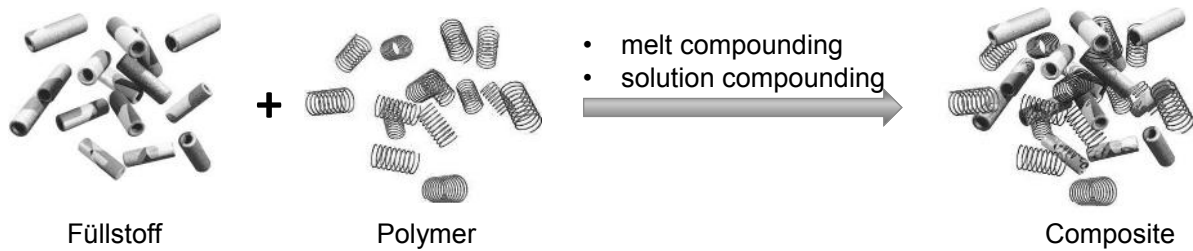


Abbildung 1.11. Schematische Darstellung des *melt compounding*-Verfahrens

Eine gute Verteilung des Füllstoffes und eine gute Anhaftung der Matrix an den Füllstoff wird durch die *polymerization filler technique* erreicht. Der Katalysator bzw. Cokatalysator wird zunächst an die Oberfläche des Füllstoffes angebracht. Die Matrix wird anschließend in Anwesenheit des Füllstoffes generiert. Funktionelle Gruppen wie Hydroxy-, Carboxy- oder Aminogruppen sind für die kovalente Anbindung des (Co)Katalysators notwendig. Eine Vergiftung des Katalysators durch den Füllstoff wird durch einen *Scavenger* vermieden. Der Füllstoff wird bei der Polyolefinpolymerisation mit dem Cokatalysator MAO, der auch gleichzeitig als *Scavenger* fungiert, imprägniert und im Reaktor mit dem Monomer vorgelegt. Die Zugabe des Katalysators bewirkt den Start der Polymerisation und die Polymerkette kann auf der Oberfläche wachsen. Eine gute Anhaftung zwischen Polymermatrix und Füllstoff wird so erhalten.[49]

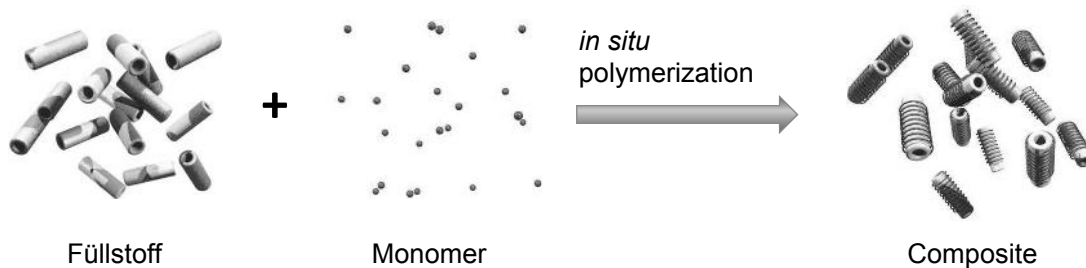


Abbildung 1.12. Schematische Darstellung des *polymerization filler technique*-Verfahrens

KAMINSKY *et al.* haben dieses Verfahren für verschiedene Polypropylen- und Polyethylencomposites mit Silica und CNTs als Füllstoff angewendet.[50][51][49][52][53] Natürliche Mineralien bieten aufgrund des geringen Preises eine günstigere Alternative als Füllstoffe, die aufwendig herzustellen sind wie die CNTs.

1.2.3. Füllstoffe

Eine große Gruppe an Füllstoffen bilden die Schichtmaterialien (*Wells*). *Clays* gehören volumenmäßig zum größten Vertreter dieser Gruppe.[54] Diese sind ein Naturprodukt und müssen nicht hergestellt werden. Der Vorteil liegt im niedrigen Preis. Die Produkteigenschaften wie Morphologie oder chemische Zusammensetzung können je nach Abbaubereich variieren. Die Schichtsilicate Kaolinit und Montmorillonit sind die am häufigsten verwendete *Clays*. [55] Die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Schichten erschweren eine feine Verteilung des Füllstoffs in der Matrix. Graphen als weiterer Vertreter der Schichtmaterialien wird bereits im Bereich des Leichtbaus verwendet.

Wires und der *Rods* besitzen ein hohes Längen-zu-Breiten-Verhältnis (*aspect ratio*) und dienen als Verstärkungswerkstoff. Sie haben einen Durchmesser von einigen Nanometern und eine Länge von bis zu einigen Mikrometern. Die Zugabe dieser Materialien in eine Polymermatrix verstärkt den Baustoff und macht ihn gleichzeitig spröde. Eine Orientierung des Füllstoffes in der Schmelze führt zu einer Anisotropie. Füllstoffe mit einem geringen *aspect ratio* wie Halloysitenanotubes (HNT) kombinieren die verstärkende Eigenschaft des Füllstoffs mit der Elastizität des Polymers.[56][57] Der Durchmesser der HNTs ist ca. 50 nm und die Länge variiert je nach Mine zwischen 200 nm und ca. 2 μm . [58]

Sphärische Materialien (*Dots*) haben keinen verstärkenden Effekt auf das Material bezüglich der mechanischen Eigenschaften, sondern dienen hauptsächlich zur Verbesserung der elektrischen oder thermischen Eigenschaften. Magnesiumoxid-Nanopartikel eignen sich in Isolationsmaterialien für eine Erhöhung des *breaks downs*. [59][60] Weitere verwendete Materialien sind Glaskugeln, Kreide, Metall- und Keramikpulver und Silicate. Diese Stoffe sind meist kostengünstig und zeigen geringe Verarbeitungsschwierigkeiten aufgrund der Isotropie.

2. Motivation

Das Interesse an einer Entwicklung neuartiger Leichtbaumaterialien auf Basis von Polypropylen und Polyethylen bildet die Grundlage dieser Arbeit. Leichtbaumaterialien werden in der Zukunft mutmaßlich verstärkt im Automobilbau zur Gewichtseinsparung eingesetzt. Polymere mit einem verstärkenden Füllstoff können diese Anforderung erfüllen. Die Materialeigenschaften lassen sich durch die Wahl des Füllmaterials, dessen geometrische Ausrichtung und den Füllstoffgehalt einstellen. Die konventionelle Herstellung von Composites mit einem polaren Füllstoff und einer unpolaren Polymermatrix führt häufig zu Agglomeratbildung oder Phasenseparation. Die Agglomerate bilden die Störstellen im System und sind somit Ausgangspunkte von Rissbildungen. Dieses Problem könnte mittels der *polymerization filler technique* eventuell umfassend gelöst werden. Diese Arbeit bildet dazu einen Beitrag. Ein metallocenbasiertes Katalysatorsystem mit MAO als Cokatalysator steht im Fokus der Untersuchungen. Es galt dabei insbesondere nachzugehen, welche Faktoren für die Herstellung der Composites mit einem erweiterten Eigenschaftsprofil von Bedeutung sind.

Der Füllstoff wird dafür zunächst mit dem Cokatalysator imprägniert. Die Zugabe des Katalysators führt zu dessen Aktivierung, wobei die wachsende Polymerkette sich an der Oberfläche der Nanopartikel bildet (Abbildung 2.1). Die Bildung von Agglomeraten oder Unverträglichkeiten zwischen Matrix und Füllstoff können so verhindert werden.

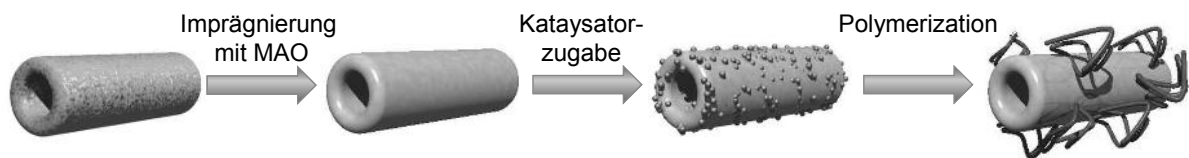


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung der Composite Herstellung durch die *polymerization filler technique*

Eine gute Anhaftung von Matrix und Füllstoff wird auf diese Weise erreicht. Die Verbesserung der Materialeigenschaften dieser Composites mit Polyethylen und Polypropylen als Matrix und Füllstoffen im Vergleich zum Basismaterial kann erreicht werden. Der Einfluss der Nanoteilchen auf das Reaktionsverhalten des Katalysators ist ebenfalls interessant. Die Nanoteilchen wie MgO und HNTs besitzen an der Oberfläche funktionelle Gruppen. Metallocenkatalysatoren und der Cokatalysator MAO sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Protonen, sodass die Reaktion eine Herausforderung darstellt.

3. Resultate

Verschiedene Composite-Systeme wurden mittels der *polymerization filler technique* hergestellt und anschließend charakterisiert. Die Polyolefine Polypropylen und Polyethylen wurden als Polymermatrix und die nanoskaligen Materialien Halloysites und Magnesiumoxid wurden als Füllstoff verwendet.

Die folgende Arbeit ist in vier Kapitel unterteilt. Zunächst findet eine eingehende Untersuchung der verwendeten Nanopartikel statt. Die Interaktion des Cokatalysators MAO auf die Nanoteilchen wurde ebenfalls untersucht.

Im zweiten Abschnitt liegt der Schwerpunkt auf der Optimierung der Reaktionsbedingungen der *in situ* Synthese der Polyolefine in einem 1 L Reaktor. Die Polymerisation des Polyolefins ohne Füllstoff diente zunächst als entsprechendes Modellsystem und das erhaltene Produkt als Referenzmaterial.

Anschließend erfolgte die Herstellung der Composites. Die Versuchsparameter aus dem Modellsystem wurden auf das jeweilige Compositesystem übertragen. Ziel war es, ein homogenes, agglomeratfreies Produkt zu erhalten und eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse einschließlich der Kontrolle der Reaktion zu haben. Die hergestellten Composite Kombinationen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Der dritte Abschnitt beinhaltet die Herstellung von LLD-PE und LLD-PE/MgO Composites und iPP und iPP/HNT Composites in einem 10 L Reaktor. Es wurden Ausbeuten von 500 - 800 g mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten erhalten.

Der letzte Teil beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Analyse der erhaltenen Composites hinsichtlich der Partikelverteilung und der mechanischen und thermischen Eigenschaften. Als Materialien wurden sowohl die Produkte aus den Versuchen im 1 L Reaktor als auch aus dem 10 L Reaktor verwendet.

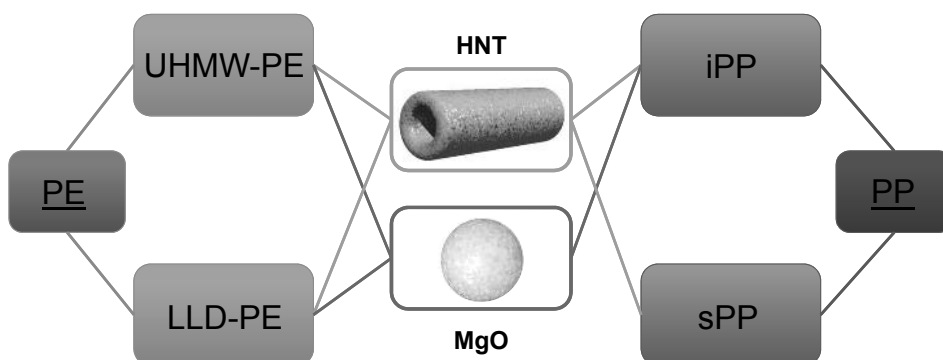


Abbildung 3.1. Hergestellte Composite Kombinationen

Der Katalysator *rac*-Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium(IV)dichlorid (Kat 1) wurde für die Darstellung von isotaktischem Polypropylen verwendet. Die Herstellung von syndiotaktischen Polypropylen erfolgte mit [*o*-Methylphenyl,*p*-methylphenylmethylene-(1-cyclopentadienyl)-(2,7-di-*tert*-butyl-9-fluorenyl]zirconium(IV)dichlorid (Kat 2). Methylaluminiumoxan (MAO) wurde als Cokatalysator für die PP-Synthese verwendet. Beide Katalysatoren besitzen eine hohe Aktivität und die erhaltenen Produkte haben eine hohen Taktizität mit Molmassen im Bereich von $M_n = 50\,000 - 200\,000$ g/mol.

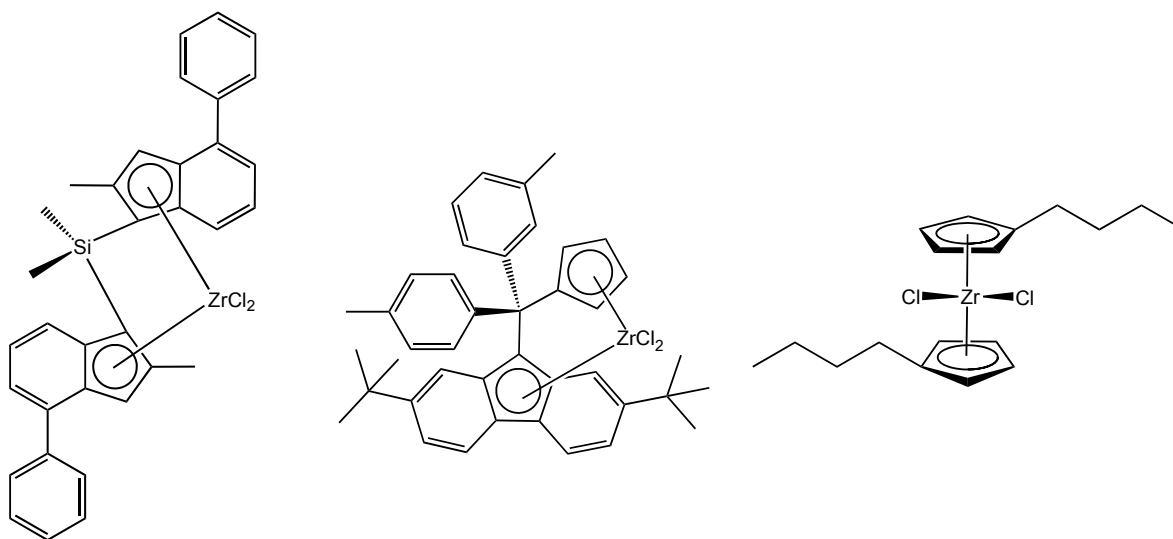


Abbildung 3.2. Verwendete Katalysatoren für: iPP (Kat 1) *links*, sPP (Kat 2) *mitte* und PE (Kat 3) *rechts*

Der Katalysator Bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconium(IV)dichlorid (Kat 3) und die Cokatalysatoren MAO und Trimethylaluminium (TMA) wurden für die Herstellung von UHMW-PE verwendet. Die Darstellung von LLD-PE erfolgte über die Copolymerisation eines α -Olefins (1-Hexen, 1-Octen) mit Ethylen im selben Katalysatorsystem.

Die jeweilige Aktivität der Reaktion ist in $\text{g}_{\text{Produkt}}/\text{h} \cdot \text{bar}_{\text{Monomer}} \cdot \text{mmol}_{\text{Katalysator}}$ und die Ausbeute ($= m_{\text{gesamt}} - m_{\text{NP}}$) an Polyolefin in Gramm angegeben. Bei den Versuchen im 10 L Reaktor wurde jeweils die Produktivität ($\text{g}_{\text{Produkt}}/\text{h} \cdot \text{mmol}_{\text{Katalysator}}$) angegeben. Die Bestimmung der Molmasse von PP und LLD-PE erfolgte mittels HT-GPC. Die Kristallisationstemperatur, Schmelztemperatur, Kristallinität und die Kristallisationshalbwertszeit wurden mit der DSC bestimmt. Die Verteilung der Nanopartikel in der Polymermatrix wurde durch SEM-Messungen eines Cryobruches bestimmt. Die mechanische Analyse erfolgte im Zugversuch.

3.1. Polymeranalytik

Verzweigungsgrad von LLD-PE

Der Verzweigungsgrad (VG) von LLD-PE wurde mittels ^1H -NMR in TBC als Lösungsmittel mit TCE als Lockmittel bei 100 °C bestimmt. Die Auswertung erfolgte nach GRANT und RANDALL[61]. Aufgrund der hohen Molmasse wird angenommen, dass alle Methylgruppen zu dem zugesetzten α -Olefine gehören und keine Endgruppen darstellen. Die Methylgruppe besitzt eine Verschiebung von 1,00 ppm, die benachbarte Methylen-Gruppe von 2,1 ppm und die übrigen Methylen-Gruppen von 1,4 ppm.

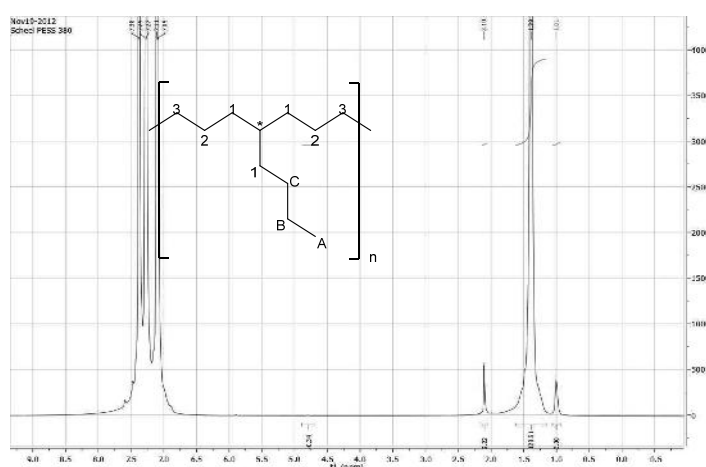


Abbildung 3.3. ^1H NMR-Spektrum von LLD-PE

Das Integral der Methylgruppe wurde auf 3 gesetzt (3 Protonen) und dazu das Integral der CH_2 -Gruppe ins Verhältnis gesetzt. Der Verzweigungsgrad pro Etheneinheit wurde wie folgt berechnet.

Für Hexen als Comonomer:

$$VG [\%] = \frac{1}{\frac{f_{\text{CH}_2-8}}{4}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

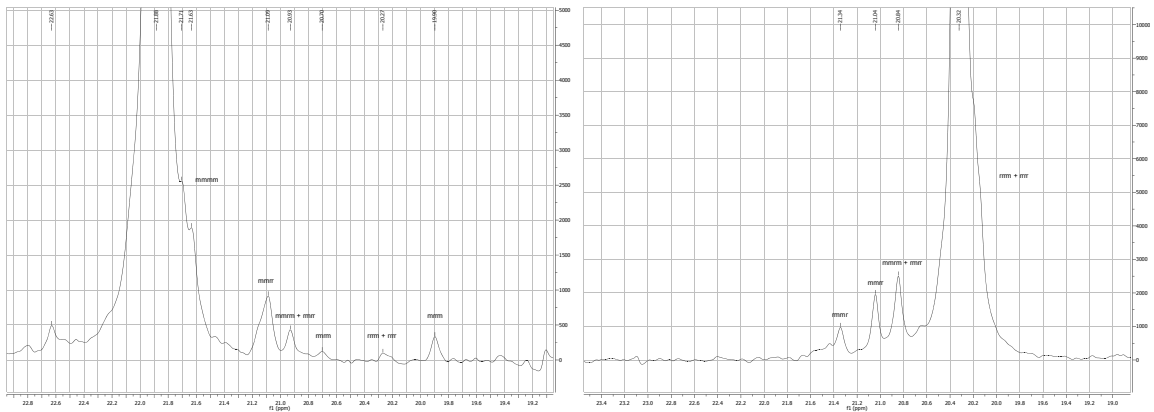
Für Octen als Comonomer:

$$VG [\%] = \frac{1}{\frac{f_{\text{CH}_2-12}}{4}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Die Ergebnisse der Daten aus den ^1H -NMR Messungen wurden mit den Ergebnissen aus den IGated ^{13}C -NMR Experimenten verglichen. Die Werte zeigten eine gute Übereinstimmung, sodass aufgrund der wesentlich geringeren Messzeit ^1H -NMR Messungen durchgeführt wurden.

Taktizität von Polypropylen

Die Bestimmung der Stereoregularität von Polypropylen erfolgte mittels IGated ^{13}C -NMR Spektroskopie. Bei der n -aden Analyse werden jeweils nur die n benachbarten Methylgruppen betrachtet. Eine *meso*-Konfiguration wird als *m*-Diade bezeichnet, eine *rac*-Konfiguration als *r*-Diade. Für Polypropylen wird meistens die Pentade bestimmt. Die Verschiebung der Methylgruppe liegt bei $\delta = 19,7 - 22,0$ ppm mit TCE bei $\delta = 74,3$ ppm. Reines isotaktisches Polypropylen besitzt eine *mmmm*-Pentade bei 21,78 ppm, reines syndiotaktisches Polypropylen eine *rrrrr*-Pentade bei 20,23 ppm. Fehlinserktionen führen zu unterschiedlichen Pentaden. Die Bestimmung der Taktizität erfolgte nach BUSICO.[62]



(a) ^{13}C -NMR von isotaktischen Polypropylen (b) ^{13}C -NMR von syndiotaktischen Polypropylen

Abbildung 3.4. IGated ^{13}C NMR-Spektrum von iPP und sPP

Kristallisationsverhalten der Composites

Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Polymeren und Composites spielt bei der Herstellung und Verarbeitung eine wichtige Rolle. Eine höhere Kristallisationsgeschwindigkeit und -temperatur führt zu einer Verkürzung der Zykluszeit im Herstellungsprozess. Nukleierungsmittel werden häufig hinzu gesetzt um dies zu erreichen. Die

wichtigsten Kenngrößen sind dabei die Schmelztemperatur (T_m), die Kristallisationstemperatur (T_c), die Glasübergangstemperatur (T_g) und die Kristallinität. Diese lassen sich mittels DSC über die Aufheiz- bzw. Kühlkurve bestimmen. Die Glasübergangstemperatur kann bei hohen Kristallinitäten, wie es bei iPP der Fall ist, so nicht ermittelt werden. Der T_g von PE liegt bei ca. -100 °C und konnte ebenfalls nicht bestimmt werden.

Es wird für die Bestimmung der Kristallinität eine Schmelzenthalpie von $207,1\text{ J/g}$ für 100% kristallines iPP und sPP näherungsweise angenommen. Die Schmelzenthalpie für HD-PE beträgt $293,6\text{ J/g}$. Diese Schmelztemperatur wurde auch für die Bestimmung der Kristallinität von LLD-PE verwendet.[63]

Die Bestimmung der Kristallisationshalbwertszeit HWZ , der Avrami-Kristallisationskonstante K und des Avrami-Exponenten n wurde mit Hilfe der DSC bestimmt. Die Probe wird dafür bei 200 °C geschmolzen und anschließend rasch auf 120 °C , 123 °C bzw. 125 °C bei PE bzw. auf 128 °C , 130 °C , 133 °C bzw. 135 °C bei PP abgekühlt. Die Temperatur wird danach für 20 Minuten konstant gehalten.

Die Kristallisationshalbwertszeit ist definiert als die Zeit, in der 50% des Kristallisierungsprozesses abgeschlossen ist. Das Integral der gesamten Abkühlkurve wird als 100% der Kristallisationsenthalpie angenommen. Anschließend wird die Zeit bestimmt, bei der die Integration der Kurve 50% der Enthalpie erreicht hat.

Die Kinetik und Dimension des Kristallwachstums lässt sich durch die Avrami-Konstante K bzw. des Avrami-Exponenten n beschreiben. Diese werden aus der Entwicklung des Kristallanteils (X_c) als Funktion der Zeit aus dem isothermen Experiment bestimmt (siehe Gleichung 3.3).

$$1 - X_c = e^{-Kt^n} \quad (3.3)$$

Die Avramiparameter (K und n) lassen sich durch doppellogarithmische Auftragung von X_c über die Steigung (n) und den y-Achsenabschnitt (K) wie folgt ermitteln:

$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = \ln K + n \ln t \quad (3.4)$$

Der Avrami-Exponent n kann dabei einen Wert von 1-4 annehmen und gibt Aufschlüsse über den Mechanismus der Nukleation und über die Dimension der Kristalle (siehe Tabelle 3.1). Das Kristallwachstum kann in einer, zwei oder drei Dimensionen

stattfinden. Die Nukleation kann entweder sofort oder zufällig auftreten.[64][65][66]

Tabelle 3.1. Interpretation des Avrami-Exponenten n : möglicher Nukleations- und Wachstumsmechanismus

n	Nukleations- und Wachstumsmechanismus
$3 + 1 = 4$	3 dimensionales Wachstum + zufällige Nukleation
$3 + 0 = 3$	3 dimensionales Wachstum + sofortige Nukleation
$2 + 1 = 3$	2 dimensionales Wachstum + zufällige Nukleation
$2 + 0 = 2$	2 dimensionales Wachstum + sofortige Nukleation
$1 + 1 = 2$	1 dimensionales Wachstum + zufällige Nukleation
$1 + 0 = 1$	1 dimensionales Wachstum + sofortige Nukleation

Rheologie

Die rheologischen Untersuchungen wurden durch Oszillationsexperimente in der Schmelze durchgeführt. Die Temperatur betrug bei den Polypropylenproben 200 °C und bei den Polyethylenproben 220 °C. Diese hohen Temperaturen waren für eine homogene Schmelze notwendig. Eine Degradation des Polymers konnte bei einigen Proben während der Messung beobachtet werden. Es wurde eine Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 2 cm verwendet. Ein Amplituden-Sweep wurde zunächst für jede Probe durchgeführt um sicher zustellen, dass die weiteren Messungen im newtonschen Bereich liegen. Der Frequenz-Sweep erfolgte anschließend bei konstanter Amplitude ($\gamma = 0,5\%$). Es wurde der Speicher- und Verlustmodul gegen die Amplitude bzw. Frequenz aufgetragen. Der Quotient aus Speicher- und Verlustmodul wird als $\tan\delta$ bezeichnet. Diese Messungen sollen Aussagen über das Deformationsverhalten geben, welche für Extrusion bzw. Verarbeitung wichtig sind.

Der Schnittpunkt der Speicher- und Verlustmoduli wird als *Crossoverpoint* bezeichnet und ist sowohl von der Molmasse als auch von der Molmassenverteilung abhängig. Die Änderung der Molmassenverteilung wird durch eine Verschiebung der Moduli bei konstanter Frequenz sichtbar. Das relative Molgewicht kann durch eine Veränderung der Frequenz bei konstanten Moduli beobachtet werden (siehe Abbildung 3.5). Mit dieser

Methode können Aussagen über die relative Molmasse bzw. Molmassenverteilung gemacht werden. Dies ist für Proben interessant, die nicht mittels GPC untersucht werden können, wie zum Beispiel Composites.

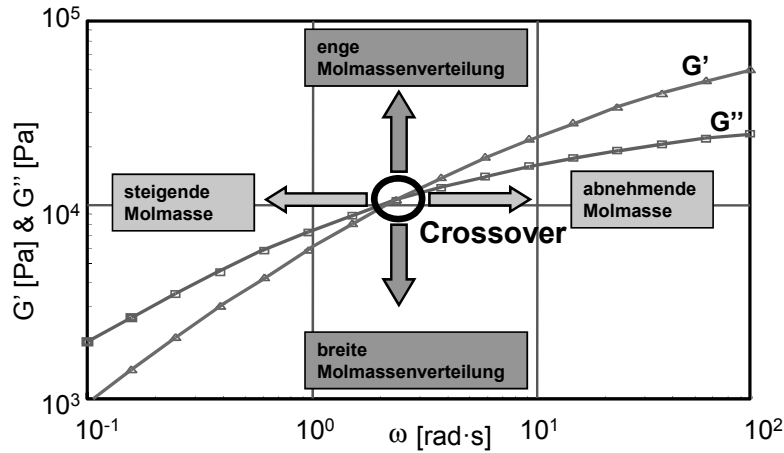


Abbildung 3.5. Schematischer Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls. Schnittpunkt dieser beiden Kurven kennzeichnet den *Crossoverpoint*

Stabilitätstests wurden durchgeführt um den Einfluss der Nanoteilchen oder der Verzweigung auf die thermische Stabilität der Probe zu untersuchen. Die Probe wurde dazu wie beim Oszillationsexperiment präpariert. Die Messungen erfolgten mit konstanter Amplitude ($\gamma = 0,5\%$) und konstanter Frequenz ($f = 10$ rad/s) in der Schmelze bei 200 °C bzw. 220 °C für zwei Stunden. Die Probenpräparation im Rheometer dauerte ca. 20 min und muss mit beachtet werden. Eine Degradation der Probe führt zu einem Anstieg des Speichermoduls G' und somit auch der komplexen Viskosität.

Die thermomechanischen Eigenschaften ließen sich durch die dynamisch mechanische Analyse (DMA) bestimmen. Ebenfalls konnte so die Glasübergangstemperatur von Polypropylen ermittelt werden, die sich aufgrund der hohen Kristallinität nicht mittels DSC bestimmen ließ. Die Messung erfolgte bei konstanter Amplitude ($\gamma = 0,5\%$) und konstanter Frequenz ($f = 1$ Hz) über ein Temperatur-Sweep (-80 - 80 °C) mit einer Aufheizrate von 3 K/min. Das Maximum von $\tan\delta$ stellt die Glasübergangstemperatur dar.

Zugdehnung

Die erhaltenen Materialien wurden auf ihre Zugfestigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität untersucht. Alle verwendeten Prüfkörper wurden mittels Spritzguss hergestellt und nach DIN ISO 527-2 bei Raumtemperatur vermessen. Die mechanischen Untersuchungen der iPP/HNT Composites erfolgte mit 1B Prüfkörpern, die ebenfalls für die Untersuchung des Biege- und der Schlagzähigkeitsversuche verwendet wurden. Die Messungen der restlichen Composites erfolgte mit 5B Prüfkörpern, da weniger Material zur Verfügung vorhanden war.

SEM

Die Verteilung der Nanopartikel in der Polymermatrix wurde mit Hilfe von SEM-Aufnahmen untersucht. Es wurden dafür durch Spritzguss 5B Prüfkörper hergestellt, welche in flüssigen Stickstoff zerbrochen wurden (Cryo-Bruch). Die Oberfläche wurde für die notwendige Leitfähigkeit mit Graphit bedampft. Eine Vergrößerung um den Faktor 700 wurde für Übersichtsaufnahmen gewählt. Die Detailaufnahmen wurde mit Vergrößerungen von 4 000 und 13 000 angefertigt. Die Probenpräparation der Polyethylencomposites führte aufgrund der sehr niedrigen Glasstemperatur von $<-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Polymerfaserbildung an der Oberfläche.

Mikroskop

Die Lichtmikroskopaufnahmen wurden von Probe gemacht, die mittels einer Heizpresse bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem dünnen Film gepresst und dann schnell auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Der Film wurde bei einer 50fachen Vergrößerung sowohl mit als auch ohne Polarisationsfilter untersucht. Kristalline Bereiche können mit Hilfe des Polarisationsfilter aufgezeigt werden.

3.2. Charakterisierung und Untersuchung der Füllstoffe

Die in dieser Arbeit verwendeten Füllstoffe -Halloysitenanotubes und Magnesiumoxid- wurden vor ihrer Verwendung bezüglich ihrer Größe, Größenverteilung und Morphologie analysiert. Diese Untersuchung erfolgte mittels SEM und TEM. Die chemische Struktur und Beschaffenheit wurde durch EDX und XRD charakterisiert.

Die Oberfläche der NP wurde nach Behandlung mit einer MAO-Lösung hinsichtlich der chemischen Veränderung betrachtet. Das Dispersionsverhalten der Nanoteilchen mit MAO wurde ebenfalls untersucht.

3.2.1. Charakterisierung der Halloysite Nanopartikel

Die allgemeine Summenformel der Halloysitenanotubes ist $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit einer Molmasse von 294,2 g/mol pro Struktureinheit. Die HNTs gehören zu der Gruppe der Kaolinite. Sie sind polar und sauer ($\text{pH} \approx 3$). Die Halloysitenanotubes bestehen nicht aus einer Schicht (*single wall*), sondern aus mehreren Schichten (*multi wall*), die sich durch das „Aufrollen“ einer Kaolinitischicht bilden.[67] Die Röhre ist aus einer Aluminiuminnenschicht (O) und einer Siliciumaußenschicht (T) aufgebaut. Das Aluminium ist über kantenverknüpfte $[\text{AlO}_6]$ -Einheiten oktaedrisch und das Silicium über eckenverknüpfte $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten tetraedrisch angeordnet (siehe Abbildung 3.6).[68]

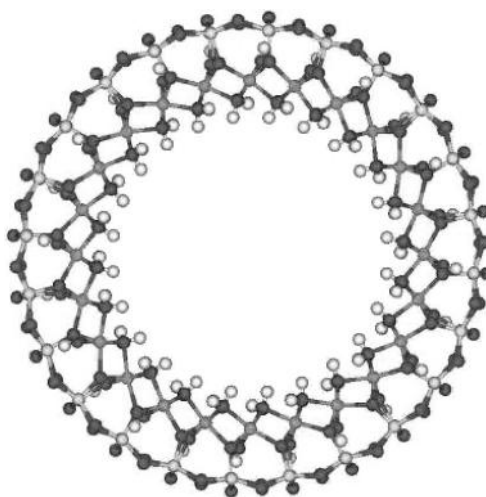


Abbildung 3.6. Berechnete Struktur eines Halloysitenanotubes; rot: Sauerstoff, gelb: Silicium, blau: Aluminium, weiß: Wasserstoff

HNTs sind somit Doppelschichtsilicate mit einer alternierenden Doppelschicht aus T und O. Kristallwasser kann zwischen den TO-Schichten eingelagert sein.[69] Der struktureller Aufbau ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

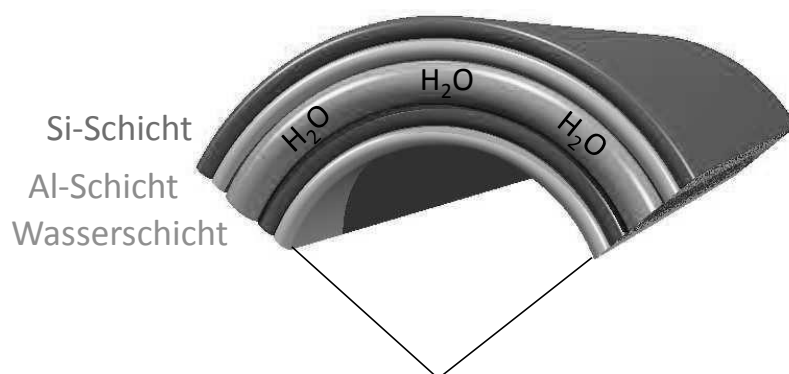


Abbildung 3.7. Schematischer Aufbau der alternierenden TO-Schichten der Halloysitenanotubes

SEM-Aufnahmen der verwendeten Halloysites zeigten sowohl die Anwesenheit von stäbchenförmigen HNTs als auch von plättchenförmigen Kaolinit (siehe Abbildung 3.8). Die Untersuchung der Morphologie und der Größenverteilung der Halloysitenanotubes mittels SEM erfolgte ohne weitere Vorbehandlung der Partikel.

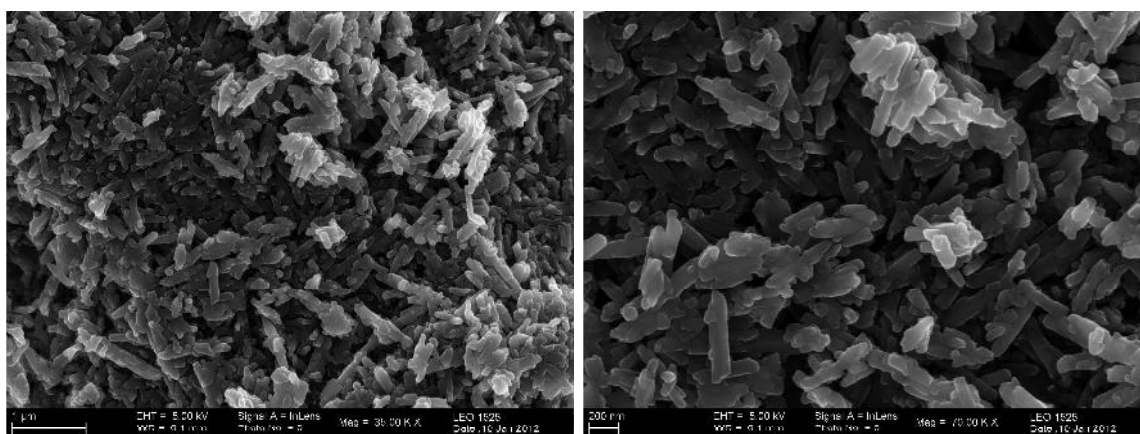


Abbildung 3.8. SEM-Aufnahmen der verwendeten Halloysitenanotubes, 35 000fache (*links*) und 70 000fache Vergrößerung (*rechts*)

Der gemittelte Durchmesser der Stäbchen war 53 nm und die Länge 232 nm mit einer breiten Größenverteilung. Die Histogramme für den Durchmesser und die Länge der HNTs sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Auswertung der Größe erfolgte anhand

40 Nanoteilchen aus den SEM-Aufnahmen. Das durchschnittliche *aspect-ratio* (Längen-zu-Breiten-Verhältnis) betrug 4,4. Der mittlere Durchmesser der runden Partikel betrug 64 nm. Der Hersteller[67] gibt einen Durchmesser von 50 nm und eine Länge von 1,75 μm an (*aspect-ratio* = 35).

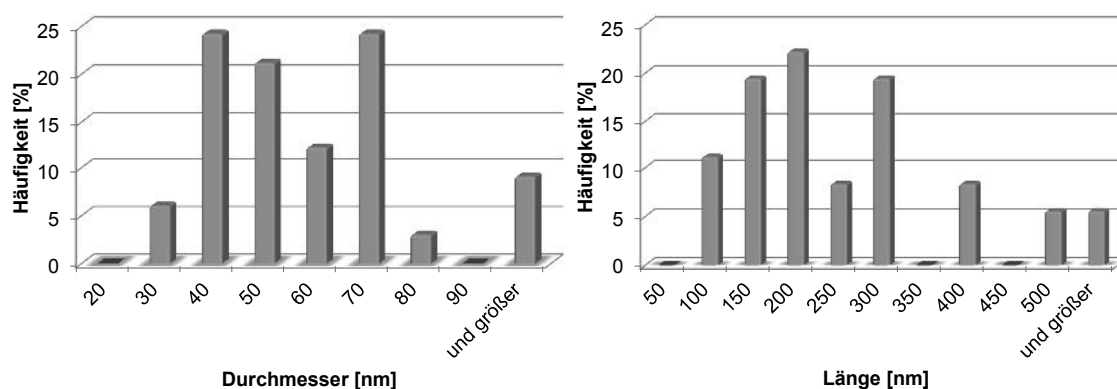


Abbildung 3.9. Histogramme des Durchmessers und der Länge der Halloysitenanotubes

TEM-Aufnahmen zeigten ebenfalls eine breite Größenverteilung der Stäbchen (siehe Abbildung 3.10). Die NP wurden für die Messung in Ethanol mit Ultraschall vorbehandelt. Die ermittelten Werte für Länge und Durchmesser sind gleich geblieben. Der röhrenartige Hohlraum der HNTs war in den TEM-Aufnahmen deutlich zu erkennen. Der Innendurchmesser betrug ca. 10 nm und die Wandstärke ca. 23 nm.

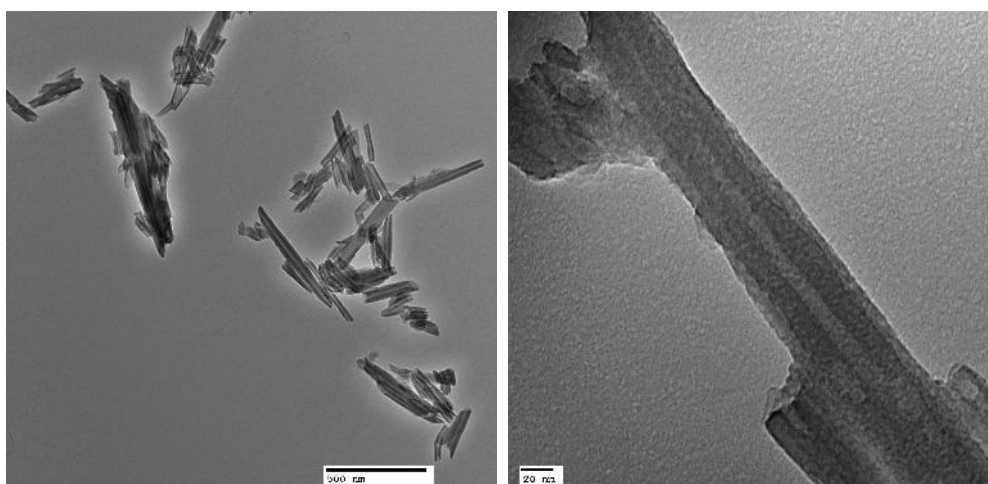


Abbildung 3.10. TEM-Aufnahmen der verwendeten Halloysitenanotubes, 10 000fache (*links*) und 80 000fache Vergrößerung (*rechts*)

Die Reflexe aus XRD-Messungen bestätigten die Identität der Halloysitenanotubes. Typischen Reflexe für HNTs lagen bei $20,1^\circ$, $35,0^\circ$, $73,6^\circ$ und $77,0^\circ$. Die Anwesenheit von Kaolinit und Quarz ($26,7^\circ$) konnte ebenfalls festgestellt werden (siehe Abbildung 3.11).[70] Die XRD-Messungen lassen nur eine qualitative Bewertung zu. Das Vorhandensein von Kaolinit stimmt mit den Beobachtungen der SEM-Aufnahmen überein.

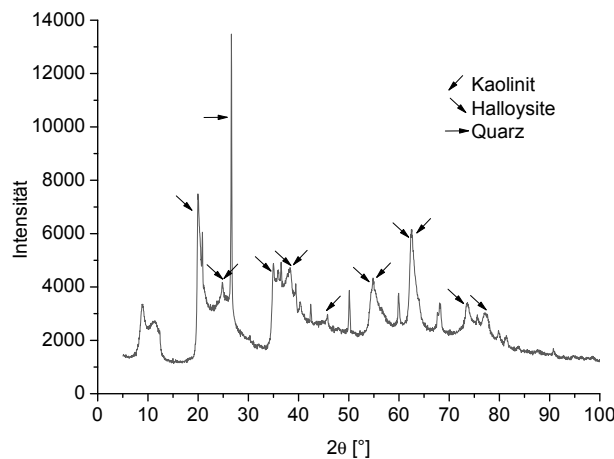


Abbildung 3.11. XRD-Diffraktogramm der verwendeten Halloysitenanotubes

Die spezifische Oberfläche der HNTs betrug $62,7 \text{ m}^2/\text{g}$ und entspricht der Herstellerangabe von $64 \text{ m}^2/\text{g}$. Die HNTs sind ein mesoporöses Material mit schlitzförmigen Poren, was sich aus den Adsorptionsisothermen von der BET-Messung erschließen lässt.

3.2.2. Charakterisierung der MgO-Nanopartikel

Die MgO-Nanopartikel besitzen nach Herstellerangaben eine runde Form mit einem Durchmesser von 20 nm und eine Reinheit von 99%. Das Magnesiumoxid reagiert aufgrund der Oxidionen O^- an der Oberfläche basisch ($\text{pH} \approx 10$).

Die MgO-Partikel waren größtenteils agglomeriert, wie in den SEM-Aufnahmen deutlich sichtbar ist (siehe Abbildung 3.12). Eine erweiterte Studie der Morphologie und Bestimmung der Partikelgröße in den Assoziaten konnte nicht durchgeführt werden. Bilder mit einer Vergrößerung von über 50 000 könnten aufgrund der hohen elektrostatischen Aufladung der Nanoteilchen nicht erzeugt werden.

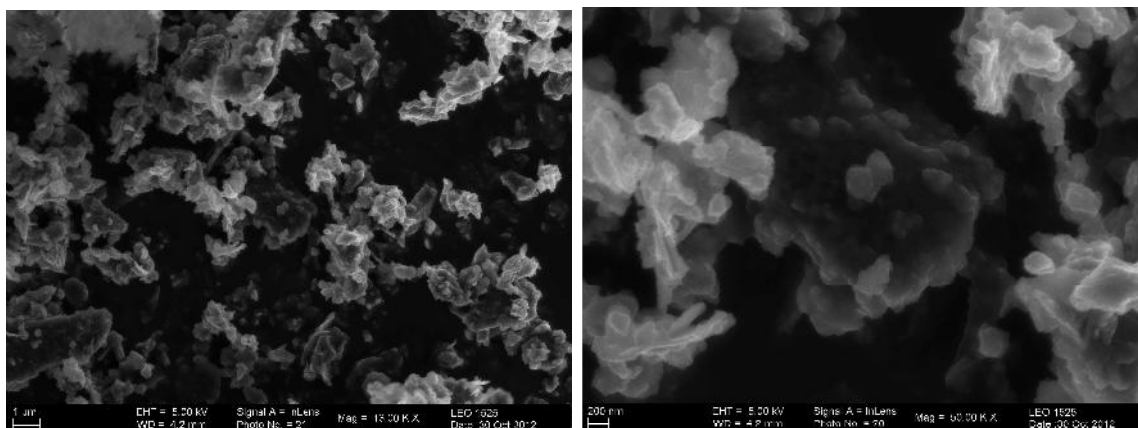


Abbildung 3.12. Typische SEM-Aufnahmen von den verwendeten MgO-Nanopartikel, 13 000fache (*links*) und 50 000fache Vergrößerung (*rechts*)

Eine genauere Untersuchung der Nanoteilchen mittels TEM zeigte eine breite Größenverteilung der Partikelgröße zwischen 20 nm und 300 nm. Die Probe wurde dazu vorher in Ethanol dispergiert und mit Ultraschall behandelt um Agglomerate aufzubrechen. Die Partikel waren nicht rund, sondern zeigten uneinheitliche Strukturen. Große Agglomerate waren ebenfalls vorhanden, die sich auch nicht durch Ultraschallbehandlung aufbrechen ließen.

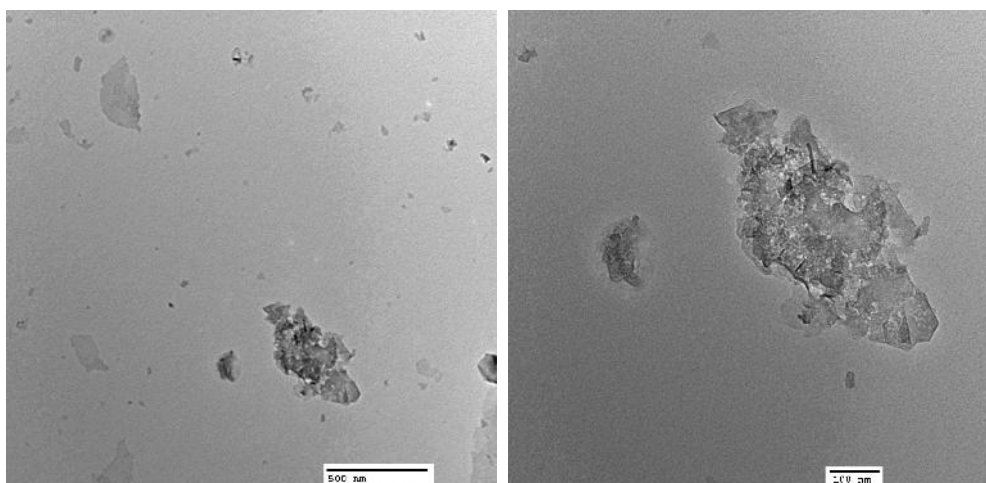


Abbildung 3.13. Typischen TEM-Aufnahmen von den verwendeten MgO-Nanopartikel, 10 000fache (*links*) und 25 000fache Vergrößerung (*rechts*)

Das XRD-Diffraktogramm von den Magnesiumoxid Nanoteilchen zeigte typische Reflexe von Magnesiumoxid bei $2\theta = 36,9^\circ$, $42,9^\circ$, $62,3^\circ$, $78,6^\circ$ und $94,0^\circ$ (siehe Abbildung

3.14).[71] Eine Kristallitgröße von 30 nm wurde für den Reflex [200] mittels Scherrer-Gleichung 3.5 berechnet.[72]

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (3.5)$$

mit K = Scherrer Formfaktor (≈ 1), λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, L = Ausdehnung des Kristalls senkrecht zur Netzebene, $\Delta(2\theta)$ = Halbwertsbreite des Reflexes und θ = entsprechende Beugungswinkel.

Diese durchschnittliche Teilchengröße weicht von dem Ergebnis der TEM-Messung ab. Eine Erklärung wäre, dass die Aufnahmen der optischen Analyse (TEM und SEM) zusätzlich die amorphen Bereiche zeigen, die bei der Scherrer-Gleichung nicht mit einbezogen werden. Die Herstellerangabe bezog sich somit wahrscheinlich auf den kristallinen Anteil.

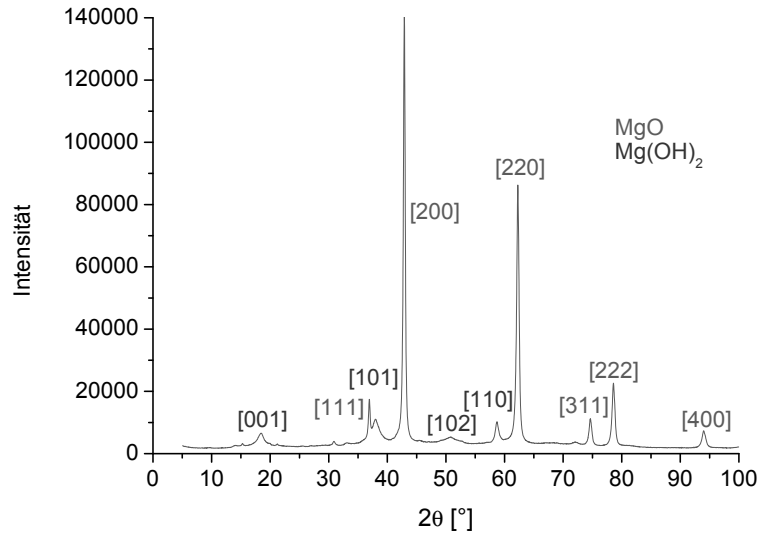


Abbildung 3.14. XRD-Diffraktogramm der verwendeten MgO-Nanopartikel

Die Reflexe von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei $2\theta = 18,5^\circ$, $38,0^\circ$, $50,8^\circ$ und $58,7^\circ$ waren ebenfalls in dem XRD-Diffraktogramm sichtbar.[71] Die Anwesenheit von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ könnte auf eine unvollständige Calcinierung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu MgO während des Herstellungsprozesses hindeuten. Experimente, bei denen das MgO unter definierter Luftfeuchtigkeit gelagert wurde, haben jedoch gezeigt, dass das Magnesiumoxid durch die nachträgliche Anreicherung von Wasser aus der Luft in kurzer Zeit zu Magnesiumhydroxyd hydrolysiert.[73] Es gilt somit diesen Füllstoff sorgfältig frei von Luftfeuchtigkeit zu lagern.

TGA-Messungen der MgO -Probe bestätigten die Reversibilität der Wasseranlagerung

und Trocknung von $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$. Die TGA-Analyse von reinem MgO (30-800 °C) sollte keinen Massenverlust aufgrund der thermischen Stabilität von MgO aufweisen. Die theoretische Massenänderung durch die vollständige Reaktion $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ beträgt 31%. Das Experiment mit dem verwendeten MgO zeigte (je nach Platzierung der Grundlinie) eine Massendifferenz von 14 - 17 Gew.% und der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Gehalt beträgt somit 45 - 55 Gew.% .

Die BET-Messung ergab eine spezifische Oberfläche von 32,4 m²/g und liegt deutlich unter der Herstellerangabe von 50 m²/g[74].

3.2.3. Vorbehandlung der Nanoteilchen mit Methylaluminoxan

Der Cokatalysator MAO reagiert mit den protischen Gruppen auf der Oberfläche der Nanoteilchen und wird dadurch kovalent an die Oberfläche gebunden. Diese Reaktion verändert die chemische Beschaffenheit der Oberfläche und hat somit einen Einfluss auf das Dispergierverhalten der Nanoteilchen in Lösung. Die Menge an MAO, die kovalent an die Oberfläche gebunden wird, ist abhängig vom Nanopartikel/MAO-Verhältnis und der Imprägnierzeit. Das Stoffmengenverhältnis des Aluminiums vom Cokatalysator zu der Stoffmenge der HNT-Struktureinheit $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$ (HNT) bzw. MgO wird als Al/HNT-Verhältnis bzw. als Al/ MgO -Verhältnis angegeben. Das gilt auch für die Verbindung Trimethylaluminium (TMA), welche ebenfalls also Cokatalysator verwendet wurde.

3.2.3.1. Sedimentationsversuche

Eine gute Dispergierung der Füllstoffpartikel in der Reaktionslösung ist für eine agglomeratfreie *in situ*-Synthese von Nanocomposites essentiell. Das gewählte Lösungsmittel für die *in situ* Polymerisation ist das unpolare und aprotische Lösungsmittel Toluol. Die Herausforderung besteht in der Herstellung einer guten Dispergierung der Füllstoffe HNT und MgO in diesem Lösungsmittel.

Sedimentationsversuche können einen Eindruck über die Stabilität bzw. die Größe der Agglomerate in verschiedenen Lösungsmittelsystemen geben und sind somit ein Maß für die Güte der Dispergierung. Es wird davon ausgegangen, dass große Agglomerate in Lösung weniger stabil sind als kleine und somit schneller sedimentieren.

Die Transmissionsspektren verschiedener NP-Suspensionen wurden bei 550 nm zeitabhängig gemessen. Eine Lösung gilt als stabil, wenn sich die Transmission über die Zeit (ca.

20 Minuten) nicht signifikant ändert. Eine Sedimentationshalbwertszeit wurde mittels Gleichung 3.6 bestimmt.

$$f(t) = \text{Transmission}_{\max}/2 \quad (3.6)$$

Halloysitenanotubes

Ein polares Lösungsmittel eignet sich für eine gute Dispergierung der HNTs. Halloysitenanotubes sind aufgrund der Siloxy- und Aluminiumhydroxygruppen polar und ließen sich wie erwartet in Wasser lange (>27 min) und in Toluol nicht (5 s) dispergieren. Die optische Dichte der Suspension nahm in Ethanol mit der Zeit linear geringfügig ab (siehe linke Abbildung 3.15). Es wurden für die Sedimentationsversuche jeweils eine Konzentration von 50 mg HNT auf 4 g Lösungsmittel vermessen.

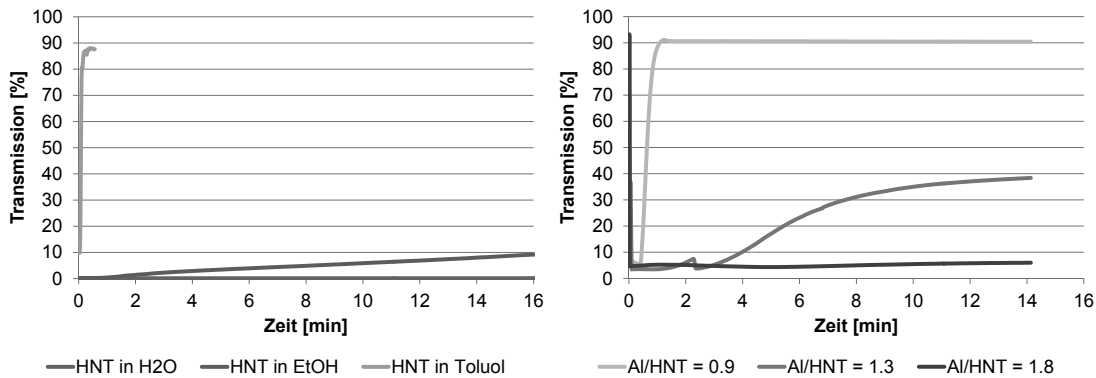


Abbildung 3.15. Sedimentationszeit von HNT in verschiedenen Lösungsmitteln (*links*) und unterschiedlicher MAO-Konzentration (*rechts*)

Die Stabilität der Dispersion von HNTs in Toluol wurde durch Anwesenheit von MAO signifikant erhöht. Eine stabile HNT-MAO-Toluol Dispersion wurde ab einem Al/HNT-Verhältnis von 1.8 beobachtet. Die Dispersion war länger als 14 Minuten stabil. Eine weitere Erhöhung des Al/HNT-Verhältnisses veränderte das Sedimentationsverhalten der Suspension im gemessenen Zeitraum nicht. Ein geringeres Al/HNT-Verhältnis führte zu einer signifikanten Erniedrigung der Stabilität der Suspension (siehe rechte Abbildung 3.15). Die HNTs (50 mg) wurden für die Sedimentationsversuche mit 0,1 mL - 0,5 mL MAO (Al/HNT = 0,9 - 4,5) versetzt und die Suspension auf 4 g mit Toluol aufgefüllt. Die Zugabe von MAO führte zu einer geringfügigen Gasbildung, was auf die Bildung von Methan durch die Reaktion von MAO mit Protonen der NP-Oberfläche zurückzuführen ist.

MgO-Nanopartikel

Die Sedimentationsversuche an Suspensionen von MgO in Wasser und Ethanol zeigten über 30 Minuten hinweg eine stabile Dispersion. Das MgO war in Toluol ebenfalls wie die HNTs nach 6 Sekunden vollständig sedimentiert.

Die Stabilität der MgO-MAO-Toluol Dispersion nahm mit steigender MAO-Konzentration bzw. Al/MgO-Verhältnis zu. Ein Al/MgO-Verhältnis von 0,074 hatte keinen Einfluss auf die Stabilität des MgO im Toluol. Eine vollständige Sedimentation von MgO wurde nach einigen Sekunden beobachtet. Die Stabilität der Suspension konnte mit der 20fachen Menge an MAO (Al/MgO = 0,37) auf über 17 Minuten erhöht werden (siehe Abbildung 3.16). Die verwendeten Al/MgO-Verhältnisse waren 0,074, 0,19 und 0,37. Das Mengenverhältnis von MgO (50 mg) und MAO (0,25 - 1 mL) liegt somit im gleichen Bereich wie das bei den HNT-Suspensionen.

Die Zugabe von MAO zu MgO in Toluol führte nicht zu einer wahrnehmbaren Gasentwicklung wie es bei den HNTs der Fall war. Dies lässt auf eine Abwesenheit von Protonen an der NP-Oberfläche schließen.

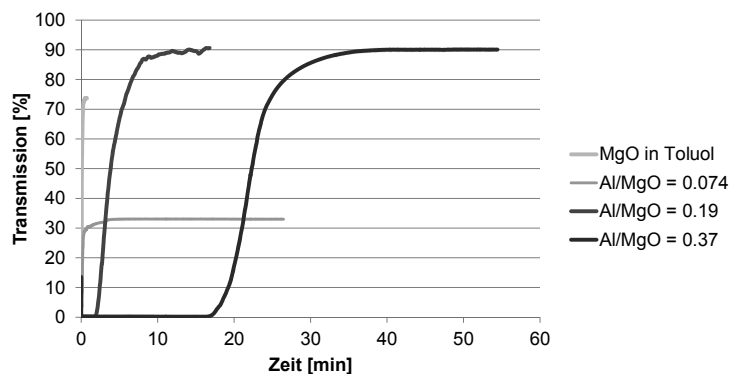


Abbildung 3.16. Sedimentationszeit von MgO mit unterschiedlicher MAO-Konzentration in Toluol

Der Vergleich des Sedimentationsverhalten der beiden Füllstoffe MgO und HNT zeigt, dass sie sich aufgrund ihrer hohen Polarität gut in Wasser und in Ethanol dispergieren lassen, aber nicht in Toluol. Eine höhere MAO-Konzentration wird für eine gute Suspension von MgO in Toluol im Vergleich zu den HNTs in Toluol benötigt. Die jeweilige Sedimentationshalbwertszeit für die HNT- und MgO-Partikel mit unterschiedlichen Al/NP-Verhältnissen und in Toluol ist in Tabelle 3.2 angegeben.

Tabelle 3.2. Sedimentationshalbwertszeit von MgO/MAO und HNT/MAO-Suspensionen in Toluol mit 10%iger MAO-Lösung

m_{MgO} [mg]	V_{MAO} [mL]	Al/MgO [mol/mol]	Zeit [s]	m_{HNT} [mg]	V_{MAO} [mL]	Al/HNT [mol/mol]	Zeit [s]
50	0	-	6	50	0	-	5
50	0,25	0,074	9	50	0,10	0,9	37
50	0,5	0,19	220	50	0,15	1,3	326
50	1	0,37	1320	50	0,20	1,8	>840

Das MAO dient somit nicht nur als Cokatalysator für die Polymerisation, sondern auch als Stabilisator für den Füllstoff in Toluol. Diese Stabilisierung der NP ist essentiell für eine erfolgreiche homogene Compositesynthese.

3.2.3.2. Trägerung des Cokatalysators an die NP-Oberfläche

Der Cokatalysator wird bei der Herstellung der Polyolefin-Nanocomposites zunächst auf die Oberfläche des Füllstoffes imprägniert und somit geträgert. Der Cokatalysator stabilisiert nicht nur den Füllstoff im Lösungsmittel, sondern aktiviert auch den Katalysator. Die MAO-Konzentration und die Imprägnierzeit von MAO mit den HNTs haben einen großen Einfluss auf die Polymerisation.

Halloysitenanotubes

Die Zugabe von Methylaluminoxan zu den HNTs führte zu einer Reaktion zwischen der Methylgruppe des MAOs und den HNTs. Die Methylgruppen des MAOs reagieren mit den Protonen im Kristallwasser und mit den Oberflächen-Hydroxygruppen der HNTs. Der Cokatalysator bildet wahrscheinlich teilweise eine Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche der Nanoteilchen.

Die TEM-Aufnahmen von den mit MAO imprägnierten Halloysites zeigten eine ca. 6 nm dicke Schicht auf der HNT-Oberfläche. Die HNTs wurden für die Aufnahmen mit MAO imprägniert und filtriert. Der Rückstand wurde mit einer definierten Menge an Toluol gewaschen, um das freie MAO zu entfernen. An der Oberfläche befand sich somit nur gebundenes MAO und Folgeprodukte aus der Reaktion von MAO und HNT. Das lässt

vermuten, dass sich das MAO kovalent an die Halloysites bindet.

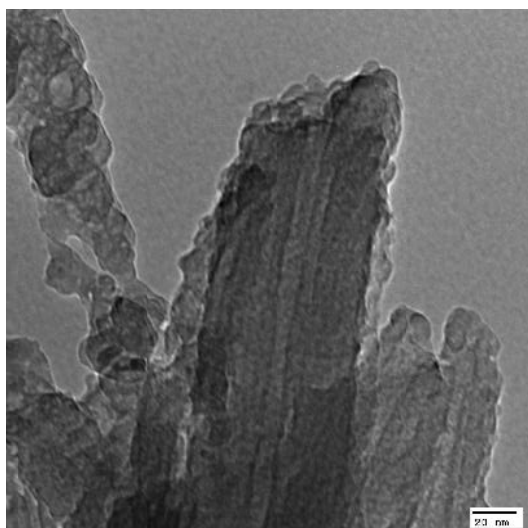


Abbildung 3.17. TEM-Aufnahme von MAO geträgertem HNT bei 100 000facher Vergrößerung

Die Menge MAO an der HNT-Oberfläche ist von der Imprägnierzeit und der MAO-Konzentration abhängig. Eine nahezu vollständige Reaktion des MAOs mit dem Kristallwasser der HNTs wird bei einem Al/HNT-Verhältnis von 1,1 erreicht. Es befand sich kein freies MAO mehr im Toluol. Die eingesetzte Menge (3,9 mmol) MAO entspricht der berechneten Menge an enthaltenem Kristallwasser (3,4 mmol) bei 2,5 mL MAO-Lösung (10%ig) auf 1 g HNT. Eine Erhöhung des Al/HNT-Verhältnisses (2,2 - 4,4) führte dazu, dass sich das MAO teilweise an die Hydroxygruppen der HNTs bindet bzw. teilweise in Lösung bleibt. Die Menge an MAO im Filtrat nach 3 Stunden Dispergierzeit korrelierte mit der MAO-Konzentration. Die MAO-Konzentration in den Filtraten nach 24 Stunden war geringer. Das heißt, es hat sich bei längerer Imprägnierzeit mehr MAO an die Oberfläche der HNTs gebunden. Eine längere Imprägnierzeit führte zu keiner Veränderungen der MAO-Konzentrationen im Filtrat. Der prozentuale Anteil von MAO im Filtrat nach Filtration der HNT-MAO-Suspensionen ist in Abbildung 3.18 angegeben.

Die mit MAO geträgerten HNTs wurde ebenfalls bei den Polymerisationsversuchen untersucht (siehe Kapitel 3.3.2.2, Abbildung 3.81).

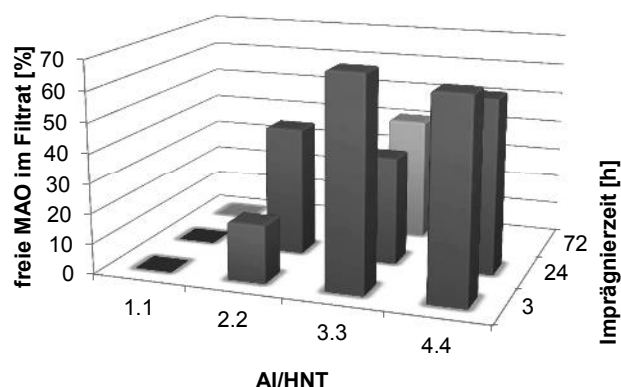


Abbildung 3.18. Prozentualer Anteil von MAO im Filtrat nach Filtration der HNT-MAO-Suspensionen

Die Halloysitenanotubes zeigten keine signifikante Änderung in der Struktur, der Größe oder der Oberfläche nach der Behandlung mit MAO. Dies zeigten die SEM-Aufnahmen von den mit MAO imprägnierten HNTs aus dem Filtrationsversuchen (siehe Abbildung 3.19).

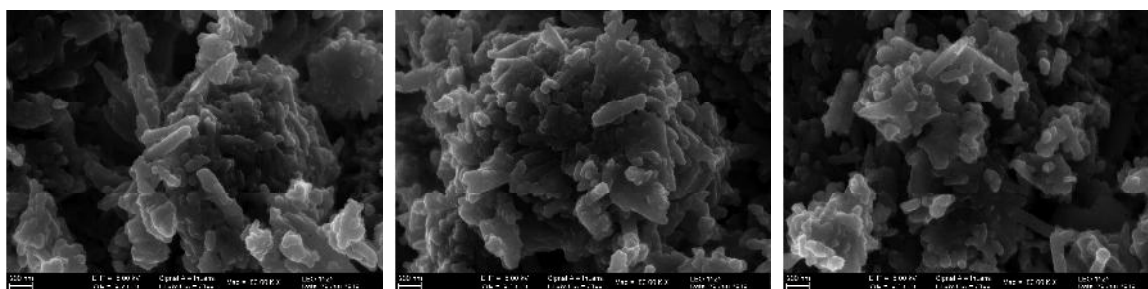


Abbildung 3.19. SEM-Aufnahmen von HNTs, die mit unterschiedlicher MAO-Konzentration ($\text{Al/HNT} = 0,9$ (*links*), $\text{Al/HNT} = 2,2$ (*mitte*) und $\text{Al/HNT} = 4,4$ (*rechts*)) behandelt wurden

Das MAO wurde kovalent an die HNTs gebunden. Die Belegung der NP-Oberfläche war von der MAO-Konzentration und der Imprägnierzeit abhängig. EDX-Messungen an diesen Proben zeigten eine Erhöhung des Al/Si-Verhältnisses um $\text{ca. } 45 \pm 9\%$. Das konnte auf Basis der ermittelten Al/Si, Al/O und Si/O-Verhältnisse berechnet werden. Das Al/Si-Verhältnis in den HNTs muss bei der Summenformel $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, ohne Kristallwasser, 1 und das Al/O- und das Si/O-Verhältnis jeweils 0,22 sein. Das ermittelte Al/Si-Verhältnis der unbehandelten Halloysitenanotubes betrug 0,87. Die Anwesenheit von MAO bewirkte einen Anstieg des Verhältnisses auf maximal 1,33, jedoch nahm das

Al/Si-Verhältnis umgekehrt zur Konzentration an MAO ab. Das Al/Si-Verhältnis der HNTs, die mit TMA ($\text{Al/HNT} = 0,3$) imprägniert wurden, zeigten eine geringe Erhöhung des Verhältnisses auf 0,93 (siehe Abbildung 3.20). Eine Erhöhung der Imprägnierzeit führt zu einer Steigerung des Al/Si-Verhältnisses von 1,24 auf 1,38.

Die EDX-Messungen zeigten, dass MAO an der Oberfläche vorhanden ist. Das Al/Si-Verhältnis lässt keine Aussage über die Reaktivität der imprägnierten HNTs zu.

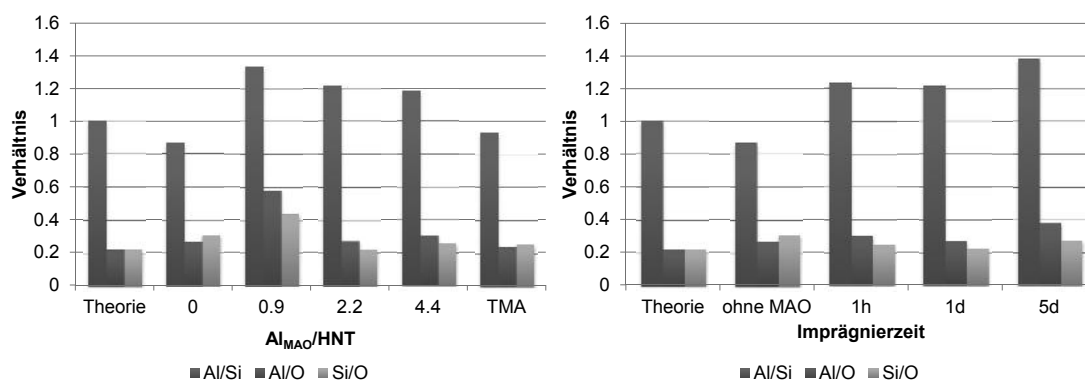


Abbildung 3.20. Zusammensetzung der HNT-Oberfläche behandelt mit Aluminiumalkylen auf Basis von EDX-Messungen in Abhängigkeit des Al/HNT-Verhältnisses (*links*) und der Imprägnierzeit (*rechts*)

Die BET-Messungen zeigen ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen der spezifische Oberfläche und der MAO-Konzentration bzw. der Imprägnierzeit.

MgO-Nanopartikel

Die Oberfläche der Magnesiumoxid-Partikel besteht aus Oxidionen O^- und Hydroxygruppen aufgrund der Anwesenheit von Magnesiumhydroxid (siehe Kapitel 3.2.2). MAO kann mit den Hydroxygruppen reagieren und kovalente Mg-O-Al-Bindungen ausbilden. Die mit MAO behandelten MgO-Partikel zeigten keine Änderung der Morphologie in den SEM-Aufnahmen, wie in Abbildung 3.21 zu sehen ist. Die Anwesenheit von MAO änderte nicht die Beschaffenheit der MgO-Probe.

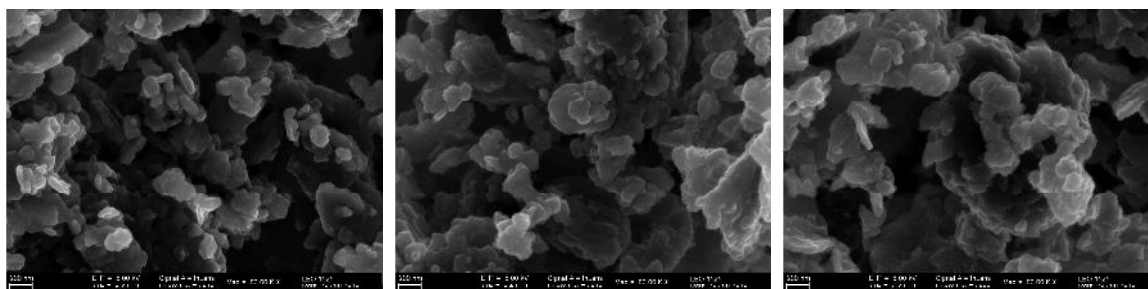


Abbildung 3.21. SEM-Aufnahmen von MgO mit absorbierten MAO (ohne MAO (*links*), Al/MgO = 0,019 (*mitte*) und Al/MgO = 0,037 (*rechts*))

EDX-Messungen zeigten eine Absorption des MAOs an der Oberfläche der MgO-Partikel. Der Aluminiumgehalt (in Atomprozent) erhöhte sich von 0,6% (unbehandeltes MgO) auf 3,7% mit Al/MgO = 0,019 und auf 5,6% mit Al/MgO = 0,037 (siehe Tabelle 3.3). Das theoretische Mg/O-Verhältnis ist 1, beträgt an der Oberfläche 0,71.

Tabelle 3.3. Auswertung der EDX-Messungen von mit MAO imprägnierten MgO-Partikel

MAO/MgO	O [at%]	Mg [at%]	Al [at%]
0	58,1	41,3	0,6
0,019	56,1	40,2	3,7
0,037	55,1	39,3	5,6

3.3. Synthese der Referenzmaterialien und der Composites

Der Herstellungsprozess von Polyethylen und Polypropylen ohne Füllstoff diente als Modellsystem für weitere Reaktionen. Das Produkt wurde als Referenzmaterial verwendet. Die Reaktionsbedingungen (Katalysator-, Temperatur- und Druckabhängigkeit) wurden für das jeweilige Reaktionssystem untersucht. Die erhaltenen optimierten Reaktionsparameter wurden anschließend auf die Compositeherstellung übertragen. Ein Füllstoffgehalt zwischen 1 - 10 Gew.-% wurde angestrebt.

Die Reaktionen wurden in einem 1 L Glasreaktor durchgeführt. Die Temperatur im Reaktor konnte über einen Thermostaten eingestellt werden. Die Temperatur, der Druck und das Volumen an zudosiertem Monomer wurden *online* verfolgt und aufgezeichnet. Es wurden 300 mL trockenes Toluol verwendet und die Rührergeschwindigkeit des Ankerrührers betrug 280 U/min. Die Reaktion wurde nach 30 min Reaktionszeit durch Schließen der Monomerzufuhr und Zugabe von Ethanol beendet (siehe Kapitel 6.2.3). Die Qualität der Verteilung der Nanoteilchen in den Composites war unterschiedlich. Die Farben der Abbildungen spiegeln die Qualität des erhaltenen Produktes wider: grün = homogen, gelb = teilweise inhomogen, orange = inhomogen. Das Stoffmengenverhältnis von der Stoffmenge des Aluminiums des Cokatalysators (MAO bzw. TMA) zu der Stoffmenge der HNT-Struktureinheit $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$ (HNT) bzw. MgO wird als Al/HNT-Verhältnis bzw. als Al/MgO-Verhältnis angegeben.

3.3.1. Darstellung von Polyethylen und Composites

Die Herstellung von UHMW-PE ohne Füllstoff diente als Modellreaktion für die Polyethylensynthesen. LLD-PE wurde auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse in Anwesenheit eines Comonomers hergestellt. LLD-PE mit unterschiedlicher Molmasse und unterschiedlichem Verzweigungsgrad konnte hergestellt werden.

Die Synthese von UHMW-PE wurde mit dem Zirconocen-katalysator $(\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ durchgeführt. MAO fungierte als Cokatalysator. Die Herstellung von LLD-PE erfolgte über die Copolymerisation von den α -Olefinen 1-Hexen bzw. 1-Octen und Ethylen mit dem selben Katalysatorsystem.

Die Herstellung der Composites erfolgte analog der Synthese von PE mit vorheriger

Imprägnierung des Füllstoffes mit dem Cokatalysator.

Die Composites UHMW-PE MgO, UHMW-PE HNT, LLD-PE MgO und LLD-PE HNT wurden auf diese Weise hergestellt.

3.3.1.1. Darstellung von UHMW-PE

Die Synthese von UHMW-PE ohne Füllstoff erfolgte mit Katalysator 3 und MAO als Cokatalysator. Der Cokatalysator wurde für die Polymerisationen mit Toluol vorgelegt und die Reaktionslösung mit Ethylen gesättigt. Die Zugabe des Katalysators startete die Polymerisation. Der Einfluss der Parameter Temperatur, Katalysator- und Cokatalysatorkonzentration auf die Aktivität des Katalysators und auf die Ausbeute der Reaktionen wurde festgestellt (siehe Tabelle 3.4). Die Ergebnisse dieser Reaktionen dienten für alle weiteren Polyethylenpolymerisationen als Basis.

Tabelle 3.4. Parameter für die Synthese von UHMW-PE

Katalysatorkonzentration	0,83 - 3,3 $\mu\text{mol/L}$
MAO-Konzentration	5,1 & 10,2 mmol/L
Temperatur	15 - 80 $^{\circ}\text{C}$

Die Aktivität des Zirkonocenkatalysators ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Aktivität des Katalysators stieg von 12 000 g/h·bar·mmol bei 15 $^{\circ}\text{C}$ auf eine maximale Aktivität von 37 500 g/h·bar·mmol bei 70 $^{\circ}\text{C}$ bzw. 80 $^{\circ}\text{C}$. Reaktionen bei höheren Temperaturen konnten aufgrund des mit Wasser temperierten Reaktormantels nicht durchgeführt werden. Die Ausbeute stieg von 6 g (15 $^{\circ}\text{C}$) auf 19 g (70 $^{\circ}\text{C}$).

Die Ausbeute ist durch die Regelung des Ethylenzufflusses auf ca. 20 g begrenzt. Deswegen ergeben sich für die Reaktionstemperaturen von 70 $^{\circ}\text{C}$ und 80 $^{\circ}\text{C}$ die selben Resultate (siehe Abbildung 3.22).

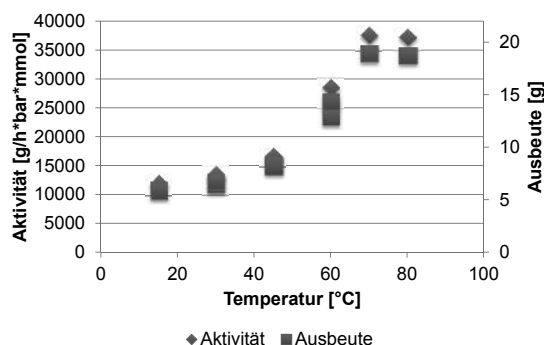


Abbildung 3.22. Aktivität und Ausbeute der Polymerisation von Ethylen als Funktion der Reaktionstemperatur ($c_{\text{MAO}} = 5,1 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7 \text{ } \mu\text{mol/L}$)

Die Aktivierungsenergie für die Polymerisation von UHMW-PE mit Katalysator 3 und MAO als Cokatalysator betrug 18 kJ/mol . Die Aktivierungsenergie wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (Gl. 3.7) aus den Aktivitäten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen berechnet[75]:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \text{ bzw. } \ln(k) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (3.7)$$

mit k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, T = absolute Temperatur [K], R = universelle Gaskonstante [$8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$], E_A = Aktivierungsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] und A = präexponentieller Faktor.

Die Aktivität des Katalysators nahm mit steigender Katalysatorkonzentration ab. Die Aktivität des Katalysators verringerte sich von $19\,000 \text{ g/h} \cdot \text{bar} \cdot \text{mmol}$ ($0,83 \text{ } \mu\text{mol/L}$ Katalysator) auf $6\,000 \text{ g/h} \cdot \text{bar} \cdot \text{mmol}$ ($3,3 \text{ } \mu\text{mol/L}$) bei einer Reaktionstemperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Das selbe Reaktionsverhalten zeigte sich bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ Reaktionstemperatur. Die Aktivität fiel von $25\,000 \text{ g/h} \cdot \text{bar} \cdot \text{mmol}$ ($0,83 \text{ } \mu\text{mol/L}$) auf $10\,000 \text{ g/h} \cdot \text{bar} \cdot \text{mmol}$ ($3,3 \text{ } \mu\text{mol/L}$). Eine erhöhte Katalysatorkonzentration führte zu einer Steigerung der Ausbeute. Dies war unabhängig von der Reaktionstemperatur ($30 \text{ }^\circ\text{C}$ & $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Ausbeute stieg von $4,8 \text{ g}$ ($0,83 \text{ } \mu\text{mol/L}$) auf 6 g ($3,3 \text{ } \mu\text{mol/L}$) bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. von $6,3 \text{ g}$ ($0,83 \text{ } \mu\text{mol/L}$) auf $10,3 \text{ g}$ ($3,3 \text{ } \mu\text{mol/L}$) bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ Reaktionstemperatur. Die Aktivitäten und die Ausbeuten der Reaktionen lagen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu doppelt so hoch wie bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 3.23).

3. Resultate

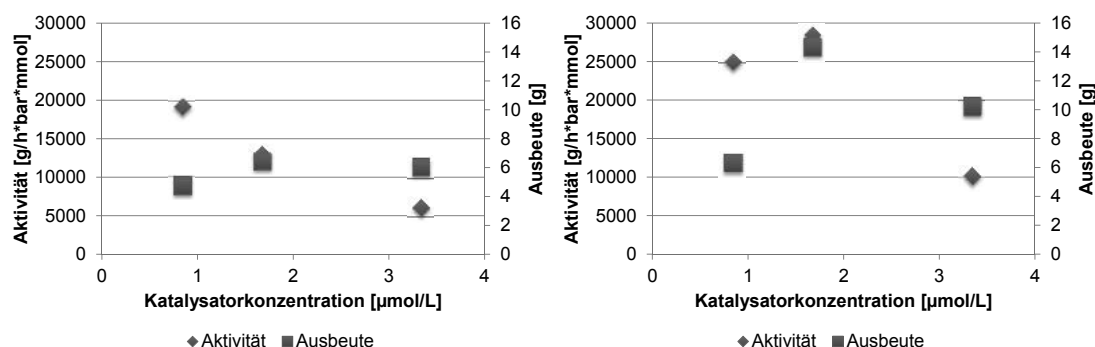


Abbildung 3.23. Aktivität und Ausbeute als Funktion der Katalysatorkonzentration bei der Herstellung von UHMW-PE bei 30 °C (*links*) und 60 °C (*rechts*) ($c_{\text{MAO}} = 10,1 \text{ mmol/L}$)

Die Aktivität des Katalysators stieg linear mit höherem Cokatalysator/Katalysator-Verhältnis (Al/Zr-Verhältnis). Die Aktivität verdoppelte sich von 9000 $\text{g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ bei einem Al/Zr-Verhältnis von 3500 auf 19000 $\text{g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ mit Al/Zr = 14000. Hohe Aktivitäten werden somit mit einer hohen MAO-Konzentration erreicht (siehe Abbildung 3.24).

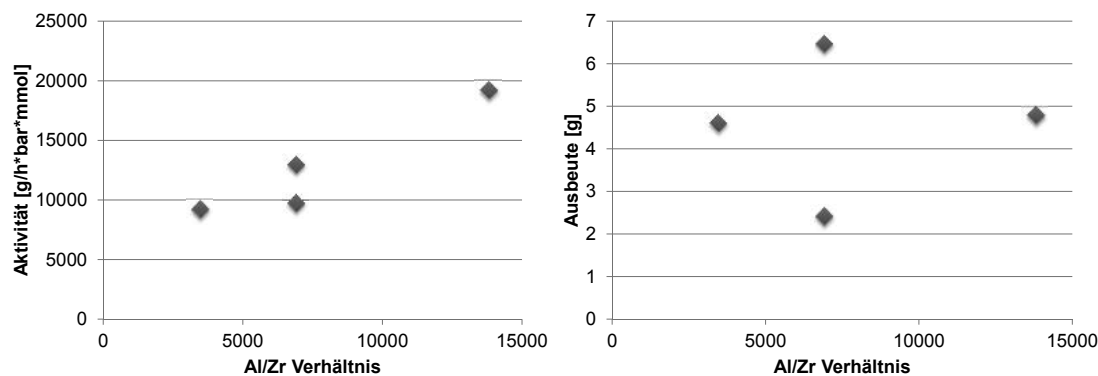


Abbildung 3.24. Einfluss des Katalysator-Cokatalysator-Verhältnisses auf die Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von UHMW-PE

Die Ausbeute der Reaktion war nicht vom Al/Zr-Verhältnis abhängig. Mit dem selben Al/Zr-Verhältnis von 6900 konnten eine Ausbeute sowohl von 2,4 g (0,83 $\mu\text{mol/L}$ Katalysator, 5,1 mmol/L MAO) als auch von 6,5 g (1,7 $\mu\text{mol/L}$ Katalysator, 10,2 mmol/L MAO) erhalten werden.

Eine hohe Ausbeute ist Ziel dieser Arbeit. Die Aktivität spielt eine untergeordnete Rolle.

Die Reaktionen zur Darstellung der Composites wurden deshalb mit einer Katalysatorkonzentration von 1,7 $\mu\text{mol/L}$ und einer MAO-Konzentration von 10,2 mmol/L bei 60 °C durchgeführt.

Das UHMW-PE, das bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur und mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration hergestellt wurden, besaß eine ähnlichen Schmelz- und Kristallisationstemperatur und Kristallinität (siehe Abbildung 3.25). Der Schmelzpunkt lag über 140 °C und ist höher als der von kommerziellem HD-PE (125-135 °C). Die Kristallisationstemperatur lag bei 100 °C und die Kristallinität zwischen 50-60%. Diese Werte sind etwas geringer als die von kommerziellem HD-PE. Die erhaltenen thermischen Daten (T_m , T_c und Kristallinität) wurden als Vergleichswerte für die Composites und für das LLD-PE verwendet.

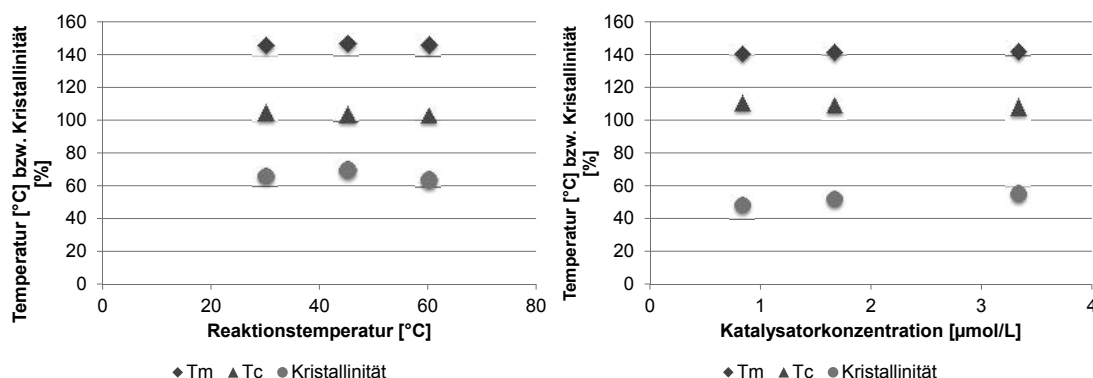


Abbildung 3.25. T_m , T_c und Kristallinität von UHMW-PE als Funktion der Reaktionstemperatur (*links*) und der Katalysatorkonzentration (*rechts*)

Der verwendete Katalysator produzierte ultrahochmolekulares Polyethylen. GPC-Messungen waren aufgrund der Unlöslichkeit der Proben in heißem TCB nicht möglich. Eine Verarbeitung mittels Spritzguss ließ sich nicht bewerkstelligen.

3.3.1.2. Darstellung von UHMW-PE/HNT Composites

Die Darstellung von PE/HNT Composites erfolgte mit den Cokatalysatoren MAO und TMA und Katalysator 3 (analog zu Kapitel 3.3.1.1). Der Cokatalysator wird vor der Reaktion auf die Oberfläche der HNTs geträgert (siehe Kapitel 3.2.3.2). Der Anwesenheit eines Metallocenkatalysators führt zu dessen Aktivierung durch den Cokatalysator in räumlicher Nähe der Nanoteilchen (siehe Abbildung 3.26). Es bildet sich eine kationische

Zirkonocen-Methyl-Spezies auf der Oberfläche. Das Wachstum der Polymerkette findet an oder in der Nähe der NP statt.

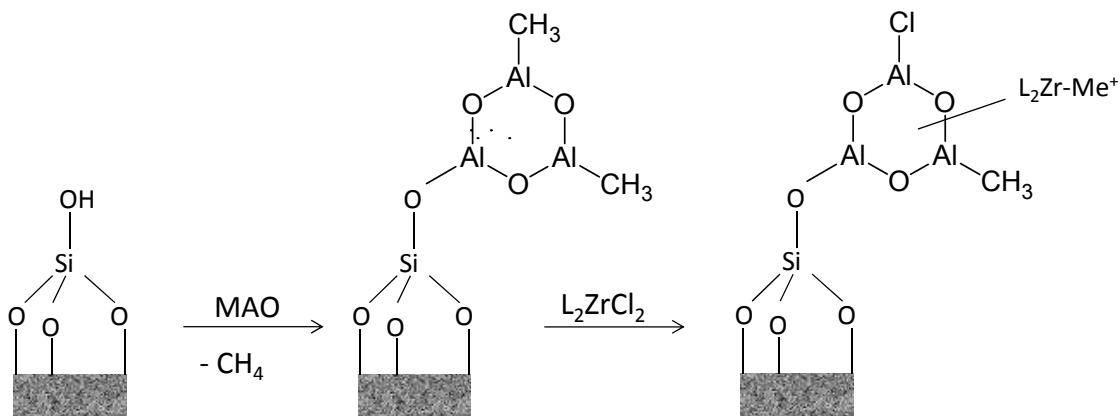


Abbildung 3.26. Schematische Darstellung der Imprägnierung von HNT mit MAO

Der Füllstoff wurde für die Reaktionen im Reaktor vorgelegt und ausgeheizt. Toluol wurde anschließend zugegeben und die HNTs mit dem Cokatalysator MAO bzw. TMA für eine Stunde imprägniert. Die Reaktionslösung wurde in dieser Zeit mit Ethylen gesättigt. Die Polymerisation wurde durch die Katalysatorzugabe gestartet.

Reaktion mit MAO als Cokatalysator und HNT als Füllstoff

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen von UHMW-PE auf das HNT Composite-System führte nicht zu homogenen UHMW-PE/HNT Composites. Geringe Ausbeuten und inhomogene Produkte wurden erhalten. Der Partialdruck, die Katalysatorkonzentration, die MAO-Konzentration und die Temperatur wurden variiert (siehe Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5. Parameter für die Synthese von UHMW-PE/HNT Composites mit MAO als Cokatalysator

Druck	1 & 2 bar
Katalysatorkonzentration	0,43 - 3,3 $\mu\text{mol/L}$
MAO/HNT-Verhältnis	1,1 $\text{mol}_{\text{Al}}/\text{mol}_{\text{HNT}}$ & 2,2 $\text{mol}_{\text{Al}}/\text{mol}_{\text{HNT}}$
Temperatur	30 & 60 $^{\circ}\text{C}$

Die Produktqualität der HNT-Composites, hinsichtlich der HNT Verteilung in der Po-

lymermatrix, wurde durch das MAO/HNT-Verhältnis (Al/HNT) bestimmt. Homogene Composites wurden mit einem Al/HNT-Verhältnis von 1,1 und inhomogene Composites wurden mit einem Al/HNT-Verhältnis von 2,2 erhalten. Dies war unabhängig von der Katalysatorkonzentration.

Die Aktivität des Katalysators nahm mit steigender Katalysatorkonzentration ab. Die Aktivität verringerte sich von 12 000 g/h·bar·mmol (0,43 $\mu\text{mol/L}$) auf 4 000 g/h·bar·mmol (3,3 $\mu\text{mol/L}$) bei einem Al/HNT-Verhältnis von 1,1. Mit einem Al/HNT-Verhältnis von 2,2 sank die Aktivität des Katalysators von 48 000 g/h·bar·mmol (0,43 $\mu\text{mol/L}$) auf 11 000 g/h·bar·mmol (3,3 $\mu\text{mol/L}$). Die Ausbeuten der Reaktionen mit Al/HNT = 1,1 lagen zwischen 1,6 g und 4,4 g und mit Al/HNT = 2,2 zwischen 4,8 g und 11 g. Die geringe Aktivität des Katalysators mit Al/HNT = 1,1 führte zu hohen Füllstoffgehalten von 18 - 40%. Diese Gehalte lagen außerhalb des gewünschten Bereiches von 1 - 10%. Die Reaktionen mit Al/HNT = 2,2 führten zu höheren Ausbeute, das Produkt war jedoch inhomogen. Ein homogenes Produkt in hohen Ausbeuten konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht erhalten werden (siehe Abbildung 3.27).

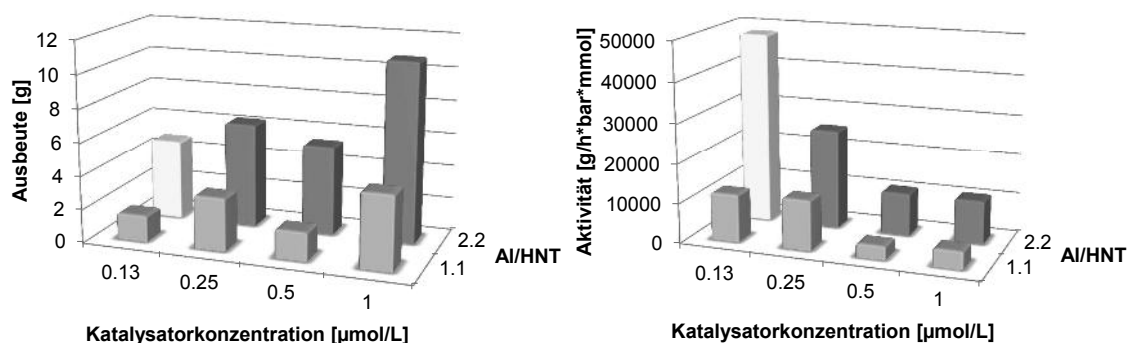


Abbildung 3.27. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von UHMW-PE Composites als Funktion der Katalysatorkonzentration (Al/HNT = 1,1 & 2,2, $c_{\text{HNT}} = 3,3 \text{ g/L}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Die Aktivität des Katalysators sank auf ca. 30% bei Halbierung des Ethylenpartialdruckes von 2 bar auf 1 bar. Die Aktivität der Katalysators bei 1 bar Partialdruck lag zwischen 1 500 g/h·bar·mmol und 4 200 g/h·bar·mmol. Die Aktivität des Katalysators bei Reaktionen, die bei 2 bar durchgeführt wurden, war zwischen 3 300 g/h·bar·mmol und 13 000 g/h·bar·mmol (siehe Abbildung 3.28). Die erhaltenen Produkte zeigten eine homogene Verteilung der HNTs in der Matrix. Der Füllstoffgehalt lag aufgrund der ge-

ringen Ausbeute bei 38 - 72%.

Eine Änderung der Aktivität und Ausbeute unter diesen Reaktionsbedingungen wurde erwartet. Repräsentative Ethylenpolymerisationsexperimente mit einem Metallocen/MAO Katalysatorsystem zeigten eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitsrate von der Ethylenkonzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit in den hier durchgeführten Polymerisationen ist von der Diffusionsgeschwindigkeit des Ethylen ins Toluol abhängig. Ein Druckabfall oder/und ein Ethylenzustrom von >400 mL/min lassen vermuten, dass die Geschwindigkeitsrate nicht nur von der Katalysatoraktivität abhängt. Dies war bei den Reaktionen, die bei 1 bar und 2 bar Partialdruck Ethylen durchgeführt wurden, nicht der Fall. Die Reaktionsgeschwindigkeit war maßgeblich von der Geschwindigkeitskonstante des Katalysators abhängig.

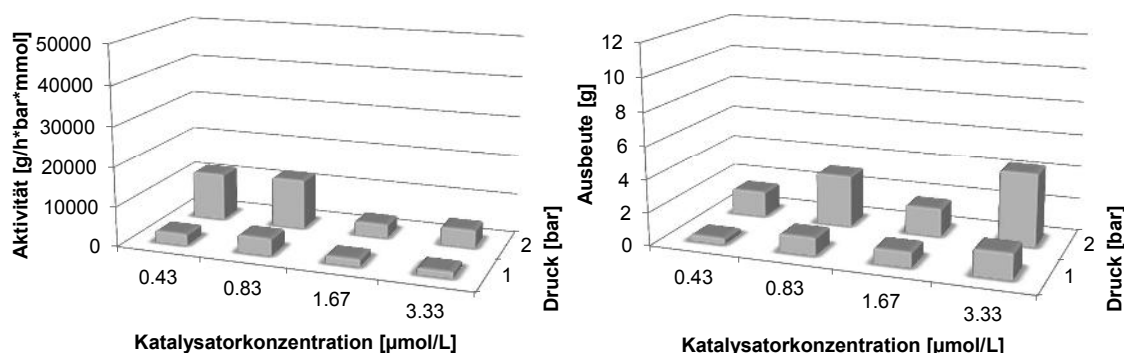


Abbildung 3.28. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von UHMW-PE/HNT Composites als Funktion der Katalysatorkonzentration und des Partialdrucks ($c_{\text{HNT}} = 3,3$ g/L, $T = 30$ °C)

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 30 °C auf 60 °C führte zu einer signifikanten Steigerung der Aktivität und Ausbeute. Die Aktivität des Katalysators vervielfachte sich mit $\text{Al/HNT} = 1,1$ von 3 400 g/h·bar·mmol (30 °C) auf 16 000 g/h·bar·mmol. Die Aktivität mit einem Al/HNT-Verhältnis von 2,2 verdoppelte sich von 11 000 g/h·bar·mmol auf 33 000 g/h·bar·mmol (siehe Abbildung 3.29).

Die Qualität der Composites war abhängig von der Aktivität des Katalysators. Hohe Katalysatoraktivitäten führten zu einem inhomogenen Produkt und Reaktionen mit geringen Aktivitäten führten zu homogenen Produkten. Die Exothermie der Reaktion führt zu einer Temperaturerhöhung, welche ein Schmelzen des Polyethylens auf der NP-Oberfläche bewirkt und eine Koagulation hervorruft.

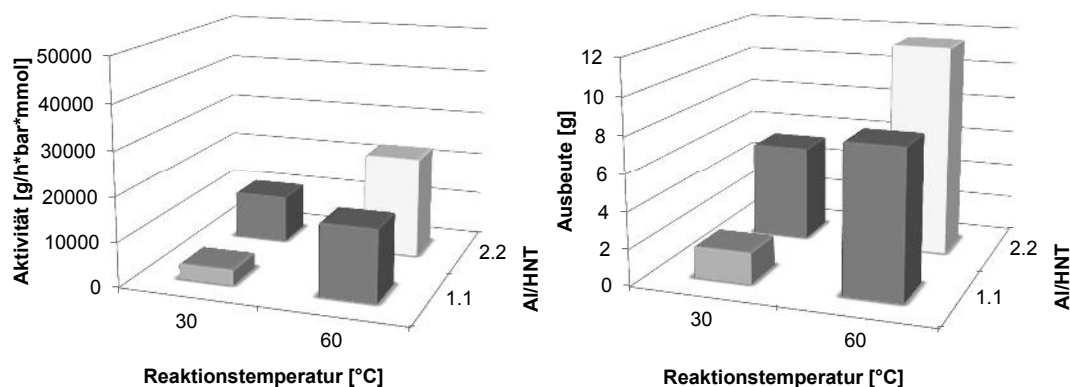


Abbildung 3.29. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) bei 30 $^{\circ}\text{C}$ und 60 $^{\circ}\text{C}$ bei der Herstellung von UHMW-PE/HNT Composites ($\text{Al/HNT} = 1,1$ & $2,2$, $c_{\text{HNT}} = 3,3 \text{ g/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7 \mu\text{mol/L}$)

Die Schmelztemperatur der Produkte nahm von 146 $^{\circ}\text{C}$ ohne Füllstoff auf 134 $^{\circ}\text{C}$ mit 70% Füllstoff linear ab. Die Kristallisationstemperatur stieg von 105 $^{\circ}\text{C}$ auf 115 $^{\circ}\text{C}$ bei gleichbleibender Kristallinität von ca. 60% (siehe Abbildung 3.30).

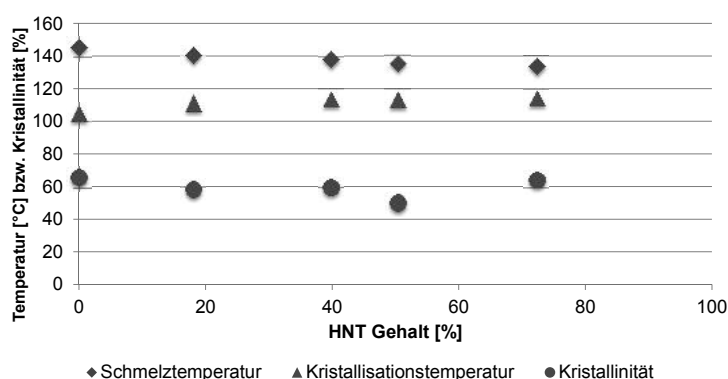


Abbildung 3.30. T_m , T_c und Kristallinität von UHMW-PE/HNT Composites (hergestellt mit MAO als Cokatalysator)

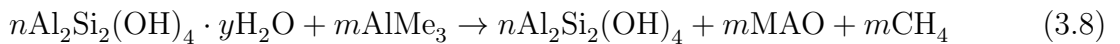
Die Anwesenheit der HNTs verringerte die Kristallisationshalbwertszeit (HWZ) in den Composites. Die HWZ von UHMW-PE betrug 2,6 Minuten bei 120 $^{\circ}\text{C}$. Eine Kristallisation bei höheren Temperaturen war im Zeitraum von 20 Minuten nicht zu beobachten. Die Anwesenheit eines Füllstoffes (18% und 40%) bewirkte eine schnellere Keimbildung. Die Kristallisation war bei 120 $^{\circ}\text{C}$ innerhalb von wenigen Sekunden vollständig. Die HWZ bei 123 $^{\circ}\text{C}$ lag unter einer Minute und bei 125 $^{\circ}\text{C}$ bei ca. 2 Minuten. Ein zweidimensionales Wachstum mit sofortiger Nukleation wird anhand der Avramikonstante $n \approx 2$ vermutet (siehe Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6. Halbwertszeiten, Avramikonstante und Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten von UHMW-PE/HNT Composites (hergestellt mit MAO als Cokatalysator)

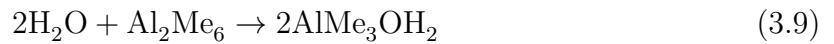
HNT-Gehalt [%]	T [°C]	HWZ [min]	n	K [min ⁻¹]
0	120	2,61	1,74	0,13
	123	>20	n.b.	n.b.
	125	>20	n.b.	n.b.
18	123	0,80	1,77	1.01
	125	2,08	1,87	0,17
40	123	0,71	2,26	1,43
	125	2,03	2,03	0,16

Reaktion mit TMA als Cokatalysator

TMA als Cokatalysator bildet in Kombination mit HNTs eine Alternative zu MAO als Cokatalysator. Das in den Halloysitenanotubes enthaltene Kristallwasser dient mutmaßlich als Hydrolysereagenz für das TMA. MAO wird so *in situ* gebildet und bleibt gegebenenfalls mit der Oberfläche der HNTs assoziiert. Die Reaktion lässt sich verallgemeinert wie folgt beschreiben:



Das TMA, welches in Lösung als Dimer Al_2Me_6 vorliegt, reagiert mit Wasser zunächst zu einem Addukt (Gl. 3.9), welches anschließend unter Eliminierung von Methan (Gl. 3.10) zerfällt.[36]



Das erhaltene Produkt AlMe_2OH reagiert mit weiteren TMA-Molekülen zum ersten Grad der Oligomerisierung $\text{Al}_4\text{Me}_{10}\text{O}$ ($=(\text{AlOMe})(\text{AlMe}_3)_3$). Dieses Produkt kann durch Zugabe von TMA bzw. Wasser weitere Oligomerisierungsschritte eingehen.[36]

Welches Hydrolyseprodukt aus TMA und den Halloysitenanotubes entsteht, wurde nicht

untersucht.

Das Dimer Al_2Me_6 kann mit dem Zirconium-Katalysator zu $(\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ und $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_5\text{Cl}$ reagieren. Die Abstraktion von Chlorid, durch das *in situ* gebildete MAO, führt zur Bildung eines aktivierten Katalysators. TMA kann formal als Lewisbase mit dem aktivierten Katalysator zu Komplex $[(\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)^+][\text{AlMe}_3]$ reagieren. Es ist bekannt, dass derartige Komplexe nicht aktiv sind. Erst die Dissoziation von der Lewisbase ergibt wieder einen aktiven Komplex. Die Reaktionsenthalpie eines derartigen Komplexes beträgt -25.5 kcal/mol . Ethylen kann das Gleichgewicht auf die Seite der aktiven Species verschieben und es findet eine Polymerisation statt.[76]

In der Literatur sind keine Reaktionen von TMA und einem Metallocenkatalysator ohne Zusatz einer weiteren Lewissäure wie verschiedene Borate oder Silbersalze bekannt.[77]

Die Polymerisationen wurden analog zu den Reaktionen mit MAO als Cokatalysator durchgeführt. Eine Polymerisation von Ethylen mit TMA als Cokatalysator ohne HNTs kann nicht erreicht werden. Die Experimente wurde mit unterschiedlichen TMA-Konzentrationen (0,7 - 14 mmol/L) und bei unterschiedlichen Temperaturen (30 °C und 60 °C) durchgeführt.

Die Anwesenheit der HNTs im Reaktionssystem führte unter diesen Bedingungen zu einer erfolgreichen Polymerisation. Es wurden optisch homogene PE/HNT Composites erhalten. Die Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators und der Ausbeute der Reaktion von der TMA-Konzentration und HNT-Menge wurde untersucht. Die Katalysatorkonzentration (1,7 $\mu\text{mol/L}$) und Reaktionstemperatur (60 °C) wurden bei den Reaktionen konstant gehalten.

Tabelle 3.7. Parameter für die Synthese von UHMW-PE/HNT Composites mit TMA als Cokatalysator

TMA-Konzentration	0,35 - 14 mmol/L
HNT-Menge	1,7 - 13,3 g/L

Die Aktivität des Katalysators war vom Cokatalysator/HNT-Verhältnis (Al/HNT-Verhältnis) abhängig. Dies zeigten die Versuche, bei denen sowohl die HNT-Menge als auch die TMA-Konzentration variiert wurden.

Eine TMA-Konzentration von 0,7 mmol/L führte zu keiner erfolgreichen Polymerisation. Eine Erklärung wäre, dass das daraus resultierende Cokatalysator/Katalysator-Verhältnis (Al/Zr-Verhältnis) von 210 bei dieser TMA-Konzentration für eine ausreichende Aktivierung des Katalysators zu gering war. Eine maximale Aktivität des Katalysators von 30 000 g/h·bar·mmol wurde bei einer TMA-Konzentration von 15 mmol/L erhalten. Eine weitere Erhöhung der TMA-Konzentration führte zu einer Verringerung der Katalysatoraktivität auf 16 000 g/h·bar·mmol (14 mmol/L TMA) (siehe linke Abbildung 3.31). Das Gleichgewicht der Reaktion wird durch die hohe TMA-Konzentration auf die Seite der schlafenden Katalysatorspezies verschoben. Dies führt zu einer Aktivitätserniedrigung.

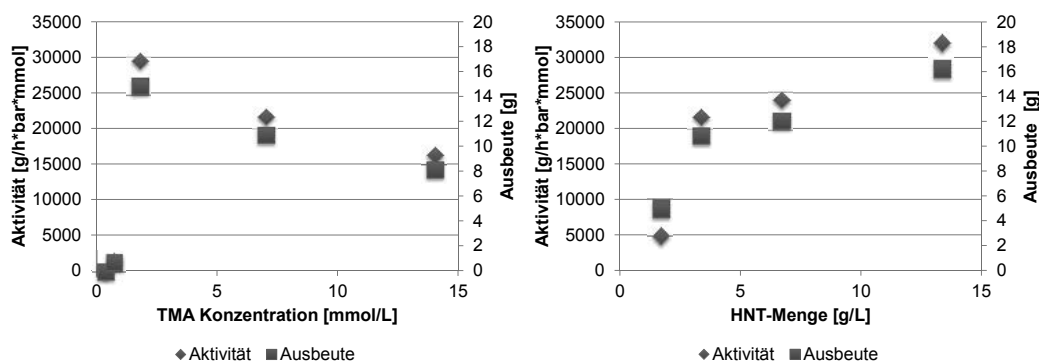


Abbildung 3.31. Ausbeute und Aktivität von UHMW-PE/HNT Composites als Funktion der TMA-Konzentration (*links*) und der HNT-Menge (*rechts*)

Die Aktivität des Katalysators nahm mit steigender HNT-Menge bei konstanter TMA-Konzentration zu. Eine Erhöhung der HNT-Menge von 1,7 g/L auf 13,3 g/L führte zu einer Aktivitätssteigerung von 5 000 g/h·bar·mmol auf 32 000 g/h·bar·mmol (siehe rechte Abbildung 3.31). Die Ausbeute konnte auf diese Weise von 5 g auf 16 g verdreifacht werden. Die Aktivität nahm somit mit steigendem Al/HNT-Verhältnis signifikant ab. Die Reaktionen wurden mit einer TMA-Konzentration von 7 mmol/L und einer Katalysatorkonzentration von 1,7 μ mol/L bei 60 °C durchgeführt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Al/HNT-Verhältnis von $<0,03$ zu keiner erfolgreichen Polymerisation führte. Das TMA wurde vermutlich weitgehend hydrolysiert und eine Alkylierung des Zirconocens konnte nicht mehr statt finden. Ein Al/HNT-Verhältnis von ca. 0,15 führte zu einer maximalen Aktivität des Katalysators von 30 000 g/h·bar·mmol.

TMA reagierte somit vermutlich nur mit der Oberfläche der HNTs bzw. nicht vollständig mit dem Kristallwasser. Die Stoffmenge an Kristallwasser variierte bei diesen Experimenten zwischen 3,4 mmol und 27 mmol. Die zugesetzte Stoffmenge TMA betrug 0,0021 mol. Das TMA könnte somit vollständig hydrolysiert werden, sodass eine quantitative Umsetzung zu Aluminiumoxid und Methan erfolgen könnte. Der Katalysator würde dann nicht aktiviert werden.

Der Schmelzpunkt der UHMW-PE/HNT Composites nahm geringfügig mit steigendem Füllstoffgehalt von 140 °C (6% HNT) auf 136 °C (>10%) ab. Die Kristallisationstemperatur stieg von 110 °C (6% HNT) auf 117 °C (>10%). Die Kristallinität nahm von 66% auf 60% ab (siehe Abbildung 3.32).

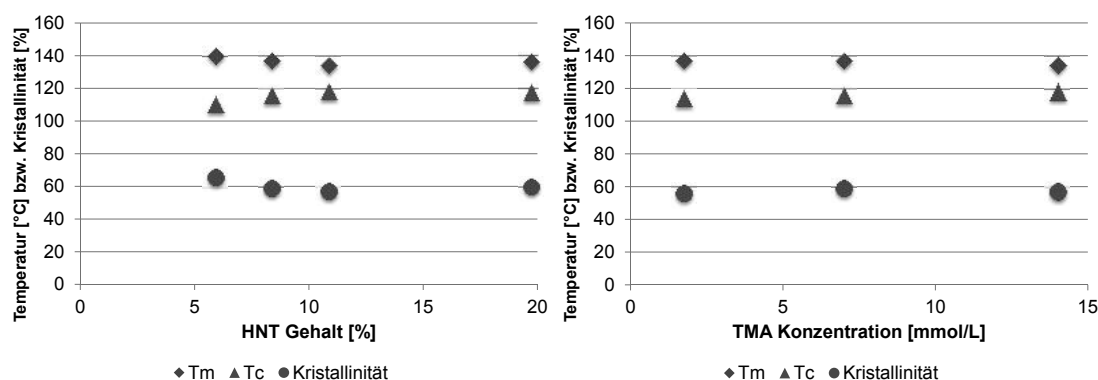


Abbildung 3.32. Tm, Tc und Kristallinität von UHMW-PE/HNT Composites (hergestellt mit TMA als Cokatalysator) in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes (*links*) bzw. der TMA-Konzentration (*rechts*)

Die UHMW-PE/HNT Composites, die mit unterschiedlicher TMA-Konzentration hergestellt wurden, zeigten ähnliche Schmelz- und Kristallisationstemperaturen und Kristallinitäten.

Die Kristallisationshalbwertszeit der UHMW-PE/HNT Composites, die mit TMA als Cokatalysator hergestellt wurden, war unabhängig vom Füllstoffgehalt. Die HWZ lag bei 120 °C zwischen 0,53 min und 0,77 min und bei 123 °C zwischen 1,7 und 2,6 min. Die Avramikonstante nahm mit steigender Kristallisationstemperatur und steigendem Füllstoffgehalt von 1,5 auf 2,6 zu (siehe Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8. Halbwertszeiten, Avramikonstante und Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten von UHMW-PE/HNT Composites (hergestellt mit TMA als Cokatalysator)

HNT-Gehalt [%]	T [°C]	HWZ [min]	n	K [min ⁻¹]
6	120	0,77	1,51	1,02
	123	2,56	1,73	0,13
8	120	0,54	1,81	2,07
	123	1,74	1,49	0,30
10	120	0,53	1,82	1,97
	123	1,99	2,60	0,11
20	120	0,66	1,58	1,29
	123	0,37	2,00	4,87

3.3.1.3. Darstellung von UHMW-PE/MgO Composites

Die Synthese von UHMW-PE/MgO Composites erfolgte analog den Experimenten mit HNT als Füllstoff. Es wurde sowohl MAO als auch TMA als Cokatalysator verwendet.

Reaktionen mit MAO als Cokatalysator und MgO als Füllstoff

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen von UHMW-PE auf das MgO Composite-System führten erfolgreich zu UHMW-PE/MgO Composites. Vorversuche zeigten, dass Reaktionen mit einem Al/MgO-Verhältnis von 0,019 zu keiner Aktivität des Katalysators führten. Eine Aktivität von ca. 40 000 g/h·bar·mmol wurde sowohl bei Reaktionen mit einem Al/MgO-Verhältnis von 0,034 als auch mit Al/MgO-Verhältnis von 0,074 erhalten. Die Imprägnierzeit (1h bzw. 1d) hatte keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Die Imprägnierzeit betrug somit bei alle Synthesen eine Stunde. Die folgenden Synthesen wurden mit einem Al/MgO-Verhältnis von 0,034 durchgeführt und folgende Parameter wurden variiert:

Tabelle 3.9. Parameter für die Synthese von UHMW-PE/MgO Composites mit MAO als Cokatalysator

Katalysatorkonzentration	0,43 - 3,3 $\mu\text{mol/L}$
MgO-Menge	6,7 - 27 g/L
Temperatur	30 - 80 $^{\circ}\text{C}$

Die Aktivität des Katalysators nahm mit Erhöhung der Katalysatorkonzentration ab. Die Aktivität verringerte sich von 39 000 g/h·bar·mmol (0,43 $\mu\text{mol/L}$ Katalysator) auf 10 000 g/h·bar·mmol (3,3 $\mu\text{mol/L}$) bei einer MgO-Menge von 6,7 g/L. Der selbe Trend wurde auch mit einer MgO-Menge von 13,3 g/L beobachtet. Die Aktivität sank von 67 000 g/h·bar·mmol (0,43 $\mu\text{mol/L}$ Katalysator) auf 22 000 g/h·bar·mmol (3,3 $\mu\text{mol/L}$). Die Ausbeute verdoppelte sich von 5 g auf 10 g (bei 6,7 g/L MgO) bzw. 9 g auf 22 g (bei 13,3 g/L MgO) mit steigender Katalysatorkonzentration.

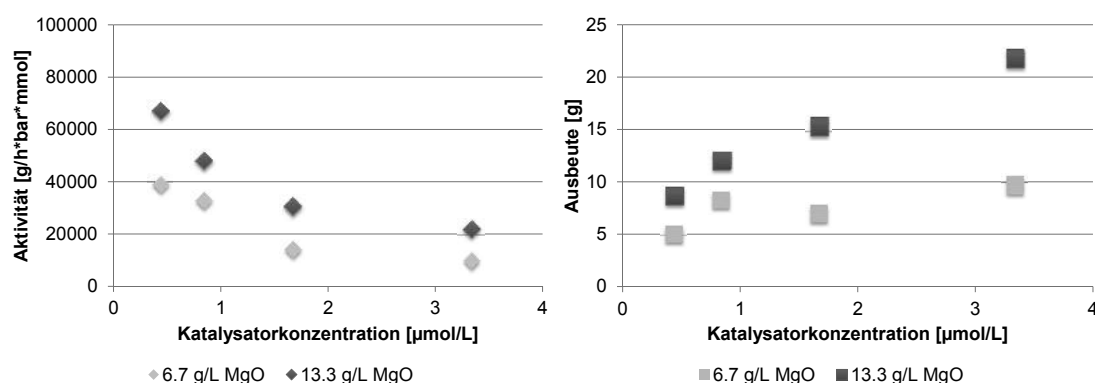


Abbildung 3.33. Aktivität (*links*) und der Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von UHMW-PE/MgO Composites als Funktion der Katalysatorkonzentration ($c_{\text{MgO}} = 6,7 \text{ g/L}$ & $13,3 \text{ g/L}$, $\text{Al/MgO} = 0,034$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Die Aktivität des Katalysators ist von der MgO-Menge und der Reaktionstemperatur abhängig. Die höchste Aktivität des Katalysators für eine MgO-Menge von 6,7 g/L und 13,3 g/L wurde bei 60 $^{\circ}\text{C}$ erreicht. Die höchste Aktivität bei Reaktionen mit einer MgO-Menge von 27 g/L wurde bei 30 $^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Eine geringe Aktivität des Katalysators wurde bei 80 $^{\circ}\text{C}$ beobachtet unabhängig von der MgO-Menge. Die Aktivität des Katalysators sank auf unterhalb 14 000 g/h·bar·mmol. Die Reaktionen wurden bei 30 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$ und 80 $^{\circ}\text{C}$ mit 6,7 g/L, 13,3 g/L und 27 g/L

MgO, $\text{Al/MgO} = 0,034$ und einer Katalysatorkonzentration von $0,83 \mu\text{mol/L}$ durchgeführt (siehe Abbildung 3.34).

Die Anwesenheit von MgO führte zu einer Aktivitätssteigerung des Katalysators. Die Aktivität des Katalysators nahm bei 30°C Reaktionstemperatur von $33\,000 \text{ g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ ($3,3 \text{ g/L MgO}$) auf $93\,000 \text{ g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ (27 g/L MgO) mit steigender MgO-Menge zu. Die Aktivitätssteigerung ist vermutlich nur zum Teil auf die höhere MAO-Konzentration zurückzuführen.

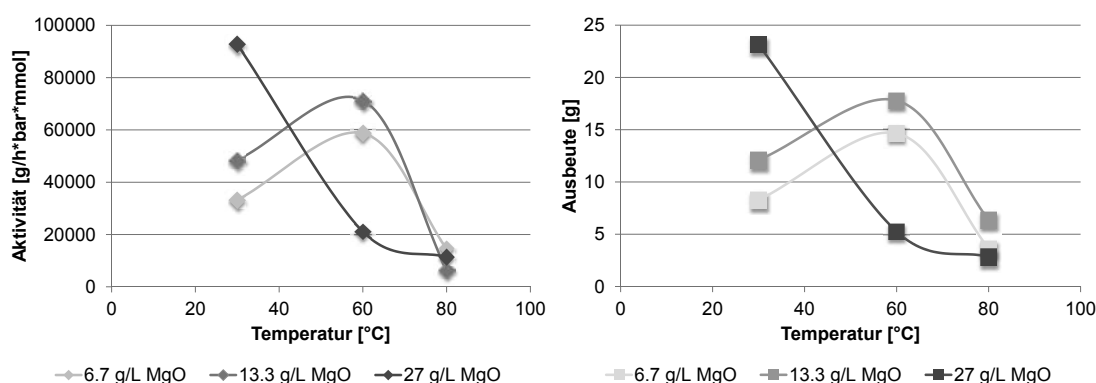


Abbildung 3.34. Aktivität (*links*) und der Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von UHMW-PE/MgO Composites als Funktion der Temperatur ($c_{\text{MgO}} = 6,7 \text{ g/L} - 27 \text{ g/L}$, $\text{Al/MgO} = 0,034$, $c_{\text{Kat}} = 0,83 \mu\text{mol/L}$)

Reaktionen mit einer hohen MgO-Menge führten zu einer geringen Katalysatoraktivität. Dies begründet sich in dem anfänglichen Temperaturanstieg im Reaktor. Eine hohe Aktivität führte aufgrund der starken Exothermie der Reaktion zu einer Temperaturzunahme. Die Aktivität des Katalysators war bei einer hohen MgO-Menge zwar hoch, aber nahm bei der hohen Temperatur schnell ab. Der Katalysator ist temperaturlabil und eine Deaktivierung des Katalysators findet mit zunehmender Temperatur statt.

Die Langzeitaktivität des Katalysators war von der Reaktionstemperatur abhängig. Die Aktivität des Katalysators blieb bei 30°C während der 30 min Reaktionszeit relativ konstant, was anhand des Ethylenzustroms beobachtet werden konnte. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C führte bei den Reaktionen zu einem Aktivitätsmaximum nach wenigen Minuten. Reaktionen bei 80°C Reaktionstemperatur zeigten ein Aktivitätsmaximum nach ca. einer Minute. Nach 10 Minuten fand keine Reaktion mehr statt.

Die thermischen Eigenschaften der MgO Composites waren den Eigenschaften der HNT Composites ähnlich. Die Schmelztemperatur fiel von 146 °C ohne Füllstoff auf 138 °C (42% MgO), die Kristallisationstemperatur stieg von 105 °C auf 114 °C bei einer Kristallinität von ca. 60% (siehe Abbildung 3.35). Die chemische Zusammensetzung, Struktur und Größe der HNT und MgO Teilchen hatten somit keinen Einfluss auf das thermische Verhalten der Composites. Dieses war abhängig vom Füllstoffgehalt.

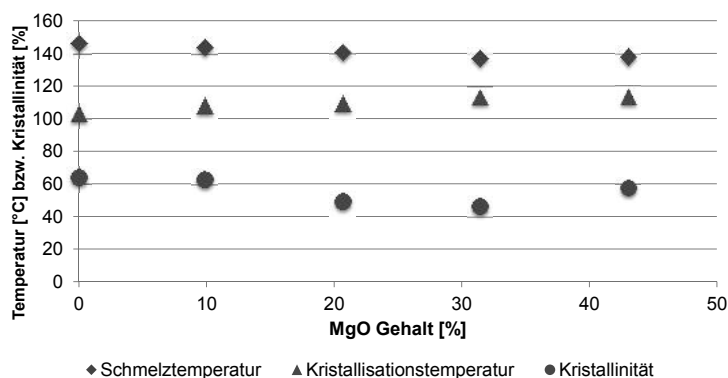


Abbildung 3.35. T_m , T_c und Kristallinität von UHMW-PE/MgO Composites (hergestellt mit MAO als Cokatalysator)

Die Anwesenheit von MgO verringerte die Kristallisationshalbwertszeit der UHMW-PE Composites. Die HWZ verringerte sich bei 120 °C von 2,6 min (0% MgO) auf 0,5 min (43% MgO). Dies zeigte sich auch an der Zunahme der Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten bei 120 °C von 0.13 min^{-1} (0% MgO) auf $2,77 \text{ min}^{-1}$ (43% MgO). Die Avramikonstante n lag zwischen 1.5 und 2. Dies deutet auf ein zweidimensionales Wachstum mit Nukleation an der Füllstoffoberfläche hin.

Tabelle 3.10. Halbwertszeiten, Avramikonstante und Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten von UHMW-PE/MgO Composites (hergestellt mit MAO als Cokatalysator)

MgO-Gehalt [%]	T [°C]	HWZ [min]	n	K [min ⁻¹]
0	120	2,6	1,74	0,13
	123	>20	n.b.	n.b.
10	120	1,0	1.67	0,67
	123	3,3	1.59	0,10
21	120	0,9	1.63	0,78
	123	5,1	1.46	0,06
31	120	0,6	1.96	1,53
	123	>20	n.b.	n.b.
43	120	0,5	2.06	2,77
	123	1,3	1.55	0,42

Reaktionen mit TMA als Cokatalysator und MgO als Füllstoff

Es konnten MgO/PE-Composites mit TMA als Cokatalysator hergestellt werden. Dies war nicht zu erwarten, da die getrocknete Magnesiumoxidteilchen kein Kristallwasser enthielten. Es kann vermutet werden, dass die Interaktion von TMA und MgO einen MAO-ähnlichen Cokatalysator bildet, zum Beispiel mit den Hydroxygruppen des an der Oberfläche enthaltenen Magnesiumhydroxids. Die Experimente erfolgten analog zu den Versuchen zur Darstellung von UHMW-PE/HNT Composites mit TMA als Cokatalysator (siehe Kapitel 3.3.1.2).

Tabelle 3.11. Parameter für die Synthese von UHMW-PE/MgO Composites mit TMA als Cokatalysator

TMA-Konzentration	0,7 - 7 mmol/L
MgO-Menge	1,7 - 6,7 g/L

3. Resultate

Die Aktivität des Katalysators war vom Cokatalysator/MgO-Verhältnis (Al/MgO-Verhältnis) abhängig. Dies zeigten die Versuche, bei denen sowohl die MgO-Menge als auch die TMA-Konzentration variiert wurden.

Reaktionen, die mit einer TMA-Konzentration von 0,7 mmol/L durchgeführten wurden, waren nicht erfolgreich und es konnte kein Produkt erhalten werden. Das daraus resultierende Cokatalysator/Katalysator-Verhältnis (Al/Zr-Verhältnis) von 420 war wahrscheinlich für eine ausreichende Aktivierung des Katalysators zu gering. Eine TMA-Konzentration von 1,8 mmol/L führte zu einer maximalen Aktivität des Katalysators von 16 000 g/h·bar·mmol. Eine weitere Erhöhung der TMA-Konzentration führte zu einer Verringerung der Katalysatoraktivität auf 3 700 g/h·bar·mmol (siehe linke Abbildung 3.36). Die erhaltenen Composites enthielten einen Füllstoffgehalt von 11 - 35%.

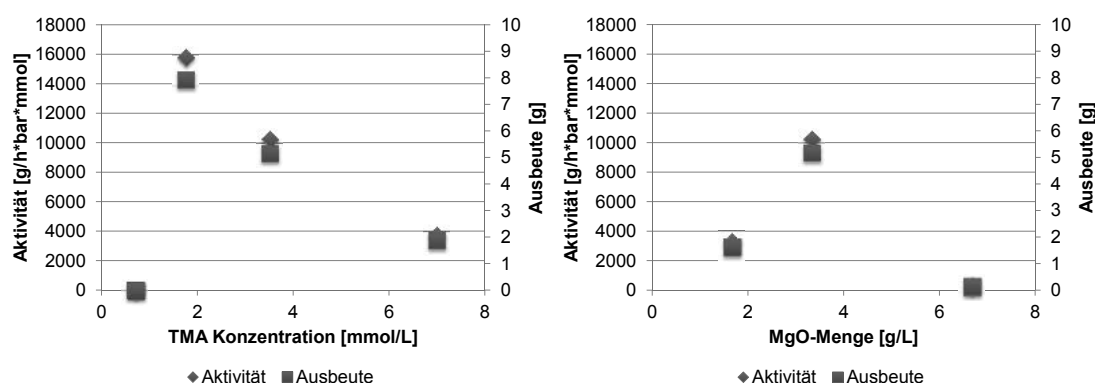


Abbildung 3.36. Ausbeute und Aktivität bei der Herstellung von UHMW-PE/MgO Composites als Funktion der TMA-Konzentration (*links*) und der MgO-Menge (*rechts*)

Die Anwesenheit von MgO Nanoteilchen hatte keinen aktivierenden Effekt auf die Polymerisation mit TMA als Cokatalysator. Die Aktivität nahm von 10 000 g/h·bar·mmol (1,7 g/L MgO) auf 350 g/h·bar·mmol (6,3 g/L MgO) mit steigender MgO-Menge ab (siehe rechte Abbildung 3.36). Eine Umsetzung von TMA mit MgO zu einem aktiven Cokatalysator fand im geringen Umfang statt.

Es zeigte sich, dass Reaktionen, die mit einem Al/MgO-Verhältnis von $\leq 0,005$ durchgeführten wurden, nicht erfolgreich waren und kein Produkt erhalten werden konnte. Ein Al/MgO-Verhältnis von ca. 0,013 führte zu einer maximalen Aktivität des Katalysators von 16 000 g/h·bar·mmol.

3. Resultate

Die geringe Aktivität des Katalysatorsystems (TMA/MgO/Zirconocen) führte zu Produkten mit hohen Füllstoffgehalten. TMA als Cokatalysator ist bei der Herstellung von MgO-Composites somit weniger effektiv als bei der HNT/TMA-Kombination.

Der Schmelzpunkt (140 °C), der Kristallisationspunkt (112 °C) und die Kristallinität (60%) der UHMW-PE/MgO Composites, hergestellt mit TMA als Cokatalysator, waren unabhängig vom Füllstoffgehalt (siehe Abbildung 3.37).

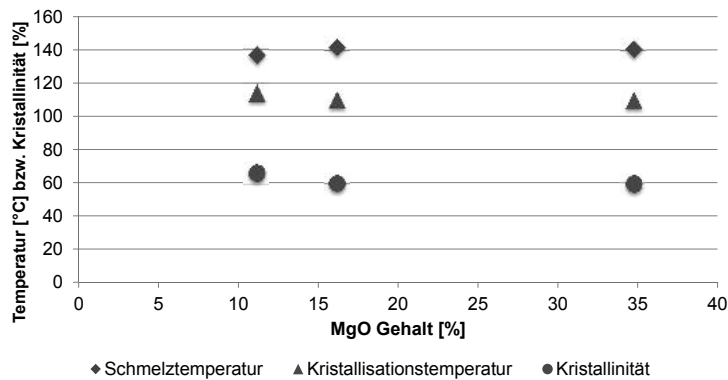


Abbildung 3.37. T_m, T_c und Kristallinität von UHMW-PE/MgO Composites (hergestellt mit TMA als Cokatalysator)

Es wurde keine Abhängigkeit zwischen Füllstoffgehalt und der HWZ bzw. des Nukleationswachstums beobachten. Die HWZ bei 120 °C variierte zwischen 0,31 min und 0,74 min und bei 125 °C zwischen 4,63 min und 7,8 min unabhängig vom Füllstoffgehalt. Die Avramikonstante n nahm bei steigender Kristallisationstemperatur unabhängig vom Füllstoffgehalt kontinuierlich auf ca. 3,2 zu. Eine Interpretation der zunehmenden Avramikonstante kann gegebenenfalls die nicht effektive Nukleierung des Polymers an den Füllstoffen sein.

Tabelle 3.12. Halbwertszeiten, Avramikonstante und Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten von UHMW-PE/MgO Composites (hergestellt mit TMA als Cokatalysator)

MgO-Gehalt [%]	T [°C]	HWZ [min]	n	K [min ⁻¹]
11	120	0,31	1,27	3,231
	123	1,79	2,57	0,141
	125	7,80	3,23	0,001
23	120	0,74	1,60	1,124
	123	2,26	2,06	0,120
	125	7,22	2,49	0,005
35	120	0,48	1,43	2,034
	123	1,41	2,08	0,321
	125	4,63	2,13	0,024

Die erhaltenen Produkte konnten aufgrund der hohen Molmasse mittels Spritzguss nicht verarbeitet und mechanisch untersucht werden.

3.3.1.4. Darstellung von LLD-PE

LLD-PE wurde durch Copolymerisation von Ethylen mit einem α -Olefine hergestellt.[78][79][80] Die α -Olefine wirken bei dem Zirconocenkatalysator als Kettenabbruchreagenz und werden gezielt zur Molmassenreduktion von UHMW-PE eingesetzt. So wurde ein mittels Spritzguss verarbeitbares Produkt erhalten. Die Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen bzw. 1-Octen führte zu Produkten mit einem Verzweigungsgrad von 1 - 8 mol%. Das Eigenschaftsprofil des Copolymers ist abhängig vom Comonomergehalt, Seitenkettenlänge und von der Verteilung des Comonomers in der Hauptkette.

Die Aktivität des Katalysators und die Ausbeute der Reaktion in Abhängigkeit der Temperatur, Olefin- und Katalysatorkonzentration wurden untersucht. Zusätzlich wurde die Molmasse und der Verzweigungsgrad analysiert. Die Polymerisationen zu LLD-PE

erfolgten mit MAO als Cokatalysator und Katalysator 3 analog zur Herstellung von UHMW-PE (siehe Kapitel 3.3.1.1).

Tabelle 3.13. Parameter für die Synthese von LLD-PE

Comonomerkonzentration (Hexen)	0 - 424 mmol/L
Comonomerkonzentration (Octen)	0 - 342 mmol/L
Katalysatorkonzentration	0,017 - 1,7 μ mol/L
Ethylen-Partialdruck	1 & 2 bar
Reaktionszeit	30 - 60 min

Darstellung von PE-co-hexen

Die Aktivität des Katalysators 3 nahm mit steigender Hexenkonzentration bei einer Reaktionstemperatur über 30 °C zu. Die Anwesenheit von 1-Hexen bewirkte unter diesen Reaktionsbedingungen einen positiven Comonomereffekt. Die Aktivität des Katalysators war bei 30 °C Reaktionstemperatur unabhängig von der Comonomerkonzentration. Die Aktivität lag zwischen 11 000 und 14 000 g/h·bar·mmol. Bei 45 °C verdreifachte sich die Aktivität des Katalysators von 17 000 g/h·bar·mmol ohne Hexen auf 46 000 g/h·bar·mmol mit einer Hexenkonzentration von 425 mmol/L. Die Ausbeute steigerte sich von 8 g auf 23 g. Bei 60 °C verdoppelte sich die Aktivität des Katalysators von 26 000 g/h·bar·mmol ohne Hexen auf 49 000 g/h·bar·mmol (425 mmol/L Hexen). Die Ausbeute der Reaktion erhöhte sich von 13 g auf 24 g (siehe Abbildung 3.38).

Das Aktivitätsmaximum ist durch die Limitierung des Ethylenzustroms zu erklären. Die Aktivität würde ohne Volumenstrombegrenzung wahrscheinlich mit zunehmender Hexenkonzentration weiter steigen. Die Versuchsreihen wurden mit unterschiedlicher Comonomerkonzentrationen (0 - 424 mmol/L) bei 30 °C, 45 °C und 60 °C, einer Katalysatorkonzentration von 1,7 μ mol/L und einer MAO-Konzentration von 10,2 mmol/L durchgeführt. Die Experimente wurden unterhalb der Siedetemperatur von 1-Hexen (63 °C) durchgeführt. Reaktionen bei höherer Reaktionstemperatur wurden somit nicht untersucht.

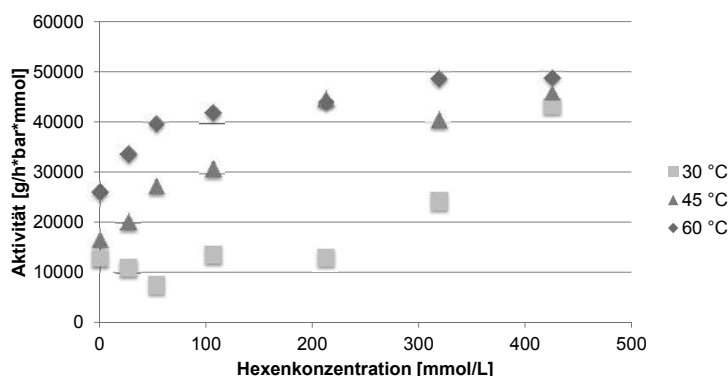


Abbildung 3.38. Aktivität als Funktion der Reaktionstemperatur und der Hexenkonzentrationen ($c_{\text{MAO}} = 10,2 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7 \text{ } \mu\text{mol/L}$)

Die Aktivierungsenergie der Copolymerisation mit Katalysator 3 betrug unabhängig von der Hexenkonzentration 32 kJ/mol . Die Aktivierungsenergie wurde mittels der Arrhenius-Gleichung (Gl. 3.7) für alle Comonomerkonzentrationen ($27 - 212 \text{ mmol/L}$) bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Copolymerisation ist somit fast doppelt so hoch wie die Aktivierungsenergie der Homopolymerisation von Ethylen (18 kJ/mol).

Die Molmasse und der PDI der Polymere verringerten sich durch vermehrte Abbruchreaktionen mit steigender Temperatur und mit steigender Comonomerkonzentration. Die Molmasse sank bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ von $M_n = 210\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 4\,700\,000 \text{ g/mol}$) bei 53 mmol/L Hexen auf $M_n = 83\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 500\,000 \text{ g/mol}$) bei 425 mmol/L Hexen. Der PDI verringerte sich somit von 23 auf 6. Die Molmassen bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$ verringerte sich von $M_n = 170\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 1\,900\,000 \text{ g/mol}$) bei 53 mmol/L Hexen auf $M_n = 60\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 160\,000 \text{ g/mol}$) bei 425 mmol/L Hexen. Dabei sank der PDI von 11 auf 2,6.

Geringere Molmassen konnten bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden. Die Molmasse lag mit 53 mmol/L Hexen bei $M_n = 110\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 530\,000 \text{ g/mol}$) und bei 425 mmol/L Hexen bei $M_n = 28\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 70\,000 \text{ g/mol}$). Der PDI halbierte sich von 5 auf 2,5. Molmassen im Bereich von $M_w = 70\,000 - 2\,000\,000 \text{ g/mol}$ ließen sich mit 1-Hexen als Comonomer einstellen (siehe Abbildung 3.39).

3. Resultate

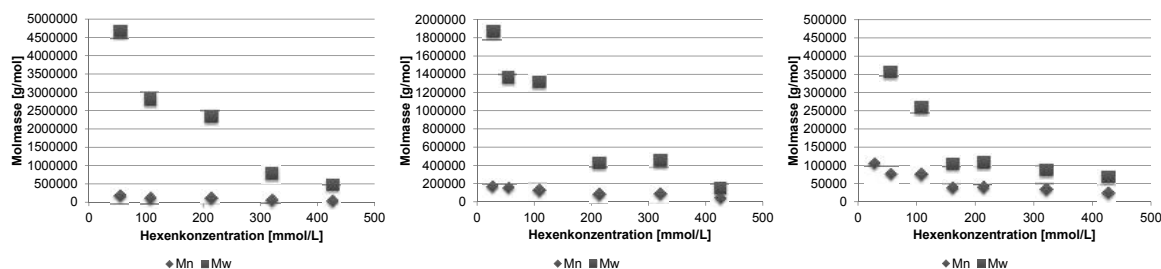


Abbildung 3.39. Molmassen als Funktion der Comonomerkonzentration bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C (*links*), 45 °C (*mitte*) und 60 °C (*rechts*)

Eine geringe Comonomerkonzentrationen im Reaktionssystem führte zu Produkten mit einem hohen PDI. Die Copolymerisation von Ethylen und Hexen erfolgte in einem Semi-Batch Verfahren. Das Comonomer wurde zum Anfang der Reaktion vorgelegt und das Ethylen wurde kontinuierlich zu dem Reaktionssystem zugefügt. Das Stoffmengenverhältnis von Ethylen zu Hexen, welches im Reaktionsmedium Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen vorhanden war, zeigte eine potentielle Abnahme. Die in 300 mL Toluol gelöste Stoffmenge an Ethylen bei einem Partialdruck von 2 bar beträgt bei 30 °C 78 mmol, bei 45 °C 66 mmol und bei 60 °C 52 mmol (siehe Abbildung 3.40).[81] Die Hexenkonzentration variiert zwischen 27 - 425 mmol/L. Ein hoher Ethylenüberschuss wird demnach bei geringer Hexenkonzentration erreicht. Dies führt zu einem Produkt mit einem hohen PDI. Ein Stoffmengenüberschuss an Hexen wird ab einer Hexenkonzentration von ca. 170 mmol/L erreicht. Eine weitere Erhöhung der Hexenkonzentration führt zu keiner signifikanten Veränderung des Ethylen/Hexen-Verhältnisses. Die erhaltenen Produkte hatten einen niedrigen PDI.

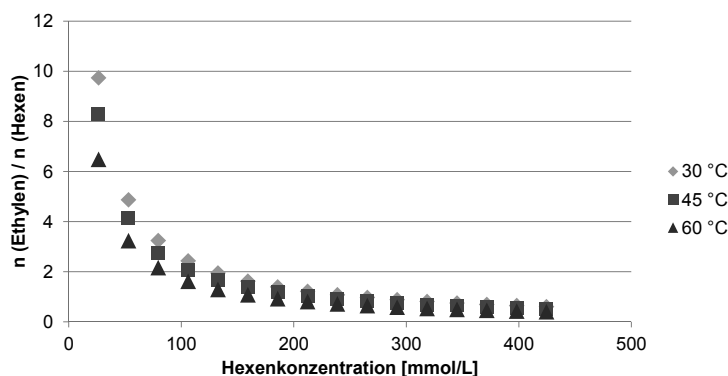


Abbildung 3.40. Stoffmengenverhältnis von Ethylen zu Hexen im Toluol als Funktion der Hexenkonzentration

3. Resultate

Der Verzweigungsgrad des LLD-PEs nahm mit steigender Hexenkonzentration linear zu. Der Verzweigungsgrad stieg von ca. 1,5 mol% (53 mmol/L Hexen) auf 3,6 mol% (212 mmol/L Hexen) bei 30 °C Reaktionstemperatur. Bei 45 °C nahm der Verzweigungsgrad von 1,5 mol% (53 mmol/L) auf 6,2 mol% (425 mmol/L) zu. Bei 60 °C erhöhte sich der Verzweigungsgrad von 1,5 mol% (53 mmol/L) auf 7,2 mol% (425 mmol/L) (siehe Abbildung 3.41). Die Einbaurrate von Hexen in die Polymerkette nahm somit auch mit steigender Reaktionstemperatur zu.

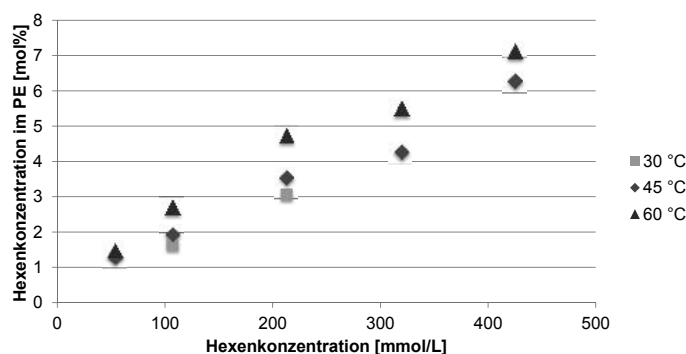


Abbildung 3.41. Einbau in mol% vom Comonomer Hexen zu LLD-PE bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Comonomerkonzentration

Ein höherer Verzweigungsgrad von LLD-PE führte zu einer Abnahme der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und Kristallinität der Produkte. Die Schmelztemperatur nahm von 145 °C (HD-PE) auf 100 °C bei LLD-PE mit einem Verzweigungsgrad von 7,2 mol% ab. Die Kristallisationstemperatur sank von 103 °C auf 80 °C und die Kristallinität verringerte sich von 65% auf 30% (siehe Abbildung 3.42). Die thermischen Eigenschaften lassen sich somit über den Verzweigungsgrad einstellen.

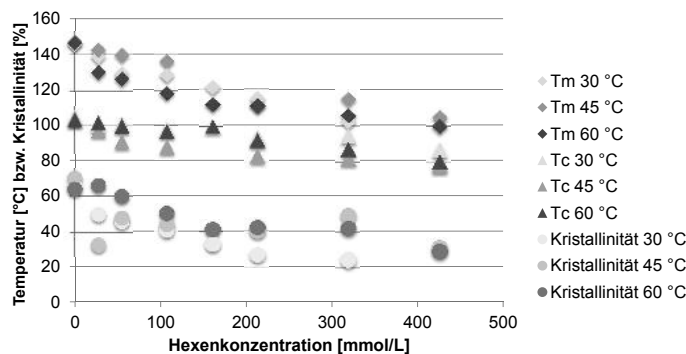


Abbildung 3.42. Tc, Tm und Kristallinität in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und Hexenkonzentration

Die Aktivität des Katalysators nahm in Anwesenheit von Hexen mit steigender Katalysatorkonzentration ab. Die Aktivität verringerte sich von 630 000 g/h·bar·mmol mit einer Katalysatorkonzentration von 0,017 $\mu\text{mol/L}$ auf 44 000 g/h·bar·mmol mit 1,7 $\mu\text{mol/L}$ Katalysator. Die Ausbeute stieg von 3 g (0,017 $\mu\text{mol/L}$) auf 22 g (1,7 $\mu\text{mol/L}$) (siehe Abbildung 3.43). Eine Erklärung wäre, dass die absolute Menge an Ethylen im Toluol die Aktivität des Katalysators beschränkt, da die Diffusion von Ethylen ins Toluol geschwindigkeitsbestimmend ist. Alle Reaktionen wurden mit 212 mmol/L Hexen und 10,2 mmol/L MAO bei 60 °C durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration wurde von 0,017 bis 1,7 $\mu\text{mol/L}$ variiert (siehe Abbildung 3.43).

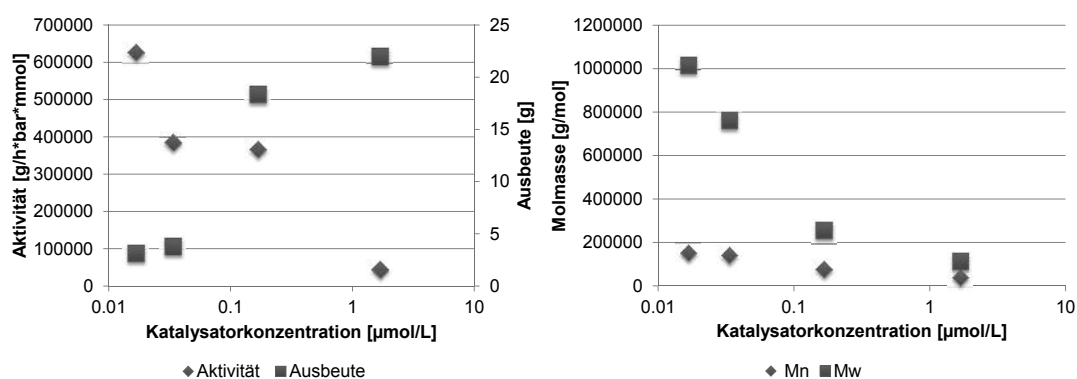


Abbildung 3.43. Ausbeute und Aktivität (*links*) und Molmasse (*rechts*) als Funktion der Katalysatorkonzentrationen ($c_{\text{MAO}} = 10,2 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Hexen}} = 212 \text{ mmol/L}$, $T = 60 \text{ °C}$)

Die Molmasse und der PDI der Produkte nahmen mit steigender Katalysatorkonzentration ab. Die Molmasse des Polymers verringerte sich mit zunehmender Katalysatorkonzentration von $M_n = 150\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 1\,016\,000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 6,7$) mit einer Katalysatorkonzentration von 0,017 $\mu\text{mol/L}$ auf $M_n = 43\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 112\,000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 2,6$) mit einer Katalysatorkonzentration von 1,7 $\mu\text{mol/L}$. Das steht mit der eingeschränkten Ethylenkonzentration im Einklang.

Die Anwesenheit von Hexen führte bei Polymerisationen, die bei 1 bar Partialdruck an Ethylen durchgeführt wurden, zu einer geringfügigen Steigerung der Aktivität des Katalysators. Die Aktivität des Katalysators ohne Comonomer betrug 35 000 g/h·bar·mmol und die Ausbeute war 8,9 g. Die Anwesenheit von Hexen erhöhte die Aktivität des Katalysators um 16% auf 41 000 g/h·bar·mmol (212 mmol/L Hexen) und einer Ausbeute von 9,5 g.

3. Resultate

Die Molmasse des LLD-PEs verringerte sich mit der Zunahme der Hexenkonzentration. Die Molmasse sank von $M_n = 78\,000$ g/mol ($M_w = 270\,000$ g/mol) mit 53 mmol Hexen auf $M_n = 23\,000$ g/mol ($M_w = 48\,000$ g/mol) mit 212 mmol/L Hexen.

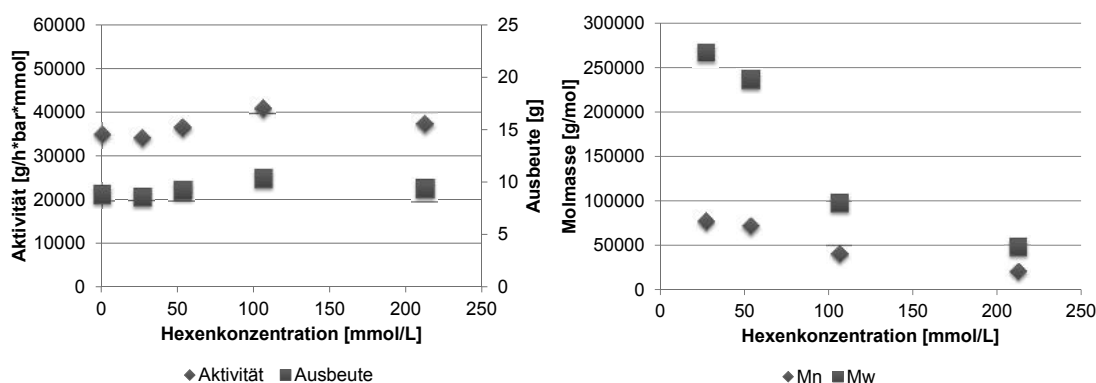


Abbildung 3.44. Ausbeute und Aktivität (*links*) und Molmasse (*rechts*) als Funktion der Hexenkonzentration (1 bar Ethylenpartialdruck, $c_{\text{MAO}} = 10,2$ mmol/L, $c_{\text{Kat}} = 1,7$ $\mu\text{mol/L}$, $T = 60$ °C)

Der Verzweigungsgrad dieser Produkte, die mit 1 bar Ethylen hergestellt wurden, war circa doppelt so hoch wie bei den Produkten, die bei 2 bar Partialdruck hergestellt wurden. Der Verzweigungsgrad der Produkte stieg linear mit steigender Hexenkonzentration von 0,77 mol% bei 27 mmol/L Hexen auf 8,1 mol% bei 212 mmol/L Hexen.

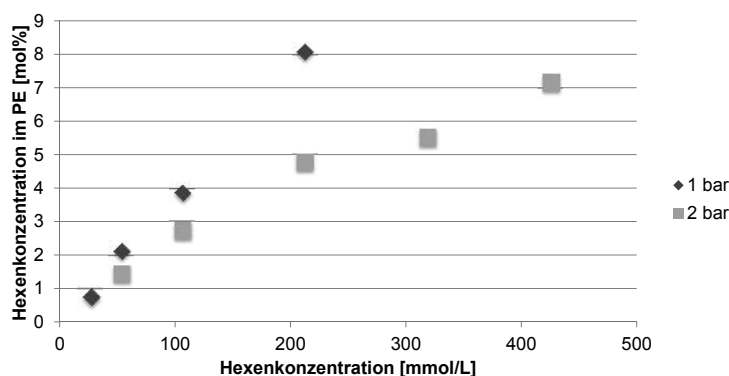


Abbildung 3.45. Einbau in mol% vom Comonomer Hexen zu LLD-PE bei 1 bar und 2 bar Ethylenpartialdruck und verschiedener Hexenkonzentration

Die Schmelz- und Kristallisationstemperatur und Kristallinität des LLD-PEs nahmen mit steigendem Verzweigungsgrad ab. Der Schmelzpunkt der Produkte nahm von 135 °C (0 mmol/L Hexen) auf 101 °C (212 mmol/L Hexen) ab. Die Kristallisationstemperatur

verringerte sich von 116 °C auf 91 °C und die Kristallinität von 57% auf 27% (siehe Abbildung 3.46).

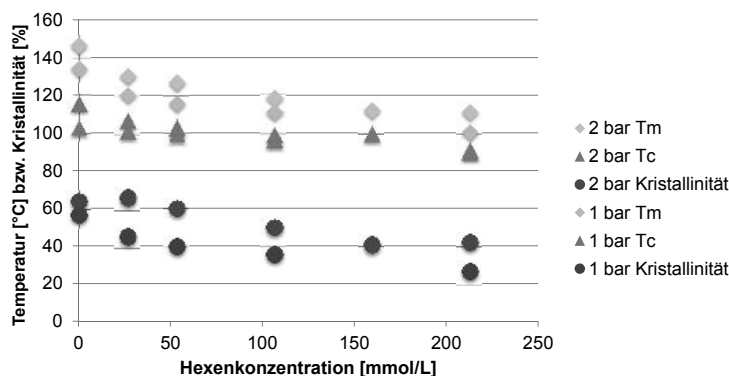


Abbildung 3.46. Tc, Tm und Kristallinität als Funktion der Hexenkonzentration bei 1 bar und 2 bar Ethylenpartialdruck

Darstellung von PE-co-octen

Die Copolymerisation von Ethylen und 1-Octen zu PE-co-octen war erfolgreich. Der Siedepunkt von Octen liegt mit 121 °C höher als der von 1-Hexen (63 °C). Die Ethylenpolymerisation mit 1-Octen wurden analog zur Synthese von PE-co-hexen durchgeführt. Die Aktivität des Katalysators bei Reaktionen mit 1-Octen als Comonomer war ähnlich wie bei Reaktionen mit 1-Hexen als Comonomer. Die Produkteigenschaften (Mn, Mw, Tm, Tc) waren ebenfalls vergleichbar.

Die Anwesenheit von Octen zeigte ebenfalls einen positiven Comonomereffekt auf die Copolymerisation. Die Aktivität des Katalysators nahm mit steigender Octenkonzentration zu. Die Aktivität stieg von 26 000 g/h·bar·mmol (0 mmol/L Octen) auf 44 000 g/h·bar·mmol (342 mL Octen). Die Reaktionen wurden bei konstanter Cokatalysatorkonzentration von 10,2 mmol/L und Katalysatorkonzentration von 1,7 µmol/L bei 60 °C durchgeführt. Die Octenkonzentration (0 - 342 mmol/L) wurde variiert.

Die Molmasse und der PDI des LLD-PEs waren ebenfalls von der Octenkonzentration abhängig. Die Molmasse verringerte sich von Mn = 86 000 g/mol (Mw = 667 000 g/mol) bei 21 mmol/L Octen auf Mn = 21 000 g/mol (Mw = 76 000 g/mol) bei 342 mmol/L. Der PDI verringerte sich von 7,7 auf 3,6 (siehe Abbildung 3.47).

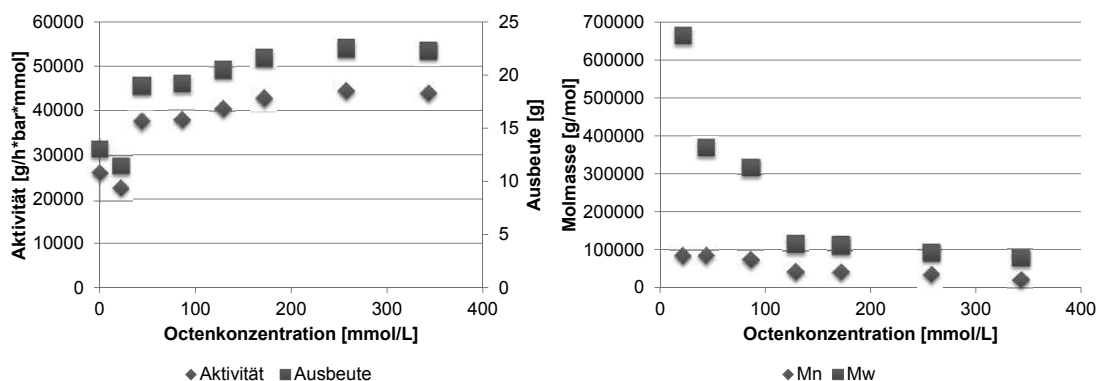


Abbildung 3.47. Ausbeute und Aktivität (*links*) und Molmasse (*rechts*) als Funktion der Octenkonzentration ($c_{\text{MAO}} = 10,2 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Der Verzweigungsgrad der Produkte, die mit Octen als Comonomer hergestellt wurden, stieg linear mit der Octenkonzentration im Reaktor. Der Verzweigungsgrad von LLD-PE betrug bei einer Octenkonzentration von 21 mmol/L ca. 1,3 mol% und bei 257 mmol/L Octen ca. 4,5 mol%.

Der Verzweigungsgrad der Produkte, die mit Octen als Comonomer hergestellt wurden, ist geringfügig niedriger als bei den Produkten, die mit Hexen als Comonomer synthetisiert wurden, bei gleicher Comonomerkonzentration (siehe Abbildung 3.48).

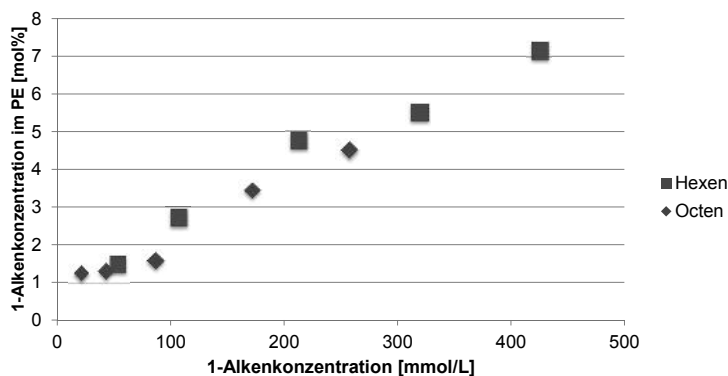


Abbildung 3.48. Einbau in mol% vom den Comonomeren Hexen und Octen zu LLD-PE bei unterschiedlicher Alkenkonzentration

Die Schmelz- und Kristallisationstemperatur und Kristallinität der Produkte nahmen mit steigendem Verzweigungsgrad ab. Die Schmelztemperatur vom HD-PE liegt bei 146 °C und fiel auf ca. 100 °C bei den Produkten, die mit einer Octenkonzentration von 212 mmol/L hergestellt wurden. Die Kristallisationstemperatur verringerte sich von

101 °C auf 93 °C. Die Kristallinität fiel von 65% auf 45% (siehe Abbildung 3.49).

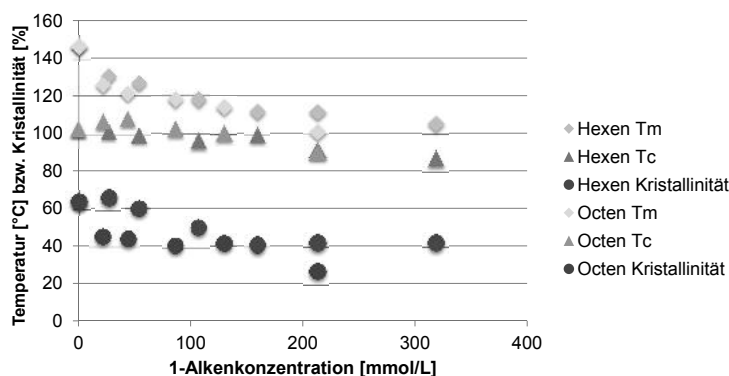


Abbildung 3.49. Tc, Tm und Kristallinität von LLD-PE als Funktion der Octenkonzentration

Die Aktivität des Katalysators konnte durch die Anwesenheit des Comonomers Octen verlängert werden. Der Katalysator wurde bei der Homopolymerisation von Ethylen bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C nach 30 min Reaktionszeit inaktiv. Im Gegensatz dazu blieb die Aktivität des Katalysators bei der Copolymerisation im untersuchten Zeitraum von 30 min bis 60 min relativ konstant bei 40 000 g/h·bar·mmol. Die Ausbeute konnte so von 20 g (30 min) auf 40 g (60 min) verdoppelt werden.

Die Molmasse und der PDI nahmen bei der Copolymerisation mit Octen mit zunehmender Reaktionszeit von $M_n = 60\,000$ g/mol ($M_w = 170\,000$ g/mol) auf $M_n = 77\,000$ g/mol ($M_w = 280\,000$ g/mol) zu.

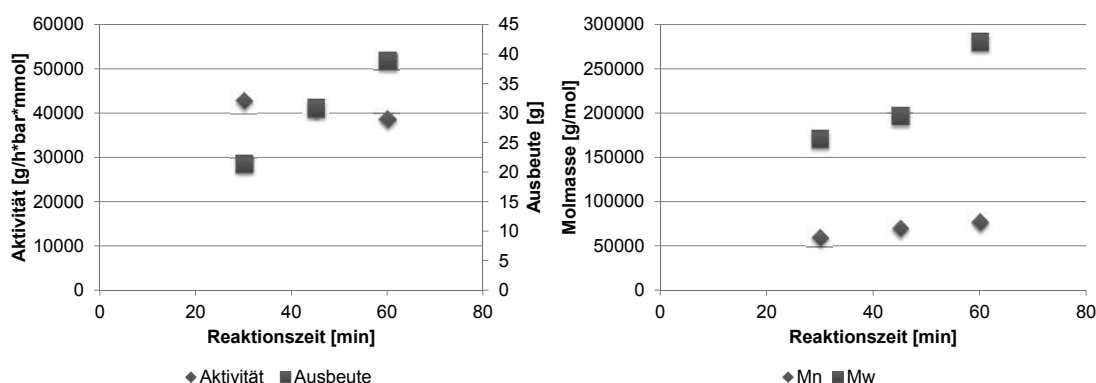


Abbildung 3.50. Aktivität und Ausbeute (*links*) und Molmassen M_n und M_w (*rechts*) als Funktion der Reaktionszeit ($c_{MAO} = 7,7$ mmol/L, $c_{Kat} = 1,7$ μ mol/L, $c_{Octen} = 171$ mmol/L, $T = 60$ °C)

Die Verringerung des Verzweigungsgrades der Produkte mit zunehmender Reaktionszeit führte zu einer Erhöhung von T_c , T_m und die Kristallinität des LLD-PEs. Das Produkt wies bei längeren Reaktionszeiten weniger Verzweigungen auf als bei kürzeren Reaktionszeiten. Der geringere Einbau führte zu weniger Fehlstellen während der Kristallisation und somit zu einer Erhöhung der Werte.

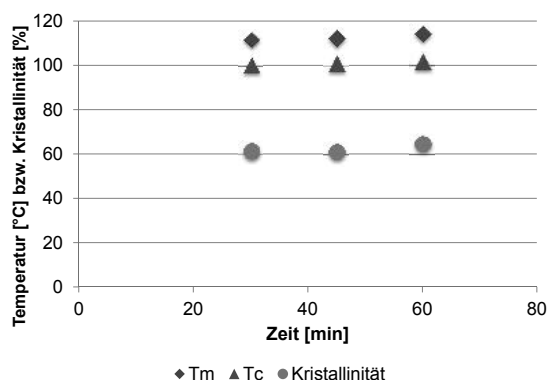


Abbildung 3.51. T_m , T_c und Kristallinität von LLD-PE mit Octen als Comonomer

Eine Verträglichkeit von LLD-PE mit LD-PE ist möglich, wenn T_c und T_m der beiden Substanzen im selben Größenbereich liegen. Die Kenngrößen von kommerziellen HD-PE, LLD-PE, LD-PE und XL-PE (*cross linked*) im Vergleich zu den synthetisierten Proben sind in Tabelle 3.14 dargestellt.

Tabelle 3.14. Vergleich von T_m , T_c und Kristallinität verschiedener PE-Typen

PE-Typ	T_m [°C]	T_c [°C]	Kristallinität [%]
HD-PE	146,4	103,2	64
LLD-PE C4	130,4	97,0	32
LLD-PE C6	127,0	106,5	39
LD-PE	112,7	91,4	37
XL-PE	114,4	90,0	35
Hexen (212 mmol/L)	111,1	91,6	42
Octen (171 mmol/L)	112,1	97,9	37

T_m und T_c des kommerziellen LLD-PEs sind höher als die Werte von den hergestellten Proben mit ähnlichem Verzweigungsgrad. Die Werte von LD-PE, XL-PE und den synthetisierten Proben stimmen gut miteinander überein mit einer Schmelztemperatur von 112 °C und einer Kristallisationstemperatur von 91 °C. Eine Verträglichkeit dieser Komponenten kann erwartet werden. 1-Octen ist als Comonomer somit eine gute Alternative zu 1-Hexen.

3.3.1.5. Darstellung von LLD-PE/HNT Composites

Die Darstellung von LLD-PE/HNT Composites erfolgte mit Katalysator 3 und 1-Hexen als Comonomer. MAO und TMA wurden als Cokatalysatoren verwendet.

Reaktionen mit MAO als Cokatalysator und HNT als Füllstoff

Die Reaktionsbedingungen, die für die Herstellung von LLD-PE verwendet wurden, eigneten sich nicht um homogene LLD-PE/HNT Composites zu erhalten. Die Synthese von LLD-PE/HNT Composites mit MAO als Cokatalysator erfolgten analog zur Synthese von LLD-PE (siehe Kapitel 3.3.1.4) bzw. UHMW-PE/HNT Composites (siehe Kapitel 3.3.1.2).

Tabelle 3.15. Parameter für die Synthese von LLD-PE/HNT Composites mit MAO als Cokatalysator

Comonomerkonzentration (Hexen)	0 - 212 mmol/L
Katalysatorkonzentration	0,83 & 1,7 $\mu\text{mol/L}$
MAO/HNT-Verhältnis	1,1 - 2,2 $\text{mol}_{\text{Al}}/\text{mol}_{\text{HNT}}$
Temperatur	30 & 60 °C

Die Copolymerisation von Ethylen und Hexen führte auch in Gegenwart von HNTs zu einem positiven Comonomereffekt und eine Aktivitätssteigerung des Katalysators 3 durch die Anwesenheit von 1-Hexen wurde beobachtet. Die Aktivität des Katalysators stieg von 16 000 g/h·bar·mmol (ohne Hexen) auf 41 000 g/h·bar·mmol bei einer Hexenkonzentration von ≥ 53 mmol bei $\text{Al/HNT} = 1,1$. Die Ausbeute stieg von 8,1 g auf 20 g. Die Aktivität des Katalysators bei einem Al/HNT-Verhältnis von 2,2 war höher als bei den Reaktionen bei $\text{Al/HNT} = 1,1$ (16 000 g/h·bar·mmol). Die Anwesenheit von

3. Resultate

Hexen steigerte die Aktivität des Katalysators und stieg auf 43 000 g/h·bar·mmol (siehe Abbildung 3.52). Das erhaltene Aktivitätsmaximum ist durch die Begrenzung des Ethylenzustroms entstanden. Die Nanoteilchen hatten unter diesen Bedingungen somit keinen Effekt auf die Aktivität des Katalysators.

Homogenen LLD-PE/HNT Composites konnten auf diese Weise nicht erhalten werden. Die Produkte zeigten, wie schon bei der Darstellung der UHMW-PE/HNT Composites, makroskopische Agglomerate, sodass bis auf NMR-Messung zur Analyse der Mikrostruktur des Polymers keine weitere Charakterisierung durchgeführt wurde.

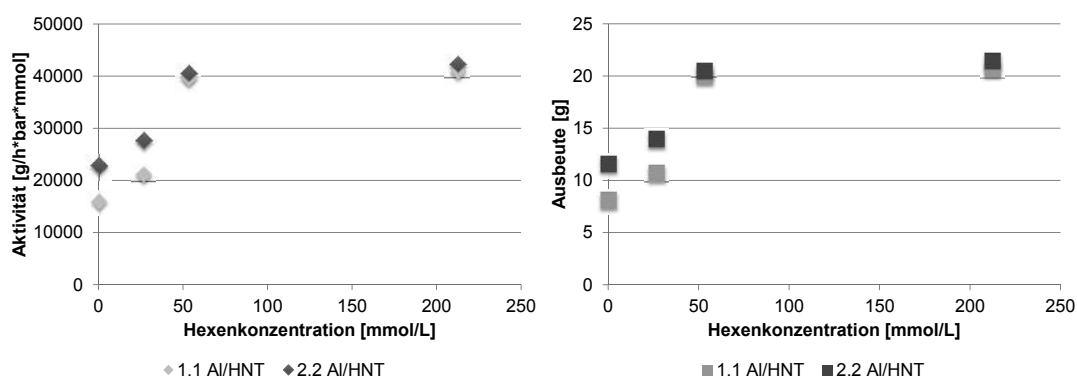


Abbildung 3.52. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) als Funktion des Al/HNT-Verhältnisses und der Hexenkonzentration ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{HNT}} = 3,3\text{ g/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$)

Die Anwesenheit der HNTs hatte keinen Einfluss auf die Einbaurrate von Hexen. Der Verzweigungsgrad stieg nahezu linear mit eingesetzter Hexenkonzentration von 1,3 mol% (27 mmol/L) auf 4,0 mol% (212 mmol/L). Diese Werte stimmen mit denen vom LLD-PE überein.

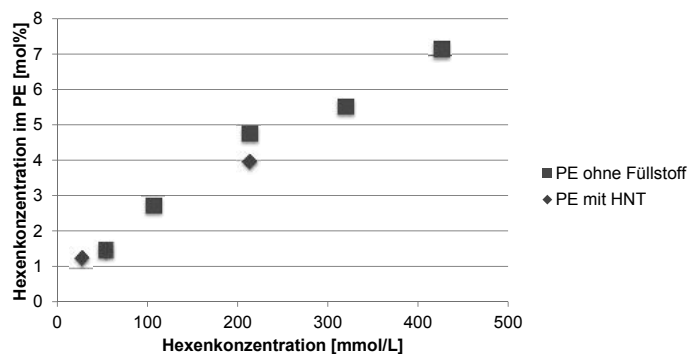


Abbildung 3.53. Einbau in mol% vom Comonomer Hexen zu LLD-PE/HNT Composite mit MAO als Cokatalysator als Funktion der Comonomerkonzentration

Die Aktivität des Katalysators war bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C um ein Drittel geringer als bei 60 °C. Das war unabhängig vom Al/HNT-Verhältnis. Die Aktivität fiel von 41 000 g/h·bar·mmol (60 °C) auf 14 000 g/h·bar·mmol (30 °C), die Ausbeute von 21 g auf 7 g. Die Reaktionen wurden mit einem Al/HNT-Verhältnis von 1,1 und 2,2, bei 30 °C und 60 °C Reaktionstemperatur, einer Hexenkonzentration von 212 mmol/L, einer HNT-Menge von 3,3 g/mol und einer Katalysatorkonzentration von 1,7 µmol/L durchgeführt.

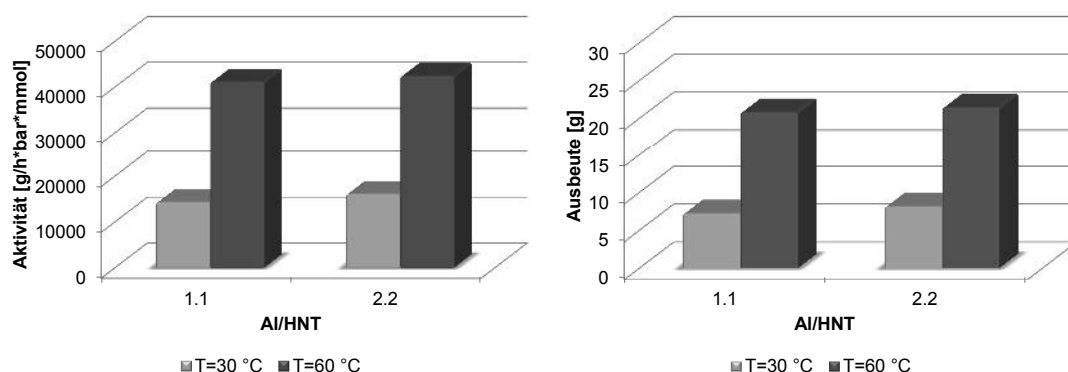


Abbildung 3.54. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) als Funktion der Temperatur und des Al/HNT-Verhältnisses ($c_{\text{Hexen}} = 212 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{HNT}} = 3,3 \text{ g/mol}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7 \text{ µmol/L}$)

Es konnte unter diesen Reaktionsbedingungen ($T = 60 \text{ °C}$, HNT-Menge = 3,3 g/L, Katalysatorkonzentration = 1,7 µmol/L) nur inhomogene Composites erhalten werden. Wie schon in Kapitel 3.3.1.2 beschrieben, führte die Aktivitätssteigerung durch die Anwesenheit des Comonomers Hexen bei allen eingestellten Reaktionsparametern zu einem inhomogenen Produkt. Eine Materialcharakterisierung der LLD-PE/HNT Composites mit MAO als Cokatalysator wurde nicht durchgeführt.

Reaktionen mit TMA als Cokatalysator und HNT als Füllstoff

Homogene LLD-PE/HNT Composites konnten mit TMA als Cokatalysator erhalten werden. Diese Composites konnten mittels Spritzguss verarbeitet werden. Die Copolymerisation von Ethylen und Hexen war unter diesen Bedingungen nur in Anwesenheit der HNTs möglich. Die Darstellung von LLD-PE/HNT Composites mit TMA als Cokatalysator erfolgte analog zur Herstellung von UHMW-PE/HNT Composites (siehe Kapitel 3.3.1.2) bei konstanter Katalysatorkonzentration von 1,7 µmol/L.

Tabelle 3.16. Parameter für die Synthese von LLD-PE/HNT Composites mit TMA als Cokatalysator

Comonomerkonzentration (Hexen)	0 - 212 mmol/L
HNT-Menge	3,3 - 13,3 g/L
TMA-Konzentration	1,8 - 7 mmol/L
Reaktionszeit	30 - 120 min

Die Anwesenheit des Comonomers Hexen verringerte die Aktivität des Katalysators bei Reaktionen mit TMA als Cokatalysator. Die Aktivität des Katalysators ohne Hexen betrug 20 000 g/h·bar·mmol. Eine Hexenkonzentration von 106 mmol/L halbierte die Aktivität des Katalysators auf ca. 10 000 g/h·bar·mmol. Die Ausbeute sank von 11 g (0 mmol/L Hexen) auf ca. 5 g (212 mmol/L Hexen) (siehe Abbildung 3.55). Die HNT-Menge betrug 3,3 g/L und die TMA-Konzentration 7 mmol/L. Die Hexenkonzentration wurde von 0 bis 212 mmol/L variiert.

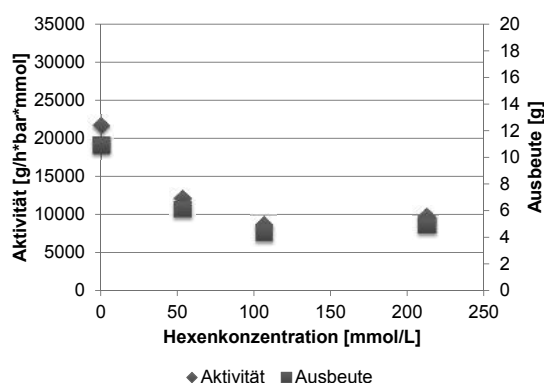


Abbildung 3.55. Aktivität und Ausbeute als Funktion der Hexenkonzentration ($T = 60\text{ °C}$, $c_{\text{HNT}} = 3,3\text{ g/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$, $c_{\text{TMA}} = 7\text{ mmol/L}$)

Reaktionen mit TMA als Cokatalysator und in Anwesenheit von Hexen als Comonomer zeigten eine geringere Aktivität des Katalysators als die Reaktionen mit MAO als Cokatalysator und dem Comonomer. Das Comonomer übte somit bei der Copolymerisation mit TMA als Cokatalysator einen negativen Comonomereffekt aus. Die Aktivität des Katalysators ohne Comonomer lag unabhängig vom Cokatalysator bei 22 000 g/h·bar·mmol. Die Reaktionen mit MAO als Cokatalysator führten zu einer Stei-

gerung der Aktivität auf $>40\,000\text{ g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ mit zunehmender Comonomerkonzentration ($>53\text{ mmol/L}$). Die Reaktionen mit TMA als Cokatalysator führten dagegen zu einer Abnahme der Aktivität auf $<10\,000\text{ g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ bei selber Comonomerkonzentration. Eine Erklärung wäre, dass es bei den Polymerisationen in Anwesenheit von Hexen und TMA als Cokatalysator zur vermehrter Bildung schlafender Katalysatorspecies kommt.

Die Insertionshäufigkeit von Hexen in die wachsende Polymerkette war unabhängig vom Cokatalysator. Die Analyse des Verzweigungsgrades auf Basis von NMR-Spektren zeigte, dass der Comonomereinbau linear mit der Comonomerkonzentration anstieg. Der Anteil an Butylgruppen im Polymer betrug mit 27 mmol/L Hexen $1,3\text{ mol\%}$ und mit 212 mmol/L Hexen $4\text{ mol\%}$.

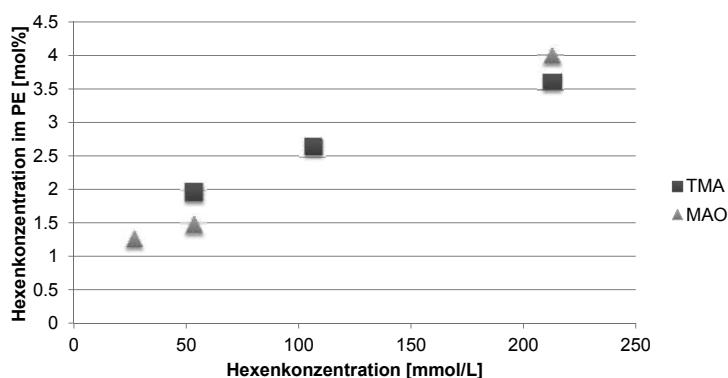


Abbildung 3.56. Einbau in mol% vom Comonomer Hexen zu LLD-PE im HNT Composite mit TMA als Cokatalysator als Funktion der Comonomerkonzentration

Die Aktivität des Katalysators war vom Verhältnis Cokatalysator TMA zu HNT (Al/HNT-Verhältnis) abhängig. Das Al/HNT-Verhältnis musste für eine erfolgreiche Polymerisation unter diesen Reaktionsbedingungen $\geq 0,1$ sein. Ein Maximum der Aktivität wurde bei einem Al/HNT-Verhältnis von $0,15$ erreicht. Eine weitere Steigerung des Al/HNT-Verhältnisses führte zu einer Verringerung der Aktivität. Die Aktivität des Katalysators mit TMA als Cokatalysator wurde dazu bei verschiedenen HNT-Konzentrationen und Cokatalysatorkonzentrationen untersucht (siehe linke Abbildung 3.57) bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 212 mmol/L Hexen und $1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$ Katalysator.

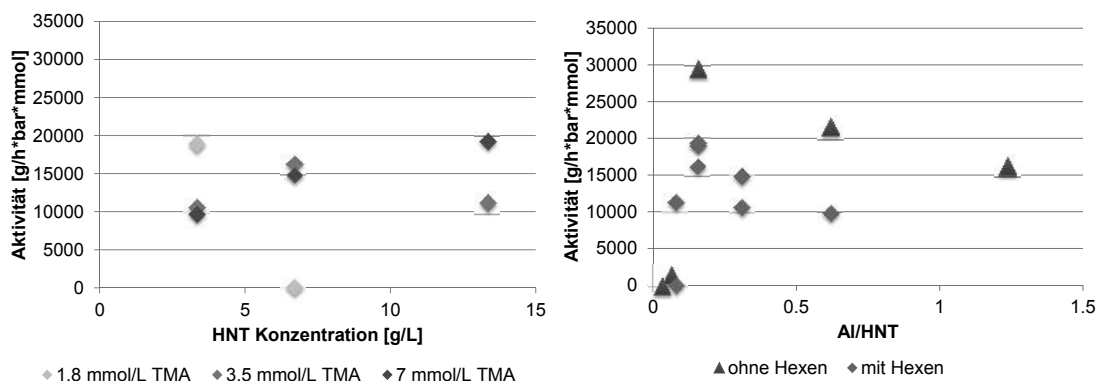


Abbildung 3.57. Aktivität als Funktion der HNT-Menge (*links*) und des Al/HNT-Verhältnisses (*rechts*) ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{Hexen}} = 212\text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$)

Die thermischen Eigenschaften (T_m , T_c und Kristallinität) der LLD-PE/HNT Composites waren unabhängig vom Füllstoffgehalt. Die Schmelz- und Kristallisationstemperatur betrug $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Kristallinität ca. 30%. Die Kristallisationshalbwertszeit konnte aufgrund der geringen Kristallinität von LLD-PE nicht bestimmt werden.

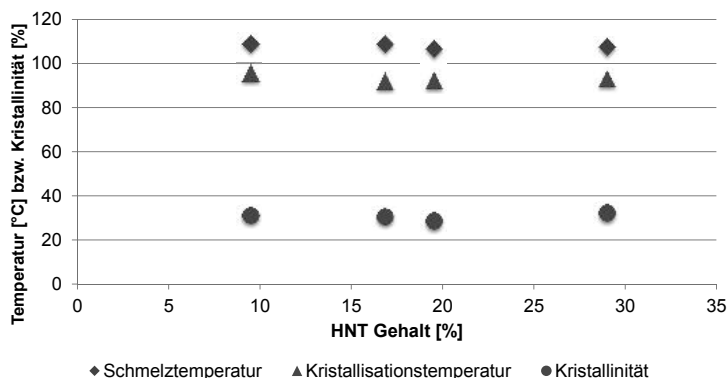


Abbildung 3.58. T_m , T_c und Kristallinität von LLD-PE/HNT Composites (hergestellt mit TMA als Cokatalysator)

Alle Polymerisationen auf der Basis der Cokatalyse mit TMA lieferten ein feines Pulver als Produkt ohne makroskopisch erkennbare Agglomerate. Weitere Experimente wurden mit den Reaktionsbedingungen mit einer HNT-Menge von $3,3\text{ g/L}$, einer TMA-Konzentration von $1,8\text{ mmol/L}$ und einer Katalysatorkonzentration von $1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$ bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Daraus ergibt sich ein Al/HNT-Verhältnis von $0,16$ und ein Al/Zr-Verhältnis von 1050 .

3. Resultate

Die Aktivität des Katalysators nahm mit steigender Reaktionszeit ab und verringerte sich von 19 000 g/h·bar·mmol nach 30 min Reaktionszeit auf 4 300 g/h·bar·mmol nach 4 Stunden. Die Ausbeute von 10 g nach 30 min konnte auf 16 g nach 2 h bzw. 18 g nach 4 h Reaktionszeit gesteigert werden (siehe linke Abbildung 3.59).

Eine längere Reaktionszeit führte aufgrund der Ausbeuteerhöhung zu einer Verringerung des Füllstoffgehaltes. Es konnten so homogene HNT Composites mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten von 6%, 9% und 12% erhalten werden.

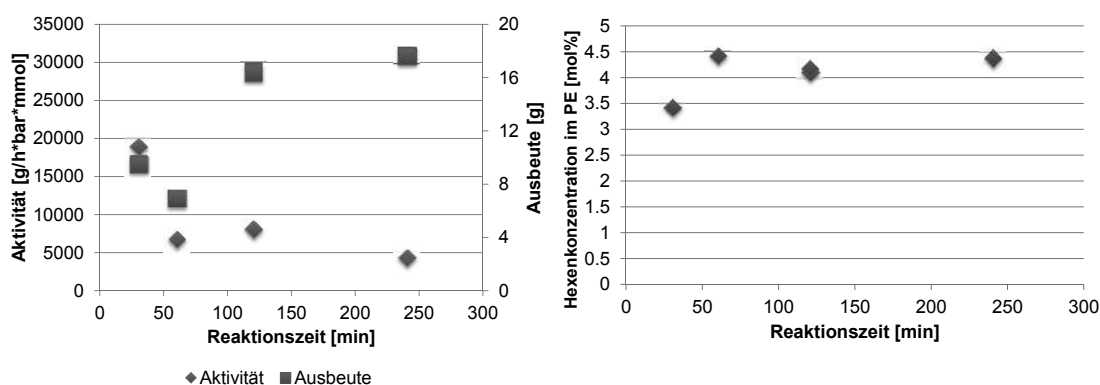


Abbildung 3.59. Aktivität und Ausbeute (*links*) und Hexenanteil im Copolymer (*rechts*) bei der Herstellung von LLD-PE/HNT Composites als Funktion der Reaktionszeit ($c_{\text{HNT}} = 3,3 \text{ g/L}$, $c_{\text{TMA}} = 1,8 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Hexen}} = 212 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7 \text{ }\mu\text{mol/L}$, $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Der Verzweigungsgrad des LLD-PEs, hergestellt mit TMA als Cokatalysator, in Anwesenheit von HNTs war unabhängig von der Reaktionszeit. Der Hexenanteil im Copolymer betrug nach 30 min ca. 3,5 mol%. Der Comonomeranteil des Copolymers stieg nach 60 min auf 4,4 mol% und blieb bei längeren Reaktionszeiten zwischen 4,1 mol% und 4,4 mol%. Der Verzweigungsgrad des LLD-PEs, welches mit MAO als Cokatalysator hergestellt wurde, nahm im Vergleich zu den Produkten, die mit TMA hergestellt wurden, mit steigender Reaktionszeit ab.

Die thermischen Eigenschaften der LLD-PE/HNT Composites, hergestellt mit TMA als Cokatalysator, waren unabhängig von der Reaktionszeit. Die Schmelztemperatur betrug im Durchschnitt 106 $^{\circ}\text{C}$, die Kristallisationstemperatur 93 $^{\circ}\text{C}$ und die Kristallinität 30%. Das Ergebnis war aufgrund des ähnlichen Verzweigungsgrades dieser Produkte zu erwarten.

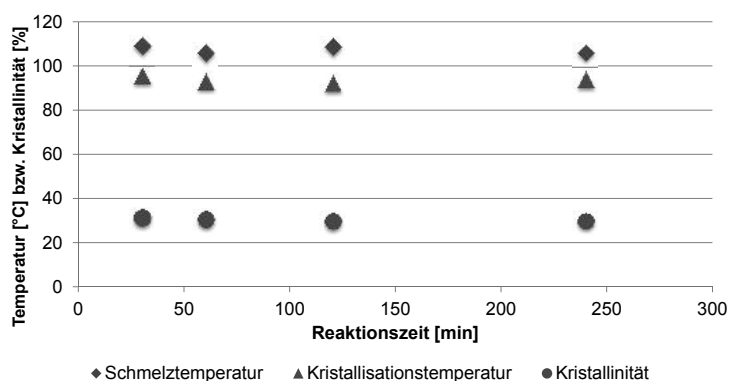


Abbildung 3.60. T_m , T_c und Kristallinität von LLD-PE/HNT Composites (hergestellt mit TMA als Cokatalysator)

Es konnte gezeigt werden, dass sich TMA als Cokatalysator für die Herstellung von homogenen LLD-PE/HNT Composites eignet.

3.3.1.6. Darstellung von LLD-PE/MgO Composites

Die Darstellung von LLD-PE/MgO Composites erfolgte mit Katalysator 3 und 1-Hexen bzw. 1-Octen als Kettenabbruchreagenz. Als Cokatalysator wurde MAO und TMA verwendet.

Reaktionen mit MAO als Cokatalysator und MgO als Füllstoff

LLD-PE/MgO Composites mit einem Füllstoffgehalt von 9 - 28% und einem Verzweigungsgrad von 1 - 7 mol% konnten erfolgreich hergestellt werden. Die Polymerisation zu LLD-PE/MgO Composites mit MAO als Cokatalysator erfolgte analog zur Darstellung von UHMW-PE/MgO Composites (Kapitel 3.3.1.3). Tabelle 3.17 zeigt die Parameter für die Untersuchung der Reaktion mit konstantem Al/MgO-Verhältnis von 0,034.

Tabelle 3.17. Parameter für die Synthese von LLD-PE/MgO Composites mit MAO als Co-katalysator

Comonomerkonzentration (Hexen)	0 - 318 mmol/L
Comonomerkonzentration (Octen)	0 - 257 mmol/L
Katalysatorkonzentration	0,02 - 1,7 $\mu\text{mol/L}$
MgO-Menge	6,7 - 27 g/L
Temperatur	30 - 70 $^{\circ}\text{C}$

Die Anwesenheit vom Hexen in der Reaktionslösung führte zu einer Aktivitätserhöhung des Katalysators. Die Aktivität lag bei Reaktionen ohne Hexen bei 6 000 g/h·bar·mmol und stieg mit zunehmender Hexenkonzentration auf 41 000 g/h·bar·mmol (212 mmol/L Hexen) (siehe Abbildung 3.61). Eine weitere Erhöhung der Hexenkonzentration auf 318 mmol/L führte zu einer Verringerung der Aktivität auf 12 000 g/h·bar·mmol. Die Hexenkonzentration wurden von 0 mmol/L bis 318 mmol/L mit konstanter MgO-Menge (3,3 g/L) und Katalysatorkonzentration (1,7 $\mu\text{mol/L}$) variiert.

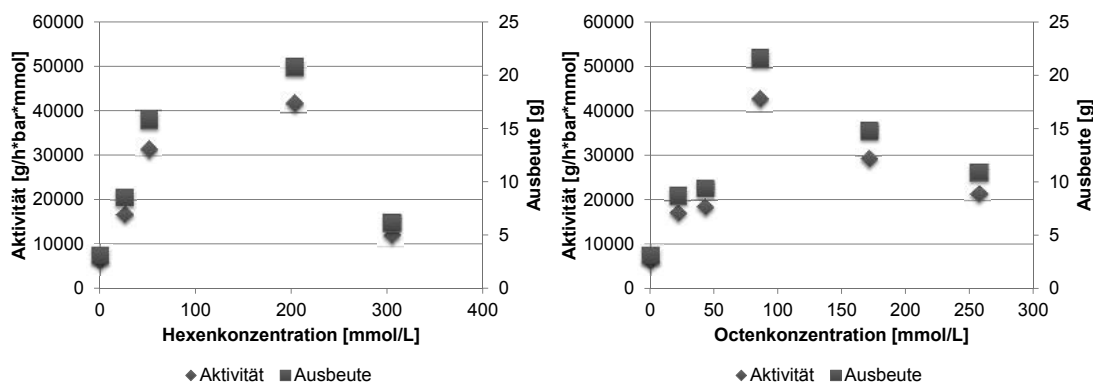


Abbildung 3.61. Aktivität bzw. Ausbeute von LLD-PE/MgO Composites als Funktion der Hexenkonzentration (*links*) bzw. Octenkonzentration (*rechts*) ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{MgO}} = 6,7\text{ g/L}$, $c_{\text{MAO}} = 10,1\text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$)

Die Anwesenheit von Octen führte ebenfalls zu einer Aktivitätserhöhung des Katalysators. Ein Aktivitätsmaximum von 41 000 g/h·bar·mmol wurde bei einer Octenkonzentration von 257 mmol/L erreicht. Die Aktivität verringerte sich mit höherer Octenkonzentration ebenfalls.

Das Vorhandensein von zwei aktivitätssteigernden Faktoren führte aufgrund der hohen Temperaturzunahme zu einer geringen Aktivität des Katalysators unter milden Bedingungen. In Kapitel 3.3.1.3 wurde gezeigt, dass MgO im Reaktionssystem zunächst zu einer Steigerung der Aktivität führt. Höhere MgO-Mengen führten allerdings aufgrund der Temperaturerhöhung zu geringeren Aktivitäten. Außerdem konnte gezeigt werden (siehe Kapitel 3.3.1.4), dass ein positiver Comonomereffekt bei den Reaktionen mit Hexen bzw. Octen auftritt und es so zu einer Aktivitätssteigerung des Katalysators kommt. Die Kombination der beiden Einflussfaktoren (NP und Comonomer) führte zu einer weiteren Aktivitätserhöhung der Reaktion. Eine hohe Aktivität führt aufgrund der Exothermie der Reaktion zu einer Temperaturerhöhung im Reaktor. Der Katalysator ist temperaturlabil und wird bei hohen Temperaturen deaktiviert.

Die Anwesenheit von Füllstoff hatte keinen Einfluss auf die Einbaurrate des 1-Alkens. Die Aktivitätserhöhung des Katalysators durch die NP steigerte somit nicht nur den Einbau von Ethylen in die wachsende Polymerkette, sondern auch vom Comonomer. Der Verzweigungsgrad der Produkte mit Hexen als Comonomer variierte zwischen 0,85 - 4,3 mol% (27 - 318 mmol/L Hexen) und der Verzweigungsgrad mit Octen als Comonomer lag zwischen 0,89 - 3,2 mol% (21 - 257 mmol/L Octen). Die Resultate der Auswertung des Verzweigungsgrades der verschiedenen Comonomere mit und ohne Füllstoff in Abhängigkeit der Comonomerkonzentration sind in Abbildung 3.62 dargestellt. Der Verzweigungsgrad der MgO Composites, die mit Octen als Comonomer hergestellt wurden, war geringer als die Produkte, die mit Hexen dargestellt wurden. Dies entspricht den Ergebnissen des LLD-PEs.

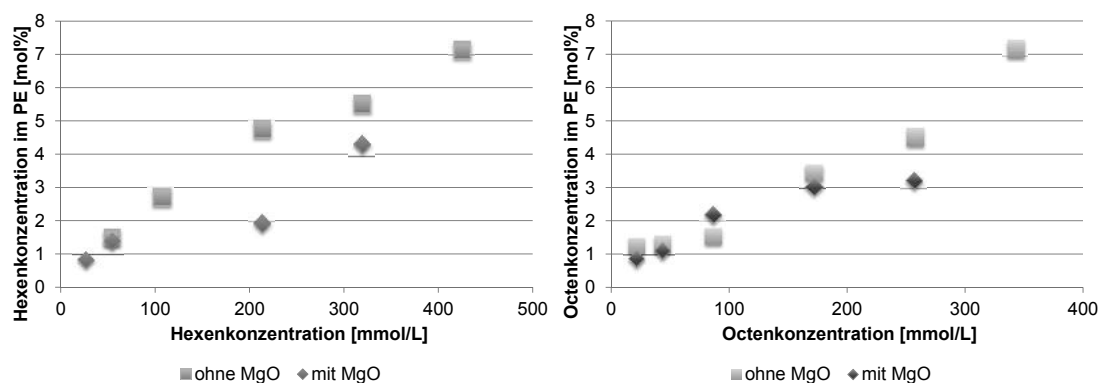


Abbildung 3.62. Einbau in mol% vom Comonomer zu LLD-PE im MgO Composite bei Variation der Hexenkonzentration (*links*) und Octenkonzentration (*rechts*)

3. Resultate

Ein Aktivitätsmaximum des Katalysators wurde bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C erhalten. Die Aktivität des Katalysators verringerte sich bei höheren Reaktionstemperaturen. Die Aktivität verdoppelte sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 30 °C auf 45 °C (von 18 000 g/h·bar·mmol auf 40 000 g/h·bar·mmol). Die Ausbeute stieg von 8 g auf über 20 g. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C bewirkte ein Aktivitätserniedrigung auf 10 000 g/h·bar·mmol. Der Einfluss der Temperatur auf die Aktivität und Ausbeute ist in Abbildung 3.63 wiedergegeben. Die Versuche wurden bei 30 °C - 70 °C mit einer MgO-Menge von 6,7 g/L, einer MAO-Konzentration von 10 mmol/L, einer Hexenkonzentration von 212 mmol/L und einer Katalysatorkonzentration von 1,7 µmol/L durchgeführt.

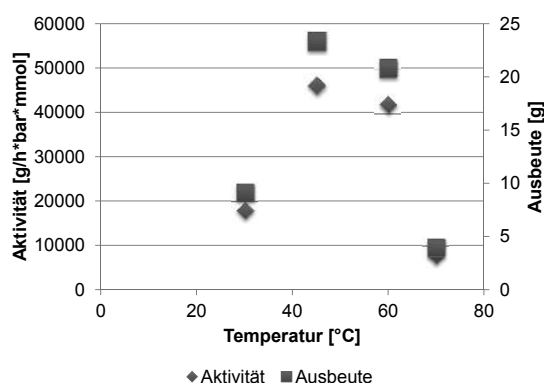


Abbildung 3.63. Aktivität bzw. Ausbeute bei der Herstellung von LLD-PE/MgO Composites als Funktion der Temperatur ($c_{\text{MgO}} = 6,7 \text{ g/L}$, $c_{\text{MAO}} = 10 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Hexen}} = 212 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7 \text{ µmol/L}$)

Die Ausbeute der Reaktion nahm mit der Katalysatorkonzentration zu. Die Ausbeute stieg von 0,6 g auf maximal 21 g bei einer Katalysatorkonzentration von 1,7 µmol/L. Die Aktivität des Katalysators nahm mit steigender Katalysatorkonzentration zu und erreichte ein Maximum von 58 000 g/h·bar·mmol bei einer Katalysatorkonzentration von 0,33 µmol/L. Die Aktivität des Katalysators bei einer Katalysatorkonzentration von 1,7 µmol/L sank auf 40 000 g/h·bar·mmol (siehe Abbildung 3.64). Die Reaktionen wurden mit einer MgO-Menge von 6,7 g/L und einer Katalysatorkonzentration zwischen 0,02 - 1,7 µmol/L bei 60 °C durchgeführt. Weitere Experimente wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 1,7 µmol/L, einer Hexenkonzentration von 212 mmol/L bei einem Al/MgO-Verhältnis von 0,034 durchgeführt.

3. Resultate

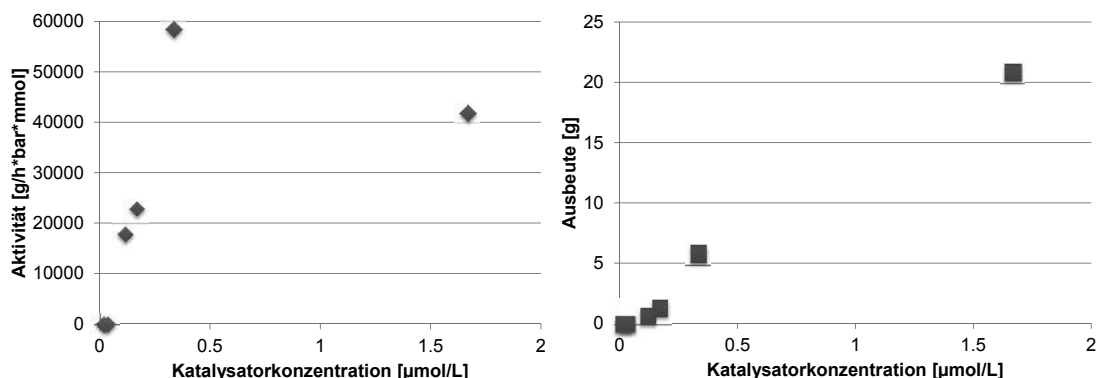


Abbildung 3.64. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von LLD-PE/MgO Composites als Funktion der Katalysatorkonzentration ($c_{\text{MgO}} = 6,7 \text{ g/L}$, $c_{\text{MAO}} = 10 - 20 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Hexen}} = 212 \text{ mmol/L}$, $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Die Aktivitäten des Katalysators und die Ausbeute der Reaktionen waren bei konstanten MAO/NP-Verhältnis unabhängig von der MgO-Menge. Die Aktivität betrug jeweils ca. 40 000 $\text{g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ und die Ausbeute 20 g. Die MgO-Menge wurde zwischen 6,7 g/L und 27 g/L variiert bei 60 $^{\circ}\text{C}$ mit 212 mmol/L Hexenkonzentration und 1,7 $\mu\text{mol/L}$ Katalysatorkonzentration.

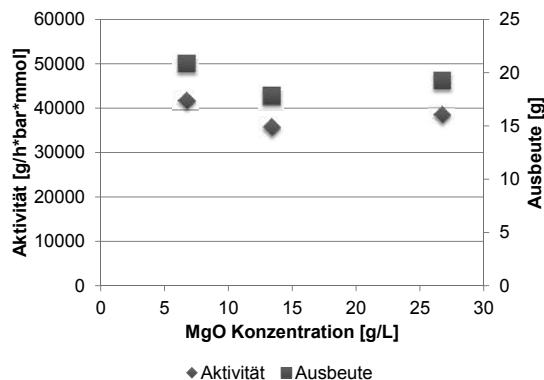


Abbildung 3.65. Aktivität und Ausbeute bei der Herstellung von LLD-PE/MgO Composites als Funktion der MgO-Konzentration ($T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{Hexen}} = 212 \text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7 \text{ } \mu\text{mol/L}$)

Der Schmelz- und Kristallisationspunkt der LLD-PE/MgO Composites änderte sich nur geringfügig mit dem Füllstoffgehalt und lag bei 120 $^{\circ}\text{C}$ bzw. 90 $^{\circ}\text{C}$. Die Kristallinität nahm von 40% (ohne Füllstoff) auf 20% mit 20% MgO ab (siehe Abbildung 3.66).

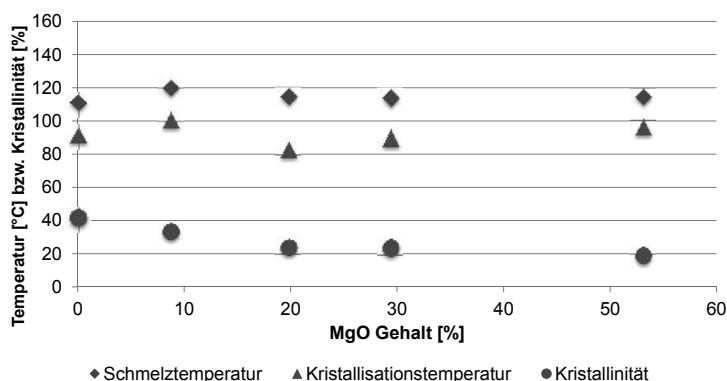


Abbildung 3.66. T_m , T_c und Kristallinität von LLD-PE/MgO Composites (mit MAO als Cokatalysator hergestellt)

Die Verarbeitung mittels Spritzguss zeigte, dass eine Alkenkonzentration von mehr als 212 mmol/L notwendig war um ein verarbeitbares Produkt zu erhalten. Weitere Experimente wurden deshalb mit einer Hexenkonzentration von 212 mmol/L durchgeführt. Alle erhaltenen Composites waren feine Pulver ohne sichtbare Agglomerate.

Reaktion mit TMA als Cokatalysator und MgO als Füllstoff

Die Anwesenheit von Hexen hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators bei der Herstellung von LLD-PE/MgO Composites mit TMA als Cokatalysator. Die Aktivität des Katalysators (ca. 3500 g/h·bar·mmol) und die Ausbeute der Reaktionen (2 g) waren unabhängig von der Comonomerkonzentration. Die Hexenkonzentration (0 - 212 mmol/L) wurde bei konstanter MgO-Menge (3,3 g/L), Katalysatorkonzentration (1,7 μ mol/L) und TMA-Konzentration (7 mmol/L) variiert. Der daraus resultierende Füllstoffgehalt lag zwischen 35 - 40%.

Die Aktivität des Katalysators in Anwesenheit von MgO war deutlich geringer als bei den Reaktionen mit den HNTs als Füllstoff (10000 g/h·bar·mmol). Die Aktivität des Katalysators ohne Hexen war in Anwesenheit der HNTs sechsmal höher als mit MgO. Die Anwesenheit von Hexen (212 mmol/L) führte in Gegenwart von HNTs zu einer Katalysatoraktivität von 9800 g/h·bar·mmol und von 4000 g/h·bar·mmol in Gegenwart von MgO.

Der Verzweigungsgrad der Produkte, die mit TMA als Cokatalysator in Anwesenheit von MgO hergestellt wurden, lag unabhängig von der Hexenkonzentration bei 2 - 3%.

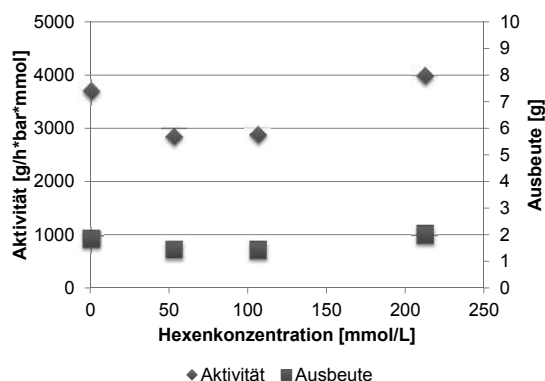


Abbildung 3.67. Aktivität bzw. Ausbeute bei der Herstellung von LLD-PE/MgO Composites als Funktion der 1-Alkenkonzentration ($T = 60\text{ °C}$, $c_{\text{MgO}} = 3,3\text{ g/L}$, $c_{\text{TMA}} = 7\text{ mmol/L}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$)

Eine höhere Comonomerkonzentration in den erhaltenen Produkten führte zu einer Abnahme von T_m und T_c . Die Schmelztemperatur sank von 140 °C auf 120 °C und die Kristallisationstemperatur von 110 °C auf 100 °C . Die Kristallinität reduzierte sich von 60% auf 50%. Diese Composites haben vergleichbare MgO-Gehalte (35 - 40%). Die Schmelztemperatur und die Kristallinität der LLD-PE/MgO Composites sind ähnlich den Werten von LLD-PE. Die Kristallisationstemperatur der Composites ist um ca. 7 °C höher als bei LLD-PE. Das MgO dient als Nukleationskeim und führt so zu einer früheren Kristallisation.

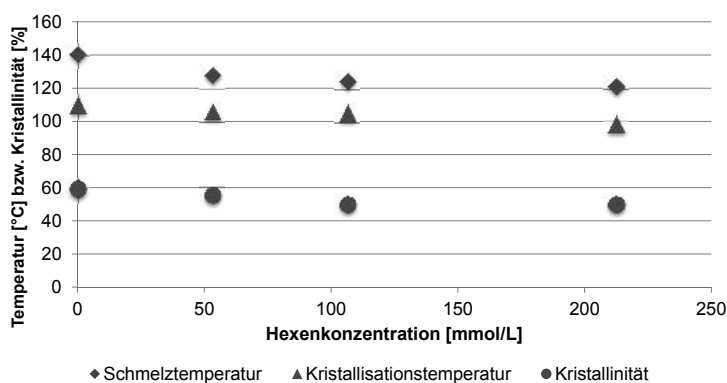


Abbildung 3.68. T_m , T_c und Kristallinität von LLD-PE/MgO (mit TMA als Cokatalysator hergestellt) Composites

TMA als Cokatalysator eignet sich aufgrund der geringen Aktivität und Ausbeute der Reaktionen nicht für die Synthese von MgO/PE Composites. Experimente im 10 L

Reaktor mit MgO als Füllstoff wurden aus diesem Grund mit MAO als Cokatalysator durchgeführt.

3.3.2. Darstellung von Polypropylen und Composites

Die Darstellung von iPP bzw. sPP ohne Füllstoff diente als Modellreaktion für die Polypropylensynthesen. Isotaktisches Polypropylen wurde mit Hilfe des Katalysators $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ (Kat 1) und syndiotaktisches Polypropylen mit dem Katalysator $[(o\text{-MePh})(p\text{-OMePh})\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ (Kat 2) synthetisiert. Als Cokatalysator fungierte MAO. Die Composites iPP/MgO, iPP/HNT und sPP/HNT wurden auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse hergestellt.

3.3.2.1. Darstellung von iPP

Isotaktisches Polypropylen mit einer Taktizität von $\geq 93\%$ *mmmm* konnte mit Katalysator 1 erhalten werden. Die Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators und Ausbeute der Reaktion auf die Temperatur, Katalysator- und Cokatalysatorkonzentration wurde untersucht. Die Reaktortemperatur und der Propylenzustrom wurden *online* verfolgt.

Tabelle 3.18. Parameter für die Synthese von iPP

Katalysatorkonzentration	0,63 - 4,8 $\mu\text{mol/L}$
MAO-Konzentration	5,1 - 20,4 mmol/L
Temperatur	15 - 45 $^\circ\text{C}$

Die Aktivität des Katalysators stieg mit zunehmender Temperatur. Die Ausbeute war unter den Reaktionsbedingungen maximal bei 45 $^\circ\text{C}$. Die Aktivität erhöhte sich im gemessenen Temperaturbereich von 15 - 45 $^\circ\text{C}$ von 50 000 $\text{g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ (24 g) bei 15 $^\circ\text{C}$ auf 74 000 $\text{g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ (35 g) bei 45 $^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 3.69). Die Ausbeute würde ohne Regulierung des Massflows bei noch höheren Temperaturen vermutlich weiter ansteigen.

3. Resultate

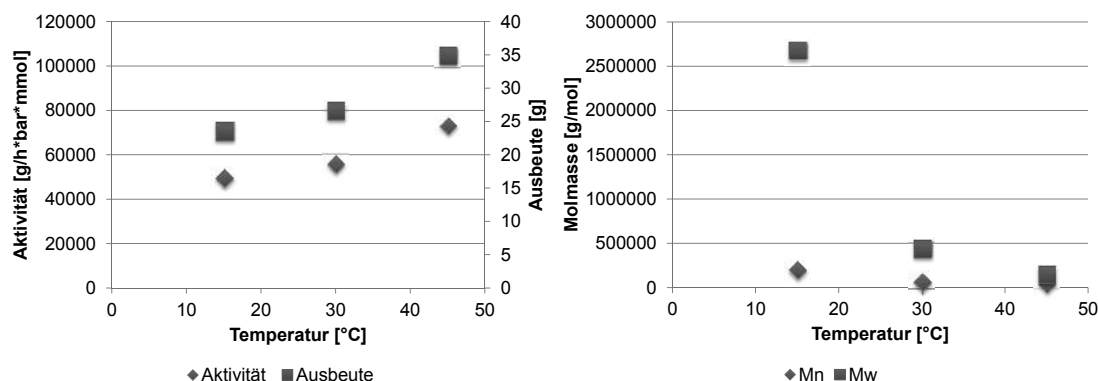


Abbildung 3.69. Aktivität und Ausbeute (*links*) und Molmasse (*rechts*) als Funktion der Reaktionstemperatur ($c_{\text{Kat}} = 1,7 \mu\text{mol/L}$, $c_{\text{MAO}} = 10,1 \text{ mmol/L}$)

Die Aktivierungsenergie für die Polypropylenpolymerisation betrug 10 kJ/mol und ließ sich mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung aus den Aktivitäten in Abhängigkeit der Temperatur berechnen.

Die Molmasse der Produkte nahm mit steigender Reaktionstemperatur ab. Die zahlenmittlere Molmasse sank von $201\,000 \text{ g/mol}$ ($M_w = 2\,700\,000 \text{ g/mol}$) bei 15°C auf $M_n = 37\,500 \text{ g/mol}$ ($M_w = 142\,000 \text{ g/mol}$) bei 45°C . Die Molmasse würde bei höheren Temperaturen mutmaßlich noch weiter sinken (siehe Abbildung 3.69). Der PDI verringerte sich von 13,3 auf 3,8.

Die Endtemperatur nach 30 min Reaktionszeit lag unabhängig von der Starttemperatur zwischen $10 - 15^\circ\text{C}$ höher als die Starttemperatur. Die Reaktionstemperatur erhöhte sich während der Reaktion mit einer Starttemperatur von 15°C stetig. Die Kühlleistung reichte nicht aus um die Reaktionswärme aufzunehmen. Die Reaktionen bei 30°C und 45°C konnten effektiv gekühlt werden. Die Reaktortemperatur wies nach ca. 7 Minuten ein Maximum auf. Die jeweiligen Temperaturverläufe sind in Abbildung 3.70 dargestellt.

3. Resultate

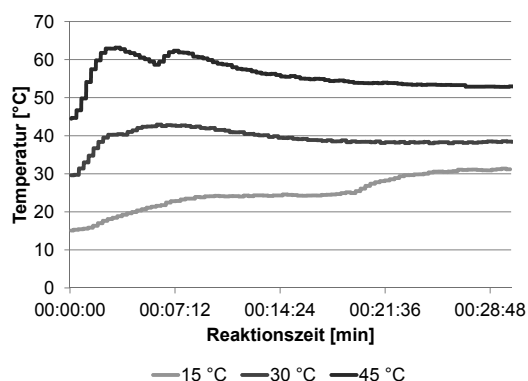


Abbildung 3.70. Temperaturverläufe während der Reaktionen bei unterschiedlichen Starttemperaturen

Die Schmelztemperatur des erhaltenen Polypropylen verringerte sich bei einer höheren Starttemperatur bei der Herstellung von 163 °C (15 °C) auf 154 °C (45 °C). Die Kristallisationstemperatur stieg von 104 °C auf 123 °C. Die Kristallinität änderte sich von 43% auf 49%. Die Ursache für die Änderung der thermischen Eigenschaften liegt vermutlich an dem unterschiedlichen PDI der Produkte.

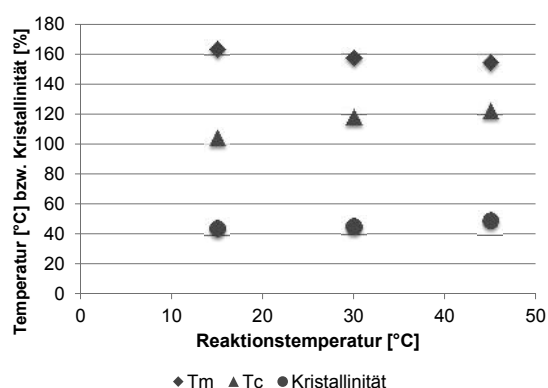


Abbildung 3.71. Tm, Tc und Kristallinität von iPP in Abhängigkeit der Starttemperatur

Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration führte zu einer Verringerung der Aktivität des Katalysators. Die Aktivität fiel von 108 000 g/h·bar·mmol mit einer Katalysatorkonzentration von 0,63 µmol/L auf 20 000 g/h·bar·mmol mit 4,8 µmol/L Katalysator (siehe Abbildung 3.72). Die Ausbeute erhöhte sich von 20 g auf 30 g. Die Aktivität war durch die Begrenzung des Propylenzustroms und der Diffusionsgeschwindigkeit des Propylens in Toluol limitiert.

3. Resultate

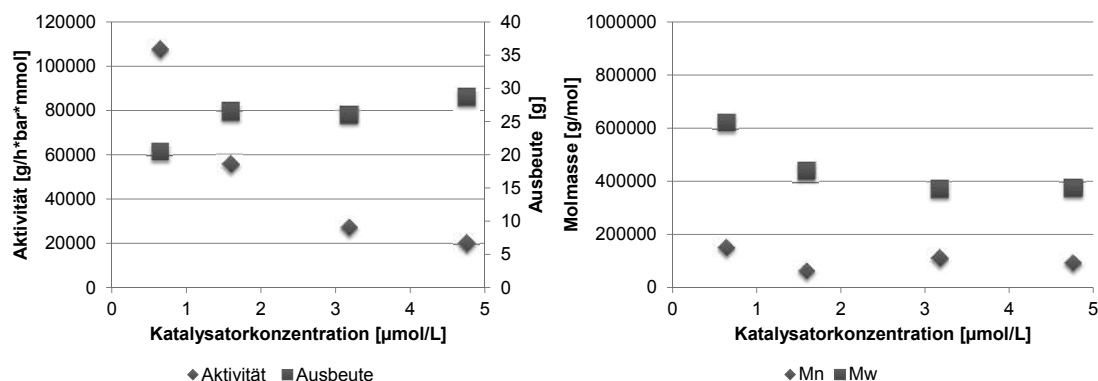


Abbildung 3.72. Aktivität und Ausbeute (*links*) und Molmasse (*rechts*) von iPP als Funktion der Katalysatorkonzentration ($c_{\text{MAO}} = 10,1 \text{ mmol/L}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Die zahlenmittlere Molmasse des Polypropylens änderte sich nur geringfügig bei der Variierung der Katalysatorkonzentration ($M_n \approx 100\,000 \text{ g/mol}$). Die gewichtsmittlere Molmasse sank von $620\,000 \text{ g/mol}$ ($0,63 \text{ } \mu\text{mol/L}$) auf $380\,000 \text{ g/mol}$ ($4,8 \text{ } \mu\text{mol/L}$), sodass der PDI zwischen 3,3 und 4,1 variierte.

Die Reaktortemperatur nahm bei den Reaktionen mit steigender Katalysatorkonzentration im Verlauf der Reaktion zu. Die maximal erreichte Temperatur bei einer Starttemperatur von $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ war abhängig von der Katalysatorkonzentration und nahm von $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,63 \text{ } \mu\text{mol/L}$ Katalysator) auf $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($4,8 \text{ } \mu\text{mol/L}$ Katalysator) zu. Dieses Maximum wurde bei allen Reaktionen nach 7 - 8 min erreicht. Anschließend verringerte sich die Temperatur, sodass die Reaktortemperatur nach 30 min Reaktionszeit bei $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ konstant blieb (siehe Abbildung 3.73).

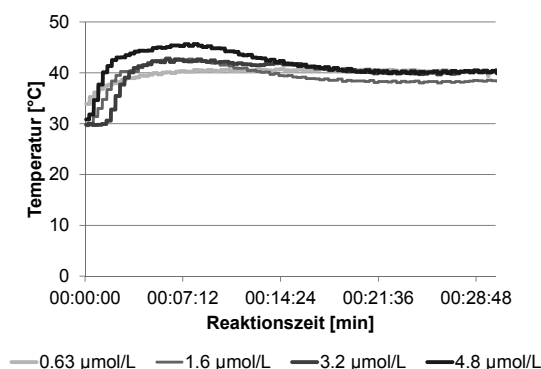


Abbildung 3.73. Temperaturverläufe während der Reaktionen mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen

Die Produkte, die mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration hergestellt wurden, zeigten ein ähnliches Schmelz- und Kristallisationsverhalten. Die Schmelztemperatur lag zwischen 156 - 159 °C, die Kristallisationstemperatur im Bereich von 114 - 118 °C und die Kristallinität bei 50 - 53%.

Eine Erhöhung der MAO-Konzentration führte zu einer Steigerung der Aktivität des Katalysators. Die Aktivität verdoppelte sich von 32 000 g/h·bar·mmol (5,1 mmol/L MAO) auf 66 000 g/h·bar·mmol (20,4 mmol/L MAO) (siehe Abbildung 3.74). Die Ausbeute stieg von 15 g (5,1 mmol/L MAO) auf 31 g (20,4 mmol/L MAO). Die Reaktionen wurden mit konstanter Katalysatorkonzentration (1,7 µmol/L) bei 30 °C Starttemperatur und unterschiedlicher die MAO-Konzentration (5,1 mmol/L - 20,4 mmol/L) durchgeführt.

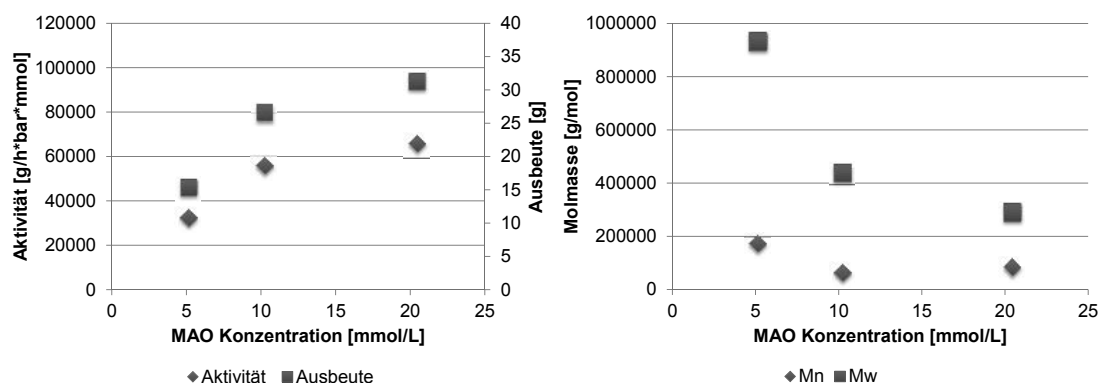


Abbildung 3.74. Aktivität und Ausbeute (*links*) und Molmasse (*rechts*) von iPP als Funktion der MAO-Konzentration ($c_{\text{Kat}} = 1,7 \mu\text{mol/L}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Die gewichtsmittlere Molmasse M_w verringerte sich mit steigender MAO-Konzentration von 1 000 000 g/mol (5,1 mmol/L) auf 300 000 g/mol (20,4 mmol/L). M_n verringerte sich von 175 000 g/mol auf 85 000 g/mol. Das Aluminium des MAOs fungiert als Abbruchreagenz. Eine Erhöhung des Aluminiumanteils führte somit erwartungsgemäß zu niedrigeren Molmassen.

Die MAO-Konzentration hatte wie die Katalysatorkonzentration keinen Einfluss auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Produkte. Die Schmelztemperatur betrug ca. 158 °C, die Kristallisationstemperatur 116 - 118 °C und die Kristallinität 45 - 53%.

Die Reaktortemperatur nahm mit steigender MAO-Konzentration zu. Die Reaktion mit einer MAO-Konzentration von 5,1 mmol/L zeigte eine geringe Temperaturerhöhung um 5 °C während der Reaktion. Die Temperatur bei den Reaktionen mit 10,1 mmol/L und 20,4 mmol/L MAO stieg kurzzeitig auf ca. 43 °C an und fiel anschließend auf 35 °C bzw. 38 °C ab. Die Temperaturverläufe der einzelnen Reaktionen sind in Abbildung 3.75 dargestellt.

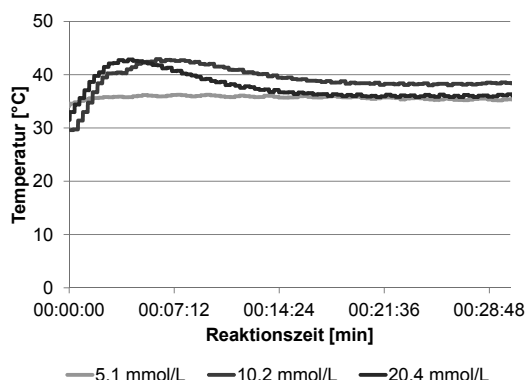


Abbildung 3.75. Temperaturverläufe während der Reaktionen mit unterschiedlichen Kokatalysatorkonzentrationen

Die Aktivität des Katalysators nahm linear mit steigendem Al/Zr-Verhältnis zu. Die Aktivität stieg von 20 000 g/h·bar·mmol bei einem Al/Zr-Verhältnis von 2 400 auf 108 000 g/h·bar·mmol bei Al/Zr = 18 000. Ein hohes Al/Zr-Verhältnis war für eine hohe Aktivität notwendig. Die Ausbeute der Reaktion war nicht vom Al/Zr-Verhältnis abhängig und variierte zwischen 16 g und 31 g (siehe Abbildung 3.76).

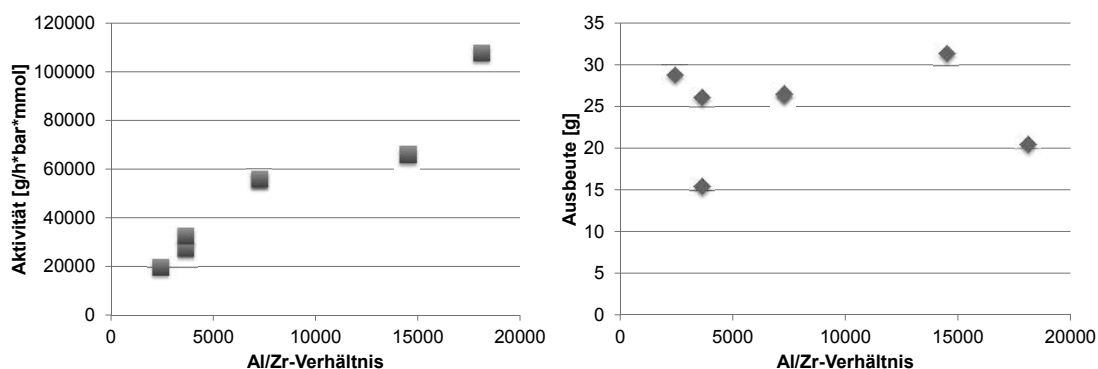


Abbildung 3.76. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von iPP als Funktion des Al/Zr-Verhältnisses

Die Molmasse der Produkte war signifikant von der Reaktionstemperatur abhängig. Eine Kontrolle der Reaktortemperatur während der Reaktion ist somit essentiell. Eine bessere Gegenkühlung wäre dafür notwendig. Der Reaktorinhalt der Reaktionen im 10 L Reaktor wurde deshalb mit Malotherm als Kühlmittel und einem Thermostaten gekühlt.

Die Aktivität des Katalysators bzw. die Ausbeute der Reaktion und die Molmasse von Polypropylen lässt sich durch die Temperatur, Katalysatorkonzentration und MAO-Konzentration einstellen. Die Aktivität des Katalysators bzw. die Ausbeute der Reaktion wurde durch die MAO-Konzentration am stärksten beeinflusst. Die Einstellung der Molmasse erfolgte durch die Einstellung der Reaktionstemperatur.

Die Reaktionsbedingungen bei einer Katalysatorkonzentration von 1,7 $\mu\text{mol/L}$ und einer MAO-Konzentration von 10,2 mmol/L bei einer Temperatur von 30 °C wurden als Bedingungen für weiteren Synthesen verwendet. Der Katalysator hatte eine hohe Langzeitaktivität, was anhand der zeitabhängigen Propylenaufnahme zu erkennen war.

3.3.2.2. Darstellung von iPP/HNT Composites

Es konnten erfolgreich HNT/iPP Composites mit Katalysator 1 und MAO als Cokatalysator hergestellt werden. Es wurden zwei verschiedene HNT-Chargen für die Herstellung verwendet. Die erste Charge wurde für Vorversuche benutzt. Diese enthielt einen höheren Kaolinitanteil als die zweite, was mittels SEM und XRD nachgewiesen wurde. Das Reaktionsverhalten der beiden Batches war geringfügig unterschiedlich.

Die HNTs wurden zunächst in einem Kolben vorgelegt und mit MAO eine bestimmte Zeit imprägniert. Die Suspension wurde anschließend in den Reaktor mit trockenem Toluol gegeben und die Reaktionslösung mit Propylen gesättigt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe des Katalysators gestartet. Die Katalysatorkonzentration wurde mit 3,4 $\mu\text{mol/L}$ konstant gehalten.

Tabelle 3.19. Parameter für die Synthese von iPP/HNT Composites

Al/HNT-Verhältnis	0,9 - 4,4 mol _{Al} /mol _{HNT}
Imprägnierzeit	3 h, 1 d & 3 d
Filtrationsversuche	

Die Anwesenheit von HNTs (1. Charge) im Reaktionssystem erhöhte die Aktivität des Katalysators mit steigender HNT-Menge. Die Aktivität stieg von 2 600 g/h·bar·mmol bei einer HNT-Menge von 0,012 g/L auf 52 000 g/h·bar·mmol mit 2,5 g/L HNTs. Der Aktivitätsunterschied zwischen Reaktionen mit HNTs und ohne HNTs lag bei einem Faktor von maximal 500. Alle Reaktionen wurden mit einer MAO-Konzentration von 25,5 mmol/L und einer Katalysatorkonzentration von 3,4 µmol/L mit der ersten Charge HNTs durchgeführt (siehe Abbildung 3.77).

Ähnlich wie die Experimente zur Herstellung von PE/HNT mit TMA als Cokatalysator konnte das Kristallwasser der HNTs restliches TMA zu MAO hydrolysieren. Die höhere HNT-Menge führte dem System mehr Kristallwasser zu und es konnte so mehr MAO gebildet werden. Die Bildung von mehr MAO im System kann somit zu einer Aktivitätssteigerung führen.

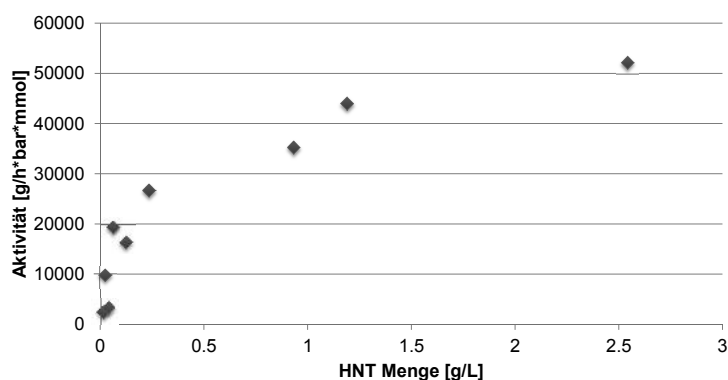


Abbildung 3.77. Aktivität in Abhängigkeit der HNT-Menge (1. Charge)

Die Aktivität des Katalysators bei der Polymerisation von Propylen in Anwesenheit von HNTs war abhängig vom Al/HNT-Verhältnis und der Imprägnierzeit. Ein Al/HNT-Verhältnis von 1,1 führte nicht zu einer Polymerisation. Dies lässt darauf schließen, dass MAO vollständig mit dem Kristallwasser reagierte und nicht mehr zur Aktivierung des

Katalysator zur Verfügung stand. Dies spiegeln auch die Ergebnisse aus Kapitel 3.2.3.2 wider. Eine Erhöhung des Al/HNT-Verhältnisses ($\text{Al/HNT} = 2,2$ bzw. $4,4$) führte zu einer Polymerisation von Propylen bei Imprägnierzeiten von 3 - 24 Stunden.

Eine Imprägnierzeit von 3 Tage führte zu einer Desaktivierung des Cokatalysators. Die Reaktionszeit von HNT mit MAO lässt auf eine weitgehende (MAO-)Hydrolyse schließen. Das MAO konnte somit nicht mehr als Aktivator für den Katalysator fungieren.

Die Produktqualität der Composites hinsichtlich der Verteilung der NP war ebenfalls abhängig vom Al/HNT-Verhältnis und der Imprägnierzeit. Eine Dispergierzeit von 3 Stunden führte zu einem inhomogenen Produkt. Dies deutet auf eine unvollständige Fixierung von MAO auf die HNTs hin. Die Konzentration an MAO in Lösung war noch ausreichend um eine Polymerisation in Lösung zu bewirken. Ein Al/HNT-Verhältnis von $4,4$ führte auch zu einem inhomogenen Produkt. Ein homogenes Produkt wurde mit $\text{Al/HNT} = 2,2$ nach einem Tag Imprägnierzeit erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.20 zusammengefasst.

Tabelle 3.20. Reaktionsverhalten der 1. Charge HNT

Al/HNT	Dispersionszeit 3h	1d	3d
1,1	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
2,2	inhomogen	homogen	keine Reaktion
4,4	teilw. inhomogen	inhomogen	keine Reaktion

Die 2. Charge HNT wies einen geringeren Kaolinitanteil auf als die 1. Charge. Aus diesem Grunde wurden die weiteren Untersuchungen mit der 2. Charge HNT verwendet. Die Produktqualität der Composites, die mit der 2. Charge HNTs hergestellt wurden, war hinsichtlich der Verteilung der NP im Polymer ebenfalls vom Al/HNT-Verhältnis abhängig. Ein homogenes Produkt konnte ab einem Al/HNT-Verhältnis von $3,8$ unabhängig von der Imprägnierzeit erhalten werden. Eine geringere MAO-Konzentration führte zu inhomogenen oder teilweise inhomogenen Composites.

Die Aktivität des Katalysators war ebenfalls vom Al/HNT-Verhältnis abhängig. Der Katalysator zeigte keine Aktivität bei allen Reaktionen mit $\text{Al/HNT} = 1,1$. Eine Erhöhung

der MAO-Konzentration (Al/HNT -Verhältnis = 1,8) führte zu einer Aktivität von maximal 60 000 $\text{g}/\text{h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$. Die beobachtete Aktivität war unabhängig von der Imprägnierzeit. Die Aktivität des Katalysators war nach 3 Tagen Imprägnierzeit etwas geringer als 60 000 $\text{g}/\text{h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ (siehe Abbildung 3.78 und 3.79).

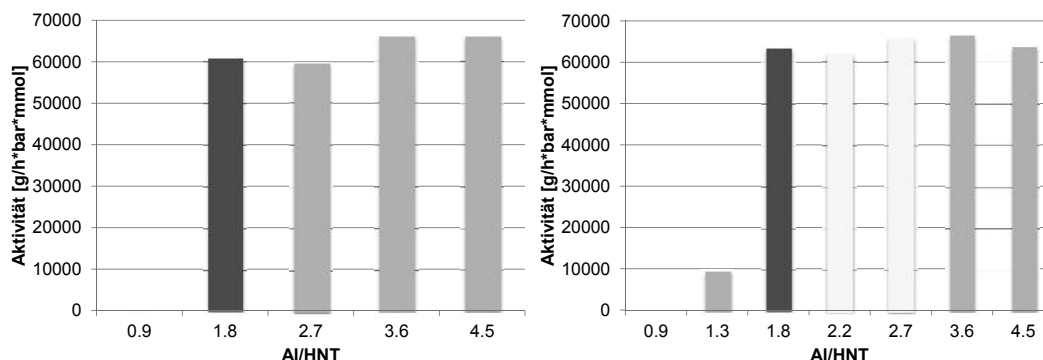


Abbildung 3.78. Aktivität des Katalysators als Funktion des Al/HNT -Verhältnisses und der Imprägnierzeit (3 Stunden (*links*) und 1 Tag (*rechts*))

Eine Aktivierung des Katalysators an der Oberfläche der imprägnierten HNTs führte bei höherem Al/HNT -Verhältnis zu einer besseren Produktqualität, hinsichtlich der HNT Verteilung in der Matrix. Inhomogene Produkte wurden mit einem Al/HNT -Verhältnis von 1,3 und 1,8 erhalten. Ein feines pulveriges Produkt konnte ab Al/HNT = 2,2 erhalten werden. Die Aktivität des Katalysators nahm von 1 000 $\text{g}/\text{h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ bei Al/HNT = 0,9 auf 68 000 $\text{g}/\text{h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ (Al/HNT = 3,6) zu. Die Maßstabsvergrößerungen wurden mit einer Dispersion aus geträgerten aktivierten Katalysator mit Al/HNT = 2,2 durchgeführt.

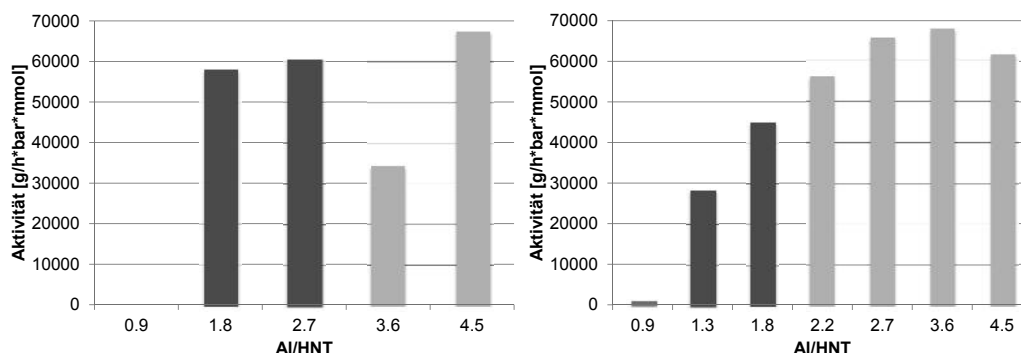


Abbildung 3.79. Aktivität des Katalysators als Funktion des Al/HNT -Verhältnisses und der Imprägnierzeit (3 Tage (*links*) und 1 Tag mit Voraktivierung des Katalysators (*rechts*))

Eine hohe Aktivität des Katalysators bei der Herstellung von HNT/iPP Composites kann zu inhomogenen Produkten führen. Eine schnelle Reaktion, besonders in der Anfangsphase, führte zu Inhomogenitäten im Produkt, da die Polymerisation nicht substantiell auf der Oberfläche der NP statt fand. Eine langsamere Reaktion zum Anfang der Polymerisation führte zu einem feinen, pulvrigen Produkt (siehe Abbildung 3.80). Die Aktivität des Katalysators darf somit nicht zu hoch sein um ein homogenes Produkt zu erhalten.

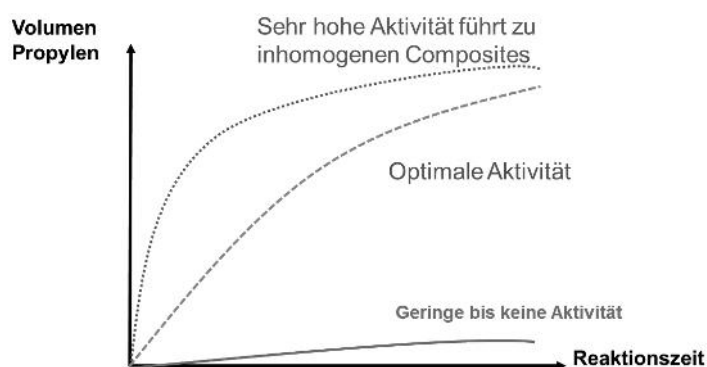


Abbildung 3.80. Mögliche Reaktionsverläufe der Composite Herstellung

Eine Polymerisation von Propylen mit TMA als Cokatalysator anstelle von MAO als Cokatalysator in Anwesenheit von HNTs konnte nicht beobachtet werden.

Die Möglichkeit der Herstellung eines Masterbatches von mit MAO geträgerten HNTs wurde untersucht. Der Cokatalysator wurde auf die Oberfläche der HNTs imprägniert und anschließend die Suspension filtriert. Der erhaltene Feststoff könnte gelagert werden, ohne dass die Wirkung als Cokatalysator verloren geht. Dies bietet den Vorteil, dass die Experimente direkt vergleichbar wären.

Das MAO reagierte mit den HNTs und blieb als Cokatalysator reaktiv. Es konnten erfolgreich HNT/iPP Composites mit diesen geträgerten NPs hergestellt werden (siehe Abbildung 3.81). Die resultierende Aktivität des Katalysators war abhängig von der Imprägnierzeit und dem Al/HNT-Verhältnis. Es wurde keine Polymerisation von Propylen mit $\text{Al/HNT} = 1,1$ beobachtet. Die Aktivität des Katalysators bei $\text{Al/HNT} = 2,2$ und $3,3$ nahm mit zunehmender Imprägnierzeit von $2\,100\text{ g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ (3h) auf $9\,800\text{ g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ (3d) zu. Eine vollständige Sättigung durch MAO an der HNT Oberfläche wurde mit $\text{Al/HNT} = 2,2$ erreicht, sodass eine Erhöhung der MAO-Konzentration

keinen Aktivitätssteigerung des Katalysators bewirkte (siehe Abbildung 3.81).

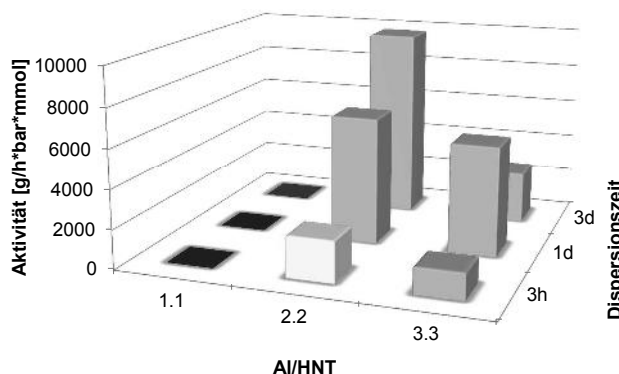


Abbildung 3.81. Ergebnisse aus vorimprägnierten HNT mit MAO (siehe Kapitel 3.2.3.2)

Die MAO-Konzentration im Reaktionssystem ist bei den Experimenten, bei denen die geträgerten HNTs filtriert wurden, geringer als bei den Reaktionen mit unfiltrierten HNTs. Überschüssiges MAO, welches noch in Lösung war, wurde entfernt und konnte somit nicht mehr als Coaktivator dienen. Die Aktivität des Katalysators war bei den Experimenten mit dem isolierten imprägnierten NPs um den Faktor 10 niedriger als bei den unfiltrierten HNTs. Die Ausbeute der Reaktionen lag zwischen 1,3 g (3 h Imprägnierzeit) und 9,3 g (3 d Imprägnierzeit). Der Füllstoffgehalt lag somit bei über 10%.

Die isolierten imprägnierten HNTs waren nach einer Lagerung von einer Woche nicht mehr in der Lage eine Polymerisation von Propylen nach Zugabe eines Katalysators auszulösen. Es ist somit davon auszugehen, dass eine vollständige Säure-Basen Reaktion zwischen dem MAO und den HNTs statt gefunden hat und zu einer Desaktivierung des MAOs führte. Es wurden keine weitere Experimente in dieser Richtung durchgeführt.

3.3.2.3. Darstellung von iPP/MgO Composites

Es konnten erfolgreich iPP/MgO Composites hergestellt werden. Die Polymerisation von iPP/MgO Composites erfolgten mit Katalysator 1 und mit MAO als Cokatalysator analog zur Synthese von UHMW-PE/MgO Composites (siehe Kapitel 3.3.1.3).

3. Resultate

Tabelle 3.21. Parameter für die Synthese von iPP/MgO Composites

Katalysatorkonzentration	1,7 & 3,4 $\mu\text{mol/L}$
MAO-Konzentration	5,1 - 20,4 mmol/L
MgO-Menge	3,3 - 13,3 g/L
Al/MgO-Verhältnis	0,037 - 0,15 mol _{Al} /mol _{MgO}

Die Aktivität des Katalysators in Anwesenheit von MgO stieg mit zunehmender MAO-Konzentration. Dies wurde für unterschiedliche MgO-Mengen beobachtet. Die Aktivität des Katalysators nahm von 3 000 g/h·bar·mmol mit einer MAO-Konzentration von 5,1 mmol/L auf 40 000 g/h·bar·mmol mit 20,4 mmol/L MAO bei einer MgO-Konzentration von 3,3 mmol/L zu. Die Ausbeute konnte so von 5,1 g auf 20 g gesteigert werden. Die Erhöhung der MgO-Konzentration bei identischen Al/MgO-Verhältnissen führte zu einer weiteren Aktivitätserhöhung des Katalysators von 6 100 g/h·bar·mmol (Al/MgO = 0,037) auf 66 000 g/h·bar·mmol (Al/MgO = 0,074). Die Aktivität des Katalysators wurde bei verschiedenen MgO-Konzentrationen und MAO-Konzentrationen bei 30 °C und 1,7 $\mu\text{mol/L}$ Katalysator untersucht (siehe Abbildung 3.82).

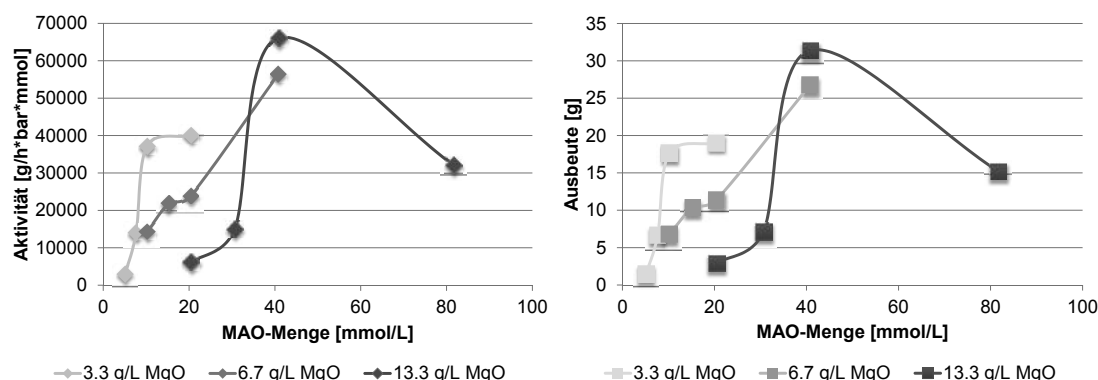


Abbildung 3.82. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) als Funktion der MAO-Konzentration bei der Herstellung von iPP/MgO Composites ($T = 30\text{ °C}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$)

Die Aktivität des Katalysators stieg mit zunehmenden Al/MgO-Verhältnis. Eine hohe Aktivität des Katalysators und eine hohe Ausbeute der Reaktion wurden mit einem hohen Al/MgO-Verhältnis erhalten. Die Aktivität in Abhängigkeit des Al/MgO-Verhältnisses ist in Abbildung 3.83 aufgetragen.

3. Resultate

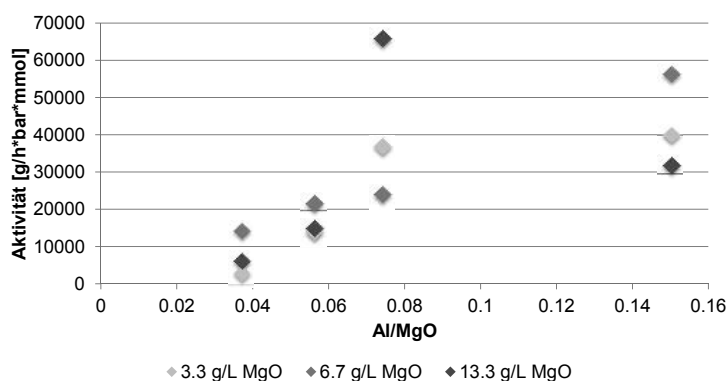


Abbildung 3.83. Aktivität als Funktion des Al/MgO-Verhältnisses bei der Herstellung von iPP/MgO Composites ($T = 30\text{ °C}$, $c_{\text{Kat}} = 1,7\text{ }\mu\text{mol/L}$)

Die Anwesenheit von Magnesiumoxid führte bei der Herstellung von MgO/iPP Composites zu keiner aktivitätssteigernden Wirkung wie es bei der Herstellung von PE/MgO Composites der Fall war. Eine MAO-Konzentration von $5,1\text{ mmol/L}$ bei 1 g MgO ($\text{Al/MgO} = 0,037$) war für die Herstellung von PE/MgO Composites ausreichend. Die Herstellung von iPP/MgO Composite benötigte für eine ähnliche Aktivität des Katalysators die doppelte MAO-Konzentration ($\text{Al/MgO} = 0,074$). Alle Produkte waren ein feines Pulver und es konnten keine Agglomerate erkannt werden. Der Füllstoffgehalt lag zwischen 3% und 40%.

Es wurde keine signifikante Änderung der Schmelztemperatur (ca. 157 °C) der Composites durch die Anwesenheit von MgO beobachtet. Die Kristallisationstemperatur stieg wie erwartet geringfügig von 111 °C auf 120 °C und die Kristallinität verringerte sich um etwa 10%-Punkte von 50% auf 40% (siehe Abbildung 3.84).

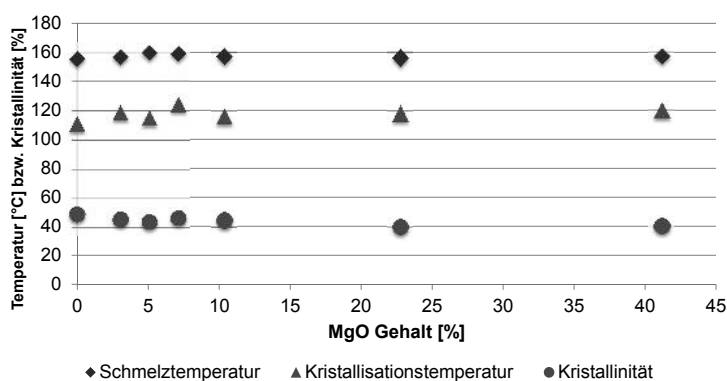


Abbildung 3.84. T_m , T_c und Kristallinität von iPP/MgO Composites

3.3.2.4. Darstellung von sPP

Die Synthese von syndiotaktischem Polypropylen erfolgte mit Katalysator 2 und MAO als Cokatalysator. Die Produkte hatten eine Taktizität von $\geq 90\%$ *rrrr*. Die Reaktion wurde analog zur Synthese von iPP durchgeführt. Diese Reaktionen waren keine Fällungspolymerisationen, wie es bei iPP und PE der Fall war. Das Produkt lag gelöst im Toluol vor.

Tabelle 3.22. Parameter für die Synthese von sPP

Katalysatorkonzentration	6,7 & 13,3 $\mu\text{mol/L}$
Reaktionszeit	30 & 120 min
Reaktionstemperatur	45 & 60 $^{\circ}\text{C}$

Die Aktivität des Katalysators nahm durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 45 $^{\circ}\text{C}$ auf 60 $^{\circ}\text{C}$ von 2 230 g/h·bar·mmol auf 1 400 g/h·bar·mmol ab. Katalysator 2 ist temperaturempfindlicher als Katalysator 1 und 3.

Die Molmasse ($M_n \approx 110\,000$ g/mol) änderte sich durch die Temperaturänderung bei der Polymerisation nicht wesentlich, ebenso wie der PDI (2,1 - 2,5). Weitere Experimente zur Herstellung von sPP wurden bei 45 $^{\circ}\text{C}$ Reaktionstemperatur durchgeführt.

Tabelle 3.23. Aktivität, Ausbeute und Molmassen M_n und M_w ($T = 45\,^{\circ}\text{C}$ & $60\,^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{MAO}} = 10,1$ mmol/L, $c_{\text{Kat}} = 6,7$ $\mu\text{mol/L}$)

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	Ausbeute [g]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]
45	2 230	4,38	123 000	301 000
60	1 400	2,75	100 000	214 000

Die Aktivität des Katalysators war bei 45 $^{\circ}\text{C}$ Reaktionstemperatur und 30 min Reaktionszeit unabhängig von der Katalysatorkonzentration und lag bei 2 200 g/h·bar·mmol. Die Ausbeute der Reaktion ließ sich durch die Verdoppelung der Katalysatorkonzentration (6,7 und 13,3 $\mu\text{mol/L}$) von 4,4 g auf 8,9 g verdoppeln. Die Aktivität des Katalysators

erhöhte sich durch die Verlängerung der Reaktionszeit von 30 min auf 120 min von 1 600 g/h·bar·mmol (30 min) auf 3 500 g/h·bar·mmol (120 min). Die Ausbeute stieg von 12,4 g auf 54,6 g. Der Katalysator 2 ist somit über einen langen Zeitraum aktiv.

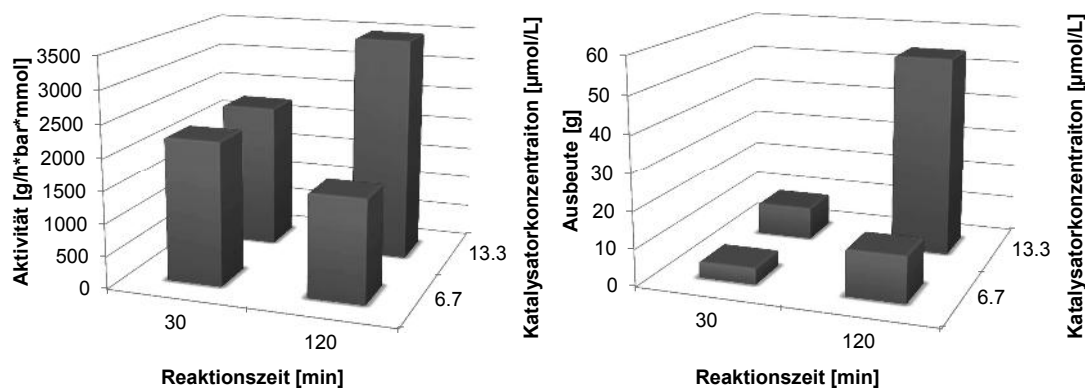


Abbildung 3.85. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) als Funktion der Katalysatorkonzentration und Reaktionszeit bei der Herstellung von sPP ($T = 45\text{ °C}$, $c_{\text{MAO}} = 10,2\text{ mmol/L}$)

Das Molekulargewicht des sPP war über den Polymerisationszeitraum konstant. Die zahlenmittlere Molmasse betrug ca. 120 000 g/mol und die gewichtsmittlere Molmasse ca. 300 000 g/mol (siehe Abbildung 3.86). Der PDI variierte dabei zwischen 2,2 und 2,5.

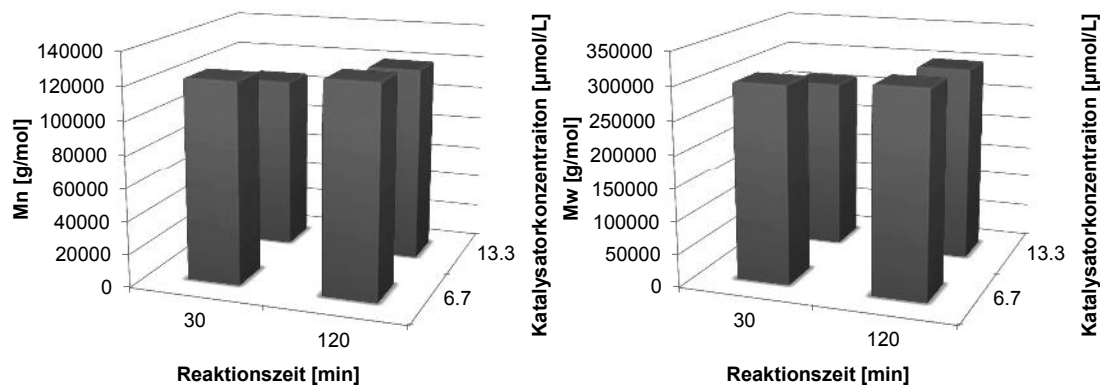


Abbildung 3.86. Molmassen M_n (*links*) und M_w (*rechts*) von sPP ($T = 45\text{ °C}$, $c_{\text{MAO}} = 10,2\text{ mmol/L}$)

Die Reaktionstemperatur hatte einen signifikanten Einfluss auf die Schmelztemperatur, die Kristallisationstemperatur und die Kristallinität des erhaltenen sPP. Die Schmelztemperatur lag bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C bei 138 °C und von

60 °C bei 114 °C. Die Kristallisationstemperatur sank von 97 °C auf 74 °C. Die Kristallinität halbierte sich von 20% auf 12%. Die hohe Reaktionstemperatur führte zu Fehlinserktionen, was zu einer Verringerung der Taktizität führte (siehe Abbildung 3.87a).

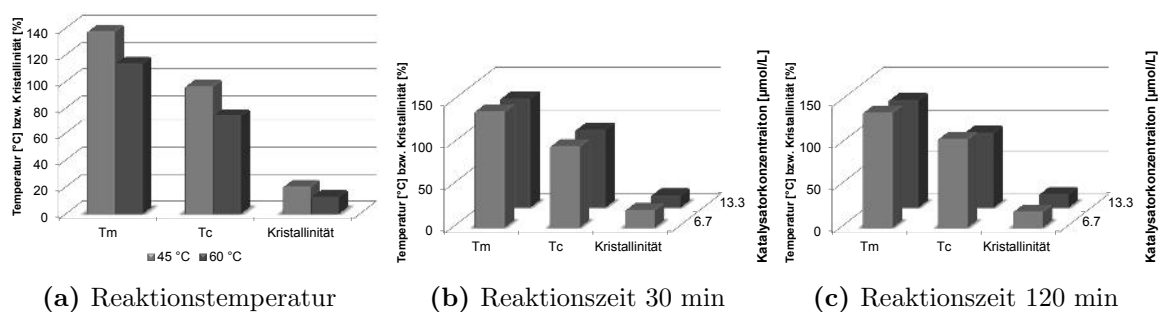


Abbildung 3.87. Tm, Tc und Kristallinität von sPP

Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zu keiner Änderung der thermischen Eigenschaften von sPP.

Die Katalysatorkonzentration (6,7 und 13,3 µmol/L) beeinflusste Tm, Tc und der Kristallinität geringfügig. Die Schmelztemperatur verringerte sich um ca. 10 °C auf 127 °C, die Kristallisationstemperatur um 5 °C auf 90 °C und die Kristallinität um 5% auf 15%. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.87b und 3.87c zusammengefasst.

3.3.2.5. Darstellung von sPP/HNT Composites

Es konnten erfolgreich sPP/HNT Composites hergestellt werden. Das erhaltene Reaktionsprodukt war nach der Reaktion ebenfalls wie das sPP im Toluol gelöst.

Tabelle 3.24. Parameter für die Synthese von sPP/HNT Composites

Katalysatorkonzentration	6,7 & 13,3 µmol/L
Al/HNT-Verhältnis	1,1 - 4,4 mol _{Al} /mol _{HNT}
Reaktionszeit	30 - 120 min

Die Aktivität des Katalysators bei der Polymerisation von Propylen in Anwesenheit von HNTs war abhängig vom Al/HNT-Verhältnis. Der Katalysator zeigte keine Aktivität bei einem Al/HNT-Verhältnis von 1,1. Dies ist vergleichbar mit den Beobachtungen

3. Resultate

bei der Herstellung von den iPP/HNT Composites. Ein Al/HNT-Verhältnis von 2,2 und 4,4 führte zu einer Polymerisation von Propylen.

Die Aktivität des Katalysators war außerdem von der Katalysatorkonzentration abhängig. Die Aktivität stieg bei Verdoppelung der Katalysatorkonzentration (6,7 auf 13,3 $\mu\text{mol/L}$) von 900 $\text{g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ auf 2900 $\text{g/h}\cdot\text{bar}\cdot\text{mmol}$ ($\text{Al/HNT} = 2,2$). Die Ausbeute stieg dabei von 1,7 g auf 11,2 g. Eine Erhöhung des Al/HNT-Verhältnisses führte nicht zu einer Aktivitätssteigerung.

Alle Reaktionsprodukte waren visuell homogen. Die geringe Aktivität des Katalysators führt zu einem langsamen Wachstum der Polymerkette um die HNTs.

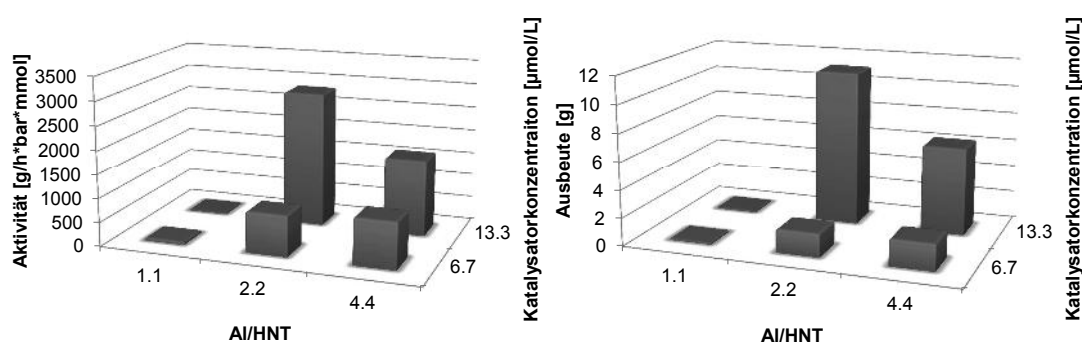


Abbildung 3.88. Aktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) als Funktion der Katalysatorkonzentration und des Al/HNT-Verhältnisses ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Die Aktivität des Katalysators war unter den Reaktionsparametern von 13,3 $\mu\text{mol/L}$ Katalysator und $\text{Al/HNT} = 2,2$ nach zwei Stunden nahezu konstant. Es konnten bis zu 34 g sPP/HNT Composite erhalten werden (siehe Abbildung 3.89). Der Füllstoffanteil der sPP/HNT-Composites lag zwischen 0%, 3%, 6%, 9% und 15%.

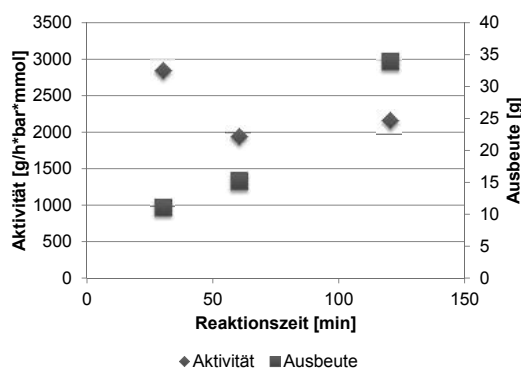


Abbildung 3.89. Aktivität und Ausbeute als Funktion der Reaktionszeit ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Al/HNT} = 2,2$, $c_{\text{Kat}} = 6,7\text{ }\mu\text{mol/L}$)

3. Resultate

Die Schmelztemperatur der sPP/HNT Composites nahm mit steigendem HNT-Gehalt von 130 °C (0%) auf 140 °C (39%) zu. Derselbe Trend war bei der Kristallisationstemperatur zu beobachten, die von 93 °C auf über 100 °C stieg. Die Kristallinität lag zwischen 15% und 20% unabhängig vom Füllstoffgehalt. Der Tg lag im Bereich von -0,4 °C und -2 °C unabhängig vom Füllstoffgehalt. Die Abhängigkeit von T_m, T_c und Kristallinität vom Füllstoffgehalt ist in Abbildung 3.90 dargestellt. Aufgrund der geringen Kristallinität konnte keine Kristallisationshalbwertszeit bestimmt werden.

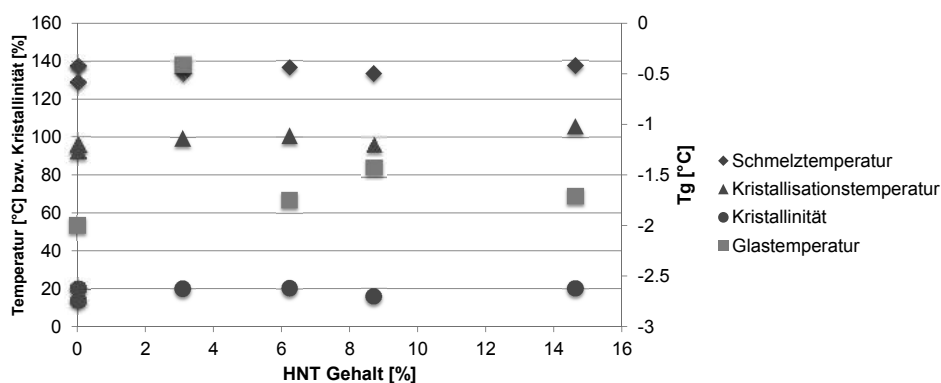


Abbildung 3.90. T_m, T_c und Kristallinität von sPP/HNT Composites

3.4. Scale-Up Versuche

Die Scale-up Experimente wurden in einem 10 L Edelstahlreaktor mit einem engwandigen Doppelankerrührer durchgeführt. Der Reaktormantel konnte mit einem Thermostaten und einer Kühlvorrichtung (Medium Malotherm) gekühlt oder erwärmt werden. Das Volumen vom Lösungsmittel Toluol lag zwischen 3 - 5 L. Die Rührgeschwindigkeit betrug 280 U/min. Die Reaktortemperatur und der Ethylen- bzw. Propylenvolumenstrom wurde *online* verfolgt und aufgezeichnet. Die Reaktion wurde je nach Füllstoffgehalt nach 60 min oder 120 min durch Schließen der Monomerzufuhr und Zugabe von Ethanol abgebrochen (siehe Kapitel 6.2.4). Es wurden zwischen 500 g und 800 g Produkt mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten erhalten.

3.4.1. Herstellung von PE-co-octen im 10 L Reaktor

Die Maßstabsvergrößerung von den Synthesen von PE-co-octen mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden im 10 L Reaktor war erfolgreich. Die Polymerisation von LLD-PE wurden mit 1-Octen als Comonomer, Katalysator 3 und MAO als Cokatalysator in 3 L Toluol durchgeführt. Es wurden 430 - 540 g Produkt mit Verzweigungsgraden von 4 - 6 mol% erhalten. Die Reaktionen wurden mit 2 µmol/L bzw. 3 µmol/L¹ Katalysator und 12,2 mmol/L MAO bei 60 °C während 70 min durchgeführt. Die Aktivitäten des Katalysators, Ausbeuten der Experimente, theoretischen und tatsächlichen Octenanteilen und Molgewichte der Produkte sind in Tabelle 3.25 aufgelistet.

Tabelle 3.25. PE-co-octen Synthesen im 10 L Reaktor

Nr.	c _{Octen}	Aktivität	Ausbeute	berechn. Octenanteil	Ist- Octenanteil	Mn	Mw
	[mmol/L]	[g/h·bar·mmol]	[g]	[mol%]	[mol%]	[g/mol]	[g/mol]
UPE 1 ¹	342	26 000	543	5	3,2	63 000	194 000
UPE 2	257	31 000	429	4	2,4	74 000	277 000
UPE 3 ¹	171	25 000	450	3	1,8	64 000	237 000

¹3 µmol/L (= 2 µmol/L + 1 µmol/L) Katalysatorkonzentration

Die Aktivität des Katalysators ist mehr oder weniger unabhängig von der Octenkonzentration. Das steht im Gegensatz zu den Beobachtungen der Experimente im 1 L Reaktor, die einen positiven Comonomereffekt zeigten. Eine Erklärung könnte sein, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im 10 L Reaktor die Diffusion des Ethylens ins Toluol ist. Die Oberfläche des Toluols beim Rühren war im 10 L Reaktor geringer, als beim 1 L Reaktor. Es konnte nicht soviel Ethylen in das Lösungsmittel diffundieren wie umgesetzt wurde. Dies führte zu einer vergleichsweise geringen Aktivität und Ausbeute.

Die Molmassen des hergestellten PE-co-octens sind alle im gleichen Bereich. Es wurde basierend auf den Ergebnissen aus dem 1 L Reaktor erwartet, dass die Molmasse mit zunehmender Comonomerkonzentration von $M_n = 75\,000\text{ g/mol}$ ($M_w = 317\,000\text{ g/mol}$) auf $M_n = 42\,000\text{ g/mol}$ ($M_w = 113\,000\text{ g/mol}$) abnimmt. Das Molgewicht des im 10 L Reaktor hergestellten Produktes lag im Durchschnitt bei $M_n = 70\,000\text{ g/mol}$ ($M_w = 230\,000\text{ g/mol}$) und lag damit im oberen erwarteten Bereich.

Eine Erhöhung der Comonomerkonzentration führte zu einer Steigerung des Verzweigungsgrades. Der erhaltene Verzweigungsgrad vom PE-co-octen (1,8 - 3,2%) entsprach nicht den berechneten bzw. den aus den Vorversuchen erwarteten Werten (3 - 5%). Die Ethylenkonzentration im Toluol war vermutlich bei den Experimenten im 10 L Reaktor höher als im 1 L Reaktor.

Die thermischen Eigenschaften (T_m , T_c und Kristallinität) des erhaltenen PE-co-octens entsprachen den erwarteten Werten. Die Schmelztemperatur lag zwischen 118,3 °C (171 mmol/L Octen) und 111,9 °C (342 mmol/L Octen). Die Kristallisationstemperatur sank von 102,5 °C (171 mmol/L Octen) auf 95,2 °C (342 mmol/L Octen). Die Kristallinität verringerte sich von 42% auf 36%. Die erhaltenen Schmelzpunkte, Kristallisationstemperaturen und die Kristallinitäten der Produkte aus dem 10 L Reaktor und in Klammern jeweils die erwarteten Werte der Produkte aus den 1 L Reaktor Experimenten sind in Tabelle 3.26 zusammengefasst.

Tabelle 3.26. T_m, T_c und Kristallinität von PE-co-octen der Scale-up Experimente (in Klammern jeweils die Ergebnisse aus dem 1 L Reaktor bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen)

Nr.	c _{Octen} [mmol/L]	T _m [°C]	T _c [°C]	Kristallinität [%]
UPE 1	342	111,9 (112,1)	95,2 (97,9)	36 (37)
UPE 3	257	114,8 (113,9)	98,9 (100,9)	37 (41)
UPE 3	171	118,3 (118,4)	102,5 (102,8)	42 (41)

3.4.2. Herstellung von LLD-PE/MgO Composites im 10 L Reaktor

Es konnten LLD-PE/MgO Composites mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten im 10 L Reaktor hergestellt werden. Die Copolymerisation von Ethylen und 1-Octen erfolgte analog zu den Bedingungen aus Kapitel 3.3.1.6. Die Reaktionen erfolgten mit 1-Hexen als Comonomer, Katalysator 3 (1,7 µmol/L) und MAO als Cokatalysator in 3 L Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C. Die Reaktionszeit war 60 min. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 3.27 angegeben. Die Menge MgO wurde variiert um Produkte mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten zu erhalten. Reaktion UPEM 1 wurde mit einem Al/MgO-Verhältnis von 0,037 mit 16,7 g/L MgO durchgeführt. Die Reaktion UPEM 2 erfolgte mit Al/MgO = 0,074 und einer MgO-Menge von 3,3 g/L. Die höhere Cokatalysatorkonzentration bei der geringen MgO-Menge wurde gewählt um ein höheres Al/Zr-Verhältnis und somit eine höhere Aktivität des Katalysators zu erreichen. Die Experimente in Kapitel 3.3.1.4 zeigten, dass ein zu geringes Al/Zr-Verhältnis zu niedrigen Aktivitäten und Ausbeuten führte, unabhängig vom Füllstoffgehalt.

Die Reaktion mit einer höheren Menge an MgO (und mehr MAO) führte zu einer höheren Produktivität des Katalysators und mehr Ausbeute. Die Ausbeute von UPEM 1 betrug 528 g und das Produkt enthielt einen Füllstoffgehalt von 9,5%. Die Ausbeute

bei UPEM 2 war 411 g und der MgO-Gehalt 2,4%. Die Anwesenheit von Magnesiumoxid steigerte wie erwartet die Aktivität des Katalysators. Es ist somit schwierig Composites mit geringen Füllstoffgehalten herzustellen.

Tabelle 3.27. PE-co-hexen MgO Composite Synthesen im 10 L Reaktor

Nr.	c_{MAO} [mmol/L]	c_{MgO} [g/L]	c_{Hexen} [mmol/L]	Produktivität [g/h·mmol]	Ausbeute [g]	MgO [%]
UPEM 1	25,5	167	214	140 000	528	9,5
UPEM 2	10,2	33	171	131 000	411	2,4

Der Verzweigungsgrad der LLD-PE/MgO Composites lag jeweils bei ca. 2 mol%. Dies entspricht den erwarteten Werten des PE-co-hexens. Die Viskosität war aufgrund des geringen Verzweigungsgrades und der Anwesenheit von MgO so hoch, dass eine weitere Verarbeitung der Proben nicht möglich war.

Die Schmelz- und Kristallisationstemperatur und die Kristallinität der PE-co-hexen MgO Composites nahmen mit steigendem Füllstoffgehalt ab (siehe Tabelle 3.28). Die Füllstoffgehalte hatten einen größeren Effekt auf diese Werte als der Verzweigungsgrad des LLD-PEs. Das Eigenschaftsprofil von UPEM 1 entsprach aufgrund von T_m und T_c am ehesten dem von UPE 1, also einem Verzweigungsgrad von 3,2 mol%. Die Eigenschaften von UPEM 2 entsprachen dem Produkt UPE 3 mit einem Comonomeranteil von 1,8%.

Tabelle 3.28. T_m , T_c und Kristallinität von LLD-PE/MgO-Composites hergestellt im 10 L Reaktor

Nr.	MgO-Gehalt [%]	T_m [°C]	T_c [°C]	Kristallinität [%]
UPEM 1	10	109,4	89,9	29
UPEM 2	2,4	117,0	101,5	27

3.4.3. Herstellung von iPP im 10 L Reaktor

Isotaktisches Polypropylen konnte erfolgreich mit Katalysator 1 und MAO als Cokatalysator im 10 L Stahlreaktor synthetisiert werden. Die Ausbeute betrug zwischen 690 g und 1 300 g. Die MAO-Konzentration und die Reaktionszeit wurden bei konstanter Katalysatorkonzentration (1,3 $\mu\text{mol/L}$) variiert. Ziel des Experiments war eine Erhöhung der Ausbeute. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 3.29 angegeben.

Tabelle 3.29. iPP Synthesen im 10 L Reaktor

Nr.	c_{MAO} [mmol/L]	Zeit [min]	Starttemperatur [°C]	Produktivität [g/h·mmol]	Ausbeute [g]
UPP 1	4,6	120	30	90 000	685
UPP 2	7,7	180	20	76 000	1100
UPP 3	9,2	210	20	80 000	1340

Es konnte unter diesen Reaktionsbedingungen bis zu 1,3 kg isotaktisches Polypropylen in dem 10 L Reaktor hergestellt werden. Eine längere Reaktionszeit führte zu einer höheren Ausbeute bei nahezu konstanter Produktivität. Eine Ausbeuteerhöhung wurde durch die lange Reaktionszeit und nicht durch die Erhöhung der MAO-Konzentration bewirkt. Die Aktivität des Katalysators war bei den Reaktionen mit 7,7 mmol/L und 9,2 mmol/L MAO über den gesamten Reaktionszeitraum gleich. Dies lässt sich anhand des Propylenzustroms während der Reaktion zeigen, der den gleichen Kurvenverlauf für beide MAO-Konzentrationen zeigt.

Die Polymerisation von Propylen ist exotherm, was sich durch eine Temperaturerhöhung im Reaktor bemerkbar machte. Ein Temperaturanstieg von 5 - 8 °C in den ersten Minuten nach der Katalysatorzugabe fand bei allen Experimenten statt. Es wurde in dieser Zeit kein Monomer zudosiert, da die Temperaturerhöhung einen Druckanstieg bewirkte. Die Propylenzufuhr in den Reaktor erfolgte nach Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Propylenverbrauch und Temperatur. Der Verlauf der Propylenzustromskurve ist nahezu identisch bei jeder Reaktion. Die Temperatur- und Monomerzufuhrverläufe

der Reaktionen sind in Abbildung 3.91 dargestellt.

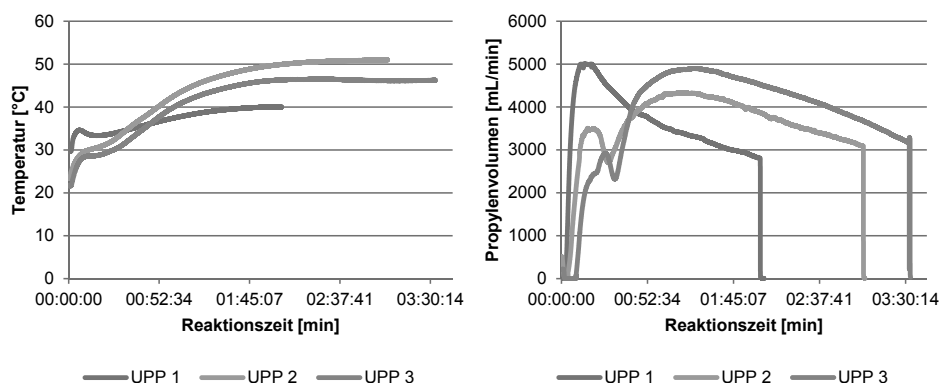


Abbildung 3.91. Temperaturverläufe (*links*) und Propylenzustrom (*rechts*)

Eine weitere Temperaturerhöhung im Reaktor wurde durch Reibung verursacht. Die Polymerisation von Propylen fand nicht gleichmäßig im Toluol statt, sondern hauptsächlich an der Oberfläche des Rührers und an der Reaktorwand. Das Polymer sammelte sich dort und führte somit zu einer Reibung zwischen Rührer und Reaktormantel.

Die Erhöhung des PDIs der Produkte lässt sich auf eine längere Reaktionszeit zurückführen und nicht auf die Erhöhung der MAO-Konzentration. Die Ergebnisse aus dem 1 L Reaktor zeigten, dass die Erhöhung der MAO-Konzentration zu einer Verringerung der Molmasse und des PDIs führte. Die Molmassenverteilung der Produkte aus dem 10 L Reaktor stieg allerdings von 3,3 (UPP 1, 120 min) auf 15 (UPP 3, 210 min).

Tabelle 3.30. Molmassen und thermischen Daten von iPP aus dem 10 L Reaktor

Nr.	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI	T _m [°C]	T _c [°C]	Kristallinität [%]
UPP 1	97 600	321 000	3,3	158	113	44
UPP 2	18 300	146 000	8,0	156	107	47
UPP 3	20 800	316 000	15	162	105	45

Die Auswertung der DSC-Daten zeigte keinen Zusammenhang zwischen der Molmasse des iPP und der Schmelztemperatur bzw. Kristallinität. Die Kristallisationstemperatur verringerte sich geringfügig von 113 °C (UPP1) auf 105 °C (UPP 3).

Das erhaltene Produkt UPP 1 ähnelte bezüglich der Molmasse und Molmassenverteilung dem kommerziellen Produkt Moplen. Aus diesem Grunde diente es als Vergleichssubstanz bei der Charakterisierung der HNT/iPP Composites. UPP 2 wurde als Polymermatrix für die Extrusionsversuche verwendet (siehe Kapitel 3.4.4).

3.4.4. Herstellung von iPP/HNT Composites im 10 L Reaktor

Es wurden iPP/HNT Composites sowohl mittels der *in situ* Polymerisation als auch mit Hilfe des *melt compoundings* hergestellt.

Darstellung von iPP/HNT Composites mittels *in situ* Polymerisation

Es konnten erfolgreich homogene iPP/HNT Composites mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten im 10 L Reaktor hergestellt werden. Die Experimente wurden mit Katalysator 1 und MAO als Cokatalysator in 5 L Toluol durchgeführt. Das Al/HNT-Verhältnis betrug jeweils 2,2. Die HNTs wurde 18 Stunden vor Reaktionsbeginn mit der MAO-Lösung in einem Kolben imprägniert. Der Katalysator wurde 30 min vor Reaktionsbeginn in die HNT-MAO Suspension zur Voraktivierung hinzugegeben. Die Suspension färbte sich rot. Die Zugabe von MAO zu den HNTs bewirkte eine Reduktion von Eisen, welches zu 600 ppm in den HNTs enthalten ist. Das reduzierte Eisen sammelte sich als magnetisches Pulver am Rührfisch. Das Toluol im Reaktor wurde mit Propylen gesättigt. Der Rührer des Reaktors wurde für die Zugabe der HNT-MAO-Katalysator Suspension gestoppt, der Druck im Reaktor abgelassen und die Suspension hinzugegeben. Der Rührer wurde nach Beendigung der Zugabe wieder eingeschaltet und die Monomerzufuhr geöffnet. Die Menge an HNTs und die Reaktionszeit wurden variiert um unterschiedliche Füllstoffgehalte zu erhalten. Die hohe Aktivität des Katalysators führte dazu, dass der Propylenpartialdruck, der für die Zugabe des geträgerten Katalysators abgelassen wurde, nicht auf 2 bar anstieg, sondern bei ca. 0,5 bar Partialdruck stagnierte. Die einzelnen Reaktionsparameter sind in Tabelle 3.31 angegeben.

Tabelle 3.31. Parameter der Synthesen von iPP/HNT Composites im 10 L Reaktor

Katalysatorkonzentration	0,42 - 1,68 $\mu\text{mol/L}$
HNT-Menge	1,4 - 12,6 g/L
Starttemperatur	20 & 30 $^{\circ}\text{C}$
Reaktionszeit	60 & 90 min

Die Ausbeute stieg mit zunehmender Katalysatorkonzentration von 350 g ($c_{\text{Kat}} = 0,42 \mu\text{mol/L}$) auf 520 - 550 g ($c_{\text{Kat}} = 0,84 - 1,68 \mu\text{mol/L}$). Das entspricht der maximalen Ausbeute, die aufgrund der Kapazität des Massflows mit 5 000 mL/min und einer Reaktionszeit von 60 min möglich war. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration verringerte die Produktivität des Katalysators von 268 000 g/h·mmol (0,42 $\mu\text{mol/L}$) auf 106 000 g/h·mmol (1,68 $\mu\text{mol/L}$). Ohne Begrenzung der Monomierzufuhr würde sich wahrscheinlich die Produktivität und Ausbeute erhöhen (siehe Abbildung 3.92).

Hohe Katalysatorkonzentrationen (1,68 $\mu\text{mol/L}$) bei der Herstellung führten zu einem inhomogenen Composite. Die Aktivität des Katalysators war sehr hoch, sodass die Temperaturerhöhung ein Schmelzen des Polymers an der Oberfläche der HNTs bewirkte und eine Koagulation stattgefunden hat. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei den Reaktionen im 1 L Reaktor beobachtet (siehe Kapitel 3.3.1.2 und 3.3.2.2). Weitere Experimente wurden mit 1,22 $\mu\text{mol/L}$ Katalysator durchgeführt.

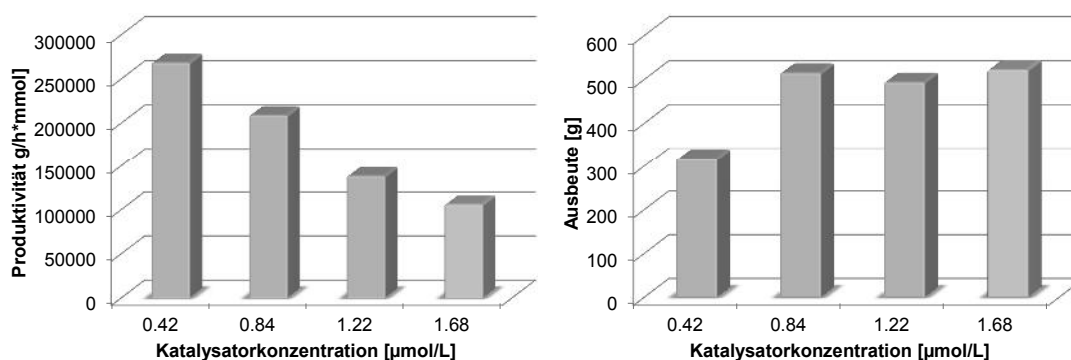


Abbildung 3.92. Produktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von iPP/HNT Composites im 10 L Reaktor als Funktion der Katalysatorkonzentration ($V_{\text{MAO}} = 180 \text{ mL}$, $m_{\text{HNT}} = 37 \text{ g}$, $V_{\text{Toluol}} = 5 \text{ L}$, $T_{\text{Start}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$)

Die Temperatur im Reaktor erhöhte sich kontinuierlich im Verlauf der Reaktion. Eine isotherme Reaktionsführung konnte nicht erreicht werden. Die Erhöhung der Katalysatorkonzentration führte zu höheren Temperaturen im Reaktor. Der geringste Temperaturabweichung von 10 °C wurde mit 0,42 µmol/L Katalysator und die höchste von 20 °C mit 1,22 µmol/L beobachtet. Der Temperaturverläufe während der einzelnen Reaktionen mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration sind in Abbildung 3.93 dargestellt.

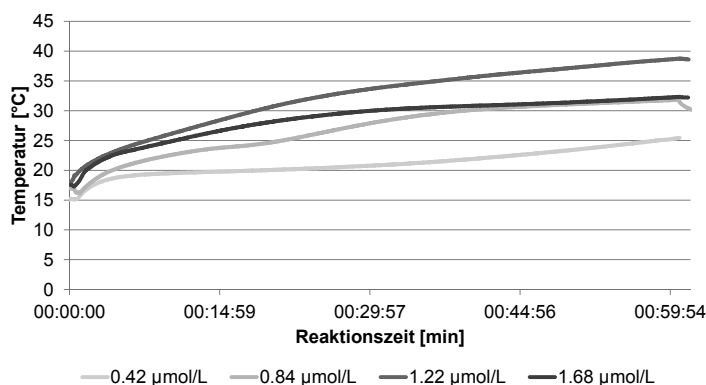


Abbildung 3.93. Temperaturprofile bei der Herstellung von iPP/HNT Composites im 10 L Reaktor

Die Produktqualität der Composites hinsichtlich der NP-Verteilung verbesserte sich mit steigender HNT-Menge. Geringe Mengen an HNTs (1,4 g/L & 3 g/L) führten zu inhomogenen Produkten. Eine Erhöhung der HNT-Menge (4,6 g/L) führte zu einer teilweisen Verbesserung der Homogenität. Ein pulvriges und homogenes Produkt konnte erst mit einer HNT-Menge von 7,4 g/L bzw. 12,6 g/L erreicht werden (siehe Abbildung 3.94). Dies deutet darauf hin, dass die mit MAO und Katalysator vorimprägnierten HNTs nicht gleichmäßig im Reaktor verteilt waren und die Reaktion somit punktuell im Reaktor stattgefunden hat. Eine höhere HNT-MAO-Menge führte zu dessen gleichmäßigen Verteilung im Toluol. Die weiteren Versuche wurden deshalb mit 7,4 g/L bzw. 12,6 g/L HNTs durchgeführt.

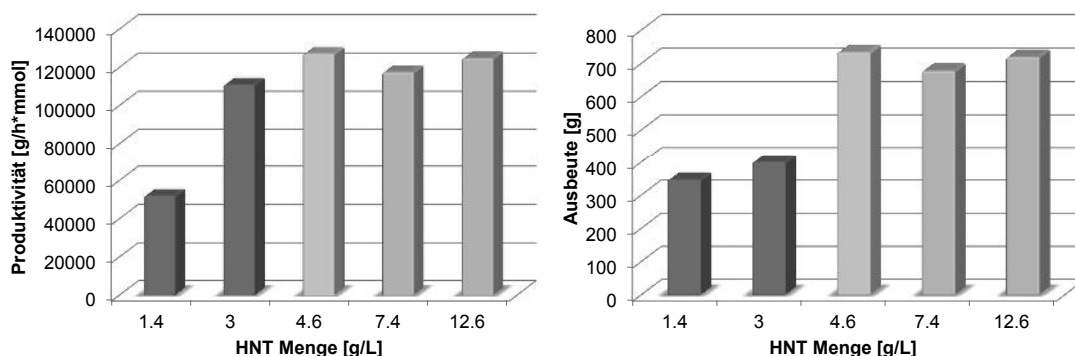


Abbildung 3.94. Produktivität (*links*) und Ausbeute (*rechts*) bei der Herstellung von iPP/HNT Composites im 10 L Reaktor als Funktion der HNT-Menge ($\text{Al/HNT} = 2,2$, $c_{\text{Kat}} = 1,22$, $V_{\text{Toluol}} = 5 \text{ L}$, $T_{\text{Start}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$)

Der Katalysator war in Anwesenheit geringer HNT-Mengen kürzer aktiv als mit höheren HNT-Mengen. Die Propylenzufuhr nahm bei 1,4 g/L und 3 g/L HNTs nach 55 min Reaktionszeit auf 0 mL/min ab und es fand keine weitere Reaktion mehr statt. Dies erklärt die geringe Ausbeute. Die Aktivität des Katalysators war bei einer höheren HNT-Menge (4,6 - 12,6 g/L) auch noch nach 90 min Reaktionszeit genauso wie zum Anfang der Reaktion (5 000 mL/min).

Die optimalen Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Produktqualität und Ausbeute wurden mit einer HNT-Menge von 1,4 g/L und 3 g/L mit einem Al/HNT-Verhältnis von 2,2 und eine Katalysatorkonzentration von 1,22 $\mu\text{mol/L}$ in 5 L Toluol erhalten.

Es konnten erfolgreich iPP/HNT Composites mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten unter den ermittelten optimierten Reaktionsbedingungen hergestellt werden. Der berechnete Füllstoffgehalt lag zwischen 3,9% und 12,1% mit Ausbeuten von 455 g bis zu 889 g. Alle Produkte lagen in Pulverform vor ohne visuell erkennbare Agglomerate. Die Composites wurden zur anschließenden Verarbeitung nach der Reaktion extrudiert und granuliert. Der berechnete HNT-Gehalt stimmte jeweils gut mit dem Ist-HNT-Gehalt, ermittelt in den TGA-Messungen, überein.

Die HNT-Einwaage (37 & 63 g) und die Reaktionszeit (60 & 90 min) wurden variiert um unterschiedliche Füllstoffgehalte zu erreichen. Die Katalysatorkonzentration (1,22 $\mu\text{mol/L}$) und das MAO/HNT-Verhältnis ($\text{Al/HNT} = 2,2$) wurden konstant gehalten (siehe Tabelle 3.32). Die Composites wurden bei einer Starttemperatur von 20 $^{\circ}\text{C}$

und 30 °C hergestellt um den Einfluss der Molmasse auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Reaktionen UHPP 4 & 5, UHPP 8 & 9 und UHPP 12 & 13 wurden wiederholt um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Tabelle 3.32. Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von iPP/HNT Composites im 10 L Reaktor

Nr.	Starttemperatur [°C]	HNT Einwaage [g]	V _{MAO} [mL]	Zeit [min]
UHPP 4	30	37	180	90
UHPP 5	30	37	180	90
UHPP 6	30	37	180	60
UHPP 7	20	37	180	90
UHPP 8	20	37	180	60
UHPP 9	20	37	180	60
UHPP 10	20	63	250	60
UHPP 11	20	63	250	60
UHPP 12	20	63	250	90
UHPP 13	20	63	250	90
UHPP 14	20	38	180	60

Eine gute Reproduzierbarkeit der Reaktionen ließ sich feststellen. Die Reaktionen UHPP 8 & 9 und UHPP 12 & 13 zeigten sehr gute Übereinstimmungen hinsichtlich des Reaktionsverlaufes und der Ausbeute. Die Ausbeutedifferenzen lassen sich auf die geringen Restmengen an Produkt im Reaktor zurückführen.

Die Erhöhung der Reaktionszeit um 150% führte zu einer Ausbeuteerhöhung um 135%. Die Ausbeute nach einer Reaktionszeit von 60 min betrug ca. 500 g und nach 90 min Reaktionszeit ca. 700 g. Ein Grund für die nicht proportionale Erhöhung der Ausbeute könnte eine geringfügig abnehmende Aktivität des Katalysators sein.

Die Produktivität des Katalysators bei der Herstellung der Composites lag im Vergleich zur Produktivität der Polymerisation von iPP um 160% höher. Dies lag zum einen

daran, dass eine wesentlich höhere MAO-Konzentration verwendet wurde. Zum anderen steigerten die Nanopartikel die Aktivität des Katalysators (siehe Kapitel 3.3.1.2).

Die Reaktionsstarttemperatur zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Die Ausbeute war bei den Synthesen bei einer Starttemperatur von 20 °C und 30 °C gleich, da die maximale Ausbeute schon bei 20 °C Reaktionstemperatur erreicht wurde (Reaktionen UHPP 5 und UHPP 7).

Die Produkte, die bei unterschiedlicher Starttemperatur hergestellt wurden, unterschieden sich wahrscheinlich hinsichtlich ihrer Molmasse. Die Polymerisationen von iPP im 1 L zeigten eine Abnahme der Molmasse mit steigender Reaktionstemperatur (siehe Kapitel 3.3.2.1). Diese Molmassenabnahme wird auch bei der iPP/HNT Composite Herstellung erwartet.

Tabelle 3.33. Produkteigenschaften von iPP/HNT Composites aus dem 10 L Reaktor

Nr.	Produktivität	Ausbeute	berechn. HNT-Gehalt	Ist-HNT-Gehalt
	[g/h·mmol]	[g]	[%]	[%]
UHPP 4	154 000	889	3,93	3,85
UHPP 5	117 000	678	5,02	4,45
UHPP 6	127 000	487	6,85	6,78
UHPP 7	116 000	669	5,13	5,65
UHPP 8	128 000	494	6,97	7,30
UHPP 9	136 000	524	6,50	6,37
UHPP 10	149 000	573	9,97	9,49
UHPP 11	118 000	455	12,1	10,5
UHPP 12	125 000	719	8,11	8,09
UHPP 13	121 000	699	8,23	8,45

Der Füllstoffgehalt in den iPP/HNT Composites besaß keinen Einfluss auf die Schmelztemperatur (160 °C) und die Kristallinität (50%) der erhaltenen Produkte. Die Kristallisationstemperatur erhöhte sich von 110 °C (0%) auf 120 °C (9,5%). Die HNTs wirkten

3. Resultate

wie in der Literatur[82] beschrieben als Nukleationskeime und beschleunigten die Kristallisation.

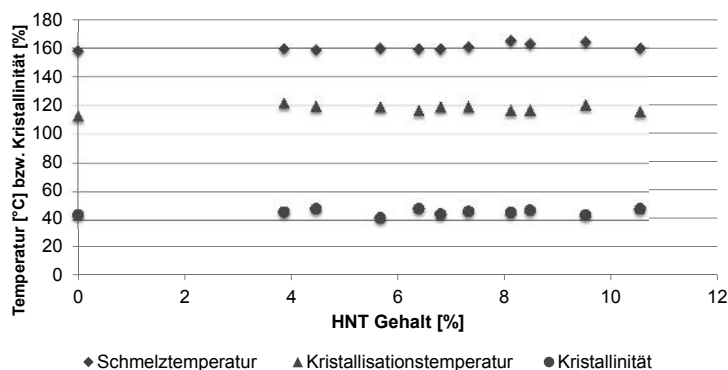


Abbildung 3.95. T_m , T_c und Kristallinität von iPP-HNT Composites

Die Anwesenheit von HNTs in der iPP Matrix führt zu einem beschleunigten Kristallisationswachstum, was sich durch die Verringerung der Kristallisationshalbwertszeit zeigte. Die HWZ von iPP betrug bei 130 °C ca. 9 min, bei höheren Temperaturen konnte innerhalb von 20 min keine Kristallisation beobachtet werden. Die HWZ lag in Anwesenheit der HNTs bei 130 °C bei den meisten Proben bei unter einer Minute. Eine Kristallisation konnte auch bei Temperaturen von 133 °C und 135 °C bei fast allen Proben beobachtet werden (siehe Abbildung 3.96).

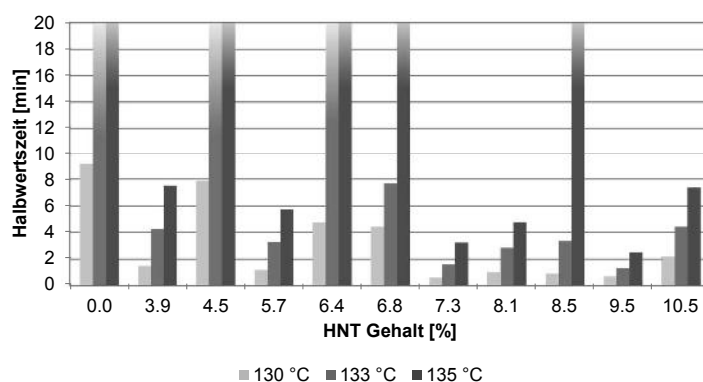


Abbildung 3.96. Halbwertszeiten von iPP-HNT Composites

Die Proben mit einem Füllstoffgehalt von 4,5%, 6,4% und 6,8% zeigten eine Kristallisationsgeschwindigkeit mit einer deutlich höheren HWZ. Dieses Verhalten lässt sich durch die Bildung von β -Kristalliten erklären. Die DSC-Messungen zeigten vor dem

Hauptschmelzbereich einen zweiten Schmelzvorgang. Dies deutet auf β -Wachstum hin. Das Tempern von iPP bei 130 °C führt zu Bildung von β -Kristalliten. Ein Nachweis mittels XRD war aufgrund der für die DSC-Messung zu geringen Probenmenge nicht möglich. Ein Einfluss des Füllstoffgehaltes auf das Kristallisationsverhalten konnte nicht beobachtet werden.

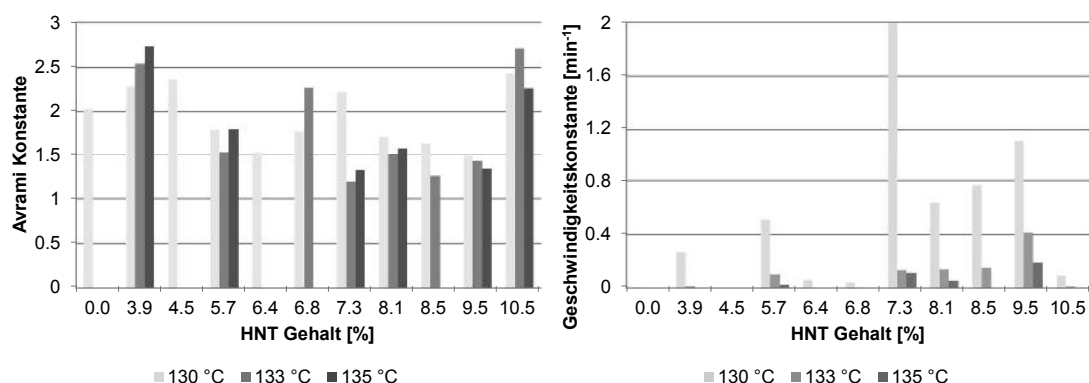


Abbildung 3.97. Avramikonstante (*links*) und Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante (*rechts*) von iPP/HNT Composites aus dem 10 L Reaktor

Darstellung von iPP/HNT Composites mittels Extrusion

Es konnten ebenso iPP/HNT Composites mittels *melt compounding* erhalten werden. Als Polymermatrix diente UPP 2, welches mit den HNTs coextrudiert wurde. Das Material wurde ein weiteres Mal extrudiert um eine gute Durchmischung zu erreichen. Die Temperatur der einzelnen Zonen betrug 210 °C. Die erhaltenen Composites sind in Tabelle 3.34 zusammengefasst.

Tabelle 3.34. Eigenschaftsprofil von iPP/HNT Composites durch Extrusion

Nr.	m_{iPP} [g]	m_{HNT} [g]	berechn. HNT- Gehalt [%]	Ist-HNT- Gehalt [%]
EH 1	92	8	8	6,2
EH 2	94	6	6	4,2
EH 3	96	4	4	2,7
EH 4	98	2	2	1,4

3. Resultate

Der tatsächliche HNT-Gehalt in den Composites war geringer als der berechnete HNT-Gehalt von 2%, 4%, 6% und 8%. Die Abweichung nahm mit steigendem HNT-Gehalt zu.

Die Schmelz- und Kristallisationstemperatur betrug unabhängig vom Füllstoffgehalt 153 - 154 °C bzw. 116 - 119 °C. Die Kristallinität lag ohne Füllstoff bei 47% und mit Füllstoff bei 42%.

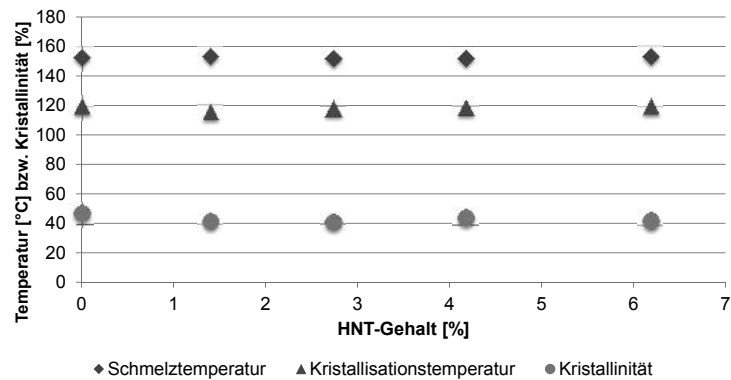


Abbildung 3.98. T_m, T_c und Kristallinität von extrudierten iPP/HNT Composites

3.5. Charakterisierung der Composites

Die erhaltenen Composites wurden zunächst auf die Verteilung der Nanoteilchen hin untersucht. Eine optische Analyse erfolgte mittels Lichtmikroskop mit Polarisationsfilter und SEM. Die Proben wurden entsprechend Kapitel 3.1 präpariert. Prüfkörper für mechanische Analysen wurden durch Spritzguss hergestellt und anschließend nach DIN EN 527-2 vermessen. Die Zugfestigkeit, das E-Modul und die Dehnung bei Bruch wurden bestimmt. Die Messung erfolgte für alle Composites, bis auf die HNT/iPP Composites, mit 5B Prüfkörpern. Diese kleinen Prüfkörper führten zu einer hohen Standardabweichung bei der E-Modul Messung. Rheologische Untersuchungen erfolgten in Schmelze mit einer Platte-Platte-Geometrie im linear viskoelastischen Bereich.

3.5.1. PE-Composites

3.5.1.1. Charakterisierung von LLD-PE

Die mechanischen Eigenschaften von LLD-PE wurden von den Produkten aus dem 10 L Reaktor untersucht. Die rheologischen Experimente wurden mit den Produkten aus dem 1 L Reaktor mit Hexen und Octen als Comonomer durchgeführt. Zusätzlich wurden die Produkte aus dem 10 L Reaktor mit Octen als Comonomer zum Vergleich vermessen.

Mechanische Analyse

Die Erhöhung des Verzweigungsgrades im Polyethylen steigerte die Zugfestigkeit und verringerte das E-Modul des PEs. Die Zugfestigkeit nahm geringfügig von 19 ± 1 MPa auf 22 ± 3 MPa mit Verzweigungsgraden von 1,8 mol% bis 3,2 mol% zu. Diese Werte liegen im Bereich der Standardabweichung. Das E-Modul verringerte sich von 220 MPa (1,8 mol%) auf 130 MPa (3,2 mol%). Die Dehnbarkeit bis zum Bruch lag bei den Produkten mit einem Verzweigungsgrad < 2 mol% unter 150%. Die Dehnbarkeit des LLD-PEs bei einem Verzweigungsgrad über 3 mol% nahm signifikant auf fast 500% zu (siehe Abbildung 3.99).

Ein hoher Kristallisationsgrad führt zu einer höheren Festigkeit und höherem E-Modul bei geringer Dehnung. Eine hohe Kristallinität wird bei geringer Verzweigung erhalten. Ein steigender Comonomeranteil im Polymer führt zu einer Verringerung der Kristallinität, sodass die Festigkeit und E-Modul mit steigendem Octeneinbau abnehmen

müssten. Dies war beim E-Modul der Fall. Die Zugfestigkeit nahm allerdings mit steigenden Octengehalt zu.

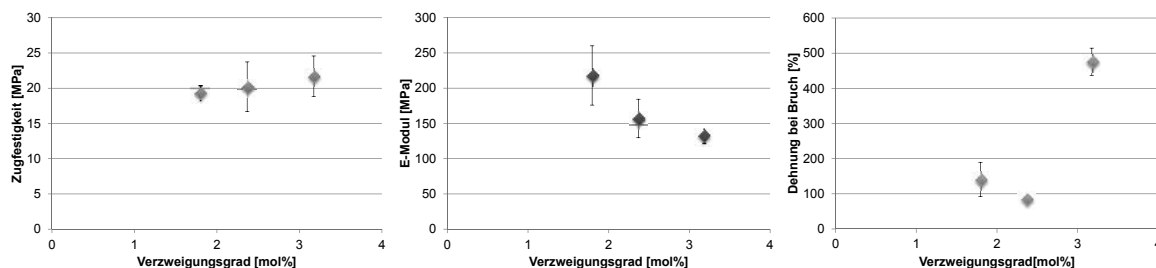


Abbildung 3.99. Zugfestigkeit (*links*), E-Modul (*mitte*) und Dehnung bei Bruch (*rechts*) von LLD-PE mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad

Die Zugfestigkeit von kommerziellen HD-PE liegt zwischen 25 - 28 MPa und das E-Modul zwischen 1000 - 1300 MPa. Die Verringerung der Kristallinität beim LD-PE führt zu geringeren Werten. Die Zugfestigkeit liegt bei 8-10 MPa und das E-Modul bei 200 - 300 MPa.[15][4] Das Eigenschaftsprofil von LLD-PE ist stark abhängig von dem Verzweigungsgrad, der Verteilung der Verzweigung in der Kette, der Kettenlänge und der Molmasse. Das Eigenschaftsprofil kann nach Anwendungsgebiet angepasst werden.

Rheologische Untersuchung

Der Speicher- und Verlustmodul ist zum einen abhängig von der Molmasse und der Molmassenverteilung (siehe Kapitel 3.1), zum anderen vom Verzweigungsgrad der Probe und der Kettenlänge der Verzweigung. Eine breite Molmassenverteilung und eine sinkende Molmasse führen zu einer kleineren Ruheviskosität. Die Verzweigung des Polymers kann die Viskosität erhöhen oder erniedrigen. Dies ist abhängig von der Kettenlänge der Verzweigung. Wenn die Kettenlängenmolmasse größer als die Verschlaufungsmolmasse M_e ist, führt dies zu einer erhöhten Nullviskosität aufgrund von zusätzlicher Verschlaufung der Polymerketten. Ist die Kettenlängenmolmasse dagegen geringer als M_e , kommt es aufgrund von geringer inneren Reibungen zu einer Erniedrigung der Nullviskosität. Die Molmasse von Hexen bzw. Octen beträgt 84,16 g/mol bzw. 122,22 g/mol und ist somit signifikant geringer als die Verschlaufungsmolmasse von PE mit $M_e = 2000$ g/mol.[83] Die Nullviskosität müsste sich somit mit zunehmenden Verzweigungsgrad verringern.

Die Herstellung von LLD-PE durch Copolymerisation von Ethylen und einem 1-Alken führte zu einem Produkt mit einer unterschiedlicher Molmasse, Molmassenverteilung und Verzweigungsgrad als das Produkt der Homopolymerisation. Die Ergebnisse der Messungen lassen sich deshalb nur bedingt miteinander vergleichen.

Rheologische Messungen wurden in der Schmelze bei 220 °C durchgeführt. Die niedrig verzweigten Proben (VG <1%) konnten bei der Temperatur von 220 °C nicht geschmolzen und somit nicht untersucht werden. Die Proben mit einem sehr hohen Verzweigungsgrad (VG > 6%) waren bei dieser Temperatur zu dünnflüssig und wurden ebenfalls nicht vermessen. Kommerziell erhältliches LLD-PE C4 (grau) mit einer Molmasse von $M_n = 58\,000$ g/mol ($M_w = 300\,000$ g/mol) wurde ebenfalls vermessen; die Daten dienen zum Vergleich.

Eine geringere Molmasse und ein höherer Verzweigungsgrad des LLD-PEs führten zu einer Reduktion der Viskosität. Die komplexe Viskosität $|\eta^*|$, der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' nahmen mit steigendem Hexenanteil (1,1% - 4,0%) ab (siehe Abbildung 3.100 und 3.101). Die Proben mit 1,1% bzw. 2,0% Verzweigungsgrad waren höher viskos als das kommerzielle Material (5 - 110 kPa) und die Proben mit 3,5% bzw. 4% waren deutlich geringer viskos (0,5 - 11 kPa).

Die Messtemperatur von 220 °C führte zu einer Degradation des Polyethylens. Tertiäre Kohlenstoffatome sind thermisch labiler als primäre oder sekundäre Kohlenstoffe, sodass mit steigendem Verzweigungsgrad die Zersetzung der Probe zu nahm. Messpunkte für geringe Frequenzen konnten deswegen nicht erhalten werden, da die Probe in dieser Zeit degradierte.

Ein Stabilitätstest der verzweigten Produkte bestätigte eine Degradation des Polyethylens. Die Speicher- und Verlustmoduli wurden in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Amplitude und Frequenz gemessen und müssten bei einer intakten Probe über die Zeit konstant sein. Das hergestellte LLD-PE zersetzte sich mit zunehmender Zeit und führte so zu einem Anstieg des Speichermoduls (siehe Abbildung 3.102).

Ein hoher Verzweigungsgrad führte zu einer schnelleren Degradation. Der *Crossoverpoint* in Abhängigkeit der Zeit könnte als Maß für den Zersetzungszeitpunkt dienen. Die Probe mit einem Verzweigungsgrad von 2,7% wies nach 42 min einen *Crossoverpoint* auf. Das Produkt mit einem Verzweigungsgrades von 5,5% degradierte schon nach 12 min.

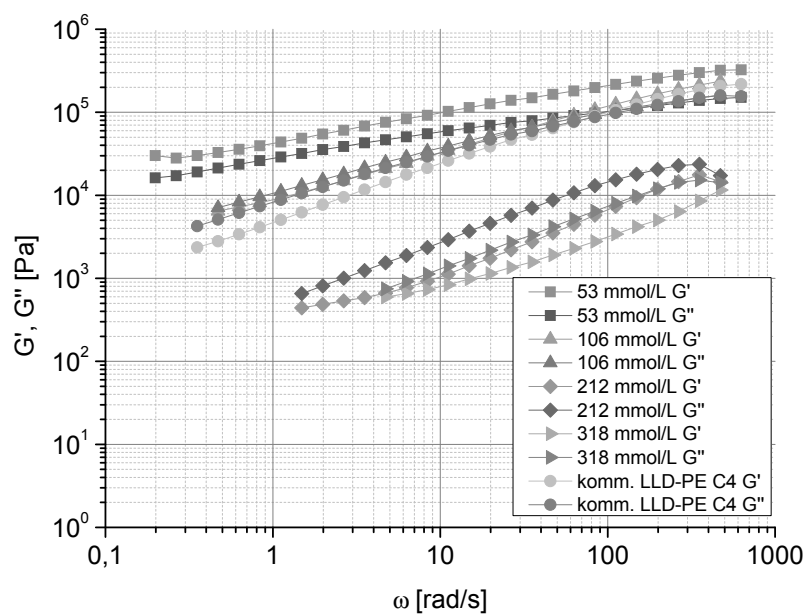


Abbildung 3.100. Speicher- und Verlustmoduli von LLD-PE C4 mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden aus dem 1 L Reaktor

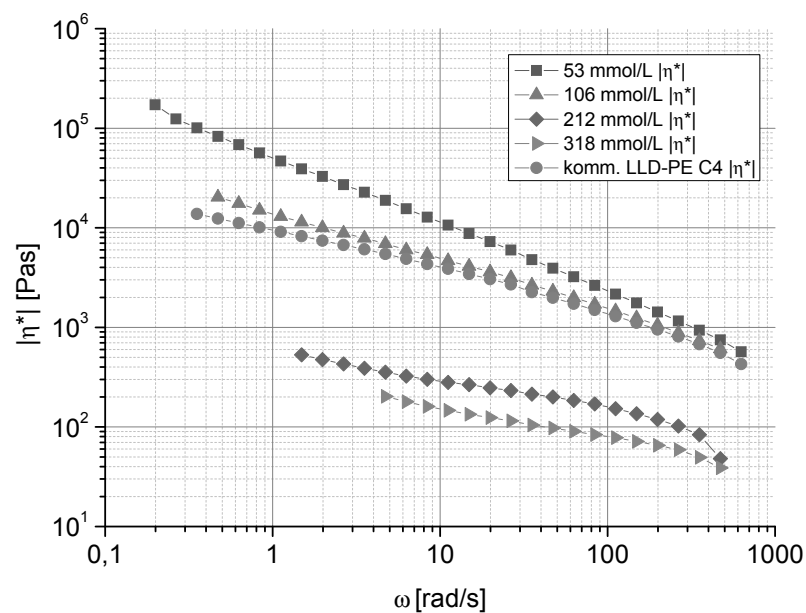


Abbildung 3.101. Komplexe Viskosität von LLD-PE C4 mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden aus dem 1 L Reaktor

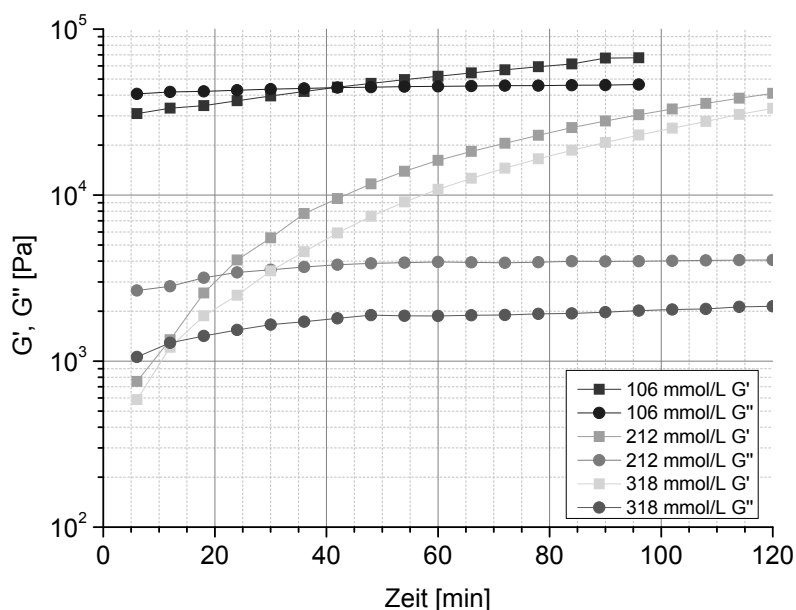


Abbildung 3.102. Zeitabhängige Speicher- und Verlustmoduli von LLDPE C4 aus dem 1 L Reaktor

Die komplexe Viskosität, der Speicher- und Verlustmodul des LLD-PEs nahmen ebenfalls mit steigendem Octenanteil (1,3% - 4,5%) ab (siehe Abbildung 3.103 und 3.104). Ein *Crossoverpoint* wurde bei den Produkten mit einem Verzweigungsgrad von 1,3% und 1,6% beobachtet. Der *Crossoverpoint* bei unterschiedlicher Frequenz von 4 bzw. 12 Hz und ähnlichem $G' = G''$ deutet auf eine abnehmende Molmasse mit vergleichbaren PDI hin. Dieses Ergebnis konnte durch GPC-Messungen bestätigt werden.

Die Produkte mit Octen als Comonomer zeigten im Vergleich zu den Produkten mit Hexen als Comonomer eine geringere Degradation der Probe, sodass die Materialien auch bei geringen Frequenzen vermessen werden konnte.

Die Verläufe der Speicher- und Verlustmoduli im Oszillationsexperiment von den Proben aus dem 10 L Reaktor zeigten keine Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich von den Produkten aus dem 1 L Reaktor. Die mittels GPC bestimmte Molmassen der Produkte waren nahezu identisch mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden (1,8% - 3,2%) (siehe Abbildungen 3.105 und 3.106). Die *Crossoverpoints* der Proben lagen bei ähnlichen G' und G'' -Werten (180 kPa) bei unterschiedlichen Frequenzen 29 Hz (1,8%), 4,5 Hz (2,5%) und 18 Hz (3,2%). Eine Erklärung für den

3. Resultate

erhaltenen Kurvenverlauf der Materialien konnte nicht gefunden werden.

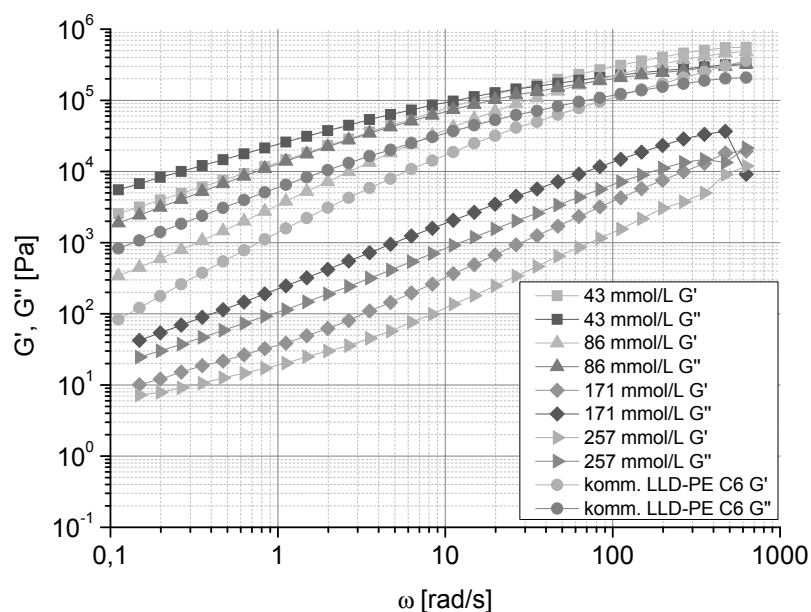


Abbildung 3.103. Speicher- und Verlustmoduli von LLD-PE C6 mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden aus dem 1 L Reaktor

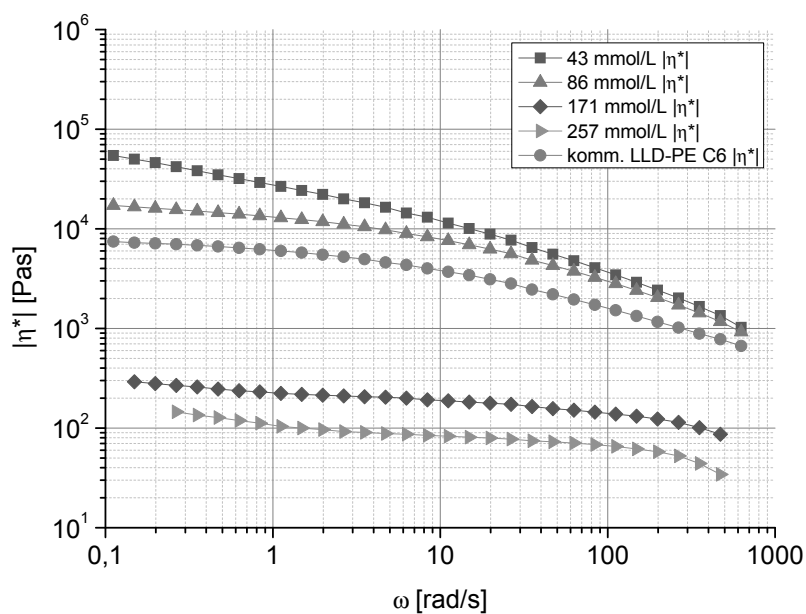


Abbildung 3.104. Komplexe Viskosität von LLD-PE C6 mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden aus dem 1 L Reaktor

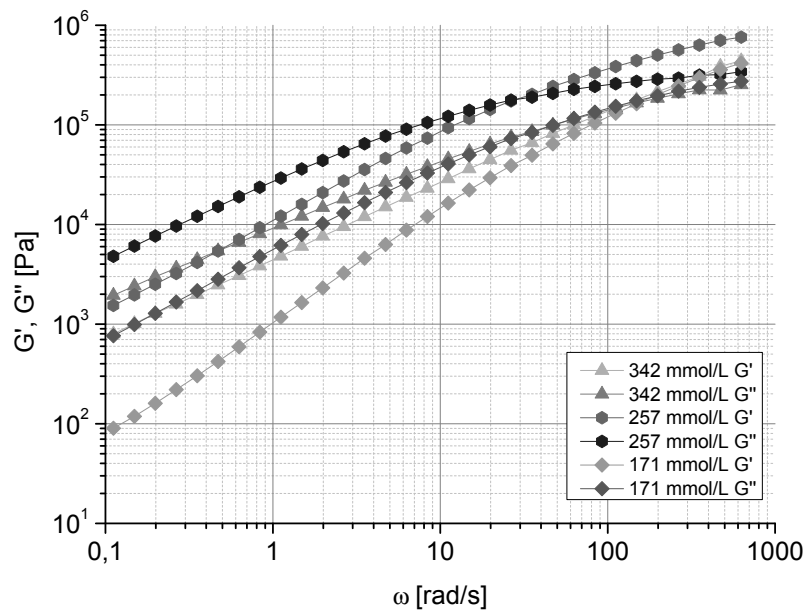


Abbildung 3.105. Speicher- und Verlustmoduli von LLD-PE C6 mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden aus dem 10 L Reaktor

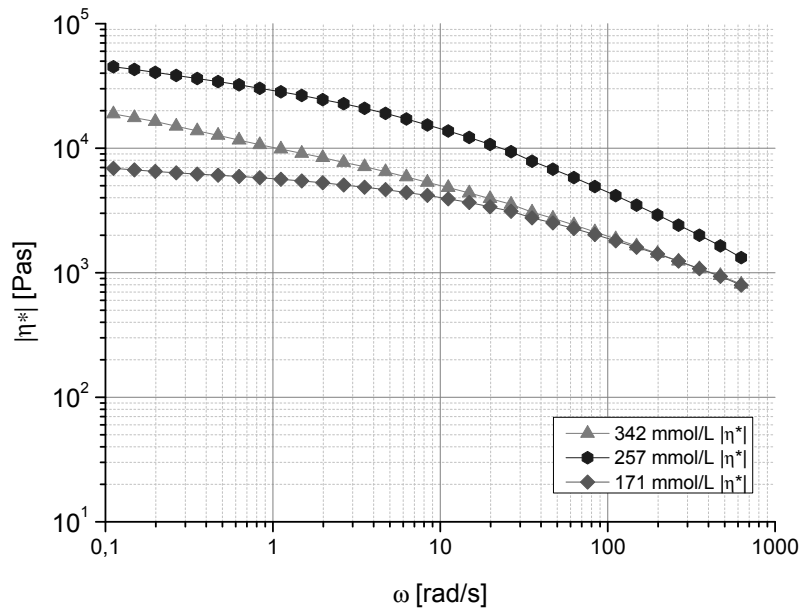


Abbildung 3.106. Komplexe Viskosität von LLD-PE C6 mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden aus dem 10 L Reaktor

3.5.1.2. Charakterisierung von LLD-PE/HNT Composites

Die Charakterisierung der LLD-PE/HNT Composites erfolgte mit den Materialien aus dem 1 L Reaktor. Die mechanischen Tests wurden an Produkten aus den Synthesen mit TMA als Cokatalysator durchgeführt. Die Charakterisierung der Morphologie erfolgte mit den Composites, die durch Polymerisation mit den Cokatalysatoren TMA und MAO hergestellt wurden.

Optische Analyse

Die Lichtmikroskopaufnahmen zeigen eine gute Verteilung der HNTs in den Proben, die mit TMA als Cokatalysator hergestellt wurden (Abbildung 3.107). Die schwarzen Punkte sind Einschlüsse von (Fremd)Partikeln, die nach der Polymerisation während der Probenpräparation eingedrungen sind.

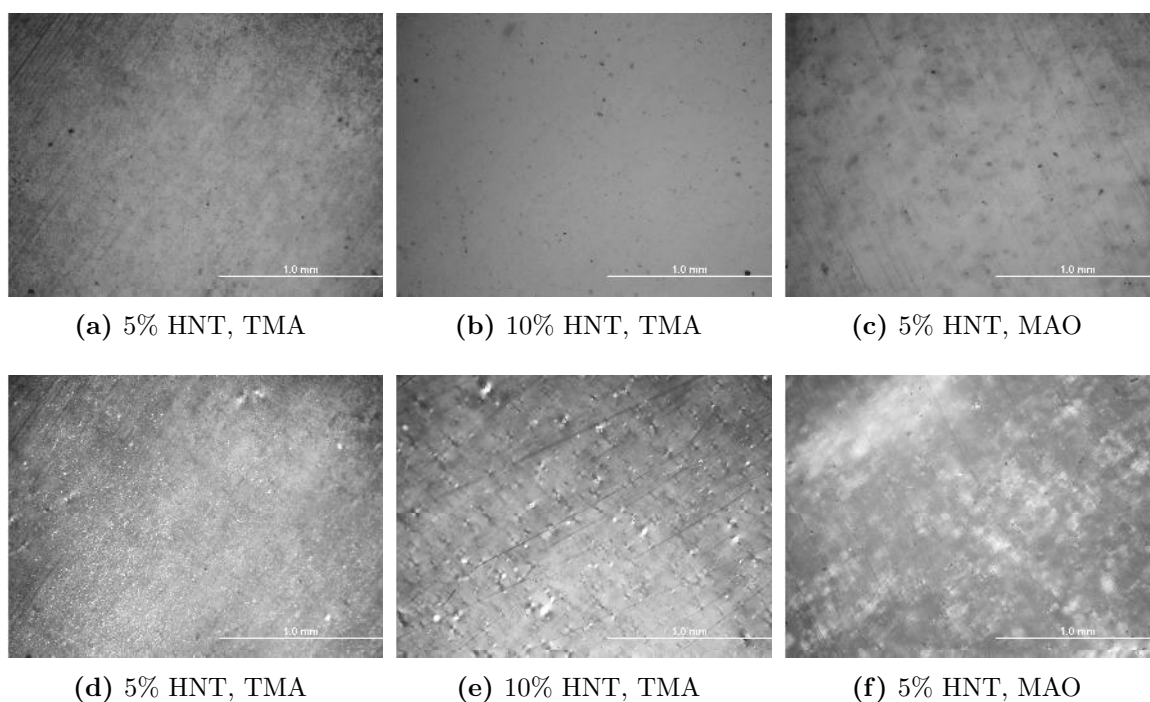


Abbildung 3.107. Lichtmikroskopaufnahmen von LLD-PE/HNT Composites mit TMA und MAO als Cokatalysatoren mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten, (a)-(c) ohne Polarisationsfilter, (d)-(f) mit Polarisationsfilter

Die Lichtbildaufnahme der Probe mit 5% HNTs, die mit MAO als Cokatalysator hergestellt wurde, zeigt große dunkle Bereiche in der Größenordnung von 60 μm , die auf Agglomerate der HNTs schließen lassen.

HNTs sind bekanntlich gute Nukleationskeime[84], sodass das Kristallwachstum vorzugsweise an deren Oberfläche startet. Die Verteilung der Nanoteilchen in der Polymermatrix kann demnach über die Verteilung der Kristallite im Polymer bestimmt werden. Die Aufnahmen mit Polarisationsfilter zeigen eine gleichmäßige Verteilung der Kristallite bei den Proben, die mit TMA als Cokatalysator hergestellt wurden. Dies lässt auf eine homogene Verteilung der HNTs im PE schließen. Die mit MAO hergestellte Probe zeigt dagegen eine ungleichmäßige Verteilung der Kristallite. Dies lässt große Agglomerate in der Matrix vermuten.

Die Kristallitgröße von den mit TMA hergestellten Proben ist mit ca. 3 - 5 μm geringer als die von den mit MAO hergestellten Proben mit ca. 50 - 60 μm . Die Größe der Kristallite hat einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Die Festigkeit und die Zähigkeit nehmen mit abnehmender Sphärolithgröße zu. Die Anwesenheit von homogen verteilten HNTs bewirkt eine Reduktion der Kristallitgröße und sollte somit zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Sinne einer Erhöhung der Zugfestigkeit und des E-Moduls führen.

Die SEM-Aufnahmen (Abbildung 3.108) zeigen sowohl bei den mit TMA als auch bei den mit MAO hergestellten Proben Agglomerate. Die Größe der Agglomerate in den TMA Proben liegen im Bereich von 3 μm im Durchmesser. Einzelne HNTs liegen ebenfalls in der Polymermatrix vor. Die mit MAO hergestellte Probe beinhaltet Agglomerate mit einem Durchmesser von ca. 15 μm . Einzelne HNTs konnten bei der Probe nicht beobachtet werden.

Die Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop und SEM zeigen, dass unter den Reaktionsbedingungen homogene Composites nur mit TMA als Cokatalysator hergestellt werden konnten.

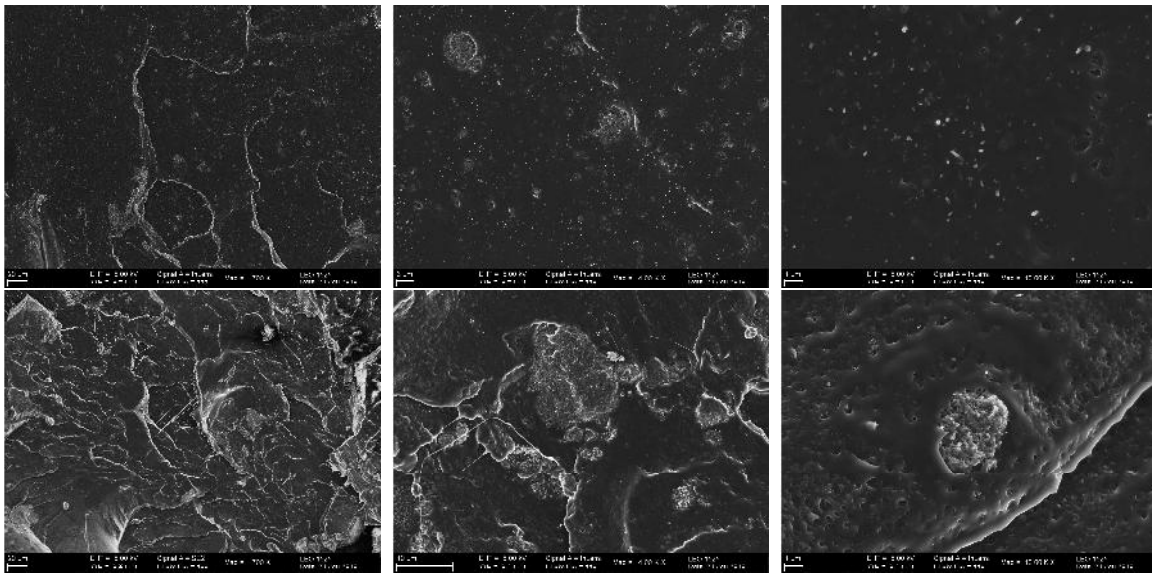


Abbildung 3.108. SEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen (700x *links*, 4000x *mitte* und 13000x *rechts*) von LLD-PE/HNT Composites (10% HNTs mit TMA (*oben*) und 5% HNTs mit MAO als Cokatalysator (*unten*))

Mechanische Analyse

LLD-PE/HNT Composites mit einem Füllstoffgehalt von 0%, 6% und 9% wurden bei den Zugdehnungsexperimenten vermessen. Die mechanischen Eigenschaften wie das E-Modul und die Zugfestigkeit der HNT-Composites wurden durch die Anwesenheit von HNTs beeinflusst. Die Zugfestigkeit nahm von 20 MPa ohne HNTs auf bis zu 27 MPa mit 6% HNT-Gehalt zu. Dies entspricht einer Steigerung von 33%. Das E-Modul sank von 155 MPa auf 105 MPa. Die Dehnbarkeit nahm wie erwartet durch die Anwesenheit der HNTs von 150% auf 50% ab.

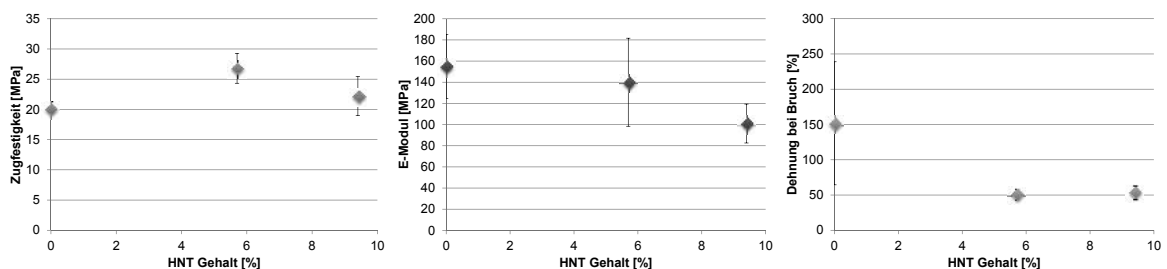


Abbildung 3.109. Zugfestigkeit (*links*), E-Modul (*mitte*) und Dehnung bei Bruch (*rechts*) von LLD-PE/HNT Composites

3.5.1.3. Charakterisierung von LLD-PE/MgO Composites

Die Charakterisierung der LLD-PE/MgO Composites erfolgte mit den Materialien aus dem 1 L Reaktor. Der Verzweigungsgrad der Proben aus dem 10 L Reaktor war zu gering und eine Verarbeitung der Proben war nicht möglich. Die mechanischen Tests erfolgten nur von den mit MAO hergestellten Composites, da die Ausbeute bei den mit TMA als Cokatalysator durchgeführten Reaktionen zu gering war und somit ein hoher Füllstoffgehalt von >30% erhalten wurde. Die Charakterisierung der Morphologie mittels SEM erfolgte mit den mit TMA und MAO hergestellten Composites.

Optische Analyse

Die lichtmikroskopische Aufnahmen der LLD-PE/MgO Composites mit einem MgO-Gehalt von 10%, die mit MAO als Cokatalysator hergestellt wurden, zeigen eine inhomogene Verteilung der Nanoteilchen. Viele Agglomerate im Größenbereich von 13 μm waren vorhanden. Vereinzelt waren größere Agglomerate von ca. 40 μm anwesend.

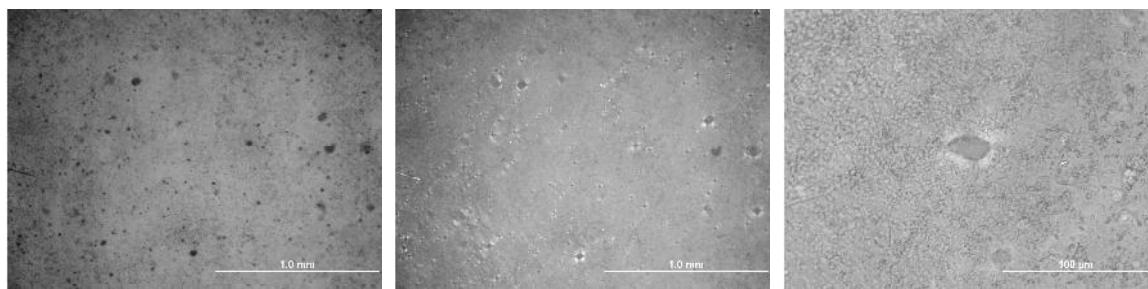


Abbildung 3.110. Lichtmikroskopaufnahmen von LLD-PE/MgO Composite (10%), ohne Polarisationsfilter (*links*) und mit Polarisationsfilter (*mitte und rechts*)

Das Wachstums der Kristallite an der Oberfläche der MgO-Partikel kann mit dem Polarisationsfilter beobachten werden. Die Sphärolithe bilden sich konzentrisch um den Nukleationskeim MgO mit einem Radius von ca. 20 μm aus. Ebenfalls sind Malteserkreuze zu erkennen, was auf eine zentralsymmetrische Anordnung der Faltungsblöcke bei der Kristallisation hindeutet.

Die Interpretation der SEM-Aufnahmen vom LLD-PE/MgO Composite (10%), die mit MAO hergestellt wurden, war schwierig. Die Oberfläche der Probe war sehr unregelmäßig und ließ keine Aussage über die Verteilung der MgO-Partikel zu. EDX-Messungen zeigen,

dass die runden Konturen zum einen MgO-Partikel und zum anderen PE-Sphärolithe sind. Eine Analyse der NP Verteilung wäre mit Hilfe von AFM-Messungen wahrscheinlich möglich. Die AFM-Sonde detektiert Bereiche unterschiedlicher Härte auf.

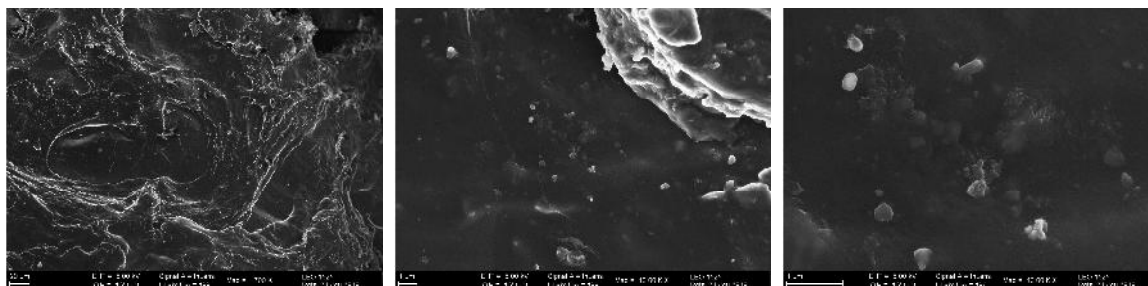


Abbildung 3.111. SEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen (700x *links*, 4000x *mitte* und 13000x *rechts*) eines mit MAO hergestellten LLD-PE/MgO Composites mit 10% MgO

Die SEM-Aufnahmen des mit TMA hergestellten LLD-PE/MgO Composites (10%) zeigen eine homogene Verteilung der Magnesiumoxidpartikel. Die Oberfläche der Probe war gleichmäßig und eben. Einzelne MgO-Partikel mit einem Durchmesser von ca. 100 nm waren in der Matrix zu erkennen. Größere MgO-Partikel von ca. 500 nm waren ebenfalls vereinzelt vorhanden. Die TEM-Aufnahmen vom MgO zeigten eine breite Größenverteilung der MgO-Teilchen (siehe Kapitel 3.2.2), sodass es sich bei diesen großen MgO-Partikel nicht um Agglomerate handelte, sondern um große Partikel.



Abbildung 3.112. SEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen (4000x *links*, 13000x *mitte* und 80000x *rechts*) eines mit TMA hergestellten LLD-PE/MgO Composite mit 10% MgO

Mechanische Analyse

Zugdehnungsexperimente wurden mit Materialien mit einem Füllstoffgehalt von 0%, 9% und 15% durchgeführt. Die Anwesenheit des Füllstoffes MgO hat keinen Einfluss auf die

Zugfestigkeit. Diese lag unabhängig vom Füllstoffgehalt bei ca. 20 MPa. Das E-Modul nahm um ca. 70% bis 260 MPa (15% MgO) zu. Die Bruchdehnung verringerte sich auf 20%.

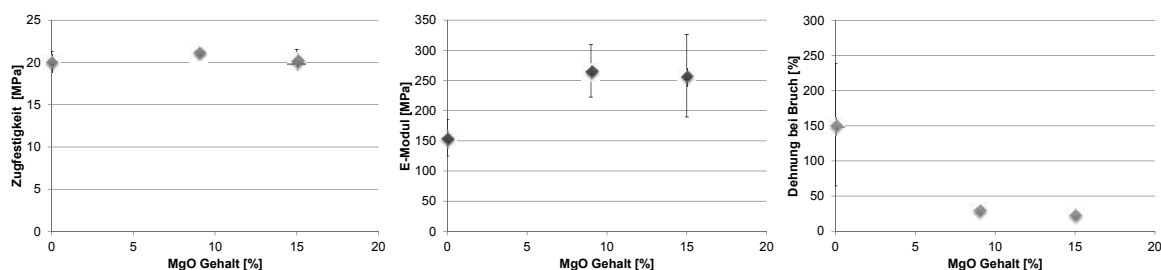


Abbildung 3.113. Zugfestigkeit (*links*), E-Modul (*mitte*) und Dehnung bei Bruch (*rechts*) von LLD-PE/MgO Composites

Fazit zu den LLD-PE/Composites

Polyethylen Composites mit MgO und HNT als Füllstoff konnten mit homogener Verteilung mit TMA als Cokatalysator hergestellt werden. Die SEM-Aufnahmen und die Lichtmikroskopaufnahmen der mit TMA hergestellten Composites zeigen eine gleichmäßige Verteilung der Nanoteilchen. Die mit MAO hergestellten Proben zeigen Agglomerate im Größenbereich von 60 μm .

Die Herstellung von Nanocomposites auf Polyethylenbasis eignet sich nicht zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Die mechanische und rheologischen Eigenschaften lassen sich besser durch die Molmasse, den Verzweigungsgrad und die Kettenlänge der Verzweigung von Polyethylen einstellen. Das hergestellte PE-co-Octen zeigte eine korrelierende Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad und der Zugfestigkeit bzw. dem E-Modul. Eine hohe Zugfestigkeit findet man bei geringen Verzweigungen. Eine hohe Dehnbarkeit liefert das langkettenverzweigte LD-PE. Die Anwesenheit von Nanoteilchen im Composite veränderten das in dieser Arbeit untersuchten Eigenschaftsprofil nur geringfügig.

3.5.2. PP-Composites

Die mechanischen und rheologischen Untersuchungen der iPP/HNT Composites erfolgte mit dem Produkt aus dem 10 L Reaktor. Die Charakterisierung der sPP/HNT und iPP/MgO Composites erfolgte mit den Produkten aus dem 1 L Reaktor.

3.5.2.1. Charakterisierung von iPP/HNT Composites

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Charakterisierung von isotaktischen Polypropylen-Halloysite-Composites. Die mechanische Analyse erfolgte mit Hilfe von Zugdehnungs-, Biege- und Kompressionsexperimenten, Schlagzähigkeitsmessungen von gekerbten und ungekerbten Proben und Messung der Bruchzähigkeit (*fracture toughness*). Weitere Materialeigenschaften, wie die Polarität mittels Kontaktwinkel und die Dichte, wurden bestimmt. Die rheologisch mechanischen Eigenschaften wurden im Oszillationsexperimente und mit Hilfe von DMA-Messungen untersucht. Die Morphologie der Proben, vor und nach den mechanischen Messungen, wurde mittels SEM und TEM analysiert. Zum Vergleich wurden die extrudierten iPP/HNT Composites aus UPP 2 und HNTs vermessen.

Charakterisierung von in situ iPP/HNT Composites

Die zur Charakterisierung verwendeten Materialien enthielten einen Füllstoffgehalt von 0% bis 10,5%.

Literaturdaten über Halloysite-PP-Composites sind nur mit Halloysitenanotubes mit einem *aspect-ratio* zwischen 10 und 40 vorhanden.[84][57] Die in dieser Arbeit verwendeten HNTs hatten ein Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis von 4. Die mechanischen Eigenschaften sind stark von diesem Verhältnis abhängig. Die Festigkeit nimmt mit zunehmender Länge der Nanoteilchen zu, die Bruchdehnung verringert sich dagegen signifikant. Die Polaritätsunterschiede zwischen den HNTs und Polypropylen führt laut Literatur zu Agglomeraten. Aus diesem Grunde werden entweder das Polypropylen oder die HNTs chemisch modifiziert.[56][85][57] Die Herstellung von iPP/HNT Composites mittels der *in situ* Polymerisation erfolgte ohne chemische Modifizierung der Ausgangsmaterialien. Ein Vergleich der Materialeigenschaften von unterschiedlich hergestellten HNT-iPP Composites ist somit nur im Ansatz sinnvoll.

Optische Analyse

Alle iPP/HNT Composites zeigten in den SEM-Aufnahmen eine gute Verteilung der Nanoteilchen in der Polymermatrix. Es waren keine Agglomerate vorhanden. Exemplarisch ist in Abbildung 3.114 die Verteilung der HNTs einer Probe mit 7% Füllstoffgehalt in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt.

Eine Umhüllung der Nanoteilchen durch das Polymer ist zu erkennen, sodass von einer

guten Anbindung der Nanoteilchen in die Polymermatrix ausgegangen wird.

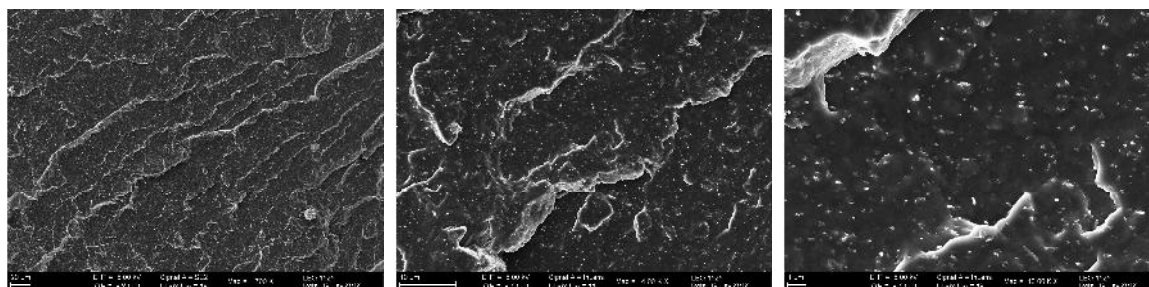


Abbildung 3.114. SEM-Aufnahmen eines iPP/HNT Composites mit 7% Füllstoffgehalt mit 700facher (*links*), 4000facher (*mitte*) und 13000facher Vergrößerung (*rechts*)

TEM-Aufnahmen von Microtomschnitten eines HNT/iPP Composites mit 6% Füllstoffgehalt zeigen eine gute Einbettung der Halloysitenanotubes in die Polypropylenmatrix. Die dunklen Bereiche sind die HNTs, die von der Polypropylenmatrix umhüllt sind (siehe Abbildung 3.115). Die hohe Energie des Elektronenstrahls vom TEM ließ das Polymer schmelzen. Höhere Vergrößerungen waren somit nicht möglich.

Die *in situ* Methode zur Herstellung der iPP/HNT-Composites eignete sich somit sehr gut um eine homogene Verteilung der Halloysitenanotubes zu erzielen.

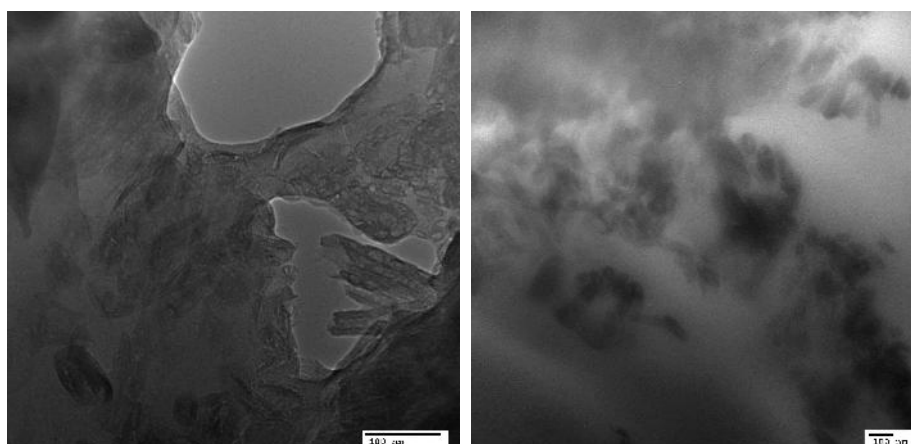


Abbildung 3.115. TEM-Aufnahmen von Microtomschnitten eines HNT/iPP Composites mit 6% Füllstoff

Materialeigenschaften

Die Dichte von Polypropylen ist abhängig vom Kristallisationsgrad. Amorphes PP besitzt eine Dichte von $0,85 \text{ g/cm}^3$ und PP-Kristallite von $0,95 \text{ g/cm}^3$. [86] Die Dichte von kommerziellem PP mit einer Kristallinität von 50% liegt bei $\rho = 0,905 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte von den Halloysitenanotubes in einer Polymermatrix beträgt dem Datenblatt der Firma Dragonite zufolge $2,53 \text{ g/cm}^3$.

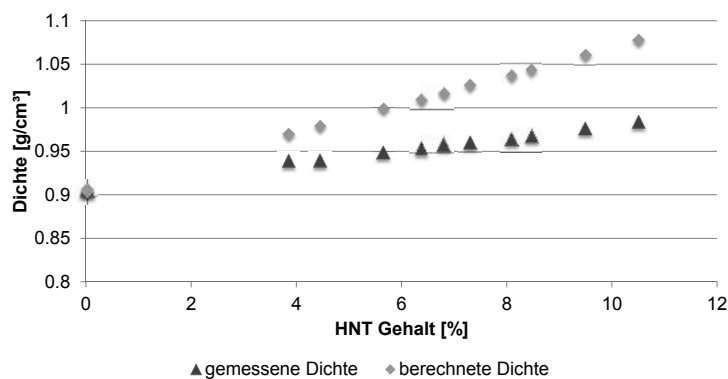


Abbildung 3.116. Dichtebestimmung nach Norm ISO 1183-1; berechnete und experimentell bestimmte Dichte der iPP/HNT Composites

Die Dichte von UPP 1 betrug $0,907 \text{ g/cm}^3$ und entspricht dem Literaturwert. Die erhaltene Dichte der Composites stieg wie erwartet linear mit steigendem Füllstoffgehalt auf $0,984 \text{ g/cm}^3$ bei einem Füllstoffgehalt von 10,5%. Die Dichte der Composites wäre theoretisch höher, wenn $\rho_{\text{Composite}} = \rho_{\text{iPP}} + \rho_{\text{HNT}}$. Die tatsächliche Dichte der HNTs in der Matrix lässt sich aus der Steigung bestimmen und betrug $1,639 \text{ g/cm}^3$ mit $\rho_{\text{iPP}} = 0,907 \text{ g/cm}^3$. Eine Ursache für die Abweichung könnte ein höherer Kristallisationsgrad in Anwesenheit der Nanoteilchen sein, was jedoch durch DSC-Messungen ausgeschlossen werden konnte. Wahrscheinlicher ist, dass die tatsächliche Dichte der HNTs nicht dem Literaturwert entspricht.

Die Anwesenheit von HNT in der Polypropylenmatrix hatte keinen Einfluss auf die Polarität der Probe. Es konnte kein Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel der iPP/HNT Composites und dem Füllstoffgehalt festgestellt werden. Es wurde Wasser als Flüssigkeit für die Messung des Kontaktwinkels verwendet. Polypropylen ist im Vergleich zu Wasser unpolar, sodass der Kontaktwinkel über 90° liegt. Die Halloysitenanotubes sind dagegen polar und könnten durch ihren Einbau in die Polymermatrix den Kontaktwinkel ver-

ringern. Der gemessene Kontaktwinkel von Polypropylen ohne Füllstoff entsprach mit 96° dem Literaturwert. Der gemessene Kontaktwinkel der Composites lag unabhängig vom Füllstoffgehalt zwischen $86 - 99^\circ$. Die Halloysitenanotubes bewirkten somit keine Änderung der Polarität der Probe. Eine Ursache könnte die gute Ummantelung des Polypropylens an der Oberfläche der HNTs sein, sodass keine freien funktionellen Gruppen der HNTs vorhanden sind, die die Polarität erhöhen könnten.

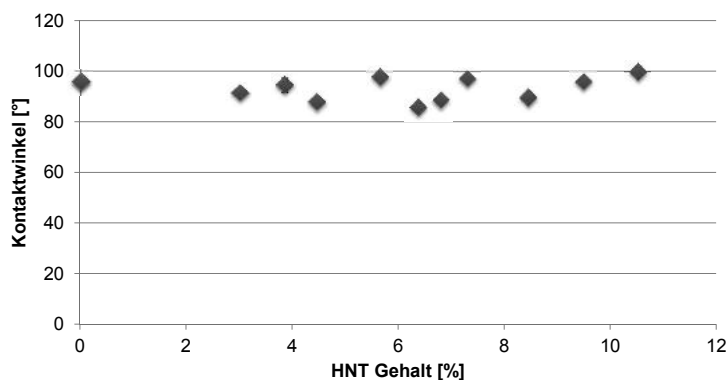


Abbildung 3.117. Kontaktwinkel von iPP/HNT Composites

Die Anwesenheit von HNTs hatte keinen Einfluss auf den Kristallisationstyp des Polypropylens. Das iPP in den Composites kristallisierte in der α -Form. Das XRD-Diffraktogramm zeigte die typischen Reflexen von α -Polypropylen [110], [040] und [130] bei $14,1^\circ$; $16,8^\circ$ und $18,5^\circ$ (siehe Abbildung 3.118). Die Anwesenheit von β -Polypropylen würde einen zusätzlichen Reflex bei 16° hervorrufen.[18] Die Reflexe von HNTs bei $12,3^\circ$; $19,9^\circ$; $24,9^\circ$ und $26,6^\circ$ waren ebenfalls vorhanden.

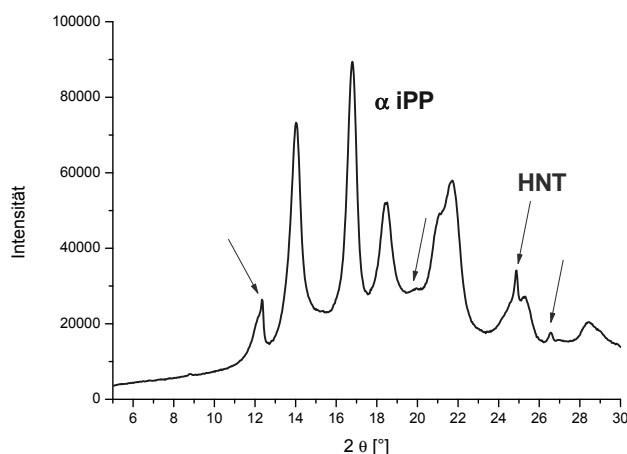


Abbildung 3.118. XRD-Diffraktogramm eines iPP/HNT Composites

Mechanische Analyse

Die mechanischen Eigenschaften wie die Festigkeit und das E-Modul der Composites waren höher im Vergleich zu Polypropylen. Die Kennzahlen der iPP/HNT Composites wurden mit den Daten von UPP 1 und kommerziell erhältlichem Polypropylen (Moplen der Firma Albis) verglichen. Die Composites, die bei einer Starttemperatur von 30 °C hergestellt wurden, sind in den folgenden Abbildungen in dunkelblau bzw. dunkelrot dargestellt. Die Composites, die bei 20 °C Starttemperatur hergestellt wurden, sind in hellblau bzw. hellrot abgebildet.

Die Zugfestigkeit und das E-Modul stiegen durch die Anwesenheit der HNTs in der Polypropylenmatrix um bis zu 7% (max. 37,2 MPa) bzw. 22% (max. 1440 MPa) bei einem Füllstoffgehalt von 7%. Die Zugfestigkeit von UPP 1 betrug 34,9 MPa und von Moplen 31,9 MPa. Das E-Modul lag bei 1180 MPa (UPP 1) bzw. 1080 MPa (Moplen). Ein Maximum von E-Modul bzw. Zugfestigkeit in den Composites wurde bei einem Füllstoffgehalt von 6 - 7% erhalten. Die mechanischen Eigenschaften nahmen bei höheren Füllstoffgehalten wieder ab. Die Bruchdehnung der Proben lag unabhängig vom Füllstoffgehalt über 400%. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.119 mit blau = E-Modul und rot = Zugfestigkeit dargestellt.

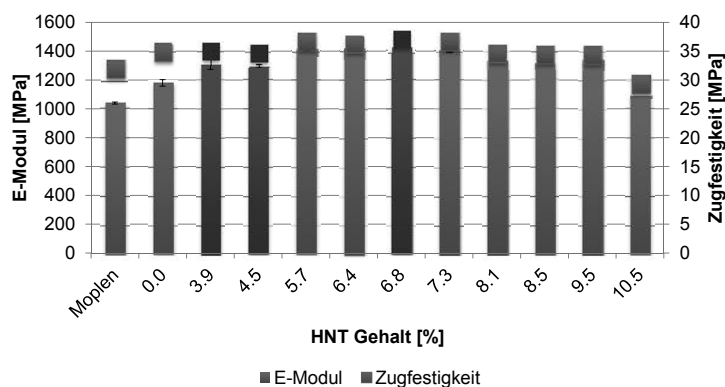


Abbildung 3.119. E-Modul und Zugfestigkeit von iPP/HNT Composites und UPP 1, nach DIN EN 527-2

Das Biegemodul stieg von 1380 MPa (0% HNT) um 48% auf 2040 MPa bei ca. 6% Füllstoffgehalt. Die Biegefestigkeit nahm von 37 MPa (Moplen) auf 52 MPa zu. Dies entspricht einer Steigerung von 40%. Ein Maximum wurde wie schon bei den Zugdehnungsexperimenten zwischen 6% und 7% Füllstoffgehalt erreicht. Die Werte sanken mit

3. Resultate

steigendem Füllstoffgehalt wieder. Die Messung des Biegemoduls und der Biegefestigkeit wurde nach DIN EN ISO 178 durchgeführt. 1A Prüfkörper wurden für die Messungen ebenfalls durch Spritzguss hergestellt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.120 mit blau = Biegemodul und rot = Biegefestigkeit dargestellt.

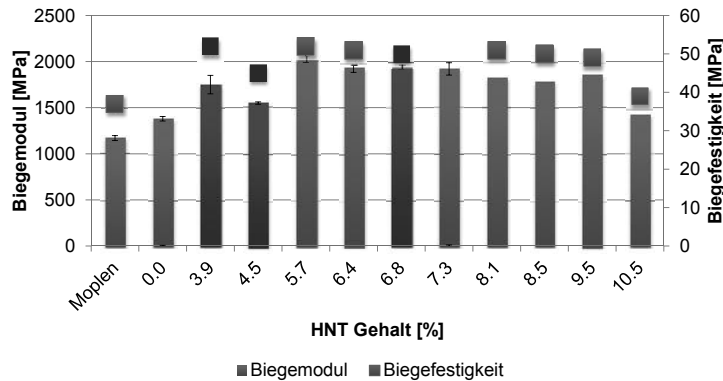


Abbildung 3.120. Biegemodul und Biegefestigkeit von iPP/HNT Composites und UPP 1, nach DIN EN 178

Die Anwesenheit von 6 - 7% HNTs bewirkte eine Steigerung des Kompressionsmoduls um 45% auf 1360 MPa im Vergleich zu iPP ohne Füllstoff (935 MPa). Die Kompressionsfestigkeit nahm von 60 MPa auf bis zu 68 MPa zu. Es zeigte sich wieder ein Maximum der Werte bei 6-7% Füllstoffgehalt. Das Moplen besaß dagegen ein geringes Kompressionsmodul mit 700 MPa und einer Kompressionsfestigkeit von 55,5 MPa. Die Messung des Kompressionsmoduls und der Kompressionsfestigkeit erfolgte nach DIN EN 604 mit zylindrischen Prüfkörpern. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.121 mit blau = Kompressionsmodul und rot = Kompressionsfestigkeit dargestellt.

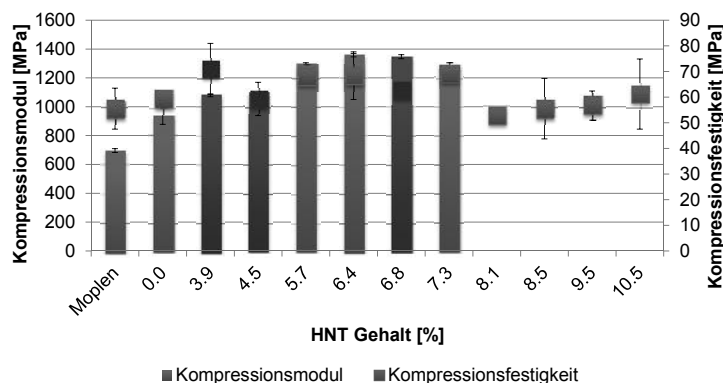


Abbildung 3.121. Kompressionsmodul und Kompressionsfestigkeit von iPP/HNT Composites und UPP 1, nach DIN EN 604

Die mechanischen Tests haben gezeigt, dass die Anwesenheit von HNTs in der Polymermatrix sowohl die typischen Moduli als auch die Festigkeit erhöhten. Ein Füllstoffgehalt von 6 - 7% zeigte bei allen Messungen ein Maximum der mechanischen Werte. Höhere Füllstoffgehalte führten zu einer Verringerung der Festigkeit und der Zähigkeit. Es konnte kein Unterschied zwischen den Proben, die bei 20 °C bzw. 30 °C Reaktor-Starttemperatur hergestellt wurden, festgestellt werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Molmasse in diesem Bereich keinen Einfluss auf diese mechanischen Eigenschaften hat. Das Polypropylen UPP 1 wies eine höhere Festigkeit und Zähigkeit auf als das kommerziell erhältliche Moplen. Die Molmasse und Molmassenverteilung dieser beiden Werkstoffe sind relativ ähnlich (UPP 1 $M_n = 97\,000$ mit $PDI = 3,2$ und Moplen $M_n = 83\,000$ mit $PDI = 3,3$). Die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften lassen sich somit nicht auf die unterschiedlichen Molmassen zurückführen. Die geringere Taktizität von 86% (Moplen) im Vergleich zu 93% (UPP 1) ist wahrscheinlich verantwortlich für die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften.

Lufteinschlüsse im Prüfkörper waren für einen vorzeitigen Bruch der Probe, die eine geringere Dehnbarkeit als 400% erreichten, die Ursache (siehe Abbildung 3.122 oben links). Die Betrachtung der Bruchfläche dieser Proben zeigten in der Übersichtsaufnahme Hohlräume im Größenbereich von 10- 20 μm (Abbildung 3.122 oben). Das Versagen der Probe ist somit auf die Probenpräparation und nicht auf die Probe selbst zurückzuführen. Die Herausforderung liegt somit in der Optimierung der Produktverarbeitung.

Eine Orientierung von Polypropylenfasern nach der Dehnung ist in den SEM-Aufnahmen deutlich zu sehen. Eine Ausrichtung von den HNTs war nicht zu beobachten. Die Probenpräparation wie beim Spritzguss führt häufig zu einer Orientierung der Füllstoffe in der Polymermatrix. Eine Belastung des Materials wie im Zugdehnungsexperiment kann außerdem zu einer Anisotropie der Nanoteilchen führen. Eine Ausrichtung von Nanoteilchen bewirkt eine Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften des Werkstoffes. Dies kann zu einer Verschlechterung des Materials führen. Die SEM-Aufnahmen zeigen, dass bei den iPP/HNT Composites von einer Isotropie der Materialeigenschaften ausgegangen werden kann. Eine sehr gute Anbindung der Teilchen an die Polymermatrix ist in der oberen rechten Abbildung 3.122 zu erkennen.

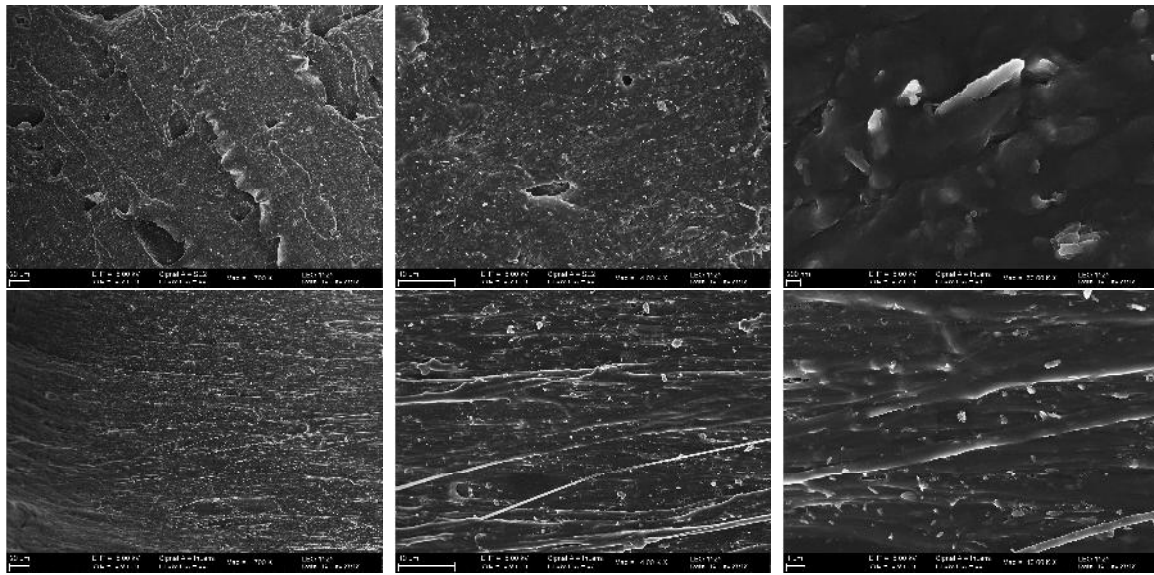


Abbildung 3.122. SEM-Aufnahmen einer iPP/HNT Composite Bruchfläche mit 6% Füllstoff, *oben* auf die Bruchfläche, *unten* längs zur Bruchfläche bei unterschiedlicher Vergrößerungen (700fach *links*, 4000fach *mitte* und 50 000 fach bzw. 13 000fach *rechts*)

Fremdeinschlüsse oder geringe Molmassen führen häufig zu einer Verschlechterung der Schlagzähigkeit. Die Schlagzähigkeit hängt zusätzlich vom Kristallisationsgrad und von der Molmassenverteilung ab.

Die Starttemperatur bei der Herstellung der iPP/HNT Composites hatte einen signifikanten Einfluss auf die Schlagzähigkeit a_{cU} der Proben. Die Schlagzähigkeit von iPP (UPP 1) betrug 83 kJ/m^2 . Typische Werte von iPP liegen bei 100 kJ/m^2 . Die Werte für die Composites, die bei einer Starttemperatur von 30°C hergestellt wurden, lagen zwischen $40 - 55 \text{ kJ/m}^2$ und zeigten somit eine geringere Schlagzähigkeit. Die Schlagzähigkeit von den Materialien, die bei 20°C Starttemperatur hergestellt wurden, liegen bei 89 kJ/m^2 . Die unterschiedliche Molmasse der Proben wird die Ursache für die unterschiedlichen Werte sein. Es wurde gezeigt, dass eine höhere Reaktionstemperatur zu niedrigeren Molmassen führte (siehe Kapitel 3.3.2.1). Polypropylen zeigt in der Literatur einen signifikanten Anstieg der Schlagzähigkeit zwischen einer Molmasse von $180\,000 \text{ g/mol}$ und $220\,000 \text{ g/mol}$. [4]. Ein Einfluss der HNTs auf die Schlagzähigkeit wurde nicht beobachtet.

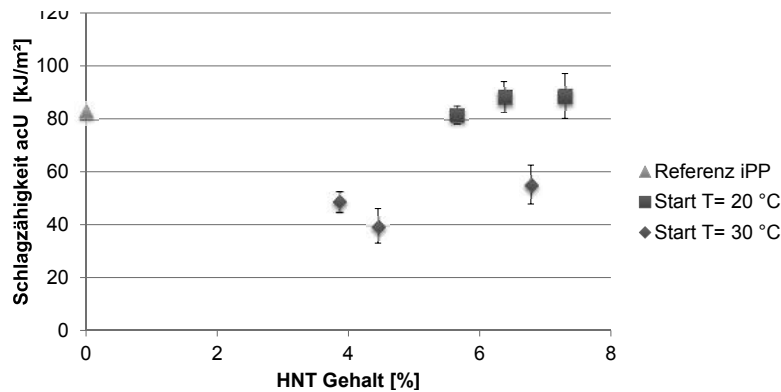


Abbildung 3.123. Schlagzähigkeit von iPP/HNT Composites und UPP 1, nach DIN EN 179-1 an ungekerbten Proben

Die Kerbschlagzähigkeit a_{cN} von iPP (UPP 3), 6% iPP/HNT Composite und kommerziellen PP mit 30% Glasfasern wurde bei -30 °C, RT und 80 °C gemessen. Die Kerbschlagzähigkeit von dem iPP/HNT Composite erhöhte sich um +412% mit zunehmender Messtemperatur. Die Kerbschlagzähigkeit stieg von 2,8 kJ/m² bei -30 °C auf 11,7 kJ/m² bei +80 °C. Das iPP zeigte eine Verbesserung von +52% (1,8 kJ/m² zu 2,8 kJ/m²). Das glasfaserverstärkte Polypropylen zeigte keine Temperaturabhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit mit $a_{cN} = 22$ kJ/m². Die Proben, die bei -30 °C geprüft wurden, zeigten einen Sprödbbruch, wie es für Messungen unterhalb der Glasstemperatur erwartet wurde. Die Proben bei 80 °C wiesen einen Zähbruch auf. Die Materialeigenschaft des mit Glasfasern verstärkten Polypropylens wurde durch den Füllstoff bestimmt und nicht durch die Polymermatrix. Die Brüche waren unabhängig von der Temperatur spröde. Die iPP/Composites zeigten eine hohe Anfälligkeit der Schlagzähigkeit auf die Kerbe. Der Quotient aus der Kerbschlagzähigkeit a_{cN} und der Schlagzähigkeit a_{cU} ist die Kerbempfindlichkeit k_Z . Diese gibt Aufschluss über die Empfindlichkeit des Materials gegenüber äußeren Rissen. Das iPP/HNT Composite mit 6% Füllstoffgehalt hatte eine Kerbempfindlichkeit $k_Z = 0,053$ bei Raumtemperatur. Die Proben wurden allerdings mit unterschiedlichen Reaktionsparametern hergestellt und an unterschiedlichen Geräten vermessen, sodass dieser Vergleich der Schlagzähigkeit und der Kerbschlagzähigkeit gegebenenfalls ohne Bedeutung ist. Das Polypropylen UPP 1 und UPP 3 hatten unterschiedliche Molmassen und Molmassenverteilungen.

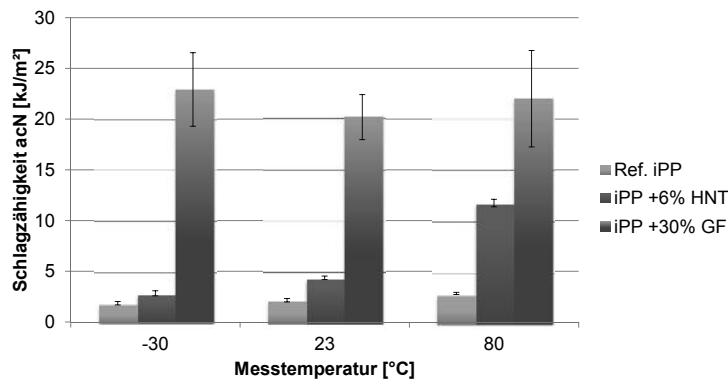


Abbildung 3.124. Schlagzähigkeit von iPP (UPP 3), 6% iPP/HNT Composite und kommerziell erhältliches glasfaserverstärktes (30%) iPP, nach DIN EN 179-1 von gekerbten Proben

Diese Anfälligkeit eines Anrisses auf die bruchmechanischen Eigenschaften wurden im *Single-Edge-Notched Bend* (SENB) Experiment näher untersucht. Die Probe, mit einer definierten Probengeometrie und einem definierten Anriss a , wurde einer Dreipunktbiegemessung unterzogen (nach ASTM D5045). Die Prüfgeometrien wurden aus den 1B Prüfkörpern gefräst (BxW: 4.15 mm x 0.84 mm). Der Anriss wurde unterhalb der Glasstemperatur (-20 °C) durchgeführt mit $a \approx 3.0 - 3.5$ mm. Die Bruchzähigkeit K_Q wurde anschließend aus den erhaltenen Daten berechnet.

Die Anwesenheit der HNTs führte zu keiner Änderung der Bruchzähigkeit K_Q im Vergleich zu dem Material ohne Füllstoff. Die Bruchzähigkeit lag unabhängig vom Füllstoffgehalt zwischen 2,7 - 3,0 MPa m^{1/2}. Eine Abhängigkeit der Molmasse auf die Bruchzähigkeit wurde ebenfalls nicht beobachtet. Die Proben mit 6,5% und 7,0% HNT waren so zäh, dass sie während der Messung nicht gebrochen sind.

Die HNTs wirken somit nicht als Störfaktor im Material und verschlechtern nicht die Materialeigenschaften. Eine Anfälligkeit auf einen Anriss im Material, wie es in den Schlagzähigkeitsexperimenten beobachtet wurde, kann nicht bestätigt werden.

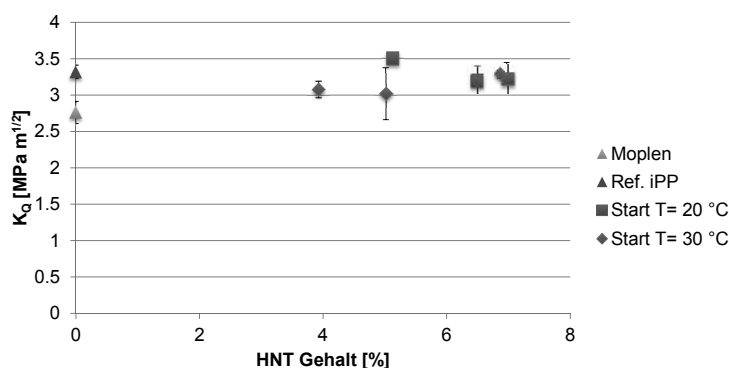


Abbildung 3.125. Bruchzähigkeit von iPP/HNT Composites und UPP 1

Rheologische Untersuchung

Die rheologischen Untersuchungen wurden im Oszillationsexperiment im linear viskoelastischen Bereich bei 200 °C durchgeführt.

Die Anwesenheit der HNTs in der Polymermatrix führte zu einer geringfügigen Erhöhung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Frequenz. Eine Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt auf die Viskosität wurde nicht beobachtet.

Die Auswertung der Oszillationsexperimente zeigte eine Abhängigkeit von der Starttemperatur bei der Polymerisation und dem *Crossoverpoint*. Die erhaltenen Werte für den Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul lagen bei der Starttemperatur von 20 °C alle im selben Bereich. Die Frequenz lag zwischen 10 Hz und 14 Hz und die Moduli zwischen 35 kPa und 40 kPa. Die Frequenz beim Schnittpunkt für die Starttemperatur von 30 °C lag zwischen 30 Hz und 60 Hz und somit deutlich höher als die Werte bei 20 °C Reaktionstemperatur. Die Werte für die Moduli befanden sich insgesamt in einem ähnlichen Bereich von 25 kPa bis 35 kPa. Diese Verschiebung des *Crossoverpoints* zu höheren Frequenzen deutet auf eine Verringerung der Molmasse bei ähnlicher Molmassenverteilung hin (siehe Abbildung 3.5). Diese Ergebnisse stimmen mit der Resultaten von Kapitel 3.3.2.1 (Molmassenabhängigkeit gegenüber der Temperatur) und den erhaltenen Daten aus den Schlagzähigkeitsversuchen überein (siehe Abbildung 3.126). Ein Vergleich der relativen Molmassen von Composites kann mit Hilfe von Oszillationsexperimenten hergestellt werden und bietet somit eine Alternative zur GPC-Messung.

3. Resultate

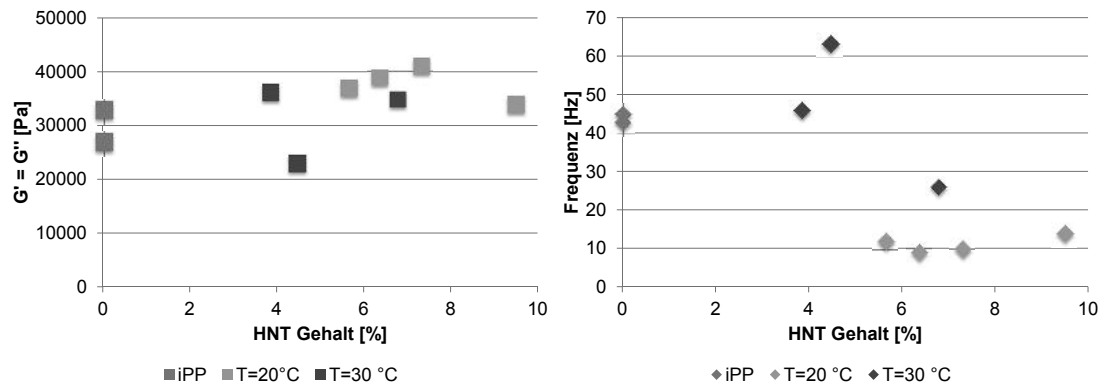


Abbildung 3.126. f und G' bzw. G'' beim *Crossoverpoint* der iPP/HNT Composites

Die Temperaturstabilität der iPP/HNT Composites nahm mit steigendem Füllstoffgehalt ab. Die Polypropylenprobe zeigte bei 200 °C Messtemperatur eine geringfügige Zunahme des Speichermoduls und der komplexen Viskosität bei konstantem Verlustmodul während der zwei Stunden Messzeit. Ein *Crossoverpoint* wurde nicht beobachtet. Die Compositeprobe mit 5,7% HNT-Gehalt wies einen *Crossoverpoint* nach ca. 120 min auf. Die Erhöhung der HNT-Konzentration auf 10,5% in der Polymermatrix führte zu einer Degradation des Polypropylens nach 48 min.

Die Erhöhung der Messtemperatur auf 220 °C bewirkte eine schnellere Zersetzung des Polypropylens im Composite als bei 200 °C Messtemperatur. Der *Crossoverpoint* von Polypropylen wurde nach 100 min beobachtet und von den Composites nach 27 min (5,7% HNT) bzw. 18 min (10,5% HNT). Die Ursache für die Degradation mit zunehmenden HNT-Gehalt lässt sich auf den aciden Charakter der HNTs zurückführen.

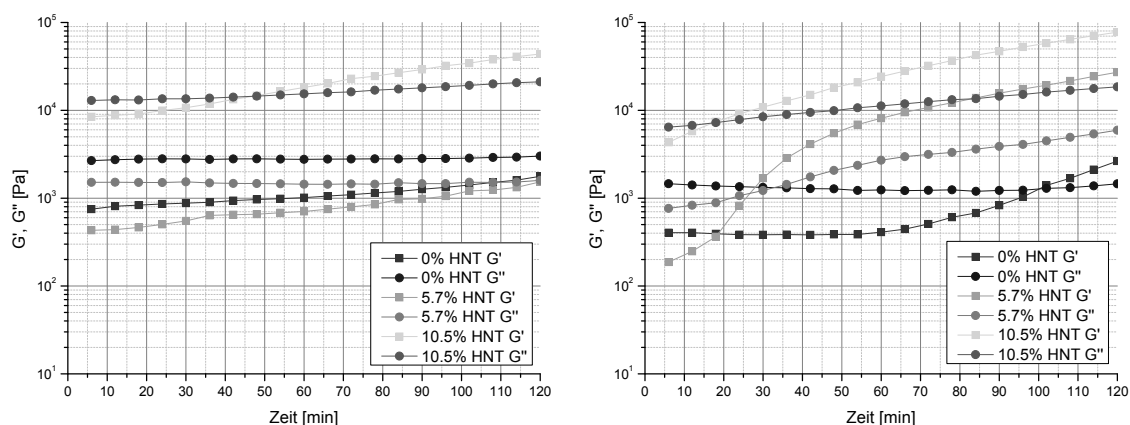


Abbildung 3.127. Stabilitätstest von iPP/HNT Composites bei einer Messtemperatur von 200 °C (*links*) und 220 °C (*rechts*)

3. Resultate

Die Anwesenheit der HNTs in der Polymermatrix und die Starttemperatur der Polymerisation hatten keinen Einfluss auf die thermomechanischen Eigenschaften. Der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und $\tan\delta$ von iPP und von iPP/HNT Composites, hergestellt bei unterschiedlicher Starttemperatur, gegen die Temperatur sind in Abbildung 3.128 exemplarisch aufgetragen. Der Speichermodul war bei allen Proben unterhalb von 0 °C konstant bei 1 kPa. Der Speichermodul verringerte sich oberhalb der Glasübergangstemperatur auf 100 Pa bei 80 °C. Die Auswertung der Amplituden-Sweep Messung der Proben bei -80 °C und bei +100 °C bestätigte, dass die DMA-Messungen im linear viskoelastischen Bereich stattfanden. Die Temperatur-Sweep-Messung erfolgte von -80 bis +80 °C mit einer Auslenkung von $\gamma = 0,5\%$.

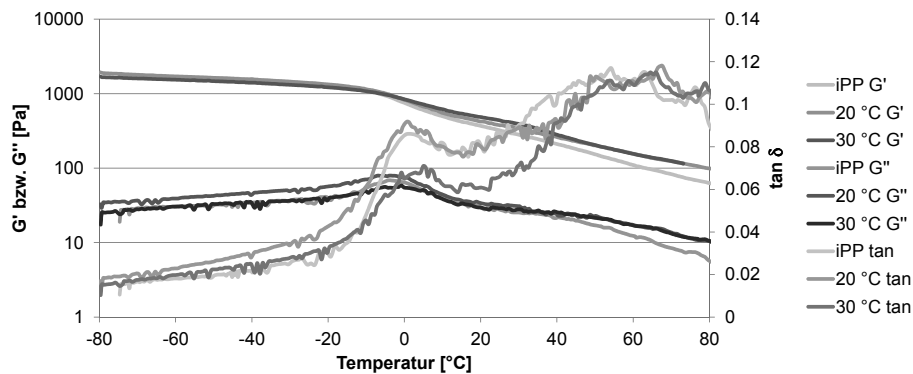


Abbildung 3.128. DMA-Kurven von iPP/HNT Composites

Die Glasübergangstemperatur von iPP und den iPP/HNT Composites war unabhängig vom Füllstoffgehalt und der Starttemperatur. Der Tg lag zwischen 0 °C und +4 °C. Der Glaspunkt lag im Rahmen der Messgenauigkeit im selben Bereich.

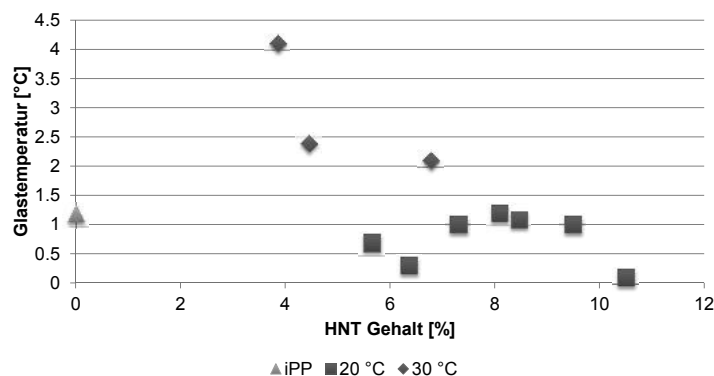


Abbildung 3.129. Glasktemperaturen aus den DMA Experimenten von iPP/HNT Composites in Abhängigkeit des Füllgehaltes und der Starttemperatur

Charakterisierung von extrudierten iPP/HNT Composites

Die Charakterisierung der iPP/HNT Composites, die durch Extrusion von iPP (UPP 2) und HNTs hergestellt wurden, erfolgte von Produkten mit einem Füllstoffgehalt von 2%, 4%, 6% und 8%. UPP 2 besaß einen PDI von 8. Das Vergleichsmaterial UPP 1 der vorangegangenen Experimente hatte einen PDI von 3. Die erhaltenen Ergebnisse sind somit nur relativ und nicht absolut vergleichbar.

Optische Analyse

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigten bei allen Composites unabhängig vom Füllstoffgehalt Agglomerate im Größenbereich von 5 - 10 μm . Eine Kristallisation direkt am Nanoteilchen bzw. an den Agglomeraten war unter dem Polarisationsfilter nicht erkennbar. Die Kristallisation erfolgte gleichmäßig verteilt in der Probe. Aufnahmen eines Composites mit 6,2% HNT sind in Abbildung 3.130 exemplarisch dargestellt.

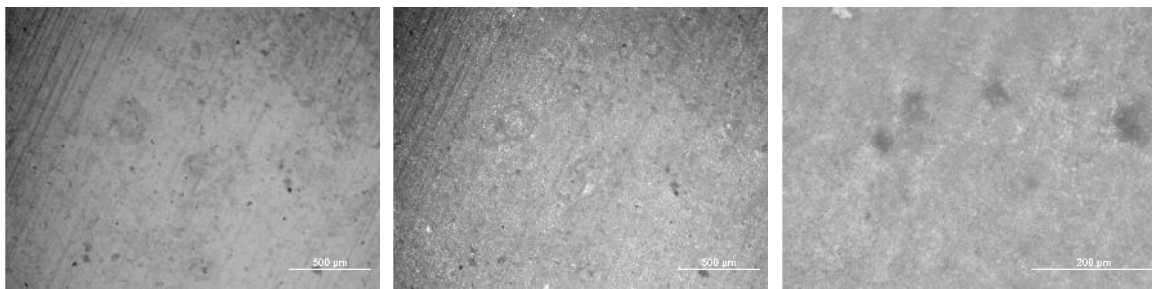


Abbildung 3.130. Lichtmikroskopaufnahmen von extrudierten iPP/HNT Composite (6%) (*links*) und mit Polarisationsfilter (*mitte* und *rechts*)

Die Ergebnisse aus den Lichtmikroskop-Messungen wurden durch die SEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 3.131) bestätigt. Die Probe mit 6,2% HNT enthielt viele Agglomerate im Größenbereich von 5 - 10 μm . Die Herstellung von HNT Composites mittels Extrusion führte zu einer schlechten Verteilung der Nanoteilchen in der Polymermatrix.

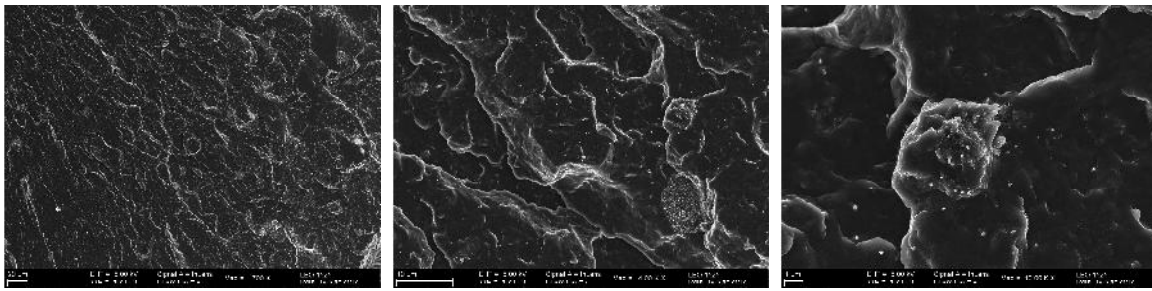


Abbildung 3.131. SEM-Aufnahmen vom extrudierten iPP/HNT Composite mit 6% HNT-Gehalt (700fache *links*, 4 000fache *mitte* und 13 000fache Vergrößerung *rechts*)

Materialeigenschaften

Die Anwesenheit von HNTs hatte keinen Einfluss auf die Polarität der Probe. Der Kontaktwinkel der iPP/Composites, die durch Extrusion hergestellt wurden, war unabhängig vom Füllstoffgehalt und betrug ca. 80 - 95°. Dieser Wert liegt im Bereich von den Werten der *in situ* hergestellten Composites. Die Compoundierungsmethode hat somit keinen Einfluss auf die Polarität des Materials.

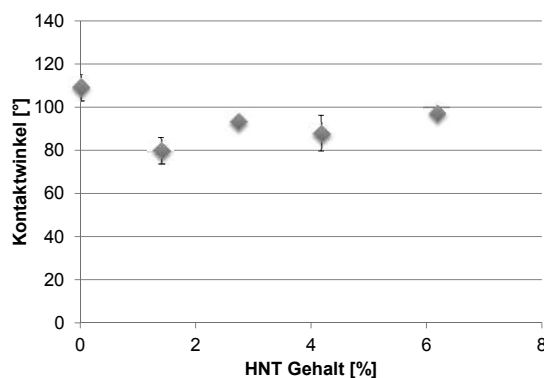


Abbildung 3.132. Kontaktwinkel zwischen Wasser und iPP/HNT Composites mit steigendem HNT-Gehalt

Mechanische Analyse

Die Zugfestigkeit betrug unabhängig vom Füllstoffgehalt ca. 40 MPa. Eine Erhöhung der Zugfestigkeit durch die Anwesenheit der HNTs fand nicht statt. Die Zugfestigkeit von iPP ist abhängig von der Kristallinität, der Molmasse und der Molmassenverteilung. Polypropylen mit einem hohen PDI (6 - 8) besitzt eine höhere Festigkeit als iPP mit einem geringen PDI. Die hohe Zugfestigkeit resultierte somit von der Polymermatrix

3. Resultate

und nicht vom Füllstoff.

Die Anwesenheit der HNTs führt zu einer Verringerung des E-Moduls von 1700 MPa (2% HNT) auf 1000 MPa (8% HNT).

Die Dehnbarkeit bis zum Bruch der erhaltenen Proben lag bei 14% unabhängig vom HNT-Gehalt. Polypropylen mit einem PDI von 8 ist im Vergleich zu iPP mit einem PDI von 3 sehr spröde und lässt sich nur geringfügig dehnen. Die Probe mit 2,7% Füllstoffgehalt kann als Ausreißer bei den Messungen angesehen werden.

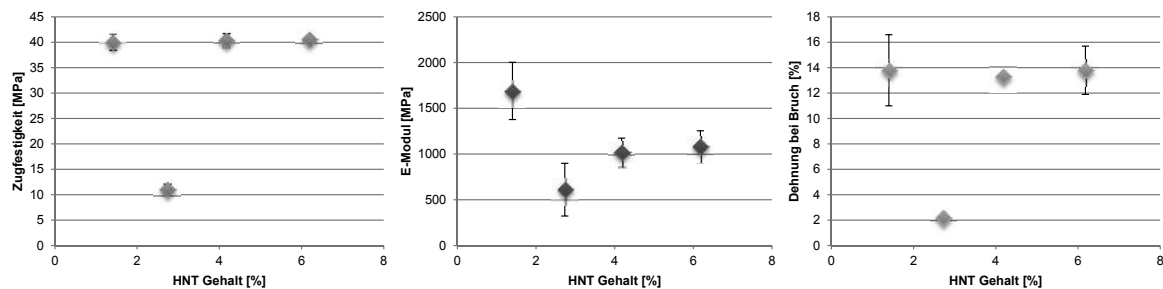


Abbildung 3.133. Zugfestigkeit (*links*), E-Modul (*mitte*) und Dehnung bei Bruch (*rechts*) von extrudierten iPP/HNT Composites

Die SEM-Aufnahmen der Bruchfläche der extrudierten Composites zeigen, dass das Versagen der Materials durch die Agglomerate verursacht wurde. Eine Kraterbildung um die HNT Agglomerate herum ist zu erkennen. Die Agglomerate wirken als Störstellen und führen somit zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

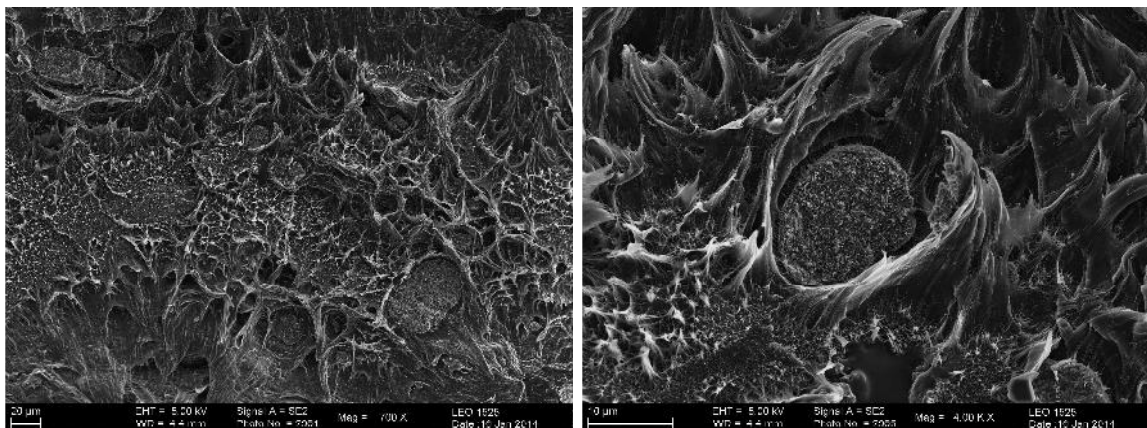


Abbildung 3.134. SEM-Aufnahmen einer iPP/HNT Composite (Extrusion) Bruchfläche mit 8% Füllstoff bei einer Vergrößerung von 700 (*links*) und 4000 (*rechts*)

Die Bruchzähigkeit der extrudierten Composites war unabhängig vom Füllstoffgehalt und lag zwischen $0,5 \text{ MPa m}^{1/2}$ und $0,7 \text{ MPa m}^{1/2}$. Die ermittelten Werte für die *in situ* hergestellten Proben lagen um ein fünffaches höher (ca. $3 \text{ MPa m}^{1/2}$). Die Ursache könnte der unterschiedliche PDI des Polypropylen oder die Agglomerate in der Polymermatrix sein.

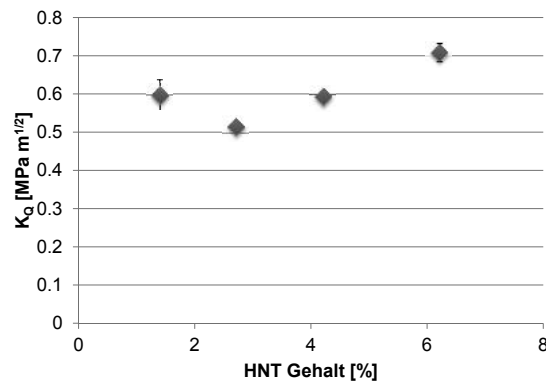


Abbildung 3.135. Bruchzähigkeit von extrudierten iPP/HNT Composites

Rheologische Untersuchung

Die Lage des *Crossoverpoints* der extrudierten iPP/HNT Composites war unabhängig vom Füllstoffgehalt. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Verschiebung des *Crossoverpoints* durch die unterschiedliche Molmasse hervorgerufen wird und nicht durch die HNTs. Für die Compoundierung der iPP/HNT Composites wurde jeweils das gleiche Polypropylen verwendet, sodass die Molmasse und Molmassenverteilung keinen Einfluss auf die erhaltenen Werte des Speicher- bzw. Verlustmodul und des *Crossoverpoints* hat. Die y-Werte der *Crossoverpoints* (G' bzw. G'') lagen bei allen Proben unabhängig vom Füllstoffgehalt zwischen 3 kPa und 5 kPa. Die x-Werte der *Crossoverpoints* (f) waren im Bereich von 40 - 48 Hz. Ein Einfluss der HNTs in der Polymermatrix auf den *Crossoverpoint* wurde somit nicht beobachtet.

3. Resultate

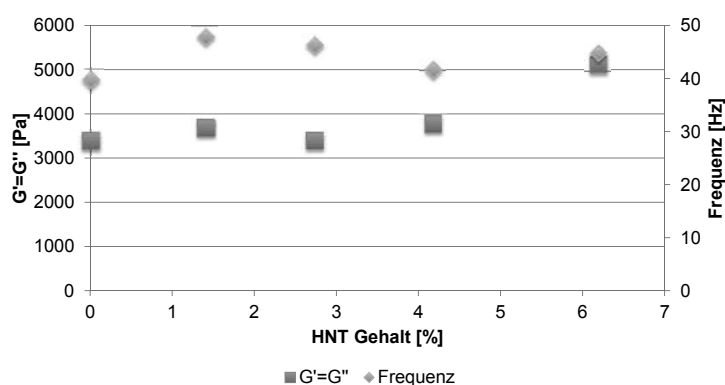


Abbildung 3.136. f und G' bzw. G'' beim *Crossoverpoint* von iPP/HNT Composites hergestellt durch Extrusion

Die Anwesenheit der HNTs in der Polymermatrix hatte keinen Einfluss auf die thermomechanischen Eigenschaften. Der Speichermodul war bei allen Proben unterhalb von 0 °C relativ konstant bei etwas über 1000 MPa. Der Speichermodul verringerte sich ab der Glasübergangstemperatur auf 100 MPa bei 80 °C. Der Verlustmodul von ca. 50 MPa ist nahezu temperaturunabhängig (siehe Abbildung 3.137).

Die Kristallinität der Proben lag im selben Größenbereich wie die Kristallinität der durch *in situ* Polymerisation hergestellten Proben bei ca. 50%.

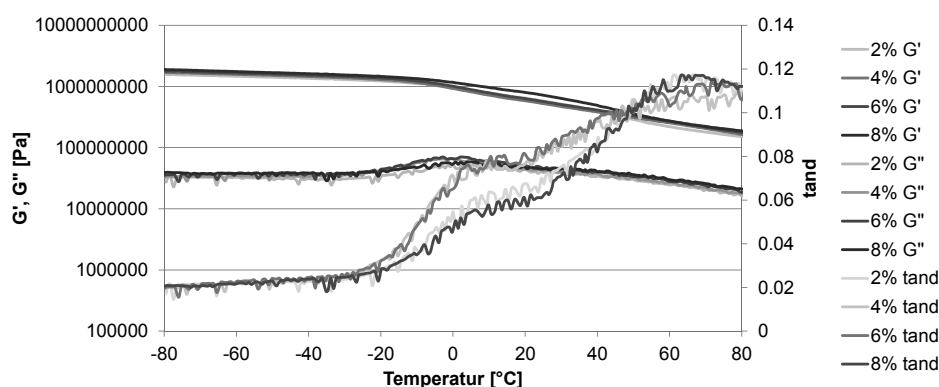


Abbildung 3.137. Ergebnisse aus den DMA Experimenten der iPP/HNT Composites hergestellt durch Extrusion

Fazit der iPP/HNT Composites

Die Herstellung von iPP/HNT-Composites mittels *in situ* Polymerisation zeigte eine gleichmäßige homogene Verteilung der HNTs in der Polymermatrix. Die mechanischen Eigenschaften, wie die Festigkeit und die Moduli, konnten gegenüber den Produkten, die durch *melt compounding* hergestellt werden, signifikant erhöht werden. Die Zugfestigkeit der extrudierten Composites war unabhängig vom HNT-Gehalt. Letzteres stimmt mit Literaturangaben überein. KHUNOVA zeigte, dass eine Behandlung der HNTs mit Harnstoff, Hexadecyltrimethylammoniumbromid oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan und anschließender Extrusion zu keiner Verbesserung der Zugfestigkeit führte.[87] Eine andere Möglichkeit bietet das *grafting* von Polypropylen mit Maleinsäureanhydrid (PP-g-MA) zur Vermeidung von Agglomeraten der HNTs. DU konnte mit PP-g-MA und 10% HNT das Biege- und E-Modul steigern. Dies führte gleichzeitig zu einer Reduktion der Zugfestigkeit. Nur durch die Kombination der beiden Methoden, die chemische Modifizierung der HNTs mit Aminopropyltriethoxysilan und gepropftes PP, konnte auch eine geringfügige Erhöhung der Zugfestigkeit erreicht werden.[56] Die *in situ* Polymerisation zur Darstellung von Composites bietet somit eine einfache und schnelle Methode für die Synthese von Composites mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.[88]

3.5.2.2. Charakterisierung von iPP/MgO Composites

Optische Analyse

Eine inhomogene Verteilung der MgO Nanoteilchen in der Polypropylenmatrix ist in den Lichtmikroskopaufnahmen zu erkennen. Die Agglomerate liegen im Größenbereich von ca. 13 μm im Durchmesser. Größere MgO Agglomerate von ca. 80 μm sind zusätzlich vereinzelt zu erkennen. Die Probe mit einem Füllstoffgehalt von 10% weisen Agglomerate in der Größe von über 100 μm auf.

Lichtmikroskopaufnahmen mit einem Polarisationsfilter zeigen keine Kristallitbildung an der Oberfläche der MgO Nanoteilchen. Die Partikel dienen in diesem Falle nicht als Nukleationskeime, sondern das Kristallwachstum startet gleichmäßig verteilt in der Polymermatrix. Die Probe mit 10% Füllstoffgehalt bildet eine Ausnahme. Eine Kristallitbildung um die Agglomerate herum und keine gleichmäßige Verteilung der Kristallite ist zu beobachten.

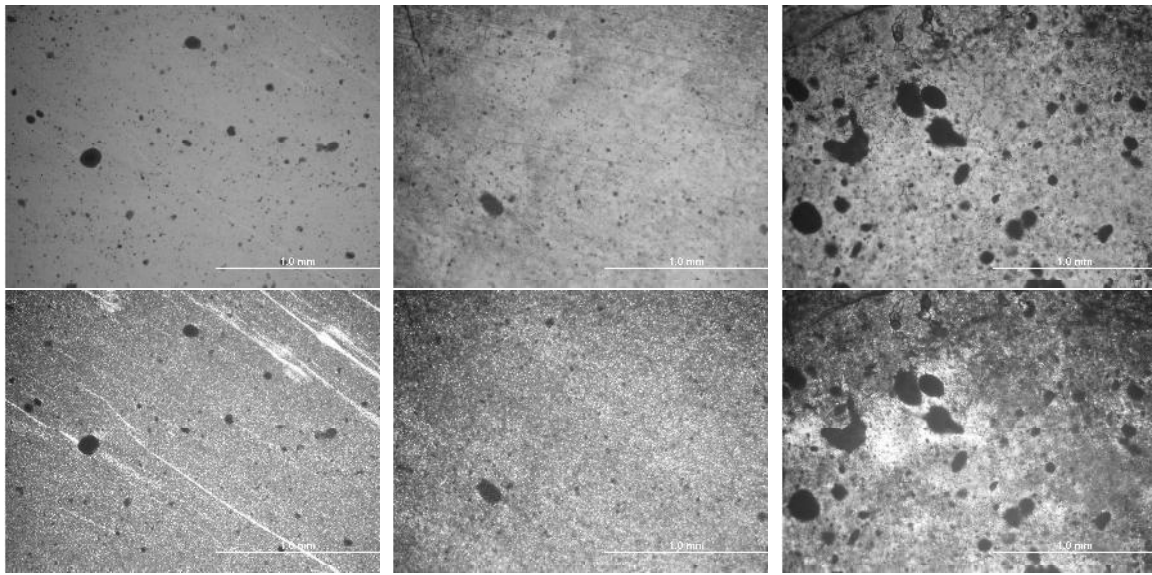


Abbildung 3.138. Lichtmikroskopaufnahmen von iPP/MgO Composites mit 3% (*links*), 5% (*mitte*) und 10% (*rechts*) MgO-Gehalt; ohne (*oben*) und mit Polarisationsfilter (*unten*)

Die SEM-Aufnahmen der Proben mit 3% und 5% MgO-Gehalt zeigen keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Homogenität der Proben (siehe Abbildung 3.139). Bereiche unterschiedlicher Strukturen sind in den Übersichtsaufnahmen zu erkennen, die auf eine ungleichmäßige Verteilung der MgO Partikel oder unterschiedlicher Kristallinität hindeuten. Weitere Untersuchungen sind für eine bessere Interpretation der Ergebnisse notwendig.

Das Magnesiumoxid eignete sich nicht für die Compositesynthese mit homogener Verteilung. Polyethylen und Polypropylen Composites auf Basis von MgO wiesen große Agglomerate auf. Das jeweils erhaltene Produkt war ein Pulver ohne makroskopisch erkennbare Agglomeraten. Die genaue Untersuchung der Morphologie zeigte jedoch die Anwesenheit von MgO Agglomeraten im Bereich von 13 μm . Diese Agglomerate ließen sich auch nicht durch Ultraschall oder mechanisch mit Hilfe einer Kugelmühle zerkleinern. Die Nanopartikel müssten für weitere Anwendungen, insbesondere im elektrischen Bereich, eine Größe von unter 100 nm haben.

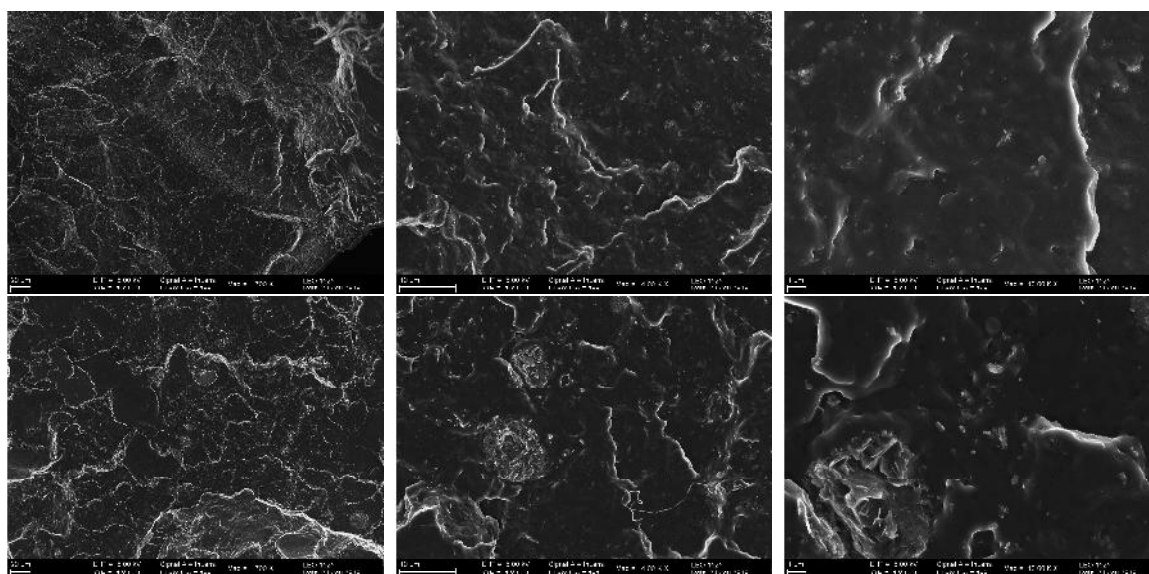


Abbildung 3.139. SEM-Aufnahmen von iPP/MgO Composites mit 3% (*oben*) und 5% (*unten*) Füllstoff (700fach *links*, 4000fach *mitte* und 13 000fach *rechts*)

Mechanische Analyse

Die Anwesenheit von Magnesiumoxid in der iPP Matrix erhöhte die Zugfestigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt von 35 MPa bei 0% auf 51 MPa bei 10% MgO. Dies entspricht einer Steigerung um 50%. Das E-Modul verringerte sich von 1200 MPa (0% MgO) auf weniger als 600 MPa (10% MgO). Die Bruchdehnung sank von >400% auf unter 50% unabhängig vom Füllstoffgehalt. Die Charakterisierung der iPP/MgO Composites erfolgte mit Proben mit Füllstoffgehalten von 0%, 3%, 5%, 7% und 10%.

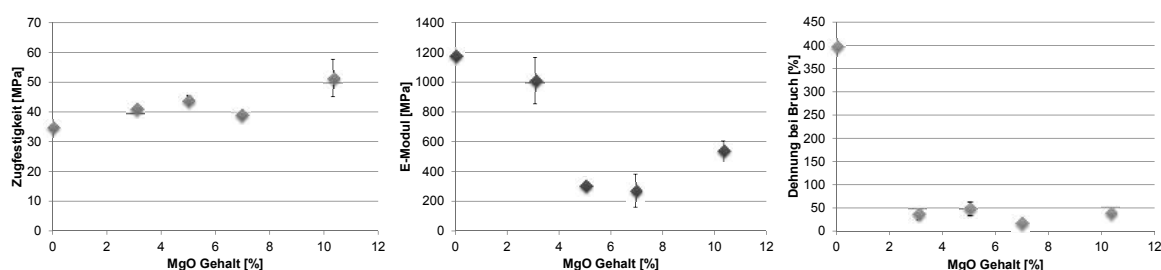


Abbildung 3.140. Zugfestigkeit (*links*), E-Modul (*mitte*) und Dehnung bei Bruch (*rechts*) von iPP/MgO Composites

3.5.2.3. Charakterisierung von sPP/HNT Composites

Optische Analyse

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen Agglomerate kleiner als $10\text{ }\mu\text{m}$ in der Polymermatrix. Die meisten dunklen Flecken in den Aufnahmen sind Lufteinschlüsse oder Kristallite und keine Agglomerate. Diese dunklen Punkte waren auch bei den Proben ohne Füllstoff vorhanden.

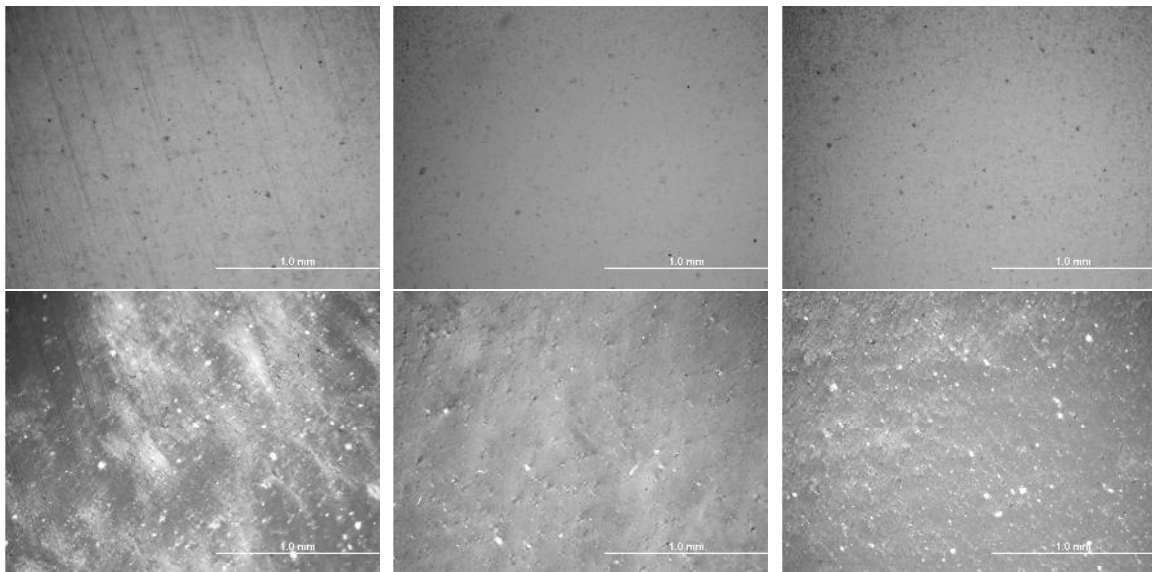


Abbildung 3.141. Lichtmikroskopaufnahmen von sPP/HNT Composites mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten (3% *links*, 6% *mitte* und 13% *rechts*); ohne (*oben*) und mit Polarisationsfilter (*unten*)

Die Aufnahmen unter dem Polarisationsfilter zeigten an diesen Positionen weiße Bereiche. Dies deutet auf Kristallite mit einer Größe von bis zu $35\text{ }\mu\text{m}$ hin. Es kann anhand dieser Aufnahmen nicht beurteilt werden, ob die HNTs bei diesen Composites als Nukleationskeim dienen. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Proben mit einem Füllstoffgehalt von 3%, 6% und 13% mit und ohne Polarisationsfilter sind in Abbildung 3.141 dargestellt.

Die SEM-Aufnahmen zeigten Agglomerate in der Probe mit 6% HNT im Größenbereich von $5 - 10\text{ }\mu\text{m}$. Die Probe mit 15% HNT-Gehalt zeigt größere Agglomerate im Bereich von $10 - 20\text{ }\mu\text{m}$. Die gesamte Oberfläche war uneben. Das syndiotaktische Polypropylen ohne Füllstoff zeigt ebenfalls diese Oberfläche, sodass die Anwesenheit der HNTs mutmaßlich nicht dafür verantwortlich ist.

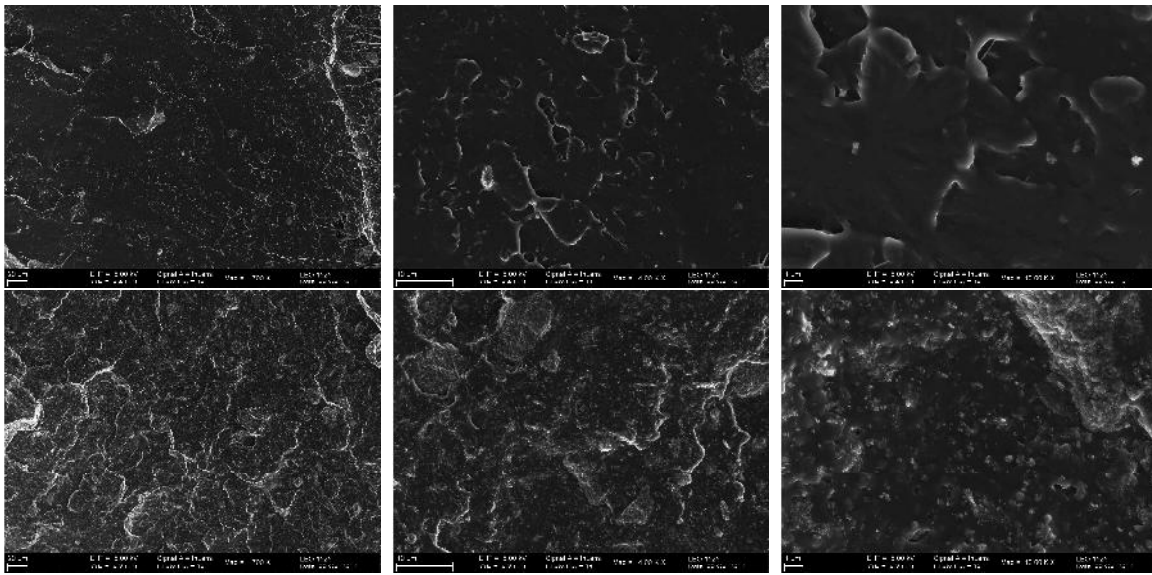


Abbildung 3.142. SEM-Aufnahmen von sPP/HNT Composites bei unterschiedlicher Vergrößerung (700fach *links*, 4000fach *mitte* und 13000fach *rechts*) 6% (*oben*) und 15% (*unten*) HNT-Gehalt

Mechanische Analyse

Die Zugfestigkeit der sPP/HNT Composites nahm mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Die Zugfestigkeit von sPP betrug ca. 23 MPa und erhöhte sich auf 26,3 MPa bei 15% HNT. Dies entspricht einer Steigerung von 14%.

Das E-Modul erhöhte sich ebenfalls mit steigendem HNT-Gehalt. Die Standardabweichung der Messungen erhöhte sich mit zunehmenden HNT-Gehalt. Das E-Modul lag ohne Füllstoff bei $410 \text{ MPa} \pm 55 \text{ MPa}$ und stieg auf ca. $1000 \text{ MPa} \pm 380 \text{ MPa}$ bei 15% HNT-Gehalt. Die Bruchdehnung verringerte sich kontinuierlich mit steigenden Füllstoffgehalt von 180% (0% HNT) auf 32% (15%). Eine bessere Verteilung der HNTs in der Matrix würde wahrscheinlich zu einer höheren Bruchdehnung führen.

3. Resultate

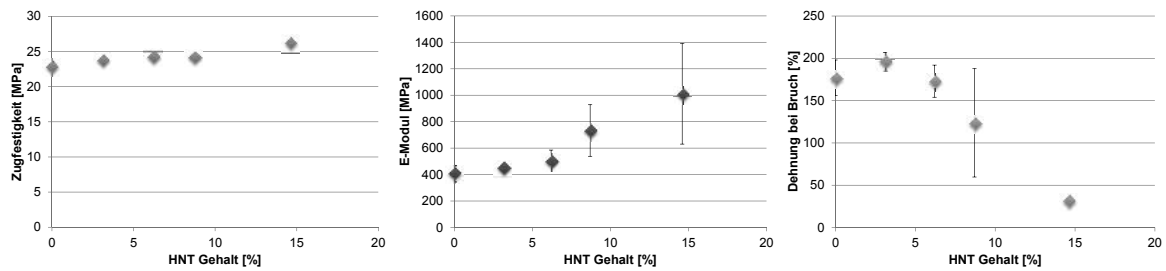


Abbildung 3.143. Zugfestigkeit (*links*), E-Modul (*mitte*) und Dehnung bei Bruch (*rechts*) von sPP/HNT Composites

Rheologische Untersuchung

Die Glasübergangstemperatur, gemessen mittels DMA, der sPP/HNT Composites erhöhte sich mit steigendem HNT-Gehalt. Der Tg betrug ohne Füllstoff 4,3 °C und mit 6% HNT ca. 6,1 °C. Die Probe mit 9% Füllstoffgehalt zeigte eine Verringerung der Glasübergangstemperatur. Der Speichermodul lag unterhalb der Glasübergangstemperatur unabhängig vom Füllstoffgehalt bei 1000 GPa. Der Speichermodul nahm nach Durchlaufen der Glasübergangstemperatur nicht linear mit steigender Temperatur ab, sondern erreichte ein Plateau. Der Speichermodul von diesem Plateau nahm mit steigenden Füllstoffgehalt von 46 800 MPa (0%) auf 73 400 MPa (9%) zu.

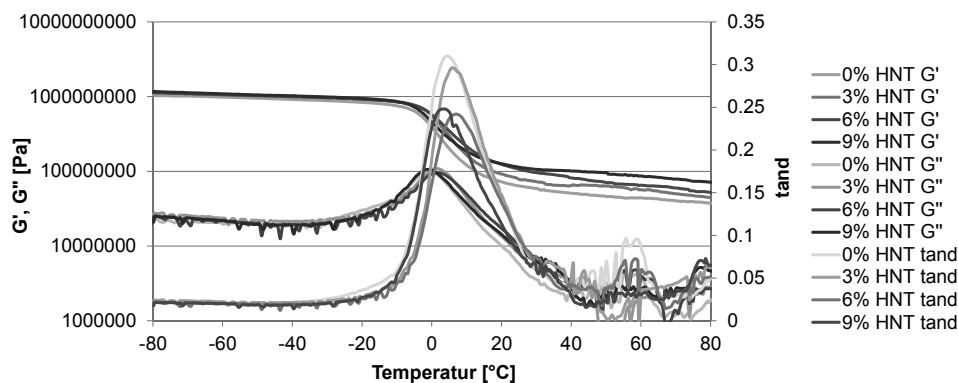


Abbildung 3.144. DMA-Kurven von sPP/HNT Composites

Es konnte keine Abhängigkeit zwischen den gemessenen Glasübergangstemperaturen aus der DSC-Messung und der DMA-Messung beobachtet werden.

Fazit der Polypropylen Composites

Magnesiumoxid konnte die Zugfestigkeit um +50% steigern, dies ging mit einer Erniedrigung des E-Moduls von -50% einher. Der Füllstoff konnte nicht homogen in die iPP Matrix eingebaut werden.

Die Halloysitenanotubes zeigten als Füllstoff sowohl beim isotaktischen als auch beim syndiotaktischen Polypropylen eine Erweiterung des Eigenschaftsprofil. Die Zugfestigkeit der iPP/HNT Composites erhöhte sich um +8% und der sPP/HNT Composites um +14%. Das E-Modul nahm um +22% (iPP) bzw. um +150% (sPP) zu. Die Verteilung der Nanoteilchen kann als gut angesehen werden, insbesondere bei den iPP/HNT Composites. Die Schlagzähigkeit wurde durch die Anwesenheit der HNTs konnte geringfügig verbessert werden.

4. Zusammenfassung

Diese Arbeit handelt von der Herstellung von Polyolefin-Nanocomposites mit Hilfe der *polymerization filler technique*. Die Polymermatrices Polypropylen und Polyethylen wurden durch ein metallocenbasiertes Katalysatorsystem in Anwesenheit eines Füllstoffes synthetisiert. Die erhaltenen Composites wurden hinsichtlich ihrer mechanischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften charakterisiert.

Die verwendeten Füllstoffe sind Halloysitenanotubes (HNT) und MgO-Nanopartikel. Die HNTs besitzen einen röhrenförmigen Hohlraum und haben eine Länge von ca. 230 nm und einen Durchmesser von 50 nm. Sie sind ein natürliches Aluminosilicat mit der Summenformel $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die MgO-Partikel haben eine breite Größenverteilung von 50 - 1 000 nm und besitzen keine einheitliche Struktur. Die HNTs sind aufgrund der Hydroxygruppen an der Oberfläche polar und reagieren als Säure. Die MgO-Partikel zeigen ebenfalls die Bildung von Aluminiumoxide an der Oberfläche. MgO reagiert aufgrund der Oxidionen O^- an der Oberfläche basisch ($\text{pH} \approx 10$). Beide Füllstoffe lassen sich somit gut in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Ethanol dispergieren, aber nicht in Toluol. Das Dispergierverhalten in Toluol kann durch die Zugabe von Methylaluminioxan (MAO) signifikant verbessert werden. MAO reagiert in diesem System nicht nur als Cokatalysator, sondern auch als Stabilisator der Nanoteilchen. Es konnte gezeigt werden, dass die nanoskaligen Füllstoffen mit dem Cokatalysator Methylaluminiumoxan (MAO) reagieren und das MAO an der Oberfläche absorbiert. TEM-Aufnahmen von den mit MAO imprägnierten HNTs zeigen eine 6 nm dicke Schicht auf der Oberfläche. EDX-Messungen weisen auf die Anwesenheit von Al_2O_3 hin.

Die Herstellung von Nanocomposites durch eine *in situ* Polymerisation von Ethylen bzw. Propylen wurde zunächst in einem 1 L Reaktor untersucht. Der Einfluss der Temperatur, Katalysator- und Cokatalysatorkonzentration auf die Aktivität des Katalysators und die Molmasse des Produktes wurde analysiert. Composites mit UHMW-PE

und LLD-PE als Matrix wurden mit Hilfe des Katalysators $(\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ und MAO bzw. TMA als Cokatalysator hergestellt. Es zeigte sich, dass homogene Composites mit HNT und MgO als Füllstoff bevorzugt mit TMA als Cokatalysator erhalten werden. Eine Erhöhung der HNT-Vorlage im Reaktor führte zu einer Steigerung der Aktivität des TMA-Katalysatorsystems. Dieses Verhalten wurde in Anwesenheit der MgO-Partikel nicht beobachtet. Die Aktivität des Katalysators war mit der TMA-Füllstoffkombination als Cokatalysator geringer als mit MAO. Die Anwesenheit eines α -Olefins als Comonomer zur Herstellung von LLD-PE führte ebenfalls zu einer Verringerung der Aktivität. Isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen wurden als Polymermatrices für die PP-Composites verwendet und mit Hilfe der Katalysatoren $(\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ und $[(o\text{-MePh})(p\text{-OMePh})\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ und MAO als Cokatalysator synthetisiert. Die PP/HNT Composites zeigten eine gute Verteilung und Einbettung der Halloysitenanotubes in die Polymermatrix. Ein molares MAO/HNT-Verhältnis von 1,1 führte zu keiner Polymerisation; ab einem MAO/HNT-Verhältnis von 2,2 war die Polymerisation erfolgreich. MgO-Partikel konnten nicht agglomeratfrei in die Matrix eingebettet werden.

Die Reaktionsbedingungen aus dem 1 L Reaktor für die verschiedenen Composite-Herstellungen wurden auf einen 10 L Reaktor übertragen. Es konnten LLD-PE mit einem Verzweigungsgrad von 1,8 - 3,2 mol% und einer Ausbeute zwischen 430 g und 550 g pro Ansatz erhalten werden. LLD-PE Composites mit einem MgO-Füllstoffgehalt von 2,4 und 9,5% wurden ebenfalls erhalten, allerdings zeigten die Produkte Agglomerate. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bei der iPP Synthese führte zu einer Ausbeuteerhöhung von 700 g auf 1300 g mit einer gleichzeitigen Erhöhung des PDIs des Produktes. iPP/HNT Composites mit 4 - 12% Füllstoffgehalt und einer Ausbeute zwischen 500 g und 700 g konnten durch Optimierung der Reaktionszeit und der vorgelegten HNT-Menge erhalten werden.

Die hergestellten Composites wurden bezüglich der Verteilung der NP in der Matrix und der mechanischen und rheologischen Eigenschaften charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von 6 - 7% HNTs in der isotaktischen Polypropylenmatrix zu einer maximalen Erhöhung der Festigkeit und des Elastizitätsmodul führt. Die Zugfestigkeit nahm um bis zu 7% (max. 37,2 MPa) und das E-Modul um 22% (max. 1440 MPa) zu bei einer Dehnbarkeit von über 400%. Die Biegefestigkeit stieg auf

+40% (52 MPa) und das Biegemodul um +48% (2040 MPa). Eine Erhöhung dieser Werte konnte bei Proben, die durch Coextrusion von iPP und HNT hergestellt wurden, nicht beobachtet werden. Die Schlagzähigkeit konnte ebenfalls um 7% gesteigert werden. Die Viskosität der iPP/HNT Composites wurde nicht signifikant verändert durch die Anwesenheit der HNTs. Eine schnellere thermische Degradation der Composites im Vergleich zum Material ohne Füllstoff wurde festgestellt. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch die HNTs wurde auch bei sPP als Matrix beobachtet. Das Magnesiumoxid eignet sich aufgrund der Morphologie nicht als verstärkender Füllstoff. Die Materialeigenschaften der MgO-Composites führt zu keiner signifikanten Verbesserung im Vergleich zu den HNT-Composites. Die mechanischen Eigenschaften von den PE-Composites wurden durch den Verzweigungsgrad signifikant beeinflusst und nicht durch den Füllstoff.

5. Summary

This thesis concerns the preparation of polyolefin nanocomposites using the *polymerization filler technique*. The polymer matrices polypropylene and polyethylene were synthesized with a metallocene catalyst system in the presence of a filler material. The composites obtained were characterized with respect to their mechanical, rheological and thermal properties.

Halloysitenanotubes (HNT) and MgO nanoparticles were used as filler materials. HNTs are of hollow tubular shape and have a length of approximately 230 nm and a diameter of 50 nm. Halloysite is a natural aluminosilicate clay with a molecular formula $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. The HNTs are acidic with terminal hydroxyl groups. The MgO particles have a broad size distribution of 50 - 1 000 nm with no uniform structure. MgO is basic ($\text{pH} \approx 10$). Both filler materials can be dispersed in polar solvents like water and ethanol, but not toluene. A dispersion in toluene can be reached by addition of methylaluminoxane (MAO). MAO acts additionally as a stabilizer for the dispersion. It was shown, that the filler material interacts with MAO, absorbing it on the surface. TEM-pictures of the MAO impregnated HNTs show a 6 nm thick layer on the surface. EDX measurements suggest the presence of Al_2O_3 .

The preparation of nanocomposites via *in situ* polymerization of ethylene or propylene was investigated in an 1 L reactor. The impact of temperature, catalyst and co-catalyst concentration was mapped regarding the activity of the catalyst and molecular weight of the products. Composites with UHMW-PE and LLD-PE as a matrix were synthesized mediated by catalyst $(\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ and using TMA next to MAO as co-catalysts. It was shown, that homogenous composites with HNTs and MgO were preferably obtained with TMA as a co-catalyst. The activity of the TMA co-catalyst system was dependent on the ratio of TMA to HNTs and may be higher than with MAO. This behavior was not observed in the presence of MgO particles. The activity of the catalyst was lower

with the TMA filler combination as co-catalyst than with MAO. The presence of an α -olefin as a comonomer for the synthesis of LLD-PE resulted in a decrease in activity. Isotactic and syndiotactic PP as a polymer matrix were synthesized with respectively $(\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ and $([(o\text{-MePh})(p\text{-OMePh})\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ as catalyst and MAO as a co-catalyst. The PP/HNT composites are a well dispersed system and show a good contact of the HNTs to the polymer matrix. A relative amount of MAO to HNT is of importance to reach such composites. A ratio of 1.1 mol co-catalyst to 1 mol filler did not lead to a polymerization. With a ratio of 2.2 polymerization was successful. Composites of MgO particles could not be prepared without agglomerated filler.

The reactions could successfully be performed at the same conditions in a 10 L reactor, giving a yield between 430 g and 550 g per reaction for LLD-PE (branching degree of 1.8 - 3.2 mol%). LLD-PE composites with a MgO filler content of 2.4 and 9.5% were obtained but agglomerates were formed. Prolonged reaction times (iPP synthesis) increased the yield from 700 g to 1 300 g, simultaneously increasing the PDIs of the products. iPP/HNT composites with 4 - 12% filler content and a yield of 500 - 700 g were accessible after optimization.

The composites obtained were characterized regarding the distribution of the filler, the mechanical and rheological properties. It could be shown, that the presence of 6 - 7% HNTs in the isotactic PP matrix resulted in a maximal increase in toughness and E-modulus. The tensile strength increased by up to 7% (37.2 MPa) and E-modulus by up to 22% (1 440 MPa). The elongation at break remained above 400%. The bending stress could be increased to 52 MPa (+40%) and the bending module to 2040 MPa (+48%). Samples produced by co-extrusion of iPP and HNTs did not show such high mechanical values. Furthermore, the impact strength could be increased by 7%. The viscosity of the iPP/HNT composites did not alter significantly in the presence of HNTs. A faster thermal degradation of the composites was observed in comparison to polyolefins synthesized without filler material. The mechanical properties of sPP also improved after filling with HNTs. MgO is not suitable as a reinforcing filler because of its morphology. No significant improvement of the material properties of the MgO composites was found, as expected. The mechanical properties of the LLDPE/MgO composites were dominated by the branching degree and not by content of filler.

6. Experimenteller Teil

6.1. Chemikalien

Argon

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre mit Argon der Firma Westfalen AG mit einer Reinheit von 5.0 durchgeführt.

Ethen

Das Ethen der Firma Gerling Holz+Co mit einer Reinheit von 99.8% wurde zusätzlich über Säulen mit 4 Å Molsieb und BASF Katalysator R3-11G gereinigt um Wasser und Sauerstoff quantitativ zu entfernen.

1-Hexen

Das 1-Hexen der Firma Sigma Aldrich, 97%, wurde zunächst über MgSO_4 getrocknet, danach destilliert und anschließend mit Argon entgast und über Molsieb gelagert.

HNT

Die Halloysitenanotubes, Dragonit-HP Halloysite, der Firma Applied Minerals wurden drei Stunden unter vermindertem Druck auf 300 °C erhitzt und anschließend unter Argonatmosphäre gelagert.

Katalysator

Es wurden drei verschiedene Katalysatoren verwendet. Alle wurden vor Reaktionsbeginn in trockenem Toluol gelöst und unter Argon bei -20 °C gelagert.

Die Darstellung von iPP erfolgte mit *rac*-Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-zirkonium(IV)dichlorid ($\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{SiZr}$, $M=628.82 \text{ g/mol}$, $c = 1.9 \text{ mM}$).

Die Darstellung von sPP erfolgte mit [*o*-Methylphenyl,*p*-methylphenylmethylen-(1-cyclopentadienyl)-(2,7-di-*tert*-butyl-9-fluorenyl)]zirkonium(IV)dichlorid ($[(o\text{-MePh})(p\text{-OMePh})\text{-C(Cp)}(2,7\text{-}t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Zr}$, $M = 696.90 \text{ g/mol}$, $c = 2 \text{ mM}$).

Die Darstellung von UHMW-PE und LLD-PE erfolgte mit Bis(*n*-butylcyclopentadienyl)-zirkonium(IV)dichlorid ($(\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Zr}$, $M = 404.53 \text{ g/mol}$, $c = 1 \text{ mM}$).

MAO

Der Cokatalysator Methylaluminoxan von der Crompton GmbH wurde als 10%ige Lösung in Toluol erhalten. Die Lösung hat eine Dichte von 0.8854 g/cm^3 und einen Aluminiumanteil von 5.24 Gew%.

MgO

Das Magnesiumoxid der Firma SkySpring Nanomaterials Inc., Produkt Nr. 4810N, wurden drei Stunden unter vermindertem Druck auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend unter Argonatmosphäre gelagert.

1-Octen

Das 1-Octen der Firma Sigma Aldrich, 98%, wurde zunächst über MgSO_4 getrocknet, danach destilliert und anschließend mit Argon entgast und über Molsieb gelagert.

Propylen

Das Propylen der Firma Westfalen AG mit einer Reinheit von 3.5 wurde zusätzlich über Säulen mit $4 \text{ \AA}$ Molsieb und BASF Katalysator R3-11G gereinigt um Wasser und Sauerstoff quantitativ zu entfernen.

TMA

Es wurde eine 20vol%ige Lösung in abs. Toluol hergestellt und bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Toluol

Das Toluol der Firma Riedel-de-Haën wurde zunächst destilliert und anschließend zur weiteren Reinigung und Trocknung über Säulen mit $4 \text{ \AA}$ Molsieb und BASF Katalysator R3-11G geleitet.

6.2. Versuchsdurchführung

Alle Reaktionen wurden in absoluten Toluol und unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

6.2.1. 1 L Glasreaktor

Die Polymerisationsanlage ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt. Das verwendete Lösungsmittel Toluol wird im 4 L Vorratsgefäß (1) gelagert. Für die Reaktionen werden das Toluol und die Monomergase (2) getrennt durch die Reinigungs- und Trocknungssäulen (3) geleitet und in den Reaktor (9) zugeführt. Der Glasreaktor ist mit einem Ankerrührer (10) versehen, dessen Geschwindigkeit sich mit Hilfe des Rührmotors (4) einstellen lässt. Der Reaktorraum lässt sich über den Reaktormantel mit einem Thermostaten (11) temperieren. Der Druck des zudosierten Gases kann durch ein Druckventil an der Schalttafel eingestellt werden. Ein Volumendurchflussregler wird für Zudosierung des Monomergases verwendet. Der maximale Fluss betrug 500 mL/min. Die Temperatur, der Druck und der Volumendurchfluss wurden *online* verfolgt und aufgezeichnet.

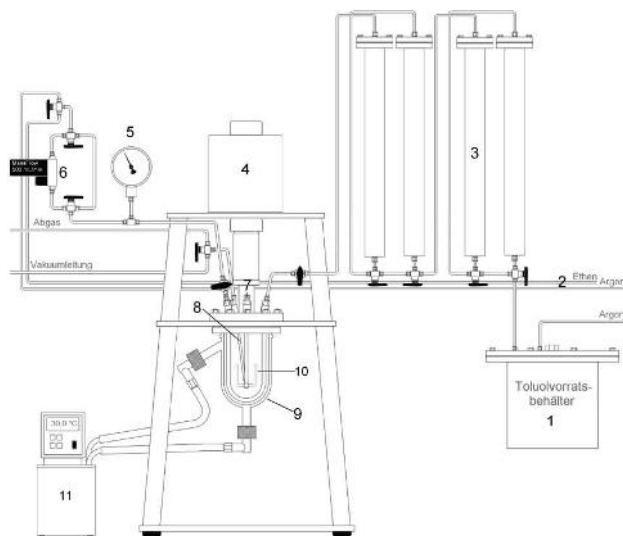


Abbildung 6.1. Schematischer Reaktoraufbau mit (1) Toluolvorratsgefäß, (2) Gasrohrleitungssystem, (3) Reinigungs- und Trocknungssäulen, (4) Rührmotor, (5) Manometer, (6) Volumendurchflussregler, (7) Stopfen mit Septum, (8) Thermoelement, (9) Glasreaktionsgefäß, (10) Ankerrührer, (11) Thermostat

6.2.2. 10 L Stahlreaktor

Der 10 L Edelstahlreaktor ist analog dem 1 L Reaktor aufgebaut. Der Volumendurchfluss beträgt 5 000 mL/min und die Reaktionslösung wird mit einem engwandigen Doppelan-kerührer durchmischt.

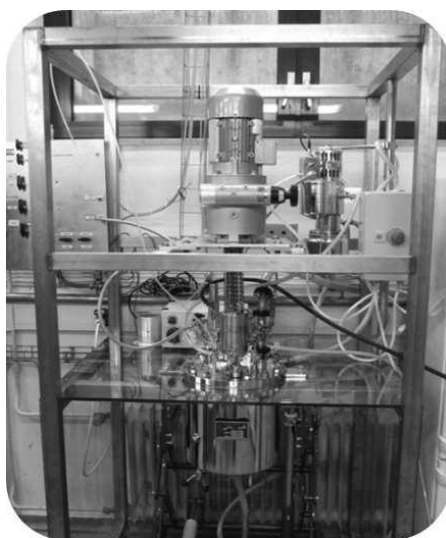


Abbildung 6.2. Bild des 10 L Reaktors

6.2.3. Allgemeine Durchführung im 1 L Reaktor

Die Darstellung der Referenzmaterialien PE und PP und der Composites erfolgte durch verschiedener Routen:

1) Referenzmaterial, 2) Vorbehandlung von HNT mit MAO, 3) Vorbehandlung vom Füllstoff im Reaktor mit Cokatalysator und 4) Trägerung und Voraktivierung des Katalysators am Füllstoff.

Vor allen Reaktionen wurde der Reaktor unter verminderten Druck für eine Stunde auf 80 °C erwärmt. Anschließend wurde der Reaktor mit Argon befüllt. In den 1 L Reaktoren wurden immer jeweils 300 mL Toluol vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die Rührergeschwindigkeit betrug 270 U/min. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Reaktionen wie folgt durchgeführt:

Durchführung der Polymerisation, Route 1

Zum Toluol wurde die MAO-Lösung und gegebenenfalls das Comonomer hinzugegeben und mit 2 bar Partialdruck mit Propylen bzw. Ethylen gesättigt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Katalysatorlösung gestartet und die Gaszufuhr über Massflow geregelt. Die Reaktionsdauer wurde zwischen 20 min und 90 min variiert.

Trägerung von MAO auf HNTs im Kolben, Route 2

In einem separaten Kolben wurden zu den getrockneten HNTs die gewünschte Menge 10%igen MAO-Lsg in Toluol unter Argonatmosphäre gegeben und für eine bestimmte Zeit gerührt.

Durchführung der Polymerisation von geträgerten HNTs im Kolben, Route 2

Die HNT/MAO-Lösung wurde zum Toluol im Reaktor hinzugegeben und unter Rühren mit 2 bar Partialdruck mit Ethylen bzw. Propylen gesättigt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Katalysatorlösung gestartet und die Gaszufuhr über Massflow geregelt (max. 500 mL Gas/min). Die Reaktionsdauer betrug 20 min bis 180 min; je nach angestrebtem Füllstoffgehalt.

Trägerung vom Cokatalysator an die Nanoteilchen im Reaktor, Route 3

Es wurde der Füllstoff in den noch nicht ausgeheizten Reaktor gegeben und anschließend der Reaktor unter verminderten Druck für eine Stunde auf 80 °C erwärmt. Der Reaktor wurde anschließend mit Argon befüllt. Anschließend wurde das Toluol, der Cokatalysator und gegebenenfalls das Comonomer zu dosiert, eine für Stunde gerührt.

Durchführung der Polymerisation von geträgerten Nanoteilchen im Reaktor, Route 3

Die Sättigung mit dem Monomer (2 bar Partialdruck mit Ethylen bzw. Propylen) erfolgte unter Rühren während der Imprägnierung. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Katalysatorlösung gestartet und die Gaszufuhr über Massflow geregelt (max. 500 mL Gas/min). Die Reaktionsdauer betrug 20 min bis 180 min; je nach angestrebtem Füllstoffgehalt.

Trägerung und Voraktivierung des Katalysators auf HNTs im Kolben, Route 4

Zu einer bestimmten Einwaage von getrockneten HNTs wurden in Argonatmosphäre eine bestimmte Menge an 10%igen MAO-Lsg in Toluol in einem Kolben gegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend für eine bestimmte Zeit gerührt. Anschließend der Katalysator, gelöst in Toluol, in die HNT/MAO-Suspension gegeben und für weitere 30 Min. gerührt. Der Katalysator ist nun heterogen geträgert und voraktiviert.

Durchführung der Polymerisation von geträgerten und voraktivierten Nanoteilchen, Route 4

Die Sättigung mit dem Monomer (2 bar Partialdruck mit Ethylen bzw. Propylen) erfolgte unter Rühren während der Imprägnierung. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Katalysatorlösung gestartet und die Gaszufuhr über Massflow geregelt (max. 500 mL Gas/min). Die Reaktionsdauer betrug 20 min bis 180 min; je nach angestrebtem Füllstoffgehalt.

Abbruch und Aufarbeitung der Polymerisation, Route 1-4

Die Reaktion wurde durch Beenden der Gaszufuhr, Ablassen des Druckes und anschließender Zugabe von etwa 30 mL Ethanol abgebrochen. Die mit Ethanol gequenchte Reaktionssuspension wurde mit einigen Millilitern verdünnter Salzsäure (7%) versetzt und etwa 12 h gerührt. Zur Reinigung des Produktes wurde zunächst das salzsaure Toluol/Ethanol-Gemisch mittels Saugfiltration entfernt und im Anschluss zwei Mal mit je etwa demineralisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit einem Ethanol/Wasser-Gemisches (1:1) und dann zweimal mit Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

6.2.4. Durchführung im 10 L Reaktor

Der 10 L Reaktor wurde vor jeder Reaktion ausgeheizt durch Temperierung auf 100 °C unter vermindertem Druck für 24 Stunden. Die Rührergeschwindigkeit betrug 270 U/min.

Durchführung der Polymerisation von isotaktischem Polypropylen, analog Route 1

In den Reaktor wurden 4 bzw. 5 L trockenes Toluol vorgelegt und das Toluol und die MAO-Lösung unter Rühren mit 2 bar Partialdruck mit Propylen gesättigt. Die Poly-

merisation wurde durch Zugabe der Katalysatorlösung (**1**) gestartet und die Gaszufuhr über Massflow geregelt (max. 5 L Gas/Min.). Die Starttemperatur betrug 20 °C bzw. 30 °C und die Reaktionsdauer 120 min - 210 min.

Durchführung der Polymerisation von LLD-PE, analog Route 1

In den Reaktor wurden 3 L trockenes Toluol vorgelegt und das Comonomer und die MAO-Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren mit 2 bar Partialdruck mit Ethylen gesättigt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Katalysatorlösung (**3**) gestartet und die Gaszufuhr über Massflow geregelt (max. 5 L Gas/Min.). Die Starttemperatur betrug 60 °C und die Reaktionsdauer 60 min.

Durchführung der Polymerisation von HNT/PP Composites, analog Route 4

Die HNTs wurden einen Tag vor der Reaktion mit MAO vorimprägniert und 30 min vor Reaktionsstart die Katalysatorlösung (**1**) hinzugegeben (Route 4). Die Polymerisationen wurden in 4 bzw. 5 L trockenem Toluol durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde mit 2 bar Partialdruck mit Propylen gesättigt. Vor Zugabe des geträgerten Katalysators wurde der Reaktor belüftet (Druck abgelassen). Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Katalysatorsuspension gestartet und die Gaszufuhr über Massflow geregelt (max. 5 L Gas/Min.). Die Starttemperatur betrug 20 °C oder 30 °C. Die Reaktionsdauer betrug 60 min oder 90 min; je nach angestrebtem Füllstoffgehalt.

Durchführung der Polymerisation von LLD-PE/MgO Composites, analog Route 3

Analog Route 3 wurde das Magnesiumoxid im Reaktor mit ausgeheizt. Anschließend wurde in dem Reaktor 3 L trockenes Toluol vorgelegt und das Comonomer und die MAO-Lösung zur Imprägnierung hinzugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde unter Rühren unter Rühren mit 2 bar Partialdruck mit Ethylen gesättigt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe der Katalysatorlösung (**3**) gestartet und die Gaszufuhr über Massflow geregelt (max. 5 L Gas/Min.). Die Starttemperatur betrug 60 °C und die Reaktionsdauer 60 min.

Abbruch und Aufarbeitung der Scale-up Polymerisation

Der Abbruch der Reaktion erfolgte analog dem Abbruch für den 1 L Reaktor, jedoch wurden die Menge an Ethanol, Wasser und Salzsäure angepasst. Das erhaltene Produkt wurde 48 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Zusätzlich wurden die Polypropylen Materialien zur Granulierung extrudiert und anschließend wieder getrocknet.

Sonstige Reaktionen

Filtration: Es wurde jeweils 1 HNTs mit 2.5 mL, 5 mL, 7.5 mL oder 10 mL in einem Kolben für 3, 24 oder 72 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und aus dem Filtrat wurden 0.65 mL für NMR-Messungen entnommen. Dazu wurden 0.05 mL Toluol-d8 und 0.05 mL Dichlormethan als Standard hinzugefügt.

6.3. Analytik

Biegedehnung

Die Biegeexperimente der 1A Prüfkörper (siehe *Spritzguss*) erfolgten mit dem Instron 3366 in Polen an der West Pomeranian University of Technology Szczecin unter Leitung von Prof. Dr. M. El Fray. Die Messung des Biegemoduls und der Biegefestigkeit erfolgte nach der Norm DIN EN 178. Die Dehnungsgeschwindigkeit betrug 1 mm min⁻¹ mit einer Auflagedistanz von 68 mm für die Bestimmung des Biegemoduls und die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur.

Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung erfolgte nach Norm ISO 1183-1 (2006) in Polen an der West Pomeranian University of Technology Szczecin unter Leitung von Prof. Dr. M. El Fray. Als Immersionsmittel diente eine 40%ige Ethanollösung in Wasser bei 23 °C.

DMA

Die Dynamische Mechanische Analyse zur Bestimmung vom Glaspunkt und der Speicher- und Verlustmoduli der Polypropylen Composites wurden am Haake Mars Gerät der Fir-

ma Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Die Proben (BxHxT: 10 mm x 60 mm x 1 mm) wurden mittels Spritzgussverfahren hergestellt. Die Messung erfolgte in Form des Torsionspendel-Verfahrens. Zunächst wurde ein Amplituden-Sweep bei -80 °C und 110 °C durchgeführt bei $f = 1$ Hz und $\gamma = 0.01\%$ - 1%.

Anschließend wurde die Temperaturabhängigkeit untersucht in einem Temperaturbereich von -80 °C - 100 °C mit 3 K/min, $f = 1$ Hz und $\gamma = 0.5\%$.

DSC

Die Schmelztemperatur, Kristallisationstemperatur und sowie die Kristallinität wurden mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) bestimmt. Die Messungen erfolgten an dem Gerät der Mettler-Toledo GmbH (DSC 821). Dazu wurden jeweils 5-10 mg der Probe genau eingewogen und folgendem Temperaturprogramm unterzogen: mit einer Starttemperatur von 25 °C wurde die Probe auf 200 °C für 5 min mit einer Aufheizrate von 20 K/min erhitzt. Danach wurde die Probe auf 25 °C abgekühlt (20 K/min) und wieder analog erhitzt auf 200 °C. Die Kristallisationstemperatur und Kristallinität wurden aus der Abkühlkurve und die Schmelztemperatur aus der zweiten Aufheizkurve bestimmt.

Für die Bestimmung Kristallisationshalbwertszeiten wurde die Probe zunächst für 5 min auf 200 °C erhitzt und anschließend mit 40 K/min 20 min lang isotherm auf 120 °C, 123 °C bzw. 125 °C für PE und für PP auf 128 °C, 130 °C, 133 °C bzw. 135 °C abgekühlt.

Extruder

Die Extrusion erfolgte am Zweischnckenextruder Prism Eurolab 16 der Firma Thermo Scientific mit einem L/D-Verhältnis von 40:1. Die jeweilige Temperatur der einzelnen Zonen lag bei ca. 210 °C und wurde wie auch die Geschwindigkeit der Viskosität angepasst.

Für die Extrusion wurde das erhaltene Produkt aus dem 10 L Reaktor und die verwendeten HNTs vorher bei 40 °C für einen Tag im Vakuum getrocknet.

GPC

Die Molmasse und die Molmassenverteilung der Referenzmaterialien wurden mittels Hochtemperatur GPC der Firma Varian (PL-GPC- 220) gemessen. Dazu wurde das Polymer zunächst in 1,3,5-Trichlorbenzol bei 140°C ($c=3$ mg/mL) gelöst. Die Messung erfolgt bei 140 °C und die Detektion mittels RI-Detektor.

Kompressionsversuch

Die Kompressionsexperimente erfolgten mit dem Instron 3366 in Polen an der West Pomeranian University of Technology Szczecin unter Leitung von Prof. Dr. M. El Fray. Als Prüfkörper wurden zylinderförmige Proben spritzgegossen mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 14 mm. Die Messung des Kompressionsmoduls und der Kompressionsfestigkeit erfolgte nach der Norm DIN EN 604. Die Geschwindigkeit betrug 1 mm min⁻¹ für die Bestimmung des Kompressionsmoduls (Dehnung 0-0.5%) und die Kompressionsfestigkeit bei Raumtemperatur.

Kontaktwinkel

Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgte mit einem *contact angle system OCA 15plus* der Firma DataPhysics Instrument GmbH. Dazu wurden die spritzgegossenen Proben verwendet und auf die planare Oberfläche ein Tropfen mit 0.2 mL Wasser nach der Sessile drop-Methode aufgetragen und mit einer CCD-Videokamera aufgenommen. Die Auswertung der Winkel erfolgte mit der Software SCA 20. Der Kontaktwinkel wurde pro Probe jeweils von 5 Tropfen auf beiden Seiten vermessen.

NMR

Die Protonen-NMR Messungen für die Bestimmung des Verzweigungsgrades erfolgten am Gerät der Firma Bruker Avance mit 400 MHz. Dazu wurden ca. 15 mg Polymer in 0.5 mL Trichlorbenzol und 0.1 mL Tetrachlorethan in einem 5 mm Röhrchen gelöst. Zur Messung der Taktizität wurden die Polymere mittels ¹³C-IGated-NMR vermessen mit ca. 250 mg Polymer in 2.5 mL Trichlorbenzol und 0.5 mL Tetrachlorethan in einem 10 mm NMR-Röhrchen. Alle Messungen erfolgten bei 100 °C.

Bestimmung des MAO-Anteils im Filtrat: Es wurden für die Versuche 1 g Halloysitenanotubes in einem Kolben vorgelegt und diese mit der 2.5 mL, 5 mL und 10 mL ($\text{Al/HNT} = 1.1\text{-}4.4$) einer 10%igen MAO-Lösung behandelt. Die Imprägnierzeit betrug jeweils 3 h, 24 h und 72 h. Die Dispersion wurde anschließend filtriert und das Filtrat mittels $^1\text{H-NMR}$ auf nicht gebundenes MAO hin untersucht. Dichlormethan diente dabei als Standard. Das Integral der Protonen vom MAO aus den Filtraten wurde mit dem Standard in Relation gesetzt. Eine unbehandelte MAO-Lösung wurde als Referenzwert für 100% verwendet.

REM

Zur Bestimmung der Morphologie und der Nanopartikelverteilung wurden die Composites mittels REM untersucht. Dazu wurde ein Cryobrush eines spritzgegossener Probenkörper (5B) durchgeführt und auf den Probenhalter geklebt. Die Nanopartikel wurden ohne weitere Behandlung direkt auf dem Probenhalter aufgetragen. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Gemini LEO 1525 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Dazu wurde die Oberfläche der Proben auf dem Probenhalter vor der Messung mit Kohlenstoff bedampft. Die Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV mit einem InLens-Detektor gemacht.

Rheologie

Die Messungen der Oszillationsexperimente erfolgten am Haake Mars Gerät der Firma Thermo Fisher Scientific. Es wurden eine Platte-Platte Geometrie ($d=2\text{ cm}$) verwendet mit einer Spaltbreite von 2 mm. Die Experimente mit Polypropylen erfolgten bei $200\text{ }^\circ\text{C}$, die mit Polyethylen bei $220\text{ }^\circ\text{C}$. Zunächst wurde ein Amplituden-Sweep bei $f = 1.592\text{ Hz}$ und $\gamma = 0.01 - 10\%$ durchgeführt. Anschließend erfolgte der Frequenz-Sweep im viskoelastischen Bereich bei $\gamma = 0.5\%$ und $f = 0.0159 - 90\text{ Hz}$.

Schlagzähigkeit

Die Messung der Schlagzähigkeit wurde mit Gerät HIT5 der Firma Zwick/Roell und einem Pendel mit dem Arbeitsvermögen von 5 J durchgeführt. Es wurden für die Messungen die 1A Prüfkörper (siehe *Spritzguss*) verwendet und auf 80 mm gekürzt. Die Messung erfolgte nach DIN EN 179-1.

Die Messungen für die Schlagzähigkeit der gekerbten Proben erfolgte nach DIN EN 179-2/1eA bei -80 °C, RT und 80 °C.

Spritzguss

Die Prüfkörper 1A (siehe DIN EN 527-1) wurden in Polen an der West Pomeranian University of Technology Szczecin unter Leitung von Prof. Dr. M. El Fray an der BOY 35A hergestellt. Diese Prüfkörper wurden für die Zugdehnung, 3-Punktbiegung und Charpy-Messungen verwendet. Die einzelnen Parameter sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Sample Name	Zone temperature [°C]	mold temperature [°C]	pressure [bar]	hold pressure [bar]	pressure time [s]	hold pressure time [s]
Moplen	160 200 200 200	60	600	620	42	25
UPSS 2	175 200 200 200	60	600	650	42	25
UHSS 4*						
UHSS 5	175 205 205 205	65	300	650	42	25
UHSS 6	175 205 205 205	65	300	650	45	25
UHSS 7	175 205 205 205	65	300	650	45	25
UHSS 8	175 205 205 205	65	300	650	45	45
UHSS 9	175 205 205 205	65	300	650	45	25
UHSS 10	235 230 230 190	30	700	650	20	
UHSS 11	235 230 230 190	30	700	650	20	
UHSS 12	235 230 230 190	30	700	650	20	
UHSS 13	235 230 230 190	30	700	650	20	
Compression tests	175 220 220 220	70	600	600	30	12

Die Prüfkörper 5B (siehe DIN EN 527-1) wurden an der Haake Minijet II der Firma Thermo Scientific hergestellt. Die Temperaturen des Ofens und der Form und der Druck variierten je nach Polymer und Füllstoffanteil.

TGA

Die Bestimmung des Füllstoffanteils erfolgte mittels TGA der Firma Perkin Elmer. Der Füllstoffgehalt entsprach aufgrund der thermischen Stabilität der Nanopartikel dem Rückstand nach der Messung. Die Messung erfolgte in einem Platintiegel unter Luftzufuhr (50 mL/min) und wurde zunächst bei 30 °C für 10 min erwärmt. Danach wurde auf 800 °C mit 10 K/min erhitzt.

XRD

Die Messung der Röntgendiffraktogramme erfolgte mit einem X'Pert PRO MPD Gerät der Firma PANalytical. Die mit der verwendeten Cu-Anode erzeugten Wellenlängen lagen bei 0,154056 nm ($K\text{-}\alpha\ 1$) sowie 0,154439 nm ($K\text{-}\alpha\ 2$).

Zugdehnung

Die Zugdehnungsexperimente der 1A Prüfkörper (siehe *Spritzguss*) erfolgten an dem Instron 3366 in Polen an der West Pomeranian University of Technology Szczecin unter Leitung von Prof. Dr. M. El Fray.

Die Messung der 5A Prüfkörper erfolgte mit der Zugdehnungsmaschine 1N der Firma Zwick/Roell. Die Auswertung erfolgte mit der Software TestExpert II V.3.2

Die Messung des E-Moduls, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung erfolgte nach der Norm DIN EN 527-2. Die Dehnungsgeschwindigkeit betrug 1 mm min⁻¹ für die Bestimmung des E-Moduls und 50 mm min⁻¹ für die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung bei Raumtemperatur.

A. Literaturverzeichnis

- [1] PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic 2013. www.plasticseurope.org/.
- [2] E. W. Fawcett, R. O. Gibson, and M. W. Perrin J. G. Paton E. G. Williams. Improvements in or relating to the polymerisation of ethylene, 1936.
- [3] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, and H. Martin. *Angewandte Chemie*, 19/20:541–547, 1955.
- [4] G. W. Ehrenstein. *Polymer Werkstoffe*. Carl Hanser Verlag, 2011.
- [5] B. Diedrich. *Applied Polymer Symposia*, 26:1–11, 1975.
- [6] J. P. Hogan. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 8:2637–2652, 1970.
- [7] L. L. Böhm. *Angewandte Chemie*, 115:5162–5183, 2003.
- [8] H. G. Alt. *Macromolecular Symposia*, 173:65–75, 2001.
- [9] B. L. Small, M. Brookhart, and A. M. A. Bennett. *Journal of American Chemical Society*, 120:4049–4050, 1998.
- [10] B. L. Small and M. Brookhart. *Journal of American Chemical Society*, 120:7143–7144, 1998.
- [11] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, and D. F. Wass. *Angewandte Chemie*, 38:428–447, 1999.
- [12] G. J. Domschi, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Bolig, and M. Brookhart. *Progress in Polymer Science*, 32:30–92, 2007.
- [13] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantika, G. Mazzanto, and G. J. Moraglio. *Journal of American Chemical Society*, 77:1708–1710, 1955.

- [14] G. Natta. *Angewandte Chemie*, 68:393, 1956.
- [15] W. Grellmann and S. Seidler. *Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, 2005.
- [16] AVK AVK Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. *Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*. Vieweg + Teubner, 2010.
- [17] M. Aulbach and F. Küber. *Chemie unserer Zeit*, 28:197–208, 1994.
- [18] A. T. Jones, J. M. Aizlewood, and D. R. Becket. pages 134–158, 1963.
- [19] F. J. Padden and H. D. Keith. *Journal of Applied Physics*, 30:1479–1484, 1959.
- [20] A. J. Lovinger, J. O. Chua, and C. C. Gryte. *Journal of Applied Physics*, 15:641–656, 1977.
- [21] P. Tordjeman, C. Robert, G. Marin, and P. Gerard. *European Physical Journal E*, 4:459–465, 2001.
- [22] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, and F. R. W. P. Wild. *Angewandte Chemie*, 97:507–508, 1985.
- [23] J. A. Ewen. *Journal of American Chemical Society*, 106:6355–6364, 1984.
- [24] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, and H. H. Brintzinger. *Journal of Organometallic Chemistry*, 232:233–247, 1982.
- [25] F. R. W. P. Wild, M. Wasuicioneck, G. Huttner, and H. H. Brintzinger. *Journal of Organometallic Chemistry*, 288:63–67, 1985.
- [26] A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, and J. D. Ferrara. *Journal of American Chemical Society*, 110:6255–6265, 1988.
- [27] S. A. Miller and J. E. Bercaw. *Organometallics*, 21:934–945, 2002.
- [28] L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, and P. Corradini. *Macromolecules*, 24:1784–1790, 1991.
- [29] W. Kaminsky and A. Laban. *Applied Catalysis A: General*, 222:47–61, 2001.

- [30] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, and R. Woldt. Verfahren zur Herstellung von Polyethylen, Polypropylen und Copolymeren, 1980.
- [31] H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, and R. Woldt. *Angewandte Chemie*, 92:396–402, 1980.
- [32] W. Kaminsky. *Macromolecules*, 45:3289–3297, 2012.
- [33] E. Zurek and T. Ziegler. *Progress in Polymer Science*, 29:107–148, 2004.
- [34] W. Kaminsky. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42:3911–3921, 2004.
- [35] B. Rieger and C. Janiak. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 215:35–46, 1994.
- [36] M. Linnolahti, A. Laine, and T. A. Pakkanen. *Chemistry - A European Journal*, 19:7133–7142, 2013.
- [37] T. Seraidarais, W. Kaminsky, J. V. Seppälä, and B. Löfgren. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206:1319, 2005.
- [38] J. C. W. Chien and B.-P. Wang. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 26:3089–3102, 1988.
- [39] P. Cossée. *Journal of Catalysis*, 3:80–88, 1964.
- [40] E. J. Arlman. *Journal of Catalysis*, 3:89–98, 1964.
- [41] E. J. Arlman and P. Cossée. *Journal of Catalysis*, 3:99–104, 1964.
- [42] A. Tynys, T. Saarinen, K. Hakala, T. Helaja, T. Vanne, P. Lehmus, and B. Löfgren. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206:1043, 2005.
- [43] J. C. W. Chien and T. Nozaki. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31:227, 1993.
- [44] W. Buhro and V. L. Colvin. *Nature Materials*, 2:138–139, 2003.
- [45] W. Kaminsky and H. Zielonka. *Polymers for Advanced Technologies*, 4:415–422, 1994.

- [46] F.J. Medellin-Rodriguez, J.M. Mata-Padilla, B.S. Hsiao, M.A. Waldo-Mendoza, E. Ramirez-Vargas, and S. Sanchez-Valdes. *Polymer Engineering and Science*, 47:1889–1897, 2007.
- [47] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, and S. C. Tsang. *Carbon*, 34:814–816, 1996.
- [48] D.S. Dlamini, S.B. Mishra, A.K. Mishra, and B.B. Mamba. *Journal of Composite Materials*, 45:2211–2216, 2011.
- [49] W. Kaminsky and A. Funck. *Macromolecular Symposia*, 260:1–8, 2007.
- [50] K. Scharlach and W. Kaminsky. *Macromolecular Symposia*, 261:10–17, 2008.
- [51] K. Wiemann, W. Kaminsky, F. H. Gojny, and K. Schulte. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206:1472–1478, 2005.
- [52] W. Kaminsky, A. Funck, and C. Klinke. *Topics in Catalysis*, 48:84–90, 2008.
- [53] W. Kaminsky, A. Funck, and K. Wiemann. *Macromolecular Symposia*, 239:1–6, 2006.
- [54] P. Panupakorn, E. Chaichana, P. Prasertthdam, and B. Jongsomjit. *Journal of Nanomaterials*, 1–9, 2013.
- [55] Y. Tang, Y. Hu, S. Wang, Z. Gui, Z. Chen, and W. Fan. *Journal of Applied Polymer Science*, 89:2586–2588, 2003.
- [56] Mingliang Du, Baochun Guo, Mingxian Liu, and Demin Jia. *Polymer*, 38:1198–1204, 2006.
- [57] K. Prashantha, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak. *Polymer Letters*, 5:295–307, 2011.
- [58] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, and B. Delvaux. *Clay Minerals*, 40:383–426, 2005.
- [59] T. Takada, Y. Hayase, Y. Tanaka, and T. Okamoto. *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15:152–160, 2008.

- [60] C. C. Reddy, Y. Murat M. Gosityowaki, and Y. Sekiguchi. *International Symposium on Electrical Insulating*, pages 661–664, 2008.
- [61] J. C. Randall. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 11:275–287, 1973.
- [62] V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, and A. L. Segre. *Macromolecules*, 30:6251–6263, 1997.
- [63] J. Brandrup and E. H. Immergut. *Polymer Handbook*. Wiley, 1998.
- [64] M. Avrami. *Journal of Chemical Physics*, 7:1103–1112, 1939.
- [65] M. Avrami. *Journal of Chemical Physics*, 8:212–224, 1940.
- [66] M. Avrami. *Journal of Chemical Physics*, 9:177–184, 1941.
- [67] Dragnote Applied Minerals Inc. www.appliedminerals.com.
- [68] L. Guimaraes, A. N. Enyashin, G. Seifert, and H. A. Duarte. *Journal of Physical Chemistry C*, 114:11358–11363, 2010.
- [69] F. J. G. Garcia, S. G. Rodriguez, A. Kalytta, and A. Reller. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635:790–795, 2009.
- [70] The International Centre for Diffraction Data. Icd 29-1489.
- [71] C. Y. Tai, M.-H. Chang C.-T. Tai, and H.-S. Liu. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46:5536–5541, 2007.
- [72] P. Debye and P. Scherrer. *Physikalische Zeitschrift*, 17:277–283, 1916.
- [73] S. Käsela. PhD thesis, voraussichtlich 2017.
- [74] Inc. SkySpring Nanomaterials.
[http : //ssnano.com/inc/sdetail/magnesium_oxide_nanoparticles/307](http://ssnano.com/inc/sdetail/magnesium_oxide_nanoparticles/307).
- [75] S. Arrhenius. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre*, 28:317–335, 1899.
- [76] K. Vanka and T. Ziegler. *Organometallics*, 20:905–913, 2001.

- [77] E. Y.-X. Chen and T. J. Marks. *Chemical Reviews*, 100:1391–1434, 2000.
- [78] M. Smit, X. Zheng, J. Loos, J. C. Chadwick, and C. E. Koning. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 44:6652–6657, 2006.
- [79] R. van Grieken, A. Carrero, I. Suarez, and B. Paredes. *Macromolecular Symposia*, 259:243–252, 2007.
- [80] J. V. Seppälä, J. Koivumäki, and X. Liu. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 31:3447–3452, 1993.
- [81] J. Scholtyssek. PhD thesis, Universität Hamburg, 2012.
- [82] Nan-Ying Ning, Qin jian Yin, Feng Luo, Qin Zhang, Rongni Du, and Qiang Fu. *Polymer*, 48:7374–7384, 2007.
- [83] Andrew Peacock. *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. Marcel Dekker Inc, 2000.
- [84] Mingliang Du, Baochun Guo, Jingjing Wan, Quliang Zou, and Demin Jia. *Journal of Polymer Research*, 17:109–118, 2010.
- [85] Mingliang Du, Baochun Guo, and Demin Jia. *European Polymer Journal*, 42:1362–1369, 2006.
- [86] N. Pasquini. *Polypropylen Handbook*. Carl Hanser Verlag, 2005.
- [87] V. Khunova, J. Kristóf, I. Kelnar, and J. Dybal. *Polymer Letters*, 7:471–479, 2013.
- [88] S. Scheel and G. A. Luinstra A. Poeppel. In-situ polyolefin/halloysite nanocomposites with improved modulus and strength, 2012.

B. Sicherheit

Chemikalie	Gefahren- symbol	H-Satz	P-Satz
Argon	-	-	-
Dichlormethan	GHS08	H351	P201-P202-P281 P308+P313-P405 501
Ethanol	GHS02, GHS07, GHS08	H225-H302-H371	P210-P260
Ethylen	GHS02, GHS04, GHS07	H220-H280-H336	P210-P261-P410 + P403
Halloysite	-	-	-
1-Hexen	GHS02, GHS08	H225-H304	P210-P301 + P310-P331
Kat 1		noch nicht vollständig geprüfter Stoff	
Kat 2		noch nicht vollständig geprüfter Stoff	
Kat 3	-	-	-
MAO (10 wt% in Toluol)	GHS02, GHS07, GHS08	H250-H260-H304- H315-H336-H361d- H373	P222-P223-P231+ P232-P261-P370+ P378-P422
MgO	-	-	-
1-Octen	GHS02, GHS07, GHS08, GHS09	H225-H304-H315- H411	P210-P273-P301+ P310-P331
Polyethylen	-	-	-
Polypropylen	-	-	-
Propylen	GHS02, GHS04	H220-H280	P210-P410+P403

B. Sicherheit

Chemikalie	Gefahren- symbol	H-Satz	P-Satz
Salzsäure, 7%ig	GHS07	H319-H335-H315	P280 P302+P352 P304+P340-P305+ P351+P338-P309+ P311
Tetrachlorethan-d2	GHS06, GHS09	H310-H330-H411	P260-P273-P280- P284-P302+P350- P310
TMA, 20%ig in Toluol	GHS02, GHS05, GHS07, GHS08	H225-H250-H260- H304-H314-H336- H361d-H373	P210-P222-P223- P231+P232-P370+ P378-P422
Toluol	GHS02, GHS07, GHS08	H225-H304-H315- H336-H361d-H373	P210-P261-P281- P301+P310-P331
1,3,5-Trichlor- benzol	GHS07	H302-H312-H315- H319-H332-H335- H412	P261-P273-P280- P305+P351+P338

Chemikalie	CAS-Nr.	Verfahren	Menge	Anzahl	Kategorie
Toluol	108-88-3	Lösungsmittel für Polymerisation	300 mL	581	R: 2
		Lösungsmittel für Polymerisation	4 L	35	R: 2
TCE-d2	33685-54-0	NMR-Lösungsmittel	0.1 mL	57	K: 2 R: 2
		NMR-Lösungsmittel	0.5 mL	10	K: 2 R: 2

C. Reaktionen

UHMW-PE Synthesen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	Auswaage [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]
PESS 303	1	0,50	2	45	30	8,3121	16658
PESS 304	1	0,50	2	30	30	5,1587	10339
PESS 305	1	0,50	2	60	30	13,0424	26138
PESS 306	1	0,50	2	30	30	6,4855	12998
PESS 307	1	0,25	2	30	30	4,8017	19246
PESS 308	1	0,25	1	30	30	2,4339	9756
PESS 309	1	0,50	1	30	30	4,6170	9253
PESS 471	1	0,25	2	60	30	6,3479	25091
PESS 474	1	0,50	2	60	30	14,4137	28486
PESS 517	1	0,50	2	70	30	18,9831	37517
PESS 518	1	0,50	2	80	30	18,8176	37190
PESS 519	1	1,00	2	60	30	10,2959	10174
ABB 18	1	1,00	2	30	30	6,0890	6077

UHMW-PE/HNT Synthesen

Nr	Route	Druck [bar]	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Füllstoffgehalt [%]
PEHSS 226	3	2	0,50	5	30	30	5,3706	10722	0,79	12,82
PEHSS 227	3	2	0,25	5	30	30	6,3137	25209	0,96	13,20
PEHSS 228	3	2	0,10	5	30	30	4,8283	48196	0,97	16,73
PEHSS 229	3	2	1,00	5	30	30	10,794	10774	1,29	10,68
PEHSS 230	3	2	0,50	2,5	30	30	1,6952	3384	1,12	39,78
PEHSS 231	3	2	1,00	2,5	30	30	4,4031	4395	0,97	18,05
PEHSS 232	3	2	0,25	2,5	30	30	3,1382	12530	0,89	22,09
PEHSS 233	3	2	0,13	2,5	30	30	1,5572	11957	0,94	37,64
PEHSS 234	3	1	0,50	2,5	30	30	0,8973	1791	0,91	50,35
PEHSS 235	3	1	1,00	2,5	30	30	1,5253	1523	0,92	37,62
PEHSS 236	3	1	0,25	2,5	30	30	1,0661	4257	0,94	46,86
PEHSS 237	3	1	0,13	2,5	30	30	0,3644	2798	0,95	72,28
PEHSS 459	3	2	0,50	2,5	60	30	8,1143	16037	1,00	10,97
PEHSS 460	3	2	0,50	5	60	30	11,5994	22924	1,00	7,94

UHMW-PE/MgO Synthesen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Füllstoffgehalt [%]
PEMSS 350	3	0,5	2	30	30	18,35259	36780	2	9,83
PEMSS 351	3	0,5	4	30	30	15,3727	30808	4	20,65
PEMSS 352	3	0,13	2	30	30	5,0547	38962	2	28,35
PEMSS 353	3	0,25	4	30	30	12,0977	48490	4	24,85
PEMSS 354	3	0,5	2	30	30	13,8398	27736	2	12,63
PEMSS 355	3	0,5	4	30	30	12,2205	24491	4	24,66
PEMSS 356	3	0,25	2	30	30	8,2818	33195	2	19,45
PEMSS 357	3	0,13	4	30	30	8,7301	67292	4	31,42
PEMSS 358	3	1	2	30	30	9,7652	9785	2	17,00
PEMSS 359	3	1	4	30	30	6,3774	6390	4	38,55
PEMSS 360	3	0,25	8	80	30	2,8255	11325	8	73,90
PEMSS 361	3	0,25	2	60	30	14,6504	58722	2	12,01
PEMSS 362	3	0,25	4	60	30	17,793	71318	4	18,35
PEMSS 363	3	0,25	2	80	30	3,6474	14619	2	35,41
PEMSS 364	3	0,25	8	60	30	5,2651	21104	8	60,31
PEMSS 365	3	1	4	30	30	21,8549	21900	4	15,47
PEMSS 366	3	0,25	8	30	30	9,5535	38292	8	45,57
PEMSS 367	3	0,25	8	30	30	23,1446	92768	8	25,69
PEMSS 369	3	0,5	2	30	30	7,0224	14074	2	22,17

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Füllstoffgehalt [%]
PEMSS 370	3	0,13	2	60	30	2,6488	20417	2	43,02
PEMSS 371	3	0,5	2	60	30	3,1337	6280	2	38,96
PEMSS 372	3	1	2	60	30	18,3671	18405	2	9,82

UHMW-PE Synthesen mit TMA als Cokatalysator

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{TMA} [mL]	T [°C]	t [min]	Auswaage [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]
PETSS 441	1	0,5	1	60	30	0	0
PETSS 442	1	0,5	2	60	30	0	0
PETSS 545	1	0,5	0,1	60	30	0	0
PETSS 546	1	0,5	0,5	60	30	0	0

UHMW-PE/HNT Synthesen mit TMA als Cokatalysator

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{TMA} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
HPETSS 434	3	0,5	4	60	30	10,5128	20777	1	8,69
HPETSS 435	3	0,5	1	60	30	10,9627	21666	1	8,36
HPETSS 436	3	0,5	2	60	30	8,2213	16248	1	10,84

Nr	Route	n (Kat) [μmol]	V _{TMA} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
HPETSS 440	3	0,5	0,25	60	30	15,9527	31528	1	5,90
HPETSS 443	3	0,5	1	60	30	12,1518	24016	2	14,13
HPETSS 445	3	0,5	0,05	60	30	0	0	1	-
HPETSS 447	3	0,5	1	60	30	16,2807	32176	4	19,72
HPETSS 469	3	0,5	0,1	60	30	0,6997	1383	1	58,83
HPETSS 475	3	1	0,5	60	30	5,0064	4947	0,5	9,08

UHMW-PE/MgO Synthesen mit TMA als Cokatalysator

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{TMA} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
MPETSS 481	3	0.5	1	60	30	1.8782	3712	1	34.74
MPETSS 482	3	0.5	0.25	60	30	7.9983	15807	1	11.11
MPETSS 483	3	0.5	0.5	60	30	5.184	10245	1	16.17
MPETSS 484	3	0.5	0.1	60	30	0	0	1	-
MPETSS 485	3	0.5	0.5	60	30	1.6621	3285	0.5	23.13
MPETSS 486	3	0.5	0.5	60	30	0.1775	351	2	91.85
MPETSS 520	3	0.5	0.5	60	30	0	2	0	-

LLD-PE Synthesen mit Hexen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]
PESS 377	1	0,5	2	1	60	30	16,8265	33722
PESS 378	1	0,5	2	2	60	30	19,8825	39846
PESS 379	1	0,5	2	4	60	30	20,9486	41983
PESS 380	1	0,5	2	8	60	30	22,0175	44125
PESS 381	1	0,5	2	1	30	30	5,5012	11025
PESS 382	1	0,5	2	2	30	30	3,8255	7667
PESS 383	1	0,5	2	4	30	30	6,8478	13724
PESS 384	1	0,5	2	8	30	30	6,5349	13097
PESS 385	1	0,5	2	1	45	30	10,0833	20208
PESS 386	1	0,5	2	2	45	30	13,6583	27373
PESS 387	1	0,5	2	4	45	30	15,4409	30945
PESS 388	1	0,5	2	8	45	30	22,3342	44760
PESS 389	1	0,5	2	12	45	30	20,2897	40662
PESS 390	1	0,5	2	16	45	30	22,93	45954
PESS 391	1	0,5	2	12	60	30	24,3823	48864
PESS 392	1	0,5	2	16	60	30	24,4058	48912
PESS 393	1	0,5	2	8	45	30	8,8893	178150
PESS 394	1	0,5	2	8	60	30	18,3758	368268
PESS 395	1	0,5	2	8	60	30	3,1346	628203

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]
PESS 396	1	1,0	2	8	60	30	3,8455	385337
PESS 397	1	0,5	1	8	60	30	10,8091	216624
PESS 398	1	0,1	1	8	60	30	5,2281	523880

LLD-PE Synthesen mit Octen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Octen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]
PESS 492	1	0,5	2	1	60	30	11,5102	22748
PESS 493	1	0,5	2	2	60	30	19,0602	37669
PESS 494	1	0,5	2	4	60	30	19,2400	38025
PESS 495	1	0,5	2	8	60	30	21,7003	42887
PESS 496	1	0,5	2	12	60	30	22,3241	44120
PESS 497	1	0,5	2	16	60	30	22,5739	44613
PESS 538	1	0,5	2	6	60	30	20,5274	40569

LLD-PE/MgO Synthesen mit Hexen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
PEMSS 399	3	0,5	2	8	60	30	0,0000	0	2	-
PEMSS 399a	3	0,55	2	8	60	30	1,2558	22879	2	61,43
PEMSS 400	3	1,0	2	8	60	30	0,0000	0	2	-
PEMSS 400a	3	0,35	2	8	60	30	0,6277	17971	2	76,11
PEMSS 401	3	0,5	2	8	60	30	20,8753	41836	2	8,74
PEMSS 402	3	0,1	2	8	60	30	5,8304	58423	2	25,54
PEMSS 403	3	0,5	4	8	60	30	0,0000	0	4	-
PEMSS 404	3	1,0	4	8	60	30	16,2368	16270	4	19,77
PEMSS 405	3	0,5	8	8	60	30	21,9807	44051	4	15,40
PEMSS 406	3	0,5	8	8	60	30	19,2711	38621	8	29,34
PEMSS 407	3	0,25	4	8	60	30	3,5337	14164	4	53,09
PEMSS 408	3	0,5	4	8	60	30	17,8794	35832	4	18,28
PEMSS 438	3	0,5	2	8	70	30	1,0945	2163	2	64,63
PEMSS 439	3	0,5	2	8	70	30	2,0112	3975	2	49,86
PEMSS 451	3	0,5	2	8	60	30	0,7440	1469	2	72,90
PEMSS 452	3	0,5	2	8	60	30	0,2750	543	2	87,92
PEMSS 453	3	0,5	4	8	60	30	19,402	38344	2	9,35
PEMSS 454	3	0,5	4	8	60	30	21,455	42402	2	8,53
PEMSS 472	3	0,5	2	1	60	30	8,5230	16844	2	19,01

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
PEMSS 473	3	0,5	2	2	60	30	15,909	31442	2	11,17
PEMSS 514	3	0,5	2	8	30	30	9,1310	18046	2	17,97
PEMSS 515	3	0,5	2	8	45	30	23,413	46272	2	7,87

LLD-PE/MgO Synthesen mit Octen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Octen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
PEMSS 498	3	0,5	2	1	60	30	8,7410	17275	2	18,62
PEMSS 499	3	0,5	2	2	60	30	9,3670	18513	2	17,59
PEMSS 500	3	0,5	2	4	60	30	21,6432	42774	2	8,46
PEMSS 501	3	0,5	2	8	60	30	14,8286	29306	2	11,88
PEMSS 502	3	0,5	2	12	60	30	10,8830	21508	2	15,52
PEMSS 503	3	0,5	2	12	60	30	6,20170	12257	2	24,39

LLD-PE/HNT Synthesen mit Hexen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
PEHSS 455	3	0,5	2,5	8	60	30	20,8114	41130	1	4,58

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
PEHSS 456	3	0,5	5	8	60	30	21,4341	42361	1	4,46
PEHSS 457	3	0,5	2,5	8	30	30	7,2175	14264	1	12,17
PEHSS 458	3	0,5	5	8	30	30	8,1285	16065	1	10,95
PEHSS 461	3	0,25	2,5	8	60	30	20,9271	82718	1	4,56
PEHSS 462	3	0,25	5	8	60	30	21,344	84366	1	4,48
PEHSS 476	3	0,5	2,5	1	60	30	10,7464	21238	1	8,51
PEHSS 477	3	0,5	2,5	2	60	30	20,1109	39746	1	4,74
PEHSS 479	3	0,5	5	1	60	30	13,9733	27616	1	6,68
PEHSS 480	3	0,5	5	2	60	30	20,5274	40569	1	4,65

LLD-PE/HNT Synthesen mit Hexen und TMA als Cokatalysator

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
HPETSS 444	3	0,5	1	8	60	30	5,5386	10946	2	26,53
HPETSS 446	3	0,5	1	8	60	30	4,9576	9798	1	16,79
HPETSS 448	3	0,5	1	8	60	30	9,8067	19381	4	28,97
HPETSS 449	3	0,5	1	2	60	30	6,1570	12168	1	13,97
HPETSS 450	3	0,5	1	4	60	30	7,3459	14518	1	11,98
HPETSS 463	3	0,5	0,25	8	60	30	9,6143	19001	1	9,42

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
HPETSS 464	3	0,5	0,25	8	60	30	0,0320	63	2	98,43
HPETSS 465	3	0,5	0,5	8	60	30	5,3563	10586	1	15,73
HPETSS 466	3	0,5	0,5	8	60	30	8,2550	16315	2	19,50
HPETSS 467	3	0,5	0,5	8	60	30	5,6980	11261	4	41,25
HPETSS 468	3	0,5	1	4	60	30	4,4273	8750	1	18,43
HPETSS 541	3	0,5	2	8	60	120	16,4358	8121	1	5,74
HPETSS 542	3	0,5	2	8	60	60	6,9423	6860	1	12,59
HPETSS 543	3	0,5	2	8	60	120	14,8488	7337	1	6,31
HPETSS 544	3	0,5	2	8	60	240	17,6539	4361	1	5,36

LLD-PE/MgO Synthesen mit Hexen und TMA als Cokatalysator

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Hexen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
MPETSS 487	3	0,5	0,5	2	60	30	1,4440	2854	1	40,92
MPETSS 488	3	0,5	0,5	4	60	30	1,4597	2885	1	40,66
MPETSS 489	3	0,5	0,5	8	60	30	2,0230	3998	1	33,08

iPP Synthesen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	Auswaage [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]
PSS 324	1	0,48	2	15	30	23,6271	49731
PSS 325	1	0,48	2	45	30	34,8946	73447
PSS 328	1	0,48	2	30	30	26,6324	56056
PSS 329	1	0,95	2	30	30	26,1081	27476
PSS 330	1	0,19	2	30	30	20,5029	107888
PSS 331	1	1,43	2	30	30	28,8090	20212
PSS 332	1	0,48	1	30	30	15,4286	32474
PSS 333	1	0,48	4	30	30	31,3881	66066

iPP/HNT Synthesen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	m _{NP} [g]	Auswaage [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	Gehalt [%]	Bemerkung	Imprägnier- zeit
HSS 240	2	0,96	2,9	30	30	1,16	0	0	-		1 d
HSS 241	2	0,96	6,2	30	30	1,24	17,1019	17894	6,76		1 d
HSS 242	2	0,96	2,5	30	30	1,06	0	0	-		1 d
HSS 243	2	0,96	10,5	30	30	0,92	30,1739	31572	2,96		1 d
HSS 244	2	0,96	3,6	30	30	0,90	12,6752	13262	6,63		1 d
HSS 245	2	0,48	4,9	30	30	0,82	9,1624	19174	8,21		1 d

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	m _{NP} [g]	Auswaage [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	Gehalt [%]	Bemerkung	Imprägnier- zeit
HSS 246	2	0,96	7,5	30	30	0,95	2,36358	2473	28,67		1 d
HSS 247	2	0,48	7,5	30	30	1,31	18,5224	38761	6,61		1 d
HSS 248	2	0,96	8,5	30	30	0,84	31,0779	32518	2,63		1 d
HSS 249	2	0,96	6,5	30	30	0,81	26,8226	28065	2,93		1 d
HSS 250	2	0,48	7,5	30	30	0,94	13,0499	27309	6,72		3h
HSS 251	2	0,96	6,4	30	30	0,98	28,8267	30162	3,29		1 d
HSS 252	2	0,96	8,2	30	30	0,96	0	0	-		1 d
HSS 253	2	0,96	9,5	30	30	0,95	2,7139	2840	25,93		1 d
HSS 254	2	0,96	10	30	30	1,00	2,2191	2322	31,06		1 d
HSS 255	2	0,96	7,5	30	30	0,95	18,9912	19871	4,76		3 d
HSS 256	2	0,96	5	30	30	1,00	9,1277	9551	9,87	Filtriert	3d
HSS 257	2	0,96	10	30	30	0,90	0	0	-	Filtriert	3d
HSS 258	2	0,96	5	30	30	0,95	3,4291	3588	21,69		3 h
HSS 260	2	0,96	5	30	30	0,91	6,2462	6536	12,72	Filtriert	1 d
HSS 261	2	0,96	7,5	30	30	1,09	5,3813	5631	16,84	Filtriert	1 d
HSS 262	2	0,96	7,5	30	30	0,80	2,3683	2478	31,52	Filtriert	3 d
HSS 263	2	0,96	7,5	30	30	1,12	1,2608	1319	47,04	Filtriert	2 h
HSS 264	2	0,96	5	30	30	0,92	9,3530	9786	8,96	Filtriert	4 d
HSS 265	2	0,48	7,5	30	30	1,09	3,4447	7209	24,04		3h
HSS 266	2	0,48	5	30	30	1,06	1,9033	3983	35,77		1d

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	m _{NP} [g]	Auswaage [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	Gehalt [%]	Bemerkung	Imprägnier- zeit
HSS 267	2	0,96	5	30	30	0,95	1,9972	2090	32,23	Filtriert	3h
HSS 268	2	0,96	10	30	30	1,05	0		-	Filtriert	1d
HSS 269	2	0,96	2,5	30	30	1,01	0	0	-	Filtriert	1d
HSS 270	2	0,96	2,5	30	30	1,04	0	0	-	Filtriert	3h
HSS 271	2	0,96	2,5	30	30	0,97	0	0	-	Filtriert	3d
HSS 272	2	0,96	5	30	30	1,09	0,0826	86	92,96	Filtriert& Gelagert	1d
HSS 273	2	0,48	5	30	30	1,02	0	0	-	Filtriert& Gelagert	1d
HSS 276	2	0,97	2	30	30	1,00	0	0	-		1d
HSS 277	2	0,97	4	30	30	1,09	30,7425	31691	3,42		1d
HSS 278	2	0,97	6	30	30	1,04	31,8275	32809	3,16		1d
HSS 279	2	0,97	8	30	30	1,01	32,2472	33242	3,04		1d
HSS 280	2	0,97	10	30	30	0,98	30,8717	31824	3,08		1d
HSS 281	2	0,97	2	30	30	1,04	0	0	-		3h
HSS 282	2	0,97	4	30	30	0,94	29,469	30378	3,09		3h
HSS 283	2	0,97	6	30	30	0,93	28,8236	29713	3,13		3h
HSS 284	2	0,97	8	30	30	0,96	32,0325	33021	2,91		3h
HSS 285	2	0,97	10	30	30	1,00	31,9999	32987	3,03		3h
HSS 286	4	0,97	2	30	30	1,03	0,4382	452	70,15	Voraktiv.	1d

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	m _{NP} [g]	Auswaage [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	Gehalt [%]	Bemerkung	Imprägnier- zeit
HSS 287	4	0,97	4	30	30	0,99	21,815	22488	4,34	Voraktiv.	1d
HSS 288	4	0,97	6	30	30	1,00	30,8043	31755	3,14	Voraktiv.	1d
HSS 289	4	0,97	8	30	30	0,97	0	0	-	Voraktiv.	1d
HSS 290	4	0,97	10	30	30	1,00	29,911	30834	3,24	Voraktiv.	1d
HSS 291	2	0,97	2	30	30	0,97	0	0	-		3d
HSS 292	2	0,97	4	30	30	1,02	28,0609	28927	3,51		3d
HSS 293	2	0,97	6	30	30	0,97	29,2812	30185	3,21		3d
HSS 294	2	0,97	8	30	30	1,02	16,6586	17173	5,77		3d
HSS 295	2	0,97	10	30	30	0,99	32,6700	33678	2,94		3d
HSS 296	2	0,97	3	30	30	0,99	4,4716	4610	18,13		1d
HSS 297	4	0,97	3	30	30	1,01	0	0	-	Voraktiv.	1d
HSS 298	2	0,97	5	30	30	0,98	30,1014	31030	3,15		1d
HSS 299	4	0,97	5	30	30	0,96	27,2364	28077	3,40	Voraktiv.	1d
HSS 300	4	0,97	3	30	30	0,95	12,7284	13121	6,95	Voraktiv.	1d
HSS 301	4	0,97	8	30	30	1,05	31,8794	32863	3,19	Voraktiv.	1d

iPP/MgO Synthesen

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	m _{NP} [g]	Auswaage [g/h·bar·mmol]	Aktivität [g]	Gehalt [%]
PPMSS 409	3	0,48	1	30	30	1	1,4306	3011	41,14
PPMSS 410	3	0,48	2	30	30	1	17,6282	37104	5,37
PPMSS 411	3	0,48	1,5	30	30	1	6,6744	14049	13,03
PPMSS 412	3	0,48	4	30	30	1	19,0253	40045	4,99
PPMSS 413	3	0,95	1	30	30	1	8,6781	9133	10,33
PPMSS 414	3	0,95	2	30	30	1	21,3240	22442	4,48
PPMSS 415	3	0,95	1,5	30	30	1	12,4639	13117	7,43
PPMSS 416	3	0,95	4	30	30	1	31,5524	33206	3,07
PPMSS 417	3	0,48	2	30	30	2	6,7930	14298	22,75
PPMSS 418	3	0,48	3	30	30	2	10,3852	21859	16,15
PPMSS 419	3	0,48	4	30	30	2	11,3945	23984	14,93
PPMSS 420	3	0,48	8	30	30	2	26,7831	56374	6,95
PPMSS 421	3	0,48	4	30	30	4	2,9240	6155	57,77
PPMSS 422	3	0,48	6	30	30	4	7,1153	14977	35,99
PPMSS 423	3	0,48	8	30	30	4	31,3914	66074	11,30
PPMSS 424	3	0,48	16	30	30	4	15,2391	32076	20,79

iPP/HNT Synthesen mit TMA als Cokatalysator

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{TMA} [mL]	T [°C]	t [min]	Auswaage [g]	Aktivität [g/h·bar·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
HPPTSS 427	3	0,5	2	30	30	0	0	1	-
HPPTSS 428	3	0,5	4	30	30	0	0	1	-
HPPTSS 429	3	0,5	2,5	30	30	0,2308	243	1	81,25
HPPTSS 430	3	0,5	5	30	30	0,8873	934	1	52,99
HPPTSS 549	3	0,5	0,1	60	30	1,2578	1324	1	44,29
HPPTSS 550	3	0,5	0,5	60	30	0	0	1	-
HPPTSS 551	3	0,1	0,1	60	30	0,8873	4669	1	52,99
HPPTSS 552	3	0,1	0,25	60	30	0,1082	569	1	90,24

iPP Synthesen im 10 L Reaktor

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Produktivität [g/h·mmol]
UPSS 2	1	6	12	30	120	685,4	89727
UPSS 18	1	7,6	20	20	180	1097	76056
UPSS 22	1	7,6	24	20	210	1341	79691

iPP/HNT Synthesen im 10 L Reaktor

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Produktivität [g/h·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
UHSS 4	4	6,1	180	30	90	925	160328	36,34	3,93
UHSS 5	4	6,1	180	30	90	713,5	123669	35,8	5,02
UHSS 6	4	6,1	180	30	60	522,6	135872	35,8	6,85
UHSS 7	4	6,1	180	20	90	705,2	122231	36,16	5,13
UHSS 8	4	6,1	180	20	60	530,7	137978	37	6,97
UHSS 9	4	6,1	180	20	60	560,4	145699	36,4	6,50
UHSS 10	4	6,1	250	20	43	636,9	231054	63,5	9,97
UHSS 11	4	6,1	230	20	30	517,5	269092	62,4	12,06
UHSS 12	4	6,1	250	20	90	782,9	135698	63,5	8,11
UHSS 13	4	6,1	250	20	90	761,9	132059	62,7	8,23
UHSS 14	4	6,1	114	20	90	756,2	131071	23,1	3,05
UHSS 15	4	3,8	75	20	50	414,7	207012	15,1	3,64
UHSS 17	4	7,1	40	20	45	353	105833	7,2	2,04
UHSS 27	4	4,2	180	20	60	551,8	208674	37	6,71
UHSS 28	4	2,1	180	20	60	354,6	268198	37	10,43
UHSS 29	4	8,4	180	20	60	559,1	105717	37	6,62

LLD-PE Synthesen im 10 L Reaktor

Nr	Route	n _{Kat} [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Octen}	T [mL] [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Produktivität [g/h·mmol]
UPESS 33	1	6	24	160	60	60	542	82240
UPESS 34	1	6	24	120	60	60	429	97461
UPESS 35	1	6	24	80	60	60	450	79514

LLD-PE/MgO Synthesen im 10 L Reaktor

Nr	Route	n (Kat) [μmol]	V _{MAO} [mL]	V _{Octen} [mL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute [g]	Produktivität [g/h·mmol]	m _{NP} [g]	Gehalt [%]
UPEMSS 31	3	6	50	100	60	60	526,7	139600	50	9,49
UPEMSS 32	3	5	20	80	60	60	411	130721	10	2,43

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei Herrn Professor G.A. Luinstra bedanken, diese Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können. Außerdem danke ich ihm für das interessante Thema, durch das die Zusammenarbeit mit Honda und ABB möglich war, und die Freiheiten, die er mir für die Lösung der Aufgaben gab. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Moritz für die Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. Maison und Frau Dr. Werner danke ich für die Teilnahme an meiner Disputation.

Zusätzlich danke ich meinem Kooperationspartner Herrn A. Poeppel der Firma Honda, R&D Europe für die gute und produktive Zusammenarbeit. Die im Rahmen dieser Kooperation angefertigten Messungen wurden freundlicherweise von Prof. Dr. El Fray und Zygmunt Staniszewski (West Pomeranian University of Technology, Szczecin) durchgeführt.

Diese Zusammenarbeit mit Honda führte mich nach Amerika in das kleine Städtchen Amherst in Massachusettes. Am Institut PSE der UMass konnte ich unter der Leitung von Prof. Bryan Coughlin und Prof. Alan Lesser weitere wichtige Messungen für meine Arbeit anfertigen. Und natürlich danke ich Brian Cromer, der mich so herzlich aufgenommen hat und mit dem ich eine spannende Zeit in Amerika hatte.

Ich danke außerdem Herrn Chau-Hon Ho von ABB für die hervorragende Zusammenarbeit und dass er mich auf eine interessante Stellenausschreibung aufmerksam gemacht hat :-)

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe vieler Menschen nicht zustanden gekommen. Insbesondere möchte ich mich bei Frau R. Walter aus der Zoologischen Biologie für die zahlreichen SEM-Aufnahmen bedanken. Mein weiterer Dank gilt Fr. A. Barck für die XRD-Messungen, dem AK Maison für die Möglichkeit zur Kontaktwinkelmessungen, Stefan Bleck für die GPC-Messungen und die Einweisung in die Tiefen der DSC, Jens Pagels für die Hilfe im PE/PP-Labor und meiner Kellernachbarin Kathleen Pruntsch für alles andere :-)

Ferner möchte ich meinen Praktikanten Florian Dutschke, Elaine Rahmstorf und Sven Käselau und meinen Diplomanden André Rosehr und Hannes Jürgens für ihre Arbeit danken.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während meines Studiums und der Doktorarbeit unterstützt haben.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die sehr freundliche, kollegiale Zusammenarbeit, die vielen konstruktiven Gespräche und die angenehme Atmosphäre, die ich in bester Erinnerung behalten werde.

Bei meinen beiden Laborpartnern Felix Scheliga und Lena Suffner möchte ich mich für die berufliche und private Unterstützung bedanken. Für die Freundschaft und die unglaublich große Hilfe möchte ich mich bei Marco Petschulies, Björn Neuer und Katja Carstens bedanken.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel Synthese und Charakterisierung von Polyolefin-Nanocomposites via *in situ* Polymerisation selbstständig und ausschließlich mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln verfasst zu haben.

Ich erkläre weiterhin, dass diese Arbeit weder in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Lenzburg, den 25.03.2014

Saskia Scheel