

**Polyethylen- oder Polypropylen-
Nanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen
durch
in-situ Polymerisation**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften des
Departments Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von
Katrín Scharlach
aus Hamburg

Hamburg 2008

Gutachter:

Prof. Dr. W. Kaminsky

Prof. Dr. Ing. W.- M. Kulicke

Tag der Disputation: 23. Mai 2008

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2005 bis März 2008 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky. Als mein Doktorvater danke ich ihm ganz herzlich für die Überlassung des interessanten Themengebiets, die fördernde Unterstützung und den großen Freiraum bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Den Arbeitskreismitgliedern und vielen Institutsmitgliedern danke ich für die Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt:

Mercia und Matthias für die gute Zusammenarbeit an der DSC und die fächerübergreifenden Diskussionen,

Herrn Klaus Horbaschk für die vielen Reparaturen an den Reaktoren sowie die Unterhaltung,

Stefan Bleck für die Viskosimetrie-Messungen,

Stefanie Derlin und Burcak Arikan für die NMR-Messungen,

Uta Sazama für die TGA-Messungen,

Renate Walter, Herr Keyser und Andreas Kornowski für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen,

Ole Albrecht vom AK Nielsch für die magnetischen Untersuchungen,

Prof. Dr. Sabu Thomas und seinem Arbeitskreis von der School of Chemical Sciences der Mahatma Gandhi University in Kottayam, Indien, für die freundliche Aufnahme,

Dr. Y. Leconte vom Laboratoire Francis Perrin aus Gif sur Yvette (Frankreich) für die Silicium- und Titancarbid-Nanopartikel,

Beatriz Hernandez-Juarez für die Cadmiumselenid-Nanopartikel,

Kathleen Pruntsch und Herrn Fischer für die problemlose Handhabung des Bestellwesens,

Holger Stockhusen für die Elektronikarbeiten.

1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis	4
2.	Abkürzungsverzeichnis	8
3.	Zusammenfassung	10
4.	Summary	13
5.	Einleitung	16
5.1	Allgemeines	16
5.2	Historische Entwicklung der Polyolefine	17
5.3	Mechanistische Aspekte	19
5.4	Einsatzgebiete von Nanopartikeln	21
5.5	Risiken der Nanotechnologie	22
5.6	Darstellungsverfahren von Nanocomposites	22
5.7	Füllstoffe	23
5.8	Eigenschaften von Nanocomposites	24
6.	Aufgabenstellung	25
7.	Hauptteil	26
7.1	Nanocomposites durch in-situ Polymerisation und Coating	26
7.1.1	Allgemeines	26
7.2	Cadmiumselenid/Polyethylen-Nanocomposites	27
7.2.1	Allgemeines	27
7.2.2	Einbau	27
7.2.3	Morphologie	28
7.2.4	Aktivität	29
7.2.5	Thermisches Verhalten	30
7.2.6	Molmassen	32
7.3	Siliciumcarbid- und Titancarbid/Polyethylen-Nanocomposites	33
7.3.1	Allgemeines	33
7.3.2	Einbau	33
7.3.3	Aktivität	34

7.3.4	Morphologie	35
7.3.5	Thermisches Verhalten	36
7.3.6	Molmassen	39
7.4	Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites	41
7.4.1	Allgemeines	41
7.4.2	Einbau	41
7.4.3	Morphologie	42
7.4.4	Aktivität	44
7.4.5	Thermisches Verhalten	45
7.4.6	Molmassen	48
7.4.7	Magnetische Eigenschaften	49
7.5	Polypropylen-Nanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen und verschiedenen Füllstoffmengen	50
7.5.1	Allgemeines	50
7.5.2	Einbau	50
7.5.3	Morphologie	52
7.5.4	Aktivität	53
7.5.5	Thermisches Verhalten	54
7.5.6	Molmassen	57
7.5.7	Mikrostruktur	58
7.6	Polypropylen-Nanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen und verschiedenen Katalysatoren	63
7.6.1	Allgemeines	63
7.6.2	Einbau	63
7.6.3	Aktivität	64
7.6.4	Morphologie	66
7.6.5	Thermisches Verhalten	67
7.6.6	Molmassen	72
7.6.7	Mikrostruktur	73
7.7	Polyester/Polyethylen oder Polypropylen-Composites	77
7.7.1	Allgemeines	77
7.7.2	Einbau	77
7.7.3	Morphologie	78

7.7.4	Aktivität	80
7.7.5	Thermisches Verhalten	81
7.7.6	Molmassen	85
7.7.7	Mikrostruktur	86
7.8	Siliciumcarbidwhisker/Polypropylen-Composites	88
7.8.1	Allgemeines	88
7.8.2	Einbauverhalten	88
7.8.3	Aktivität	89
7.8.4	Morphologie	91
7.8.5	Thermisches Verhalten	92
7.8.6	Molmassen	95
7.8.7	Mikrostruktur	96
8.	Experimenteller Teil	98
8.1	Allgemeines	98
8.2	Chemikalien	98
8.2.1	Inertgas	98
8.2.2	Lösungsmittel	98
8.2.3	Monomere	98
8.2.4	Nanopartikel	99
8.2.5	Cokatalysator	100
8.2.6	Katalysatoren	101
8.3	Polymerisationen	103
8.3.1	Polymerisationsapparatur	103
8.3.2	Aufarbeitung	104
8.4	Analytische Methoden	105
8.4.1	Füllstoffgehalt	105
8.4.2	Differentialkalorimetrie	105
8.4.3	Magnetische Untersuchungen	105
8.4.4	¹³ C- NMR-Spektroskopie	106
8.4.5	Rasterelektronenmikroskopie	106
8.4.6	Transmissionselektronenmikroskopie	106
8.4.7	Thermogravimetrische Analyse	106
8.4.8	Viskosimetrie	107

8.5	Entsorgung	109
8.6	Sicherheitsdaten	110
9.	Veröffentlichungen	112
10.	Literaturverzeichnis	113

2. Abkürzungsverzeichnis

aPP:	ataktisches Polypropylen
Al:	Aluminium
Al ₂ O ₃ :	Aluminiumoxid
Cd:	Cadmium
CdSe:	Cadmiumselenid
Cl:	Chlor
COC:	Cycloolefin-Copolymere
δ:	chemische Verschiebung in ppm
DSC:	Differential Scanning Calorimetry
Et:	Ethylenverbrückt
Flu:	Fluorenyl-Ligand
wt%:	Gewichtsprozent
HDA:	Hexadecylamin
HDPE:	High density polyethylene (PE-HD)
ICI:	Imperial Chemicals Ltd. (Limited Company)
Ind:	Indenyl-Ligand
iPP:	isotaktisches Polypropylen
LDPE:	low density polyethylene (PE-LD)
LLDPE:	linear low density polyethylene (PE-LLD)
M:	Metallzentrum
M _v :	Molmasse viskosimetrisch
MAO:	Methylaluminoxan
Me:	Methylgruppe
Naph:	Naphthyl-Ligand
NMR:	Nuclear Magnetic Resonance
O:	Sauerstoff
P:	Polymerrest
p:	Druck
PE:	Polyethylen
PET:	Polyethylenterephthalat
Ph:	Phenylrest
PP:	Polypropylen

PS:	Polystyrol
PVC:	Polyvinylchlorid
R:	Rest
<i>rac</i> :	racemisch
REM:	Rasterelektronenmikroskopie
Si:	Silicium
SiC:	Siliciumcarbid
SiO ₂ :	Siliciumdioxid, Silica
sPP:	syndiotaktisches Polypropylen
t:	Tonnen
TCB:	1,2,4-Trichlorbenzol
TCE:	1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan
TDPA:	Tetradecylphosphonsäure
TEM:	Transmissionselektronenmikroskop
Ti:	Titan
TIBA:	Triisobutylaluminium
TGA:	Thermogravimetrische Analyse
TMA:	Trimethylaluminium
TOPO:	Trioctylphosphinoxid
UK:	Großbritannien
Zr:	Zirkonium

3. Zusammenfassung

Polyolefin-Nanocomposites stellen eine neue und für viele Anwendungen fortschrittliche Materialgruppe dar. Bereits Polyethylen und Polypropylen haben als Kunststoffe vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Durch die Variation der Katalysatoren und der Monomere können für fast jede Anwendung maßgeschneiderte Polyolefine hergestellt werden. Der Einbau von Nanopartikeln oder Fasern in diese Polymere führt zur Erweiterung der Einsatzgebiete, insbesondere zur Verbesserung der Festigkeit, Leitfähigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Nanocomposites durch in-situ Polymerisation synthetisiert. Dabei kamen als Nanofüllstoffe Cadmiumselenid (10 nm), Siliciumcarbid (25 nm), Titancarbid (25 nm), Aluminiumoxid (20 nm, 37,5 nm und 40 nm), Bornitrid (200 nm), Cobaltferrit (35-55 nm), Calciumcarbonat (70 nm), Magnesiumoxid (100 nm) und Siliciumdioxid (200 bis 250 nm) zum Einsatz. Ferner wurden Fasern und Whiskers aus Polyethylenterephthalat und Siliciumcarbid verwendet. Für die Herstellung der Polymermatrix dienten Ethylen und Propylen. Da ein Aufziehen des Cokatalysators Methylaluminoxan (MAO) auf die Nanopartikel nur zu sehr geringer oder keiner Polymerisationsaktivität nach der Filtration führte, wurde auf eine Filtration verzichtet. Es wurden die Nanopartikel in Toluol aufgeschlämmt, mit MAO versetzt und nach Sättigung mit Ethylen oder Propylen mit dem Zirkonocen versetzt, wodurch die Polymerisation ausgelöst wurde.

Mit der Zunahme der Menge an Nanopartikeln nimmt auch der Füllstoffanteil z.B. an Cadmiumselenid zu. Bedingt wird dies auch dadurch, dass die Polymerisationsaktivität mit der Zunahme an Nanopartikeln stark abnimmt. Verantwortlich hierfür sind Verunreinigungen auf der Oberfläche der Nanopartikel. Bei Cadmiumselenid wären dies Trioctylphosphinoxid (TOPO), Tetradecylphosphonsäure (TDPA) und Hexadecylamin (HDA), die zur Herstellung verwendet wurden.

Mikroskopische Aufnahmen zeigen eine gleichmäßige Verteilung der Silicium- und Titancarbid-Nanopartikel im Polyethylen. Für die dargestellten Nanocomposites wurden Schmelzpunkte im Bereich von 140 °C, Kristallinitäten von 40 bis 60 % und Kristallisationstemperaturen zwischen 110 und 120 °C analysiert. Die Molekulargewichte der Nanocomposites betragen 120000 bis 320000 g/mol.

Polypropylen-Nanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen wurden mit den Katalysatoren $rac\text{-[Et(IndH4)}_2\text{]ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si(Flu)(Ind)ZrCl}_2$ und $rac\text{-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$ durch in-situ Polymerisation dargestellt. Als Füllstoffe wurden drei verschiedene Aluminiumoxide (Disperal Alumina 20, Disperal Alumina 40 und Aluminiumoxid 99,5 % von Alfa Aesar), Magnesiumoxid, Bornitrid, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid und Cobaltferrit verwendet. Der Füllstoffgehalt im Polymer hängt vom verwendeten Katalysator ab. Bei der Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Me}_2\text{Si(Flu)(Ind)ZrCl}_2/\text{MAO}$ ergaben sich mit 20 bis 30 wt% die höchsten Füllstoffgehalte. Mit den $rac\text{-[Et(IndH4)}_2\text{]ZrCl}_2$ - und $rac\text{-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$ -Katalysatoren wurden Füllstoffgehalte von unter 5 wt% erzielt, da diese Katalysatoren wesentlich aktiver sind. Der Propylendruck bei Verwendung des $rac\text{-[Et(IndH4)}_2\text{]ZrCl}_2/\text{MAO}$ -Systems betrug entweder 1,0 bar oder 2,5 bar. Die Nanocomposites, die bei 1,0 bar synthetisiert wurden, haben einen höheren Füllstoffgehalt, da die Katalysatoraktivität mit weniger hohen Drücken geringer ist. Die Schmelzpunkte, Kristallinitäten, Glasübergangstemperaturen und Kristallisationstemperaturen sowie die Molmassen sind abhängig vom verwendeten Zirconocen und der Monomerkonzentration. Einen deutlich geringeren Einfluss hat die Größe der Partikel. Es ist ein Trend zu erkennen, dass je kleiner die verwendeten Nanopartikel sind, desto größer ist die Isotaktizität.

Magnetische Nanocomposites wurden aus Polypropylen und Cobaltferritnanopartikeln synthetisiert. Das Nanocomposite bildet eine kugelförmige Struktur, die aus mit Polypropylen umhüllten Cobaltferritpartikeln besteht. Die Schmelzpunkte der dargestellten Nanocomposites betragen zwischen 154 bis 161 °C, die Kristallinitäten steigen mit zunehmendem Füllstoffgehalt von 42 % auf 54 % an und die Kristallisationstemperaturen der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites schwanken zwischen 114 und 123 °C. Die Molekulargewichte betragen zwischen 150000 und 300000 g/mol.

Ferner wurden Polyethylen- und Polypropylen-Composites mit Polyesterfasern durch in-situ Polymerisation dargestellt. Mit der Zunahme an Polyesterfasern im Ansatz nimmt der Füllstoffanteil an Polyesterfasern zu. Die Aktivität ist hauptsächlich vom verwendeten Katalysator abhängig. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt an Polyesterfasern nimmt die Aktivität nur leicht ab. Durch die in-situ Polymerisation wurde eine gleichmäßige Verteilung der Fasern und eine gute Umhüllung der Fasern erreicht, wie es in elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen ist. Auch hier

sind die Schmelzpunkte, Kristallinitäten und Kristallisationstemperaturen sowie die Molmassen vom verwendeten Katalysator abhängig. Die Eigenschaften ändern sich nicht mit der Erhöhung des Füllstoffgehaltes. Mit den Katalysatoren rac -[Et(IndH4)₂]ZrCl₂ und rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ wurde isotaktisches Polypropylen hergestellt. Für die mit dem rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Metallocen synthetisierten Composites, wurde ein Taktizität von 90 % erreicht, während für Composites, bei deren Synthese der rac -[Et(IndH4)₂]ZrCl₂-Katalysator verwendet wurde, eine deutlich geringere Taktizität von 55 bis 60 % erzielt wurde. Des Weiteren wurden Polypropylen-Composites mit Siliciumcarbidwhiskers dargestellt. Auch hier nimmt mit einer größeren Menge Siliciumcarbid im Ansatz der Füllstoffgrad zu. Die Aktivität beträgt 2300 bis 3500 kg_{Polymer}/(mol_{Zr} * h * mol/L_{Propylen}). Die Schmelzpunkte des isotaktischen Polypropylens betragen 157 °C, die Kristallinitäten 40 bis 60 %, die Glasübergangstemperaturen -65 bis -68 °C und die Kristallisationstemperaturen 113 bis 117 °C sowie die Molmassen 180000 bis 250000 g/mol.

4. Summary

The new material group of polyolefin nanocomposites bear good prospects for manifold future use as already polyethylene and polypropylene have got a lot of applications as plastics. With the variety of the catalysts and the monomers it is possible to produce for nearly every use the adequate polyolefins. The incorporation of nanoparticles or fibers caused an expansion of the application area, and particularly led to an improvement of the stiffness, conductivity and crystallisation velocity. In this thesis different nanocomposites were synthesized by in-situ polymerization. Cadmium selenide (10 nm), silicon carbide (25 nm), titanium carbide (25 nm), alumina (20 nm, 37.5 nm and 40 nm), boron nitride (200 nm), cobalt ferrite (35-55 nm), calcium carbonate (70 nm), magnesia (100 nm) and silica (200 to 250 nm) were applied as nanofillers. Fibers and whiskers like polyethyleneterephthalate and silicon carbide were also used. Ethylene and propylene were chosen as polymermatrix. The coating of the nanoparticles with methylaluminoxane results in little or no polymerization activity after filtration. Therefore, the other polymerizations were run without any filtration. The nanoparticles were suspended in toluene and were shifted with MAO. After the saturation with ethylene or propylene the polymerization was started with the addition of zirconocene. If the amount of the nanoparticles is higher at the same condition, the filler content, e.g. cadmium selenide, will increase. A reason is the decrease of the polymerization activity. Contaminations could be on the surface of the nanoparticles. For the synthesis of the nanoparticles trioctylphosphinoxid (TOPO), tetradecylphosphonacid (TDPA) und hexadecylamin (HDA) were used.

Electron microscopy pictures of the silicon carbide and titanium carbide nanocomposites showed an equal distribution of the nanoparticles in the polymer. The melting points were detected at 140 °C, the crystallinities between 40 and 60 %, the crystallisation temperatures from 110 to 120 °C and the molecular weights between 120000 and 320000 g/mol.

Polypropylene-nanocomposites with different fillers were synthesized with different catalysts rac -[Et(IndH4)₂]ZrCl₂, Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂ and rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂ were synthesized by in-situ polymerization. Three different alumina (disperal alumina 20, disperal Alumina 40 und alumina 99,5 % from Alfa Aesar), magnesia, boron nitride, calcium carbonate, silica and cobalte

ferrite were used as fillers. Polymerizations with the *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂ were performed at 1.0 and 2.5 bar propene pressure. Using the other two catalysts systems nanocomposites only with 1.0 bar propene pressure were applied. The filler content depends on the catalyst by using the same amount of 500 mg nanoparticles in the feed. With the Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂-catalyst the highest filler content can be reached. Using the other two catalysts the filler content was lower than 5 wt%. The nanocomposites produced with the *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂-catalyst and 1.0 bar propene pressure had higher filler content than the nanocomposites, which were synthesized with the same catalyst but the higher propene pressure of 2.5 bar. Different filler contents are resulting from reduced catalyst activity caused by lower pressure of propene. The melting points, crystallinities, glass transition temperatures, crystallisation temperatures and molecular weights depend on the used catalysts and the monomer concentration. A lower influence of the size of the nanoparticles on the preceding properties was observed. A trend could be seen that the isotacticity increases with a lower size of the nanoparticles.

Magnetic nanocomposites could be synthesized with cobalt ferrite and polypropylene. Electron microscopy pictures of the nanocomposites show spheres, which are composed of many small cobalt ferrite particles encased with polypropylene. The melting points of the nanocomposites vary between 159 and 161 °C, the crystallinities augment from 42 to 54 % and the crystallisation temperatures fluctuate between 114 and 123 °C. Analysis resulted in molecular weights between 150000 and 300000 g/mol.

Additionally, polyethylene- and polypropylene-composites with polyester fibers were produced by in-situ polymerization. The filler content increases with a higher amount of the polyester fibers in the feed. The activity depends on the catalyst used. With a higher amount of the filler the activity decreases slightly. A regular distribution was received by in-situ polymerization. The fibers were covered with polymer. The melting points, crystallinities, crystallization temperatures and the molecular weights also depend on the catalyst used. The properties do not change with higher filler content. Isotactic polypropylene was produced with the *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂- and *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-catalyst. The polypropylene of the nanocomposites which were synthesized with the *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-metallocene have tacticities of 90 % while

polypropylene of the nanocomposites which were produced with the *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂-catalyst have lower tacticities ranging from 55 till 60 %.

Polypropylene-composites with silicon carbide whiskers could be polymerised in-situ. With a higher amount of the silicon carbide whiskers in the feed, the filler content in the polymer gets higher. The activity varies from 2300 to 3500 kg_{Polymer}/(mol_{Zr} * h * mol/P_{ropylene}). Melting points were detected at 157 °C, crystallinities between 40 and 60 %, glass temperatures from 113 to 117 °C and molecular weights between 180000 and 250000 g/mol.

5. Einleitung

5.1 Allgemeines

Kunststoffe begegnen uns überall im alltäglichen Leben und sind aus ihm nicht mehr wegzudenken. Ihr Verbrauch nimmt immer weiter zu. Im Jahre 2004 betrug die Weltkunststoffproduktion 225 Millionen Tonnen. In Europa wurde davon fast ein Viertel produziert (Abbildung 1). In Asien und Nordamerika befinden sich die größten Kunststoffproduzenten. Deutschland ist der drittgrößte Kunststoffproduzent weltweit und dementsprechend ist Deutschland in Europa die Nummer eins.

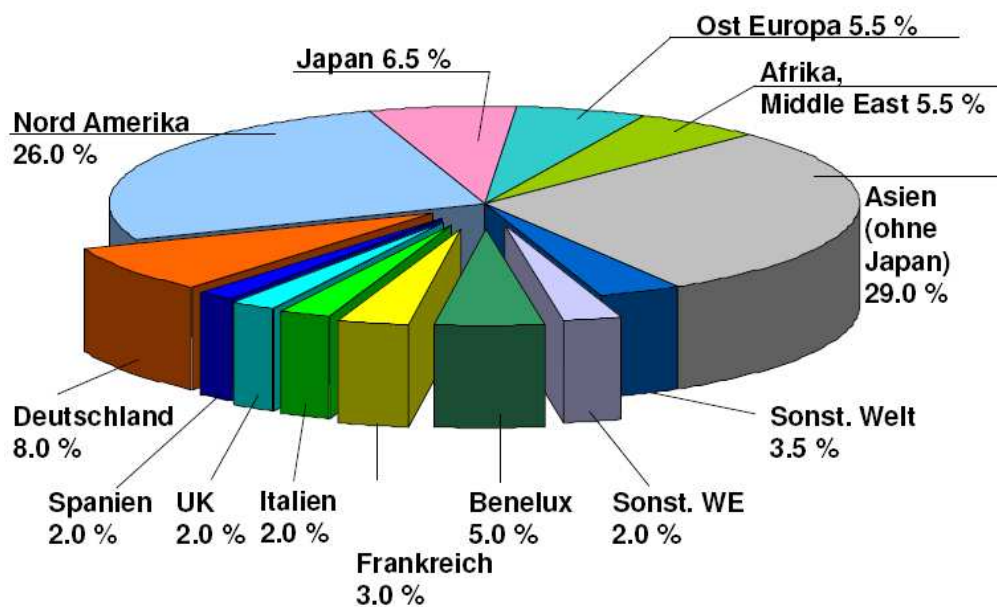


Abbildung 1: Kunststoffproduktion 2004¹

Den größten Anteil an der Kunststoffproduktion in Deutschland haben Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen und Polyethylenterephthalat. Polypropylen und Polyvinylchlorid haben einen Jahresverbrauch von jeweils etwa 1,6 Millionen Tonnen und Polyethylen 2,9 Million Tonnen pro Jahr (Abbildung 2). Der Verbrauch von den Kunststoffen hat bis auf Polystyrol von 2002 über 2003 bis in das

Jahr 2004 zugenommen. Bei Polystyrol nahm der Verbrauch von 2003 bis 2004 geringfügig ab.

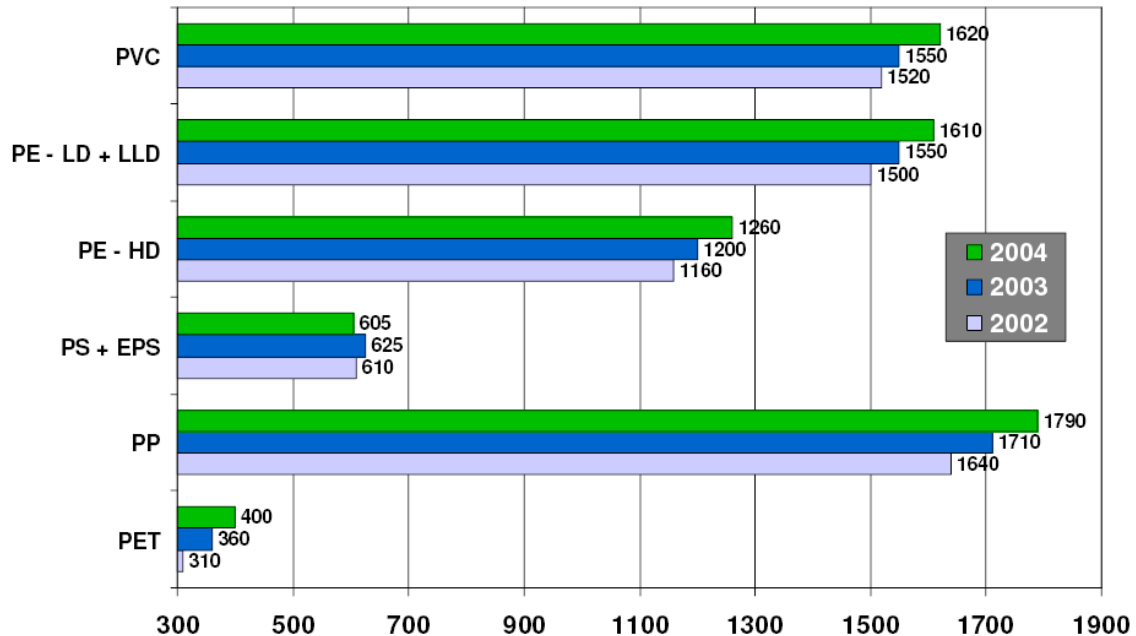


Abbildung 2: Die Verbrauchsentwicklung der Standardkunststoffe in Deutschland angegeben in Tausend Tonnen¹

5.2 Historische Entwicklung der Polyolefine

Die Polyolefine wurden erst sehr spät entdeckt, erfuhren dann aber eine stetige Weiterentwicklung. Im März 1933 wurde zufällig von den beiden Chemikern R. O. Gibson und E. W. Fawcett bei ICI das LDPE entwickelt, da eigentlich Ethylen mit Benzaldehyd bei erhöhter Temperatur und Atmosphärendruck umgesetzt werden sollte^{2,3}. Bei Atmosphärendruck fand keine Reaktion statt, daher wurde die Reaktion bei einem Druck von 200 MPa erneut durchgeführt. Hochdruckprozesse wie das Haber-Bosch-Verfahren^{4,5} und die Methanolsynthese^{6,7} waren zu diesem Zeitpunkt schon bekannt. Vermutlich wurde das Ventil der Aldehydzuleitung nicht geöffnet, so dass sich im Autoklaven nur Ethylen befand. Auf dieser Basis wurde bei ICI im größeren Maßstab ab 1938 Polyethylen auf radikalische Weise polymerisiert⁸. Durch das radikalische Verfahren entstand hoch verzweigtes Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE, $\rho = 0,915 - 0,935 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), das bei Drücken von über 100 MPa, Temperaturen von 150 bis 350°C und Sauerstoff oder organischen Peroxiden als

Initiator hergestellt wurde⁹. Das LDPE, das auch als Hochdruckpolyethylen bezeichnet wird, ist stark verzweigt, auf 1000 Kettenkohlenstoffatome sind etwa 30 bis 40 Verzweigungsstellen zu finden. Daraus resultiert die geringe Kristallinität von 30 bis 50 %. Ein weiteres Merkmal des LDPEs ist die relativ breite und oft asymmetrische Molekulargewichtsverteilung. Das Hochdruckpolyethylen wird hauptsächlich zur Herstellung von Folien für Verpackungen verwendet, aber auch für Spritzgussteile, Rohre, zur Extrusionsbeschichtung von Papier und Karton und zur Ader- und Mantelisolierung von Nachrichten- und Starkstromkabeln.

Danach folgte 1953 von Karl Ziegler und seinen Mitarbeitern die Entdeckung, Polyethylen mit $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ bei Normaldruck und Raumtemperatur zu synthetisieren. Das so hergestellte Niederdruckpolyethylen wird auch HDPE genannt. HDPE ist Polyethylen mit höherer Dichte von 0,94 bis 0,97 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Es hat eine höhere Dichte als das LDPE, da die Kohlenstoffhauptkette weniger Verzweigungen aufweist. Das $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ -System wird auch als Katalysatorsystem der ersten Generation bezeichnet¹⁰. Die Synthese des Polyethylen erfolgte in einem Kohlenwasserstoffgemisch, meist wurde dafür Dieselöl verwendet. Das Polyethylen wurde als teilkristallines Produkt erhalten, das in Dieselöl suspendiert war. Der Nachteil bei den Ziegler Katalysatoren der 1. Generation war die Aufarbeitung des Polyethylens, wie die Entfernung der Katalysatorreste und des Lösemittels. Das Katalysatorsystem wurde weiterentwickelt, um die Nachteile des Verfahrens zu verringern. Heute werden Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendet, die aus Titan-tetrachlorid bestehen, das auf Magnesiumdichlorid geträgert ist und dem häufig weitere Zusätze wie Lewis-Basen als Elektronendonoren zur elektronischen Absättigung Lewis-acider Zentren zugesetzt sind.

Zeitgleich mit der Entdeckung von Ziegler wurde ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator entdeckt, mit dem bei Phillips Petroleum mit Chromtrioxid¹¹ und bei Standard Oil of Indiana mit Molybdänoxid lineares HDPE bei mäßig hohen Drücken hergestellt werden konnte¹². 1954 gelang G. Natta die Polymerisation von Propylen mit dem von Ziegler für Polyethylen eingesetzten System auf der Basis von Titanhalogeniden und Aluminiumalkylen^{13,14}. Es entstand ein kristallines und ein wachsartiges Produkt¹⁵. Die entstandenen Polypropylene unterschieden sich in den Strukturen der Ketten. Heute wird das Polypropylen in drei verschiedene Arten eingeteilt, in das isotaktische, das syndiotaktische und das ataktische Polypropylen (Abbildung 3).

Anfang der 70er Jahre wurde mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren Linear Low Density Polyethylen (LLDPE) hergestellt¹⁶, indem Ethylen mit α -Olefinen copolymerisiert wird. Durch α -Olefine wie 1-Buten, können definierte Kurzkettenverzweigungen in die linearen Polymerketten eingefügt werden.

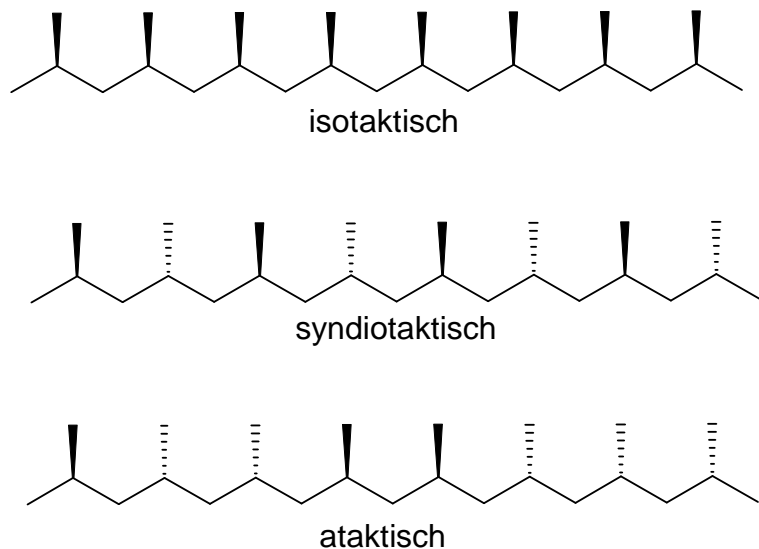


Abbildung 3: Mögliche Mikrostrukturen des Polypropylens: isotaktisch, syndiotaktisch, ataktisch

Ein Durchbruch mit den homogenen Systemen gelang 1976 Sinn und Kaminsky durch die Entdeckung des Methylaluminoxans (MAO) als wirksamen Cokatalysator in der metallocen-katalysierten Ethylenpolymerisation^{17,18}.

5.3 Mechanistische Aspekte

Das Methylaluminoxan wurde durch partielle Hydrolyse von AlMe_3 erhalten¹⁹. Es reagiert wie eine Lewissäure, daher kann es sowohl Chlorid- als auch Methylgruppen vom Metallocen abstrahieren und führt zur Bildung der Aktiven Spezies. Es sind mehrere Strukturmodelle vom Methylaluminoxan bekannt (Abbildung 4). Die ersten angenommenen Strukturen waren Ketten oder Ringe. Neuere Forschungen zeigen, dass dreidimensionale Käfigstrukturen aufgrund ihrer Stabilität wahrscheinlicher sind. Das Methylaluminoxan ist der bedeutsamste Cokatalysator für die Aktivierung von

Metallocenen, es können aber auch Borate, zum Beispiel $[\text{MeHNPh}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, oder Borane wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ verwendet werden²⁰.

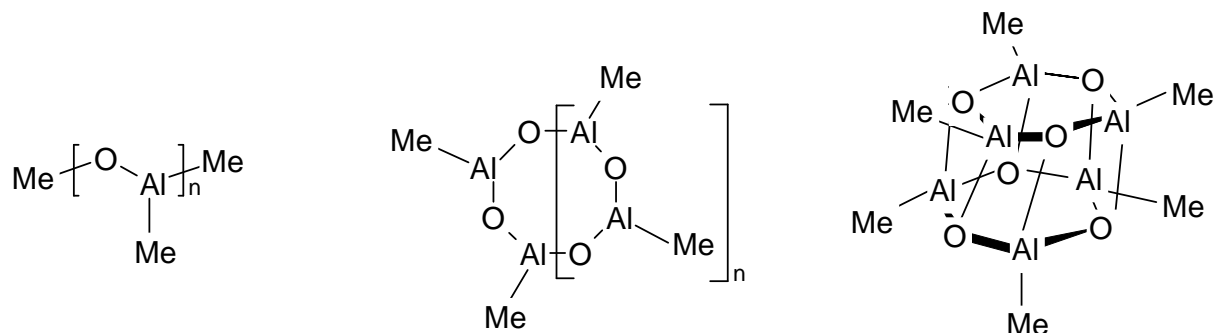


Abbildung 4: Methylaluminoxanstrukturen

Seit der Entdeckung Methylaluminoxans konzentrierten sich die Forschungsaktivitäten auf den Polymerisationsmechanismus²¹. Die polymerisationsaktive Spezies ist ein 14-Elektronen-Kation.

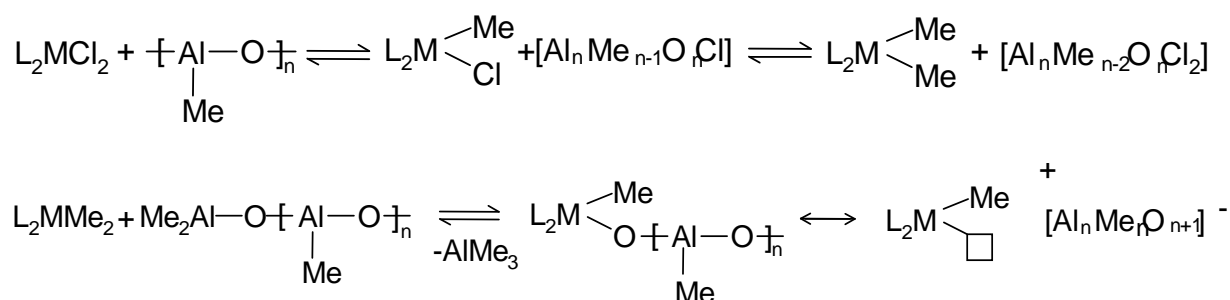


Abbildung 5: Aktivierung des Metallocens

Zuerst wird eine aktive Spezies durch die Methylierung des Metallocens und anschließende Abstraktion der anionischen Methylgruppe des Metallocens hergestellt (Abbildung 5). Das voluminöse Methylaluminoxananion stabilisiert das Alkylmetallocenkation. Mit der erhaltenen aktiven Spezies beginnt der eigentliche Polymerisationsmechanismus. Cossee und Arlmann postulierten in den 70er Jahren einen Polymerisationsmechanismus²². Ystenes publizierte einen alternativen Mechanismus, der als Trigger Mechanismus bezeichnete wurde^{23,24}. Heutzutage wird der Cossee-Arlman-Mechanismus für wahrscheinlicher gehalten (Abbildung 6). Beide Mechanismen wurden für Ziegler-Natta-Katalysatoren entwickelt, werden aber auch für Metallocen-Katalysatoren verwendet. Das Monomer koordiniert an die freie Stelle

des Zentralatoms, wird durch 1,2-Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung eingeschoben und der Mechanismus beginnt von vorne.

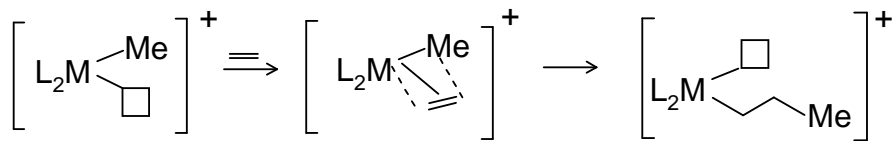


Abbildung 6: Cossee-Arlman-Polymerisationsmechanismus

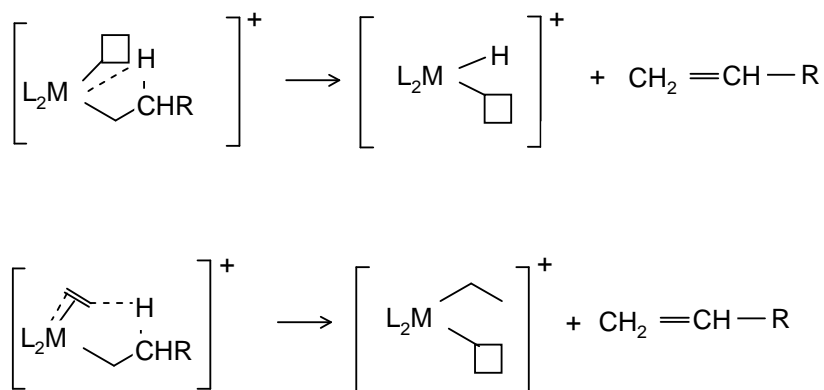


Abbildung 7: Kettenabbruch

Ein Kettenabbruch (Abbildung 7) kann durch β -Hydridtransfer von Polymerkette auf das Metall oder durch β -Hydridtransfer auf das Monomer erfolgen²⁵.

In den folgenden Jahren folgte die Weiterentwicklung der verwendeten Metallocen-Katalysatorsysteme²⁶, die Verbesserung der bereits auf dem Markt befindlichen Kunststoffe²⁷, sowie die Entwicklung neuer Kunststoffe wie syndiotaktisches Polypropylen (sPP) durch Ewen²⁸, Brintzinger und Kaminsky²⁹. Weitere neue Kunststoffe wurden durch Polymerisation von langkettigen Polyolefinen³⁰ oder durch Copolymerisation von verschiedenen Monomeren erhalten^{31,32}.

5.4 Einsatzgebiete von Nanopartikeln

Nanopartikel werden in einigen Bereichen seit vielen Jahrhunderten verwendet, wie zum Färben der grauen Haare mit Bleiverbindungen, deren Teilchengröße im Nanometerbereich lag^{33,34}. Der verwendete Stahl für die Damaszenerschwerter enthielt anders als der europäische Stahl eine Art von Kohlenstoffnanoröhrchen³⁵.

Heute sind Nanopartikel aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Ihr Anwendungsbereich wird ständig vielfältiger. So finden Nanopartikel in der Automobilbranche, der Bauindustrie, der Textilindustrie, der Informationstechnik, sowie im Life Sciences Bereich, der Optik, der Chemie und der Energie Verwendung³⁶. Häufig verwendete Produkte mit Nanopartikeln sind Kosmetika, wie Sonnencremes, Zahnpasta und Cremes. Bei der Verwendung von Silbernanopartikel wird deren antibakterielle Wirkung ausgenutzt. Diese werden zum Beispiel in Waschmitteln und Kühlschränken verwendet. Ein weiteres Produkt sind Nanocomposites, bei denen die Eigenschaften eines Kunststoffes durch Beimischung von Nanopartikeln verändert werden³⁷.

5.5 Risiken der Nanotechnologie

Jede neue Technologie bringt Risiken mit sich. Es ist daher notwendig die Risiken zu erfassen und so weit wie möglich zu minimieren³⁸. Klinische Studien werden durchgeführt, diese dauern aber mehrere Jahre. Zurzeit wird davon ausgegangen, dass die Größe der Partikel eine untergeordnete Rolle bei der Gefährlichkeit der Stoffe spielt^{39,40}. Es gibt auch kritischere Stimmen. Die Risiken müssen auch nach dem Einsatzgebiet der Nanopartikel beurteilt werden. Nanopartikel in Nahrungsmittel bergen mehr Risiken als in Nanocomposites. Ein weiterer Aspekt ist die Art der Nanopartikel. Siliciumdioxid ist auch im Makrobereich unschädlicher als Cadmiumselenid.

5.6 Darstellungsverfahren von Nanocomposites

Nanocomposites werden auf verschiedene Arten hergestellt⁴¹. Das einfachste und sehr häufig verwendete Verfahren ist das Melt-Compounding oder -Blending⁴². Dafür sind hohe Temperaturen und Scherkräfte notwendig, um die Nanopartikel in der Polymermatrix zu dispergieren. Außer der Polymermatrix und den Nanopartikeln können weitere Zusatzstoffe wie Antioxidantien beigefügt werden⁴³. Des Weiteren kann die Polymermatrix, beispielsweise Polypropylen mit Maleinsäureanhydrid, oder der Montmorillonit-Nanopartikel mit Ammoniumsalzen vor dem Melt-Compounding modifiziert werden⁴⁴.

Eine weitere sehr gebräuchliche Methode ist das Solution Blending zur Herstellung von Nanocomposites^{45,46}. Das Verfahren besteht aus drei Teilen. Das Polymer und

die Füllstoffe werden in dem gleichen Lösungsmittel gelöst oder dispergiert. Die Lösungen werden zusammengegeben und vermischt, anschließend wird das Lösungsmittel wieder entfernt.

Melt-Compounding und Solution Blending ist nur für geringe Füllstoffgehalte geeignet und nicht für Polymere mit hohen Viskositäten.

Ein selten verwendetes Verfahren ist die in-situ Formation⁴⁷. Das fertige Polymer wird im Solvent gelöst. In der Lösung werden die Nanopartikel in-situ gebildet, zum Beispiel Magnetit-Partikel. Voraussetzung dafür ist, dass das Polymer, in einem Solvent löslich, daher wird das Verfahren hauptsächlich bei leichter löslichen Polymeren als den Polyolefinen angewendet.

Durch in-situ Polymerisation können ebenfalls Nanocomposites hergestellt werden. Hierbei wird um die Nanopartikel herum das Polymer in-situ synthetisiert. Als Katalysatoren können die Ziegler-Natta-Systeme wie $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ ^{48,49} oder Metallocen/Methylaluminoxan-Systeme^{50,51} verwendet werden. Die Polymermatrix besteht hauptsächlich aus Polyethylen⁵² oder isotaktischen und syndiotaktischen Polypropylen⁵³, andere Monomere wie Styrol⁵⁴ sind auch in der Literatur erwähnt.

Das Verfahren der in-situ Polymerisation ist schon einige Jahre bekannt. Durch die in-situ Polymerisation wird eine homogenere Verteilung des Füllstoffes erreicht⁵⁵, als mit dem Melt-Compounding, da die Partikel den Cokatalysator absorbieren und die Partikel in der Reaktionslösung suspendiert und somit besser verteilt sind, so dass die Agglomeratbildung verhindert wird. Auch höhere Füllstoffgehalte sind mit der in-situ Polymerisation besser realisierbar.

5.7 Füllstoffe

Füllstoffe werden schon lange verwendet, wie in Autoreifen. Mit der Nanotechnologie wurde die Füllstoffgröße kleiner und die Anzahl der verwendeten Füllstoffe nahm weiter zu. Die verwendeten Füllstoffe können nach ihrer Geometrie in drei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen die schichtartigen Minerale wie Montmorillonit und deren Modifikationen⁵⁶. Die zweite Gruppe umfasst die sphärischen Nanopartikel. Diese Gruppe beinhaltet Siliciumdioxid⁵⁷, aber auch Calciumcarbonat und Cadmiumselenid. Zur letzten Gruppe gehören die länglichen Nanopartikel wie Carbon nanotubes⁵⁸, Nanowhiskers⁵⁹ oder faserartige Nanopartikel.

5.8 Eigenschaften von Nanocomposites

Die Nanocomposites unterscheiden sich in ihren mechanischen, thermischen und permeablen Eigenschaften von den nativen Polymeren⁶⁰. Das gilt schon für geringe Füllstoffgehalte. Zu den mechanischen Eigenschaften gehört die Bruchfestigkeit der Nanocomposites. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch Zugabe von Nanopartikeln die mechanischen Eigenschaften des Polyolefins verbessert werden konnten, zum Beispiel bei *i*PP/SiO₂-Nanocomposites⁶¹. Die Gasdurchlässigkeitseigenschaften von Nanocomposites gegen Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf ist besonders für die Lebensmittelindustrie wichtig, die üblicherweise Polypropylen als Verpackungsmaterial für Lebensmittel nutzt⁶². Montmorillonit/Polypropylen-Nanocomposites haben eine signifikant geringere Permeabilität von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid im Vergleich zum reinen Polypropylen. Mit mehr Füllstoffgehalt an Montmorillonit nimmt die Gasdurchlässigkeit des Nanocomposites gegen Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid ab. Ähnliche Ergebnisse wurden für Wasserdampf festgestellt.

Da der Einsatzbereich der Kunststoffe ständig zunimmt, müssen auch ihre thermischen Eigenschaften verbessert werden. Um diese zu verbessern werden dem Kunststoff Füllstoffe wie Montmorillonit oder Siliciumdioxid zugesetzt⁶³.

6. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es Nanocomposites durch in-situ Polymerisation herzustellen.

Als Monomere zur Synthese der Polymermatrix sollten Ethylen und Propylen verwendet werden. Dabei kann durch die Variation der Katalysatoren und der Monomerkonzentration eine maßgeschneiderte Polymermatrix hergestellt werden. Für die Darstellung der Nanocomposites sollten verschiedene Füllstoffe wie Cadmiumselenid, Cobaltferrit, Aluminiumoxid, Bornitrid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Siliciumdioxid, Titancarbid, Siliciumcarbid und Polyesterfasern verwendet werden.

Durch die so hergestellten Nanocomposites sollten die nachstehenden Ziele verfolgt werden.

Sehr aktuell bei der Diskussion um die Klimakatastrophe sind Cadmiumselenid-Nanocomposites, diese können zum Beispiel für den Einsatz in Solarzellen und LEDs verwendet werden.

Polyethylen und Polypropylen werden durch Zusatz von Polyesterfasern dehnbarer, reißfester und schwerer entflammbar.

Andere Füllstoffe, wie die Carbide können durch die Härte der Partikel die Bruchfestigkeit der Kunststoffe verbessern, faserartige Füllstoffe können auch dafür verwendet werden.

7. Hauptteil

7.1 Nanocomposites durch in-situ Polymerisation und Coating

7.1.1 Allgemeines

Es gibt mehrere Wege Nanocomposites durch in-situ Polymerisation herzustellen. Zum einen können die Nanopartikel und das Methylaluminoxan zusammen mit dem Lösungsmittel Toluol vorgelegt werden. Diese Suspension wird dann eine gewünschte Zeit gerührt und anschließend wird sie mit dem Monomer, Ethen oder Propen, gesättigt. Nach erfolgter Sättigung wird die Reaktion durch Zugabe der Katalysator-Lösung gestartet.

Eine andere Vorgehensweise ist, die hergestellte toluolische Suspension aus Nanopartikeln und Methylaluminoxan zu filtrieren^{64,65}. Ziel ist es, das überschüssige Methylaluminoxan, das nicht an den Nanopartikeln haftet, zu entfernen, um eine Polymerisation nur auf den Nanopartikeln durchzuführen. Dadurch kann eine bessere Verbindung zwischen den Nanopartikeln hergestellt werden. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Partikeln wurden daher auch Polymerisationen durchgeführt, bei denen das überschüssige Methylaluminoxan abfiltriert wurde. Leider war die Haftung des Methylaluminoxan an den Nanopartikeln zu schwach, so dass das Methylaluminoxan entfernt wurde, denn bei den anschließend durchgeführten Polymerisationen entstand kein Polymer. Ein Grund könnte sein, dass die Partikeln zu hydrophob waren. Um zu überprüfen, ob durch die vorausgegangene Filtration die Nanopartikel noch in eine Polymermatrix eingebaut werden können, wurde nach 30 Minuten Reaktionszeit, noch mal dieselbe Menge Methylaluminoxan dazugegeben, wie vor der Filtration. Durch die zusätzliche Menge an Methylaluminoxan konnten Nanocomposites synthetisiert werden^{66,67,68,69,70}. Daher wurde bei allen in den folgenden Kapiteln behandelten Nanocomposites, das überschüssige Methylaluminoxan nicht abfiltriert.

7.2 Cadmiumselenid/Polyethylen-Nanocomposites

7.2.1 Allgemeines

Cadmiumselenidnanopartikel sind von großem Interesse. Sie besitzen eine feste Größe und ihre Eigenschaften sind von ihrer Form abhängig⁷¹. Anwendung finden sie in Solarzellen, LEDs, für biologische Kennzeichnung. Polymere sind in der Lage verschiedene Materialien zu passivieren, Agglomerate zu verhindern und eine gute Verteilung der Partikel zu ermöglichen⁷². Polymere sorgen für gute mechanische Eigenschaften und verleihen den Nanopartikeln gute kinetische Stabilität.

7.2.2 Einbau

Es wurden Polymerisationen mit unterschiedlichen Mengen Nanopartikeln durchgeführt. In Abbildung 8 sind die Ergebnisse im Bezug auf den Einbau der Nanopartikel dargestellt. Je mehr Nanopartikel eingesetzt wurden, desto größer war

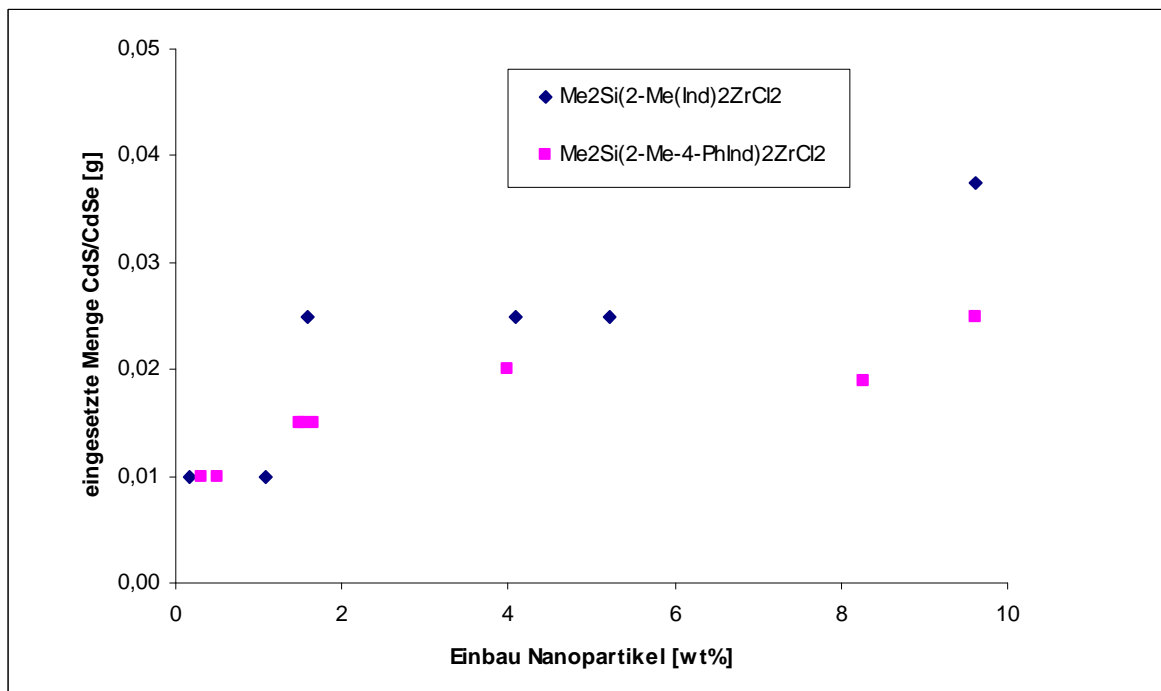


Abbildung 8: Einbauverhalten der Nanocomposites

auch der erhaltene Füllstoffgehalt der Nanocomposites. Der Füllstoffgehalt hängt von der Menge an vorgelegten Nanopartikeln, der Art des verwendeten Katalysators und der Polymerisationszeit ab. In diesen Versuchen waren Schwankungen aufgetreten.

Diese können dadurch erklärt werden, dass sich auf der Oberfläche teilweise sauerstoffhaltige Verbindungen befanden, die nicht vollständig entfernt werden konnten. Die Cadmiumselenidnanopartikel sind gelbrot. Die Farbe der entstandenen Nanocomposites verändert sich mit zunehmendem Einbau an Cadmiumselenid von weiß nach gelb.

7.2.3 Morphologie

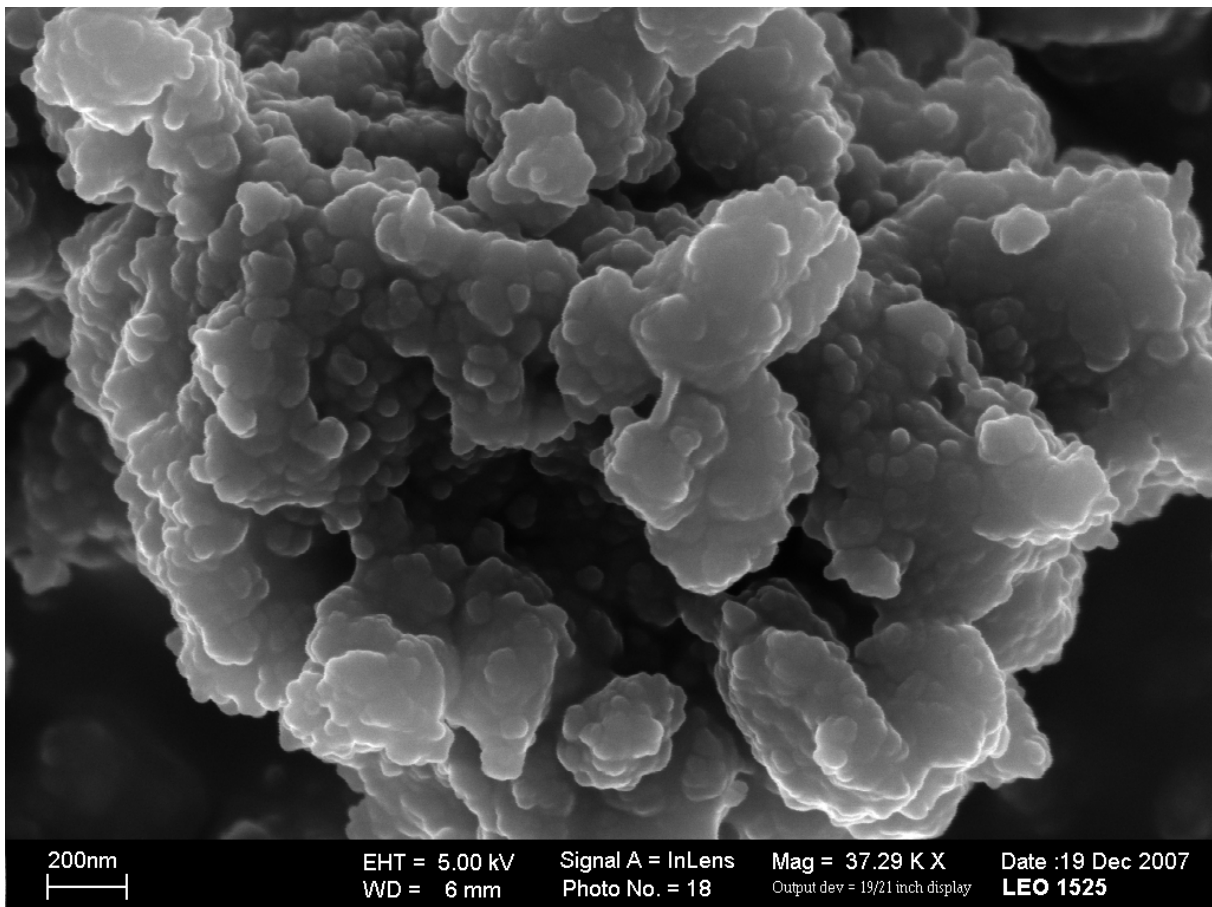


Abbildung 9: Cadmiumselenid/Polyethylen-Nanocomposites

Abbildung 9 zeigt eine mikroskopische Aufnahme eines Cadmiumselenid/Polyethylen-Nanocomposites. Die leicht ovalen Cadmiumselenid-Nanopartikel sind mit Polyethylen umhüllt. Die Verteilung der Partikel im Polymer ist sehr gleichmäßig. Es sind keine Agglomerate zu erkennen. Ein Grund dafür ist das Herstellungsverfahren der Nanocomposites. Mit Hilfe der in-situ Polymerisation

wurden die Cadmiumselenidpartikel gut im Lösungsmittel Toluol suspendiert, so dass eine klare, gelbe Lösung entstand.

7.2.4 Aktivität

Mit Hilfe der Aktivität kann die Leistungsfähigkeit eines Katalysators beurteilt werden. In Abbildung 10 sind die Aktivitäten von den Metallocenen $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ dargestellt. Der Vergleich der beiden Metallocene zeigt, dass die Katalysatoren sich in den Aktivitäten kaum unterscheiden. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Aktivitäten mit zunehmendem Füllstoffgehalt stark abnehmen. Die Aktivitäten bei Polymerisationen, die mit wenig Nanopartikeln durchgeführt wurden, sind vergleichbar mit den Aktivitäten, die bei Polymerisationen erzielt worden sind, die mit anderen Füllstoffen synthetisiert wurden. Der starke Abfall der Aktivität ist mit der Verwendung der Cadmiumselenid-Partikel zu erklären. Diese werden mit Trioctylphosphinoxid (TOPO), Tetradecylphosphonsäure (TDPA) und etwas Hexadecylamin (HDA) behandelt. Die Verbindungen enthalten Sauerstoff, welcher den Katalysator desaktiviert.

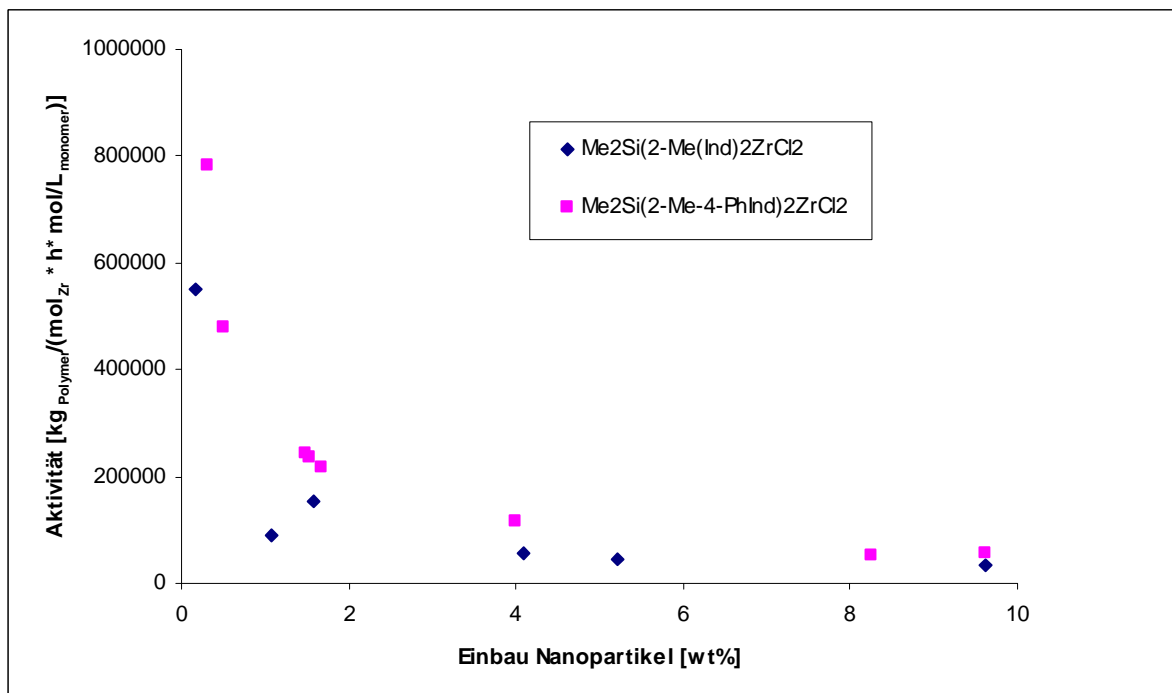


Abbildung 10: Vergleich der Aktivitäten von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$

7.2.5 Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der Nanocomposites wurde mit Differentialkalorimetrie(DSC)-Messungen untersucht. In Abbildung 11 sind die Schmelzpunkte der Nanocomposites abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Schmelzpunkte mit zunehmendem Füllstoffgehalt etwas abnehmen. Eine Erklärung ist, dass durch die Aktivitätsabnahme des Katalysators bei Polymerisationen mit einer größeren Menge Nanopartikel das Molekulargewicht des Polyethylen abnimmt, was zu geringeren Schmelzpunkten bei zunehmendem Füllstoffgehalt führt.

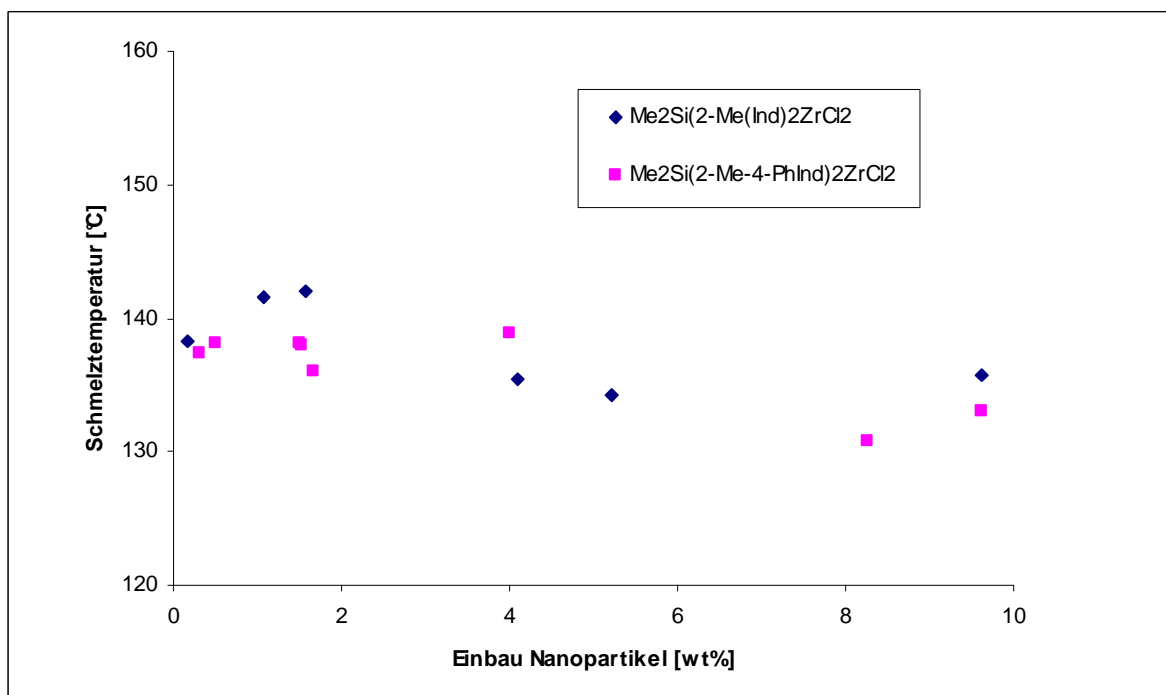


Abbildung 11: Schmelztemperaturen der Nanocomposites

Die in Abbildung 12 erhaltenen Kristallinitäten zeigen eine starke Abnahme der Kristallinitäten mit zunehmendem Anteil an Nanopartikeln im Polymer. Die Nanopartikel stören die Anordnung der Polymerketten.

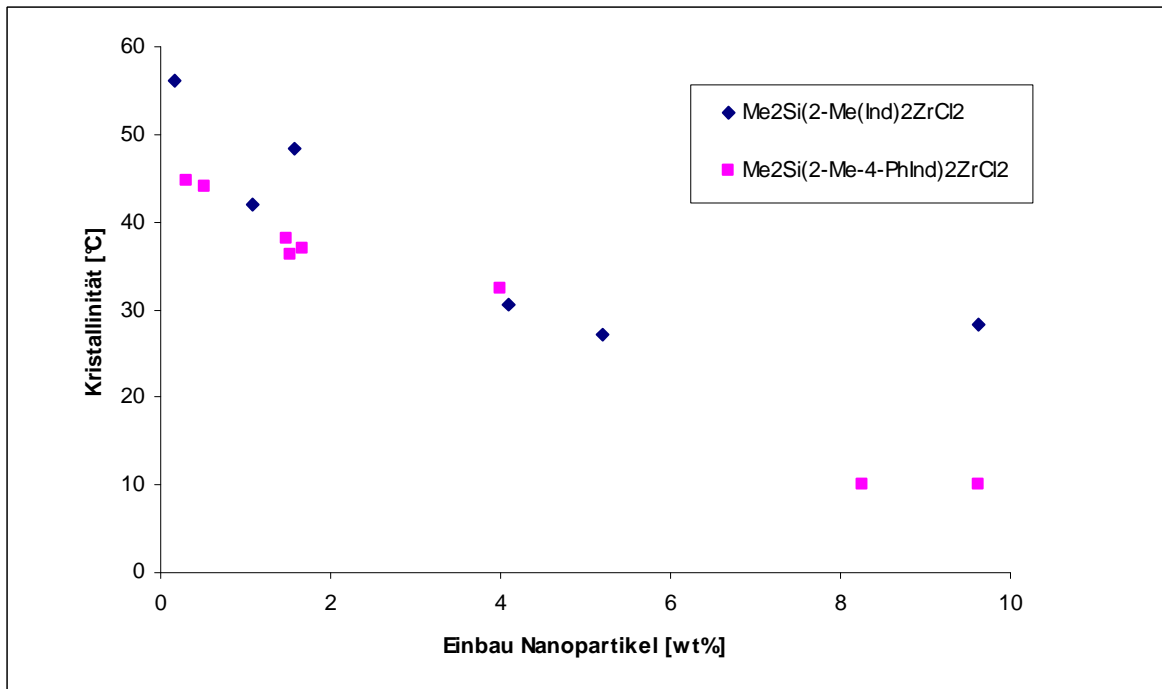


Abbildung 12: Kristallinitäten der Nanocomposites

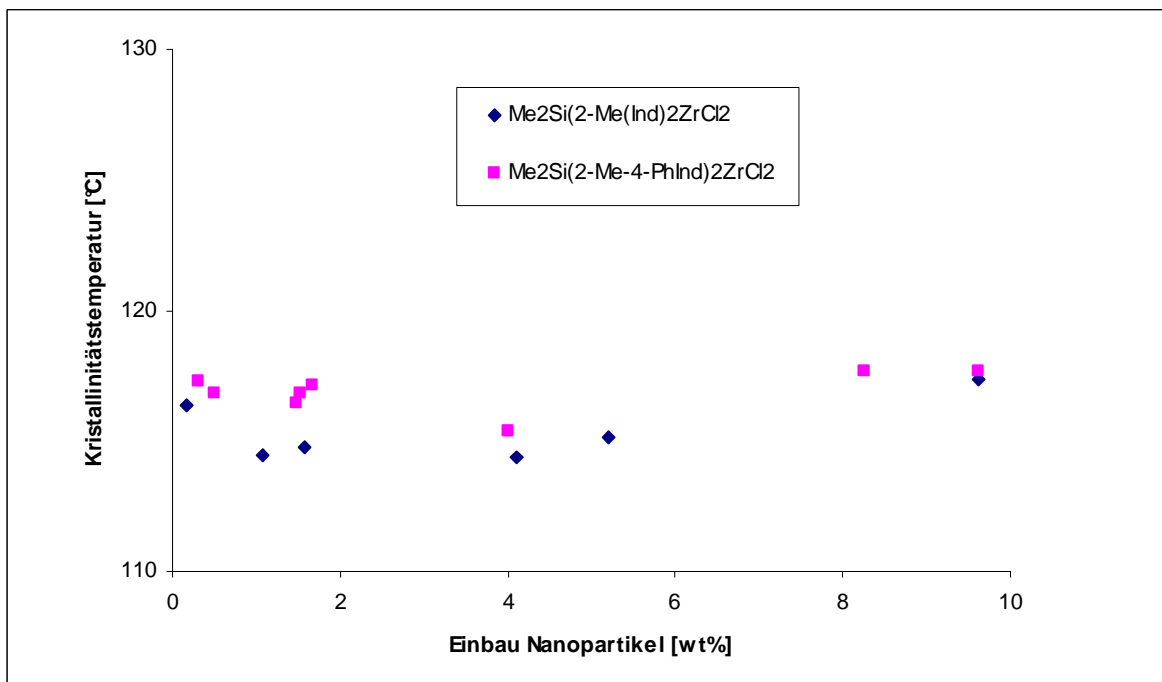


Abbildung 13: Kristallisationstemperaturen der Nanocomposites

Die Kristallisationstemperaturen schwanken zwischen 114 und 118 °C (Abbildung 13). Es ist keine Abhängigkeit der Kristallisationstemperaturen vom Füllstoffgrad der Nanocomposites zu erkennen.

7.2.6 Molmassen

In Abbildung 14 sind die Molmassen der Cadmiumselenid/Polyethylen-Nanocomposites dargestellt.

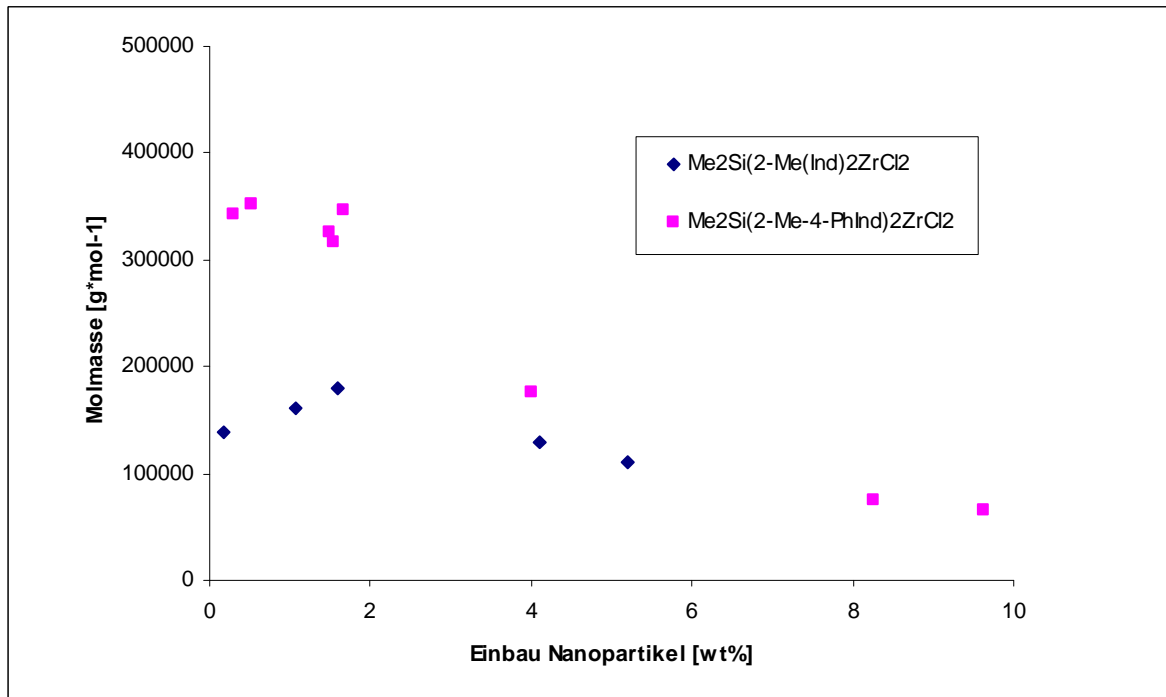


Abbildung 14: Molmassen der synthetisierten Nanocomposites

Die Molmassen der hergestellten Nanocomposites variieren zwischen 100000 und 400000 g/mol. Mit dem Me₂Si(2-Me-4-PhInd)₂ZrCl₂/MAO-System konnten höhere Molmassen erzielt werden.

7.3 Siliciumcarbid- und Titancarbid/Polyethylen-Nanocomposites

7.3.1 Allgemeines

Silicium- und Titancarbide sind für hohe thermische Stabilität, starke mechanische Beanspruchung und große thermische Leitfähigkeit bekannt⁷³. Nanocomposites aus Carbiden mit Polymeren, wie Polyethylen und Polypropylen, kombinieren die hohe Festigkeit der Carbide mit den Eigenschaften der verwendeten Polymere⁷⁴.

7.3.2 Einbau

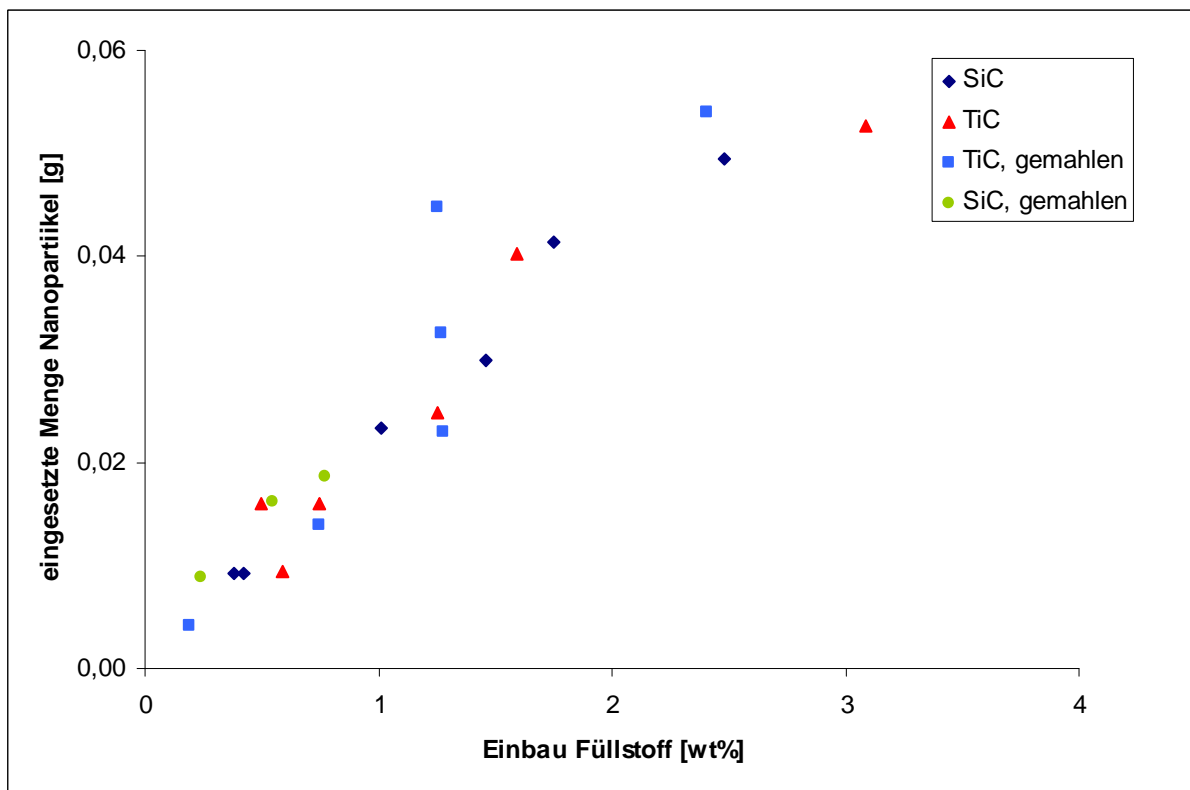


Abbildung 15: Einbau der TiC- und SiC-Nanocomposites

Abbildung 15 zeigt das Einbauverhalten der TiC- und SiC-Nanocomposites. Mit zunehmender Menge an Carbidnanopartikeln wird auch mehr Füllstoff eingebaut. Das Einbauverhalten ist beim Silicium- und Titancarbid gleich. Es wurden Polymerisationen mit den unbehandelten Nanopartikeln durchgeführt. Bei weiteren Polymerisationen wurden die Nanopartikel gemahlen. Die Vorbehandlung der Nanopartikel beeinflusst das Einbauverhalten nicht.

7.3.3 Aktivität

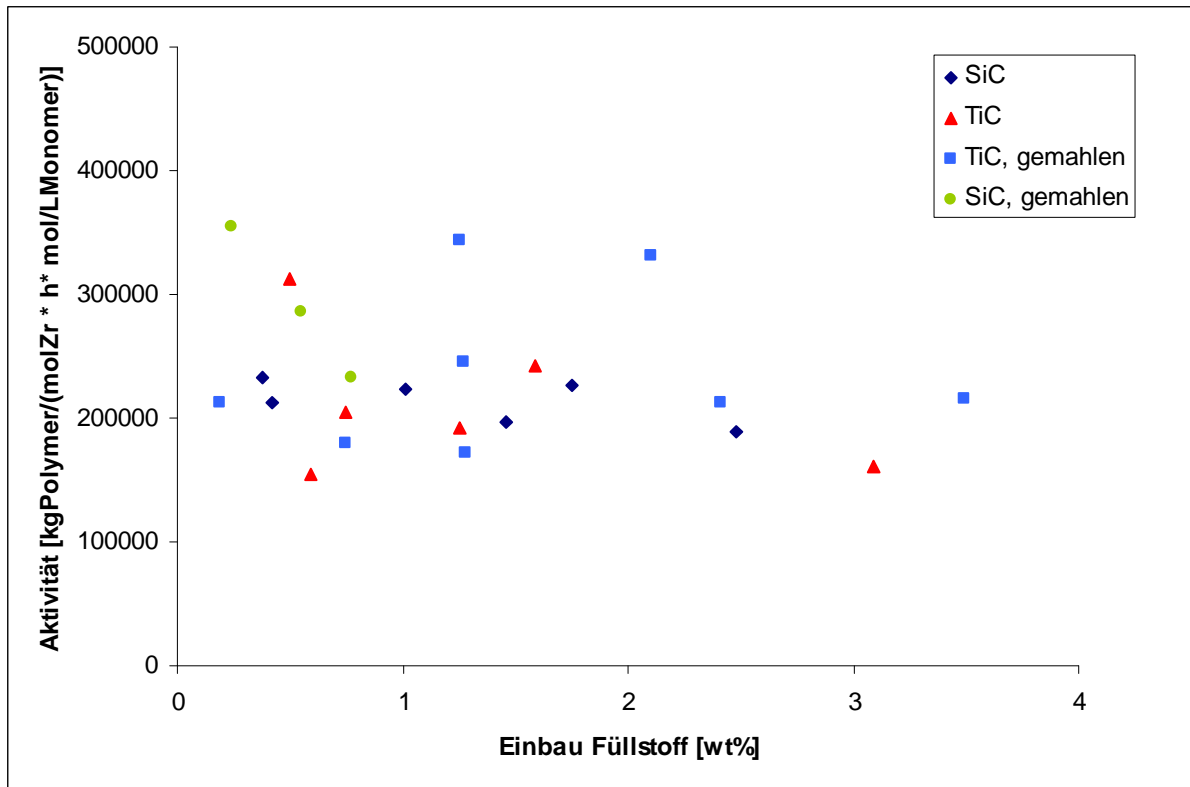


Abbildung 16: Aktivität von SiC- und TiC-Nanocomposites

In Abbildung 16 ist die Aktivität als Funktion des Füllstoffanteils an Nanopartikeln dargestellt. Die Aktivitäten betragen 160000 bis 350000 $\text{kg}_{\text{Polymer}} / (\text{mol}_{\text{Zr}} * \text{h} * \text{mol} / \text{L}_{\text{Ethylen}})$. Es ist im Allgemeinen ein Absinken der Aktivität mit steigendem Füllstoffanteil zu erkennen. Auffällig ist, dass die Aktivitäten der Nanocomposites, bei denen gemahlene Nanopartikel verwendet wurden, stark streuen. Ein Grund könnte sein, dass die Nanopartikel nicht lange genug gemahlen wurden und dadurch eine inhomogene Verteilung entstand.

7.3.4 Morphologie

In Abbildung 17 und Abbildung 18 sind Polyethylen-Nanocomposites mit Siliciumcarbid- und Titancarbidnanopartikel gezeigt. Die Bilder zeigen eine gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel in der Polyethylenmatrix. Die gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel kommt durch die Herstellungsmethode. Durch die in-situ Polymerisation wird das Polymer um die Nanopartikel synthetisiert. Das Titancarbid ist besser von dem Polyethylen umhüllt.

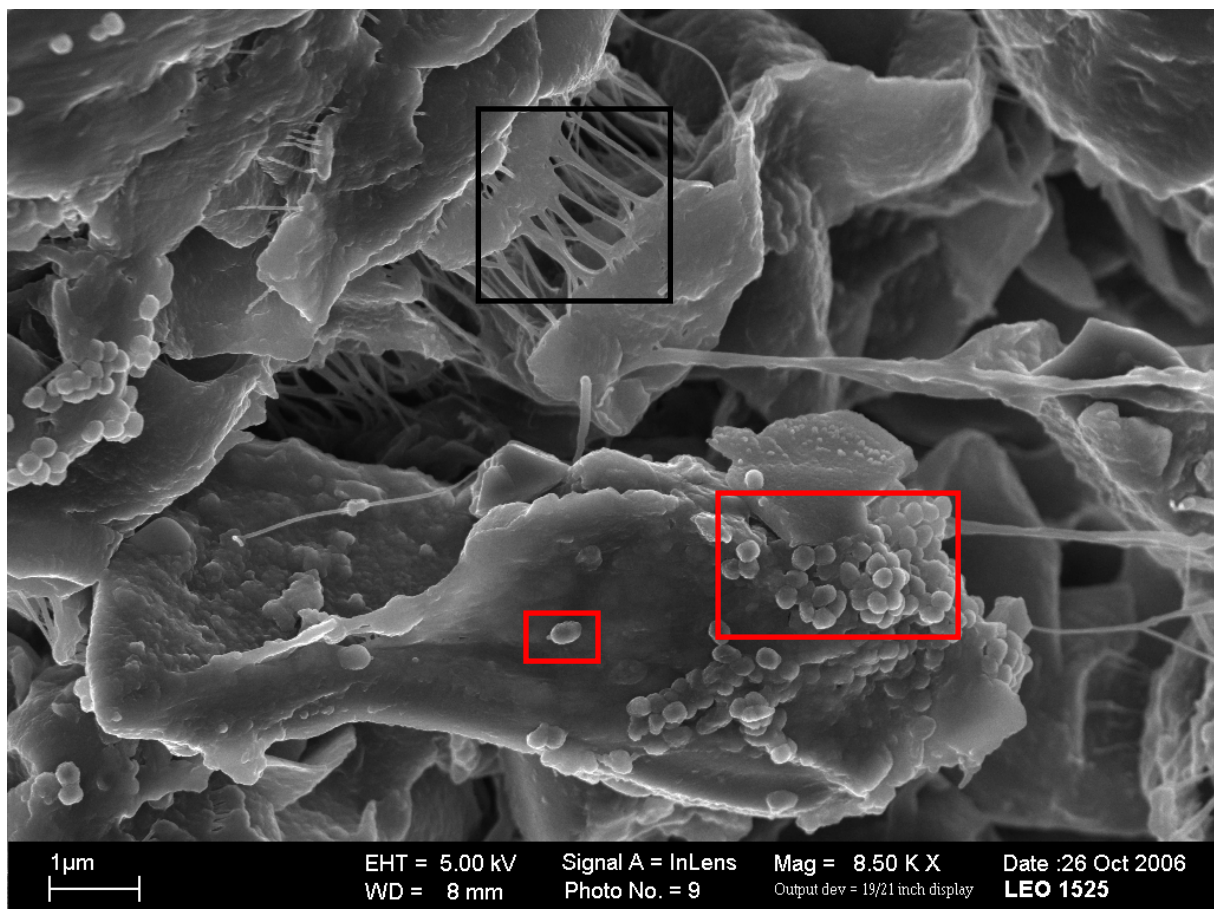


Abbildung 17: PE-Nanocomposite mit Siliciumcarbid

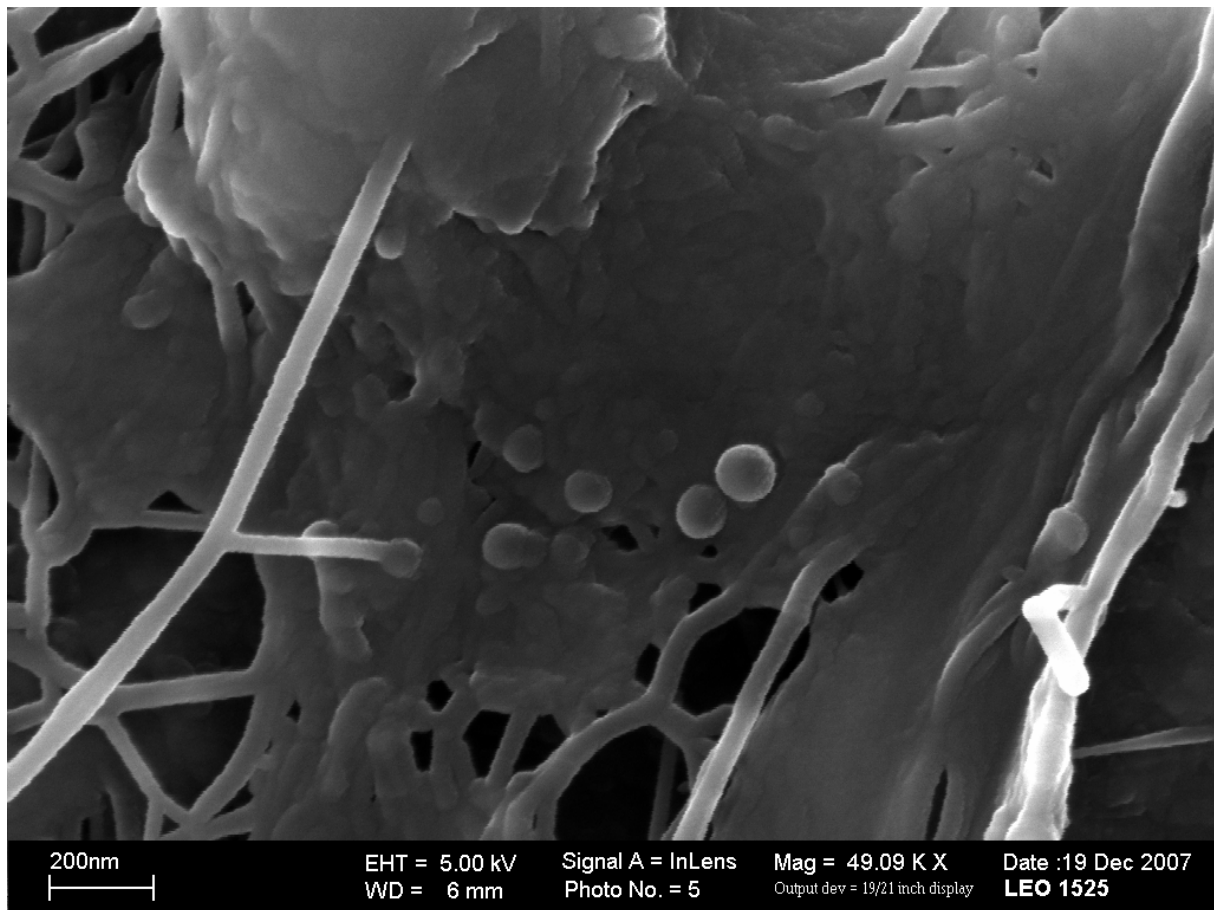


Abbildung 18: PE-Nanocomposite mit Titancarbid

7.3.5 Thermisches Verhalten

Die Schmelztemperatur spielt für die Verarbeitung der Nanocomposites eine Rolle⁷⁵. Für alle Proben wurden Schmelztemperaturen von etwa 140°C gemessen. Der Füllgrad der Polymere mit Silicium- und Titancarbid hat keinen Einfluss auf die Schmelztemperatur (Abbildung 19). Kunststoffe werden häufig durch das Spritzgussverfahren weiterverarbeitet, dabei hat die Schmelztemperatur Einfluss auf die Verarbeitung. Kunststoffteile besitzen eine schlechtere Festig- und Steifigkeit gegenüber Metallwerkstoffen. Durch den Zusatz von Nanopartikeln können diese Eigenschaften verbessert werden.

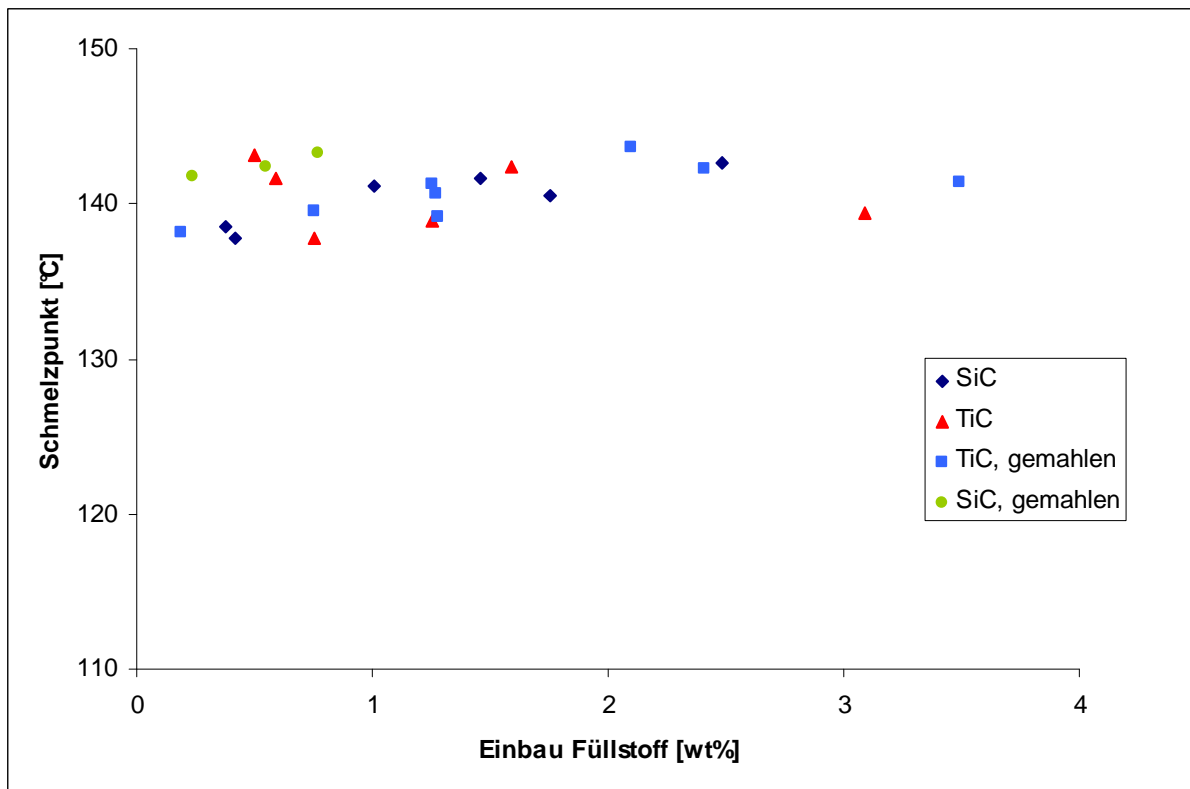


Abbildung 19: Schmelzpunkte der Silicium- und Titancarbid-Nanocomposites

Die Kristallinitäten der Siliciumcarbid- und Titancarbid-Nanocomposites betragen 40 bis 60 % (Abbildung 20). Die Kristallinität bezeichnet den Anteil eines teilkristallinen Feststoffes, der kristallin ist. Die Kristallinität ist abhängig von der Struktur des Polymeres. Bei stark verzweigten oder kurzkettigen Polymeren ist die Kristallinität niedriger als bei langkettigen, unverzweigten Polymeren⁷⁶. Die Carbidnanopartikel haben einen kleinen Durchmesser und stören deshalb nicht die Ausrichtung der Polymerketten.

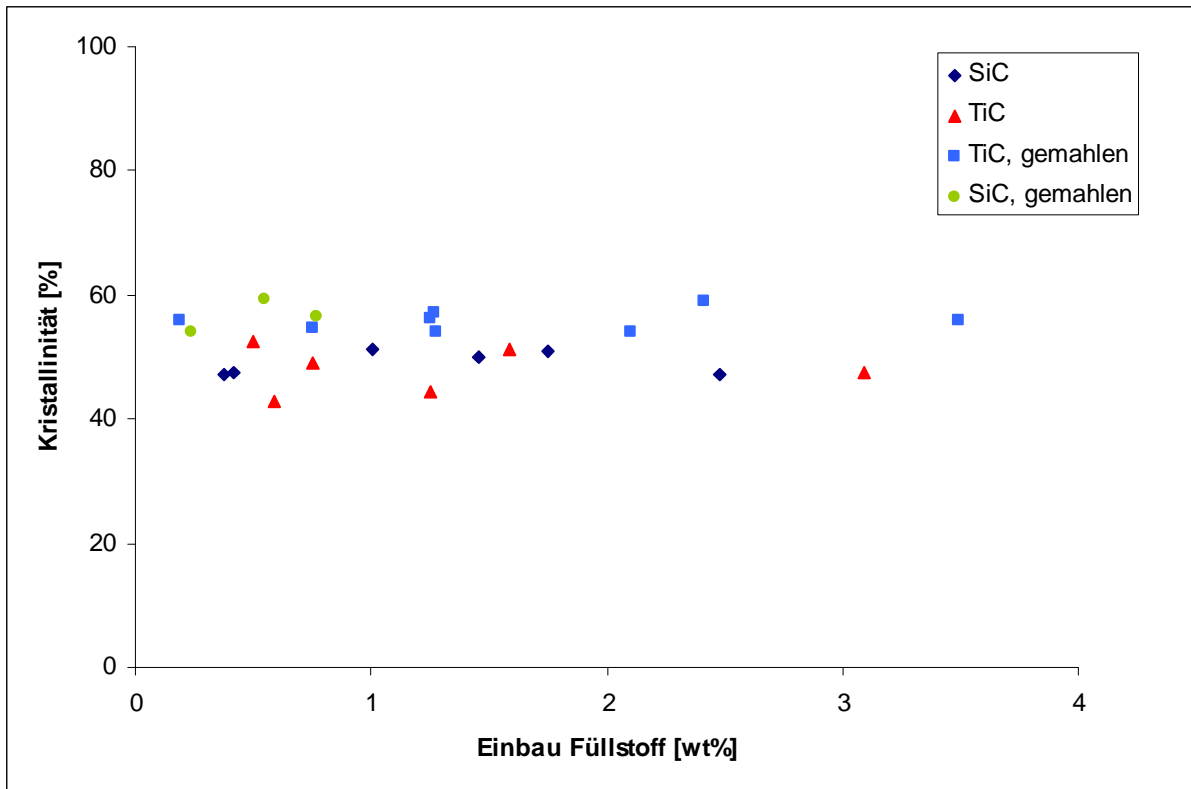


Abbildung 20: Kristallinitäten der synthetisierten Carbid/Polyethylen-Nanocomposites

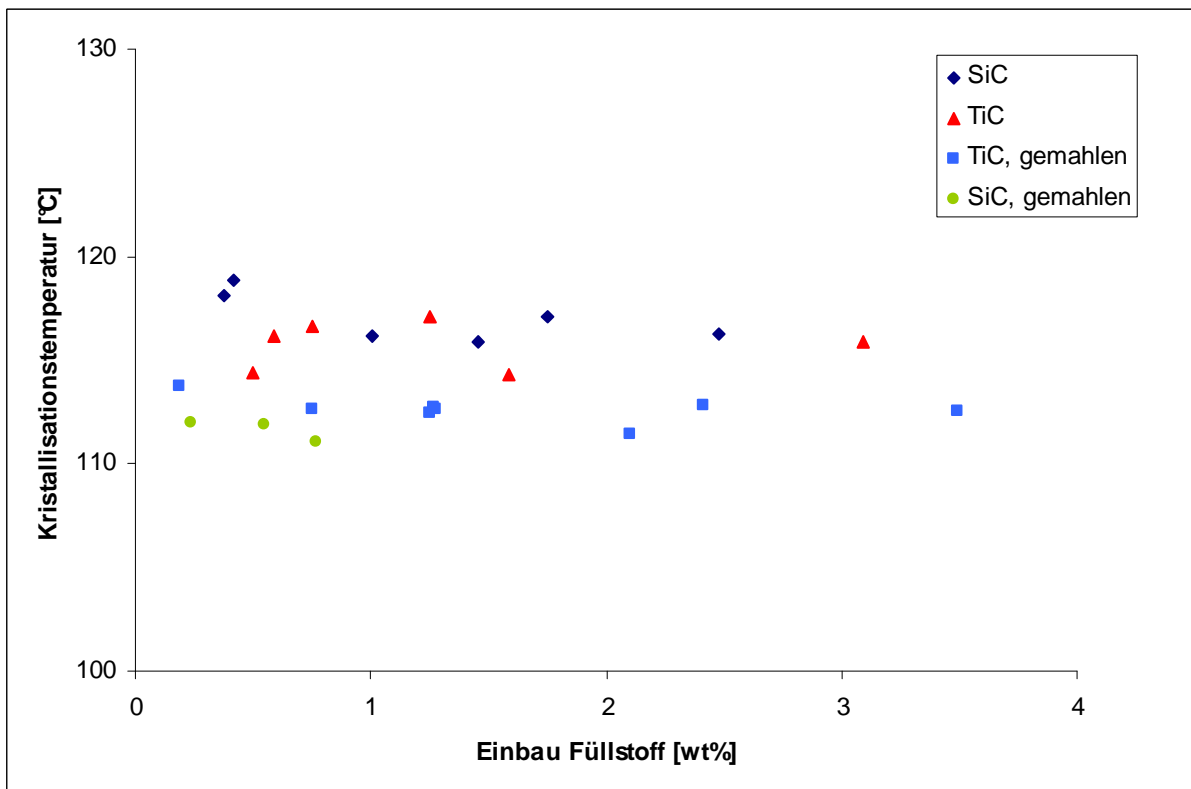


Abbildung 21: Kristallisationstemperaturen der Carbid/Polyethylen-Nanocomposites

Die Kristallisationstemperaturen der Carbid/Polyethylen-Nanocomposites sind in Abbildung 21 dargestellt. Alle Nanocomposites besitzen Kristallisationstemperaturen zwischen 110 und 120 °C.

7.3.6 Molmassen

In Tabelle 1 sind die Molmassen der Silicium- und Titancarbid-Nanocomposites aufgelistet. Sie betragen 120000 bis 320000 g/mol. Es ist kein Unterschied der Molmassen von den Silicium- und den Titancarbid-Nanocomposites zuerkennen. Der Füllstoffgrad und die Art der Vorbehandlung der Nanopartikel haben keinen Einfluss auf die Molmasse.

Tabelle 1: Molmassen der Carbid-Nanocomposites

Versuch	Kommentar	Einbau Nanopartikel	Molmasse Mv
		[wt%]	[g/mol]
KS303	SiC, ohne Vorbehandlung	0,38	121105
KS305	SiC, ohne Vorbehandlung	0,42	127923
KS336	SiC, ohne Vorbehandlung	1,01	201900
KS337	SiC, ohne Vorbehandlung	1,46	196233
KS338	SiC, ohne Vorbehandlung	1,75	167770
KS339	SiC, ohne Vorbehandlung	2,48	203929
KS304	TiC, ohne Vorbehandlung	0,59	177834
KS345	TiC, ohne Vorbehandlung	0,50	194783
KS343	TiC, ohne Vorbehandlung	0,75	222502
KS333	TiC, ohne Vorbehandlung	1,25	213392
KS334	TiC, ohne Vorbehandlung	1,59	195600
KS335	TiC, ohne Vorbehandlung	3,09	137987
KS366	TiC, gemahlen	0,19	174239
KS364	TiC, gemahlen	0,75	230627
KS365	TiC, gemahlen	1,28	209965
KS372	TiC, gemahlen	1,27	262241
KS369	TiC, gemahlen	1,25	312159
KS368	TiC, gemahlen	2,41	226065
KS371	TiC, gemahlen	2,10	220510
KS370	TiC, gemahlen	3,49	197704
KS373	SiC, gemahlen	0,24	208759
KS375	SiC, gemahlen	0,55	230782
KS374	SiC, gemahlen	0,77	219056

7.4 Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites

7.4.1 Allgemeines

Magnetische Nanocomposites sind wegen ihrer möglichen Anwendungen von großem Interesse. Ihre Einsatzgebiete sind die Datenspeicherung und als Permanentmagnet⁷⁷. Die meisten magnetischen Nanocomposites wurden nicht durch in-situ Polymerisation synthetisiert, was eine schlechte Verteilung der Nanopartikel zur Folge hatte⁷⁸. Es wurden Eisen, Cobalt und Nickel verwendet^{79,80}. Die magnetischen Nanocomposites, die mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren synthetisiert wurden⁸¹, wiesen eine bessere Verteilung der Nanopartikel auf⁸². Dieses Kapitel behandelt Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites, die durch in-situ Polymerisation mit dem Katalysatorsystem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO hergestellt wurden.

7.4.2 Einbau

Mit zunehmender Menge an Cobaltferrit im Ansatz unter sonst gleichen Bedingungen steigt der Einbau an Cobaltferrit (Abbildung 29). Es konnten Einbauraten von bis zu 35 wt% erreicht werden. Die Farbe der Nanocomposites wurde mit der Zunahme des Füllstoffgehaltes immer gräulicher.

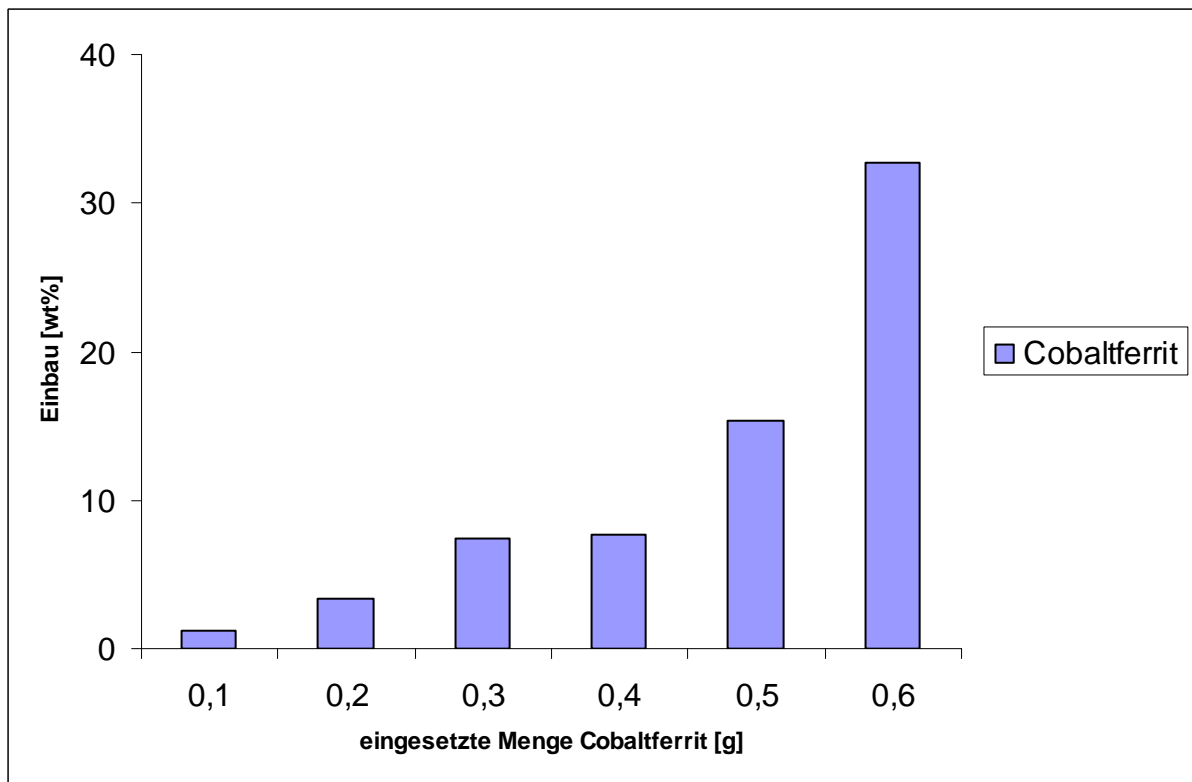


Abbildung 22: Einbauverhalten vom Cobaltferrit

7.4.3 Morphologie

Die Struktur der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites besteht aus vielen Kugeln, die alle etwa 20 μm groß sind, siehe Abbildung 23. Eine Nahaufnahme der Kugeln ist in Abbildung 24 gezeigt. Die Kugeln bestehen aus Cobaltferritnanopartikel, die mit Polypropylen umhüllt sind.

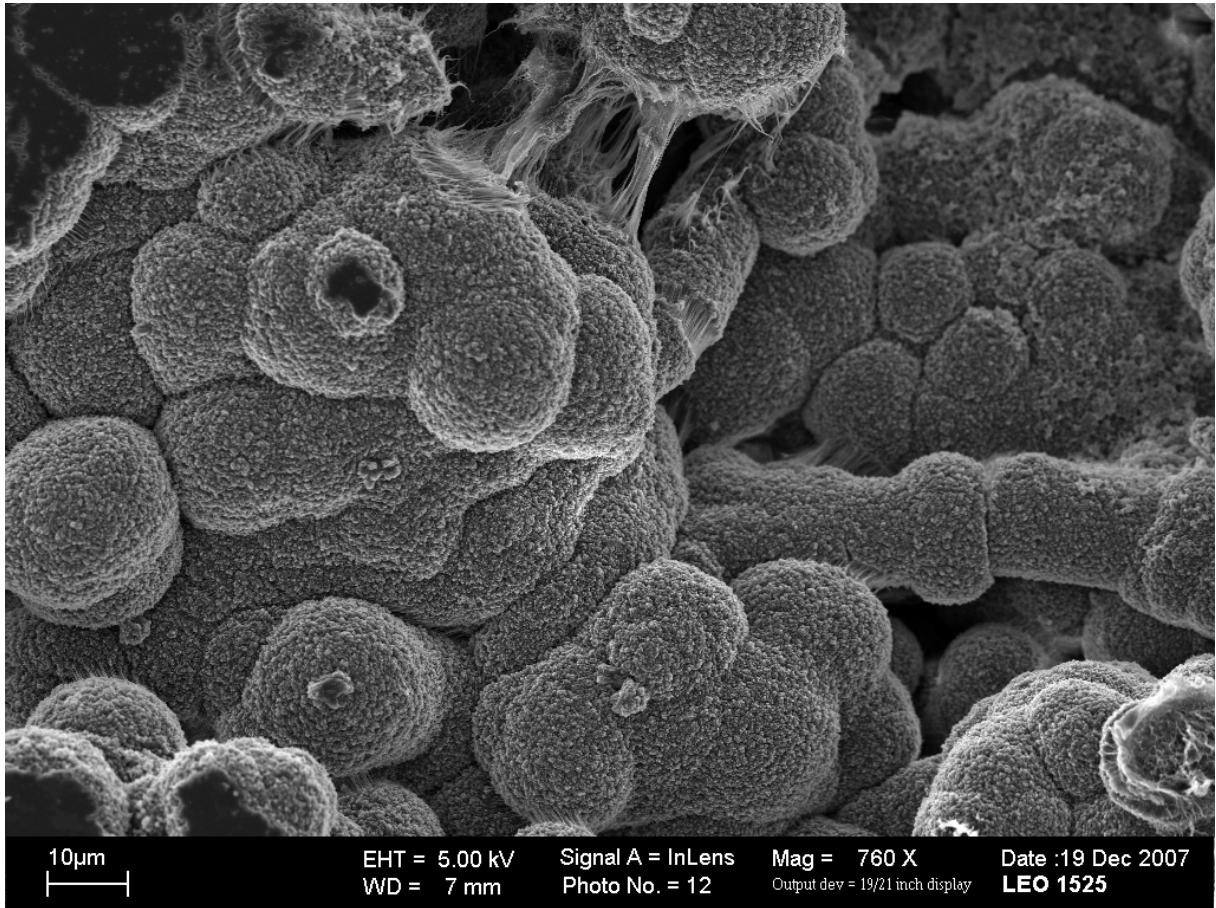


Abbildung 23: Cobaltferrit-Polypropylen-Nanocomposite

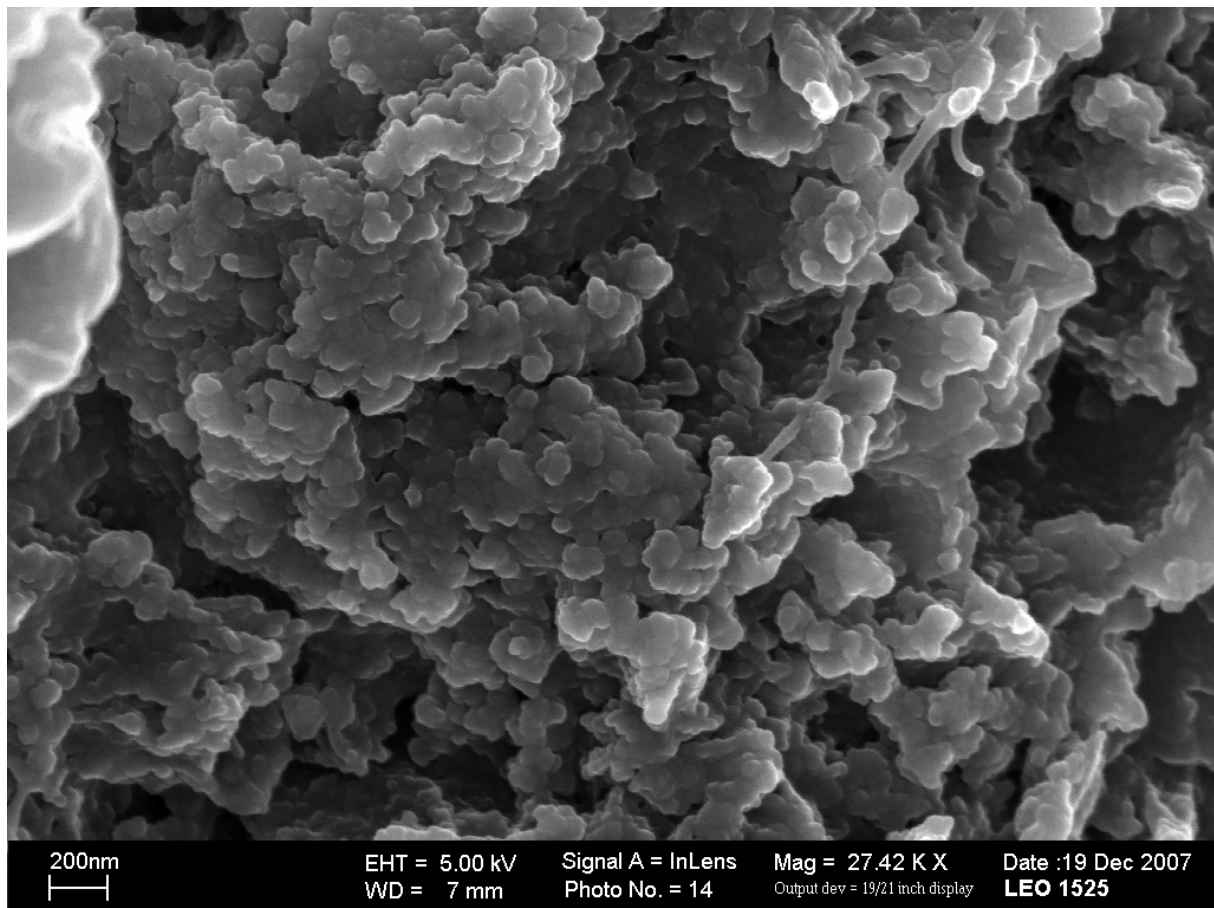


Abbildung 24: Cobaltferrit-Polypropylen-Nanocomposite

7.4.4 Aktivität

Die Aktivität in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge Cobaltferrit zeigt Abbildung 25. Die Cobaltferritnanopartikel beeinflussen die Aktivität des Metallocenkatalysators. Mit zunehmender Menge an Cobaltferrit sinkt die Aktivität. Eine mögliche Erklärung können Verunreinigungen auf der Oberfläche der Nanopartikel sein. Die Reinheit der Cobaltferrit-Nanopartikel betrug 98 %.

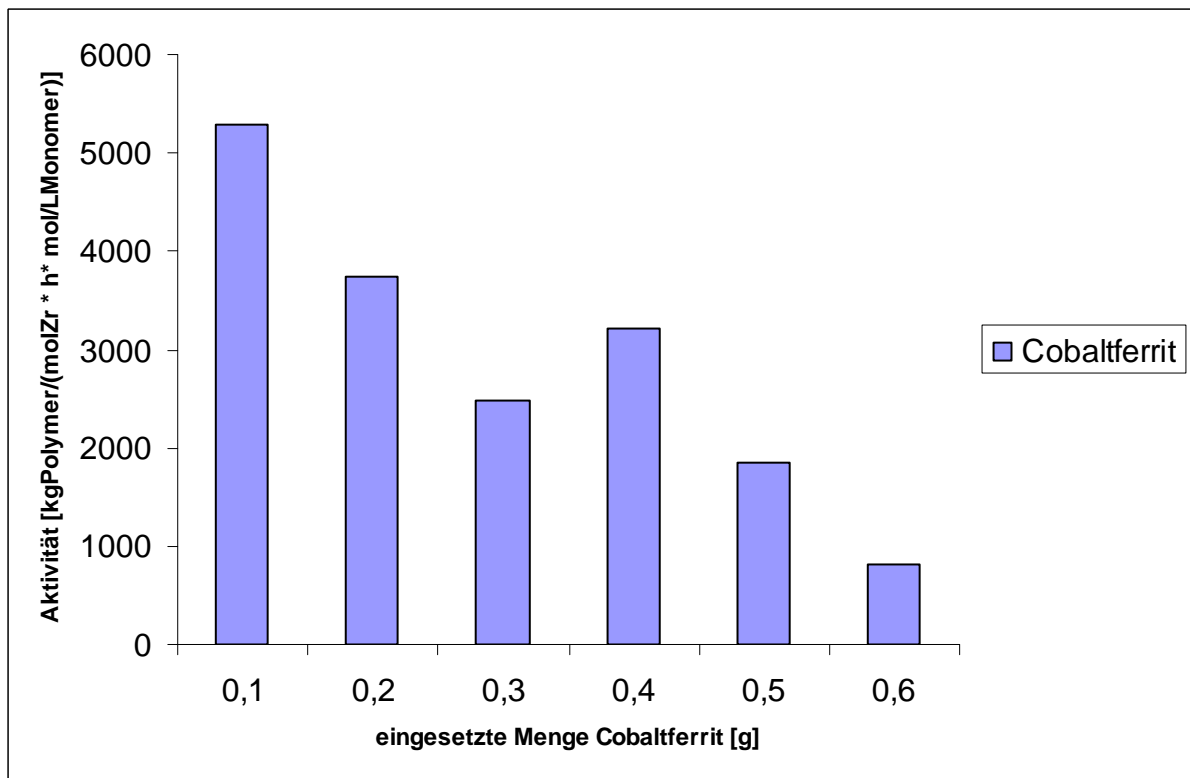


Abbildung 25: Aktivitäten von Cobaltferrit-Polypropylen-Nanocomposites

7.4.5 Thermisches Verhalten

Die nächsten Abbildungen zeigen das thermische Verhalten der Nanocomposites. Die Schmelzpunkte der dargestellten Nanocomposites betragen 159 bis 161 °C (Abbildung 26). Die Kristallinitäten der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites steigen mit zunehmendem Füllstoffgehalt von 42 % auf 54 % an (Abbildung 27).

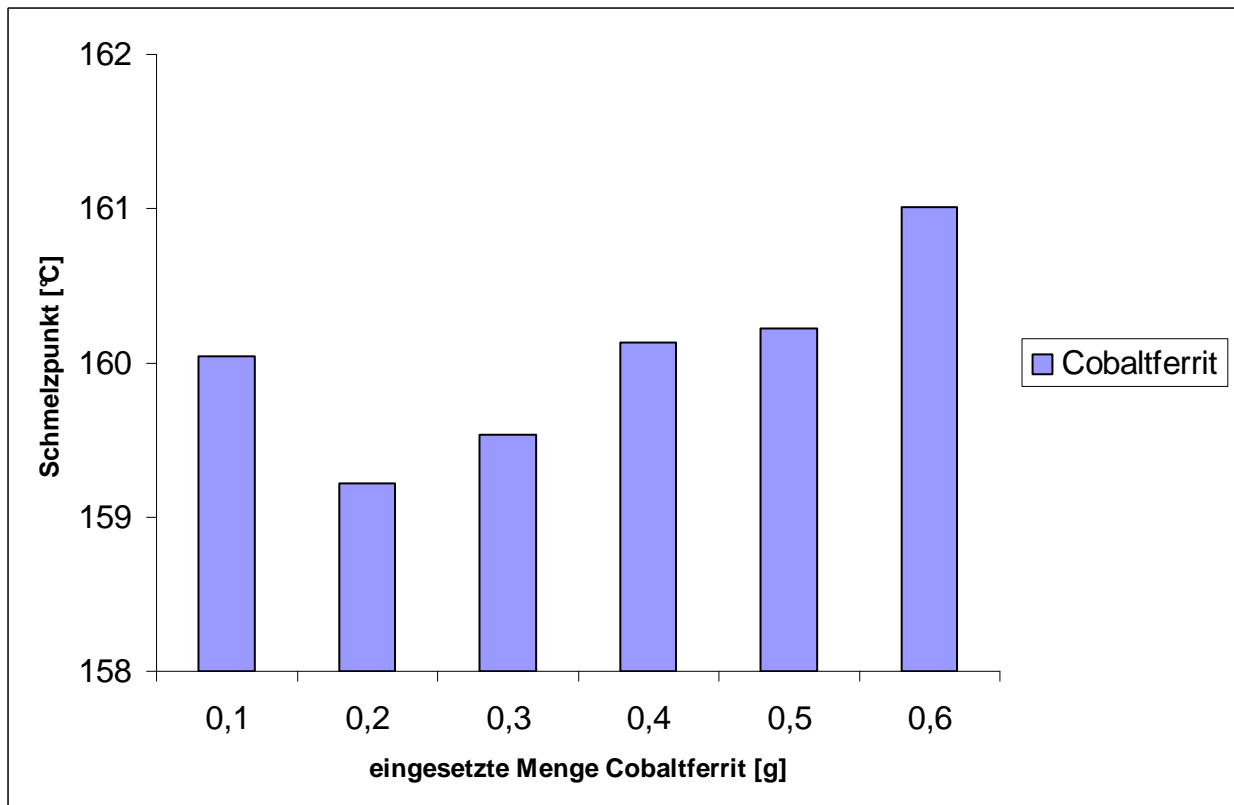


Abbildung 26: Schmelzpunkte der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites

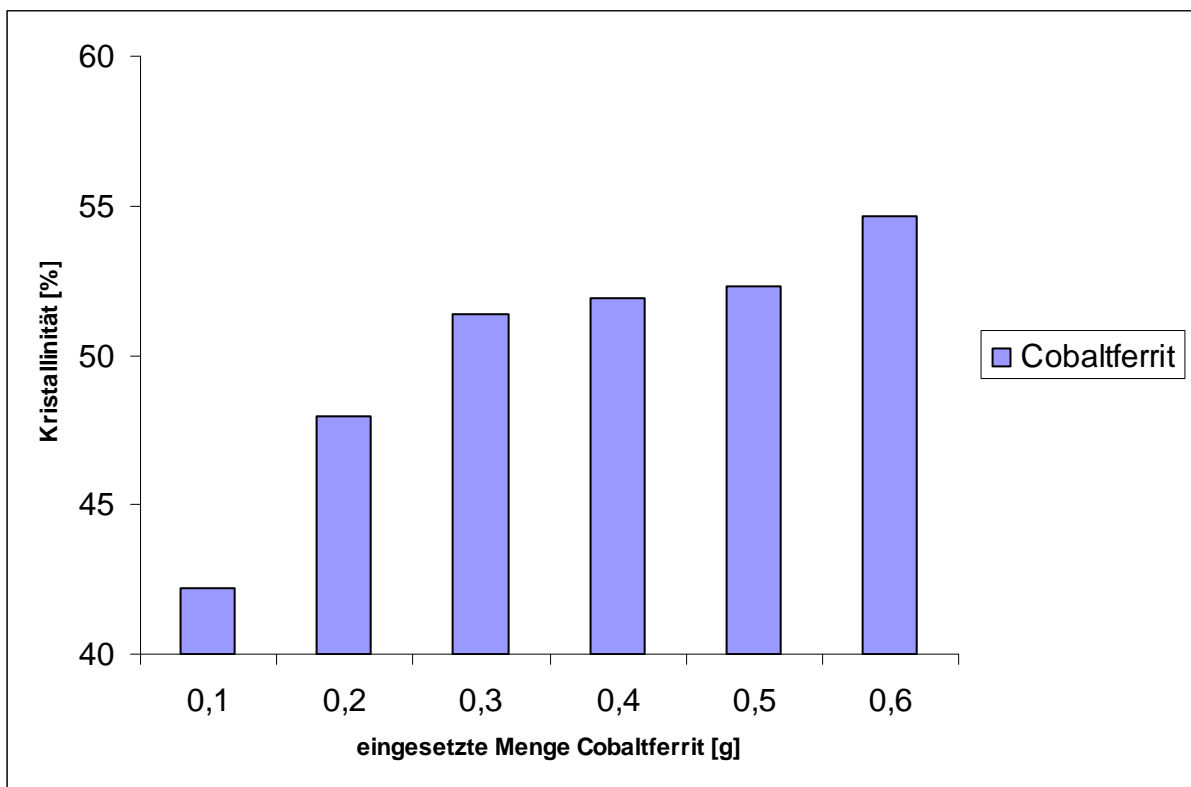


Abbildung 27: Kristallinitäten der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites

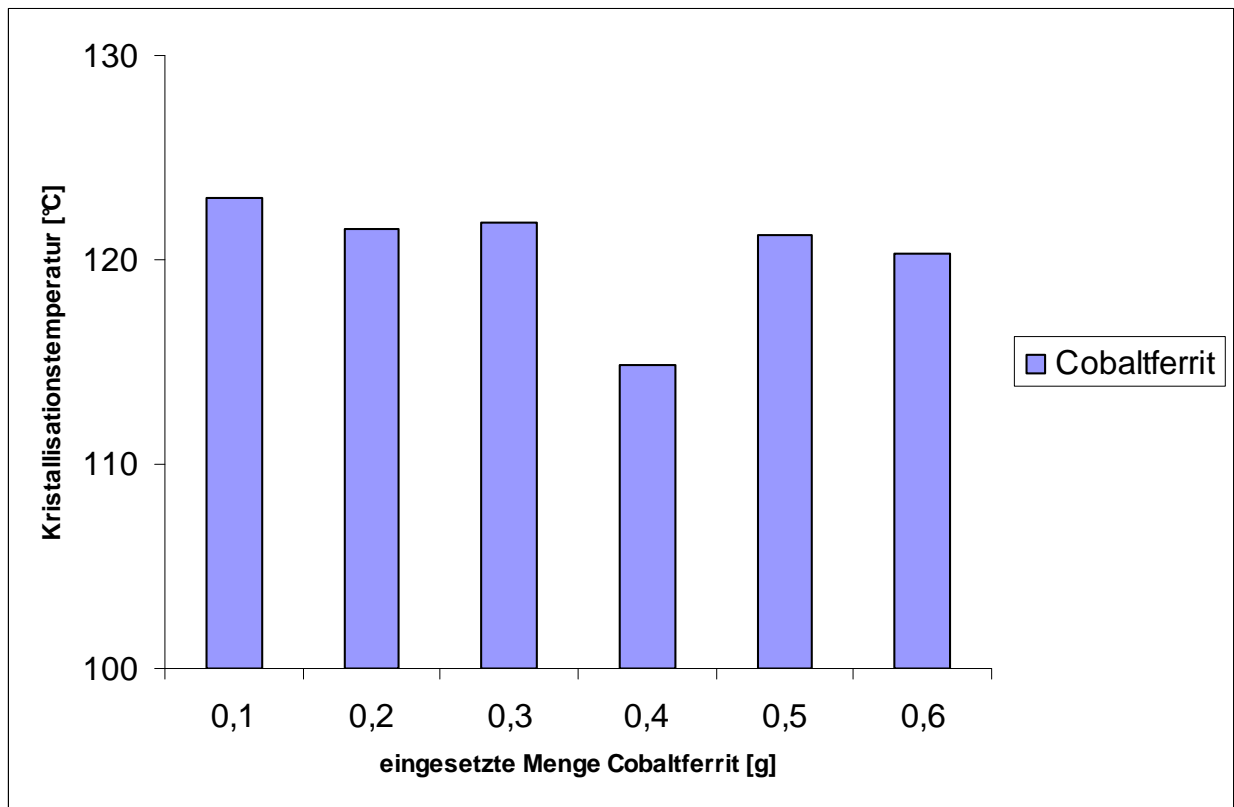


Abbildung 28: Kristallisationstemperaturen der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites

Die Kristallisationstemperaturen der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites schwanken zwischen 114 und 123 °C (Abbildung 28). Es ist keine Abhängigkeit der Kristallisationstemperaturen von der eingesetzten Menge an Cobaltferrit zu erkennen.

7.4.6 Molmassen

Die erhaltenen Molekulargewichte der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites sind in Abbildung 29 zu sehen. Die Molekulargewichte betragen zwischen 150000 und 300000 g/mol. Es ist keine Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Cobaltferrit im Ansatz zu erkennen.

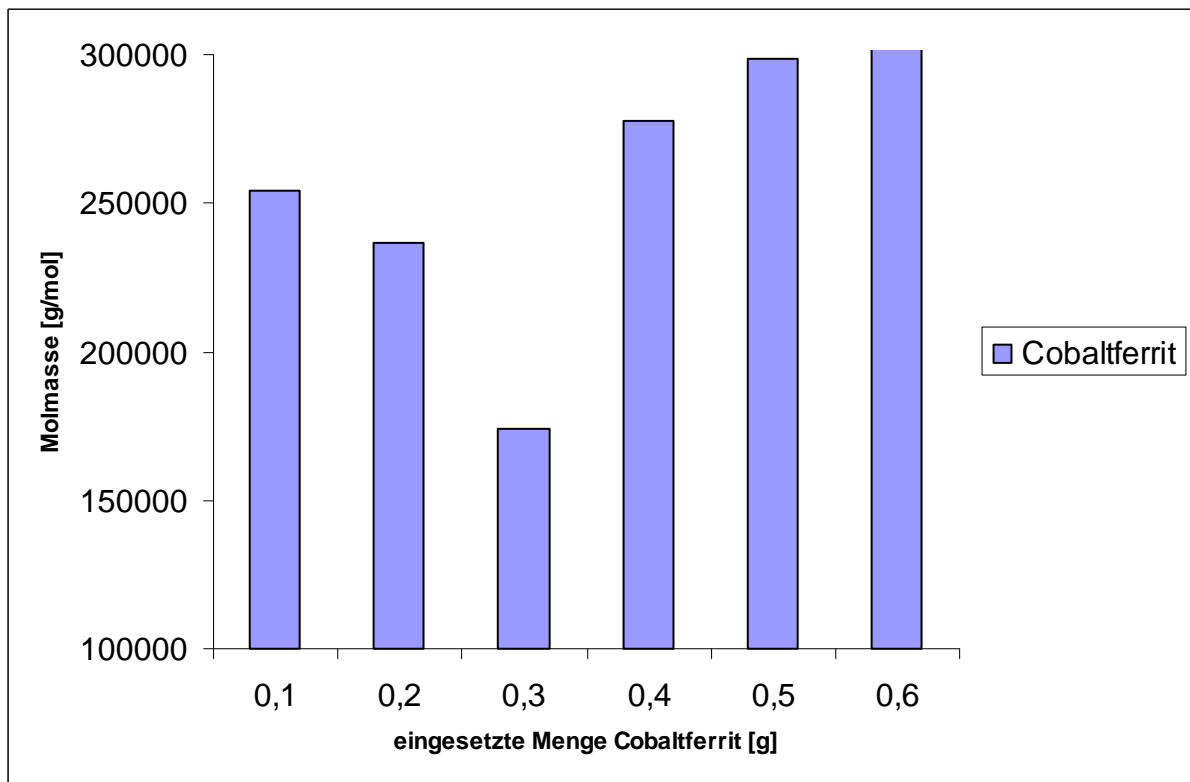


Abbildung 29: Molmassen der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites

7.4.7 Magnetische Eigenschaften

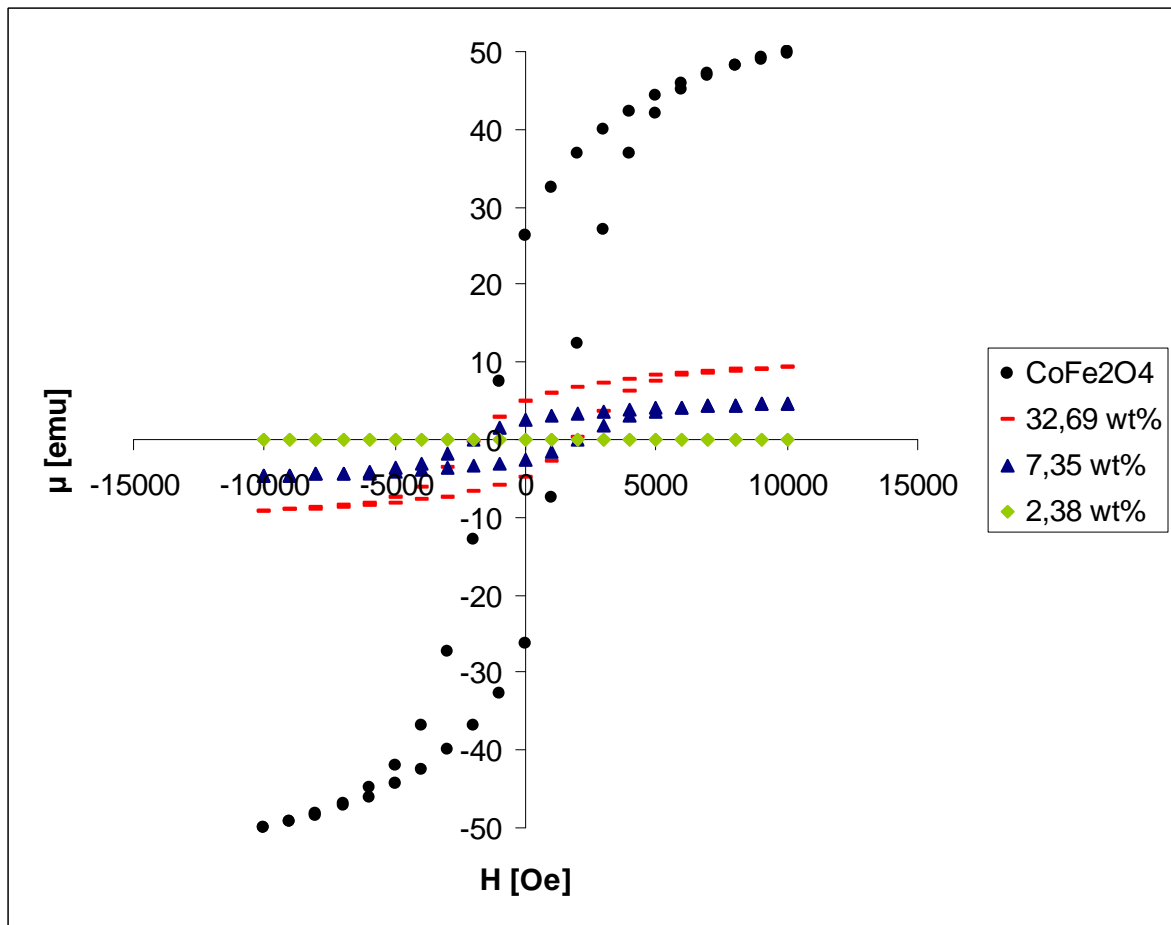


Abbildung 30: magnetisches Moment der Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke

Das Polypropylen beeinflusst die magnetischen Eigenschaften des Cobaltferrits (Abbildung 30). Mit abnehmender Menge an Cobaltferrit nimmt die Sättigungsmagnetisierung ab. Durch die Umhüllung der Cobaltferritnanopartikel mit Polypropylen wird diese geringer. Die Koerzitivfeldstärke H_C vom reinen Cobaltferrit ist kleiner als die von den Cobaltferrit-Nanocomposites. Die Koerzitivfeldstärke H_C ist für alle Cobaltferrit-Nanocomposites gleich.

7.5 Polypropylen-Nanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen und verschiedenen Füllstoffmengen

7.5.1 Allgemeines

Die Verwendung von Füllstoffen ist schon lange bekannt. Zuerst wurden Füllstoffe als Polymerersatz eingesetzt, da die Füllstoffe preiswerter waren als das Polymer⁸³. Heute werden Füllstoffe eingesetzt, um die Eigenschaften des Polymers zu verändern oder zu erweitern. Alle Nanocomposites in Kapitel 7.5 wurden mit dem Katalysatorsystem $rac\text{-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt.

7.5.2 Einbau

In Abbildung 31 ist zu erkennen, dass mit der Zunahme der eingesetzten Menge an Nanopartikeln auch der Einbau zunimmt. Die Schwankungen kommen durch die Benutzung unterschiedlicher Reaktoren in verschiedenen Laboren zustande. Die Reaktoren unterscheiden sich vor allem in der Rührantriebstechnik und bei dem verwendeten Toluol. Jedes Labor hat eine eigene Toluolreinigungsanlage.

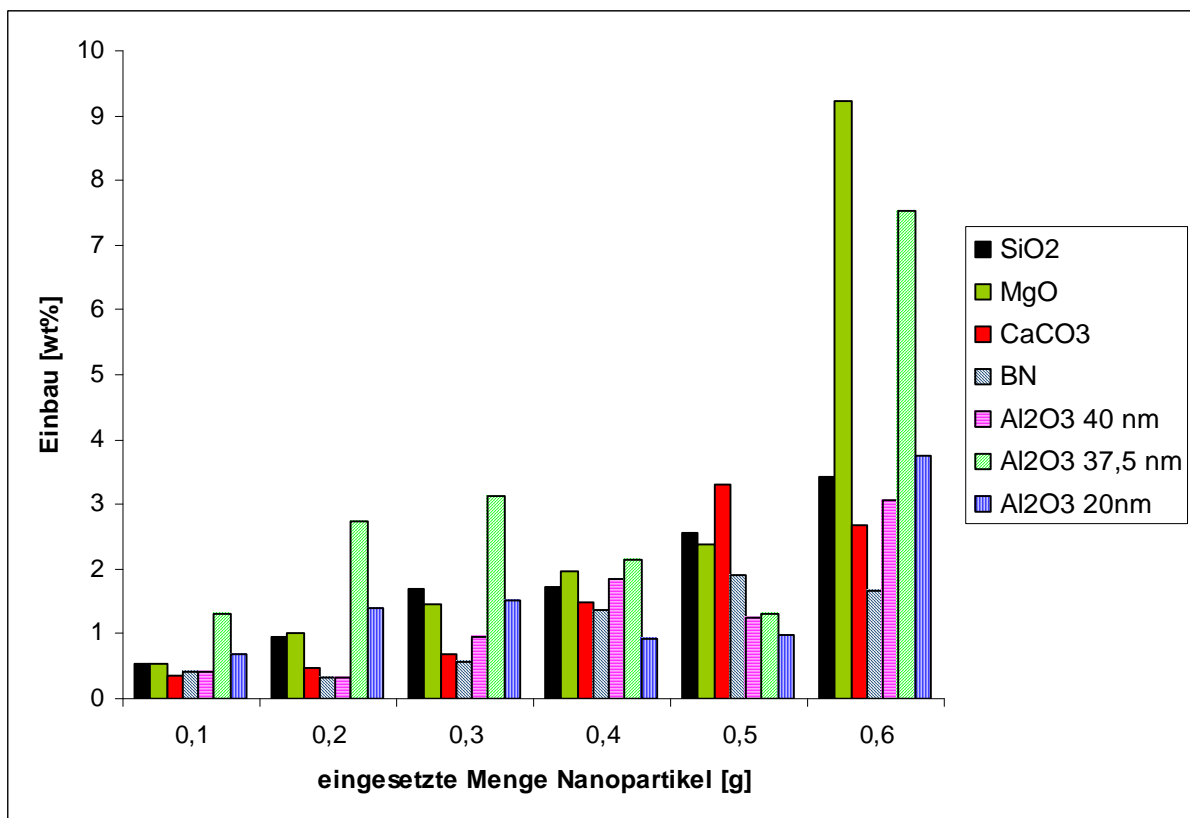


Abbildung 31: Einbau der eingesetzten Menge an Nanopartikeln

Tabelle 2: Füllstoffgehalt einiger Nanocomposites

Nanopartikel	Füllstoffgehalt	Füllstoffgehalt (TGA)
	[wt%]	[wt%]
MgO	0,55	0,70
MgO	1,00	1,67
MgO	1,47	1,47
MgO	1,96	2,10
MgO	2,37	3,17
MgO	9,22	3,02
SiO ₂	0,96	2,41
SiO ₂	1,69	2,28
SiO ₂	1,72	1,55
SiO ₂	2,57	2,61
SiO ₂	3,43	2,24

Durch Thermografische Analyse wurde überprüft, wie viel Nanopartikel in das Polymer eingebaut wurden^{84,85,86,87,88}. Mit Hilfe der Thermographischen Analyse konnte gezeigt werden, dass die eingesetzte Menge an Nanopartikeln auch in das Polymer eingebaut wurde (Tabelle 2).

7.5.3 Morphologie

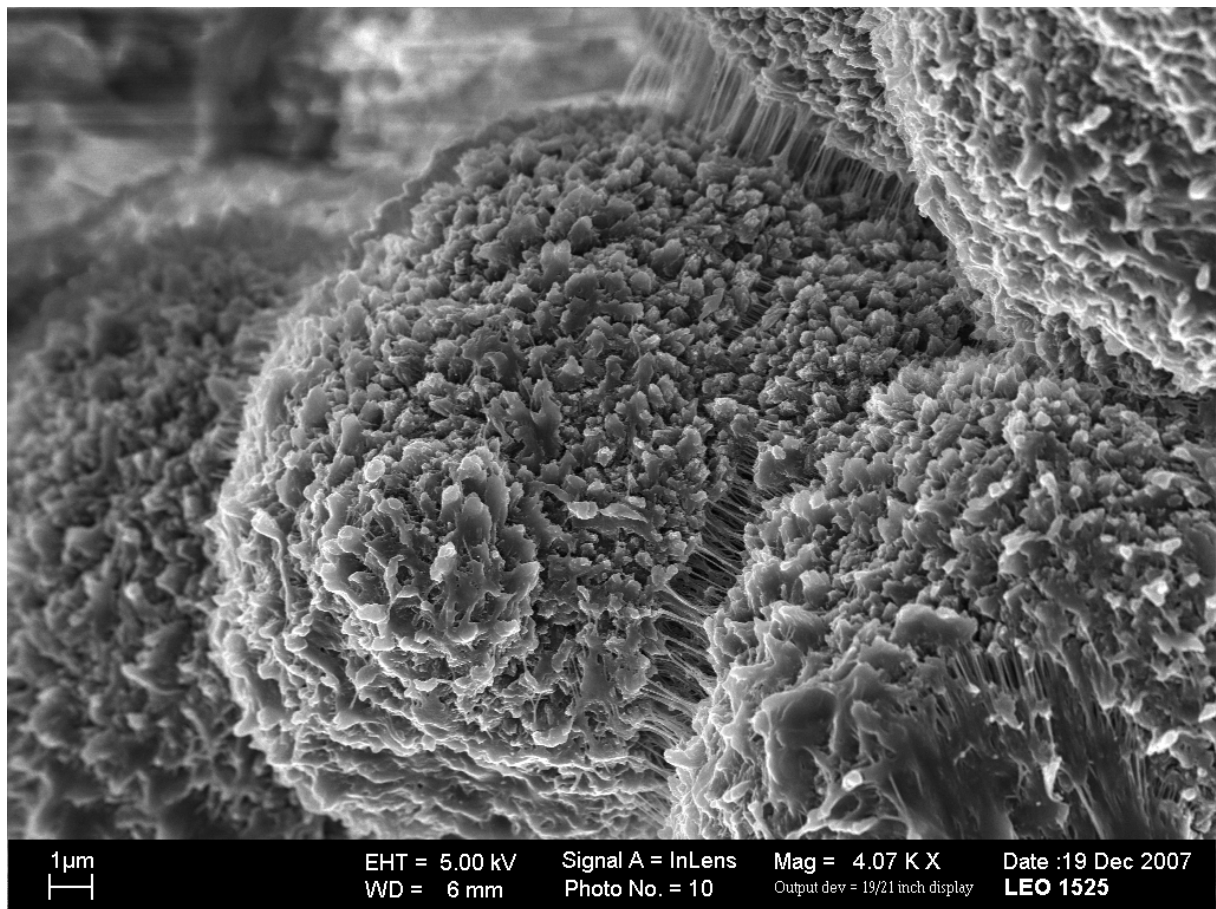


Abbildung 32: Magnesiumoxid/Polypropylen-Nanocomposite

Die Polymerstruktur des Nanocomposites ist in Abbildung 32 gezeigt. Das Polypropylen bildet Kugeln, die 10 bis 20 μm groß sind. Sie besitzen eine raue Oberfläche. Abbildung 33 zeigt eine Vergrößerung der Oberfläche. Es ist zu erkennen, dass die Polymerkugel aus mit Polypropylen umhülltem Magnesiumoxid besteht. Das Magnesiumoxid ist gleichmäßig verteilt.

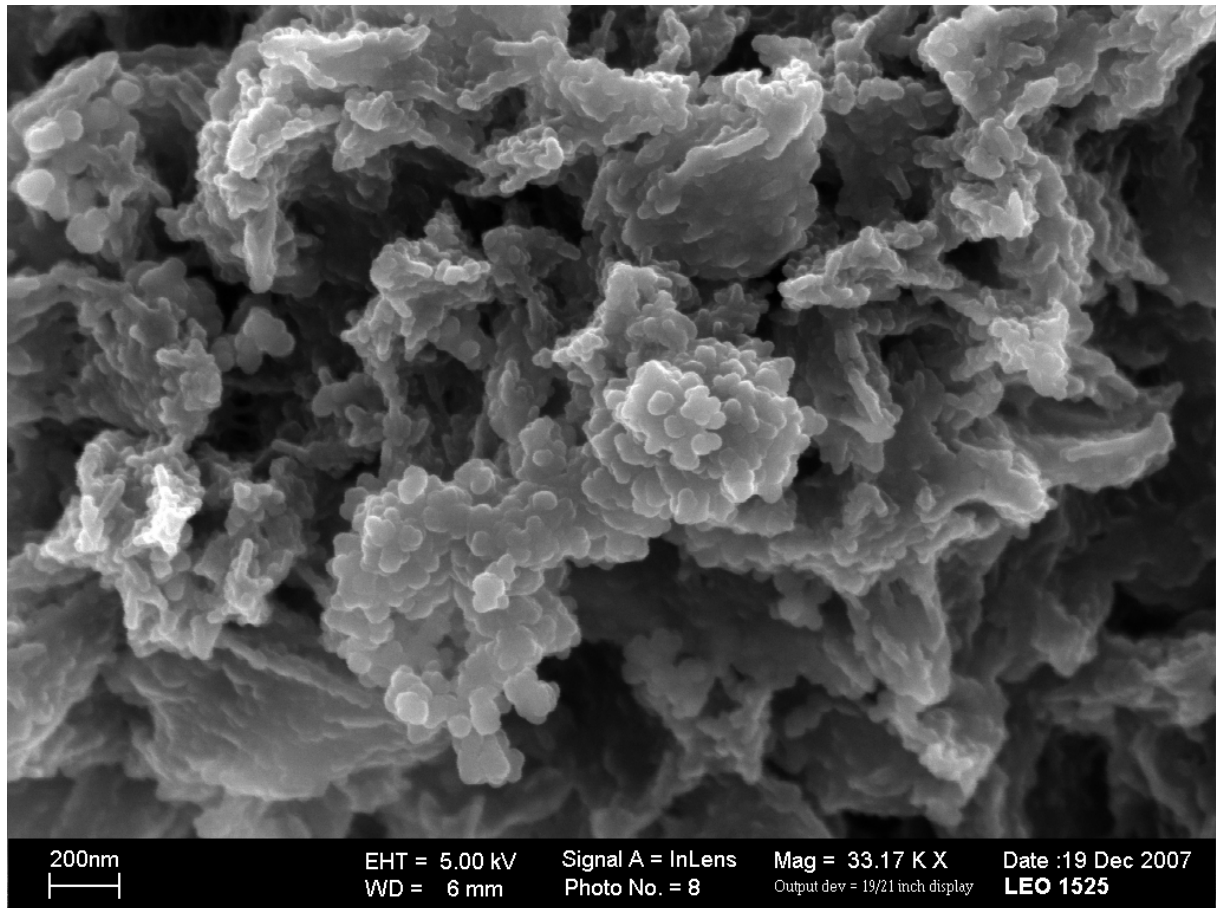


Abbildung 33: Magnesiumoxid/Polypropylen-Nanocomposite

7.5.4 Aktivität

Die Aktivität in Abhängigkeit von den verschiedenen Füllstoffen und dessen eingesetzten Mengen ist in Abbildung 34 dargestellt. Die Aktivitäten variieren stark. Mit den verwendeten Katalysatoren muss unter Schlenkbedingungen gearbeitet werden. Schon sehr geringe Mengen an Sauerstoff oder Wasserspuren haben große Auswirkungen auf die Aktivität.

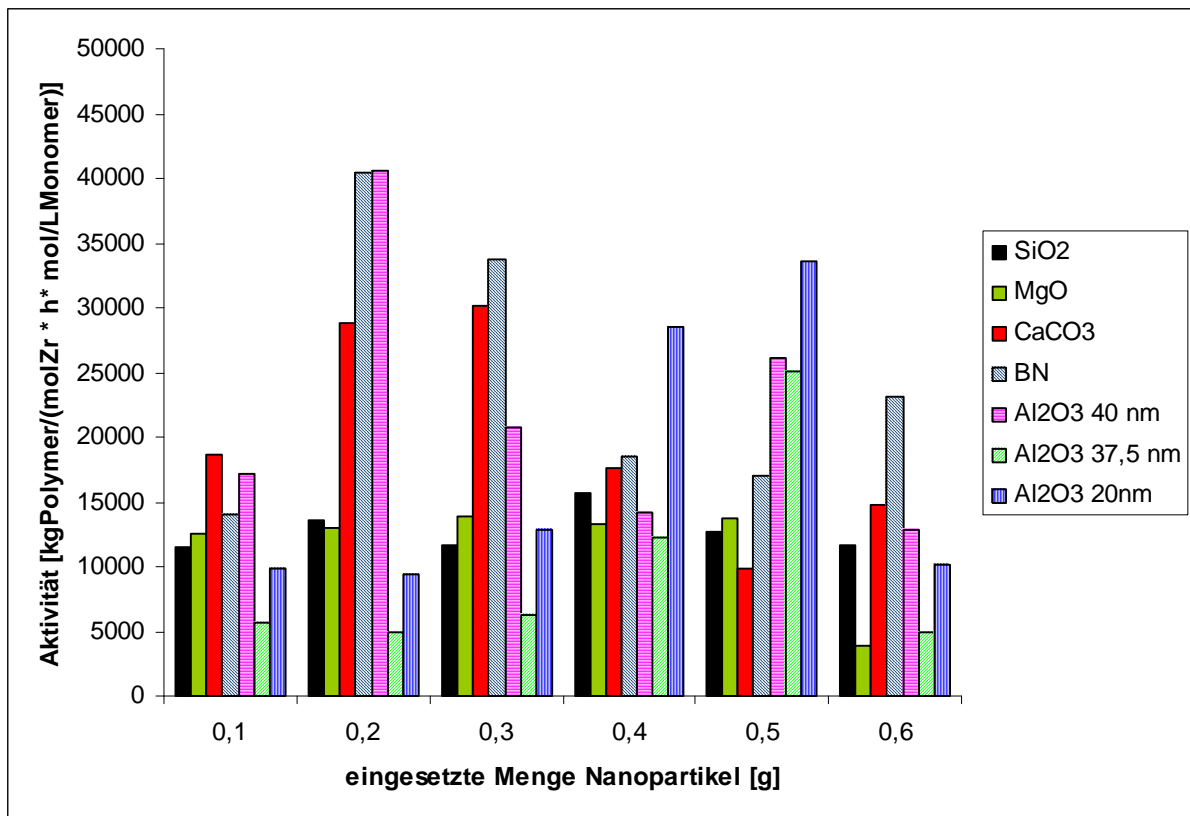


Abbildung 34: Aktivität in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Nanopartikeln

7.5.5 Thermisches Verhalten

Die thermischen Eigenschaften sind für Weiterverarbeitung der Polymere wichtig. In Abbildung 35 sind die Schmelztemperaturen der Polypropylen-Nanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen und bei unterschiedlichen Mengen an Füllmaterial zusehen. Für die dargestellten Nanocomposites wurden Schmelzpunkte von 154 bis 161 °C gemessen. Für ein unter den gleichen Bedingungen ohne Füllstoff hergestelltes Polypropylen wurde ein Schmelzpunkt von 158 °C gefunden. Die Art und die eingesetzte Menge des Füllmaterials beeinflussen die Schmelzpunkte des in-situ hergestellten Polypropylens nicht. Der verwendete Katalysator und die Propylenkonzentration entscheiden über die Schmelztemperaturen.

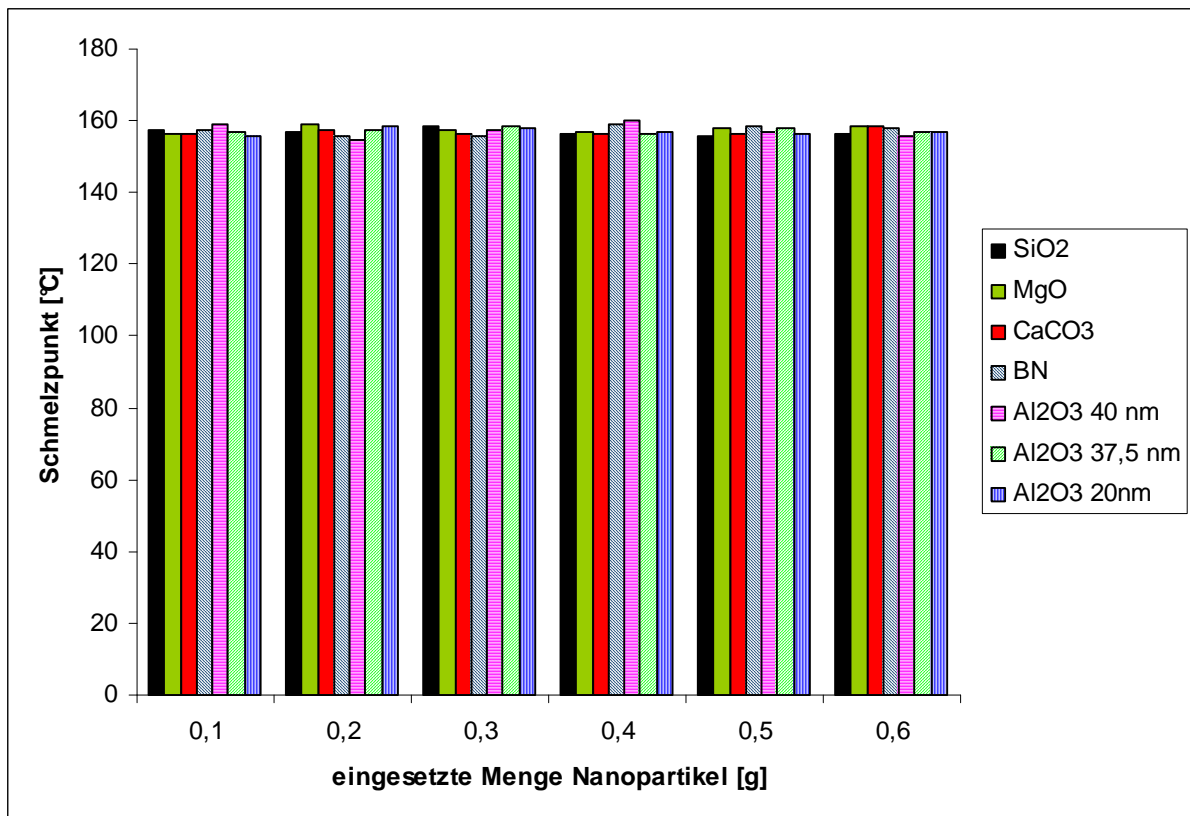


Abbildung 35: Schmelzpunkte von Polypropylen-Nanocomposites

Die hergestellten Nanocomposites bestehen aus einer Polypropylenmatrix und einem Füllstoff. Mit Hilfe der Kristallinitäten des Polypropylens können Aussagen über die Anordnung der einzelnen Polymerketten gemacht werden. Abbildung 36 zeigt die erhaltenen Kristallinitäten. Es ist zu erkennen, dass sie Kristallinitäten zwischen 38 und 52 % variieren. Im Vergleich dazu hat ein Polypropylenpolymer ohne Zusatz von Füllstoff einen kristallinen Anteil von 45 %. Es konnte weder eine Abhängigkeit von den verschiedenen Füllstoffen noch von der Variation des Füllstoffgehaltes und der Größe der Nanopartikel festgestellt werden. Nicht für alle Nanocomposites haben Glasübergangstemperaturen. Die gemessenen Glasübergangstemperaturen der Nanocomposites variieren zwischen -60 und -80 °C (Abbildung 37). In Abbildung 38 sind die Kristallisationstemperaturen der synthetisierten Polypropylennanocomposites dargestellt. Auch hier beeinflussen weder die verschiedenen Füllstoffe noch die Variation des Füllstoffgehaltes oder Größe der Nanopartikel die Kristallisationstemperaturen.

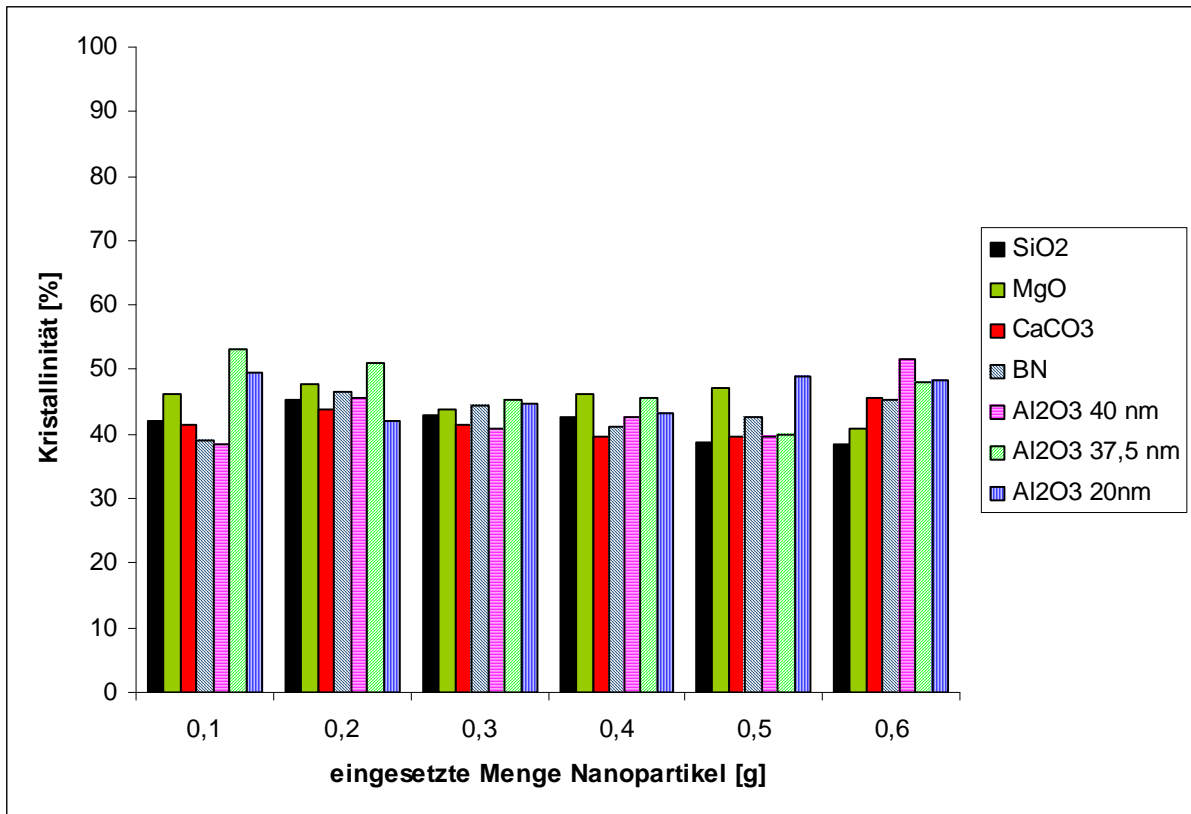


Abbildung 36: Kristallinitäten von Polypropylen-Nanocomposites

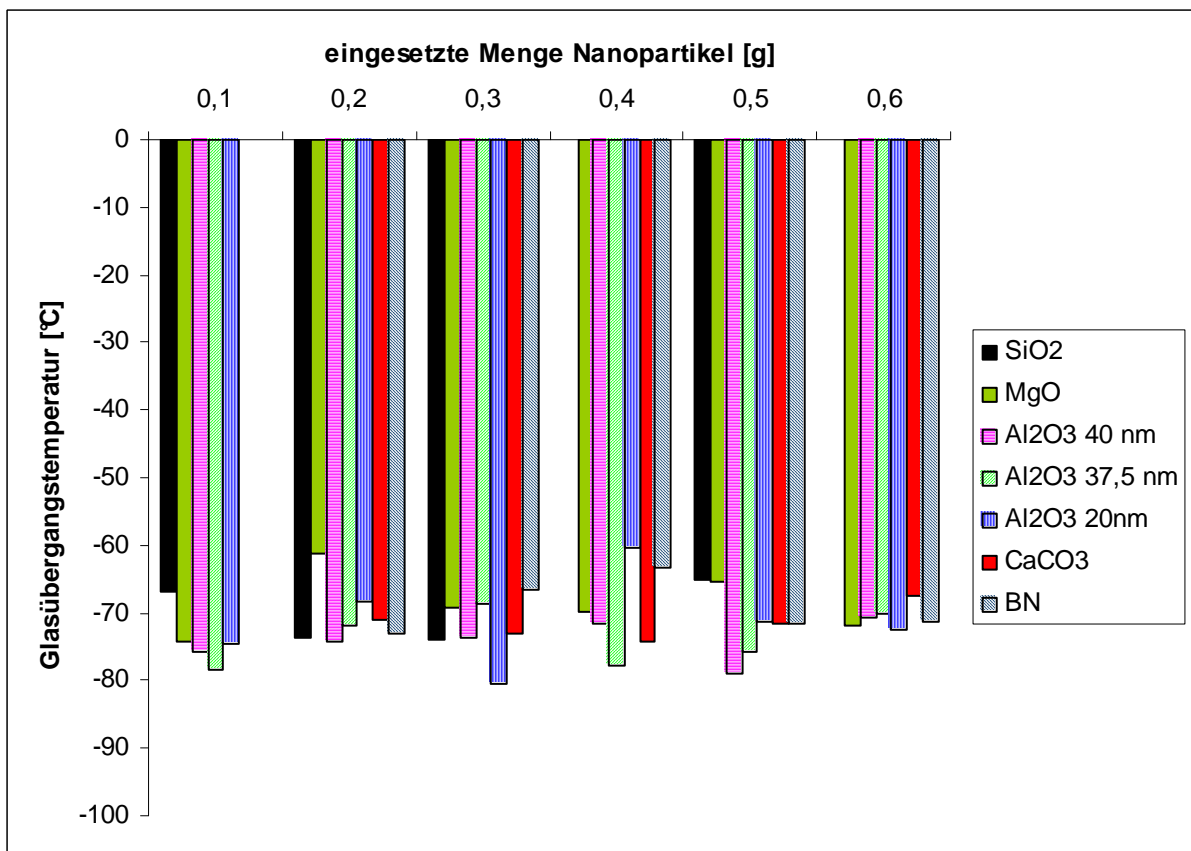


Abbildung 37: Glasübergangstemperaturen der Polypropylen-Nanocomposites

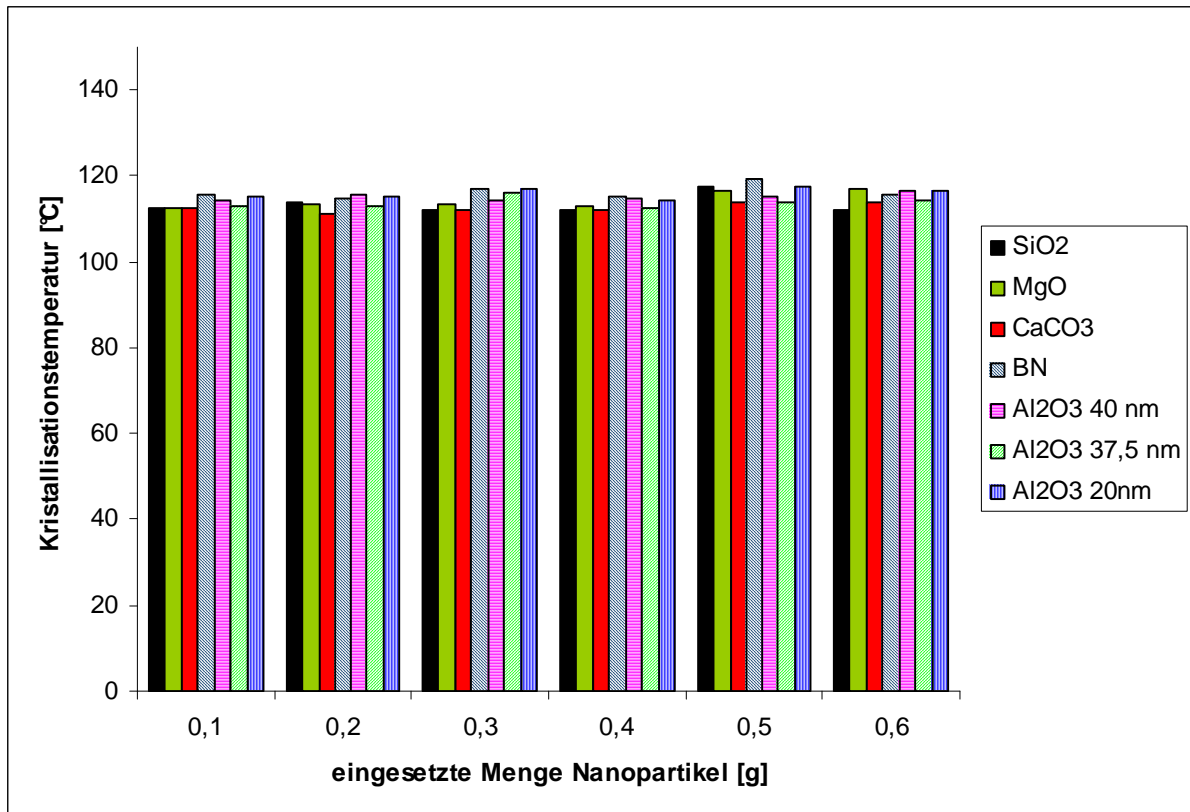


Abbildung 38: Kristallisationstemperaturen von Polypropylen-Nanocomposites

7.5.6 Molmassen

Die Molmassen wurden viskosimetrisch bestimmt und sind in Abbildung 39 zusehen. Die Molmassen der Polypropylen-Nanocomposites variieren zwischen 100000 und 300000 g/mol. Die Molmassen sind unabhängig vom Füllstoff, vom Füllstoffeinbau und von der Teilchengröße des Füllstoffes. Eine Ursache für die Schwankungen kann die Beeinflussung der Viskosität durch die Nanopartikel sein, da die Molmassen viskosimetrisch bestimmt wurden.

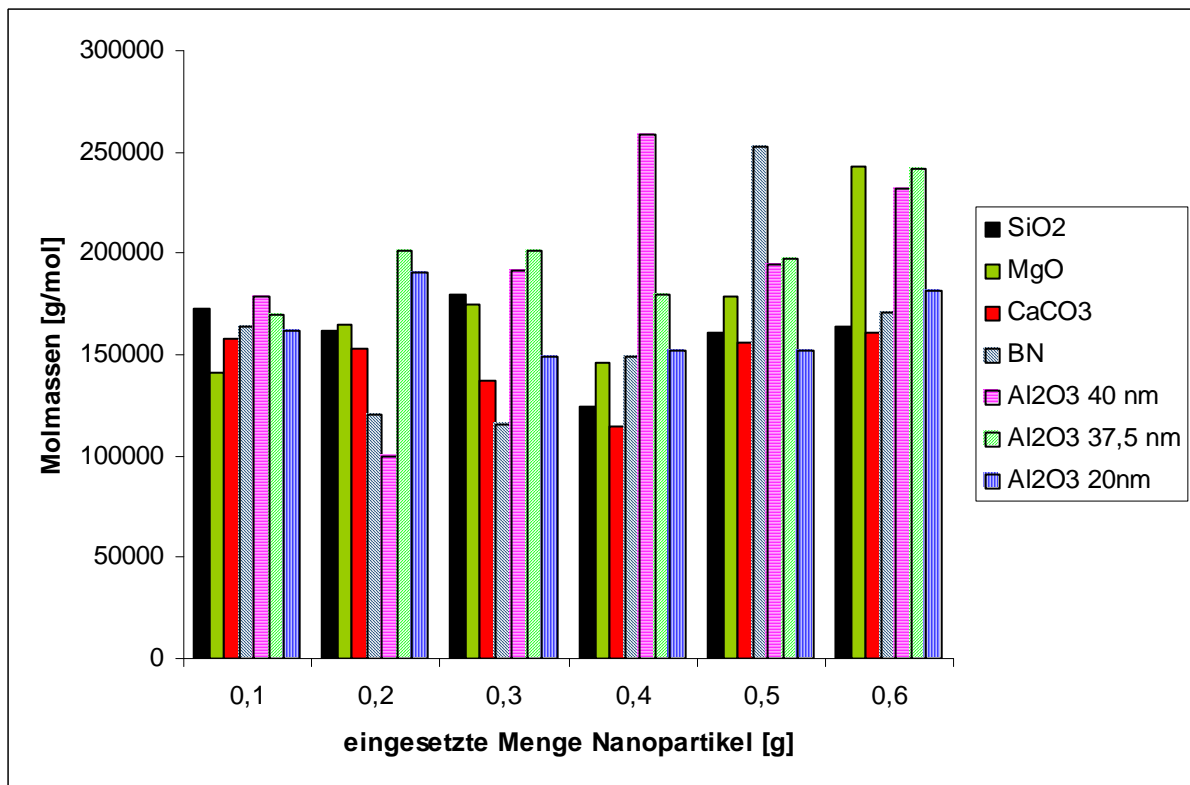


Abbildung 39: Molmassen der Polypropylen-Nanocomposites

7.5.7 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Polymere wurde mit Hilfe von NMR-Messungen bestimmt. Die Pentadenverteilung gibt Auskunft über die Taktizität der Propylenpolymere. In Tabelle 3 bis Tabelle 9 sind die Pentadenverteilungen für die dargestellten Polypropylene aufgelistet. Die synthetisierten Polymere besitzen eine Isotaktizität von über 90 %⁸⁹. Die Isotaktizität wird von der Art, der Größe und der Menge der Nanopartikel nicht beeinflusst.

Tabelle 3: Pentadenverteilung der Siliciumdioxid/Polypropylen-Nanocomposites, synthetisiert mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar

Versuch	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[wt%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS529	0,55	0,26	0,00	0,00	0,14	0,60	0,91	0,05	2,44	95,92
KS531	0,96	0,33	0,46	0,19	0,14	0,79	1,03	0,60	2,74	93,71
KS499	1,69	0,19	0,08	0,00	0,04	0,66	0,70	0,07	2,49	95,80
KS500	1,72	0,33	0,24	0,05	0,23	1,46	1,20	0,42	2,64	93,43
KS450	2,57	1,08	1,30	0,63	1,88	3,81	2,93	0,65	4,63	83,11
KS498	3,43	0,33	0,24	0,05	0,23	1,43	1,24	0,41	2,70	93,36

Tabelle 4: Pentadenverteilung der Magnesiumdioxid/Polypropylen-Nanocomposites, synthetisiert mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar

Versuch	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[wt%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS492	0,55	0,37	0,19	0,08	0,17	1,01	0,97	0,40	2,76	94,05
KS519	1,00	0,29	0,18	0,07	0,20	0,72	0,79	0,25	3,23	94,28
KS494	1,47	0,45	0,00	0,21	0,10	0,78	1,09	0,46	3,12	93,80
KS521	1,96	0,12	0,01	0,00	0,07	0,35	0,76	0,00	0,95	97,85
KS523	2,37	0,31	0,15	0,17	0,09	0,67	0,96	0,05	2,57	94,56
KS526	9,22	0,14	0,19	0,07	0,25	0,86	1,49	1,39	6,00	89,61

Tabelle 5: Pentadenverteilung der Calciumcarbonat/Polypropylen-Nanocomposites, synthetisiert mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar

Versuch	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[wt%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS502	0,36	0,28	0,08	0,00	0,05	0,75	0,87	0,15	2,68	95,14
KS555	0,47	0,43	0,16	0,12	0,08	0,54	0,97	0,26	3,30	94,14
KS540	0,68	0,72	0,47	0,04	0,45	1,03	0,79	0,02	2,69	93,79
KS541	1,48	0,47	0,06	0,00	0,01	0,83	0,95	0,24	3,02	94,53
KS451	3,31	1,96	2,15	0,99	1,50	3,91	3,45	1,76	4,42	79,85
KS543	2,67	0,18	0,32	0,15	0,28	0,53	0,91	0,18	2,84	94,60

Tabelle 6: Pentadenverteilung der Bornitrid/Polypropylen-Nanocomposites, synthetisiert mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar

Versuch	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[wt%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS486	0,43	0,65	0,10	0,21	0,35	0,85	0,95	0,54	4,19	92,17
KS559	0,32	0,38	0,00	0,00	0,14	0,49	0,85	0,09	3,07	95,07
KS561	0,56	0,16	0,04	0,00	0,07	0,72	0,95	0,70	3,73	93,62
KS544	1,38	0,19	0,07	0,11	0,00	0,54	0,89	0,22	2,98	95,02
KS558	1,89	0,29	0,00	0,04	0,14	0,78	0,85	0,62	3,78	93,50
KS556	1,67	0,19	0,05	0,00	0,00	0,52	0,91	0,19	2,58	95,57

Tabelle 7: Pentadenverteilung der Aluminiumoxid/Polypropylen-Nanocomposites, synthetisiert mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar, Nanopartikel: Disperal Alumina 20

Versuch	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[wt%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS545	0,42	0,17	0,14	0,06	0,23	0,73	1,08	0,14	2,94	94,51
KS563	0,32	0,36	0,15	0,13	0,20	0,52	1,14	0,21	2,88	94,40
KS547	0,94	0,37	0,29	0,12	0,21	1,03	0,99	0,52	2,99	93,48
KS548	1,85	0,27	0,42	-0,03	0,66	1,24	1,27	0,36	2,84	92,98
KS566	1,26	0,30	0,00	0,17	0,10	0,75	0,76	0,23	2,79	94,92
KS479	3,06	0,29	0,08	0,02	0,17	0,56	0,67	0,09	2,09	96,03

Tabelle 8: Pentadenverteilung der Aluminiumoxid/Polypropylen-Nanocomposites, synthetisiert mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar, Nanopartikel: Aluminiumoxid von Alfa Aesar

Versuch	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[wt%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS468	1,31	0,25	0,09	0,21	0,17	0,34	0,87	0,39	2,35	95,33
KS467	2,74	0,59	0,44	0,19	0,53	1,43	1,39	0,55	3,81	91,07
KS463	3,12	0,32	0,26	0,23	0,34	1,17	0,98	0,74	2,74	93,22
KS461	2,13	0,46	0,18	0,07	0,00	0,61	0,63	0,28	2,09	95,72
KS484	1,31	0,27	0,15	0,17	0,24	0,65	0,83	0,47	3,09	94,12
KS470	7,54	0,14	0,05	0,17	0,10	0,65	0,67	0,43	2,81	95,00

Tabelle 9: Pentadenverteilung der Aluminiumoxid/Polypropylen-Nanocomposites, synthetisiert mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar, Nanopartikel: Disperal Alumina 40

Versuch	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmrr	mmmr	mmmm
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS478	0,67	0,23	0,05	0,00	0,00	0,79	0,70	0,25	3,03	95,16
KS551	1,40	0,16	0,01	-0,08	0,15	0,18	0,52	0,32	2,41	96,33
KS476	1,53	0,34	0,09	0,51	0,47	1,29	1,12	0,72	3,45	92,02
KS552	0,92	0,96	0,39	0,28	1,07	1,45	1,65	0,63	3,50	90,08
KS562	0,99	0,45	0,06	0,09	0,04	0,61	0,99	0,23	3,15	94,38
KS475	3,75	0,29	0,11	0,09	0,14	0,53	0,72	0,42	2,39	95,32

7.6 Polypropylen-Nanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen und verschiedenen Katalysatoren

7.6.1 Allgemeines

Nanocomposites besitzen ein breites Anwendungsspektrum. Sie können zum Beispiel in der Fahrzeugindustrie eingesetzt werden. Dort wird das geringe Gewicht der Kunststoffe mit den Eigenschaften der Nanopartikel kombiniert⁹⁰. Dieses Kapitel behandelt Polypropylen-Nanocomposites, die mit verschiedenen Füllstoffen und Katalysatoren synthetisiert wurden. Zur Darstellung der Nanocomposites wurden sieben verschiedene Füllstoffe, drei verschiedene Katalysatoren (*rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂⁹¹, Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂ und *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂) und 2 verschiedene Propylenkonzentrationen (1,0 und 2,5 bar) verwendet. Als Füllstoffe wurden drei verschiedene Aluminiumoxide⁹² (Disperal Alumina 20, Disperal Alumina 40 und Aluminiumoxid 99,5 % von Alfa Aesar), Magnesiumoxid, Bornitrid, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid verwendet. Bei jeder Polymerisation wurden 500 mg Nanopartikel verwendet.

7.6.2 Einbau

In Abbildung 40 ist der erhaltene Füllstoffgehalt der verwendeten Nanopartikel dargestellt. Der Füllstoffgehalt der synthetisierten Nanocomposites variiert stark, obwohl für jede Polymerisation dieselbe Menge an Füllstoff verwendet wurde. Es wurden Polypropylen-Nanocomposites mit 30 wt% an Füllstoff erhalten. Der Füllstoffgehalt ist abhängig vom verwendeten Katalysator. Mit dem Katalysatorsystem Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂/MAO wurden die höchsten Füllstoffgehalte erzielt. Die Füllstoffgehalte mit diesem Katalysator betragen 20 bis 30 wt%. Mit den anderen beiden verwendeten Katalysatoren wurden deutlich niedrigere Füllstoffgehalte erhalten, sie betragen weniger als 5 wt%. Mit dem *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂/MAO-System wurde bei zwei verschiedenen Drücken, 1,0 bar und 2,5 bar, gearbeitet. Die Nanocomposites, die bei 1,0 bar synthetisiert wurden haben einen höheren Füllstoffgehalt, da die Katalysatoraktivität bei geringeren Drücken kleiner ist⁹³.

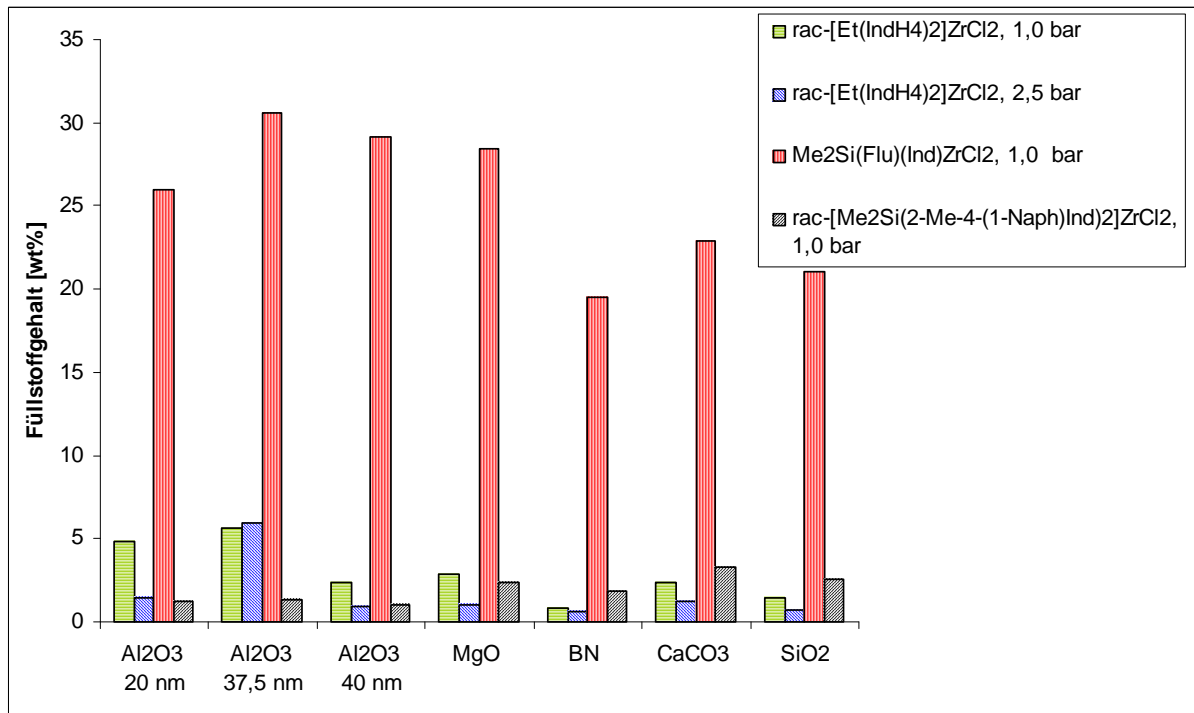


Abbildung 40: Füllstoffgehalt der dargestellten Nanocomposites

7.6.3 Aktivität

In Abbildung 41 sind die Aktivitäten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit dem Katalysatorsystem $rac-[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)_2]ZrCl_2/MAO$ die größten Aktivitäten erzielt wurden. Mit dem Katalysatorsystem $rac-[Et(IndH_4)_2]ZrCl_2/MAO$ wurde bei 1,0 bar und 2,5 bar gearbeitet. Bei den Nanocomposites, die bei 1,0 bar synthetisiert wurden, waren die Aktivitäten geringer, da sich weniger Propylen-Moleküle im Reaktor befinden und somit eine geringere Menge an PP-Nanocomposites erhalten wird.

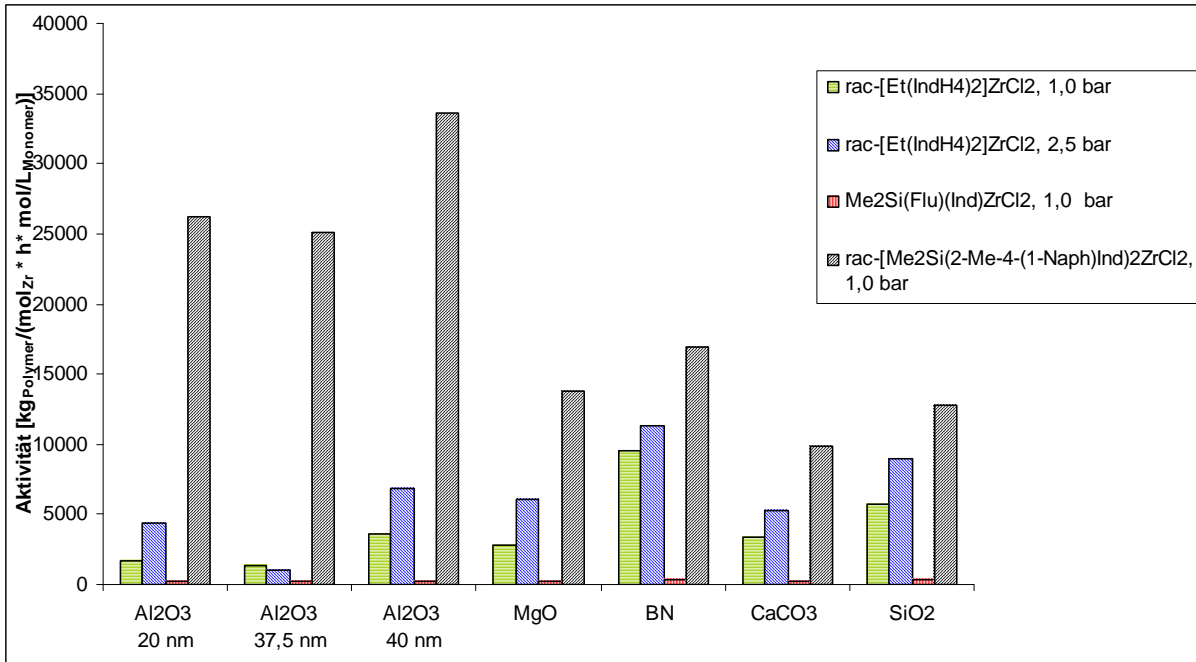


Abbildung 41: Aktivitäten der Herstellung von PP-Nanocomposites

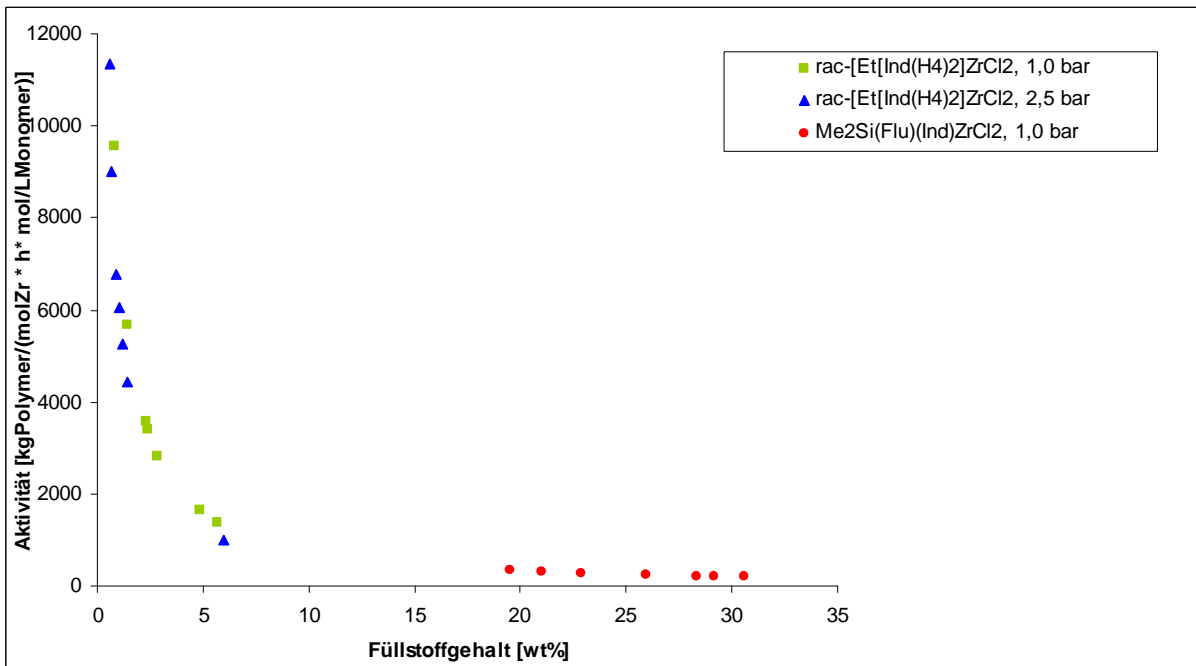


Abbildung 42: Aktivitäten der Herstellung von Nanocomposites, bei der die Katalysatoren $rac-[Et(IndH4)_2]ZrCl_2$ und $Me_2Si(Flu)(Ind)ZrCl_2$ verwendet wurden

Mit den Katalysatoren $rac\text{-[Et(IndH4)}_2\text{]ZrCl}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si(Flu)(Ind)ZrCl}_2$, den unterschiedlichen Propylen-Konzentrationen und den verschiedenen Nanopartikeln, sowie den unterschiedlich großen Nanopartikeln wurden unter sonst gleichen Polymerisationsbedingungen verschiedene Füllstoffgehalte erhalten. Die Füllstoffgehalte der Nanocomposites sind in Abhängigkeit der Aktivität in Abbildung 42 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit der Zunahme des Füllstoffgehaltes die Aktivität abnimmt.

7.6.4 Morphologie

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wurde die Verteilung der Nanopartikel im Polymer untersucht. In Abbildung 43 ist ein Aluminiumoxid/Polypropylen-Nanocomposite gezeigt, dass mit dem $rac\text{-[Et(IndH4)}_2\text{]ZrCl}_2/\text{MAO}$ -Katalysatorsystem bei 2,5 bar Propylendruck synthetisiert wurde. Abbildung a zeigt eine gleichmäßige Verteilung der Aluminiumoxid-Nanopartikel. Es sind keine Agglomerate zu erkennen. Die gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel im Polymer ist ein erheblicher Vorteil der in-situ Polymerisation gegenüber dem Compounding. In der Abbildung 43b ist die Umhüllung der Nanopartikel mit Polypropylen dargestellt.

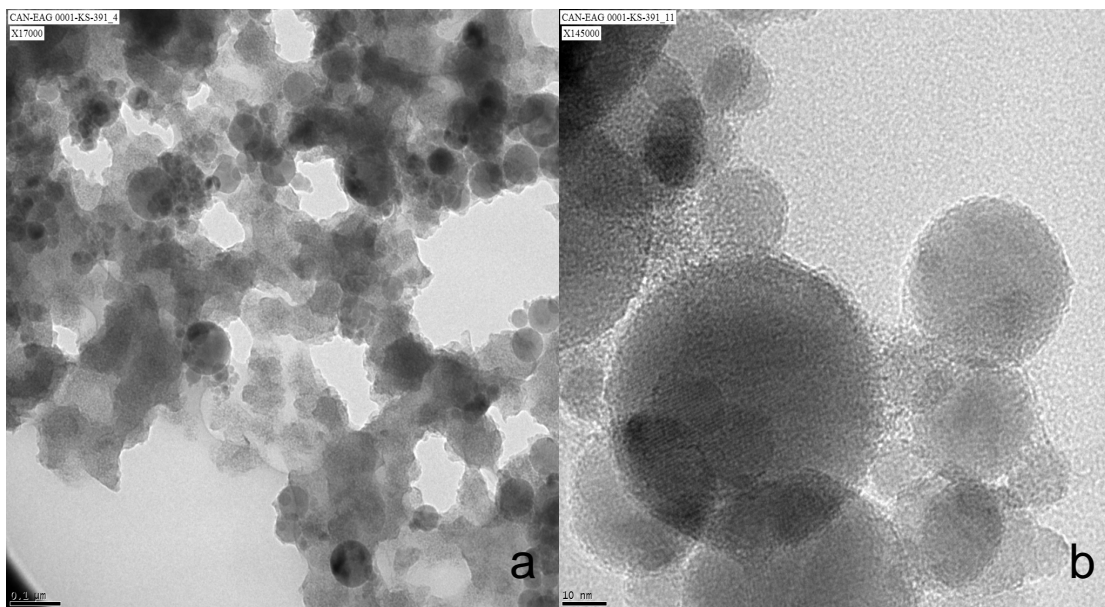


Abbildung 43: Elektronenmikroskopische Aufnahme vom Aluminiumoxid/Polypropylen-Nanocomposite

7.6.5 Thermisches Verhalten

Die Schmelzpunkte der Polypropylen-Nanocomposites sind in Abbildung 44 dargestellt. Die höchsten Schmelzpunkte werden bei der Verwendung des Katalysatorsystems rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO erhalten. Es wurden Schmelzpunkte von 155 bis 159 °C erhalten. Mit den anderen Katalysatorsystemen wurden deutlich niedrigere Schmelzpunkte erhalten. Die Nanocomposites, die mit dem Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂-Katalysator synthetisiert wurden, besitzen Schmelzpunkte von 89 bis 95 °C und sind etwas höher als die Schmelzpunkte der Nanocomposites, die mit dem rac -[Et(IndH₄)₂]ZrCl₂/MAO-Katalysatorsystem bei 2,5 bar hergestellt wurden. Für diese Nanocomposites wurden Schmelzpunkte von 72 bis 90 °C erhalten. Die Schmelzpeaks, die für die Nanocomposites, die mit rac -[Et(IndH₄)₂]ZrCl₂/MAO-Katalysatorsystem bei 1,0 bar dargestellt wurden, durch DSC-Messungen erhalten wurden, waren sehr klein und für manche Nanocomposites wurden keine Schmelzpunkte detektiert. Die Polymermatrix besteht aus sehr niedermolekularem Polypropylen und ist amorph.

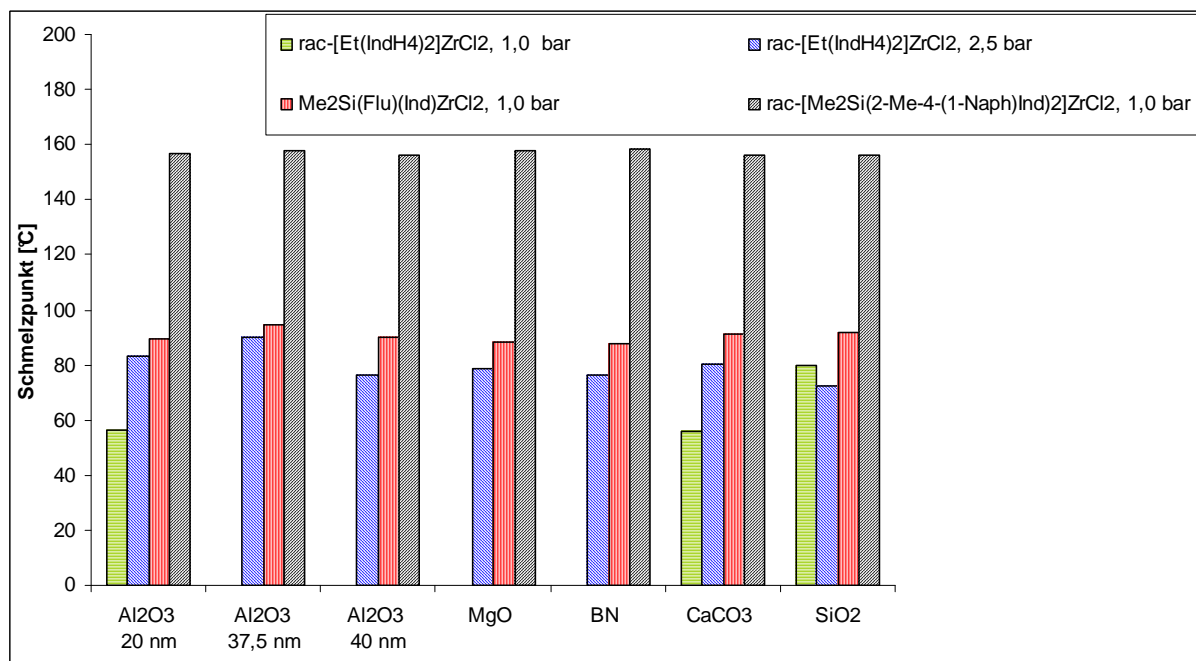


Abbildung 44: Schmelzpunkte der Polypropylen-Nanocomposites

Die Kristallinitäten der dargestellten Nanocomposites zeigt Abbildung 45. Die höchsten Kristallinitäten wurden für die Nanocomposites erhalten, bei deren Herstellung das rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Metallozen verwendet wurde.

Geringe Kristallinitäten besitzen die Nanocomposites, die mit dem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ -Katalysator bei 1,0 bar und mit dem *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂/MAO-Katysatorsystem bei 2,5 bar synthetisiert wurden. Gar keine oder nur sehr geringe Kristallinitäten wurden für die Nanocomposites gefunden, die bei 1,0 bar mit dem *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂-Metallocen dargestellt wurden, diese Polymere sind weitgehend amorph.

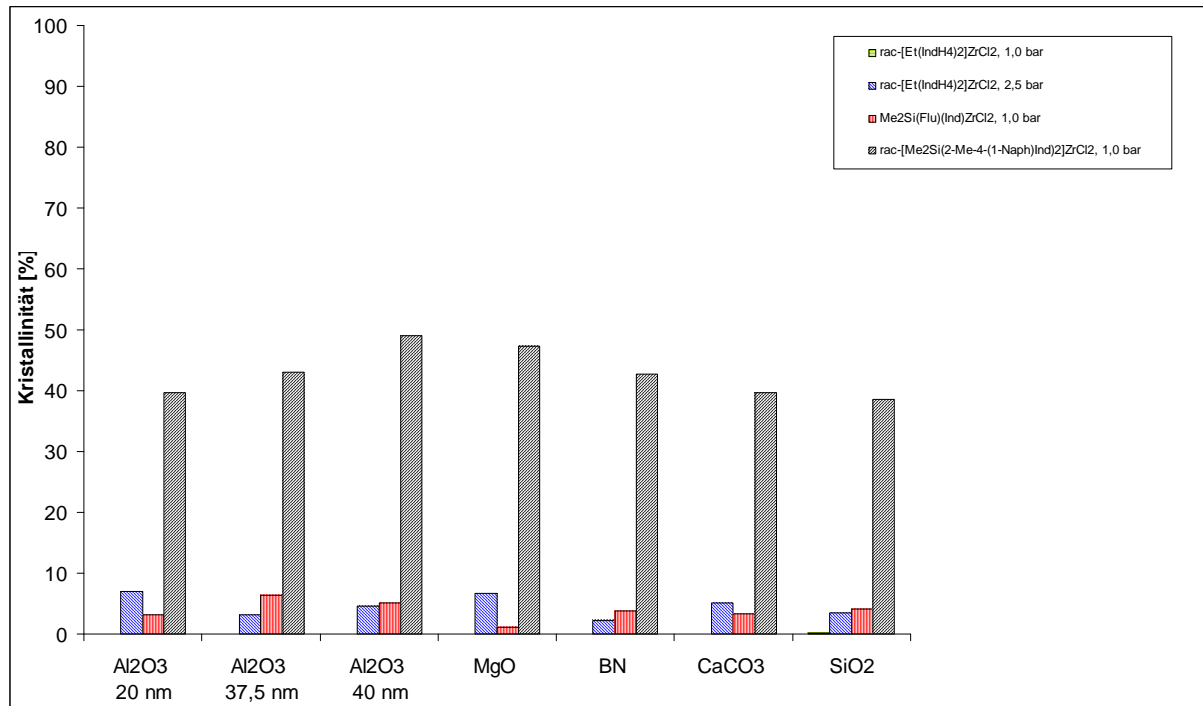


Abbildung 45: Kristallinitäten der Polypropylen-Nanocomposites

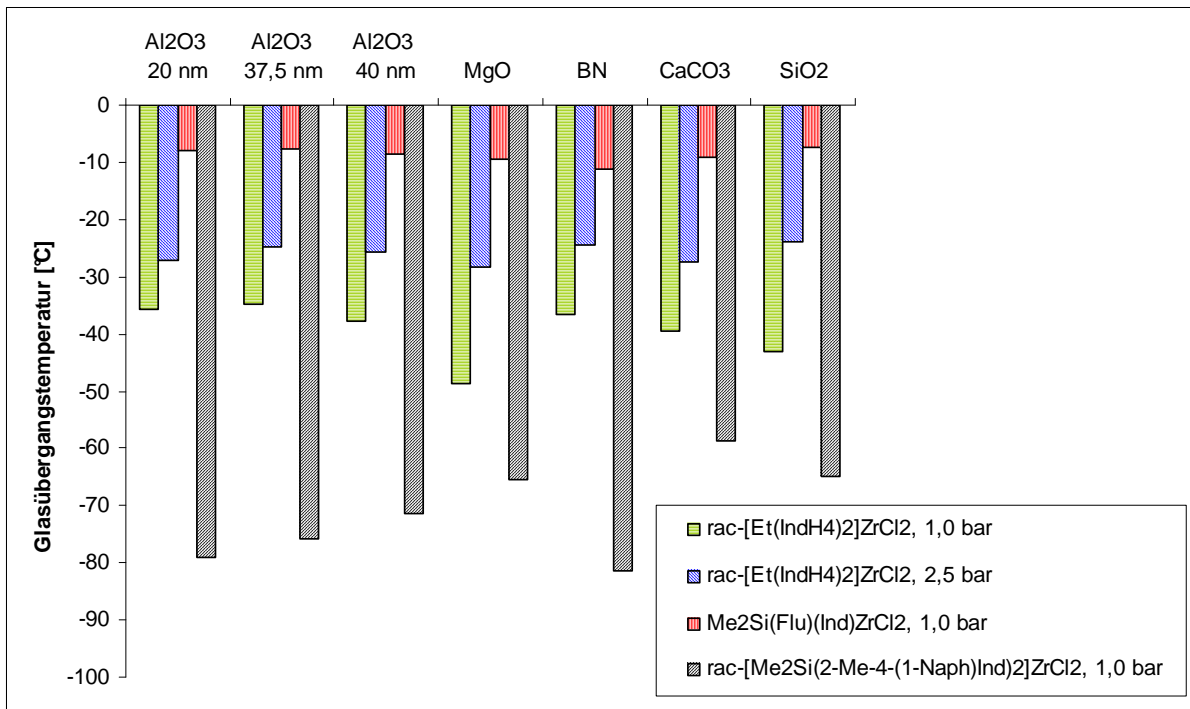


Abbildung 46: Glasübergangstemperaturen der Polypropylen-Nanocomposites

Für die in diesem Kapitel behandelten Nanocomposites wurden Glasübergangstemperaturen detektiert. Die Glasübergangstemperaturen sind für die weitere Verarbeitung der Nanocomposites wichtig. Abbildung 46 zeigt, dass mit den gewählten Katalysatoren ein breites Spektrum von Glasübergangstemperaturen erhalten werden konnte. Die mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Metallozen dargestellten Nanocomposites haben die niedrigsten Glasübergangstemperaturen von -60 bis -80 °C. Mit dem *rac*-[Et(IndH₄)₂]ZrCl₂/MAO-System und bei 1,0 bar Propylendruck konnten Glasübergangstemperaturen von -40 °C erhalten werden. Etwas höher sind die Glasübergangstemperaturen der Nanocomposites, die mit dem *rac*-[Et(IndH₄)₂]ZrCl₂/MAO-System und aber bei 2,5 bar Propylendruck synthetisiert wurden. Sie liegen zwischen -24 und -29 °C. Die höchsten Glasübergangstemperaturen mit -7 bis -12 °C wurden bei den Polymerisationen erzielt, bei denen der Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂-Katalysator verwendet wurde.

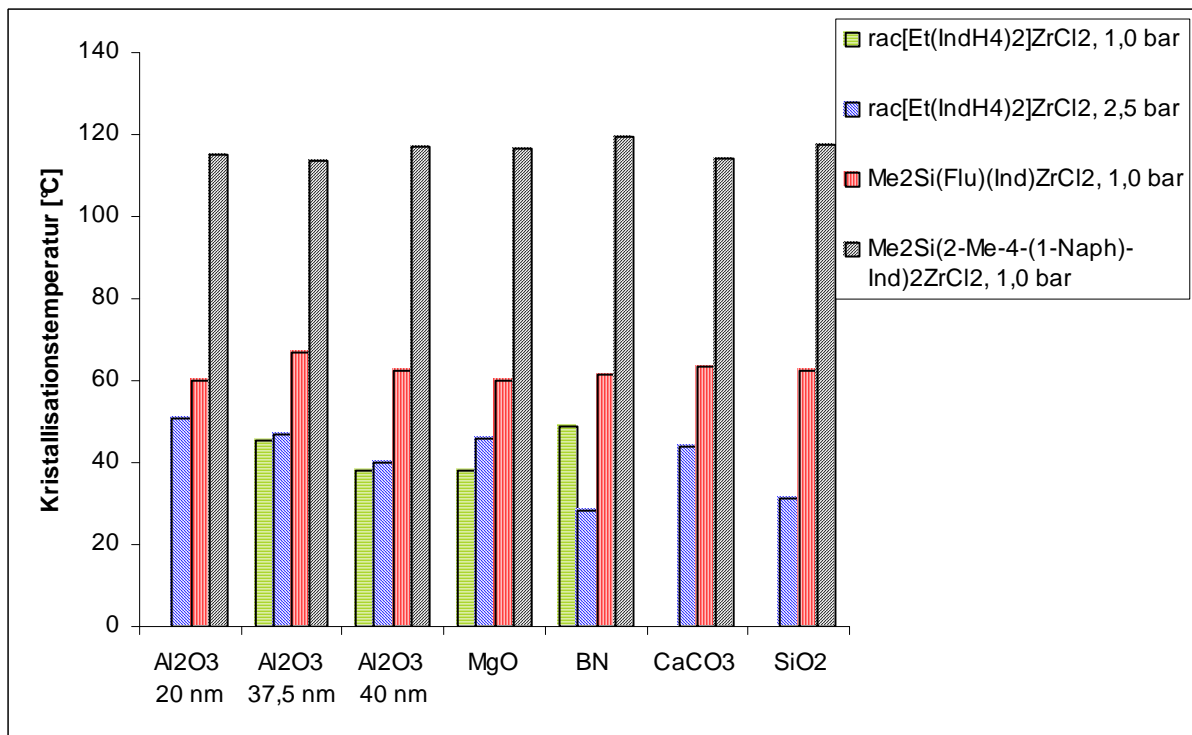


Abbildung 47: Kristallisationstemperaturen der Polypropylen-Nanocomposites

Die Kristallisationstemperaturen sind abhängig vom verwendeten Katalysator (Abbildung 47). Die Nanocomposites, die mit dem rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Metallocen synthetisiert wurden, haben die höchsten Kristallisationstemperaturen. Sie betragen 113 bis 120 °C. Etwa halb so groß mit 59 bis 67 °C waren die Kristallisationstemperaturen der Nanocomposites, die mit Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂-Katalysator hergestellt worden waren. Am niedrigsten sind die Kristallisationstemperaturen für die Nanocomposites bei deren Synthese der rac -[Et(IndH₄)₂]ZrCl₂-Katalysator verwendet wurde. Bei den Nanocomposites, die mit diesem Katalysator und 1,0 bar Propendruck synthetisiert wurden, konnten nur teilweise Kristallisationstemperaturen detektiert werden.

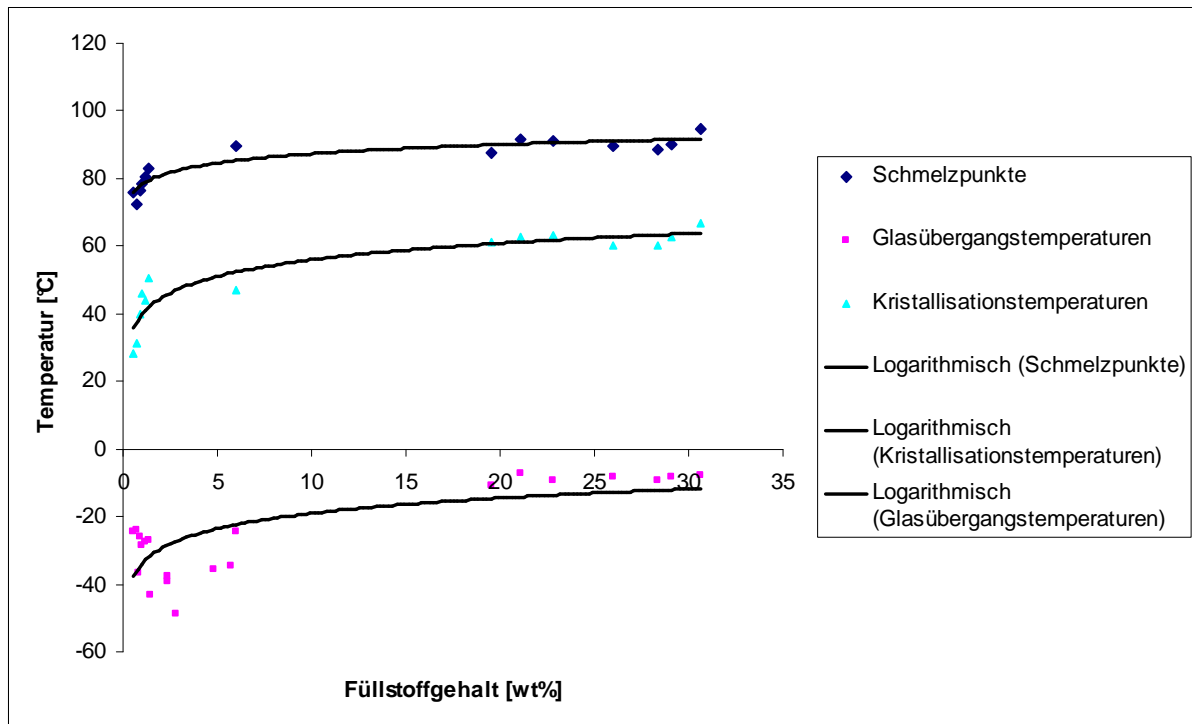


Abbildung 48: Schmelzpunkte, Glasübergangstemperaturen und Kristallisationstemperaturen Nanocomposites, bei der die Katalysatoren *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂ und Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂ verwendet wurden

Es wurden Nanocomposites mit den Katalysatoren *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂ und Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂ dargestellt. Mit dem *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂-Katalysator wurden Nanocomposites bei 1,0 und 2,5 bar synthetisiert. Für jede der drei Polymerisationsreihen wurden sieben verschiedene Füllstoffe verwendet. Als Füllstoffe wurden drei verschiedene Aluminiumoxide (Disperal Alumina 20, Disperal Alumina 40 und Aluminiumoxid 99,5 % von Alfa Aesar), Magnesiumoxid, Bornitrid, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid benutzt. Von diesen Polymerisationen sind die Schmelzpunkte, Glasübergangstemperaturen und Kristallinitäten in Abbildung 48 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Füllstoffgehalt die Schmelzpunkte, Glasübergangstemperaturen und Kristallinitäten ansteigen. Von 0-10 wt% ist eine starke Zunahme zu beobachten, danach ist nur noch ein leichter Anstieg zu sehen. Bei allen Polymerisationen wurden 500 mg Nanopartikel verwendet. Der Füllstoffgehalt hängt vorrangig nur vom verwendeten Katalysator, der Katalysator- und der Monomerkonzentration ab. Die Art und Größe der Nanopartikel spielen dabei eine sehr untergeordnete Rolle.

7.6.6 Molmassen

Die Molmassen der Polypropylen-Nanocomposites wurden untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt. Für die Nanocomposites, bei deren Synthese der rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator verwendet wurde, wurden die größten Molmassen gefunden. Sie betragen 150000 bis 250000 g/mol. Da die Molmassen viskosimetrisch bestimmt wurden, können die Schwankungen durch Beeinflussung der Fließgeschwindigkeit durch die Nanopartikel gekommen sein. Mit dem Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂-Katalysator konnten Molmassen von 15000 bis 25000 g/mol erreicht werden. Die geringsten Molmassen wurden mit dem rac -[Et(IndH4)₂]ZrCl₂-Katalysator erzielt. Sie lagen unterhalb von 4000 g/mol.

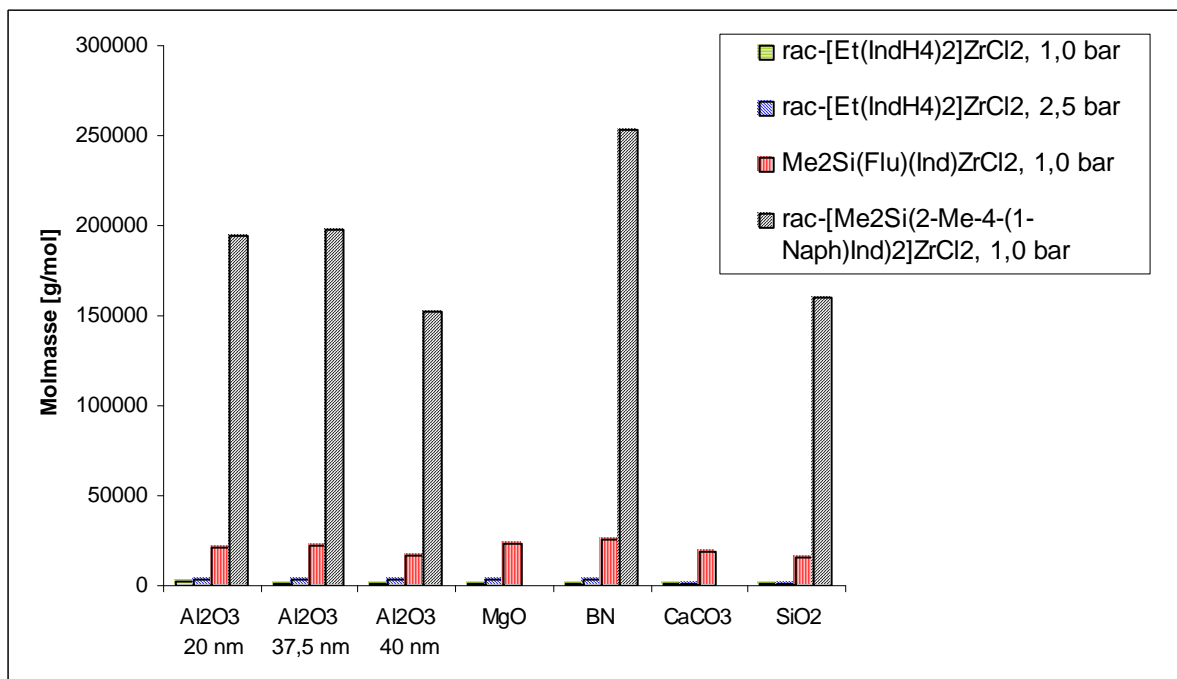


Abbildung 49: Molmassen der Polypropylen-Nanocomposites

7.6.7 Mikrostruktur

In Tabelle 10, Tabelle 11, Tabelle 12 und Tabelle 13 ist die Pentadenverteilung der Propylenpolymere gezeigt. Alle dargestellten Nanocomposites besitzen eine isotaktische Polypropylenmatrix. Die Isotaktizität hängt vom verwendeten Katalysator und der Propylenkonzentration ab. Die größte Isotaxie wurden bei den Nanocomposites erzielt, die mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator synthetisiert wurden. Sie betrug 80 bis 95 %.

Tabelle 10: Pentadenverteilung der Propylenpolymere, synthetisiert mit dem Me₂Si(Flu)(Ind)ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar

Partikel	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Al ₂ O ₃ 20 nm	25,98	7,00	3,04	2,01	2,59	5,16	12,92	3,38	14,49	49,42
Al ₂ O ₃ 37,5 nm	30,61	6,71	2,58	2,37	2,15	4,97	13,59	2,91	14,75	49,97
Al ₂ O ₃ 40 nm	29,13	6,81	3,35	1,48	2,70	4,96	13,36	2,75	15,75	48,84
MgO	28,38	6,97	2,72	1,62	3,04	4,79	12,87	2,97	14,87	50,14
BN	19,51	7,72	4,09	2,43	3,67	6,68	13,66	2,84	14,59	44,31
CaCO ₃	22,85	6,74	3,41	1,94	2,52	5,42	13,76	1,81	14,82	49,58
SiO ₂	21,05	9,43	6,35	3,84	8,46	11,30	12,49	7,54	8,88	31,71

Wesentlich niedrigere Isotaktizitäten besitzen die Nanocomposites, die mit den Metallocenen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ bei 1,0 bar Propylendruck und $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ bei 2,5 bar Propylendruck synthetisiert wurden. Die Polypropylenmatrix besitzt hier eine Taktizität von 40 bis 50 %. Die geringsten Taktizitäten wurden bei den Polypropylen erhalten, dass bei 1 bar Propylendruck mit dem $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -System hergestellt wurde. Die Nanopartikel haben einen geringeren Einfluss auf die Taktizität als die Katalysatoren und die Monomerkonzentration. Es ist aber zu erkennen, dass das Polypropylen in Anwesenheit des Aluminiumoxids mit 20 nm im Vergleich zu den anderen, verwendeten Nanopartikeln bei allen Katalysatoren eine hohe Isotaktizität hat und in Anwesenheit von Siliciumdioxid eine geringe Isotaxie hat. Es ist eine Tendenz zu erkennen, dass je kleiner die verwendeten Nanopartikel, desto größer ist die Isotaktizität.

Tabelle 11: Pentadenverteilung der Propylenpolymere, synthetisiert mit dem $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ -Katalysator bei 1,0 bar

Partikel	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmrm	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Al ₂ O ₃ 20 nm	4,83	10,07	8,84	3,84	5,56	14,16	14,02	3,59	16,62	23,30
Al ₂ O ₃ 37,5 nm	5,69	10,88	6,22	6,89	5,76	14,96	14,74	3,89	16,03	20,63
Al ₂ O ₃ 40 nm	2,32	9,51	11,07	8,99	8,30	17,84	13,35	4,71	13,82	12,40
MgO	2,85	10,04	17,69	7,31	10,52	19,72	10,93	4,75	11,26	7,77
BN	0,85	11,97	11,37	5,69	8,24	17,42	13,56	4,73	14,05	12,97
CaCO ₃	2,40	10,91	10,85	4,90	6,93	16,37	13,12	4,38	15,14	17,40
SiO ₂	1,43	9,73	15,90	6,36	9,35	18,50	12,15	4,75	12,67	10,58

Tabelle 12: Pentadenverteilung der Propylenpolymere, synthetisiert mit dem *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 2,5 bar

Partikel	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmrm	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Al ₂ O ₃ 20 nm	1,40	7,38	2,19	3,03	1,92	8,83	12,76	1,99	16,48	45,42
Al ₂ O ₃ 37,5 nm	5,98	7,66	2,28	3,02	2,02	9,16	12,34	2,05	16,53	44,95
Al ₂ O ₃ 40 nm	0,93	7,87	2,58	3,28	2,29	9,12	13,45	2,36	16,69	42,36
MgO	1,02	7,74	4,71	1,23	2,27	9,83	12,66	2,21	16,77	42,57
BN	0,57	8,35	2,73	3,62	2,48	9,79	13,09	3,28	16,97	39,68
CaCO ₃	1,21	8,04	4,18	1,69	2,17	9,61	13,00	1,89	17,26	42,15

Tabelle 13: Pentadenverteilung der Propylenpolymere, synthetisiert mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator bei 1,0 bar

Partikel	Einbau Partikel	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Al ₂ O ₃ 20 nm	1,26	0,30	0,00	0,17	0,10	0,75	0,76	0,23	2,79	94,92
Al ₂ O ₃ 37,5 nm	1,31	0,27	0,15	0,17	0,24	0,65	0,83	0,47	3,09	94,12
Al ₂ O ₃ 40 nm	0,99	0,45	0,06	0,09	0,04	0,61	0,99	0,23	3,15	94,38
MgO	2,37	0,31	0,15	0,17	0,09	0,67	0,96	0,50	2,57	94,56
BN	1,89	0,29	0,00	0,04	0,14	0,78	0,85	0,62	3,78	93,50
CaCO ₃	3,31	1,96	2,15	0,99	1,50	3,91	3,45	1,76	4,42	79,85
SiO ₂	2,57	1,08	1,30	0,63	1,88	3,81	2,93	0,65	4,63	83,11

7.7 Polyester/Polyethylen oder Polypropylen-Composites

7.7.1 Allgemeines

Die Polyolefine werden in vielen Bereichen verwendet. Ihre Einsatzgebiete können erweitert werden, indem den Polyolefinen Füllstoffe beigesetzt werden. Polyesterfasern wurden als Füllstoffe verwendet. Da Polypropylen und Polyethylen leicht brechen, sollte mit dem Zusatz von Fasern die Bruchfestigkeit erhöht werden. Die meist verwendete Methode zur Herstellung von Fasern wie die Polyesterfasern, ist das Elektrosinning-Verfahren. Hiermit können gleichmäßig dicke Fasern produziert werden. Die Länge der Fasern kann nicht beliebig kurz sein, da die entstandenen Fasern maschinell auf die gewünschte Länge gebracht werden müssen und ein bestimmtes Aspekt-Verhältnis (Länge : Durchmesser) aufweisen müssen. Für diese Untersuchungen wurden daher Fasern mit 0,8 mm Länge und einem Durchmesser von 10- 20 μm verwendet.

Die eingesetzte Menge an Polyesterfasern, der Katalysator und das Monomer wurden bei den Polymerisationen mit den Polyesterfasern variiert. Ethylen und Propylen wurden als Monomere benutzt. Als Katalysatoren wurden $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH4})_2]\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ verwendet.

7.7.2 Einbau

In Abbildung 50 ist Abhängigkeit des Einbaus an Polyesterfasern von der eingesetzten Menge an Polyesterfasern gezeigt. Mit zunehmender Menge an Polyesterfasern nimmt auch der Einbau im Polymer zu. Der Einbau von Polyesterfasern ist unabhängig vom Monomer und vom Katalysator.

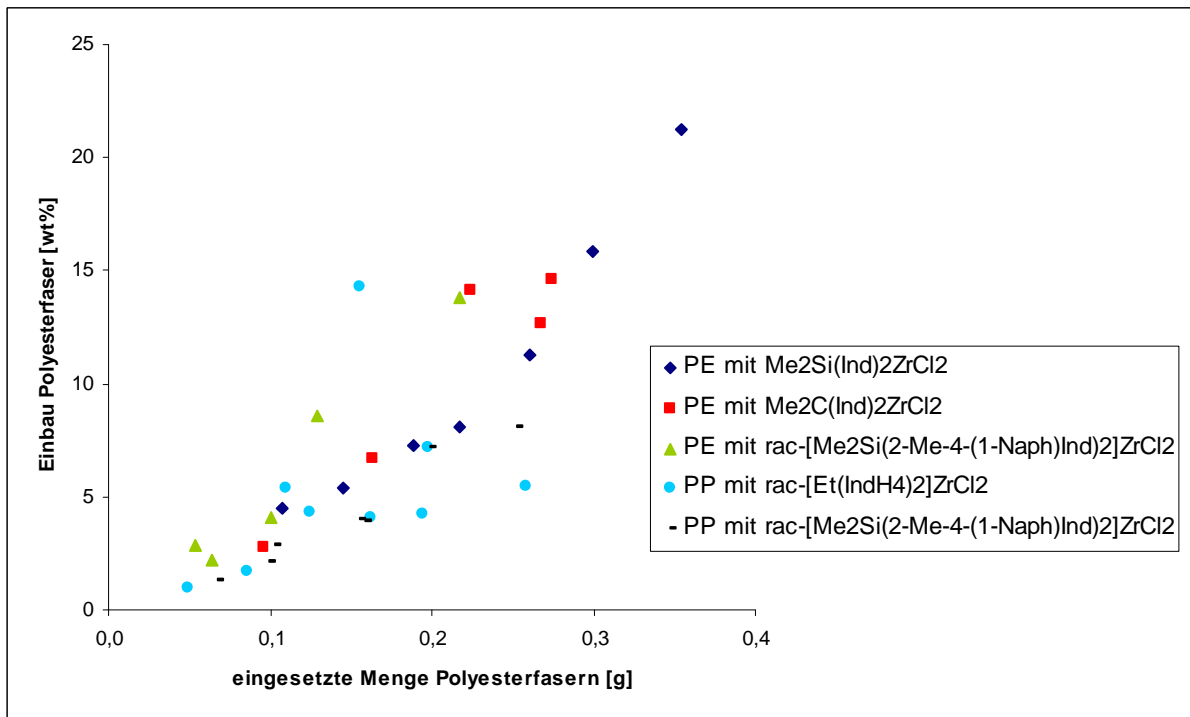


Abbildung 50: Abhängigkeit des Einbaus von der eingesetzten Menge an Polyesterfasern

7.7.3 Morphologie

Von den Polyester-Composites wurden mikroskopische Aufnahmen gemacht. In Abbildung 51 ist ein Polyethylen/Polyester-Composites, dargestellt mit dem Metallocen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, abgebildet. Abbildung 52 zeigt eine Bruchkante des Composites. Dort ist eine gute Verteilung der Fasern in der Polymermatrix zu erkennen. Die Polyesterfasern bilden keine Agglomerate. Außerdem ist die gute Einbettung der Polyesterfasern in die Polymermatrix zu erkennen.

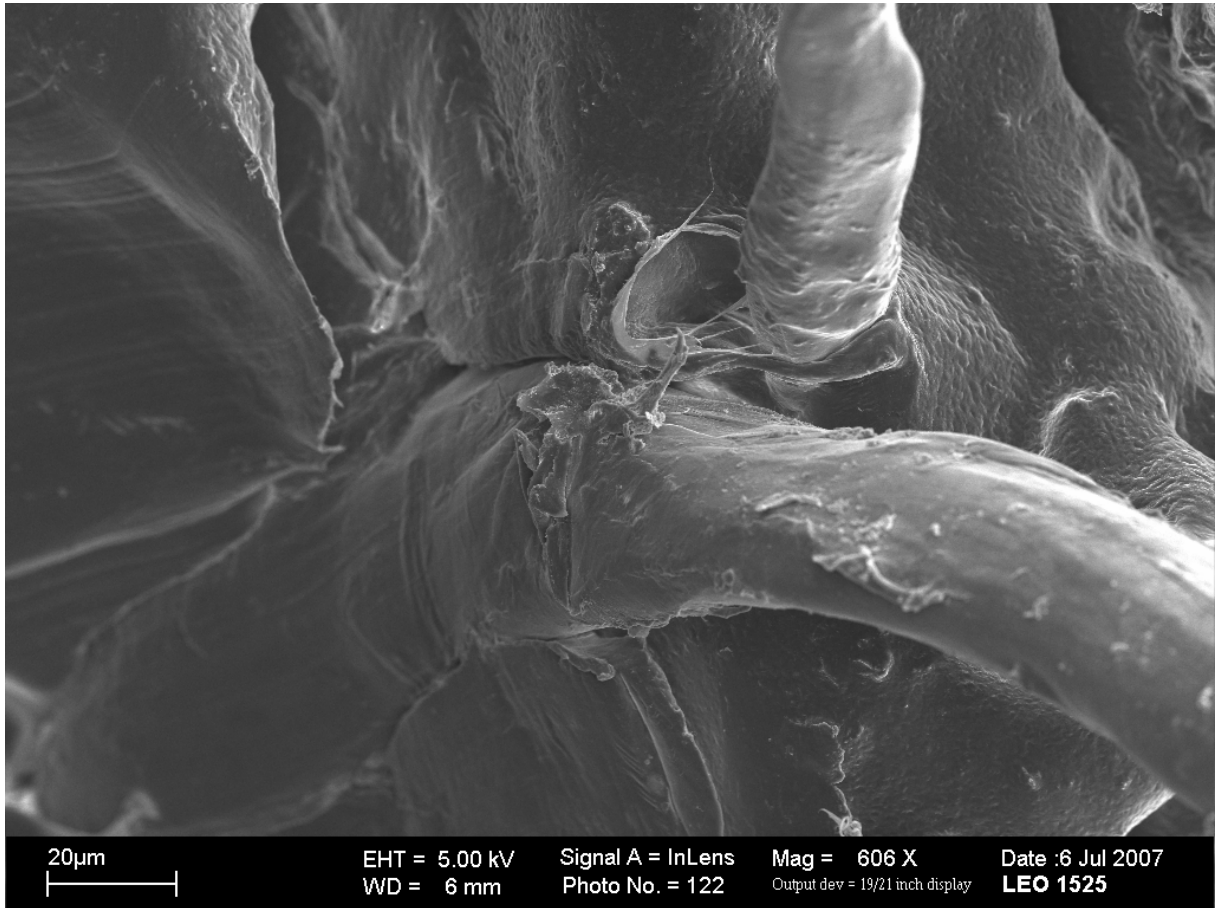


Abbildung 51: Polyethylen/Polyester-Composites dargestellt mit dem Metallocen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$

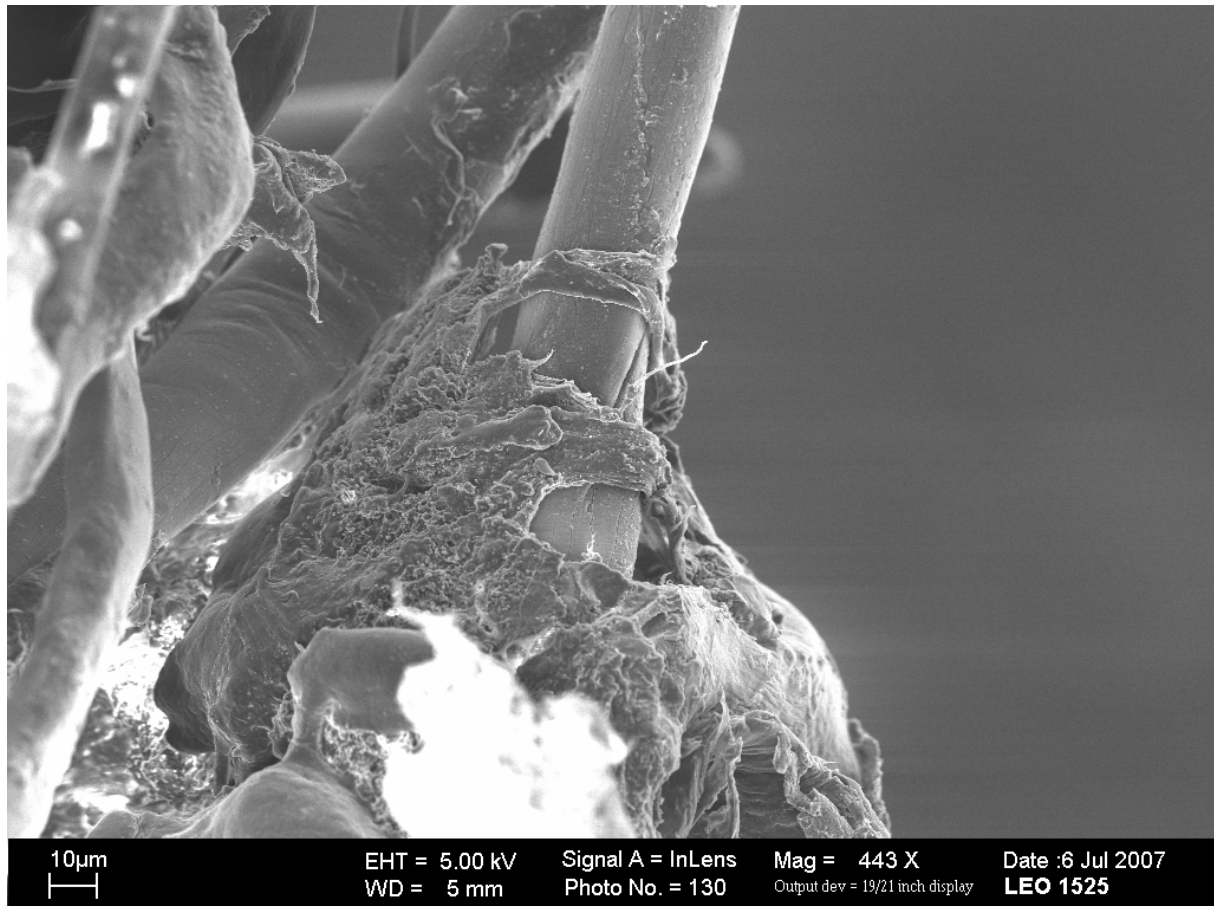


Abbildung 52: Polyethylen/Polyester-Composites dargestellt mit dem Metallocen $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Die Einbettung der Fasern in die Polymatrix wird ebenfalls mit dem $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -Katalysator erzielt. Das in Abbildung 52 gezeigte Composites wurde mit Propylen als Monomer synthetisiert. Die Morphologie von Polypropylen und Polyethylen-Composites mit Polyester ist sehr ähnlich.

7.7.4 Aktivität

Mit Hilfe der Aktivität kann die Effektivität der Katalysatoren beurteilt werden. Von den verwendeten Katalysatoren wurden verschiedene Stoffmengen eingesetzt. Vom $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ wurden $5 \cdot 10^{-7}$ mol, vom $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ $5 \cdot 10^{-8}$ mol, vom $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ $2 \cdot 10^{-7}$ mol und vom $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ für die Polymerisationen mit Ethylen $5 \cdot 10^{-8}$ mol und für Propylen $1 \cdot 10^{-7}$ mol verwendet. In Abbildung 53 ist die Aktivität in Abhängigkeit vom Einbau der Polyesterfasern dargestellt. Die Aktivitäten sind von den verwendeten Katalysatoren abhängig. Mit

dem rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Metallocen und Ethylen als Monomer konnten die größten Aktivitäten erzielt werden. Etwas niedrigere Aktivitäten lieferte der Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂-Katalysator. Die Aktivitäten von den Polypropylen-Composites bei der Verwendung des rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysators sind deutlich niedriger als die von den Polyethylen-Composites und ungefähr mit denen zu vergleichen, die mit Ethylen und dem Me₂C(Ind)₂ZrCl₂-Katalysator erzielt werden konnten. Die niedrigsten Aktivitäten wurden bei der Darstellung von Polypropylen mit dem rac -[Et(IndH₄)₂]ZrCl₂-Metallocen erhalten. Mit zunehmendem Einbau an Polyesterfasern nimmt die Aktivität ab. Je höher die Aktivität beim Einbau von wenigen Gewichtsprozenten an Fasern ist, desto stärker nimmt die Aktivität ab.

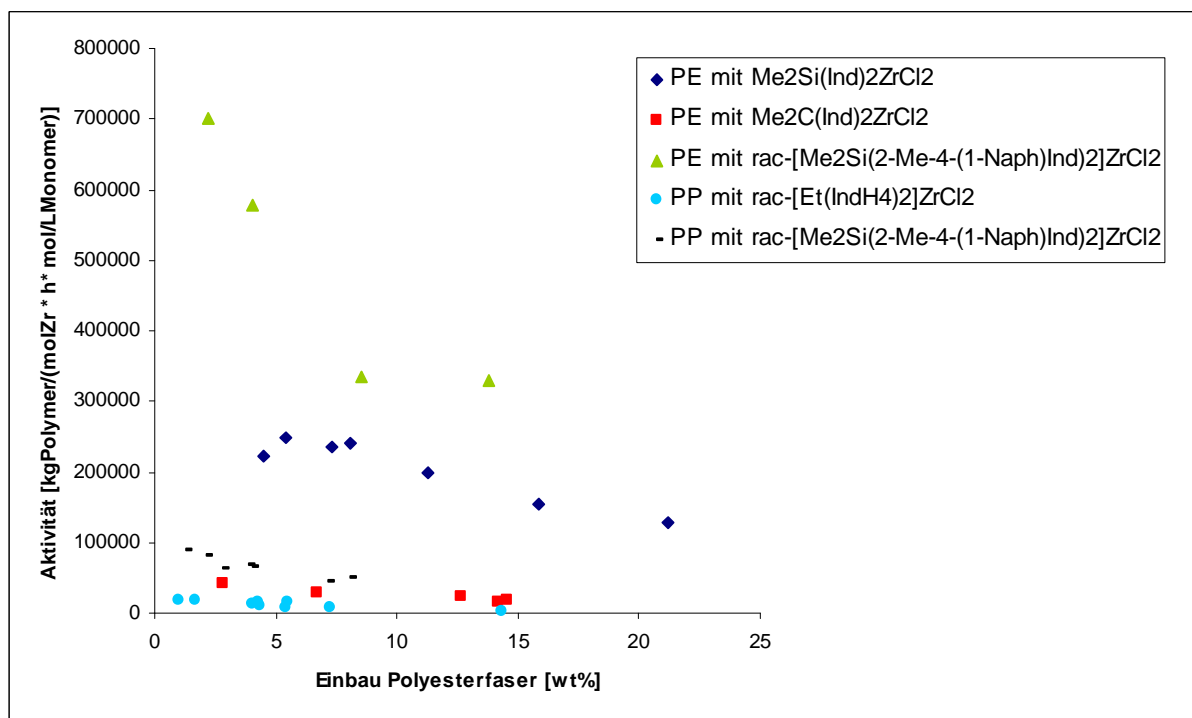


Abbildung 53: Die Aktivität in Abhängigkeit vom Einbau der Polyesterfasern

7.7.5 Thermisches Verhalten

Mit Hilfe der Differentialkalorimetrie wurde das thermische Verhalten der Composites untersucht. In Abbildung 54 ist die Abhängigkeit der Schmelzpunkte vom Einbau der Polyesterfasern gezeigt. Die Schmelzpunkte der Polyethylen-Composites liegen alle im Bereich zwischen 134 und 139 °C. Der benutzte Katalysator hat bei den

Polyethylen-Composites so gut wie keinen Einfluss auf die Schmelzpunkte. Bei den Polypropylen-Composites ist es anders. Die Schmelzpunkte der Polypropylen-Composites, die mit dem rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator synthetisiert wurden liegen zwischen 156 und 160 °C. Dagegen sind mit dem rac -[Et(IndH4)₂]ZrCl₂-Katalysator Schmelzpunkte von 97 bis 107 °C gefunden worden. Der Grund dafür sind die deutlich höheren Molmassen, die mit dem rac -[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Katalysator erhalten werden.

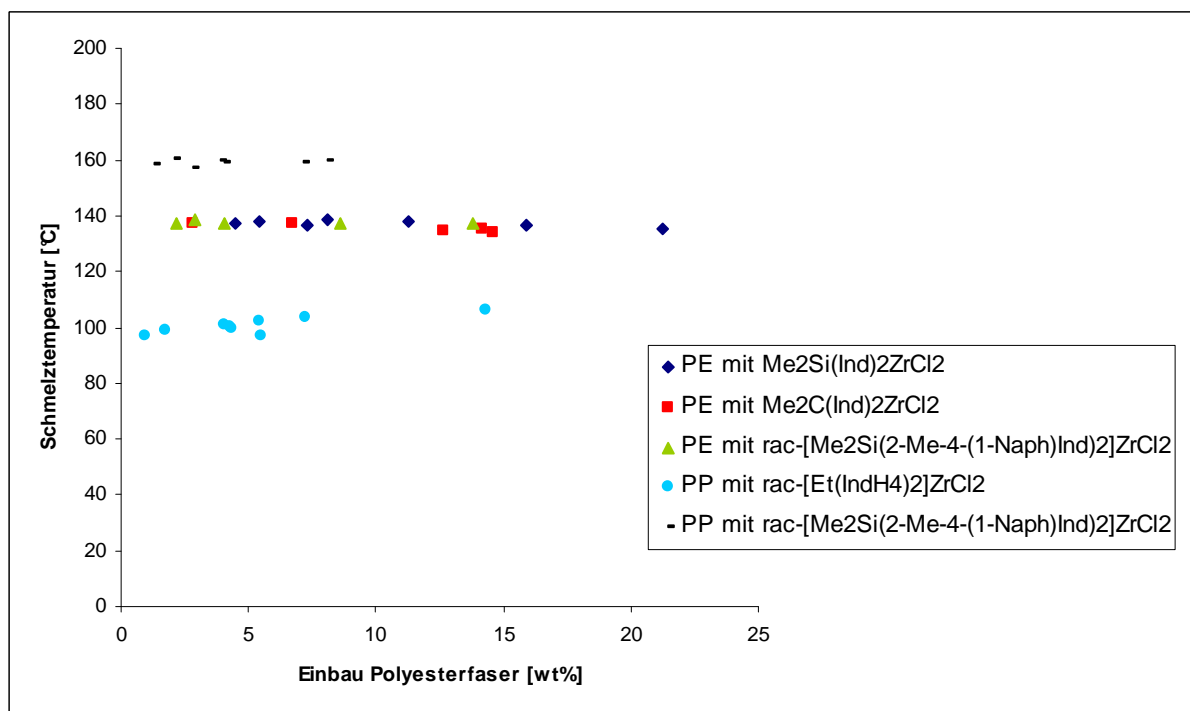


Abbildung 54: Die Schmelzpunkte in Abhängigkeit vom Einbau der Polyesterfasern

Zur Herstellung der Composites wird das Verfahren der in-situ Polymerisation verwendet. Hierbei wird um die fertigen Fasern das Polymer synthetisiert. Abbildung 55 zeigt die Schmelzpunkte der Polyesterfasern. Die Schmelzpunkte der Polyesterfasern haben Werte zwischen 258 und 263 °C. Im Sicherheitsdatenblatt ist der Schmelzpunkt mit circa 256 °C angegeben. Das zeigt, dass die Polyesterfasern sich nicht verändern.

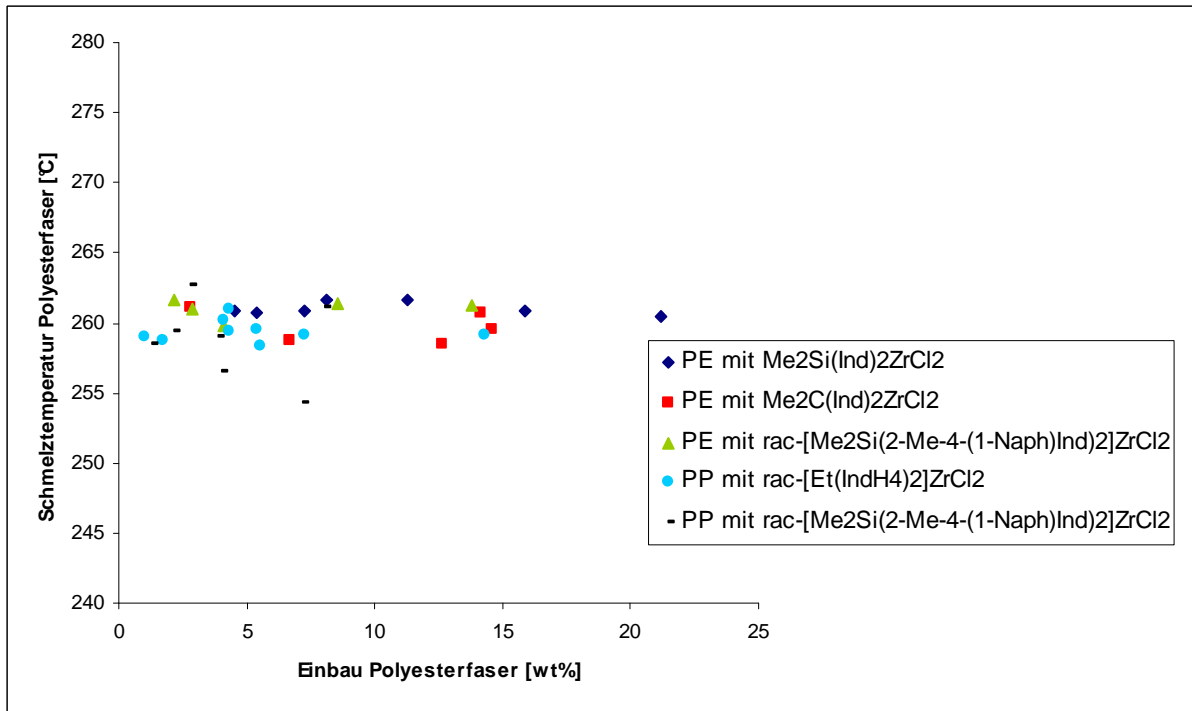


Abbildung 55: Die Schmelzpunkte der Polyesterfasern in Abhängigkeit vom Einbau der Polyesterfasern

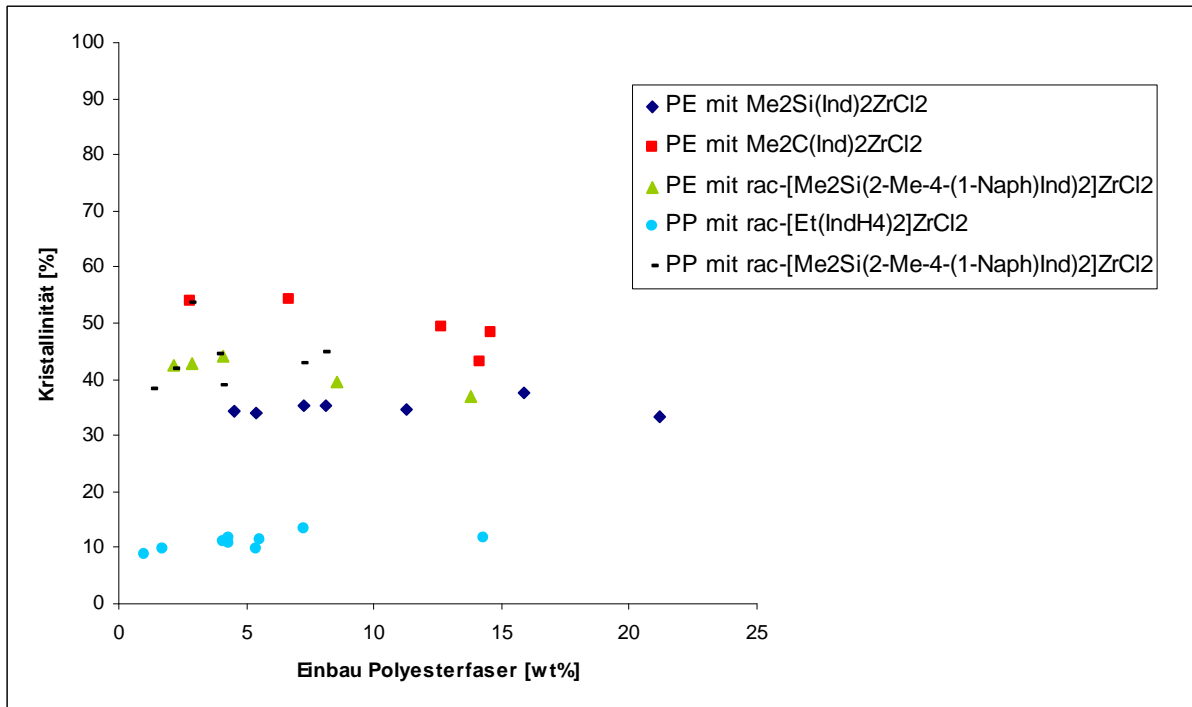


Abbildung 56: Die Kristallinitäten der Polyethylen- und Polypropylenpolymere

Die Kristallinitäten sind abhängig vom eingesetzten Katalysator. In Abbildung 56 ist zu erkennen, dass die Kristallinitäten von Polyethylen zwischen 30 und 60% liegen. Mit dem $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -Metallocen konnten die größten und mit dem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -Katalysator die geringsten Kristallinitäten für Polyethylen erzielt werden. Die Kristallinitäten mit dem $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ unterscheiden sich für Polyethylen und Polypropylen kaum. Die geringsten Kristallinitäten lieferte der $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ -Katalysator für Polypropylen. Hiermit lagen die Kristallinitäten bei 10%. Das kann mit der geringen Molmasse dieser Polypropylene begründet werden.

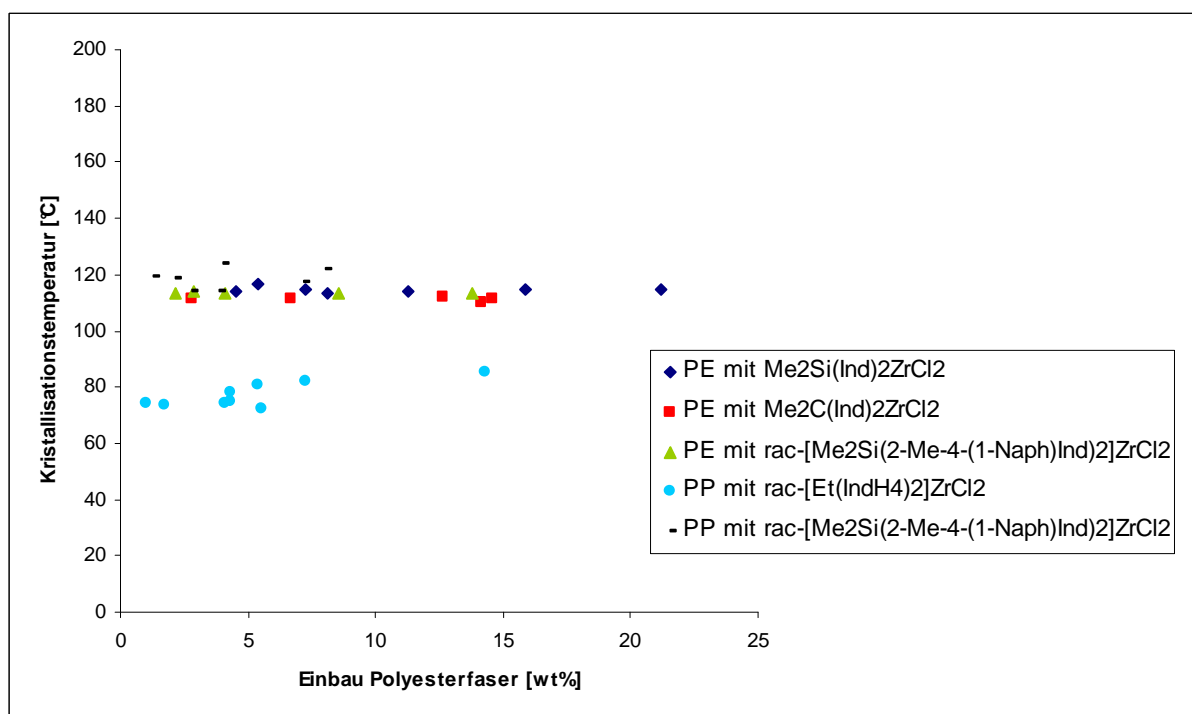


Abbildung 57: Die Kristallisationstemperaturen der dargestellten Polyolefine

Die Kristallisationstemperaturen der synthetisierten Composites sind in Abbildung 57 gezeigt. Für alle PE-Composites wurden Kristallisationstemperaturen von 110 bis 115 °C gefunden. Die Kristallisationstemperaturen der Polypropylen-Composites variieren. Für die Composites, die mit dem $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -System hergestellt wurden, betragen die Kristallisationstemperaturen 72 bis 86 °C und für die Composites, bei dem zur Synthese das Katalysatorsystem $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ benutzt wurde, 114 bis 124 °C. Die

Kristallisationstemperaturen der Polyester/Polypropylen-Composites sind vom bei der Synthese verwendeten Katalysator abhängig.

7.7.6 Molmassen

Die Molmassen wurden viskosimetrisch bestimmt und sind in Abbildung 58 zu sehen. Mit dem *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂/MAO-System wurden die geringsten Molmassen erhalten, sie betragen 5000 bis 15000 g/mol. Die Molmassen der Polymere, die mit Me₂C(Ind)₂ZrCl₂- und Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂-Katalysatoren hergestellt wurden, waren mit 50000 bis 100000 g/mol etwas höher als mit dem *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂. Die höchsten Molmassen konnten mit dem *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂/MAO-System erzielt werden. Diese schwanken sehr stark. Die Anwesenheit verschiedener Mengen an Polyesterfasern während der Polymerisation hat keinen Einfluss auf die Molmassen.

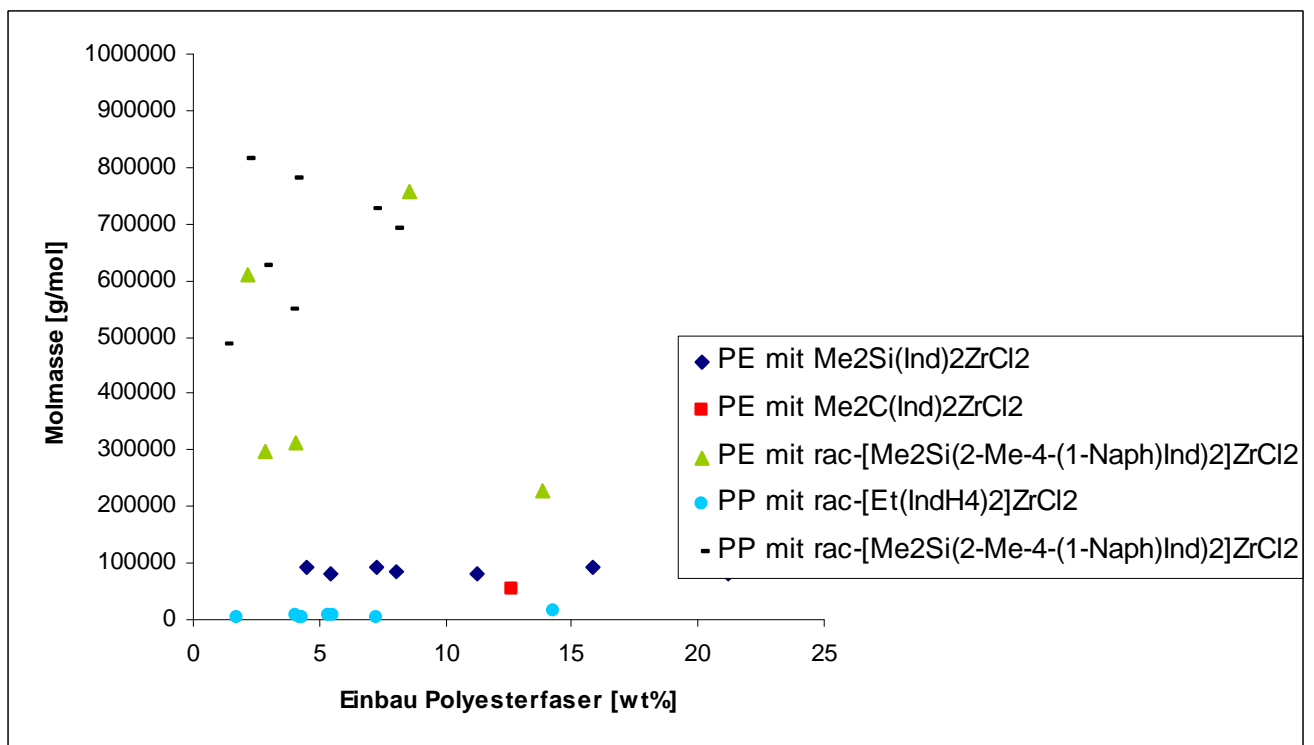


Abbildung 58: Molmassen der dargestellten Polyester-Composites

7.7.7 Mikrostruktur

Für die Untersuchung der Taktizität wurden NMR-Messungen durchgeführt (Tabelle 14 und Tabelle 15). Die Pentadenverteilung gibt Auskunft über die Taktizität der Propylenpolymere. Diese Ergebnisse geben Aufschluss über den Polymerisationsmechanismus. Da die Composites durch in-situ Polymerisation hergestellt werden, ist es auch von Interesse, ob die Nanopartikel Auswirkungen auf den Polymerisationsmechanismus haben. Die Taktizität wird anhand des Methylgruppensignals bestimmt. In den Tabellen ist die Pentadenverteilung für die Propylenpolymere aufgelistet. Ein syndiotaktisches Polymer liegt vor, wenn die rrrr-Pentade sehr große Werte annimmt. Isotaktisch ist das Polymer bei sehr hohen Werten für die mmmm-Pentade und bei einem Verhältnis der mmmr-, mmrr- und mrrm-Pentade von 2:2:1, wie es bei den synthetisierten Polymeren vorliegt. Die Isotaxie liegt bei den Propylenpolymeren, die mit dem Metallocen $rac\text{-[Et(IndH4)}_2\text{]ZrCl}_2$ synthetisiert wurden, bei 55 bis 60 % und bei den Polymeren, dargestellt mit $rac\text{-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$, bei 90 %. Der Grund für die unterschiedlichen Taktizitäten liegt beim Katalysator. Mit dem $rac\text{-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$ Katalysator wurden deutlich höhere Isotaxien erhalten.

Tabelle 14: Pentadenverteilung der Propylenpolymere, hergestellt mit dem Metallocen $rac\text{-[Et(IndH4)}_2\text{]ZrCl}_2$

Versuch	Einbau	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS416	14,30	5,52	2,33	0,75	1,01	6,18	9,19	1,60	14,40	59,02
KS417	7,23	5,81	2,44	1,01	1,01	6,07	10,80	1,31	15,51	56,04
KS419	0,97	6,82	2,24	0,89	1,42	6,67	11,71	1,82	15,00	53,44
KS420	1,70	6,06	1,48	1,71	0,85	6,38	10,94	1,31	14,81	56,47
KS421	4,07	5,91	2,36	0,95	0,81	5,51	10,79	0,77	13,82	59,07
KS422	4,28	5,79	2,12	0,75	1,18	5,89	9,97	0,99	14,74	58,58
KS423	4,31	6,35	2,60	0,47	0,77	6,19	11,62	1,17	14,59	56,25
KS424	5,51	6,54	2,23	1,19	1,20	5,99	10,77	1,74	14,91	55,43
KS425	5,39	5,68	2,09	0,87	1,19	5,88	10,31	1,36	14,40	58,21

Tabelle 15: Pentadenverteilung der Propylenpolymere, hergestellt mit dem Metallocen $rac\text{-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2$

Versuch	Einbau	mrrm	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmmr	mmmm
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS446	1,29	0,53	0,16	0,15	0,42	0,57	0,81	0,34	3,72	93,29
KS522	2,12	0,00	0,00	0,06	0,34	0,35	0,86	0,49	2,82	95,15
KS462	2,83	0,23	0,31	0,11	0,42	1,00	1,09	0,94	3,82	92,07
KS454	3,89	0,06	0,29	0,00	0,16	0,38	0,72	0,41	2,57	95,41
KS524	4,03	0,00	0,42	0,00	0,00	0,03	0,55	0,03	2,21	97,24
KS528	7,16	0,58	0,46	0,56	1,07	1,61	1,26	1,43	3,13	89,90
KS530	8,08	0,56	0,24	0,35	0,71	1,60	1,51	0,82	5,45	88,77

7.8 Siliciumcarbidwhisker/Polypropylen-Composites

7.8.1 Allgemeines

Die hier verwendeten Siliciumcarbidwhiskers unterscheiden sich in ihrer Geometrie und Größe von den in Kapitel 7.2 beschriebenen Nanopartikeln. Ihre Eigenschaften sind hohe thermische Stabilität, starke mechanische Beanspruchung und große thermische Leitfähigkeit⁹⁴. Siliciumcarbid-Composites mit einer Polyethylen- oder Polypropylen-Matrix verbinden die hohe Festigkeit des Siliciumcarbids mit den Eigenschaften der Polyolefine⁹⁵. Für die Synthese der Composites wurde das *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂-Metallocen verwendet. Der Durchmesser der Siliciumcarbidwhiskers beträgt 1,5 µm und die Länge 18 µm.

7.8.2 Einbauverhalten

In Abbildung 59 ist das Einbauverhalten der synthetisierten Siliciumcarbidwhiskers-Composites dargestellt. Der Einbau an Siliciumcarbidwhiskers nimmt mit der eingesetzten Menge zu.

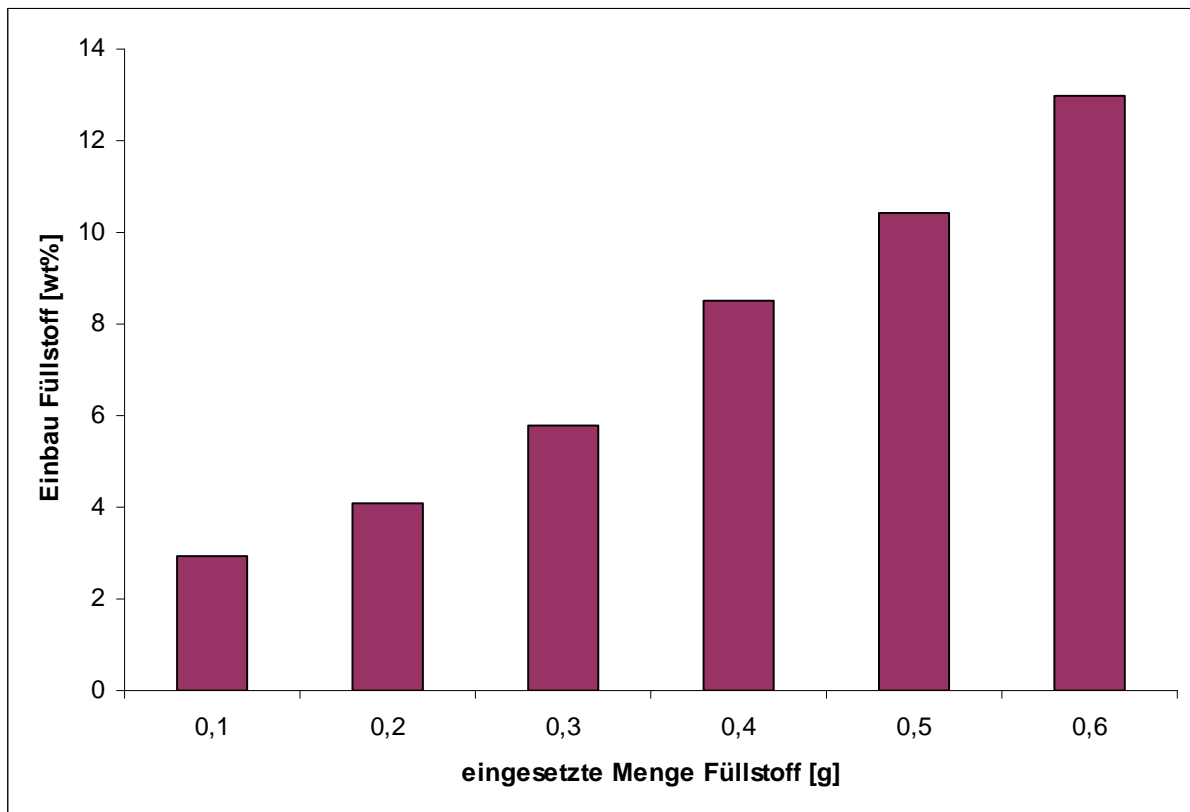


Abbildung 59: Einbau des Füllstoffes in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge des Füllstoffes

7.8.3 Aktivität

Die Aktivität der dargestellten Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites wurde untersucht und in Abbildung 60 dargestellt. Die Aktivität der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites variiert zwischen 2300 und 3500 $\text{kg}_{\text{Polymer}}/(\text{molZr} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/L_{\text{Propylen}})$. Ein Trend ist nicht zu erkennen. Die eingesetzte Menge an Füllstoff hat keinen Einfluss auf die Aktivität. Eine Erklärung dafür kann die Art der verwendeten Partikel sein. Diese enthalten keinen Sauerstoff, haben eine hohe Reinheit und deaktivieren den Metallocen-Katalysator nicht.

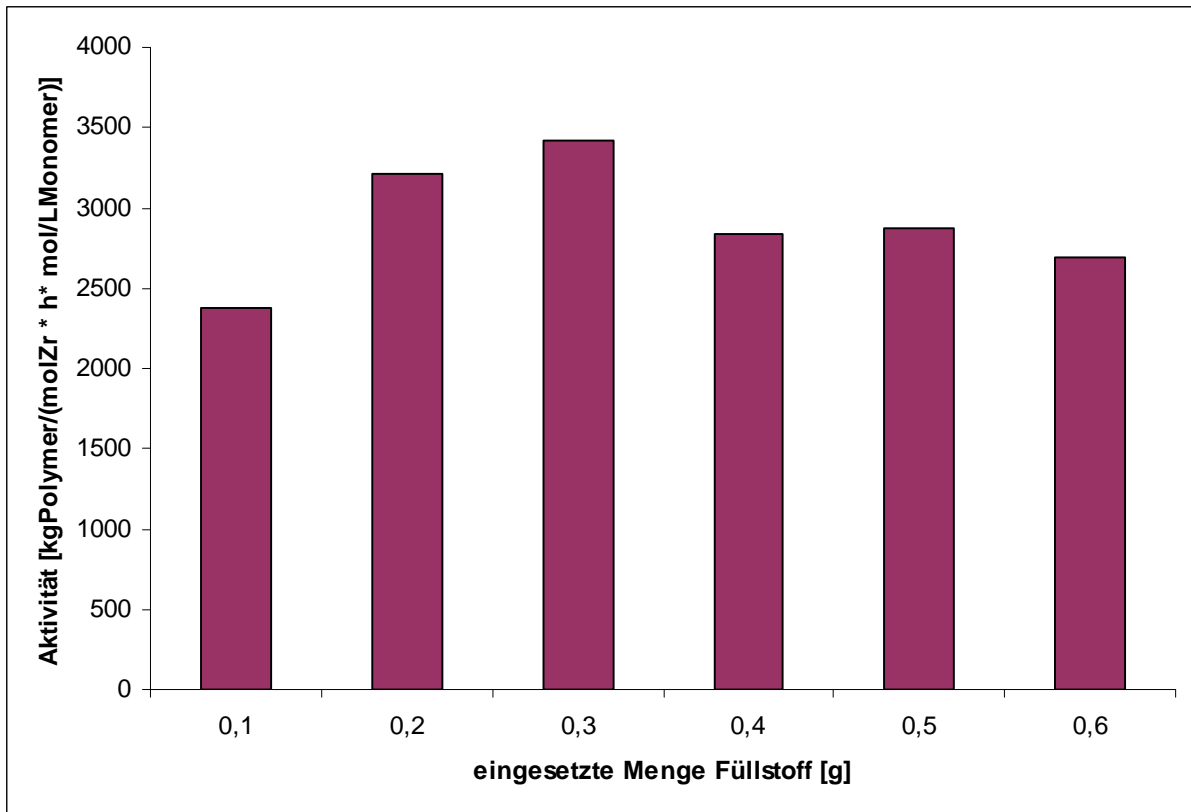


Abbildung 60: Aktivitäten der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites

7.8.4 Morphologie

Die nächsten beiden Abbildungen zeigen mikroskopische Aufnahmen eines Siliciumcarbid/Polypropylen-Composites.

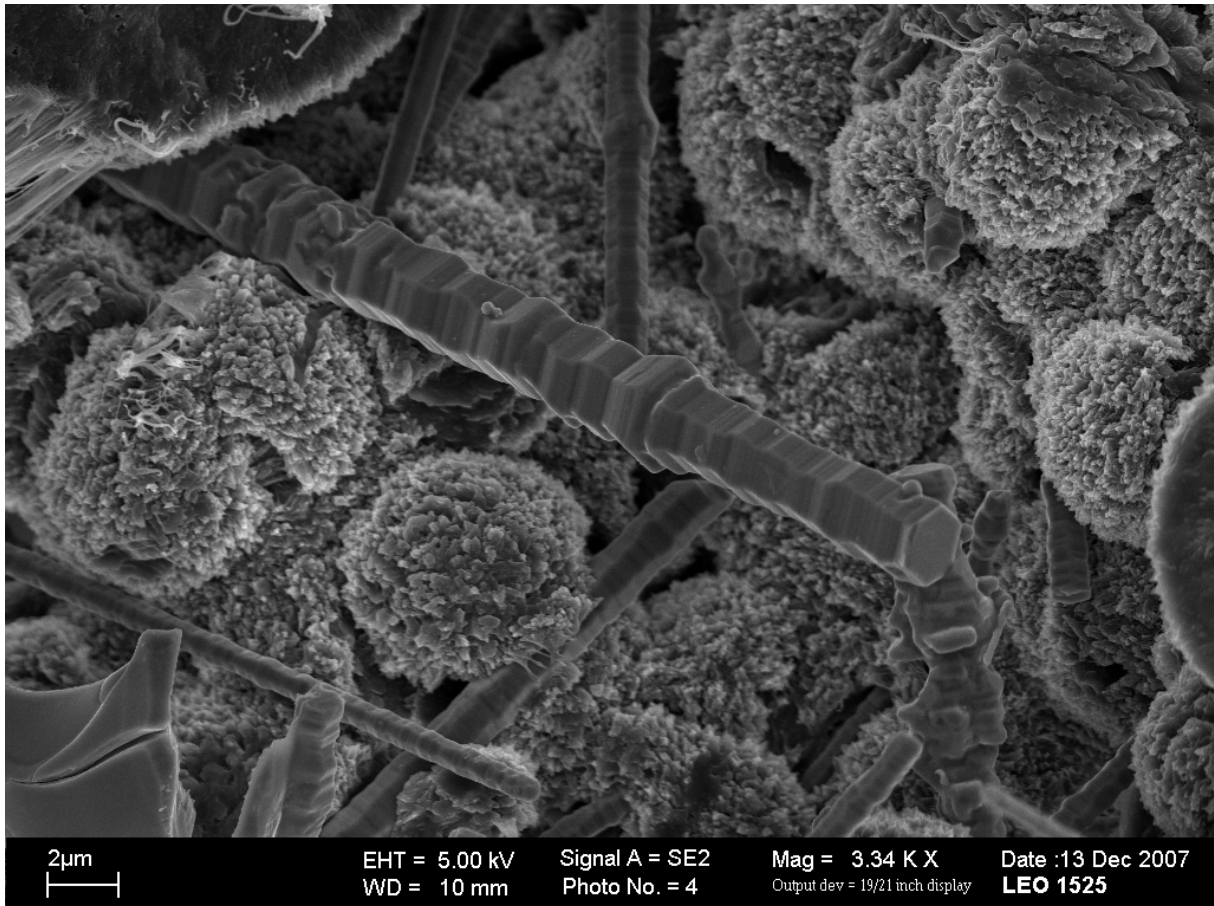


Abbildung 61: Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites

Abbildung 61 zeigt einen Überblick eines Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites. Es sind Stäbchen und Kugeln zu erkennen. Bei den Stäbchen handelt es sich um die Siliciumcarbidwhiskers, die aus einzelnen Scheiben aufgebaut sind. Die Kugeln bestehen aus Polypropylen. Die Siliciumcarbidwhiskers sind gleichmäßig verteilt. Die Ausrichtung der Siliciumcarbidwhiskers ist zufällig. Durch die zufällige Ausrichtung der Whiskers wird eine gute Bruchfestigkeit erreicht.

Eine weitere Aufnahme eines Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites ist in Abbildung 62 zu sehen. Die Probe wurde vorher geschmolzen. Der Whisker ist mit Polymer überzogen. Die Scheibenstruktur des Siliciumcarbidwhiskers ist weiterhin zu erkennen.

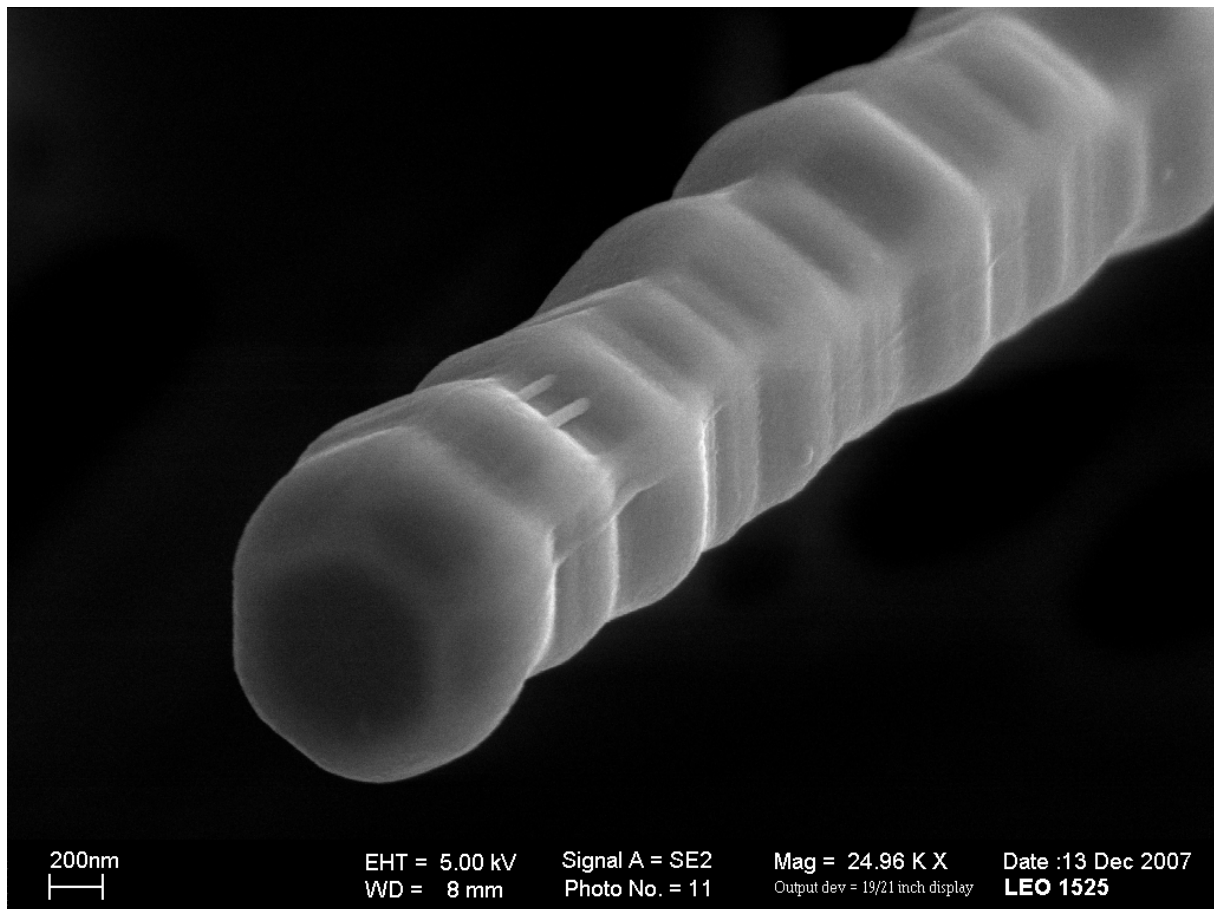


Abbildung 62: geschmolzene Probe eines Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites

7.8.5 Thermisches Verhalten

Für die Verarbeitung der Composites sind die thermischen Eigenschaften von großer Bedeutung. In Abbildung 63 sind die Schmelztemperaturen der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites dargestellt.

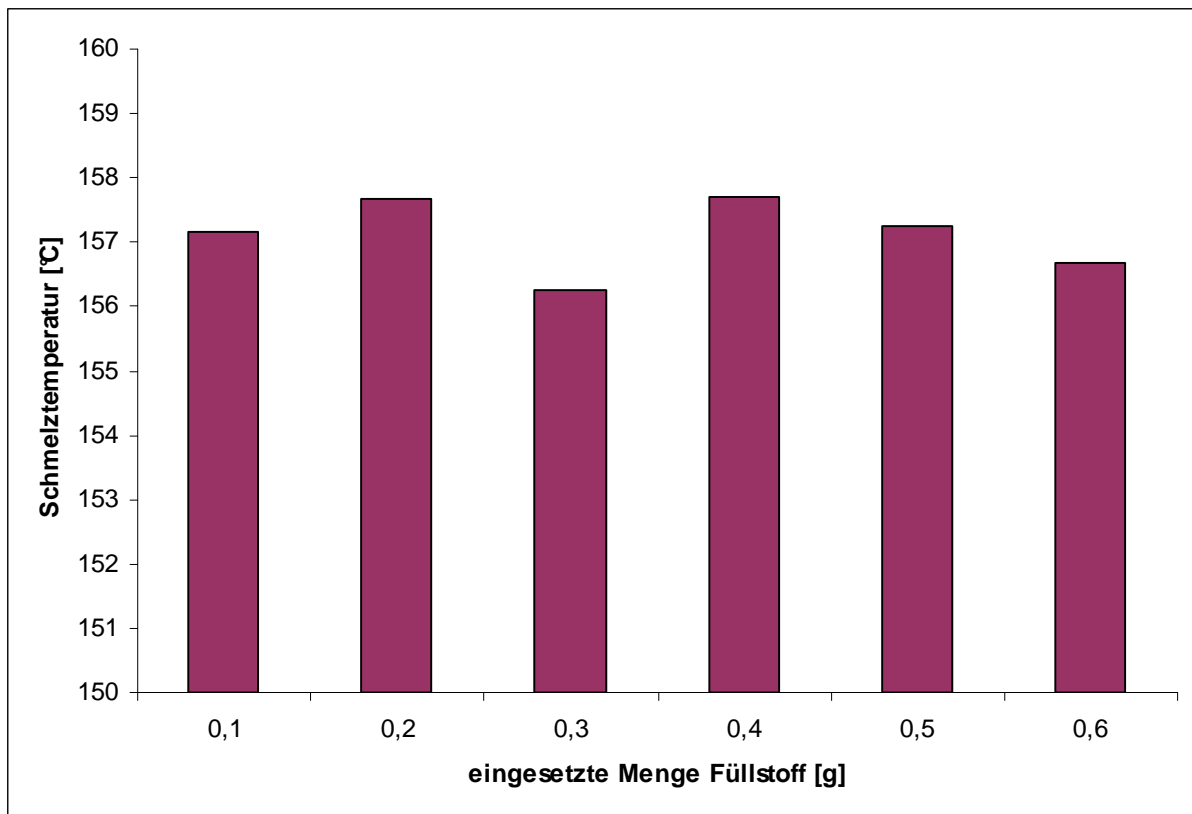


Abbildung 63: Schmelztemperaturen der dargestellten Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites

Die Schmelzpunkte der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites betragen 157 °C und schwanken um 1°C. Die Siliciumcarbidwhiskers haben also keinen Einfluss auf die Schmelzpunkte der Polypropylenmatrix. Die Schmelzpunkte können durch die Wahl eines anderen Katalysators oder einer anderen Polymermatrix verändert werden. Hier wurde Homopolypropylen synthetisiert. Daher ist es möglich die Kristallinitäten des Polypropylen zu bestimmen. Wie in Abbildung 64 zuerkennen, variiert die Kristallinität zwischen 40 und 60 %. Die Siliciumcarbidwhiskers haben keine Auswirkung auf die Kristallinität des Polypropylens.

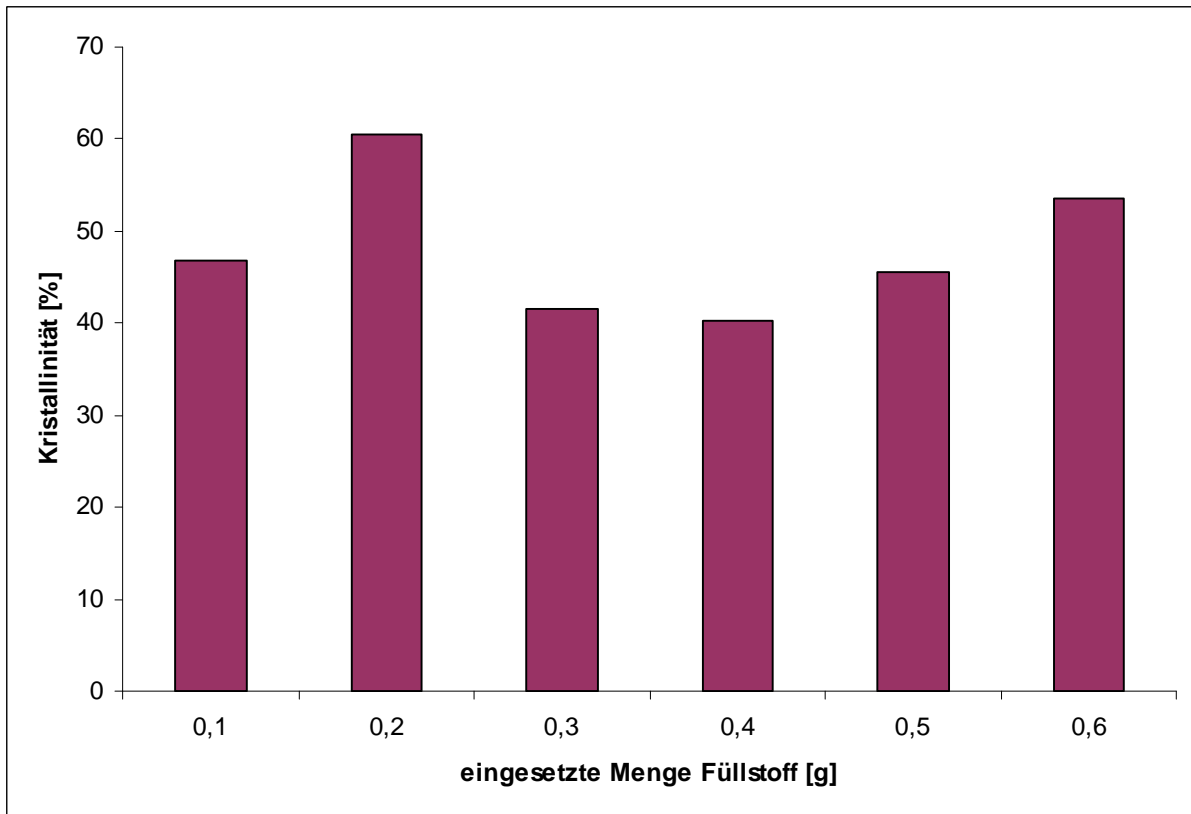


Abbildung 64: Kristallinitäten der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites

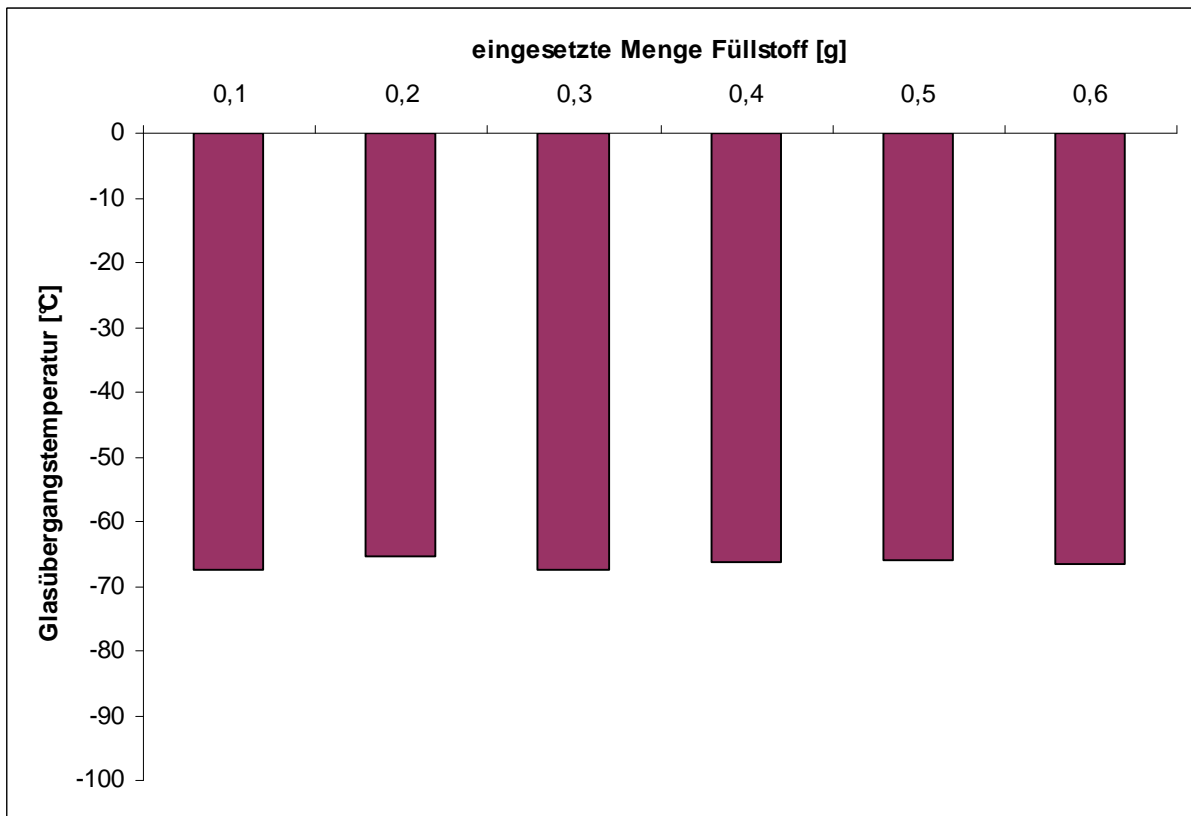


Abbildung 65: Glasübergangstemperaturen der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites

Es wurden Glasübergangstemperaturen für das Polypropylen von -65 bis -68 °C gefunden (Abbildung 65). Die Variation an der eingesetzten Menge Siliciumcarbidwhiskers hat keinen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Die Glastemperatur von Siliciumcarbidfasern beträgt 1427 °C⁹⁶. Bei den Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites wurden Kristallisationstemperaturen von 113 bis 117 °C gefunden. Auch hier ist keine Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt zu beobachten, siehe Abbildung 66.

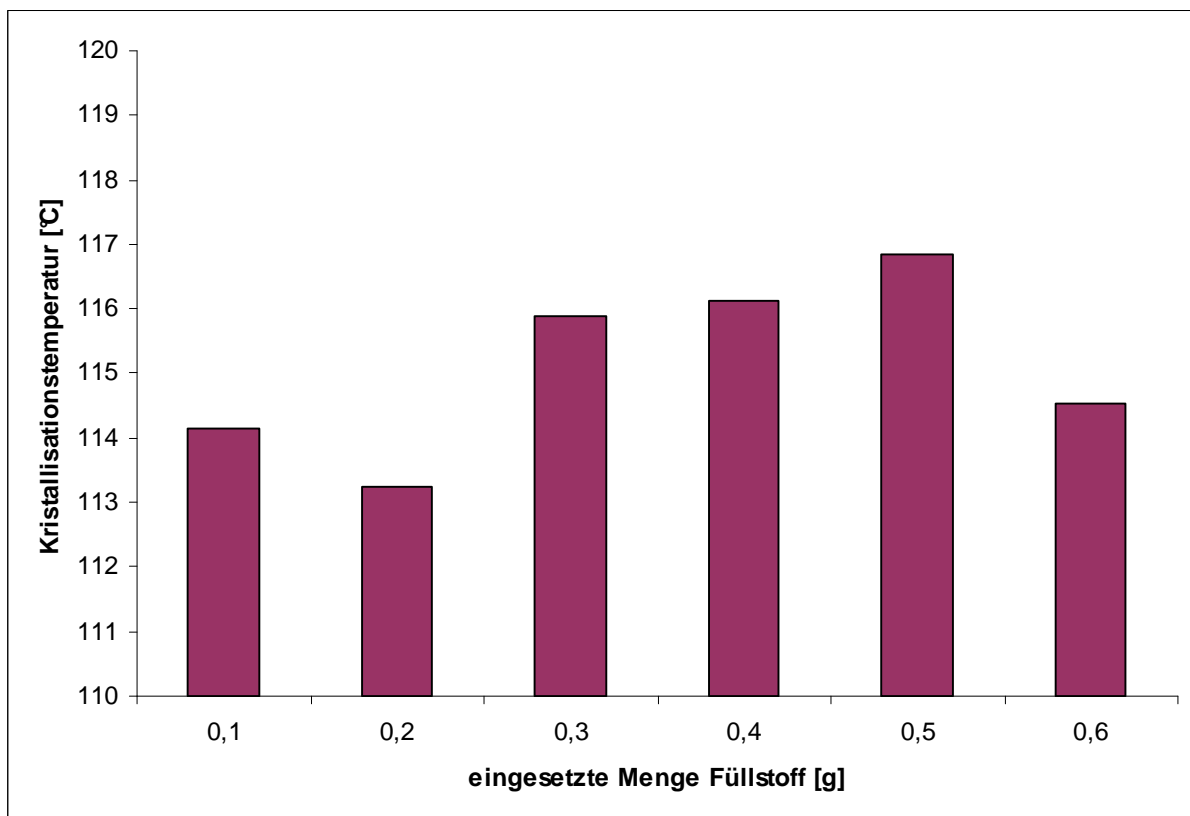


Abbildung 66: Kristallisationstemperaturen der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites

7.8.6 Molmassen

Die Molmassen wurden viskosimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 dargestellt. Unter den gewählten Bedingungen konnten Molmassen von 180000 bis 250000 g/mol erzielt werden. Es gibt keine Beziehung zwischen dem Füllstoffgehalt und den Molmassen. Der verwendete Füllstoff hat keinen Einfluss auf die Molmassen.

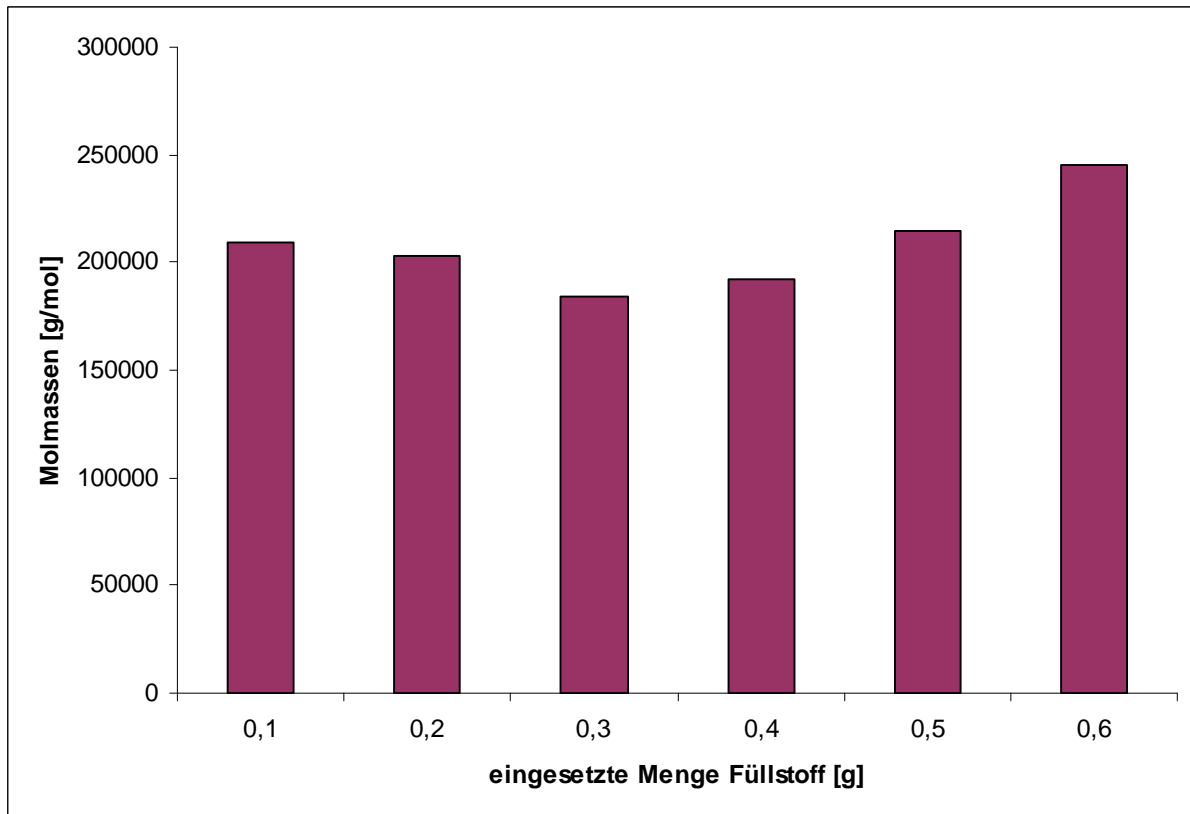


Abbildung 67: Molmassen der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites

7.8.7 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Polypropylenmatrix der Composites wurde mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Tabelle 16 zeigt die Pentadenverteilung der Siliciumcarbidwhiskers/Polypropylen-Composites. Für die mmmm-Pentade wurden die größten Werte ermittelt. Bei diesen Polymeren handelt es sich daher um isotaktisches Polypropylen⁹⁷. Mit dem $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -Katalysator wird eine isotaktische Polypropylenmatrix mit über 80 % Taktizität erhalten. Auch die Polyester/Polypropylen-Composites, die mit dem $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -Katalysator synthetisiert wurden, besaßen eine isotaktische Polypropylenmatrix (siehe Tabelle 16). Mit dem $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ -Katalysator kann also isotaktisches Polypropylen mit hohen Taktizitäten hergestellt werden

Tabelle 16: Pentadenverteilung der Propylenpolymere

Versuch	Einbau SiC	mrr m	rrrm	rrrr	rmmr	mrrm + rmrr	mmrr	rmmr	mmm r	mmm m
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KS458	2,92	1,84	1,56	0,29	1,94	4,86	2,54	1,76	4,86	80,34
KS457	4,07	0,60	0,94	0,22	0,76	1,57	1,88	1,19	3,18	89,66
KS456	5,78	0,00	0,18	0,09	0,79	1,25	1,02	0,59	3,14	93,06
KS453	8,52	0,06	0,36	0,00	0,19	0,82	0,73	0,05	2,62	95,25
KS452	10,41	0,91	0,57	0,71	1,02	1,51	2,73	1,74	6,37	84,44
KS459	12,99	0,10	0,03	0,18	0,05	0,73	0,73	0,34	3,05	94,80

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der verwendeten Katalysatoren und Cokatalysatoren wurden die Polymerisationen unter Verwendung von Schlenk- und Gloveboxtechnik (MBraun LabMaster130) unter Argon-Inertgasatmosphäre durchgeführt. Vor Gebrauch wurden die Glasgeräte im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt. Dieser Vorgang wurde jeweils dreimal pro Glasgerät durchgeführt.

8.2 Chemikalien

8.2.1 Inertgas

Als Inertgas wurde Argon von der Firma Linde mit einer Reinheit von 99,996 % verwendet. Vor der Verwendung wurde es zur weiteren Reinigung über eine Oxisorp-Patrone der Firma Messer geleitet.

8.2.2 Lösungsmittel

Toluol wurde von der Firma Merck verwendet und vor dem Gebrauch über Kaliumhydroxid mehrere Tage vorgetrocknet. Zur weiteren Trocknung wurde es durch eine mit Molsieb 4 Å und anschließend durch eine zweite mit BASF-Kupferkatalysator R3-11 gefüllte Säule unter Argondruck gepresst und in den Reaktor geleitet oder in einem Kolben unter Argon-Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

8.2.3 Monomere

Als Monomere wurden Ethylen und Propylen verwendet. Ethylen wurde von der Firma Linde und Propylen von der Firma Messer mit einer Reinheit von 99,8 % bezogen. Zur Beseitigung von Katalysatorgiften wie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen wurde das gasförmige Monomer über zwei Säulen geleitet.

Die erste Säule war mit Molekularsieb (10 Å) und die zweite mit dem BASF-Kupferoxidkatalysator R3-11 gefüllt.

8.2.4 Nanopartikel

Aluminiumoxid

Es wurden drei verschiedene Aluminiumoxide verwendet. Die Aluminiumoxide Disperal 20 und Disperal 40 von Sasol, sowie das Aluminiumoxid von Alfa Aesar (99,5 %, γ) mit einem Partikeldurchmesser von 37,5 nm.

Cadmiumselenid

Die Cadmiumselenid-Nanopartikel wurden von Dr. Hernandez-Juarez im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Weller im Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg hergestellt⁹⁸.

Calciumcarbonat

Das Calciumcarbonat P31 mit einer Größe von 70 nm wurde von der Firma Solvay bezogen.

Cobaltferrit

Das Cobaltferrit (98 %) wurde bei der Firma Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. aus Houston (USA) mit einer Partikelgröße von 35-55 nm synthetisiert.

Bornitrid

Das hexagonale Bornitrid (99,5 %) hatte eine Partikelgröße von -325 Mesh und wurde bei Alfa Aesar bestellt.

Magnesiumoxid

Magnesiumoxid mit einem Durchmesser von 100 nm stammte von Alfa Aesar.

Polyesterfasern

Die Polyesterfasern wurden in den Schwarzwälder Textil-Werken hergestellt. Sie hatten eine Faserlänge von 0,8 mm und einen Durchmesser von 10 bis 20 μm .

Siliciumcarbidwhiskers

Die Siliciumcarbidwhiskers (99%) wurden bei Alfa Aesar gekauft. Sie hatten einen Durchmesser von 1,5 μm und eine Länge von 18 μm .

Siliciumcarbid

Das Siliciumcarbid wurde von Dr. Y. Leconte am Laboratoire Francis Perrin aus Gif sur Yvette in Frankreich hergestellt.

Siliciumdioxid

Das Siliciumdioxid M250 stammte von der Firma Merck und hatte einen Durchmesser von 200 bis 250 nm.

Titancarbid

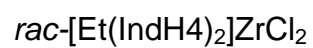
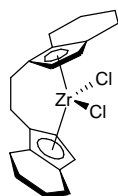
Das Titancarbid stammte wie das Siliciumcarbid von Dr. Y. Leconte am Laboratoire Francis Perrin aus Gif sur Yvette in Frankreich.

8.2.5 Cokatalysator

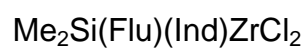
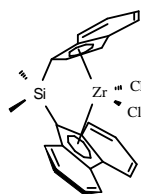
Als Cokatalysator wurde Methylaluminumoxan (MAO) von der Firma Crompton (Bergkamen) benutzt. Es wurde das Eurecen Al 5100 verwendet, welches als 10-%ige toluolische Lösung geliefert wurde. Vor der Verwendung wurde es über eine D4-Fritte filtriert und das TMA-haltige Toluol abkondensiert. Anschließend wurde das Methylaluminumoxan über Nacht im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Polymerisation wurde festes Methylaluminumoxan eingesetzt, das in der Glovebox in Wägeröhrchen abgewogen und unter Schlenkbedingungen bis zur Polymerisation aufbewahrt wurde.

8.2.6 Katalysatoren

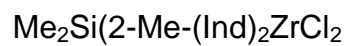
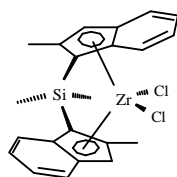
Es wurden folgende Katalysatoren verwendet:



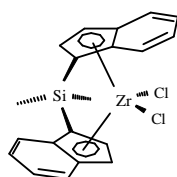
rac-Ethylenbis-(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-zirkoniumdichlorid



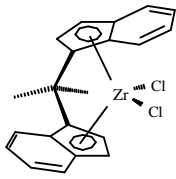
[Dimethylsilyl-(1- η 5-indenyl)(9- η 5-fluorenyl)]-zirkoniumdichlorid



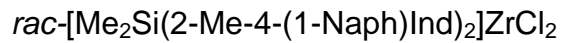
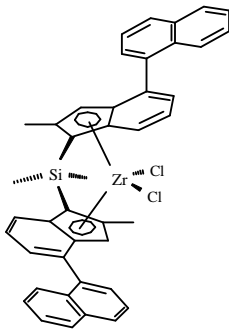
[Dimethylsilyl-bis-(2-methyl-1- η 5-indenyl)]-zirkoniumdichlorid



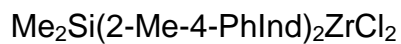
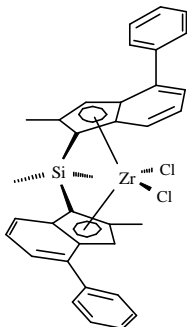
[Dimethylsilyl-bis-(1- η 5-indenyl)]-zirkoniumdichlorid



[Dimethylmethylen-bis-(1-η5-indenyl)]-zirkoniumdichlorid



rac-[Dimethylsilyl-bis-(2-methyl-4-(1-naphtyl)-1-η5-indenyl)] zirkoniumdichlorid



rac-[Dimethylsilyl-bis-(2-methyl-4-(1-phenyl)-1-η5-indenyl)] zirkoniumdichlorid

Von den Katalysatoren wurden toluolische Lösungen in verschiedenen Konzentrationen hergestellt.

8.3 Polymerisationen

8.3.1 Polymerisationsapparatur

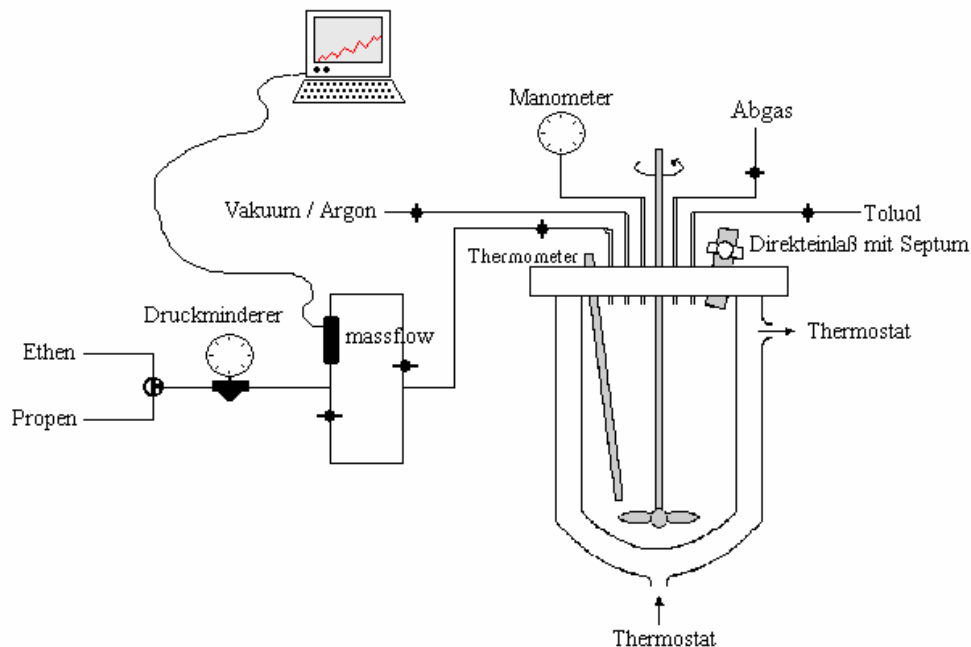


Abbildung 68: Polymerisationsapparatur

Vor jeder Reaktion wurde der Autoklav (Abbildung 68) mindestens eine Stunde bei 90 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Dann wurde unter Argon der Autoklav mit Hilfe des Thermostaten auf die gewünschte Polymerisationstemperatur gekühlt. Die Nanopartikel wurden im Argongegenstrom nach dem Einstellen der Polymerisationstemperatur in den Reaktor gegeben und anschließend wurde der Reaktor erneut evakuiert. Nur die Cadmiumselenidnanopartikel wurden nach der Befüllung des Reaktors mit Toluol in toluolischer Lösung dazugegeben. Nach der Zugabe von MAO im Argongegenstrom wurde der Reaktor weitere 10 Minuten evakuiert und mit Toluol gefüllt. Der gewünschte Monomerdruck wurde aufgepresst. Nach der vollständigen Sättigung, die mit Hilfe des Mass-Flow-Controllers kontrolliert wurde, erfolgte der Start der Polymerisation durch das Einspritzen der gewünschten Menge an toluolischer Katalysatorlösung durch das Septum. Gleichzeitig wurde der Monomerverbrauch und die Temperatur am Computer überwacht. Die Polymerisation wurde durch das Zugabe von 2 mL Ethanol nach 30 Minuten oder 4 Stunden

gestoppt. Der Überdruck wurde abgelassen, die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt.

8.3.2 Aufarbeitung

Die CoFe_2O_4 -, Polyester- und CdSe-Nanocomposites mit Polyethylen wurden über Nacht in 200 mL Ethanol gerührt. Anschließend wurden sie filtriert.

Die Nanocomposites mit Aluminiumoxid, Bornitrid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid und Siliciumdioxid, die mit dem Katalysator $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naph)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ produziert wurden, wurden mit 200 mL Ethanol und 50 mL Salzsäure aufgearbeitet.

Siliciumcarbid- und Titancarbid-Nanocomposites wurden über Nacht in 200 mL einer Lösung aus Wasser, Ethanol und Salzsäure (8:2:1) gerührt und filtriert.

Die Nanocomposites mit den Katalysatoren $\text{rac}[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ wurden über Nacht mit 200 mL Ethanol gerührt und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Alle Composites wurden dreimal mit je 20 mL Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

8.4 Analytische Methoden

8.4.1 Füllstoffgehalt

Es wurde angenommen, dass die gesamte, eingesetzte Menge an Füllstoff auch in das Polymer eingebaut wurde.

8.4.2 Differentialkalorimetrie

Die Differentialkalorimetrie(DSC)-Messungen zur Bestimmung der thermischen Übergänge wurden mit einer DSC 821e der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit n-Heptan ($T = -90,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$), Quecksilber ($T = -38,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$), Gallium ($T = 29,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$), Indium ($T = 156,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und Zink ($T = 419,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Mit den Messungen lassen sich Schmelzpunkte T_m mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 1^{\circ}\text{C}$ bestimmen.

Zur Messung wurden 4-10 mg Substanz in Aluminiumpfännchen eingewogen. Die Polyethylen-Nanocomposites mit Ausnahme der Polyester-Polyethylen-Nanocomposites wurden in einem Temperaturbereich von 0 bis 200°C vermessen. Für die Polyester-Polyethylen-Composites wurde ein Temperaturprogramm von 0 bis 300°C verwendet. Bei den Polypropylen-Nanocomposites wurde mit dem Temperaturprogramm bei -100°C begonnen. Die Aufheizrate betrug überall $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Von den durch zweimaliges Aufheizen erhaltenen Daten wurden die Werte des zweiten Aufheizens verwendet.

Für die Bestimmung der Kristallisationstemperatur T_C wurden die Proben bei $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ fünf Minuten geschmolzen und anschließend mit einer Abkühlrate von $10 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ im Temperaturbereich von 200°C bis 50°C vermessen.

Die Auswertung erfolgte mit der Software STARe 8.01 der Firma Mettler Toledo.

8.4.3 Magnetische Untersuchungen

Die magnetischen Eigenschaften wurden am SQUID-Magnetometer⁹⁹ (Superconducting Quantum Interference Device) im Arbeitskreis von Prof. C. Nielsch in der Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Das Messsystem erlaubt die Bestimmung der statischen und dynamischen Magnetisierung von Nanomagneten.

8.4.4 ¹³C- NMR-Spektroskopie

Für die Aufnahme von NMR-Spektren wurde ein Gerät der Firma Bruker (advance 400) verwendet. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden bei 100°C gemessen. 200 mg Polymer wurden in einem 10 mm-NMR-Röhrchen in 3 mL 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Als Lockmittel und innerer Standard (δ : 74,24 ppm) wurde 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan verwendet.

Für die Auswertung der Spektren wurde das Programm Specview der Firma ACDLabs benutzt.

8.4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop 1525 von der Firma LEO im zoologischen Institut bei Dr. Keyser durchgeführt. Die pulverförmigen Polymere wurden mit Hilfe leitfähiger Klebefolie auf Kohlenstoffbasis auf Probenhaltern befestigt. Die Proben wurden mit Kohlenstoff bedampft. Die Messspannung betrug 5 kV und der Probenabstand 5 mm.

8.4.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Mikroskopische Aufnahmen wurden mit dem hochauflösenden Transmissionsmikroskop (HRTEM, Philips CM-300) im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Weller gemacht. Die Probe wurde in Toluol dispergiert. Ein Tropfen der von der Dispersion wurde auf ein mit Kohlenstoff belegtes Kupfer Grid gegeben. Die überstehende Lösung wurde entfernt.

8.4.7 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrie (TGA) Analysen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Albert und Prof. Dr. M. Fröba am Netzsch STA 409C/CD durchgeführt. 25 mg Probe wurden von 20 bis 900°C mit einer Heizrate von 5°C pro Minute unter Stickstoff erhitzt.

8.4.8 Viskosimetrie

Die Molmassen der Polymere wurden viskosimetrisch an einem Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 0a, $K = 0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$) bestimmt.

Etwa 50 mg Probe und 50 mg 2,6-Di-^{teri}butyl-4-methylphenol wurden über Nacht bei 120°C in 50 mL Decahydronaphthalin gelöst. Die Lösungen wurden heiß filtriert und in die Kapillare des auf 135°C temperierten Ubbelohde-Viskosimeters der Firma Lauda gefüllt. Mehrfach wurden die jeweiligen Durchlaufzeiten des reinen Lösungsmittels und der Polymerlösungen mit Hilfe eines Viskoboys der Firma Lauda gemessen. Die Kapillare wurde vor dem Befüllen mit der neuen Probe einmal mit dieser Probe gespült. Für die Auswertung wurden die aus den Einzelmessungen pro Polymerlösung bestimmten Mittelwerte verwendet.

Für die spezifische Viskosität η_{spez} ergibt sich unter der Annahme, dass die Dichten des reinen Lösungsmittels und die der Polymerlösungen nahezu gleich sind:

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{(t - t_0)}{t_0}$$

t_0 : Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels

t: Durchlaufzeiten der Polymerlösungen

Weil sich die laminare Kapillarströmung erst ausbilden muss, wurde die Hagenbach-Korrektur eingeführt. Sie berücksichtigt, dass wandnahe Schichten während einer bestimmten Einlauflänge verzögert und achsennahe Schichten beschleunigt werden.

Es ergibt sich die reduzierte Viskosität η_{red} :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{spez}}}{c}$$

c: Konzentration in g/mol

Die Viskosität makromolekularer Lösungen kann besonders bei hochmolekularen Verbindungen stark von der Schergeschwindigkeit γ abhängen. Deshalb müssten die Messungen bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten durchgeführt werden und die η_{spez} / c -Werte auf null extrapoliert werden. Der so erhaltene Wert $[\eta]$ wird als Viskositätszahl oder Staudinger-Index bezeichnet:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \eta_{\text{red}} = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \gamma \rightarrow 0}} \eta_{\text{spez}} / c = [\eta]$$

Es besteht ein Zusammenhang im Bereich kleiner Konzentrationen zwischen η_{spez} / c und c . Die Steigung kann man durch eine von Schulz-Blaschke¹⁰⁰ theoretisch abgeleitete Potenzreihe, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird, beschreiben:

$$\frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = [\eta] + K_{\text{SB}} [\eta] \eta_{\text{spez}}$$

K_{SB} : Schulz-Blaschke-Konstante, mit $K_{\text{SB}} = 0,267$

Es ergibt sich:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{red}}}{((1,029) + \eta_{\text{red}})}$$

Die Mark-Houwink-Beziehung¹⁰¹ beschreibt den quantitativen Zusammenhang zwischen dem Staudinger-Index und den Molmassen des gelösten Polymers:

$$[\eta] = K_{\eta} \cdot M^a$$

a : Faktor, der Aussagen über die Form des Polymers in der Lösung liefert,

K_{η} : Konstante, von der Molekulargewichtsverteilung abhängig.

Für Polyethylen beträgt $K = 4,06 \cdot 10^{-2} \text{ mL/g}$ und $a = 0,725$.

8.5 Entsorgung

Die Entsorgung und das Arbeiten mit den benutzten gefährlichen Stoffen erfolgte nach den gesetzlichen Bestimmungen des Chemikaliengesetzes (ChemG)¹⁰² und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)¹⁰³. Ethanol, Toluol und die toluolischen Katalysatorlösungen wurden in den Behälter für halogenfreie Lösungsmittel entsorgt. Zu den Methaluminoxanlösungen wurde unter Argonatmosphäre vorsichtig 2-Propanol zugegeben. Anschließend wurde mit Wasser hydrolysiert und mit wässriger verdünnter Salzsäure angesäuert.

8.6 Sicherheitsdaten

Tabelle 17: Sicherheitsdaten der benutzten Chemikalien

Chemikalien	Gefahrensymbol	R-Satz	S-Satz
Aluminiumoxid	Xi	37	
Bornitrid	-----	-----	-----
Cadmiumselenid	T, N	21-23/25-33- 50/53	20/21-28-45- 60-61
Calciumcarbonat	-----	-----	-----
Cobaltferrit	Xn	22-43	24-37
Ethanol	F	11	7-16
Ethylen	F+	12	9-16-23
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Magnesiumoxid	Xn	20-36/37/38	9-26-36/37
Methylaluminumoxan (MAO)	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Polyester	-----	-----	-----
2-Propanol	F	11	7-16
Salzsäure, 37%ig	C	34-37	26-36/37/39-45
Siliciumcarbid	Xn	36/37/38-40	26-36/37
Siliciumdioxid	-----	-----	-----
1, 1, 2, 2-Tetrachlor- 1,2-dideuteroethan (TCE-d ₂)	T+, N	26/27-51/53	38-45-61
Titancarbid	F	11	7-33-43-60
1,2,4-Trichlorbenzol (TCB)	Xn, N	22-36/38-50/53	61
Toluol	F, Xn	11-38-48/20- 63-65-67	36/37-46-62
Triisobutylaluminium (TIBA)	F, C	11-14-17-34- 48/20-14	16-26- 36/37/39-43-45

Erklärung:

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden. Ich bin mit der Veröffentlichung der Arbeit einverstanden.

Hamburg, März 2008

9. Veröffentlichungen

W. Kaminsky, C. Piel, K. Scharlach; *Polymerization of Ethylene and Longer Chained Olefins by Metallocene Catalysis*; Macromol. Symp. (2005) 226(1), 25-34.

K. Scharlach, W. Kaminsky; PE/CaCO₃-nanocomposites synthesized by in-situ polymerization, Journal of Zhejiang University, Science, A (2007), 8(7), 987-990.

K. Scharlach, W. Kaminsky, New Polyolefin-Nanocomposites by in-situ Polymerization with Metallocene Catalysts; Macromol. Symp. (2008), 261, 10-17.

W. Kaminsky, A. Funck, K. Scharlach, IN-SITU GENERATION OF POLYOLEFIN NANOCOMPOSITES, Recent Advances in Polymer Nanocomposites, in Vorbereitung

10. Literaturverzeichnis

- [1] www.kunststoffland-nrw.de/modules/kln_infomaterial/files/1972206dc70263b.pdf
- [2] G. Luft, *Ch. i. u. Z.*, **2000**, 3, 190,
- [3] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67(19/20), 541
- [4] A. P. Chagas, *Quimica Nova*, **2007**, 30(1), 240,
- [5] L. Cambi, *Giornale di Chimica Industriale ed Applicata*, **1921**, 3 199,
- [6] G. Patart, *Chimie et Industrie*, **1925**, 13 179,
- [7] D. H. Bolton, *Chemie-Ing.-Techn.* **1969**, 41(3), 129,
- [8] W. Fawcett, R. U. Gibson et al (ICI), *GB Patent No. 4, 715, 90*; CA, **1938**, 32, 1362.
- [9] D. Oeder, *Chi. I. u. Z.*, **1981**, 15, 98.
- [10] L. Böhm, *Chemie-Ing.-Techn.* **1984**, 56(9), 674,
- [11] P. C. Thüne, R. Linke, W. J. H. van Gennip, A. M. de Jong, J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 3073,
- [12] W. F. Engel, (Shell Oil Co.), *US-Patent 3017402*, **1962**,
- [13] G. Natta, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 393.
- [14] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, G. Mantica, G. Mazzanati, *Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1708.
- [15] M. Aulbach, F. Küber, F., *Ch. i. u. Z.*, **1994**, 28,197.
- [16] V. Pasquet, R. Spitz, *Makromolekulare Chemie*, **1991**, 192(7), 1509
- [17] H. Sinn et al. In W. Kaminsky, H. Sinn (Ed.), *Transition Metals and organometallics as Catalysts in olefin Polymerization*, Springer Verlag, **1988**, 257.
- [18] A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 689.
- [19] J.-N. Pedeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1095,
- [20] T. Seraidaris, W. Kaminsky, J. V. Seppälä, B. Löfgren, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1319,
- [21] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3, 255,
- [22] I. Tritto, S. X. Li, L. Boggioni, M. C. Sacchi, P. Locatelli, A. O'Neill, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1997**, 198(5), 1347,
- [23] I. Silanes, J. M. Ugalde, *Organometallics* **2005**, 24, 3233,

-
- [24] M. L. Ferreira, *Macromolecular Theory and Simulations*, **2002**, 11(3), 250,
- [25] A. Tynys, T. Saarinen, K. Hakala, T. Helaja, T. Vanne, P. Lehmus, B. Löfgren, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1043,
- [26] C. Janiak, F. Blank, *Macromolecular Symposia* **2006**, 236, 14,
- [27] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron*, **1988**, 7(22/23), 2375,
- [28] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355,
- [29] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 508,
- [30] M. Hoff, W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205(9), 1167,
- [31] J. Kiesewetter, W. Kaminsky, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9(8), 1750,
- [32] M. Donner, M. Fernandes, W. Kaminsky, *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 193,
- [33] H. Krug, T. Fleischer, *umwelt medizin gesellschaft* 20, 1/**2007**, 44-50
- [34] P. Walter, E. Welcomme, P. Hallegot, N. J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veyssiere, R. Breniaux, J.-L. Leveque, G. Tsoucaris, *Nanoletters*, **2006**, 6(10), 2215-2219
- [35] M Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D. C. Meyer, *Nature* **2006**, 444, 286
- [36] Bundesministerium für Bildung und Forschung, Nano-Initiative-Aktionsplan 2010
- [37] G. E. William, B. A. Aldo, Ballerini, J. Zhang, *Maderas: Ciencia y Tecnologia*, **2005**, 7(3), 159,
- [38] H. Krug, T. Fleischer, *umwelt medizin gesellschaft* 20, **1/2007**, 44-50
- [39] Friends of the Earth, *Nanomaterials, sunscreens and cosmetics: small ingredients big risks*, Report, May **2006**
- [40] D. B. Wahrheit, *Materials Today*, **2004**, 7(2), 32
- [41] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Macromolecules* **2006**, 39, 5194,
- [42] W. Gianelli; G. Ferrara; G. Camino; G. Pellegatti; J. Rosenthal; R. C. Trombini, *Polymer* **2005**, 46(18), 7037-7046.
- [43] J. H. Kim, C. M. Koo, Y. S. Choi, K. H. Wang, I. J. Chung, *Polymer*, **2004**, 45(22), 7719,
- [44] D. Garcia-Lopez, I. Gobernado-Mitre, J. C. Merino, J. M. Pastor, *Polymer Bulletin*, **2007**, 59(5), 667
- [45] G. Liang; J. Xu; S. Bao; W. Xu, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91(6), 3974

-
- [46] R. Sengupta; S. Chakraborty; S. Bandyopadhyay; S. Dasgupta; R. Mukhopadhyay; K. Auddy; A. S. Deuri, *Polymer Engineering and Science* **2007**, 47(11), 1956,
- [47] M. Yamagata, M. Abe, H. Handa, H. Kawaguchi *Macromolecular Symposia* **2006**, 245/246, 363,
- [48] Y. H. Jin, H.-J. Park, S.-S. Im, S.-Y. Kwak, S. Kwak *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 135,
- [49] F.-A. He, L.-M. Zhang, F. Yang, L.-S. Chen, Q. Wu, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **2007**, 44(1), 11,
- [50] A. Funck, W. Kaminsky, *Composites Science and Technology*, **2007**, 67(5), 906,
- [51] R. Xalter, T. S. Halbach, R. Muelhaupt, *Macromolecular Symposia*, 2006, 236,
- [52] F.-A. He, L.-M. Zhang, *Composites Science and Technology*, **2007**, 67(15-16), 3226,
- [53] W. Kaminsky, A. Funck, K. Wiemann, *Macromolecular Symposia*, **2006**, 239(Advanced Polymers, Composites and Technologies), 1,
- [54] D. Malaba, Y. Xu, W. J. Brittain, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **2002**, 43(2), 1228,
- [55] K. Scharlach, W. Kaminsky, *Macromolecular Symposia*, **2008**, in Vorbereitung
- [56] K. Yang, Y. Huang, J.-Y. Dong, *Polymer*, **2007**, 48(21), 6254
- [57] W. Kaminsky, K. Wiemann, *Composite Interfaces*, **2006**, 13(4-6), 365,
- [58] A. Funck, Diplomarbeit, 2005, Universität Hamburg,
- [59] J. Rong, Z. Zhenhua; X. Hong, W. Zhang, R. Yang, Yixi Gongye, **2005**, 17(1), 26,
- [60] C. H. Hong, Y. B. Lee, J. W. Bae, J. Y. Jho, B. U. Nam, T. W. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.* **2005**, 11(2), 293,
- [61] A. Vassiliou, D. Bikiaris, E. Pavlidou, *Macromol. React. Eng.* **2007**, 1, 488,
- [62] M. Sirousazar, M. Yari, B. F. Achachlouei, J. Aرسالani, Y. Mansoori, *e-Polymers* **2007**, 027, 1,
- [63] S. J. Nejad, S. J. Ahmadi, H. Abolghasemi, A. Mohaddespour, *J. Applied Sci.* **2007**, 7(17), 2480,
- [64] N. Guo, S. A. DiBenedetto, D.-K. Kwon, L. Wang, M. T. Russel, M. T. Lanagan, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 766
- [65] J.-M. Hwu, G.-J. Jiang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 95, 1228,
- [66] J.-T. Xu, Y.-Q. Zhao, Q. Wang, Z.-Q. Fan, *Polymer*, **2005**, 46, 11978,

-
- [67] L. Wei, T. Tang, B. Huang, *Journal of Polymer Science: Part A*, **2004**, 42, 941,
- [68] J.-T. Xu, Y.-Q. Zhao, Q. Wang, Z.-Q. Fan, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 620,
- [69] J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, 20, 423,
- [70] Q. Wang, Z. Zhou, L. Song, H. Xu, L. Wang, *Journal of Polymer Science: Part A*, **2004**, 42, 38,
- [71] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Soc.* **2001**, 123, 1389,
- [72] C.-W. Chen, M. Higashi, T. Naito, T. Serizawa, M. Akashi, *Chemistry Letters*, **2001**, 9, 870,
- [73] Y. Zheng, Y. Zheng, R. Wang, K. Wie, *Vacuum* **2008**, 82, 336,
- [74] M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, R. Partch, S. G. Gangolli, B. Pascucci, *Journal of Materials Science*, **1997**, 32, 2411,
- [75] T. Koch, H. Schürmann, *Kunststoffe*, **2006**, 1, 55,
- [76] J. Chen, Q. Sun, Y. Zou, G. Xue, *Polymer*, **2002**, 25, 6887,
- [77] A. K. Giri, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81(3), 1348,
- [78] N. Burke, H. Stöver, F. Dawson, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4752,
- [79] C. Lu, Q. Wang, *Journal of Materials Processing Technology*, **2004**, 145(3), 336,
- [80] S. R. Ahmed, P. Kofinas, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **2000**, 83, 379,
- [81] L. Wang, L. X. Feng, S. L. Yang, *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 71(12), 2087,
- [82] L. Wang, L-X. Feng, T. Xie, *Polym. Int.* **2000**, 49, 184,
- [83] K. Gorna, *Kunststoffe*, **2007**, 6, 100,
- [84] X. Xia, S. Cai, C. Xie, *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, 95(1), 122,
- [85] M. Celik, M. Oenal, *Journal of Polymer Research*, **2007**, 14(4), 313,
- [86] M. E. Rogers, K. A. Mauritz, G. S. Rajan, J. L. Weston, D. E. Nikles, *PMSE Preprints*, **2006**, 94, 499,
- [87] J. Wang, Z. Liu, C. Guo, Y. Chen, D. Wang, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1422,
- [88] J. Ma, Z. Qi, Y. Hu, *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 82, 3611,
- [89] Q.-F. Yi, X.-J. Wen, J.-Y. Dong, C. C. Han, *Macromol. React. Eng.* **2007**, 1, 307
- [90] E. Bittmann, *Kunststoffe*, **2004**, 10, 283,
- [91] W. Kaminsky, K. Wiemann, *Mirai Zairyo*, **2003**, 3(11), 6,

-
- [92] C. Desharun, B. Jongsomjit, P. Praserttham, *Catalysis Communications*, 2007, Volume Date **2008**, 9(4), 522,
- [93] T. Seraidaris, W. Kaminsky, J. Seppaelae, B. Lofgren, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206(13), 1319,
- [94] Y. Zheng, Y. Zheng, R. Wang, K. Wie, *Vacuum* **2008**, 82, 336,
- [95] M. Avella, E. Martuscelli, M., Raimo, R. Partch, S. G. Gangolli, B. Pascucci, *Journal of Materials Science*, **1997**, 32(9), 2411,
- [96] A. R. West, *J. mat. Sci.*, **1981**, 16, 2025,
- [97] Y. Zhu, J. Xu, Z. Fan, L. Feng, *Gaofenzi Xuebao*, 2000, 4, 443,
- [98] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3343,
- [99] O. Albrecht, Diplomarbeit 2006, Universität Hamburg,
- [100] G. V. Schulz, F. Blaschke, *J. für prakt.Chem.*, **1941**, 158, 13.
- [101] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, Wiley-VCH, **2001**.
- [102] BGBl. Teil 1, Nr. 40, 27.10.2002, 2090.
- [103] BGBl. Teil 1, Nr. 74, 29.12.2004.

Anhang

Cadmiumselenid/Polyethylen-Nanocomposites

Tabelle 18: Cadmiumselenid/ Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: 0,00000005 mol $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge Nanopartikel [g]	Einbau Nanopartikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelztemperatur [°C] 2. Heat	Kristallinität [°C]	Kristallisations-temperatur	Molmasse [g/mol]
KS281	0,0100	0,18	552195	138,28	56,10	116,36	139193
KS293	0,0100	1,08	89756	141,62	41,87	114,48	160928
KS282	0,0250	1,58	151707	142,07	48,35	114,73	180210
KS295	0,0250	4,10	57073	135,44	30,59	114,39	128919
KS284	0,0250	5,21	44390	134,21	27,15	115,14	111356
KS283	0,0375	9,62	34390	135,73	28,27	117,36	*

Tabelle 19: Cadmiumselenid/ Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: 0,00000002 mol $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge Nanopartikel [g]	Einbau Nanopartikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelztemperatur [°C]	Kristallinität [°C]	Kristallisations-temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS308	0,0100	0,31	782927	137,42	44,76	117,29	343424
KS321	0,0100	0,51	478049	138,14	44,14	116,79	352558
KS310	0,0150	1,49	242683	138,07	38,13	116,45	325053
KS312	0,0150	1,53	235366	138,03	36,34	116,81	317187
KS322	0,0150	1,67	215854	136,02	36,94	117,15	346619
KS311	0,0200	4,00	117073	138,87	32,29	115,33	176048
KS323	0,0190	8,26	51463	130,73	9,95	117,67	74269
KS324	0,0250	9,62	57317	133,05	10,14	117,70	65472

Siliciumcarbid- und Titancarbid/Polyethylen-Nanocomposites

Tabelle 20: Siliciumcarbid/Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: $5 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Nanopartikel: Siliciumcarbid, ohne Vorbehandlung, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minute n

Versuch	eingesetzte Menge Siliciumcarbid [g]	Einbau Nanopartikel [wt%]	Aktivität [kg/molM ⁿ *h*cMon]	Schmelztemperatur [°C]	Kristallinität [°C]	Kristallisations-temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS303	0,0092	0,38	232273	138,59	47,12	118,08	121105
KS305	0,0092	0,42	212761	137,82	47,39	118,83	127923
KS336	0,0234	1,01	224059	141,14	51,20	116,14	201900
KS337	0,0300	1,46	197073	141,60	49,97	115,87	196233
KS338	0,0414	1,75	226205	140,49	50,80	117,12	167770
KS339	0,0494	2,48	189327	142,70	47,24	116,24	203929

Tabelle 21: Titancarbid/Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: $5 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Nanopartikel: Titancarbid, ohne Vorbehandlung, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minute n

Versuch	eingesetzte Menge Siliciumcarbid [g]	Einbau Nanopartikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelz- temperatur [°C]	Kristallinität [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS304	0,0094	0,59	154205	141,71	42,95	116,2	177834
KS333	0,0249	1,25	192693	138,95	44,36	117,09	213392
KS334	0,0402	1,59	242907	142,44	51,24	114,31	195600
KS335	0,0526	3,09	160722	139,41	47,45	115,88	137987
KS343	0,0160	0,75	205268	137,77	48,92	116,61	222502
KS345	0,0160	0,50	313171	143,16	52,48	114,38	194783

Tabelle 22: Siliciumcarbid/Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: $5 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Nanopartikel: Siliciumcarbid, gemahlen, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge Siliciumcarbid [g]	Einbau Nanopartikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelz- temperatur [°C]	Kristallinität [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS373	0,0089	0,24	354254	141,80	54,12	112,02	208759
KS374	0,0186	0,77	233307	143,23	56,63	111,04	219056
KS375	0,0161	0,55	285259	142,40	59,18	111,90	230782

Tabelle 23: Titancarbid/Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: $5 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Nanopartikel: Titancarbid, gemahlen, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge Siliciumcarbid	Einbau Nanopartikel	Aktivität	Schmelz- temperatur	Kristallinität	Kristallisations- temperatur	Molmasse
	[g]	[wt%]	[kg/molM*h*cMon]	[°C]	[°C]	[°C]	[g/mol]
KS366	0,0041	0,19	212283	138,14	55,88	113,72	174239
KS364	0,0139	0,75	180107	139,51	54,57	112,66	230627
KS365	0,0230	1,28	172390	139,10	54,04	112,67	209965
KS372	0,0325	1,27	245610	140,65	57,04	112,77	262241
KS369	0,0448	1,25	343922	141,33	56,08	112,45	312159
KS368	0,0539	2,41	213278	142,24	59,01	112,79	226065
KS371	0,0727	2,10	331444	143,65	54,15	111,39	220510
KS370	0,0800	3,49	215610	141,38	56,02	112,56	197704

Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites

Tabelle 24: Cobaltferrit/Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Cobaltferrit [g]	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM ^h *cMon]	Schmelztemperatur [° C]	Kristallinität [%]	Kristallisations-temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS517	0,1000	1,21	5295	160,04	42,18	123,02	254092
KS512	0,2000	3,42	3741	159,22	47,93	121,56	236466
KS513	0,3000	7,35	2489	159,53	51,38	121,86	173883
KS511	0,4000	7,70	3212	160,13	51,91	114,88	278068
KS509	0,5000	15,29	1847	160,22	52,34	121,22	298854
KS510	0,6000	32,69	817	161,01	54,65	120,34	366494

Polypropylenanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen und verschiedenen Füllstoffmengen

Tabelle 25: Siliciumdioxid/Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Siliciumdioxid [g]	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM ³ h ⁻¹ cMon]	Schmelz- temperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangs- temperatur [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS529	0,1000	0,55	11556	157,33	41,96	-67,01	112,34	173012
KS531	0,2000	0,96	13588	157,00	45,46	-73,69	113,90	161969
KS499	0,3000	1,69	11607	158,52	42,88	-74,01	112,27	179284
KS500	0,4000	1,72	15666	156,35	42,73	**	111,91	124159
KS450	0,5000	2,57	12757	155,85	38,60	-65,02	117,39	160527
KS498	0,6000	3,43	11667	156,49	38,49	**	112,26	163778

Tabelle 26: Magnesiumoxid/Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Magnesiumoxid [g]	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelz- temperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glas- übergangs- temperatur [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS492	0,1000	0,55	12600	156,17	46,25	-74,35	112,54	141105
KS519	0,2000	1,00	13049	159,13	47,60	-61,36	113,57	165204
KS494	0,3000	1,47	13813	157,18	43,92	-69,35	113,23	175076
KS521	0,4000	1,96	13229	156,99	46,14	-69,68	112,90	146319
KS523	0,5000	2,37	13759	157,74	47,27	-65,36	116,37	178215
KS526	0,6000	9,22	3952	158,55	40,95	-72,02	116,92	242358

Tabelle 27: Calciumcarbonat/Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Calciumcarbonat [g]	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM ³ *h*cMon]	Schmelztemperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangstemperatur [°C]	Kristallisationstemperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS502	0,1000	0,36	18726	156,13	41,42		112,72	157503
KS555	0,2000	0,47	28825	157,44	43,71	-71,02	111,07	152815
KS540	0,3000	0,68	30121	156,23	41,37	-73,01	111,88	137045
KS541	0,4000	1,48	17674	156,51	39,63	-74,34	112,10	114484
KS451	0,5000	3,31	9907	156,21	39,70	-71,69	114,03	155532
KS543	0,6000	2,67	14709	158,44	45,75	-67,36	113,75	160901

Tabelle 28: Bornitrid/Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Bornitrid [g]	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelztemperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangstemperatur [°C]	Kristallisations-temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS486	0,1000	0,43	13960	157,58	38,90		115,69	163334
KS559	0,2000	0,32	40378	156,00	46,69	-73,02	114,93	120550
KS561	0,3000	0,56	33665	155,64	44,49	-66,69	117,17	115163
KS544	0,4000	1,38	18541	159,16	41,03	-63,35	115,20	148682
KS558	0,5000	1,89	16972	158,23	42,72	-71,68	119,47	252826
KS556	0,6000	1,67	23159	157,73	45,36	-71,35	115,75	171014

Tabelle 29: Aluminiumoxid/Polypropylen-Nanocomposites, Nanopartikel: Disperal Alumina 20, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60 °C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Aluminiumoxid [g]	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelz- temperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangs- temperatur [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS545	0,1000	0,42	17214	158,87	38,57	-75,65	114,22	178464
KS563	0,2000	0,32	40650	154,48	45,76	-74,35	115,55	99856
KS547	0,3000	0,94	20697	157,18	40,84	-73,68	114,46	191707
KS548	0,4000	1,85	14225	160,17	42,60	-71,68	114,94	258989
KS566	0,5000	1,26	26187	156,91	39,69	-79,00	115,22	194804
KS479	0,6000	3,06	12790	155,90	51,79	-70,69	116,52	231935

Tabelle 30: Aluminiumoxid/Polypropylen-Nanocomposites, Nanopartikel: Aluminiumoxid von Alfa Aesar, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60 °C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Aluminiumoxid [g]	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelztemperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangstemperatur [°C]	Kristallisationstemperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS468	0,1000	1,31	5685	156,89	53,13	-78,35	112,98	169255
KS467	0,2000	2,74	4876	157,50	51,10	-72,03	113,10	201031
KS463	0,3000	3,12	6272	158,64	45,48	-68,68	116,18	200861
KS461	0,4000	2,13	12280	156,44	45,52	-77,69	112,38	180002
KS484	0,5000	1,31	25140	157,90	42,07	-75,68	113,84	197829
KS470	0,6000	7,54	4968	157,08	48,16	-70,03	114,51	241753

Tabelle 31: Aluminiumoxid/Polypropylen-Nanocomposites, Nanopartikel: Alumina Disperal 40, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Aluminiumoxid [g]	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molIM*h*cMon]	Schmelz- temperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangs- temperatur [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS478	0,1000	0,67	9913	155,94	49,42	-74,68	115,14	161576
KS551	0,2000	1,40	9426	158,57	42,07	-68,35	115,35	190841
KS476	0,3000	1,53	12794	158,13	44,65	-80,33	116,91	149268
KS552	0,4000	0,92	28510	156,68	43,23	-60,36	114,36	152434
KS562	0,5000	0,99	33611	156,04	49,07	-71,36	117,25	152434
KS475	0,6000	3,75	10177	156,71	48,43	-72,34	116,60	181256

Polypropylenanocomposites mit verschiedenen Füllstoffen und verschiedenen Katalysatoren

Tabelle 32: Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $5 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Nanopartikel: 500 mg, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, R reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	Nanopartikel	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM*h*cMon]	Schmelztemperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangstemperatur [°C]	Kristallisations-temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS387	Disperal Alumina 20 nm	25,98	238	89,47	3,25	-8,04	59,93	21182
KS390	Al ₂ O ₃ alfa 37,5 nm	30,61	201	94,48	6,39	-7,68	66,93	22730
KS397	Disperal 40 nm	29,13	208	90,07	5,08	-8,42	62,60	16225
KS396	MgO 70 nm	28,38	212	88,45	1,18	-9,41	60,09	23461
KS395	BN 70 nm	19,51	338	87,77	3,86	-11,07	61,42	25454
KS407	Socal 31 CaCO ₃ 70 nm	22,85	280	91,10	3,37	-9,06	63,45	18999
KS408	Monosphers M250 SiO ₂	21,05	309	91,48	4,17	-7,37	62,59	15625

Tabelle 33: Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $5 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Et{(IndH4)₂Zr}Cl₂], Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Nanopartikel: 500 mg, Propendruck: 1,0 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, R reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	Nanopartikel	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM ³ h ³ cMon]	Schmelz- temperatur [°C]	Glasübergangs- temperatur [°C]	Kristallinität [%]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS403	Disperal Alumina 20 nm	4,83	1651	56,54	-35,73	6,39E-02	**	1738
KS388	Al ₂ O ₃ alfa 37,5 nm	5,69	1363		-34,67	**	45,60	1336
KS392	Disperal 40 nm	2,32	3588		-37,70	**	37,89	1049
KS393	MgO 70 nm	2,85	2824		-48,68	**	38,06	681
KS394	BN 70 nm	0,85	9570		-36,72	**	47,74	1127
KS404	Socal 31CaCO ₃ 70 nm	2,40	3390	55,95	-39,41	4,47E-02	41,41	1066
KS411	Monosphers M250 SiO ₂	1,43	5689	79,95	-43,07	0,10	**	962

Tabelle 34: Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Nanopartikel: 500 mg, Propendruck: 2,5 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, R reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	Nanopartikel	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM [*] h [*] cMon]	Schmelz- temperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangs- temperatur [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS399	Disperal Alumina 20 nm	1,40	4421	83,04	6,92	-27,08	50,78	2907
KS391	Al ₂ O ₃ alfa 37,5 nm	5,98	997	89,76	3,21	-24,69	46,93	3761
KS400	Disperal 40 nm	0,93	6784	76,25	4,54	-25,79	39,97	3137
KS401	MgO 70 nm	1,02	6040	78,50	6,61	-28,38	45,92	3729
KS402	BN 70 nm	0,57	11363	76,09	2,17	-24,41	28,13	3217
KS405	Socal 31CaCO ₃ 70 nm	1,21	5273	80,44	5,08	-27,39	44,11	1194
KS410	Monosphers M250 SiO ₂	0,69	8992	72,22	3,46	-24,03	31,08	1229

Tabelle 35: Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂ZrCl₂], Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Nanopartikel: 500 mg, Propendruck: 2,5 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	Nanopartikel	Einbau Partikel [wt%]	Aktivität [kg/molM ⁿ *h*cMon]	Schmelztemperatur [°C]	Kristallinität [%]	Glasübergangs- temperatur [°C]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS566	Disperal Alumina 20 nm	1,26	26187	156,91	39,69	-79,00	115,22	194804
KS484	Al ₂ O ₃ alfa 37,5 nm	1,31	25140	157,90	43,07	-75,68	113,84	197829
KS562	Disperal 40 nm	0,99	33611	156,04	49,07	-71,36	117,25	152434
KS523	MgO 70 nm	2,37	13759	157,74	47,27	-65,36	116,37	
KS558	BN 70 nm	1,89	16972	158,23	42,72	-81,35	119,47	252826
KS451	Socal 31CaCO ₃ 70 nm	3,31	9907	156,21	39,70	-58,71	114,03	155532
KS450	Monosphers M250 SiO ₂	2,57	12757	155,85	38,60	-65,02	117,39	160527

Polyester-Composites

Tabelle 36: Polyester/ Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: 0,00000005 mol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge Nanopartikel	Einbau	Aktivität	Schmelztemperatur Polyolefin	Schmelztemperatur Polyester	Kristallinität	Kristallisations-temperatur	Molmasse
	[g]	[wt%]	[kg/molM*h*cMon]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[g/mol]
KS227	0,1072	4,50	221737	137,20	260,83	34,40	113,75	92418
KS230	0,1451	5,41	247307	138,15	260,67	33,98	116,33	82856
KS231	0,2167	8,09	240322	138,43	261,59	35,22	113,43	86295
KS232	0,1887	7,29	234273	136,72	260,87	35,27	114,78	94341
KS233	0,3542	21,21	128371	135,15	260,49	33,25	114,68	80354
KS234	0,2999	15,87	155132	136,80	260,88	37,43	114,73	94464
KS235	0,2604	11,27	199961	137,79	261,63	34,56	113,72	82374

Tabelle 37: Polyester/ Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: 0,000002 mol $\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge	Nanopartikel Einbau	Aktivität	Schmelztemperatur Polyolefin	Schmelztemperatur Polyester	Kristallinität [%]	Kristallisations-temperatur	Molmasse
	[g]	[wt%]	[kg/molIM* ^h *cMon]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[g/mol]
KS253	0,0965	2,81	40652	137,16	261,08	53,78	111,27	*
KS254	0,1631	6,71	27645	137,1	258,72	54,27	111,19	*
KS255	0,2237	14,16	16540	135,2	260,76	43,01	110,17	*
KS256	0,2742	14,59	19583	134,15	259,57	48,31	111,08	*
KS257	0,2670	12,65	22476	134,35	258,47	49,39	111,92	53687

Tabelle 38: Polyester/ Polyethylen-Nanocomposites, Katalysator: 0,00000002 mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Ethendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge	Nanopartikel	Einbau	Aktivität	Schmelztemperatur Polyolefin	Schmelztemperatur Polyester	Kristallinität	Kristallisations-temperatur	Molmasse
	[g]	[wt%]	[kg/molM ^{*h} *cMon]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[g/mol]	
KS263	0,0542	2,87	1343268	138,40	260,94	42,66	114,12	298182	
KS265	0,1006	4,07	577902	137,60	259,79	44,25	113,65	311622	
KS430	0,0645	2,19	701341	137,34	261,61	42,58	113,41	611656	
KS431	0,1286	8,57	334488	137,46	261,34	39,54	113,35	755589	
KS432	0,2167	13,80	330073	137,36	261,29	37,08	113,23	229032	

Tabelle 39: Polyester/ Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: 0,0000005 mol *rac*-[Et(IndH4)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge	Einbau	Aktivität	Schmelztemperatur Polyolefin	Schmelztemperatur Polyester	Kristallinität	Kristallisations-temperatur	Molmasse
	[g]	[wt%]	[kg/molM ^h *cMon]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[g/mol]
KS416	0,1559	14,30	3278	106,53	259,13	11,68	85,17	15852
KS417	0,1981	7,23	8919	103,55	259,21	13,31	82,35	5404
KS419	0,0490	0,97	17477	97,21	259,03	8,91	74,50	6018
KS420	0,0860	1,70	17453	99,17	258,71	9,84	73,33	5298
KS421	0,1621	4,07	13396	101,14	260,24	11,20	74,17	6843
KS422	0,1944	4,28	15248	100,54	259,36	11,71	74,68	5249
KS423	0,1246	4,31	9703	99,94	260,97	10,66	77,96	4766
KS424	0,2586	5,51	15549	97,18	258,30	11,56	72,14	7741
KS425	0,1099	5,39	6772	102,58	259,52	9,89	80,85	8251

Tabelle 40: Polyester/ Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: 0,0000001 mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂]ZrCl₂, Cokatalysator: 160 mg Methylaluminoxan, Propendruck: 3,5 bar, Lösungsmittel: 200 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuch	eingesetzte Menge Nanopartikel	Einbau [wt%]	Aktivität [kg/molM ³ *h*cMon]	Schmelz- temperatur Polyolefin [°C]	Schmelz- temperatur Polyester [°C]	Kristallinität [%]	Kristallisations- temperatur [°C]	Molmasse [g/mol]
KS446	0,0669	1,29	89528	158,58	258,47	38,23	118,98	485993
KS522	0,0994	2,12	80361	160,36	259,39	41,95	118,73	813808
KS462	0,1034	2,83	62221	156,83	262,71	53,71	114,03	624610
KS454	0,1585	3,89	68623	159,51	259,07	44,59	114,18	547495
KS524	0,1556	4,03	64989	159,33	256,50	38,97	123,57	779053
KS528	0,1983	7,16	45118	159,02	254,27	42,68	116,98	727429
KS530	0,2522	8,08	50312	159,54	261,16	44,86	121,63	689612

Siliciumcarbidgehisker/Polypropylen-Composites

Tabelle 41: Polypropylen-Nanocomposites, Katalysator: $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind)₂ZrCl₂], Cokatalysator: 400 mg Methylaluminoxan, Partikel: Siliciumcarbidgehiskers, Propendruck: 2,5 bar, Lösungsmittel: 400 mL Toluol, Reaktionstemperatur: 60°C, Reaktionszeit: 4 Stunden

Versuch	eingesetzte Menge Siliciumcarbidgehisker	Einbau Partikel	Aktivität	Schmelztemperatur	Kristallinität	Glasübergangstemperatur	Kristallisationstemperatur	Molmasse
	[g]	[%]	[kg/molIM [*] h [*] cMon]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[g/mol]
KS458	0,1000	2,92	2375	157,16	46,75	-67,35	114,14	209216
KS457	0,2000	4,07	3217	157,68	60,49	-65,36	113,25	202865
KS456	0,3000	5,78	3423	156,25	41,58	-67,37	115,88	183940
KS453	0,4000	8,52	2836	157,71	40,35	-66,36	116,14	191797
KS452	0,5000	10,41	2867	157,25	45,57	-66,03	116,85	214335
KS459	0,6000	12,99	2691	156,69	53,47	-66,70	114,54	245037

* Molmassen konnten nicht bestimmt werden, da sich die Nanocomposites nicht in Decalin lösen,

** Werte konnten nicht bestimmt werden.