

Homopolymerisation von Propen und EP(D)M-Herstellung mit geträgerten Metallocenen im gerührten Bettreaktor

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
David Arrowsmith
aus Lüdenscheid

Hamburg 2000

Gutachter:

Prof. Dr. W. Kaminsky

Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Tag der letzten mündlichen Prüfung:

29. März 2001

Martine und Sam

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 1997 bis Mai 2000 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Prof. Dr. W. Kaminsky durchgeführt.

Herrn Prof. W. Kaminsky danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, sein fortlaufendes Interesse am Fortgang der Arbeit und die mir großzügig gewährte Freiheit bei der Ausführung.

Der Bayer AG, besonders Dr. R. Engehausen und Dr. W. Nentwig, danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel, die zahlreichen Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft bei auftretenden Problemen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Horbaschk für seinen unschätzbaren Beitrag beim Aufbau des gerührten Bettreaktors.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für das angenehme Arbeitsklima und die verbindende Freundschaft danken. Diesbezüglich möchte ich meine Laborkollegen André, Andreas, Fabian und Olivera für die gute Zusammenarbeit auf engstem Raum hervorheben. Für anregende Diskussionen bin ich besonders André, Andreas, Christian, Constantin, Fabian, Michael und Ulrich dankbar.

Für ihren unermüdlichen Einsatz möchte ich folgenden Personen danken:

- André, Isabel, Marc und Mattis bei den NMR-Messungen
- Olli P. und Phu bei den DSC-Messungen
- Stefan bei den Viskosimetriemessungen
- Joachim bei den REM-Aufnahmen
- Ralf und Ulrich bei der Instandhaltung der Glovebox
- Andreas M. bei der Durchführung seiner Schwerpunktarbeit
- Frau Zeise und der gesamten Werkstatt bei der Ausführung feinmechanischer Arbeiten
- Peter bei diversen Glasarbeiten
- Klaus beim reibungslosen Ablauf des Bestellwesens

Inhaltsverzeichnis

1	ABKÜRZUNGEN	6
2	SUMMARY	8
3	ZUSAMMENFASSUNG	12
4	EINLEITUNG	16
4.1	POLYMERE	16
4.1.1	<i>Polyolefine</i>	<i>16</i>
4.1.2	<i>EP(D)M</i>	<i>19</i>
4.2	KATALYSATOREN	19
4.2.1	<i>Heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren^[1]</i>	<i>20</i>
4.2.2	<i>Metallocen/MAO-Katalysatoren</i>	<i>21</i>
4.2.3	<i>Geträgerte Metallocene</i>	<i>26</i>
4.3	POLYMERISATIONSVERFAHREN	30
5	AUFGABENSTELLUNG	33
6	HOMOPOLYMERISATION VON PROPEN IM GERÜHRTEN BETTREAKTOR^{II}	36
6.1	GRUNDSÄTZLICHE ÜBERLEGUNGEN	36
6.2	POLYMERISATION VON PROPEN MIT $\text{RAC-}[\text{ME}_2\text{Si(2-ME-4-(1-NAPHTYL)IND)}_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO/SiO}_2$	38
6.2.1	<i>Experimentelle Parameter</i>	<i>38</i>
6.2.2	<i>Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten</i>	<i>39</i>
6.2.3	<i>Mikrostruktur der Polymere</i>	<i>45</i>
6.2.4	<i>Physikalische Eigenschaften</i>	<i>52</i>
6.2.5	<i>Kristallstrukturen der Polymere</i>	<i>54</i>
6.2.6	<i>Reaktionsgeschwindigkeit-Zeit-Verläufe</i>	<i>59</i>
6.2.7	<i>Polymermorphologie</i>	<i>64</i>
6.2.8	<i>Diskussion</i>	<i>68</i>
7	COPOLYMERISATION VON ETHEN UND PROPEN IM GERÜHRTEN BETTREAKTOR	70
7.1	GRUNDSÄTZLICHE ÜBERLEGUNGEN	70
7.2	COPOLYMERISATION VON ETHEN UND PROPEN MIT $[\text{ME}_2\text{C(3-ME-Cp)(Flu)}]\text{ZrCl}_2/\text{MAO/SiO}_2$	72
7.2.1	<i>Experimentelle Parameter</i>	<i>72</i>
7.2.2	<i>Aktivitäten im NaCl- und PE-Rührbett</i>	<i>73</i>
7.2.3	<i>Copolymerisationsdiagramme</i>	<i>76</i>
7.2.4	<i>Mikrostruktur der Copolymere</i>	<i>82</i>
7.2.5	<i>Physikalische Eigenschaften</i>	<i>94</i>

7.2.6	Diskussion	98
8	TERPOLYMERISATION VON ETHEN, PROPEN UND ENB IM GERÜHRTEN BETTREAKTOR	100
8.1	GRUNDSÄTZLICHE ÜBERLEGUNGEN	100
8.2	TERPOLYMERISATION VON ETHEN, PROPEN UND ENB MIT $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ UND $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	102
8.2.1	Aktivitäten.....	103
8.2.2	Mikrostruktur und physikalische Eigenschaften der Terpolymere	105
8.2.3	Diskussion	107
9	EXPERIMENTELLER TEIL.....	109
9.1	ALLGEMEINES.....	109
9.2	CHEMIKALIEN	109
9.2.1	Argon.....	109
9.2.2	Lösungs- und Suspensionsmittel.....	109
9.2.3	Rührmedien	110
9.2.4	Monomere.....	110
9.2.5	Metallocene	110
9.2.6	Träger.....	111
9.2.7	Gefahrstoffe.....	111
9.2.8	Entsorgung	112
9.3	POLYMERISATIONEN	114
9.3.1	Externe Trägerung	114
9.3.2	Gerührter Bettreaktor.....	114
9.3.3	Durchführung.....	116
9.4	POLYMERANALYTIK.....	119
9.4.1	^{13}C -NMR-Spektroskopie	119
9.4.2	DSC	119
9.4.3	Viskosimetrie	120
9.4.4	WAXS.....	122
9.4.5	REM.....	122
10	LITERATURVERZEICHNIS	123

1 Abkürzungen

Al/Zr	Verhältnis der Stoffmenge des gesamten Aluminiums im Reaktor zur Stoffmenge des Zirconiums
Cp	Cyclopentadienyl
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Ethen
E _A	Aktivierungsenergie
ENB	5-Ethyliden-2-norbornen
EPDM	Ethen/Propen/Dien Monomer
Flu	Fluorenyl
FQS	Fehlerquadratsumme
FQS'	korrigierte Fehlerquadratsumme
HDPE	High Density Polyethylene (Polyethen hoher Dichte)
Ind	Indenyl
k _H	Henrysche Konstante
K	Kristallinität
K _γ	prozentualer Anteil der γ-Modifikation
LDPE	Low Density Polyethylene (Polyethen niedriger Dichte)
M _η	viskosimetrisch bestimmte mittlere Molmasse
m%	Massenprozent
MAO	Methylaluminoxan
MAO/SiO ₂	auf Silicagel geträgertes MAO
Me	Methyl
M _{E/P}	Verhältnis der Molmasse von Ethen zur Molmasse von Propen
n _{Al/Zr}	Verhältnis der Stoffmenge des Aluminiums auf dem Träger zur Stoffmenge des Zirconiums
n _E	Stoffmenge Ethen
n _p	Stoffmenge Propen
n _E [*]	absorbierte Stoffmenge Ethen
n _p [*]	absorbierte Stoffmenge Propen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (magnetische Kernresonanz)

P	Propen
p_{gesamt}	Gesamtdruck
p_{Ethen}	Partialdruck Ethen
p_{Propen}	Partialdruck Propen
PC	Personal Computer
PE	Polyethen
Ph	Phenyl
PP	Polypropen
PVC	Polyvinylchlorid
R_A	Absorptionsfaktor
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
R_{p0}	Polymerisationsgeschwindigkeit bei $t_p = 0$
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SB	Styrol-Butadien
SPS	speicherprogrammierte Steuerung
T_c	kritische Temperatur
t_p	Polymerisationszeit
T_p	Polymerisationstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
$T_{m,DSC}$	mit DSC bestimmte Schmelztemperatur
$T_{m,WAXS}$	mit WAXS bestimmte Schmelztemperatur
t-Bu	tert.-Butyl
TIBA	Triisobutylaluminium
VE	Valenzelektronen
w_p	Massenanteil Propen
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering (Röntgenweitwinkelstreuung)
$X_{E(P,ENB)}$	Stoffmengenanteil Ethen (Propen, ENB) im Ansatz
$X_{E(P)}^*$	absorbierter Stoffmengenanteil Ethen (Propen)
$X_{E(P, ENB)}$	Stoffmengenanteil Ethen (Propen, ENB) im Copolymer
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

2 Summary

This thesis deals with gas phase polymerisation with supported metallocenes. To this effect, a stirred bed reactor was devised and built (*figure 9.3-1*). In order to maintain a constant pressure during polymerisation a programmable control unit for the reactor also had to be installed.

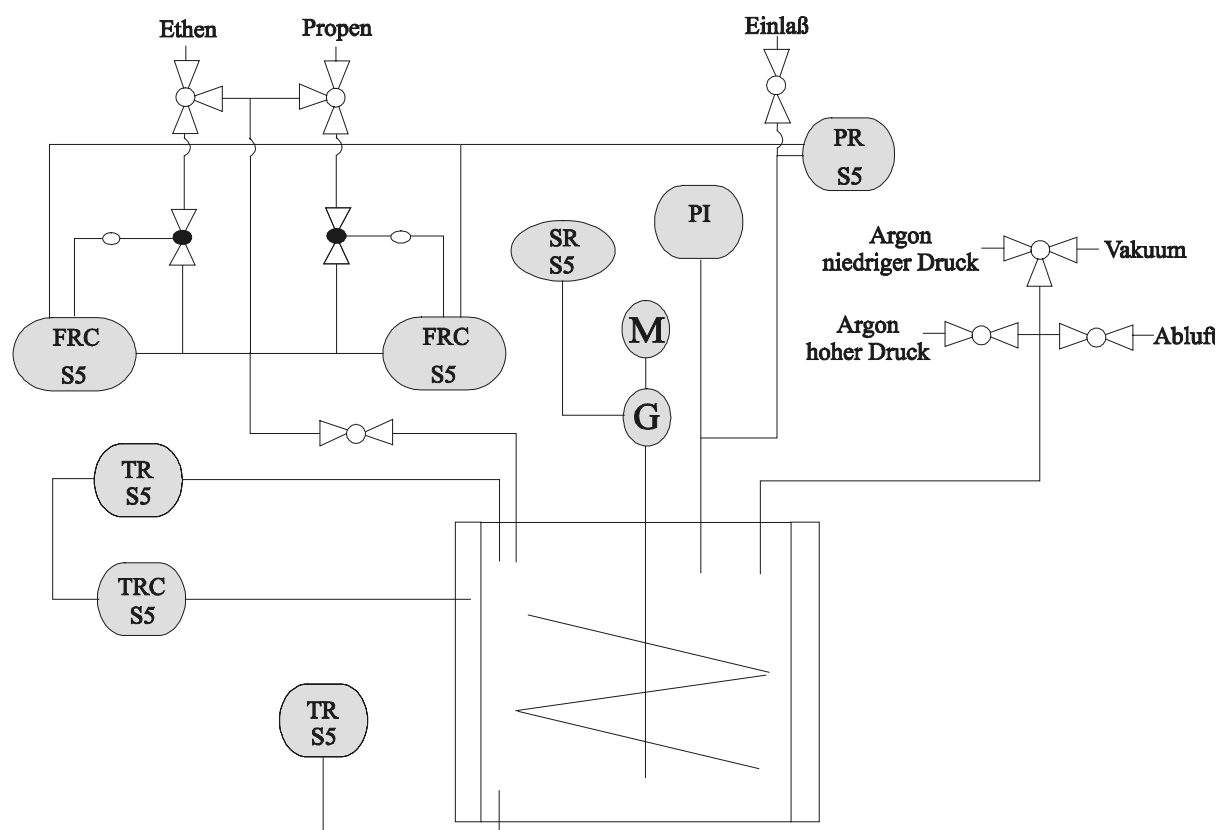


figure 9.3-1: Set-up of the stirred bed reactor used in this thesis; S5 = connection to the programmable control unit S5 from Siemens
Argon niedriger Druck = low pressure argon
Argon hoher Druck = high pressure argon **Abluft** = exhaust **Einlaß** = inlet

The first part of this thesis takes a look at the gas phase polymerisation of propene with *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂. Above polymerisation temperatures of 45 °C, the performance of the supported metallocene in a stirred bed reactor is superior to that of the analogous homogeneous system. The activity of the heterogeneous system is very high even at 75 °C and only drops slowly during the course of the polymerisation. This was accounted for by the suppression of the deactivation of the metallocene on the support. The

physical and chemical properties of the polypropenes are comparable to those of the polymers received in solution with *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO. The main differences are found in the microstructure and morphology of the polypropenes that were produced in the gas phase process. An increase in the number of regio- and stereoerrors are found and the structure of the support is replicated by the resulting product.

*table 6.2-4: Comparison of the regioselectivity of *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂ in dependence of the polymerization temperature of the homogeneous and heterogeneous polymerisation of propene*

T _p [°C]	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO/SiO ₂ ¹		<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO ^{2,[82]}	
	2,1- <i>meso</i> [%]	3,1 [%]	2,1- <i>meso</i> [%]	3,1 [%]
0	1,1	0	0	0
15	0,8	0	0	0
30	1,5	0	0	0
45	1,4	0,3	0	0
60	1,0	0,3	<1	0
75	0,8	0,4	<1	0

¹ in the gas phase

² in toluene

The second part of this thesis examines the copolymerisation of ethene and propene in a stirred bed reactor. The copolymerisation diagrams set up for the supported metallocenes are very unusual because within the whole region of X_p the copolymers are richer in propene than the copolymers that are analogously produced in solution. This effect is accounted for by the adsorption of monomers in the growing copolymer by which the local monomer concentration is higher than the monomer concentration in the reactor. As a result, a correction method is developed for the copolymerisation diagrams. Indirect heterogenisation proves to be the best heterogenisation method as the experiences made in homogeneous catalysis are transferable to supported metallocenes: The molar masses of E/P-copolymers are increased considerably by using [Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂/MAO/SiO₂ instead of [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO/SiO₂.

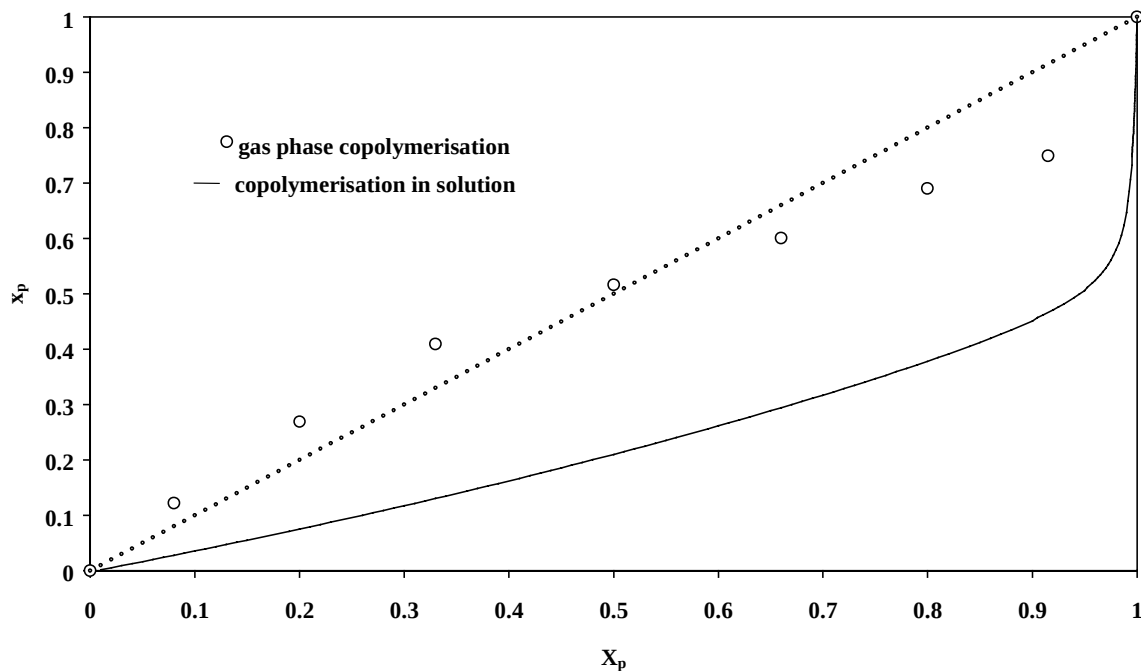


figure 7.2-1: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ in der Gasphase und $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ in Lösung

In the last part of this thesis the terpolymerisation of ethene, propene and ENB in a stirred bed reactor is investigated. It is possible to produce terpolymers that have monomer incorporation levels of technical interest. But the velocity of the terpolymerisation drops rapidly during the course of the polymerisation. This is accounted for by the high concentration of ENB that occurs when employing pure ENB in the stirred bed.

table 8.2-4: physical properties and ENB incorporation rates of E/P/ENB-terpolymers that were produced by $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in the gas phase hergestellt wurden in dependence on X_{ENB}

method 2							
X_{E}	X_{P}	X_{ENB}	x_{E}	x_{P}	x_{ENB}	M_{η}^1 [g/mol]	T_g [°C]
0,33	0,66	0	0,27	0,73	0	66000	-26
0,34	0,63	0,03	0,28	0,71	0,01	59000	-27
0,33	0,62	0,05	0,29	0,69	0,02	48200	-29
0,30	0,61	0,09	0,32	0,64	0,04	16800	13

¹ calculated with Mark-Houwink constants of linear PE

3 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Polymerisation mit geträgerten Metallocenen in einem Gasphasenprozeß. Zu diesem Zweck mußte ein gerührter Bettreaktor geplant und aufgebaut werden (s. Abbildung 9.3-1). Um die Aufrechterhaltung eines konstanten Drucks während der Polymerisation zu gewährleisten, mußte zusätzlich eine speicherprogrammierte Speicherung für den Reaktor eingerichtet werden.

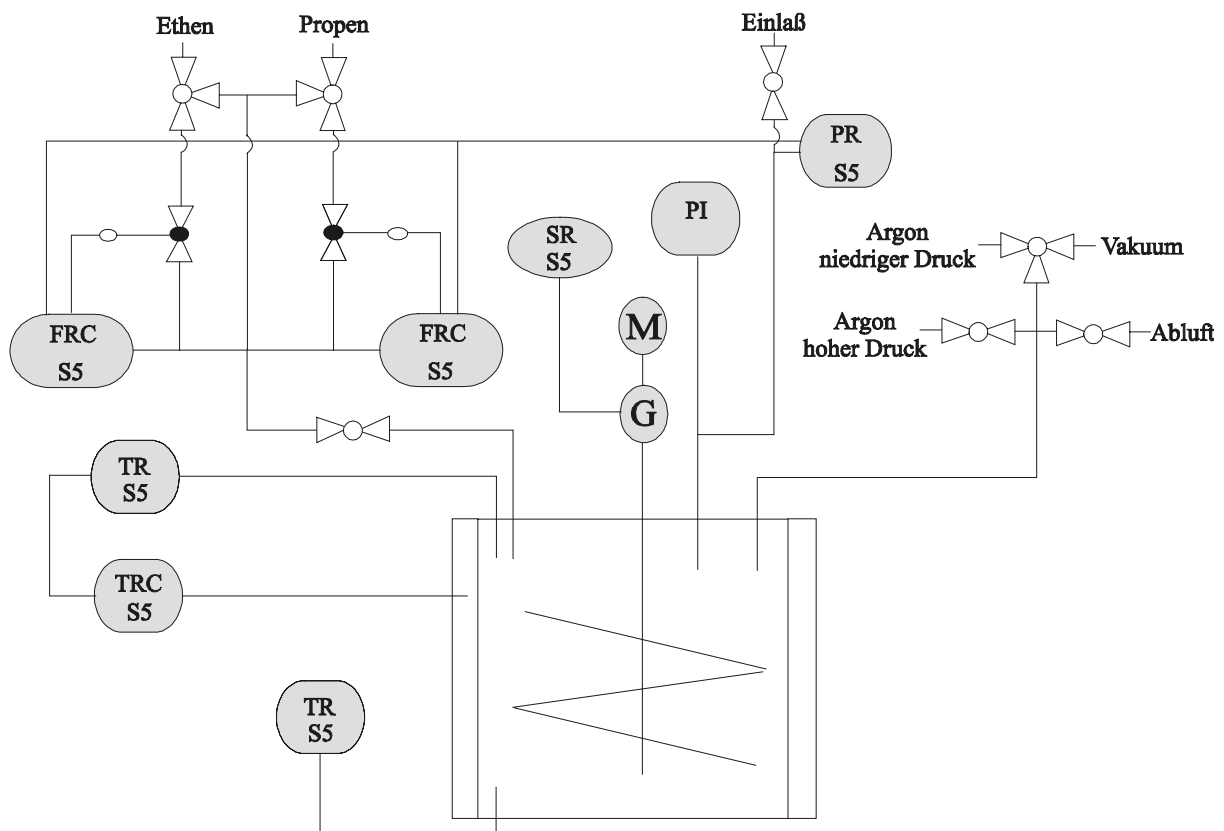


Abbildung 9.3-1: Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten gerührten Bettreaktors; S5 = Anschluß an die speicherprogrammierte Steuerung S5 von der Firma Siemens

Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in der Gasphase. Die Leistungsfähigkeit des geträgerten Metallocens im gerührten Bettreaktor ist bei Polymerisationstemperaturen ab 45 °C überlegen im Vergleich zum analogen homogenen System. Die Aktivität des heterogenen Systems ist selbst bei 75 °C sehr hoch und fällt nur langsam im Verlauf der Polymerisation ab.

Dies wurde auf eine Unterdrückung der Deaktivierung des Metallocens auf dem Träger zurückgeführt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polypropene sind mit denen der Polymere vergleichbar, die in Lösung mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO hergestellt wurden. Die wesentlichen Unterschiede ergeben sich in der Mikrostruktur und in der Morphologie der Polypropene, die in der Gasphase hergestellt wurden. Es werden vermehrt Regio- und Stereofehler gefunden und die Struktur des Trägers wird auf das entstehende Produkt repliziert.

*Tabelle 6.2-4: Vergleich der Regioselektivität von *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂ in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur bei der homogenen und heterogenen Polymerisation von Propen*

T _p [°C]	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO/SiO ₂ ¹		<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO ^{2,[82]}	
	2,1- <i>meso</i> [%]	3,1 [%]	2,1- <i>meso</i> [%]	3,1 [%]
0	1,1	0	0	0
15	0,8	0	0	0
30	1,5	0	0	0
45	1,4	0,3	0	0
60	1,0	0,3	<1	0
75	0,8	0,4	<1	0

¹ in der Gasphase

² in Toluol

Im zweiten Teil der Arbeit wird die E/P-Copolymerisation im gerührten Bettreaktor untersucht. Die für die geträgerten Metallocene aufgestellten Copolymerisationsdiagramme sind sehr ungewöhnlich, da die Copolymere über den gesamten Bereich von X_p propenreicher sind als die Copolymere, die analog in Lösung hergestellt werden. Dieser Effekt wird auf die Absorption der Monomere in das wachsende Copolymer zurückgeführt. Dadurch ist die lokale Monomerkonzentration höher als die Monomerkonzentration im Gasraum. Eine Korrektur für die Copolymerisationsdiagramme wird daraufhin entwickelt. Die indirekte Heterogenisierung bewährt sich als die beste Heterogenisierungsmethode, da die Erfahrungen aus der homogenen Metallocenkatalyse auf geträgerte Metallocene übertragbar ist: Die Molmassen von E/P-

Copolymeren kann deutlich gesteigert werden, in dem $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ statt $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ verwendet wurde.

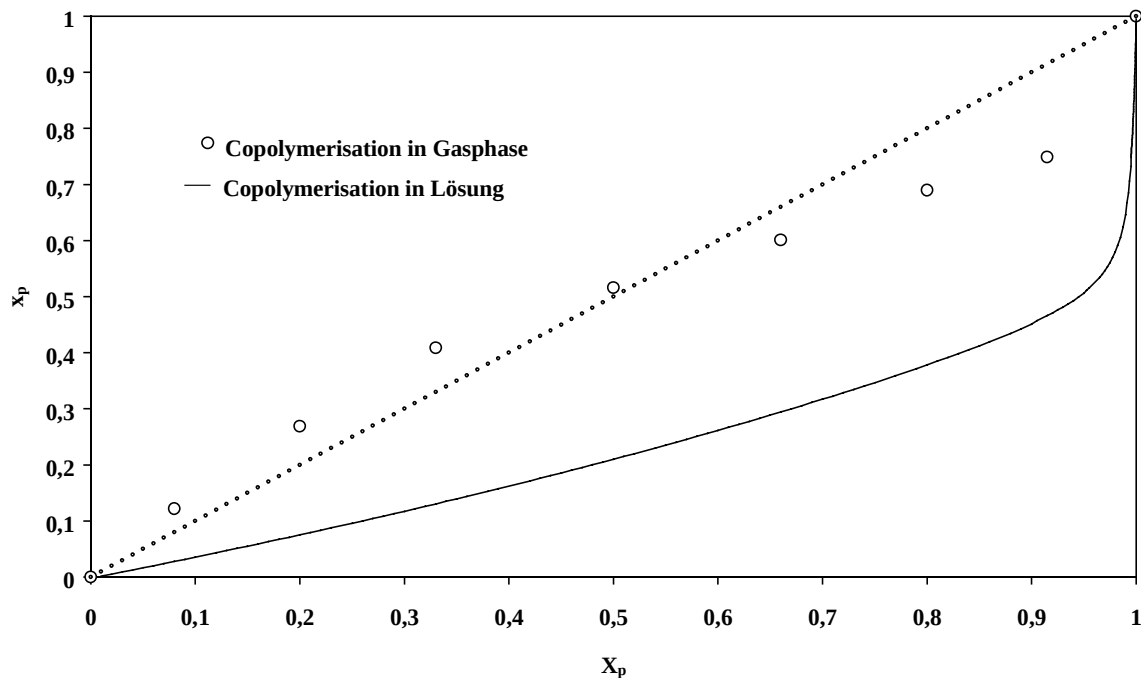


Abbildung 7.2-1: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung

Im letzten Teil dieser Arbeit wird die Terpolymerisation von Ethen, Propen und ENB im gerührten Bettreaktor untersucht. Es können Terpolymere hergestellt werden, die Monomereinbauten im technisch interessanten Bereich haben. Die Geschwindigkeit der Terpolymerisationen fällt jedoch sehr schnell mit fortschreitender Polymerisationsdauer ab. Dies wird auf die hohen ENB-Konzentrationen zurückgeführt, die bei der Verwendung von reinem ENB im gerührten Bettreaktor auftreten.

Tabelle 8.2-4: Physikalische Eigenschaften und Einbauraten an ENB der E/P/ENB-Terpolymere, die mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase hergestellt wurden, in Abhängigkeit von X_{ENB}

Methode 2							
X_E	X_P	X_{ENB}	x_E	x_P	x_{ENB}	M_η^1 [g/mol]	T_g [°C]
0,33	0,66	0	0,27	0,73	0	66000	-26
0,34	0,63	0,03	0,28	0,71	0,01	59000	-27
0,33	0,62	0,05	0,29	0,69	0,02	48200	-29
0,30	0,61	0,09	0,32	0,64	0,04	16800	13

¹ mit Mark-Houwink-Konstanten für lineares PE berechnet

4 Einleitung

4.1 Polymere

4.1.1 Polyolefine

Polymere haben sich in der heutigen Welt als unersetzbare Stoffe etabliert. Gegenüber den herkömmlichen Werk- und Konstruktionsstoffen wie z.B. Metall, Holz oder Glas bestechen Polymere vor allen Dingen durch ihre Vielfalt. Die Anzahl an unterschiedlichen Monomeren, die man heute zur Herstellung von Polymeren heranziehen kann, ist enorm. Die resultierende Vielfalt an Produkten ist offensichtlich. Die stetig wachsende Bandbreite an Eigenschaften von Polymeren wird nicht nur durch Variation und Kombinieren der Monomere erreicht, sondern auch durch die Art und Weise, wie Monomere in Polymere umgewandelt werden.

Die Polyolefine nehmen innerhalb der Kunststoffproduktion einen besonderen Stellenwert ein (45% der Kunststoffproduktion^[1]) und werden zu Recht zu den Massenkunststoffen gezählt. Der weltweite Verbrauch an PE und PP beispielsweise betrug 1999 beachtliche 46 Mio. Tonnen bzw. 27 Mio. Tonnen^[2]; die Wachstumsrate für Polyolefine wird für die nächsten Jahre auf 5-6% geschätzt.

Die Ursache für diesen starken Anstieg im Verbrauch der Polyolefine liegt unter anderem in ihrem großen Eigenschaftsspektrum, das durch Verwendung von Polyolefinblends und – compounds und verschiedenen Katalysatoren erreicht wird. Polyolefine könnten in Zukunft die Vereinheitlichung von Kunststoffbauteilen in kommerziellen Produkten ermöglichen^[3]. Im 21. Jahrhundert wird die Frage nach der Recyclingfähigkeit von Kunststoffprodukten häufig gestellt werden. Es liegt auf der Hand, daß Produkte, die aus Bauteilen derselben Kunststoffgruppe bestehen, deutlich einfacher wiederzuverwerten sein werden.

Polyolefine dringen schon jetzt in die verschiedensten Verwendungsbereiche für herkömmliche Kunststoffe wie z.B. PVC vor. 1996 war beispielsweise der Verbrauch an PP wie folgt nach Abnehmerbranche aufgeteilt^[4]: Verpackungsindustrie 37 %, Textilindustrie 23

%, Automobilindustrie 11 %, Sonstige 8 %, Haushaltsartikel und Spielwaren 7 %, Möbel 6 %, Elektroindustrie 4 %, Bauwirtschaft 4 %.

Die Eigenschaften der Polyolefine haben sich im Laufe der letzten 70 Jahre entsprechend den immer wieder erneuerten Herstellungsmethoden stark verändert. Eine der ersten Verfahren zur Polyethenherstellung beruht auf der Polymerisation von Ethen unter sehr hohem Druck (1000 – 3500 bar)^[5]. Da die Verknüpfung der Etheneinheiten im wesentlichen radikalisch erfolgt, ist das Produkt von vielen Lang- und Kurzkettenverzweigungen uneinheitlicher Kettenlänge gekennzeichnet. Daher hat das PE eine relativ niedrige Dichte und wird daher als LDPE bezeichnet.

1953 bewirkte Karl Ziegler eine Revolutionierung der Polyethenherstellung^[6,7] im speziellen, aber auch der gesamten Polyolefinherstellung im allgemeinen. Er entdeckte die auf Titan und Trialkylaluminiumverbindungen beruhende übergangsmetallkatalysierte Polymerisation von Ethen, die bei niedrigen Drücken (1 – 5 bar) durchgeführt werden konnte. Die Produkte dieses sogenannten Mülheimer Niederdruckverfahrens sind durch eine geringe Anzahl von Verzweigungen und daher eine höhere Dichte (HDPE) gekennzeichnet.

1954 gelang es Giulio Natta Propen mit den Zieglerschen Systemen zu polymerisieren^[8,9]. Das so erhaltene Polypropen stellt ein Gemisch aus verschiedenartigen Polymerketten dar. Da die C-Atome der Doppelbindung im Propen das Rückgrat der Polymerkette bilden, wird aus der Methylgruppe des Propens eine C1-Verzweigung im Polymer. Das tertiäre Kohlenstoffatom an der Verzweigungsstelle kann zwei verschiedene Konfigurationen eingehen. Je nachdem wie sich die Konfiguration der tertiären C-Atome entlang der Polymerkette ändert, unterscheidet man zwischen isotaktischem, isoblock, stereoblock, hemiisotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropen (s. Abbildung 4.1-1).

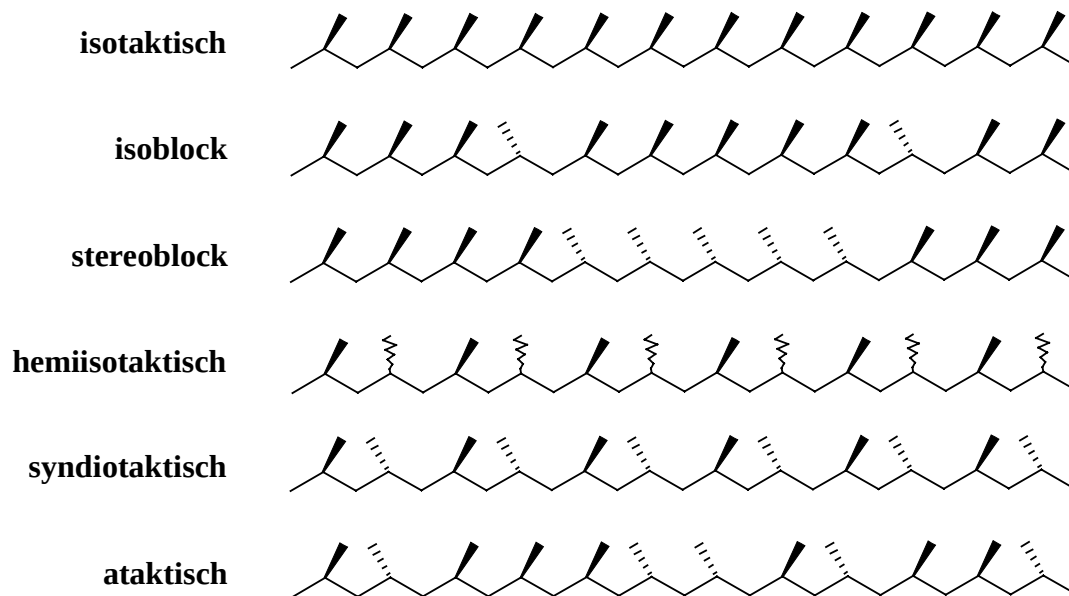


Abbildung 4.1-1: Mikrostrukturen des Polypropylen

Obwohl diese Polymere aus dem gleichen Monomer aufgebaut sind, sind die Eigenschaften dieser Polypropylene unterschiedlicher Mikrostruktur sehr verschieden. Sie können völlig amorph bis hochkristallin sein und haben sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften.

1976 fand eine zweite Umwälzung in der Polyolefinherstellung statt: Sinn und Kaminsky entdeckten den Cokatalysator MAO, der die Leistungsfähigkeit der bis dato verwendeten Metallocen/Aluminiumtrialkyle um ein Vielfaches steigerte^[10,11]. Mit der Entwicklung von chiralen *ansa*-Metallocenen^[12] wurde es möglich, α -Olefine stereospezifisch mit einer genau definierten Katalysatorspezies (Single-Site-Katalysator) zu polymerisieren^[13,14,15]. Die in Abbildung 4.1-1 gezeigten Mikrostrukturen können heutzutage sehr gezielt mit Metallocenen dargestellt werden, und zwar nicht nur im Polypropylen sondern auch in anderen Polymeren wie z.B. Polystyrol^[16]. Die mit Metallocenen hergestellten Polyolefine unterscheiden sich von den mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren erzeugten in zwei wichtigen Aspekten: Sie haben erstens eine einheitliche Mikrostruktur und zweitens eine engere Molmassenverteilung (Polydispersität).

Die einheitlichere Struktur von Polyolefinen, die mit Metallocenen hergestellt wurden, verleiht Produkten wie Folien eine höhere Durchstoß- und Reißfestigkeit. Die engere

Molmassenverteilung führt allerdings bei hohen Scherkräften zu hohen Viskositäten. Dies wirkt sich nachteilig für die Extrusion und einige Formgebeverfahren wie z.B. den Blasformprozeß aus, kann jedoch durch Verwenden von Blends und Additiven ausgeglichen werden^[17]. Obwohl immer noch ein großer Teil der industriell gefertigten Polyolefine mit klassischen Ziegler-Natta-Systemen hergestellt werden, kommen zunehmend mehr Produkte auf den Markt, die mit Metallocenen hergestellt werden^[18].

4.1.2 EP(D)M

EP(D)M bezeichnet eine Reihe von Elastomeren und Kautschuken, die auf der Basis von Ethen/Propen-Copolymeren beruhen. Bei gummiähnlichen Produkten wird ein Dien als Termonomer eingesetzt, das über die verbleibende Doppelbindung mit Peroxiden oder Schwefel quervernetzt werden kann. Obwohl eher SB-Gummi in der größten Abnehmerbranche für Kautschuke, nämlich der Reifenindustrie, verwendet wird, gewinnen Gummiprodukte auf EPDM-Basis immer mehr an Bedeutung, so z.B. im Automobilbau als Dichtungen. Diese Kunststoffe sollten aus ersichtlichen Gründen Glastemperaturen weit unter dem Gefrierpunkt haben, damit die elastischen Eigenschaften auch bei extremen Witterungsbedingungen bestehen bleiben. Das Dien wird üblicherweise bis zu 2 mol % in das Copolymer eingebaut.

EPDM werden heutzutage großtechnisch im wesentlichen mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis hergestellt ($\text{VCl}_4, \text{VOCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$)^[19]. Die resultierenden Produkte haben einerseits eine etwas höhere Polydispersität und andererseits eine uneinheitlichere Monomerverteilung über die einzelnen Ketten als die mit Metallocenen hergestellten EPDM. Ein weiteres Problem der Vanadiumkatalysatoren ist die Tendenz der Cokatalysatoren, das Dien kationisch zu polymerisieren und somit unerwünschte Gele und Heterogenitäten zu erzeugen^[20]. Der Ersatz der herkömmlichen Vanadiumkatalysatoren, die dazu toxikologisch bedenklich sind, bei der Herstellung von EPDM durch Metallocen/MAO-Systeme bietet ein interessantes Untersuchungsfeld^[21,22].

4.2 Katalysatoren

4.2.1 Heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren^[23,24]

Die ersten heterogenen Ziegler-Natta-Systeme bestanden aus kristallinem TiCl_3 und Trialkylaluminiumverbindungen und wurden in Suspensionen mit Lösungsmitteln oder in flüssigem Monomer eingesetzt. Die Weiterentwicklung dieser Systeme brachte eine deutliche Steigerung der Stereospezifität bei der Propenpolymerisation mit sich. Die Erhöhung der Isotaxie wurde in Zusammenhang mit der Oberfläche des TiCl_3 -Kristalls gebracht. Gewisse Netzebenen des Kristalls erlauben die Bildung von chiralen Ti-Zentren. Allerdings gibt es mehrere Arten dieser Zentren, die zur Vergrößerung der Polydispersität der Polymere führen; dies ist charakteristisch für heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Die Polypropene dieser ersten Katalysatorgenerationen waren jedoch mit relativ viel ataktischem Material angereichert, das aufwendig entfernt werden mußte. Hinzu kamen die relativ geringe Produktivität und die geringe Comonomereinbaurate bei der Copolymerisation. Dies konnte einerseits Ende der sechziger Jahre durch das Trägern von TiCl_4 auf aktiviertem MgCl_2 und andererseits Mitte der siebziger Jahre durch Verwendung von Lewis-Basen wesentlich verbessert werden.

Man nimmt an, daß das dimere Ti_2Cl_8 an der (100)-Ebene des MgCl_2 koordiniert und nach der Reduktion zu Ti_2Cl_6 mit einer Trialkylaluminiumverbindung chirale Katalysatorzentren bildet. Die Lewis-Basen werden je nach ihrer Funktion und dem Zeitpunkt ihrer Zugabe als interne und externe Elektronen-Donoren bezeichnet. Als interne Lewis-Basen wurden zuerst Ethylbenzoat dann später die chelatisierenden Dialkylphthalate verwendet. Sie haben die Aufgabe, Koordinationsstellen (auf anderen Netzebenen) zu blockieren, die bei der Anlagerung von TiCl_4 wenig reaktive und stereospezifische Zentren bilden. Die externen Lewis-Basen bewirken die Beibehaltung dieser Blockierung auch nach der Reduktion des Titans; hierzu wurden aromatische Ester und später Alkoxysilane eingesetzt.

Bei der neuesten Katalysatorgeneration übernimmt eine Lewis-Base die Funktion von internem und externem Donator; sie basiert auf 2,2-disubstituiertem 1,3-Dimethoxypropan. Diese Katalysatoren zeichnen sich durch hohe Produktivität und Stereospezifität aus.

4.2.2 Metallocen/MAO-Katalysatoren

Metallocene zeichnen sich im Gegensatz zu den klassischen Ziegler-Natta-Systemen durch ihre einheitliche und charakterisierbare Struktur aus, weshalb sie ursprünglich als Modelle für die Ziegler-Natta-Katalyse herangezogen wurden^[25]. Erst mit der Entdeckung des Methylaluminoxans durch Sinn und Kaminsky entwickelten diese Verbindungen ein enormes Potential für die Polymerisation von α -Olefinen und anderen Monomeren mit olefinischen Doppelbindungen. Nicht nur die Produktivität der Metallocene wurde drastisch gesteigert, sondern durch die Einführung von chiralen *ansa*-Metallocenen konnten gezielt die unterschiedlichsten Mikrostrukturen dargestellt werden.

4.2.2.1 Aktive Spezies

Am Mechanismus der Metallocen/MAO-Katalyse ist nach heutiger Überzeugung ein kationischer 14 VE-Metalloceniumkomplex beteiligt^[26]. Dies belegen zahlreiche Untersuchungen wie Leitfähigkeits^[27]-, XPS^[28]- und ¹³C-NMR^[29]-Messungen. Die Ladung des Kations wird durch den Cokatalysator ausgeglichen. Es besteht jedoch nach Eisch^[30] (s. Abbildung 4.2-1) ein Gleichgewicht zwischen einem Kontaktionenpaar und einem getrennten Ionenpaar. Die Verschiebung dieses Gleichgewichtes in Richtung des getrennten Ionenpaares erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit. Ein effektiver anionischer Cokatalysator sollte nach diesen Vorstellungen nicht am Metalloceniumion koordinieren, also sterisch anspruchsvoll sein, aber trotzdem die positive statische Ladung ausgleichen.

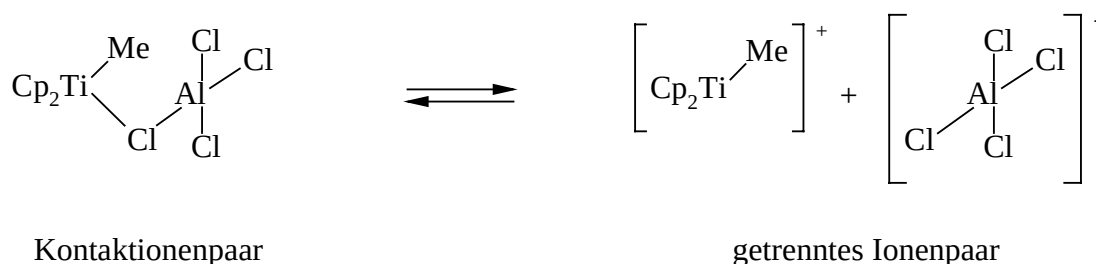


Abbildung 4.2-1: Kontaktionenpaar-Getrenntes Ionenpaar-Gleichgewicht nach Eisch^[30]

4.2.2.2 MAO

Das MAO erfüllt diese Anforderungen an einen Cokatalysator. Obwohl es in der Metallocenkatalyse sehr häufig eingesetzt wird, ist seine genaue Struktur noch nicht vollständig aufgeklärt. MAO entsteht bei der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium^[31] und besteht aus $\text{Al}(\text{CH}_3)\text{O}$ -Grundeinheiten, die nach heutiger Meinung Ketten, Ringe^[32] und dreidimensionale Käfigstrukturen^[33] bilden. Barron lieferte bei seiner gezielten Hydrolyse von Tri-*tert.*-butylaluminium^[34] eine Vorstellung für den Aufbau dieser Käfiggebilde (s. Abbildung 4.2-2). In den letzten neun Jahren sind MAO-freie Cokatalysatoren auf Boratbasis^[35] (z.B. $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) entwickelt worden, die erfolgreich in der Metallocenkatalyse eingesetzt wurden^[36,37]. Die Wirksamkeit dieser Verbindungen unterstützt die Vorstellung, daß ein Metalloceniumkation an der Polymerisation beteiligt ist.

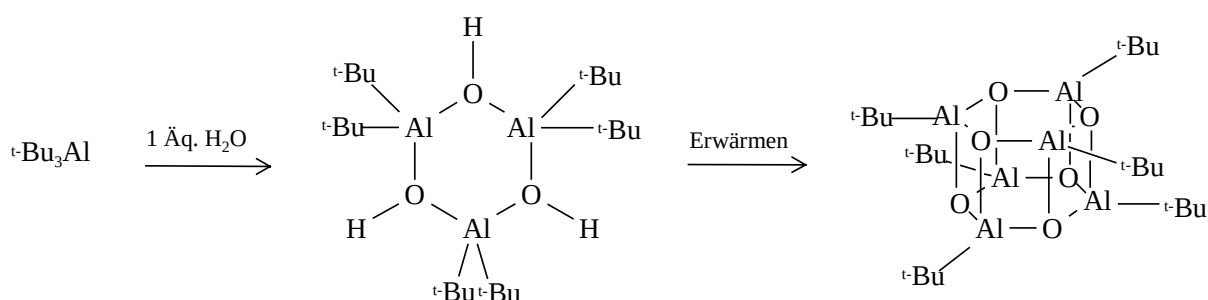


Abbildung 4.2-2: Struktur des trimeren und hexameren *tert.*-Butylaluminioxan nach Barron^[34]

4.2.2.3 Mechanismus

Der heute allgemein anerkannter Mechanismus der metallocenkatalysierten Polymerisation geht auf Überlegungen von Cossée und Arlmann^[38] zurück (s. Abbildung 4.2-3), die ursprünglich für die heterogene Ziegler-Natta-Katalyse angestellt wurden. Das Metallocendichlorid geht durch Alkyl-Chlorid-Austausch mit MAO in ein Metalloceniumkation über, das eine freie Koordinationsstelle besitzt. Nach der Side-On-Anlagerung des Monomers über die olefinische Doppelbindung erfolgt die *cis*-Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung der wachsenden Polymerkette, wobei ein viergliedriger zyklischer Übergangszustand durchlaufen wird. Insgesamt findet ein Platzwechsel der um eine Monomereinheit länger gewordenen Polymerkette statt. Die nächste Insertion bringt die wachsende Kette auf die ursprüngliche Koordinationsstelle zurück.

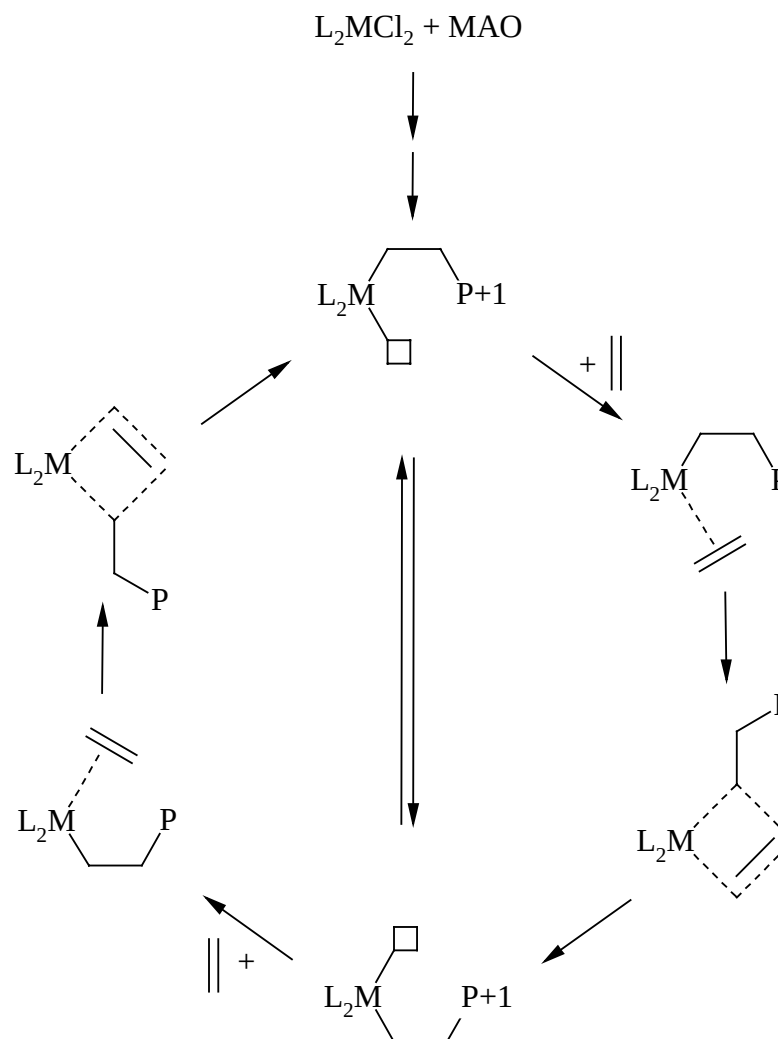


Abbildung 4.2-3: Katalysezyklus für die metallocenkatalysierte Polymerisation analog Cossée und Arlmann^[38], die Gleichgewichtsreaktion stellt den Backskip dar (s.Text); L = Ligand, M

= Metall, □ = leere Koordinationsstelle, P = Polymerkette mit unveränderter Länge im Vergleich zur Polymerkette im letzten Schritt, P+1 = Polymerkette mit einer um eine Monomereinheit vergrößerten Länge als die Polymerkette im letzten Schritt

Dieses Modell wird als alternierender Mechanismus bezeichnet. Es wird jedoch vermutet, daß alternative Routen im Katalysezyklus bestehen^[39,40,41]. So könnte die Insertion des Monomers auf der gleichen Seite erfolgen, auf der sich die wachsende Polymerkette befindet. Es findet dann folglich kein Platzwechsel der Kette statt. Der Mechanismus wird daher als Retentionsmechanismus bezeichnet. Es ist aber ebenfalls denkbar, daß die Polymerkette nach jedem Insertionsschritt an ihrer ursprünglichen Koordinationsstelle durch Isomerisierung zurückkehrt. Dieser Schritt wird als Back-skip bezeichnet.

4.2.2.4 Struktur-Wirkungs-Beziehungen

Die Frage nach dem vorherrschenden Mechanismus ist eng mit der Symmetrie der Metallocene verknüpft. Das Wechselspiel zwischen Symmetrie und Mechanismus bestimmt die Mikrostruktur des Polymers (enantiomorphic site control). Unter bestimmten Umständen kann auch das Kettenende des wachsenden Polymers einen Einfluß auf den Einbau der Monomere haben (chain end control), jedoch kommt dies bei den chiralen *ansa*-Metallocenen wenig vor. Bei einem alternierenden Mechanismus wird mit C_S-symmetrischen Metallocenen (s. Abbildung 5-1) syndiotaktisches und mit C₂-symmetrischen (s. Abbildung 5-1) isotaktisches Polypropen dargestellt. Die C₁-symmetrischen Metallocene vom Typ [Me₂C(3-RCp)(Flu)]ZrCl₂ haben zwei diastereotop Seiten (s. Abbildung 4.2-4). In die eine Seite ragt der Substituent R und erschwert je nach dem sterischen Anspruch von R die Annäherung des Monomers. Ist der Substituent eine Methylgruppe, wird hemiisotaktisches Polypropen erzeugt. Geht man zu sterisch anspruchsvolleren Substituenten wie die *tert.*-Butylgruppe über, wird Propen isospezifisch polymerisiert. Dies läßt sich plausibel mit Hilfe eines Retentionsmechanismus erklären.

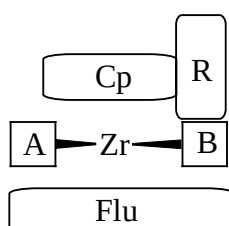


Abbildung 4.2-4: Schematische Darstellung von C_1 -symmetrischen Metallocenen des Typs $[Me_2C(3-RCp)(Flu)]ZrCl_2$; A, B = freie Koordinationsstellen

4.2.2.5 Kettenabbruchreaktionen^[42]

Neben der Insertionsreaktion treten konkurrierend mehrere mögliche Nebenreaktionen auf. Unter den Nebenreaktionen sind im wesentlichen die Kettenabbruchreaktionen (im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Insertion) für die Molmasse des Polymers verantwortlich. Die häufigste Ursache eines Kettenabbruchs ist die β -Hydridabspaltung (Abbildung 4.2-5). Dabei entsteht ein Metallhydrid, das als Ausgangspunkt für weitere Polymerisationen dienen kann. In Abwesenheit von β -ständigem Wasserstoff kann auch die langsamere α -Hydrideliminierung ablaufen. Die Möglichkeit dieses Kettenabbruchs wird durch die Beobachtung von α -agostischen Wechselwirkungen beim Insertionsschritt bekräftet^[43].

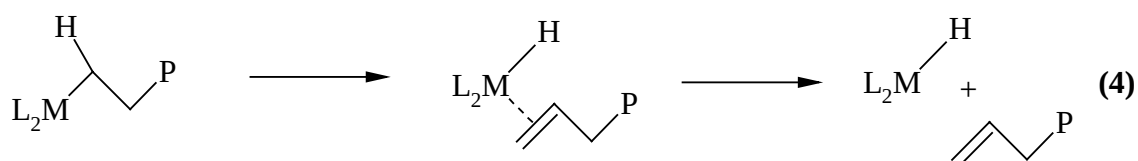
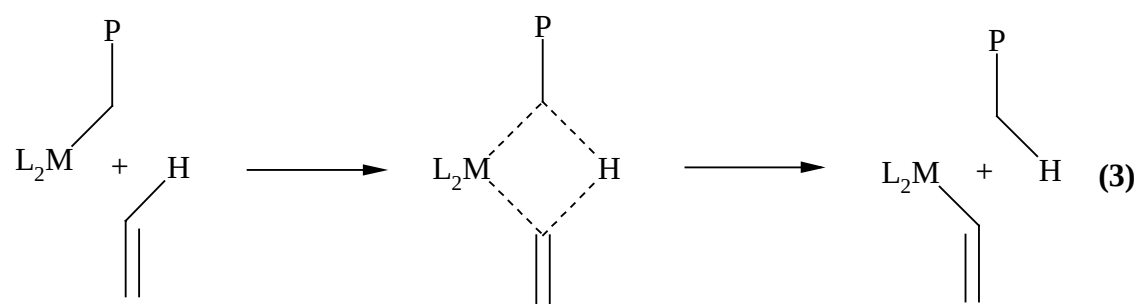
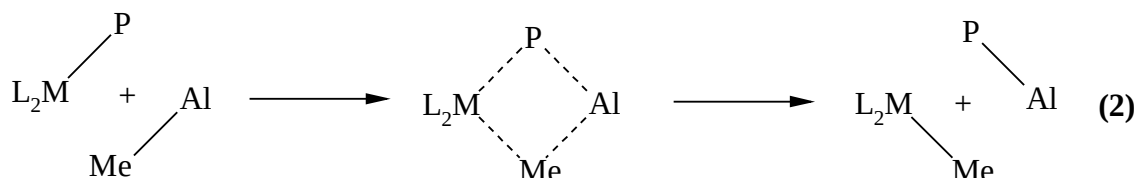
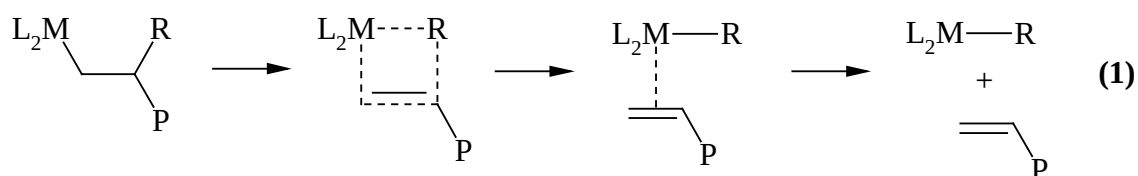


Abbildung 4.2-5: Mögliche Kettenabbruchreaktionen bei der metallocen/MAO-katalysierten Polymerisation; **(1)** = β -Hydrid- oder β -Alkyleliminierung, **(2)** = Alkylgruppenaustausch, **(3)** = σ -Bindungsmetathese, **(4)** = α -Hydrideliminierung

4.2.3 Geträgerte Metallocene

Die Metallocen/MAO-Katalyse bietet mit ihrer enorm hohen Anzahl an einsetzbaren Verbindungen die Möglichkeit, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der damit herstellbaren Polymere genau einzustellen. Es sind mittlerweile sehr viele Struktur-Wirkungs-Beziehungen zwischen dem Aufbau der Metallocene und der Natur der Polymere ermittelt worden^[44,45]. Damit sind die Metallocene zu hochentwickelten Werkzeugen zur Herstellung von maßgeschneiderten Polymeren geworden. Ihr Einsatz in industrielle Produktionsverfahren

ist jedoch an die Heterogenisierung dieser Systeme verknüpft, denn eine Vielzahl großtechnischer Anlagen zur Polyolefinherstellung arbeitet mit heterogenen Katalysatoren. Die klassischen heterogenen Ziegler-Natta-Systeme können jedoch noch nicht die Vielfalt bieten, die die Metallocen/MAO-Katalysatoren ermöglichen. Ein Weg, die Vorteile beider Katalysatorfamilien zu vereinen, bietet die Trägerung von Metallocenen.

Die Heterogenisierungsmethoden von Metallocenen können nach der Art der Bindung wie folgt unterschieden werden (s. Abbildung 4.2-6):

1. Das Metallocen oder eine Mischung des Metallocens mit MAO wird über Physisorption bzw. Chemisorption mit dem Träger verbunden (direkte Trägerung)^[46,47,48]. Im ersten Fall muß, im zweiten Fall kann der Katalysator extern mit MAO aktiviert werden.
2. Das Metallocen wird über kovalente Bindungen an den Träger gebunden. Dies kann z.B. durch das Verknüpfen von Komplexen, die an einer geeigneten Stelle wie z.B. der Brücke eine Ankergruppe tragen, mit funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Trägers erfolgen^[49,50]. Alternativ kann die kovalente Bindung bei der schrittweisen Synthese des Metallocens direkt auf dem Träger entstehen^[51,52]. Auch in diesem Fall muß eine Aktivierung mit externem MAO erfolgen.
3. Zuerst wird der Träger mit MAO imprägniert. Anschließend wird das Metallocen auf das Träger/MAO-Addukt aufgebracht (indirekte Trägerung)^[53,54]. Die Bindung zwischen Metallocen und Träger/MAO ist vermutlich ionischer Art ähnlich wie sie zwischen Metalloceniumion und MAO-Anion in der homogenen Metallocenkatalyse besteht. Bei dieser Methode muß kein zusätzliches MAO eingesetzt werden.

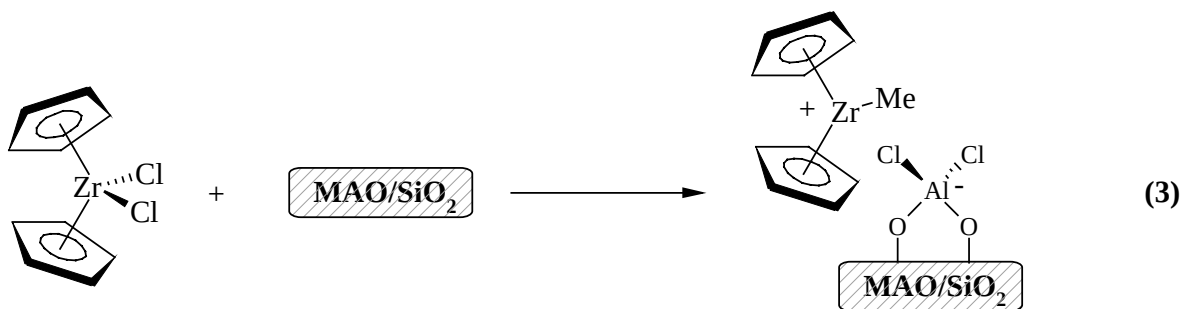
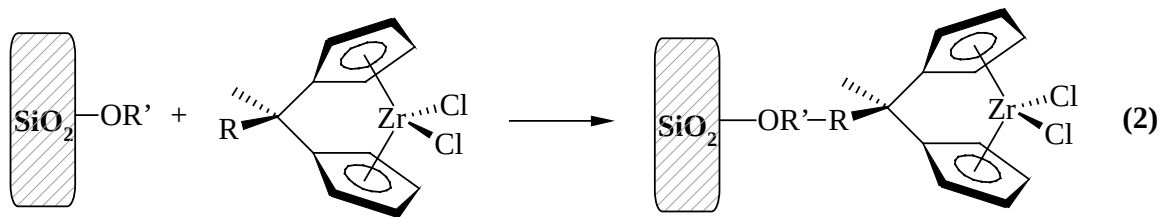
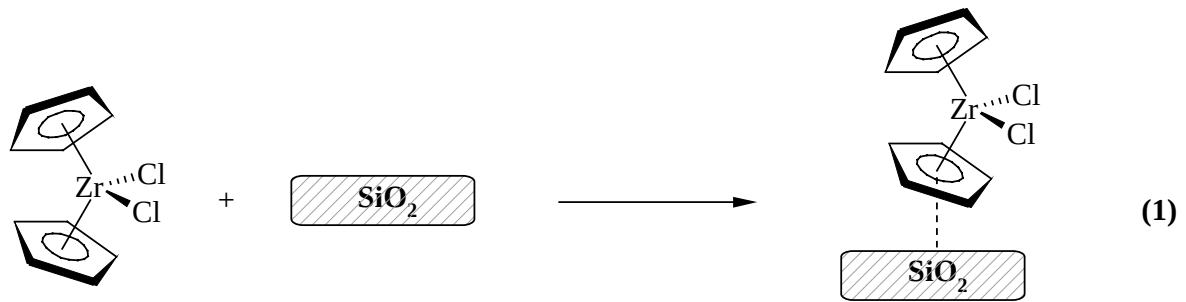


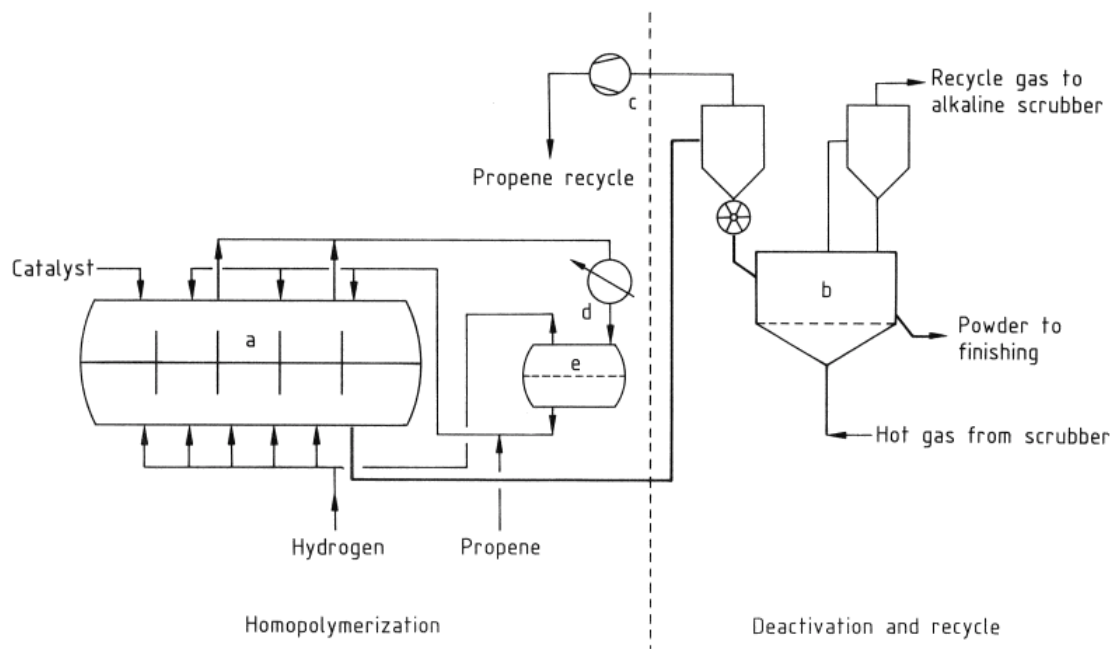
Abbildung 4.2-6: Schematische Darstellung von Trägerungsmethoden von Metallocenen; **(1)** = direkte **(2)** = kovalente **(3)** = indirekte Trägerung

Die Adsorption von Metallocenen an Trägern kann eine starke Veränderung der charakteristischen Polymerisationseigenschaften der Katalysatoren mit sich bringen^[55,56,57,58]. Die Ursache liegt in den Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen der Trägeroberfläche wie z.B. mit Silanol-Gruppen im Silicagel. Heterogenisierungsmethoden, die eine Aktivierung mit externem MAO benötigen, unterliegen der Gefahr der Katalysatorablösung besonders dann, wenn sie in Slurry-Verfahren angewandt werden^[59,60,61].

Bei der indirekten Trägerung umgeht man diese Probleme. Zwar muß wegen der Empfindlichkeit der aktivierten Katalysatoren ein Scavenger eingesetzt werden, aber hierfür können gewöhnliche Trialkylaluminiumverbindungen verwendet werden^[62]. Es ist gezeigt worden, daß auch diese, ähnlich wie MAO, zur Katalysatorablösung, jedoch nicht zur gleichzeitigen Aktivierung der gelösten Spezies führen können^[57,59,63]. In der Regel wird TIBA verwendet, da bei den Tri-n-alkylaluminiumverbindungen die Gefahr der in-situ-Bildung von Alkylaluminoxanen besteht. Die indirekte Trägerung wurde im Arbeitskreis Kaminsky entdeckt und weiterentwickelt: Es wurde herausgefunden, daß die indirekt geträgerten Katalysatoren nicht lange stabil gelagert werden können^[64], daher wurde in-situ, also im Reaktor^[49,65], oder extern kurz vor der Polymerisation^[64] geträgert. Die letztere Variante ist für die Polymerisation im Wirbelschicht- oder gerührten Bettreaktor geeignet.

4.3 Polymerisationsverfahren

Polyolefine werden großtechnisch in drei verschiedenen Verfahren hergestellt: Lösungs-, Slurry- (in Suspensionsmitteln und bei Propen in Masse) und Gasphasenverfahren^[66]. Die heterogen katalysierten Prozesse sind wegen der langen Katalysatorlebensdauer und der Kontrolle der Produktmorphologie sehr beliebt. Die Morphologie des Polymers lässt sich durch die gezielte Auswahl der Trägerstruktur steuern, da die Trägerpartikel als Templat für das wachsende Polymer dienen^[67,68]. So erhält man mit sphärischem Silicagel ein Polymer das ebenfalls aus kugelförmigen Partikeln besteht. Die Handhabung von Polymeren in Kugelform ist einfacher, z.B. bei der Dosierung in Extrudern und Compoundern.

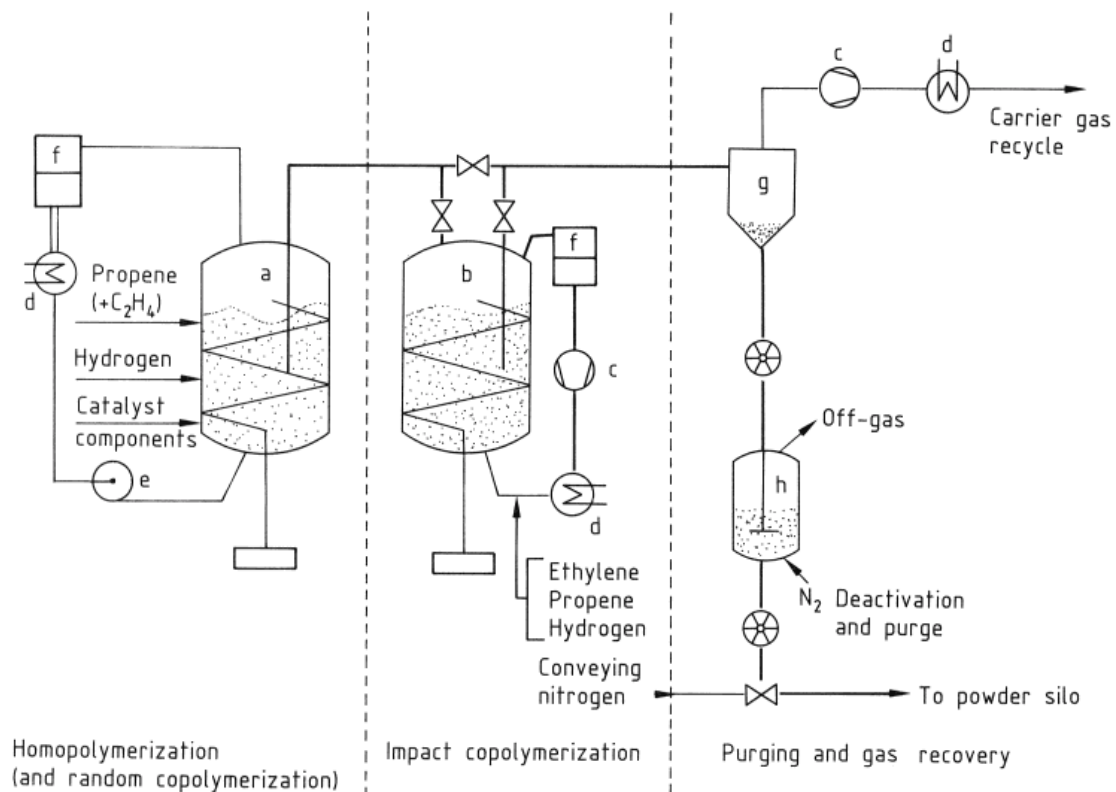


UCC/Shell – Unipol fluidized-bed process a) Primary fluidized bed; b) Copolymer fluidized bed; c) Compressors; d) Coolers; e), f) Discharge cyclones; g) Purge

Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung des Unipol-Prozesses^[69]

Die Gasphasenprozesse gewinnen zunehmend an Popularität, da sie durch die nicht notwendige Lösungs- bzw. Suspensionsmittelabtrennung einen leichten Kostenvorteil haben^[70]. Eine der ersten großtechnischen Gasphasenverfahren ist der Unipol-Prozeß, der von Union Carbide entwickelt wurde^[71,72] (s. Abbildung 4.3-1). Im Kern des Prozesses steht ein Wirbelschichtreaktor. Das Monomer ist sowohl Wirbelgas, als auch Kühlmedium für die Reaktorzone zugleich.

Gerührte Bettreaktoren haben auch ihren Weg in die industrielle Produktion gefunden, wie z.B. in dem Novolen-Prozeß der BASF^[73] (Badische Anilin und Sodafabrik, s. Abbildung 4.3-2). Heutzutage werden Polyethen, Polypropen, Polyolefincopolymere und sogar Kautschuke wie EPDM^[70,74,75] großtechnisch in der Gasphase, einige sogar schon mit Metallocentechnik, hergestellt.



BASF gas-phase Novolen process a) Primary reactor; b) Copolymerizer; c) Compressors; d) Condensers; e) Liquid pump; f) Filters; g) Primary cyclone; h) Deactivation/purge

Abbildung 4.3-2: Schematische Darstellung des Novolen-Prozesses^[69]

Der gerührte Bettreaktor bietet gegenüber dem Wirbelschichtreaktor zwei Vorteile. Der wichtigste Vorzug begründet sich darin, daß man nicht auf eine bestimmte Partikelgröße oder einem bestimmten Material des Rührmediums angewiesen ist, wie dies bei der Wirbelschicht der Fall ist, denn der Wirbelpunkt hängt unter anderem vom Teilchendurchmesser und -dichte der Partikel im Wirbelbett ab. Als weiteren Vorteil kann man den im Verhältnis zum Wirbelschichtreaktor relativ einfachen Aufbau des gerührten Bettreaktors sehen. Dies

ermöglicht die schnelle Einrichtung von Gasphasenpolymerisationen, die ähnliche Ergebnisse wie in der Wirbelschicht liefern.

5 Aufgabenstellung

Einige Untersuchungen über geträgerte Metallocene sind in der Vergangenheit in der wissenschaftlichen Literatur publiziert worden. Diese Forschung konzentrierte sich von wenigen Ausnahmen abgesehen^[76,77] auf die Polymerisation mit geträgerten Metallocenen in Suspensions(Slurry)verfahren. Da in der Industrie bevorzugt Gasphasenverfahren eingesetzt werden, weil u.a. eine kostenintensive Abtrennung des Lösungsmittels erspart bleibt, ist es für die technische Anwendung von Metallocenen durchaus interessant festzustellen, in welchem Maße sich diese flexiblen Katalysatorsysteme in industrielle Prozesse einfügen lassen.

Gegenstand dieser Arbeit war das Verhalten von geträgerten Metallocen bei Polymerisationen in der Gasphase. Insbesondere sollte festgestellt werden, inwieweit die Polymerisationseigenschaften der Metallocene und damit die physikalischen Eigenschaften bzw. die Mikrostrukturen der resultierenden Polymere beim Übergang in einem Gasphasenprozeß verändert werden.

Zunächst mußte ein gerührter Bettreaktor geplant und aufgebaut werden, um Homo-, Co- und schließlich Terpolymerisationen unter Gasphasenbedingungen durchzuführen. Da die Monomerkonzentrationen im Gasraum (nach dem idealen Gasgesetz berechnet) sehr gering und die Reaktionsgeschwindigkeiten der Metallocene hoch sind, mußte die Einhaltung eines konstanten Druckes im Reaktor gewährleistet sein. Bei den Co- und Terpolymerisationen bedeutet das die Nachdosierung von Ethen und Propen in einem festen Verhältnis zueinander. Es war daher notwendig, ebenfalls eine speicherprogrammierte Steuerung im Rahmen dieser Arbeit aufzubauen, die die notwendigen Steueraufgaben übernimmt. Der aufgebaute gerührte Bettreaktor und die zugehörige speicherprogrammierte Steuerung stellen für die Hochschulforschung eine Neuheit dar, daher standen für diese Arbeit sehr wenige Anhaltspunkte oder Erfahrungen zur Verfügung. Deshalb wurde bei der Wahl von Katalysatoren auf Metallocene zurückgegriffen, die in Lösungspolymerisationen schon intensiv untersucht worden sind.

Der gerührte Bettreaktor bietet zwei wesentliche Vorteile: Erstens lassen sich sehr verschiedenartige Stoffe in diesen Reaktor einbringen, wie z.B. Flüssigkeiten und Rührmedien

mit diversen Partikeldurchmessern; letztere können in Wirbelschichtreaktoren nur nach erheblichen Umbaumaßnahmen eingesetzt werden. Zweitens ist die Durchführung von Polymerisationen in diesem Reaktor relativ einfach, daher können neue Katalysatoren bzw. Verfahrensänderungen im gerührten Bettreaktor getestet werden, bevor sie in den komplexeren Wirbelschichtreaktor eingesetzt werden.

Es sollten dann Homopolymerisationen von Propen und Copolymerisationen von Ethen und Propen mit Katalysatoren durchgeführt werden, deren Eigenschaften aus entsprechenden homogenen Polymerisationen bekannt sind, um die durch das Gasphasenverfahren und die Heterogenisierung verursachte Veränderung genau erfassen zu können. Zum Abschluß sollte die Herstellung von EPDM aus Ethen, Propen und ENB untersucht werden. Die Terpolymerisation dieser drei Monomere ist eine technisch interessante Anwendung, die in der Industrie bislang fast ausschließlich in Lösung durchgeführt wurde.

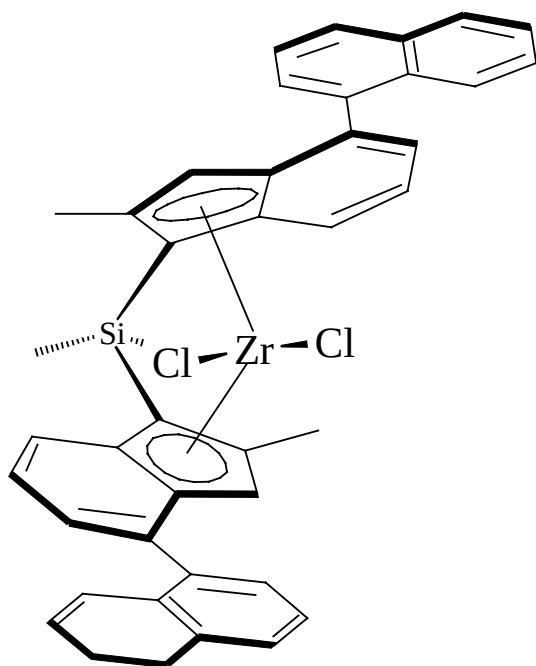
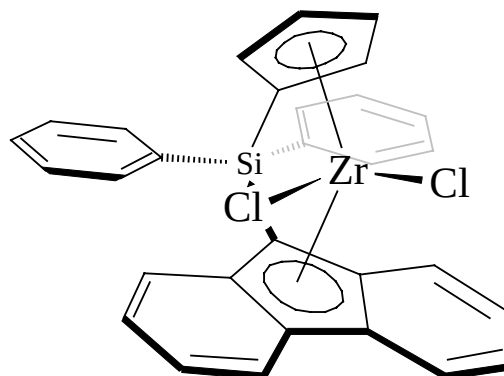
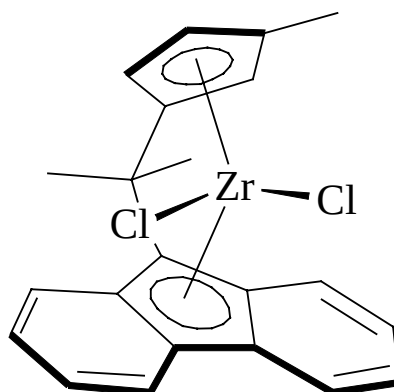
 $rac-[Me_2Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)_2]ZrCl_2$ C_2 -symmetrisch $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2$ C_s -symmetrisch $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2$ C_1 -symmetrisch

Abbildung 5-1: In dieser Arbeit im geträgerten Zustand verwendete Metallocene

6 Homopolymerisation von Propen im gerührten Bettreaktor^[78]

6.1 Grundsätzliche Überlegungen

Die Polymerisation von Propen in der Gasphase mit Metallocen/MAO-Katalysatoren ist in der wissenschaftlichen Literatur bislang kaum beschrieben worden^[76,77]. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß einerseits die chemischen und physikalischen Zusammenhänge kompliziert sind und andererseits der apparative Aufwand nicht unerheblich ist. Im Slurry-Verfahren zum Beispiel kann man Reaktoren verwenden, die man auch bei Polymerisationen in Lösung wiederfindet. Bei Reaktionen in der Gasphase müssen die Durchmischung bzw. die Monomerversorgung des Katalysators anders gestaltet werden.

Die am meisten eingesetzten Gasphasenreaktionen sind der Wirbelschichtreaktor und der gerührte Bettreaktor. Im Gegensatz zu anderen technisch relevanten Prozessen, wie der Pyrolyse, in der die Edukte bzw. die Produkte das Wirbelmedium bilden, ist dies bei der Metallocen/MAO Katalyse nicht möglich, da die Katalysatoren aus Kostengründen und wegen der hohen chemischen Reaktivität in sehr geringer Konzentration eingesetzt werden (ca. 10^{-5} mol/l). Die Katalysatoren müssen also in einem anderen geeigneten Material dispergiert werden. In dieser Arbeit sind zwei verschiedene Rührmedien verwendet worden: Kochsalz und Polyethen.

NaCl bietet den Vorteil, daß das entstehende Produkt durch das Aufarbeiten mit Wasser vollständig zurückgewonnen werden kann. Dies erlaubt eine umfassende und eindeutige Analyse der Polymere. Jedoch besitzt Kochsalz durch seine starke Hygroskopie einen aktivitätsmindernden Effekt auf die Katalyse, wie in dieser Arbeit später gezeigt wird. Dieser Effekt ist bei Polyethen wesentlich geringer; jedoch ist die Analytik der Produkte durch die Beimengung des Polyethens erschwert. In der Technik verwendet man häufig ein sogenanntes „Startbett“ aus einem Polymer^[79]; ist die Produktivität der Polymerisation sehr hoch, wird das Polymer des „Startbettes“ keinen wesentlichen Einfluß auf das eigentliche Produkt haben.

Zur Durchmischung der Reaktorzone trägt im Falle des Wirbelschichtreaktors das zugeführte Monomer bei. Beim gerührten Bettreaktor läßt sich die Monomerversorgung einfacher gestalten, da die Durchmischung durch den helikalen Rührer gewährleistet wird. Da die

Fließeigenschaften des Rührmediums während der Polymerisation kontrolliert werden mußten, wurde in dieser Arbeit ein Glasautoklav als Reaktor verwendet, daher konnte aus Sicherheitsgründen ein maximaler Druck von 6000 hPa angelegt werden. Diese Einschränkung hat einen entscheidenden Einfluß auf die maximal erreichbare Monomerkonzentration im Gasraum. Legt man ein Volumen von 2 l (Reaktorvolumen), eine Gastemperatur von 30 °C und einem Druck von 6000 hPa zugrunde, so ist die Konzentration eines gasförmigen Monomers im Reaktor 0,2 mol/l unter der Voraussetzung der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes. Die Konzentrationen, die man üblicherweise in Lösungsverfahren mit Toluol als Lösungsmittel erreicht, betragen 1,3 mol/l (Propen in Toluol bei 2000hPa und 30 °C) und mehr^[21,80]. Daß trotz der geringeren Monomerkonzentrationen akzeptable Aktivitäten erzielt werden, spricht für das Gasphasenverfahren und läßt vermuten, daß bei Verwendung höherer Drücke (z.B. im Stahlautoklaven) noch bessere Ergebnisse erreicht werden können.

Um die Suche nach einem optimalen Katalysator abzukürzen, wurde für die meisten Versuche das hochaktive C₂-symmetrische System *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂ in Kombination mit MAO/SiO₂ verwendet, das sich schon als sehr erfolgreich in der Lösungspolymerisation ausgezeichnet hat^[81].

6.2 Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂

6.2.1 Experimentelle Parameter

Für die Polymerisation von Propen bei verschiedenen Temperaturen mit dem Metallocen *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂ wurde ein Satz an Parametern gewählt, die sich an den vorhandenen Erfahrungen orientieren^[64]. Tabelle 6.2-1 gibt eine Übersicht der relevanten Daten.

*Tabelle 6.2-1: Experimentelle Parameter für die Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂*

Metallocen	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂
Cokatalysator	MAO/SiO ₂
Rührmedium	NaCl bzw. PE
Volumen Rührmedium [ml]	200
Gesamtmasse Katalysator¹ [g]	0,5846
Metallocenbeladung² [mol/g]	8,55 * 10 ⁻⁶
Beladung von TIBA³ [mol/ml]	6 * 10 ⁻⁶
n_{Al/Zr}	1000
Al/Zr	1250
T_p [°C]	0, 15, 30, 45, 60 bzw. 75
t_p [min]	120
p [hPa]	5000, 3000 bzw. 2500 ⁴

¹ Summe der Massen des Metallocens und des Cokatalysators

² bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators

³ bezogen auf das Volumen des Rührmediums

⁴ 3000 hPa wurde bei T_p = 15 °C und 2500 hPa bei T_p = 0 °C verwendet

Die Monomerdrücke für die Polymerisationstemperaturen 0 und 15 °C mußten im Vergleich zu dem ansonsten verwendeten Druck von 5000 hPa herabgesetzt werden, da die Gefahr der

Kondensation des Propens im Reaktor bestand. Somit wären diese Versuche keine Gasphasenreaktionen und mit den Polymerisationen ab 30 °C nicht vergleichbar gewesen. Die für 0 °C und 15 °C gewählten Drücke (s. Tabelle 6.2-1) richten sich nach dem Propeneigendruck, der bei Versuchen in Masse bei den entsprechenden Temperaturen gemessen wurde^[82,83].

6.2.2 Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten

Das Verhalten von Katalysatoren vom Metallocen/MAO-Typ bei höheren Temperaturen ist sowohl vom wissenschaftlichen als auch vom technischen Standpunkt interessant: Zum einen ist es möglich, Rückschlüsse über die Deaktivierung zu ziehen, die bei verbrückten Metallocenen mit einer Bisindenyl-Ligandenstruktur bei hohen Temperaturen beobachtet wird^[84]. Zum anderen sind eine Vielzahl von industriellen Prozessen auf eine Reaktionsführung bei Temperaturen ausgelegt, die wesentlich höher als Raumtemperatur liegen. Gerade dies macht eine Untersuchung der Temperaturstabilität von Metallocen/MAO-Katalysatoren notwendig, wenn man auf die Applikation dieser Systeme im Rahmen der von der technischen Seite erwünschten Drop-In-Technologie abzielt.

In dieser Arbeit sind Polymerisationen bis zu einer Temperatur von 75 °C durchgeführt worden. Dabei haben sich interessante Unterschiede ergeben nicht nur im Vergleich der hier verwendeten geträgerten Katalysatoren zu den homogenen Entsprechungen, sondern auch im Vergleich der Rührmedien untereinander (s. Abbildung 6.2-1 und Abbildung 6.2-2).

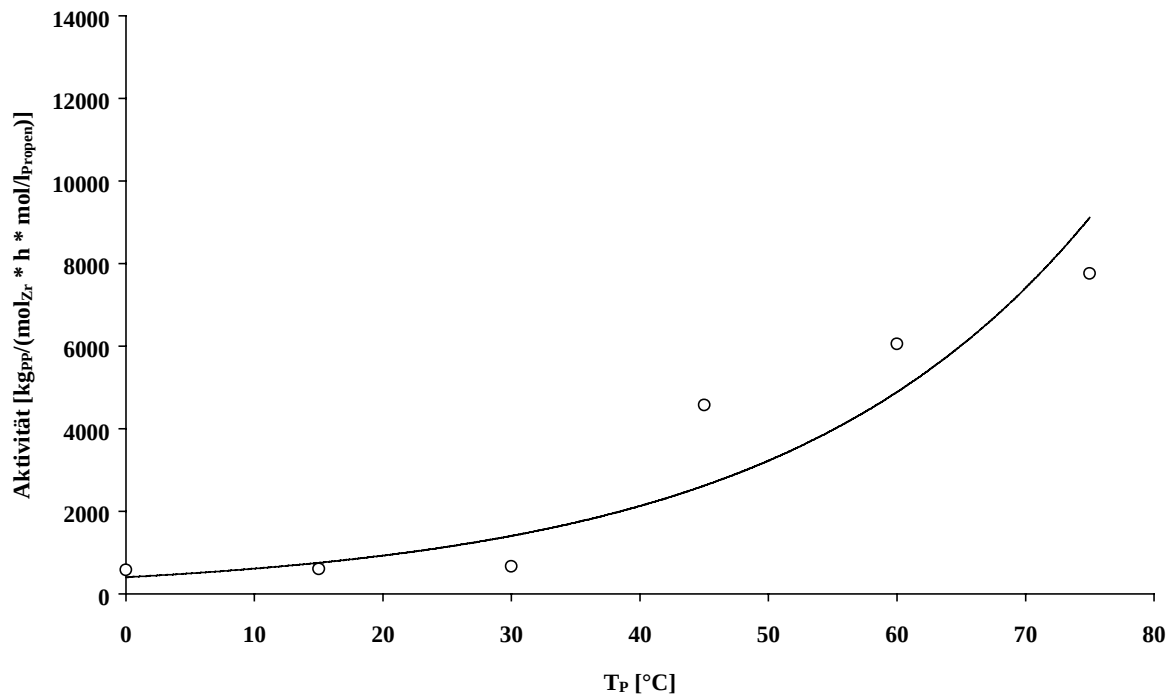


Abbildung 6.2-1: Aktivität der Polymerisation von Propen im gerührten Bettreaktor mit $\text{rac-}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naphtyl)Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur; Rührmedium: NaCl

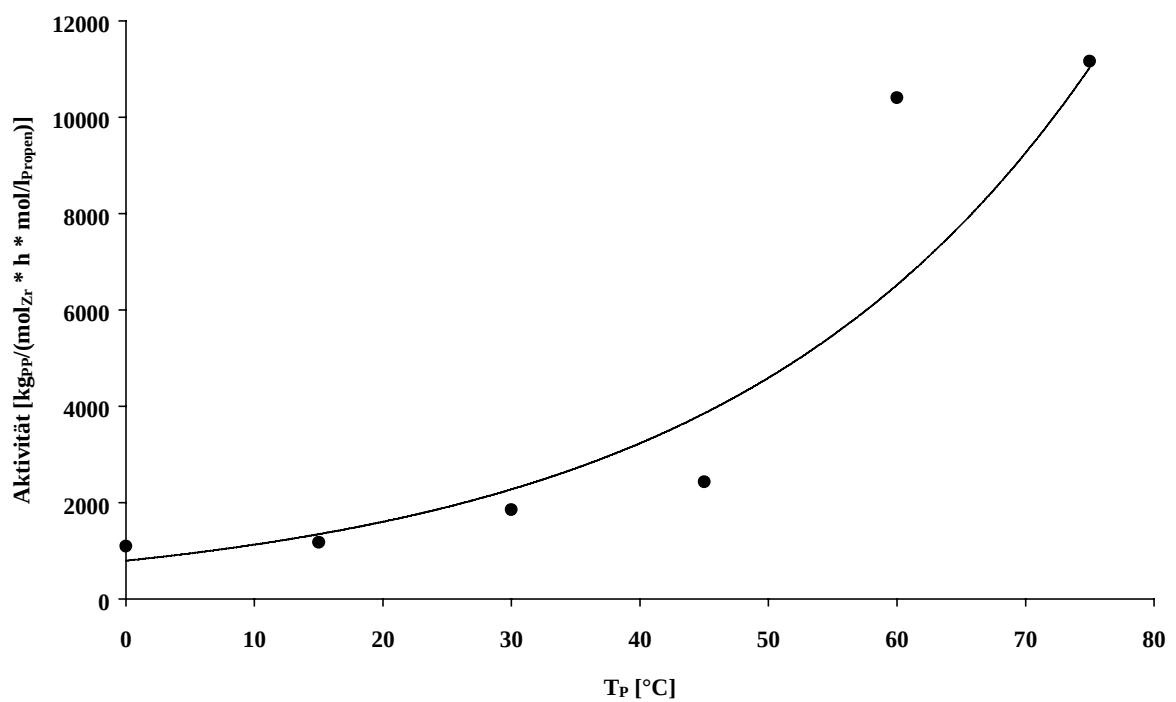


Abbildung 6.2-2: Aktivität der Polymerisation von Propen im gerührten Bettreaktor mit

rac-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur; Rührmedium: PE

Im unteren Temperaturbereich bis 45 °C sind die Aktivitäten in beiden Rührmedien vergleichbar. Ab 45 °C ergeben sich Unterschiede in den Katalysatorleistungen: Die Polymerisationen im PE-Rührmedium verlaufen etwa zweimal so schnell wie die im NaCl-Rührmedium. Offensichtlich ist eine Interaktion zwischen dem Rührmedium und dem geträgerten Katalysator vorhanden. Eine naheliegende Erklärung für diese Beobachtung liegt in der unterschiedlichen Hygroskopie der beiden Materialien. Obwohl das Kochsalz intensiv vorbehandelt wird (s. Abschnitt 9), ist die Entfernung von Wasser aus dem NaCl möglicherweise nicht vollständig. Die Mobilisierung der Restfeuchtigkeit im Kochsalz steigt mit der Temperatur. Dies könnte den Aktivitätsunterschied zwischen den Polymerisationen in beiden Rührmedien bei höheren Temperaturen (ab 45 °C) erklären. Das Polyethen dagegen nimmt weit weniger Wasser als NaCl auf; daher lässt sich dieses Material sehr viel effektiver trocknen und die „Vergiftung“ des Katalysators durch Restfeuchtigkeit wesentlich besser unterdrücken.

Der Aktivitätsunterschied, der sich bei der Gasphasenpolymerisation in beiden Rührmedien ergibt, ist relativ gering im Vergleich zu der Aktivität des entsprechenden homogenen Katalysators *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol, die Werte von ca. 300000 kg_{pp}·mol⁻¹_{Zr}·h⁻¹·mol/l⁻¹_{Propen} bei 30 °C erreicht^[78]. Zwar ist die Leistung heterogenisierter Metallocene in der Regel etwas niedriger als die der homogenen Entsprechungen, ganz gleich in welchem Verfahren (z.B. Gasphase oder Slurry) oder in welcher Form (z.B. direkt heterogenisiert oder kovalent geträgert) sie eingesetzt werden^[47,57,59], aber der wesentliche Vorteil der Heterogenisierung ergibt sich in der Temperaturstabilität. Die Aktivitäten der Polymerisationen sowohl in NaCl als auch in PE können über den gesamten untersuchten Temperaturbereich mit der Funktion für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Arrhenius beschrieben werden:

$$A = A_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T_P}\right)}$$

A = Aktivität

A_0 = präexponentieller Faktor

E_a = Aktivierungsenergie

R = ideale Gaskonstante

Die logarithmisierte Form ergibt eine lineare Abhängigkeit von der reziproken Temperatur:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{E_A}{R \cdot T_p}$$

Die logarithmierten Aktivitäten der Gasphasenpolymerisationen aufgetragen gegen $1/T$ ergeben wie erwartet eine Gerade (s. Abbildung 6.2-3 und Abbildung 6.2-4). Die entsprechende Temperaturreihe für Polymerisationen in Lösung läßt sich nur bis 30 °C mit der Arrheniusgleichung beschreiben^[82]. Dies ist ein Hinweis dafür, daß in Lösung die Polymerisation ab 30 °C durch andere Reaktionsschritte beeinflusst wird. Ein solcher Reaktionsschritt ist der bimetallischer Abbruch, der über die Reaktion von zwei katalytisch aktiven Zentren mit MAO zu Zr-CH₂-Zr Spezies führen kann, die inaktiv sind und im Verlauf der Polymerisation nicht reaktiviert werden können^[85]. Damit diese Deaktivierung wirksam werden kann, müssen die einzelnen Metallzentren beweglich sein, also z.B. gelöst sein. Bei der Heterogenisierung fixiert man die Metallocene auf einen Träger. Die Abbruchreaktion zwischen geträgertem MAO und Zirconocen dürfte in etwa gleich wahrscheinlich sein wie in Lösung, die Folgereaktion mit einem weiteren Metallocenmolekül sollte jedoch gehemmt sein. Daraus folgt eine Verlangsamung der Deaktivierung, die offensichtlich bis zu 75 °C gemindert bleibt (s. Abbildung 6.2-1 und Abbildung 6.2-2). Die Stabilisierung von Zirconocen/MAO-Katalysatoren ist schon in anderem Zusammenhang beobachtet worden, nämlich über die Methanentwicklung von Metallocen/MAO-Lösungen bzw. Metallocen/MAO/SiO₂-Suspensionen^[63].

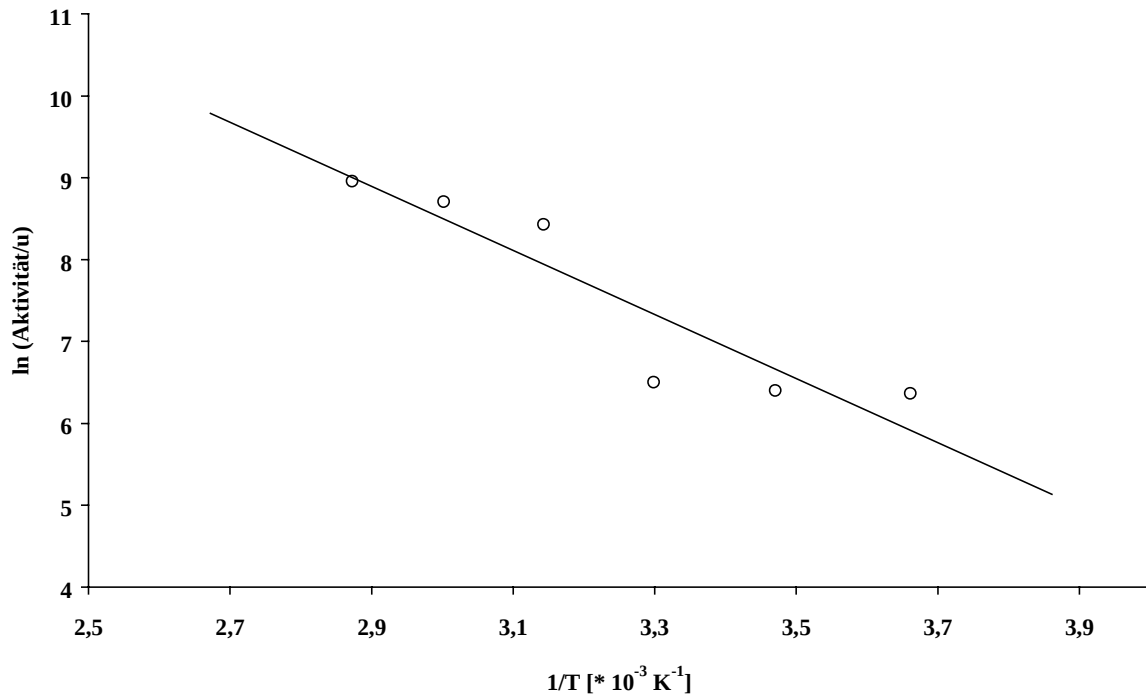


Abbildung 6.2-3: Auftragung nach Arrhenius der Propenpolymerisation im gerührten Bettreaktor mit $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$; Rührmedium: NaCl, $u = \text{kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Propen}})$, für Aktivität s. Abbildung 6.2-1

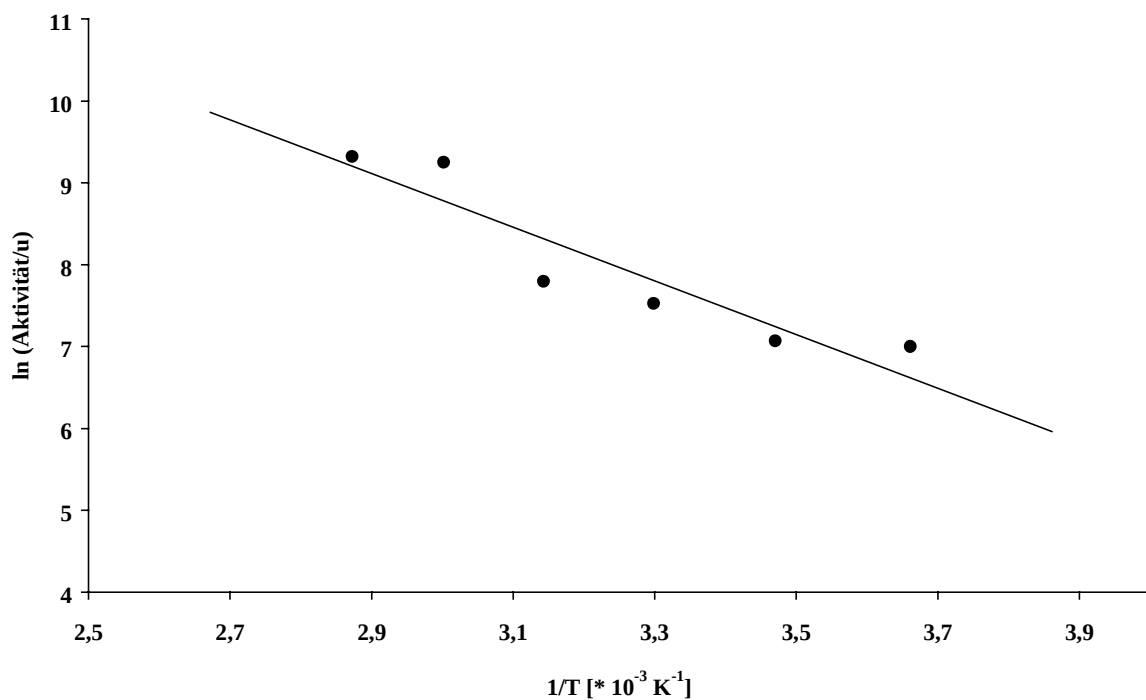


Abbildung 6.2-4: Arrhenius-Plot der Propenpolymerisation im gerührten Bettreaktor mit

rac-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂; Rührmedium: PE, $u = \text{kg}/(\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}/l_{\text{Propen}})$, für Aktivität s. Abbildung 6.2-2

Die Aktivierungsenergie für die Propenpolymerisation in der Gasphase liegt für beide Rührmedien bei etwa 30 kJ/mol (s. Tabelle 6.2-2). Der entsprechende Wert für die homogene Propenpolymerisation liegt etwa dreimal so hoch, wenn nur die Aktivitäten bis zu einer Temperatur von 30 °C berücksichtigt werden. Interessant ist der Vergleich der Aktivierungsenergie von Polymerisationen mit dem gleichen Katalysatorsystem in anderen Verfahren (s. Tabelle 6.2-2). So liegt E_A im Slurry-Verfahren, in Masse mit dem heterogenisierten Katalysator und sogar in Masse mit dem homogenen System ebenfalls bei ca. 30 kJ/mol. Letztere kann man ebenfalls als heterogene Reaktion betrachten, wenn man berücksichtigt, daß das entstehende Polymer bei diesem Verfahren während der Reaktion ausfällt. Die näherungsweise gleiche Aktivierungsenergie für alle diese Verfahren deutet auf einen vergleichbaren geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der diesen heterogenen Polymerisationen gemeinsam ist.

Tabelle 6.2-2: Aktivierungsenergie der Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂ in verschiedenen Verfahren

Polymerisationsverfahren	Aktivierungsenergie E_a [kJ/mol]
geträgert, Gasphase, NaCl-Bett,	33
geträgert, Gasphase, PE-Bett	27
geträgert, Masse ^{[83],1}	35
geträgert, Slurry ^{[83],1}	27
Masse ^{[82],1}	31
Lösung ^{[82],2}	88

¹ bis $T_p = 60$ °C berücksichtigt

² bis $T_p = 45$ °C berücksichtigt

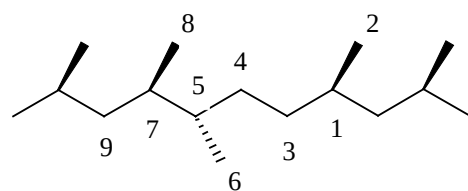
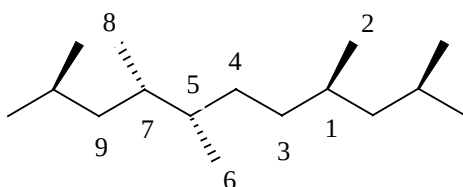
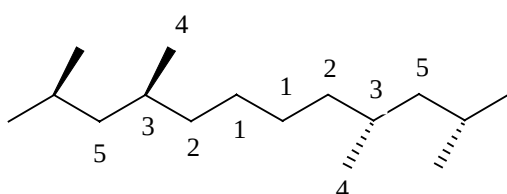
Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der heterogenen und homogenen Polymerisation unterstreichen die Vorstellung, daß bei den geträgerten Systemen ein anderer Teilschritt die Geschwindigkeit bestimmt. Da sich die Mikrostruktur und die physikalischen Eigenschaften der mit den geträgerten Metallocenen hergestellten Polymere nicht stark von denen der mit

den homogenen Analogen erzielten Polymere unterscheiden (s. Abschnitt 6.2.3 und 6.2.4), läßt sich daraus schließen, daß die chemischen Reaktionen des Katalysezyklus nicht beeinflußt werden. Der oben erwähnte, andere geschwindigkeitsbestimmende Schritt dürfte daher nicht chemischer sondern eher physikalischer Natur sein, z.B. die Diffusion.

6.2.3 Mikrostruktur der Polymere

Anhand der Mikrostruktur von Polymeren, die mit Metallocen/MAO-Systemen hergestellt werden, lassen sich Rückschlüsse auf die Arbeitsweise des Katalysators ziehen. Durch die Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren von Homopolymeren kann man die Stereospezifität des Metallocen/MAO Systems bezüglich des zugrundeliegenden Monomers bestimmen. Ist der Einbau der Monomere streng regelmäßig, was gleichbedeutend mit einem hoch stereospezifisch arbeitenden Katalysator ist, so ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des entsprechenden Polymers relativ arm an Resonanzen. Treten bei der Polymerisation andersartige Einbauten von Monomereinheiten auf, so deutet dies auf Nebenreaktionen im Katalysezyklus hin; im ^{13}C -NMR-Spektrum des entsprechenden Polymers erscheinen dann zusätzliche Resonanzen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum eines taktischen Polypropens kann man zunächst durch Bestimmung der Pentadenintensitäten bei Verschiebungen von ca. 20 – 25 ppm (primäre ^{13}C -Kerne) die Stereoregularität des Monomereinbaus bestimmen, also in welchem Grad *rac*- und *meso*-eingebaute Einheiten in den Polymerketten auftreten. Dies gilt im Verschiebungsbereich der primären ^{13}C -Kerne für Propenmoleküle, die 1,2 in die laufende Polymerkette, also mit dem C-Atom C-1 voran, insertiert werden. Im isotaktischen Polypropen sind jedoch auch bezüglich der Regioselektivität andere Formen des Monomereinbaus beobachtet worden, so z.B. die 2,1-*meso*- und die 3,1-Insertion^[86] (s. Abbildung 6.2-5). Letztere werden im ^{13}C -NMR-Spektrum durch Resonanzen charakterisiert, die außerhalb der Verschiebungsbereiche der Hauptsignale der drei verschiedenen ^{13}C -Kerne (primär bis tertiär) stehen (s. Tabelle 6.2-3).

2,1-*meso*-Insertion2,1-*rac*-Insertion

3,1-Insertion

Abbildung 6.2-5: Schematische Darstellung von 2,1- und 3,1-Regiofehlern innerhalb einer Polypropylenkette

Tabelle 6.2-3: Zuordnung von Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum von Polypropylen den ^{13}C -Kernen in 2,1- und 3,1-regioirregulär insertierten Einheiten^[87]

C-Atom ¹	$\delta(2,1\text{-rac})$ [ppm]	$\delta(2,1\text{-meso})$ [ppm]	$\delta(3,1)$ [ppm]
1	31,32	31,36	27,61
2	20,96	21,04	37,31
3	35,09	35,54	30,96
4	32,13	30,22	20,83
5	38,08	38,38	45,95
6	15,34	17,14	
7	34,92	35,89	
8	15,12	17,83	
9	43,02	41,87	

¹ Die Nummerierung der C-Atome ist der Abbildung 6.2-5 zu entnehmen

Die Mikrostruktur des Polypropens, das in der Gasphase mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ hergestellt wurde, zeigt im Vergleich zum Polypropen, das mit dem entsprechenden homogenen System erhalten wird, interessante Unterschiede (s. Tabelle 6.2-4). Zunächst einmal ist im homogenen Fall das Fehlen von sowohl Stereo- als auch Regiofehlern im Polymer bei allen Polymerisationstemperaturen auffällig; dies ist ungewöhnlich, da das hier verwendete C₂-symmetrische System als hochstereospezifisch und hochregioselektiv gilt^[81]. Für den heterogenen Fall findet man dagegen bei praktisch allen Polymerisationstemperaturen Einbaufehler. Das verstärkte Erscheinen solcher Fehler für heterogenisierte Metallocen/MAO Systeme ist in der Vergangenheit beobachtet worden^[88,89], jedoch handelten es sich hierbei um Polymerisationen im Slurry-Verfahren. Die Verifizierung dieses Phänomens für die Polymerisation in der Gasphase deutet wiederum daraufhin, daß die Ursache auf einer den Slurry- und Gasphasenverfahren gemeinsamen Grundlage beruht.

Tabelle 6.2-4: Vergleich der Regioselektivität von *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂ in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur bei der homogenen und heterogenen Polymerisation von Propen

T _p [°C]	<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO/SiO ₂ ¹		<i>rac</i> -[Me ₂ Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind) ₂]ZrCl ₂ /MAO ^{2,[82]}	
	2,1-meso [%]	3,1 [%]	2,1-meso [%]	3,1 [%]
0	1,1	0	0	0
15	0,8	0	0	0
30	1,5	0	0	0
45	1,4	0,3	0	0
60	1,0	0,3	<1	0
75	0,8	0,4	<1	0

¹ in der Gasphase

² in Toluol

Diese Grundlage könnte der Phasenübergang Flüssigkeit (toluolische Monomerlösung) bzw. Gas (reines Monomergas) und Feststoff (heterogenisiertes Metallocen) sein; dieser Übergang ist wahrscheinlich durch eine Diffusionsgrenzschicht bestimmt. Im Falle der Slurry-Polymerisation wird die Diffusionsgeschwindigkeit durch den Konzentrationsgradienten

zwischen Katalysatoroberfläche und der äußeren Grenzschicht bestimmt; bei der Gasphasenpolymerisation spielt die Knudsen-Diffusion vom äußeren Gasraum in die Poren des Trägermaterials eine Rolle. In beiden Fällen ist mit einer geringeren Monomerkonzentration an der Katalysatoroberfläche (lokale Monomerkonzentration), also auch an den katalytisch aktiven Zentren, zu rechnen, als in der Lösung oder im Gasraum eingestellt wird (äußere Monomerkonzentration). Die Verarmung an Monomer am Katalysatorzentrum hängt somit über das 1. Ficksche Gesetz vom Diffusionskoeffizient und der äußeren Grenzkonzentration ab:

$$F = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

F = Diffusionsstrom

D = Diffusionskoeffizient

dc/dx = eindimensionaler Konzentrationsgradient

mit den Grenzkonzentrationen c_a = Konzentration der äußeren Grenzschicht und c_i = Konzentration an der Katalysatoroberfläche und dc/dx = linear gilt:

$$c_i = c_a - \frac{F}{D}$$

Wenn die Verarmung an Monomer am Katalysatorzentrum signifikant ist, so hat dies Auswirkungen auf die Arbeitsweise des Katalysators. Wird die während des Katalysezyklus auftretende freie Koordinationsstelle am Metallocen nicht genügend schnell durch weiteres Monomer aufgefüllt, so werden alternative Reaktionszyklen wahrscheinlicher. Hierzu gehören die oben erwähnten Fehlinsertionen.

Die Reaktionen, die zu 2,1- und 3,1-Regiofehlern führen, sind etwas unterschiedlich. Die 2,1-Insertion erfolgt entweder nach der weniger wahrscheinlichen, sekundären Anlagerung eines Propenmoleküls oder nach Rotation einer primär koordinierten Propeneinheit. Die letzte Möglichkeit könnte das vermehrte Auftreten von 2,1-Regiofehlern bei höheren Temperaturen

erklären, da die Energiebarriere für die Rotation koordinierter Propenmoleküle abgesenkt würde. Eine 3,1-Insertion sieht auf den ersten Blick recht ungewöhnlich aus (s.

Abbildung 6.2-6), da scheinbar eine Propeneinheit über die Kohlenstoffatome C-1 und C-3 erfolgt, obwohl die Doppelbindung über C-1 und C-2 verknüpft ist. Die Entstehung von 3,1-insertierten Einheiten ist einerseits abhängig von der Anzahl der Sekundärinsertionen und wird andererseits durch geringe Monomerkonzentrationen begünstigt^[90,91]. Auf diesen Beobachtungen aufbauend sind im wesentlichen zwei plausible Mechanismen formuliert worden^[92,93,94]: In beiden Mechanismen ist der Ausgangspunkt eine am Metallzentrum wachsende Polymerkette, bei der die letzte Propeneinheit 2,1-insertiert wurde. Der erste Weg verläuft über eine β -Hydridabspaltung der wachsenden Kette, nachfolgende Rotation der über die endständige Doppelbindung koordinierte Polymerkette und anschließende Reinsertion des Hydrids am Kohlenstoffatom C-3. Der zweite Weg beinhaltet den gleichzeitigen Platztausch des Zirconiums und eines β -ständigen Wasserstoffatoms.

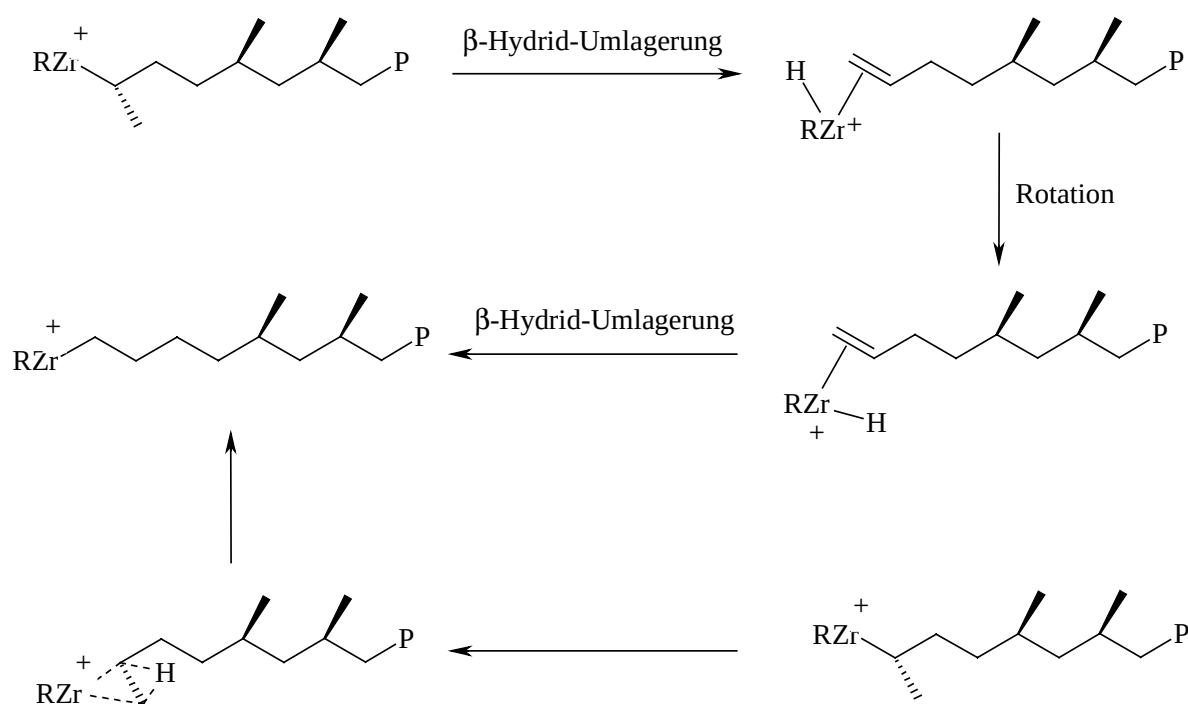


Abbildung 6.2-6: Schematische Darstellung der 3,1-Insertionsmechanismen von Propen in die wachsende Polymerkette; R = $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naphtyl)Ind})_2$; P = Polymerkette

Die Mechanismen führen also die Bildung von 3,1-insertierten Einheiten auf die Isomerisierung von 2,1-insertierten Einheiten zurück. Busico und Resconi haben gezeigt, daß

das Verhältnis von 2,1- zu 3,1-Insertionen linear mit der Propenkonzentration ansteigt, womit sie die Isomerisierung belegen konnten^[90,91]. Hieraus ist es ersichtlich, daß eine freie Koordinationsstelle die β -Hydridabspaltung und damit die 3,1-Fehlininsertion erleichtert. Die freie Koordinationsstelle tritt wiederum bei einer Verarmung des Katalysatorzentrums an Monomer auf. Somit läßt sich hieraus schließen, daß im Falle des geträgerten Metallocens bei Polymerisationstemperaturen ab 45 °C der Konzentrationsgradient über die Katalysatorpartikel merklich größer wird. Bei steigender Temperatur wird diese Verarmung an Monomer stärker; dies wird anhand des größeren Anteils an 3,1-Insertionen bei 60 °C und 75 °C deutlich (s. Tabelle 6.2-4). Beim entsprechenden homogenen Katalysatorsystem werden bis 60 °C keine 3,1-Insertionen beobachtet; in diesem Fall ist es möglich durch größeren angelegten Propendruck die Konzentration am Katalysatorzentrum konstant zu halten. Beim Gasphasenverfahren im Glasautoklaven hat man jedoch keine Möglichkeit, die Diffusionsgeschwindigkeit zumindest im verwendeten Druckbereich von 1000 bis 5000 hPa wesentlich zu beeinflussen. Weitere Versuche im Stahlreaktor bei sehr viel höheren Drücken sind notwendig, um die Vergleichbarkeit zwischen Polymerisationen in der Gasphase und in Lösung herzustellen.

Der Verlust an Stereoselektivität des Systems *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ im Gasphasenverfahren ist ebenfalls erkennbar allerdings erst bei einer Temperatur von 75 °C. Es ist zwar möglich, eine Resonanz im ¹³C-NMR-Spektrum der mrrm-Pentade zuzuordnen, jedoch werden die Resonanzen der mmmr- und der mmrr-Pentade vom Hauptsignal der primären ¹³C-Kerne und den Resonanzen der regioirregulär insertierten Einheiten überlagert. Daher ist eine Quantifizierung nicht möglich, jedoch läßt sich qualitativ eine Verringerung der Stereospezifität feststellen.

Man vermutet, daß die Verringerung der Stereoselektivität durch konkurrierende Epimerisierungsreaktionen verursacht wird (s. Abbildung 6.2-7), bei denen die Konfiguration der zuletzt insertierten Einheit der wachsenden Polymerkette über β -Hydridabspaltung, Rotation der Doppelbindung und anschließende Reinsertion des Hydrids verändert wird. Die Verminderung der Stereoselektivität ist im homogenen Fall nicht so drastisch wie beim geträgerten System.

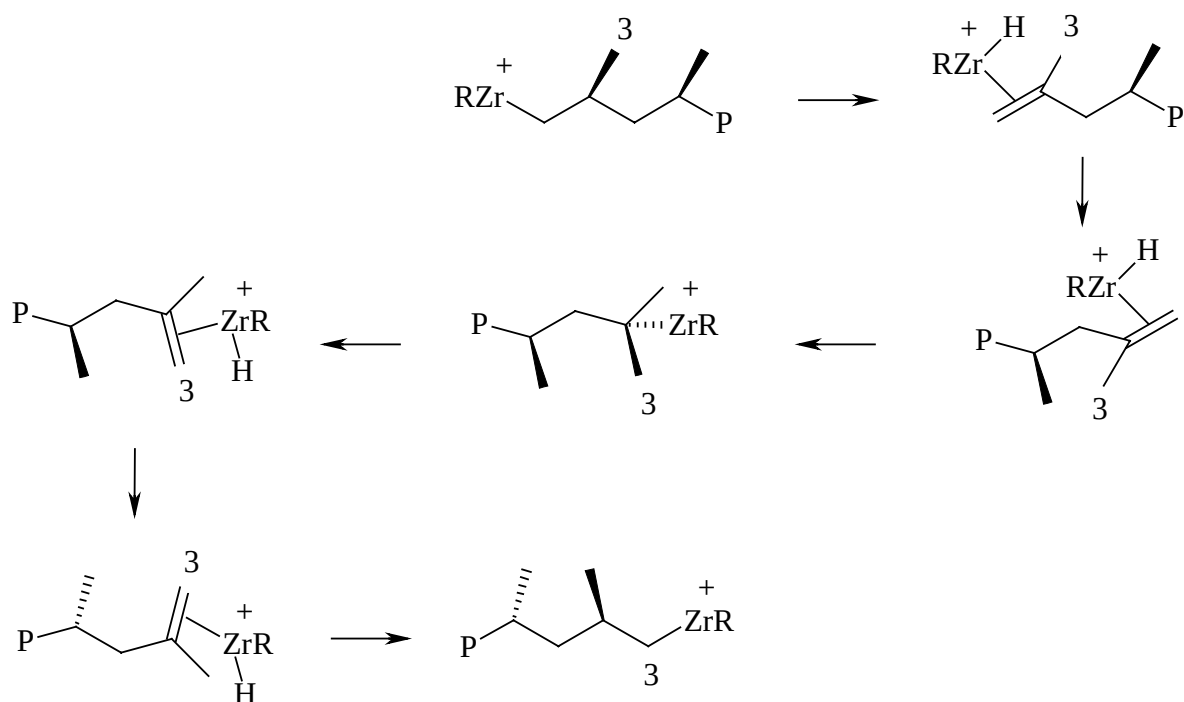


Abbildung 6.2-7: Schematische Darstellung der Epimerisierungsreaktion; R = $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naphtyl)Ind})_2$; P = Polymerkette; das Kohlenstoffatom C-3 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit bei jeder Struktur eingezeichnet

Diese Beobachtungen zur veränderten Stereo- und Regioselektivität von $\text{rac-[Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naphtyl)Ind})_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$ gegenüber $\text{rac-[Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naphtyl)Ind})_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO}$ lassen den Schluß zu, daß Wechselwirkungen zwischen der wachsenden Polymerkette und dem Träger stattfinden. Diese Interaktion führt offensichtlich dazu, daß die Energiebarriere für die Rotation koordinierter Doppelbindungen (Propen oder ungesättigtes Kettenende) herabgesetzt wird. Eine weitere Nebenreaktion, die für Metallocenkatalysatoren diskutiert wird, ist der Backskip^[95], also die Wanderung der wachsenden Polymerkette am Metallzentrum von einer Koordinationsstelle zur anderen. Wie bei der 3,1-Insertion wird auch hier die Reaktion durch Monomerverarmung am katalytisch aktiven Zentrum begünstigt. Da bei dem hier verwendeten C_2 -symmetrischen Metallocen die beiden freien Koordinationsstellen gleichwertig sind (beide insertieren Propen auf die gleiche Weise), macht sich ein solcher Backskip nicht bemerkbar.

6.2.4 Physikalische Eigenschaften

Die durch ^{13}C -NMR bestimmbare Mikrostruktur ist eng mit den physikalischen Eigenschaften der Polymere verknüpft. Ein streng isotaktisches Polypropen sollte zum Beispiel perfekte kristalline Bereiche ausbilden, so daß ein solches Polymer einen hohen Schmelzpunkt und einen hohen Kristallinitätsgrad aufweisen sollte. Wenn Fehleinbauten (sowohl Stereo- als auch Regiofehler) auftauchen, stören sie die Ordnung in den kristallinen Bereichen, so daß dies zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes führen kann. Das Ausmaß dieser Absenkung ist unter Umständen drastisch, so daß bereits eine geringe Anzahl an Regio- bzw. Stereofehlern zu deutlichen Veränderungen der Schmelztemperaturen führen kann^[65].

Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten geträgerten Metallocens *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ weist das hiermit in der Gasphase hergestellte Polypropen Fehleinbauten über den ganzen Bereich der Polymerisationstemperatur auf (s. [Tabelle 6.2-5](#)). Infolgedessen sind die Schmelzpunkte der Polypropene um rund 20 °C niedriger als die der mit dem homogenen Analogon erzeugten Produkte; dabei ist der Anteil der 2,1- und 3,1-Insertionen nicht größer als 2 % bzw. 1 %.

*Tabelle 6.2-5: Physikalische Eigenschaften der mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in der Gasphase hergestellten Polypropene*

T_p [°C]	T_m [°C]	M_n [g/mol]	K¹ [%]
0	146	190000	25
15	150	440000	29
30	146	170000	33
45	142	150000	47
60	144	130000	47
75	144	110000	38

¹ anhand der Schmelzenthalpie im Thermogramm berechnet

Die Schmelzpunkte folgen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur offensichtlich keinem Trend: Sie liegen alle in etwa bei 145 °C. Da der Anteil der Fehleinbauten in diesen

Polymeren sich in einem Bereich von 0 % bis 2 % befindet, ist ein wesentlicher Effekt nicht zu erwarten.

Es ist wichtig zu erwähnen, daß die in dieser Arbeit vorgestellten Mikrostrukturen und physikalischen Eigenschaften von Polymeren stammen, die in der Gasphase mit einem Rührbett aus NaCl hergestellt wurden, da bei diesem Rührmedium eine vollständige Abtrennung des Produktes möglich ist. Die Polypropene, die im PE Rührmedium erhalten wurden, ließen sich jedoch über DSC-Messungen identifizieren. Das Rohmaterial, das bei diesen Polymerisationen gewonnen wurde, konnte optisch in zwei Partikel unterschiedlicher Morphologie eingeteilt werden: die Partikel des PE-Startbetts und poröse Teilchen, die scheinbar auf den Körnern des Startbetts aufgewachsen waren. Bei der Untersuchung der porösen Teilchen wurden zwei Schmelzpunkte gemessen, die einerseits dem PE-Rührmedium und andererseits dem neu entstandenen Polypropen zugeordnet werden konnten (s. Tabelle 6.2-6)

Tabelle 6.2-6: Schmelzpunkte des Polymergemisches, das bei der Gasphasenpolymerisation von Propen mit $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$ in PE erhalten wurde

T_p [°C]	1. T_m^1 [°C]	2. T_m^1 [°C]
PE ²	123	-
45	125	144
60	123	143
75	123	144

¹ Schmelzpunkte, die im zweiten Lauf des DSC-Meßprogramms beobachtet wurden

² PE-Rührmedium vor der Polymerisation

Dies ist ein Indiz dafür, daß im PE- und NaCl-Rührmedium prinzipiell die gleichen Produkte entstehen, d.h. das Startbett hat keinen Einfluß auf die Eigenschaften der Polymere.

Im Gegensatz zu den Schmelztemperaturen zeigen die viskosimetrisch bestimmten mittleren Molmassen einen leichten Trend: Mit zunehmender Polymerisationstemperatur sinkt die Molmasse des Polypropens (s. Tabelle 6.2-5). Diesen Effekt kann man mit der in gleicher Weise zunehmenden Zahl der 2,1-Insertionen korrelieren. Es wird vermutet, daß die 1,2-

Insertion einer weiteren Propeneinheit in eine Polymerkette, deren letzte Einheit 2,1-insertiert wurde, sehr langsam ist^[86]. Damit wird der weitere Aufbau der Polymerkette so lange verzögert, daß die Geschwindigkeiten von Kettenabbruchreaktionen zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Das bei 15 °C hergestellte Polypropen weicht von diesem Trend deutlich ab. Da der gleiche Befund für die Slurry-Polymerisation bei 15 °C festgestellt wurde^[83], dürfte diese Beobachtung kein Meßfehler sein, jedoch kann dieser Effekt noch nicht erklärt werden.

Die Kristallinitäten der mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in der Gasphase hergestellten Polypropene wiederum steigen mit zunehmender Polymerisationstemperatur. Für diesen Trend kommen zwei Erklärungen in Frage: Da mit dem gleichen Metallocen in toluolischer Lösung und in Masse eine eher konstante Kristallinität über alle Temperaturen beobachtet wird^[78], könnte der Träger einen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten haben. Entweder wirkt der Träger als Templat für die wachsende Polymerschicht oder die nach der Aufarbeitung zurückbleibende Katalysatorasche stört die Kristallinität bei niedrigen Polymer/Asche-Verhältnissen. Im ersten Fall könnte die erhöhte Polymerisationstemperatur dazu beitragen, daß das wachsende Polymer getempert wird; das Tempern und damit das Ordnen der Polymerketten würde einfacher sein, je näher die Polymerisationstemperatur am Schmelzpunkt ist. Im anderen Fall würde sich die Störung der kristallinen Bereiche bei den niedrigen Polymerisationstemperaturen bemerkbar machen, da die Ausbeute an Polymer und damit das Verhältnis Polymer/Katalysatorasche entsprechend gering ist.

6.2.5 Kristallstrukturen der Polymere

Die in Abschnitt 6.2.4 behandelte Kristallinität der Polypropene kann mit der Röntgenweitwinkelstreuung WAXS etwas genauer untersucht werden. Im Diffraktogramm von isotaktischem Polypropen kann man anhand der charakteristischen Reflexe drei verschiedene Kristallstrukturen erkennen: die α -, β - und γ -Phase. Die monoklinische α -Phase ist die häufigste Kristallform, die in isotaktischem Polypropen auftritt^[96,97]. Beim Abkühlen aus der Schmelze oder beim Fällern aus der Lösung entsteht meistens diese Struktur. Die hexagonale β -Phase erhält man nur unter speziellen Kristallisationsbedingungen oder in

Gegenwart von Nukliierungsreagenzien^[98,99]. Die triklinische γ -Phase schließlich wird u.a. bei der Kristallisation unter hohem Druck und bei Polypropenen von niedriger Molmasse beobachtet^[100,101]. Sie wird auch häufig im Polypropen gefunden, das mit Metallocen/MAO-Katalysatoren hergestellt wurde^[102].

So hat z.B. Schupfner die Polypropene einer Reihe C_2 -symmetrischer Metallocene untersucht^[87]. Er konnte das gleichzeitige Vorliegen von α - und γ -Phase in Polymeren beobachten, die unter bestimmten Bedingungen, wie z.B. bei hohen Polymerisationstemperaturen, hergestellt wurden. Er stellte einen Zusammenhang zwischen 3,1-Fehlinserktionen und dem Anteil der γ -Phase im Polymer fest.

In dieser Arbeit ist schon gezeigt worden, daß die durch *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in der Gasphase hergestellten Polypropene einen relativ hohen Anteil an 2,1- bzw. 3,1-Insertionen enthalten (s. Abschnitt 6.2.3). Dies schlägt sich in den entsprechenden Diffraktogrammen dieser Polymere nieder (s. Abbildung 6.2-8, Abbildung 6.2-9 und Abbildung 6.2-10).

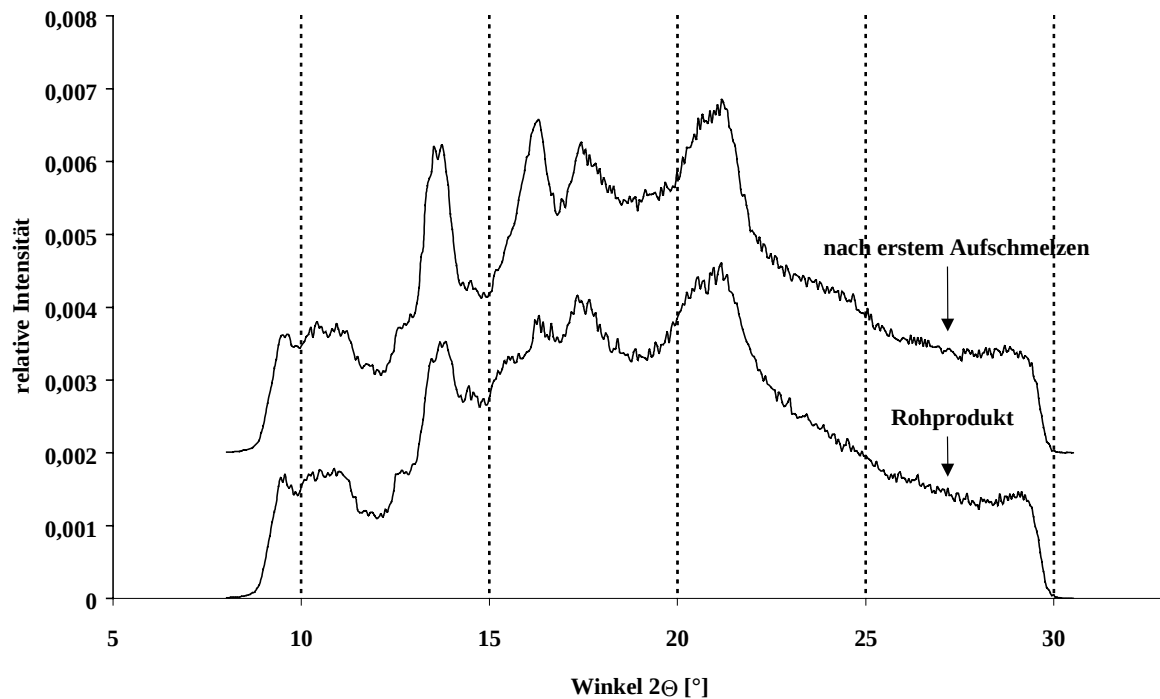


Abbildung 6.2-8: Diffraktogramm von Polypropylen, das durch $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$ in der Gasphase bei $T_p = 0\text{ °C}$ hergestellt wurde

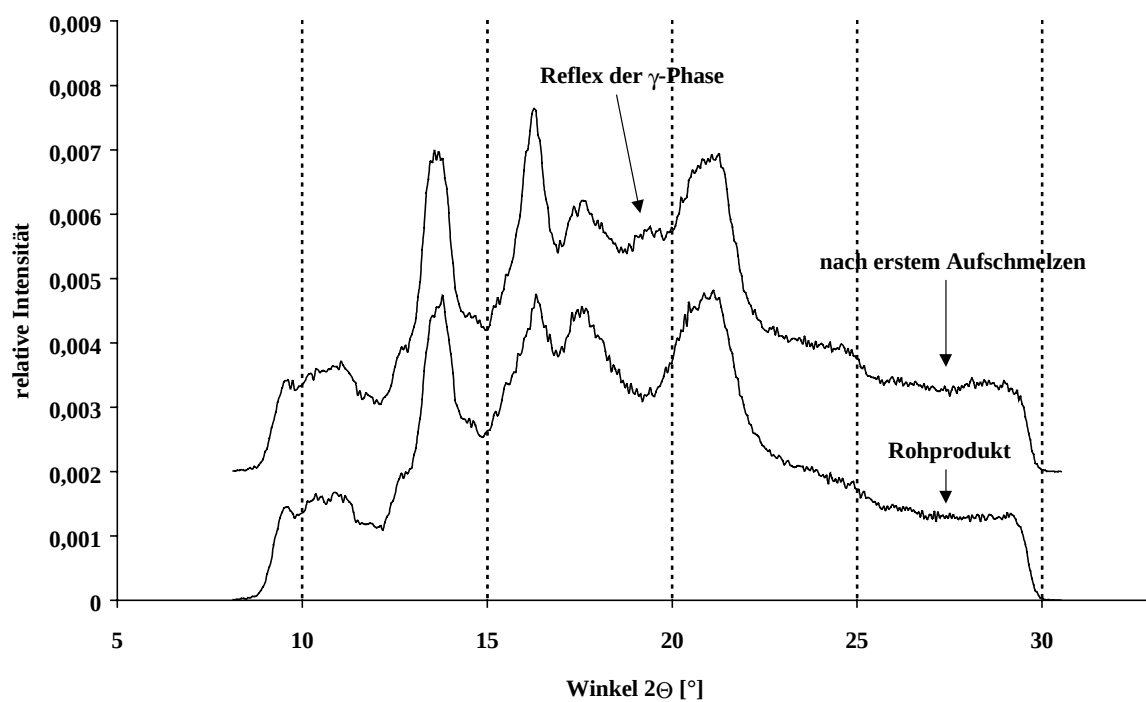


Abbildung 6.2-9: Diffraktogramm von Polypropylen, das durch $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$ in der Gasphase bei $T_p = 30\text{ °C}$ hergestellt wurde

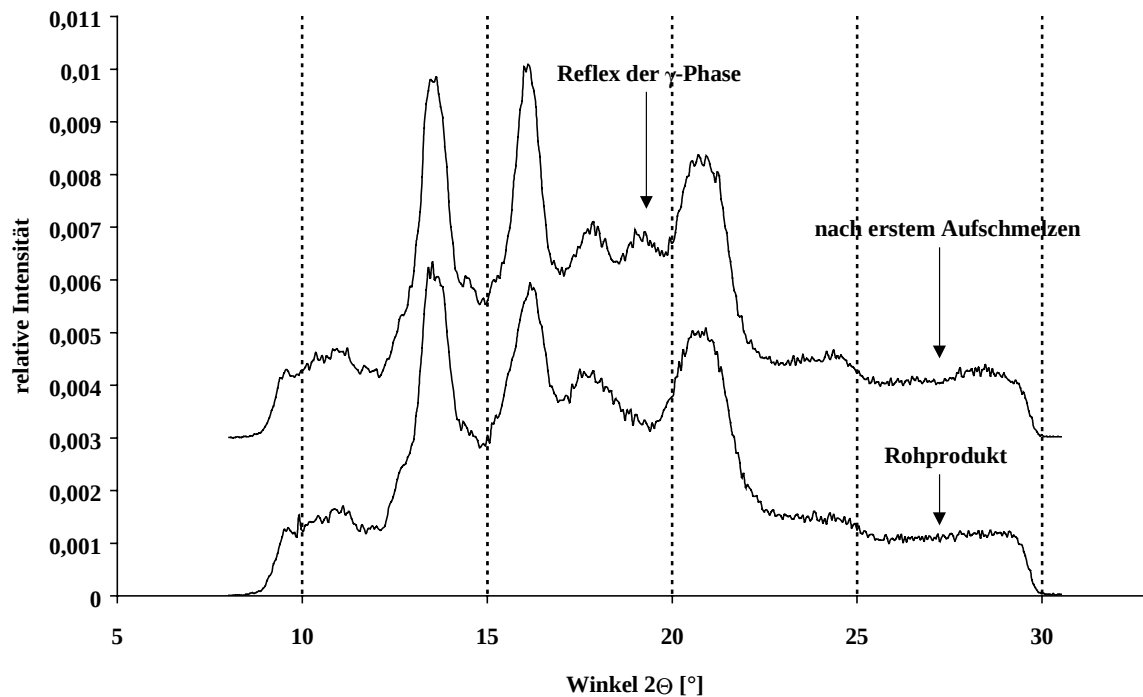


Abbildung 6.2-10: Diffraktogramm von Polypropen, das durch $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$ in der Gasphase bei $T_p = 60^\circ\text{C}$ hergestellt wurde

Die Anwesenheit der γ -Phase in den Polymerproben dieser Arbeit kann durch einen Reflex bei einem 2Θ -Winkel von 19° beobachtet werden. Die restlichen Reflexe werden von denen der gleichzeitig auftretenden α -Phase überlagert. Die thermische Behandlung der Proben während der Aufnahme des Diffraktogramms entsprach den Bedingungen (Aufheizrate, Abkühlrate), die bei der DSC-Messung der gleichen Proben angewandt wurden. Auffällig bei allen Rohprodukten, also den Proben, die keiner thermischen Behandlung unterworfen wurden, ist das Fehlen des Reflexes für die γ -Phase im Diffraktogramm des Polypropens. Der Reflex der γ -Phase in den Diffraktogrammen der Polymere, die bei 30°C und 60°C hergestellt wurden, kann erst nach dem Aufschmelzen der Proben beobachtet werden. Dies stimmt mit der Beobachtung von Sacchi überein, daß die γ -Phase in Polypropenen erst beim Abkühlen aus der Schmelze bei sehr langsamen Abkühlraten kristallisiert^[103].

Das Polypropen, das bei 30°C erhalten wurde (s. Abbildung 6.2-9), zeigt einen geringen Anteil an γ -Phase. Bei der Untersuchung der Mikrostruktur dieses Polymers wurden nur 2,1- und keine 3,1-Regiofehler entdeckt (s. Abschnitt 6.2.3). Möglicherweise liegen 3,1-

Fehlinsertionen in diesem Polymer vor, sie sind aber zu gering, um sie mit den in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden nachzuweisen.

Der Anteil der γ -Phase in den isotaktischen Polypropenen, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, wurde mit der folgenden Gleichung berechnet^[104]:

$$K_{\gamma} = \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha} + I_{\gamma}} \cdot 100$$

K_{γ} = Anteil der γ -Phase

I_{γ} = Intensität des Reflexes bei $2\Theta = 19^{\circ}$

I_{α} = Intensität des Reflexes bei $2\Theta = 17^{\circ}$

Tabelle 6.2-7: Anteil der γ -Phase im Polypropen, das mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in der Gasphase hergestellt wurde, und mittels WAXS bestimmte Schmelztemperaturen

T_p [°C]	K_{γ} [%]	K_{DSC} [%]	$T_{m,WAXS}$ [°C]	$T_{m,DSC}$ [°C]
0	0	25	145	146
30	22	33	145	146
60	44	47	145	144

K_{DSC} = mittels Differentialscanningkalorimetrie bestimmte Kristallinität, $T_{m,DSC}$ = mittels Differentialscanningkalorimetrie bestimmter Schmelzpunkt (s. Abschnitt 6.2.4), $T_{m,WAXS}$ = mittels WAXS bestimmter Schmelzpunkt

Die Röntgenweitwinkelstreuversuche eröffnen die Möglichkeit, die mittels Differentialscanningkalorimetrie bestimmten Schmelzpunkte zu überprüfen. Da die Diffraktogramme in kurzen Zeitabständen während des Ablaufes der Temperaturrampe aufgenommen wurden, läßt sich der Schmelzpunkt durch die Zeit bestimmen, die bis zum vollständigen Verschwinden der Kristallreflexe verstreicht. Vergleicht man die so bestimmte Schmelztemperatur mit dem Wert, der sich aus der Differentialkalorimetrie ergibt, erkennt man, daß beide Methoden zum gleichen Ergebnis führen (s. Tabelle 6.2-7).

6.2.6 Reaktionsgeschwindigkeit-Zeit-Verläufe

Die Reaktionsgeschwindigkeit von homogenen, Metallocen/MAO katalysierten Polymerisationen hat in der Regel einen charakteristischen zeitlichen Verlauf. Wenn das Metallocen nicht extern mit MAO aktiviert wird, so steigt zunächst die Geschwindigkeit der Polymerisation sehr stark an, bis ein Maximum erreicht wird (Aktivierungsphase). Nach dem Maximum ist die Polymerisation durch ein mehr oder weniger steil abfallendes Geschwindigkeitsprofil geprägt (Deaktivierungsphase). Das Ausmaß dieses Abfalls hängt von verschiedenen Faktoren ab, u.a. von der Polymerisationstemperatur und vom Katalysator.

Bei vielen homogenen Polymerisationen, besonders bei Temperaturen über 30 °C, wird ein hohes Geschwindigkeitsmaximum schnell erreicht, jedoch fällt die Aktivität danach ebenso schnell auf ein niedriges Niveau zurück. Für technische Anwendungen sind Katalysatoren gewünscht, die nicht nur hohe Aktivitäten erreichen, sondern auch diese hohe Aktivität über einen langen Zeitraum halten, und zwar auch bei hohen, technisch relevanten Reaktionstemperaturen. Bei der homogenen Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO beispielsweise deaktiviert der Katalysator sehr schnell schon ab Temperaturen von 45 °C^[82]. Sollen Metallocenkatalysatoren in der Technik angewendet werden, müssen sie stabilisiert werden. Die Fixierung von Metallocenen auf Trägern bewirkt eine Verringerung der Deaktivierung auch bei höheren Temperaturen, wie im vorliegenden Fall von *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ zu beobachten war (s. Abbildung 6.2-1).

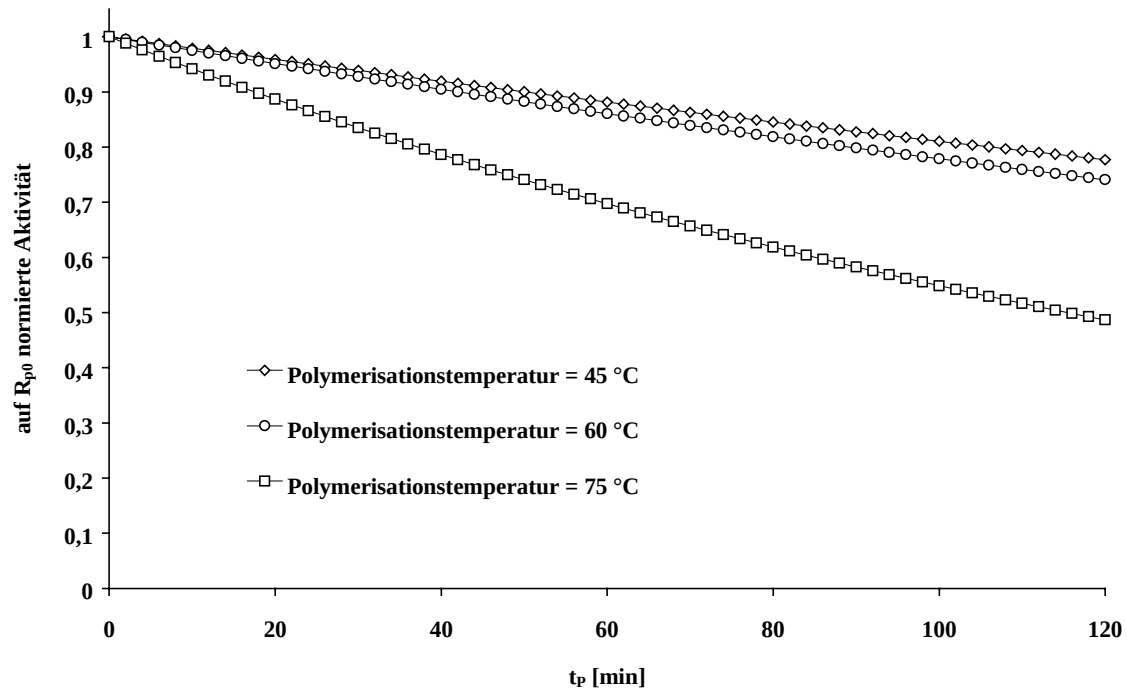


Abbildung 6.2-11: Reaktionsgeschwindigkeit-Zeit-Verlauf für die Polymerisation von Propen mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naphtyl)Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in NaCl in der Gasphase

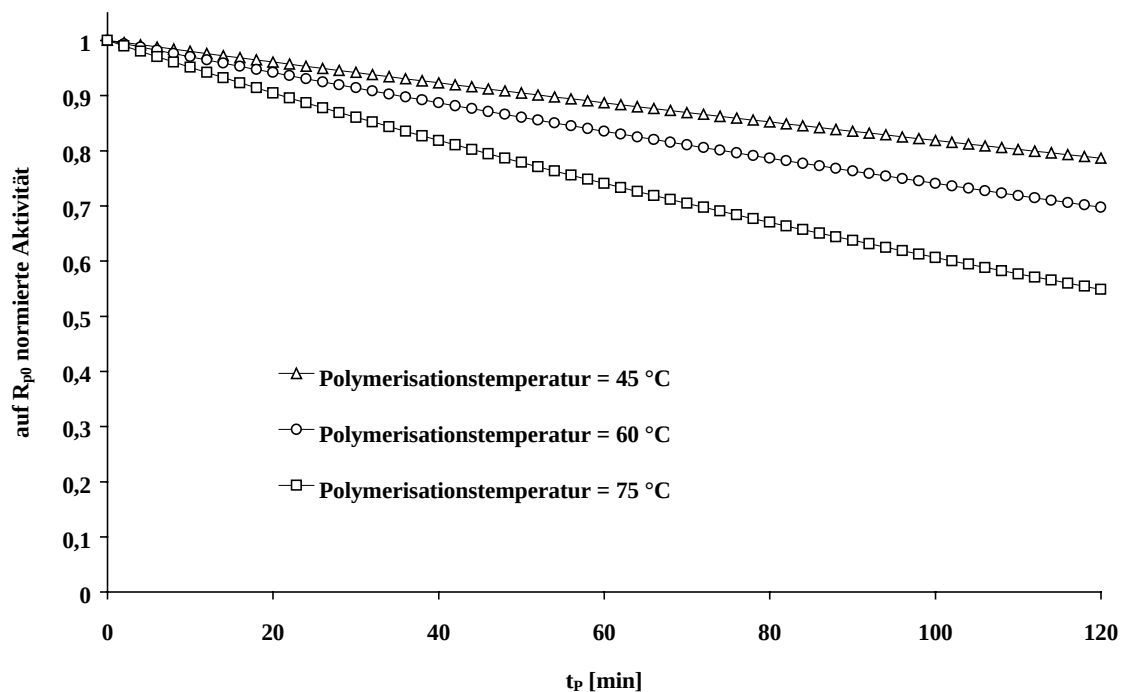


Abbildung 6.2-12: Modell des Reaktionsgeschwindigkeit-Zeit-Verlaufes für die Polymerisation von Propen mit $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(1-Naphtyl)Ind})_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in PE in der Gasphase

Da bei den Polymerisationen in dieser Arbeit das Metallocen auf den mit MAO imprägnierten Träger extern aufgebracht wurde (In-Situ-Heterogenisierung, s. Abschnitt 9), fehlt die Aktivierungsphase in den aufgenommenen Kurven, so fern sie bei diesen heterogenen Polymerisationen auftaucht. Weickert fand ähnliche Geschwindigkeit-Zeit-Verläufe wie die in Abbildung 6.2-11 und Abbildung 6.2-12 gezeigten für die Ethenpolymerisation mit einem C₂-symmetrischen System in der Gasphase^[76]. Er geht von folgendem kinetischen Modell aus: Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird allgemein durch die Gleichung beschrieben:

$$R_p = k_p \cdot C_m \cdot C^*$$

k_p = Geschwindigkeitskonstante für die Polymerisation

C_m = Monomerkonzentration

C^* = Konzentration der aktiven Zentren

Weiter wird davon ausgegangen, daß die Deaktivierung der katalytisch aktiven Zentren mit steigender Polymerisationsgeschwindigkeit zunimmt. Dies drückt sich in folgender Gleichung aus:

$$\frac{dC^*}{dt} = -k_d \cdot R_p$$

k_d = Geschwindigkeitskonstante für die Deaktivierungsreaktion

Um den Geschwindigkeit-Zeit-Verlauf zu erhalten, muß die obige Gleichung für R_p differenziert werden und mit der Gleichung für dC^*/dt ergänzt werden:

$$\frac{dR_p}{dt} = -k_p \cdot k_d \cdot C_m \cdot R_p$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$R_p(t) = R_{p0} \cdot e^{(-k_p \cdot k_d \cdot C_m \cdot t)}$$

R_{p0} = Reaktionsgeschwindigkeit bei $t = 0$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_p oder k_d läßt sich mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$k_{p(d)} = k_{p,\infty(d,\infty)} \cdot e^{\left(\frac{-E_p(-E_d)}{R \cdot T}\right)}$$

$k_{p,\infty(d,\infty)}$ = präexponentieller Faktor der Arrhenius-Gleichung der Polymerisation (Deaktivierung)

$E_{p(d)}$ = Aktivierungsenergie der Polymerisation (Deaktivierung)

Mit

$$k_p \cdot k_d = k_{p,\infty} \cdot k_{d,\infty} \cdot e^{\left(\frac{-E_p}{R \cdot T}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-E_d}{R \cdot T}\right)}$$

ergibt sich nach Logarithmieren und Umformen:

$$\ln(k_p \cdot k_d) = \ln(k_{p,\infty} \cdot k_{d,\infty}) - \left(\frac{E_p + E_d}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

Der Term $k_p \cdot k_d$ bzw. $\ln(k_p \cdot k_d)$ läßt sich der angepaßten Modellkurve für den Geschwindigkeit-Zeit-Verlauf der jeweiligen Polymerisationstemperatur entnehmen (s. Abbildung 6.2-11 und Abbildung 6.2-12). Bei den Polymerisationen in NaCl und PE als Rührmedien konnten für die logarithmische Auftragung nur die Durchflußkurven für die $T_p = 45, 60$ und 75 °C verwendet werden, da bei den niedrigeren Polymerisationstemperaturen keine stetigen Durchflußkurven erhalten wurden. Da E_p aus dem Abschnitt 6.2.2 bekannt ist (als E_a), läßt sich bei der Auftragung von $\ln(k_p \cdot k_d)$ gegen $1/T_p$ E_d bestimmen.

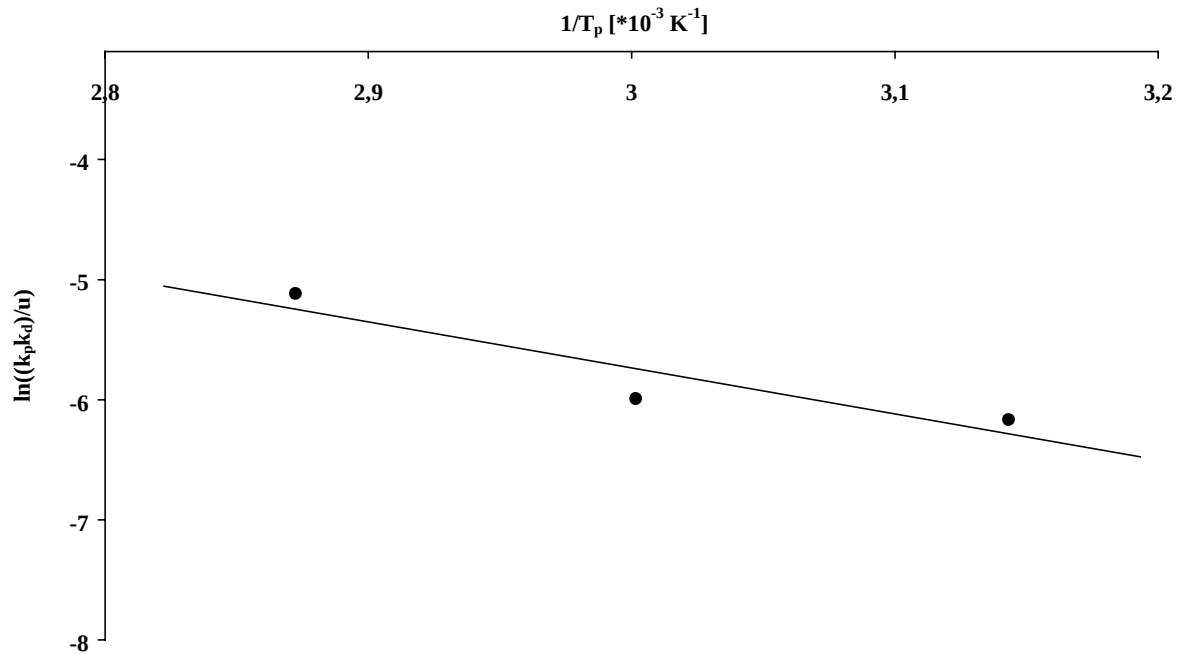


Abbildung 6.2-13: Auftragung von $\ln(k_p \cdot k_d)$ gegen $1/T$ zur Ermittlung von E_d für die Polymerisation von Propen mit $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$ in NaCl in der Gasphase; $u = \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{min})$

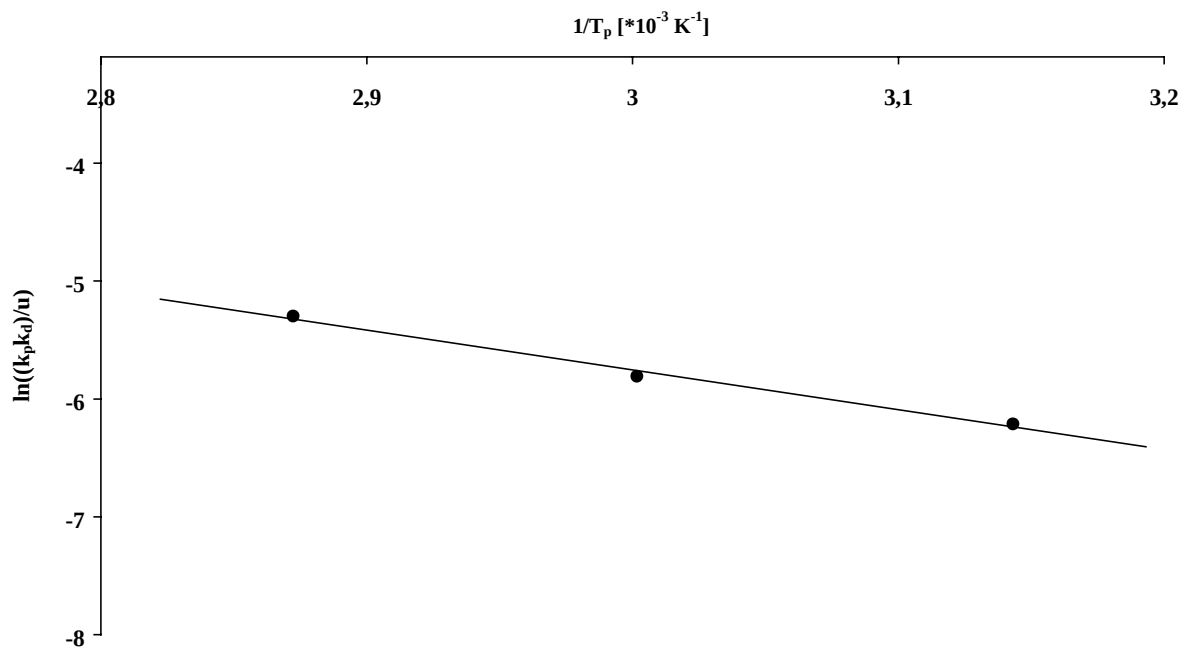


Abbildung 6.2-14: Auftragung von $\ln(k_p \cdot k_d)$ gegen $1/T_p$ zur Ermittlung von E_d für die

Polymerisation von Propen mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in PE in der Gasphase; $u = \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{min})$

Mit den Werten aus den Regressionsgeraden ergibt sich für E_d im jeweiligen Rührmedium:

$$-\left(\frac{E_p + E_d}{R}\right) = -3835 \Leftrightarrow E_d(\text{NaCl}) = 3835 \cdot R - E_p = -1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$-\left(\frac{E_p + E_d}{R}\right) = -3375 \Leftrightarrow E_d(\text{PE}) = 3375 \cdot R - E_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

E_d ist im Falle der Polymerisation mit NaCl als Rührmedium negativ, aber so klein, daß E_d als nahezu null betrachtet werden kann. Im Falle der Polymerisation mit PE als Rührmedium ist E_d zwar positiv jedoch kaum größer als null.

Hieraus läßt sich schließen, daß die Deaktivierung des geträgerten Metallocens in den untersuchten heterogen katalysierten Gasphaseneaktionen von der Polymerisationstemperatur unabhängig ist; dies wird ebenfalls von Weickert für die Ethenpolymerisation festgestellt.

6.2.7 Polymermorphologie

Für technische Anwendungen sind nicht nur die Effizienz von Polymerisationsverfahren wichtig, wie die Produktivität und die zeitliche bzw. thermische Stabilität des Prozesses, sondern auch die Produkteigenschaften, die eine Verarbeitung der Polymere vereinfachen. Polymerrohstoffe werden häufig in Form von Kügelchen oder Pellets geliefert, da die Dosierung des Polymers in Formgebemaschinen (Spritzgießer usw.) hiermit besser handhabbar ist. Ein kostensparender Schritt bei der Herstellung von Polymerrohstoffen wäre daher das Anfallen der Produkte in Pelletform schon bei der Polymerisation.

Bei der homogenen Metallocen/MAO-katalysierten Olefinpolymerisation stößt man auf zwei Probleme, wenn man dieses Verfahren im technischen Maßstab ausführen möchte: Erstens kommt es häufig zum sogenannten Fouling des Reaktors. Dies bezeichnet das Ablagern von

polymerisationsaktiven Spezies auf der Reaktorwand; das Polymer wächst auf der Reaktoroberfläche weiter. Daher wird die Gewinnung der Produkte wesentlich erschwert und verursacht kosten- und zeitintensive Reinigungsschritte. Zweitens erfährt das Polymer bei der Polymerisation in Lösung eine Verflockung, wie schon für die Propenpolymerisation mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol beobachtet wurde (s. Abbildung 6.2-15)^[105]. Auffällig sind die Polymerfäden, die offensichtlich durch starke Scherkräfte verursacht wurden.

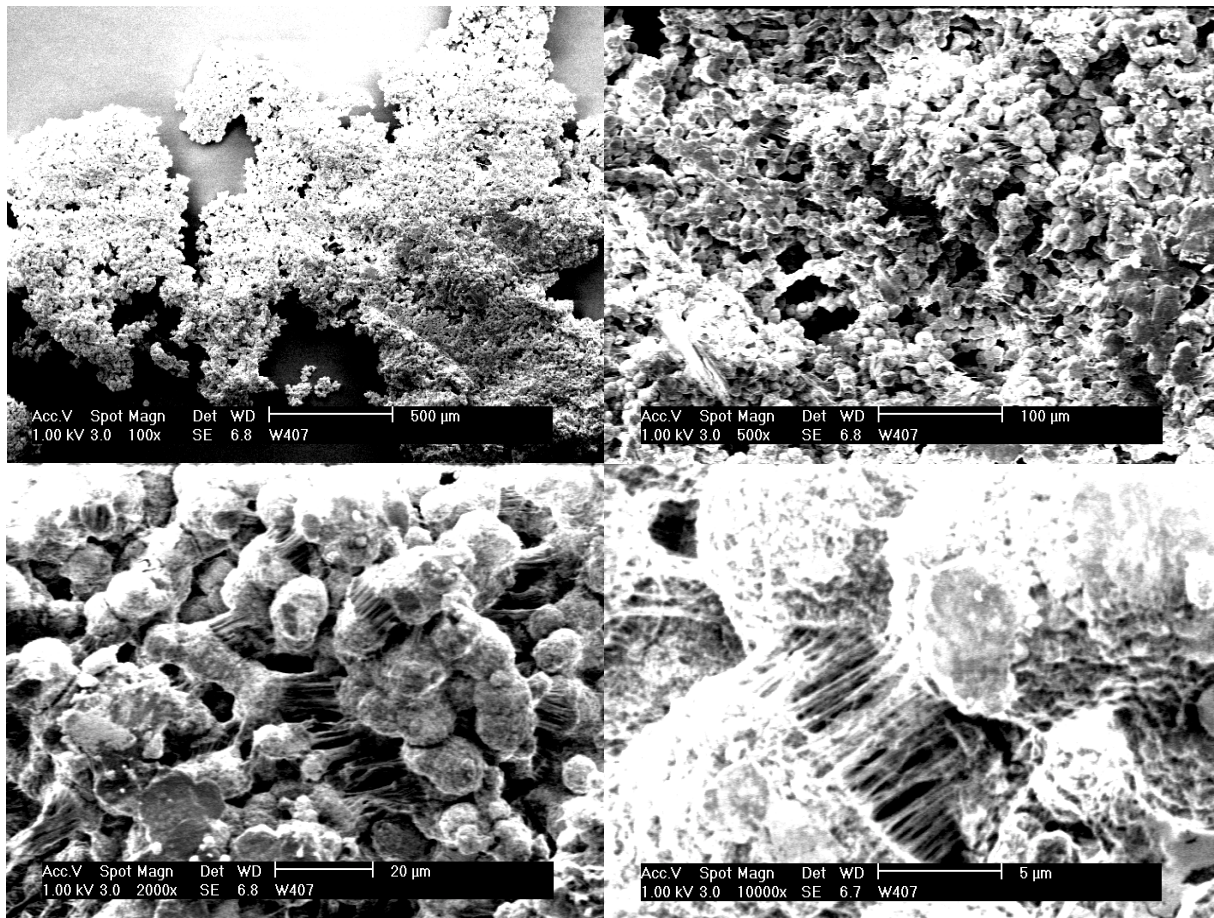


Abbildung 6.2-15: REM Aufnahmen von Polypropen, das mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO in Toluol hergestellt wurde; die Aufnahme links oben entspricht einer 30-fachen, rechts oben einer 150-fachen, links unten einer 600-fachen und rechts unten einer 3000-fachen Vergrößerung

Die in der vorliegenden Arbeit mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in der Gasphase hergestellten Polypropene wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht (s. Abbildung 6.2-16) und mit den Polymeren verglichen, die im entsprechenden homogenen Fall

erhalten wurden. Beim Gasphasenprodukt sind die beim homogen hergestellten Polymer auftretenden Fäden nicht zu sehen und das Polymer fällt in kleinen, kugelförmigen Partikeln an.

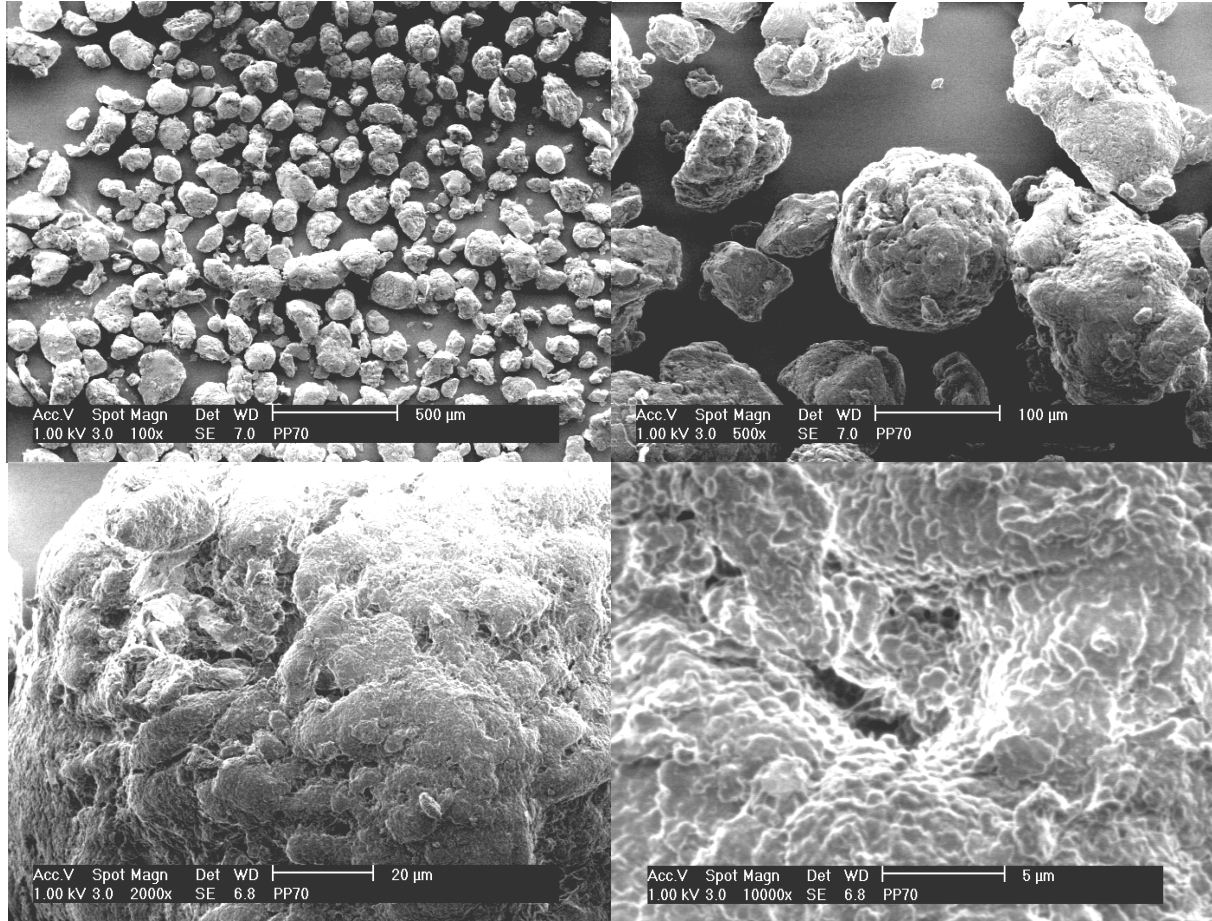


Abbildung 6.2-16: REM Aufnahmen von Polypropylen, das mit $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$ in der Gasphase hergestellt wurde; die Aufnahme links oben entspricht einer 30-fachen, rechts oben einer 150-fachen, links unten einer 600-fachen und rechts unten einer 3000-fachen Vergrößerung

Wiederholt man die Gasphasenreaktion unter den gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben nur mit dem geträgerten Cokatalysator unter Argon, also ohne Katalysator und Monomergas, so erhält man nach der Aufarbeitung die anfallende Katalysatorasche. Im Rasterelektronenmikroskop kann man Partikel erkennen, die den Polymerpartikeln aus der Gasphase sehr ähnlich sind (s. Abbildung 6.2-17). Dies deutet darauf hin, daß der Katalysatorträger MAO/SiO₂ als Templat für das wachsende Polymer dient.

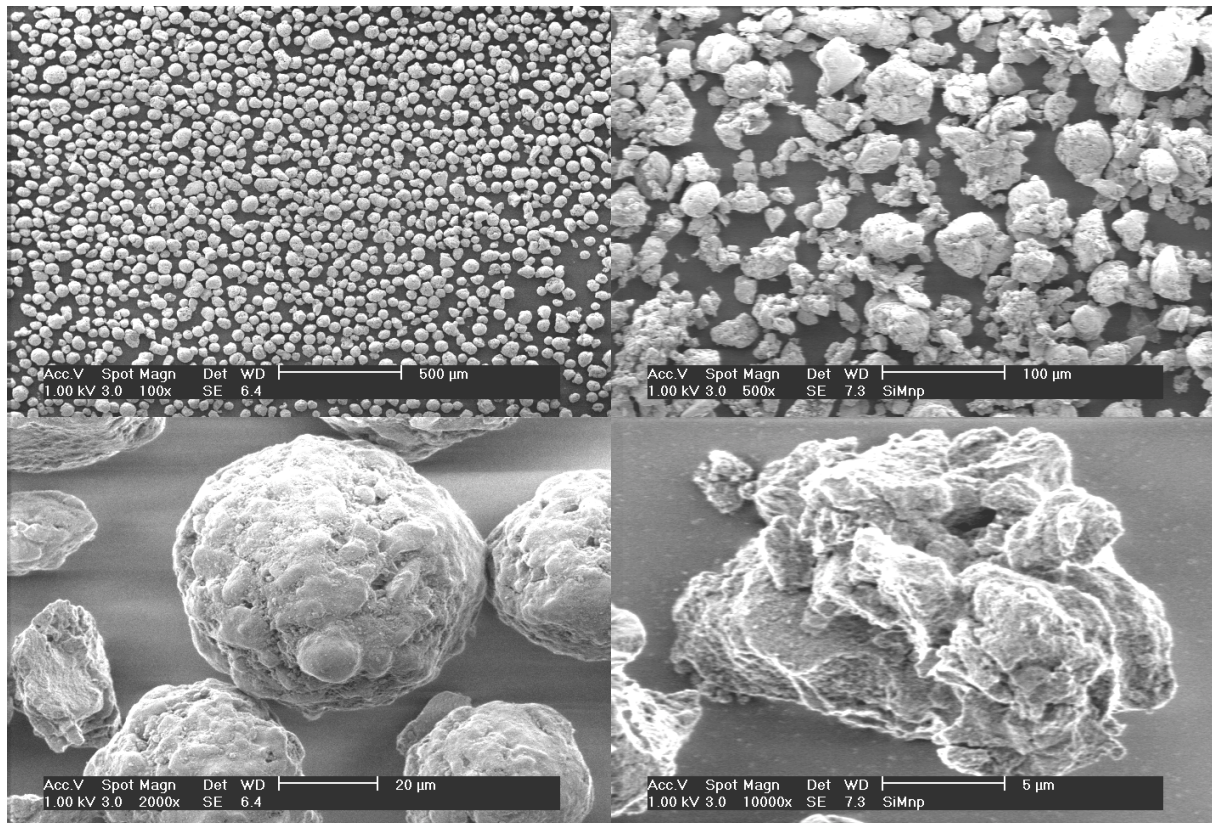


Abbildung 6.2-17: REM Aufnahme der Katalysatorasche, die beim Rühren von MAO/SiO₂ in NaCl unter Argon entsteht; die Aufnahme links oben entspricht einer 30-fachen, rechts oben einer 150-fachen, links unten einer 600-fachen und rechts unten einer 3000-fachen Vergrößerung

Die Form der Katalysatorpartikel wird also auf das Polypropylen repliziert, jedoch bleibt die ursprüngliche Struktur dieser Partikel wie vor der Polymerisation nicht bestehen. Im Laufe der Reaktion brechen die Trägerpartikel auf, die kleineren Bruchstücke bilden die Ausgangspunkte für weiteres Polymerwachstum. Im Polypropylen, das mit *rac*-[Me₂Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)₂]ZrCl₂/MAO/SiO₂ in der Gasphase hergestellt wurde, kann man dies im Rasterelektronenmikroskop bei etwas höheren Beschleunigungsspannungen von 10 kV erkennen (s. Abbildung 6.2-18).

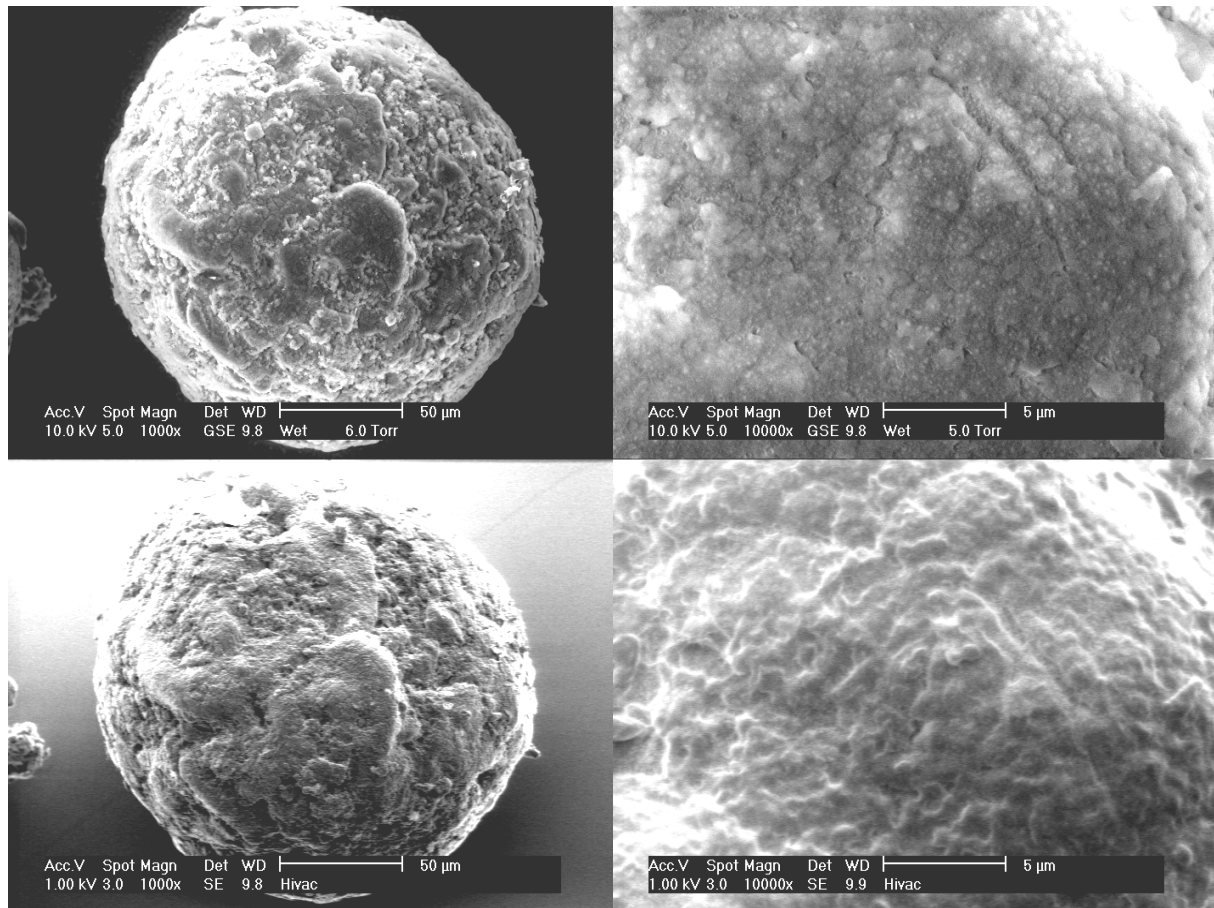


Abbildung 6.2-18: REM Aufnahme von Polypropen, das mit $\text{rac-[Me}_2\text{Si(2-Me-4-(1-Naphtyl)Ind)}_2\text{]ZrCl}_2\text{/MAO/SiO}_2$ in der Gasphase hergestellt wurde; die oberen Bilder sind bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV die unteren bei 1 kV aufgenommen; die linken Bilder entsprechen einer 1000-fachen, die rechten einer 10000-fachen Vergrößerung

6.2.8 Diskussion

Zunächst einmal muß festgestellt werden, daß der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute gerührte Bettreaktor erfolgreich in Betrieb genommen und für die Propenpolymerisation optimiert wurde.

Es wurde gezeigt, daß die Polymerisation von Propen mit indirekt geträgerten Metallocenen, die sich in Slurry-Polymerisationen gut bewährt haben, im gerührten Bettreaktor durchgeführt werden kann. Obwohl die Eigenschaften der Polymere denen der in Lösung hergestellten Polypropene ähneln, unterscheiden sich beide Verfahren in wesentlichen Punkten.

Auffällig ist die Reduzierung der Aktivität durch die Trägerung der Metallocene. Dies gilt zumindest für die untersuchten niedrigen Polymerisationstemperaturen (bis 30 °C). Zu höheren Temperaturen hin scheinen die geträgerten Metallocene den homogenen Systemen überlegen zu sein, denn in der Auftragung nach Arrhenius ist keine Abweichung von der Linearität der logarithmisierten Aktivität zu erkennen. Es ist durchaus möglich, daß die Aktivität bei noch höheren Temperaturen (> 75 °C) weiter gemäß der Arrhenius-Gleichung ansteigen wird. Damit könnte der Verlust an Aktivität gegenüber den homogenen Systemen durch höhere Polymerisationstemperaturen kompensiert werden. Es ist in Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung ohnehin wünschenswert, Polymerisationen bei Temperaturen oberhalb von 30° C durchführen zu können. Der Grund für die höhere Temperaturstabilität könnte die Unterdrückung von bimetallischen Abbruchreaktionen sein, die inaktive Spezies erzeugen. Ein Indiz hierfür ist der temperaturunabhängige Deaktivierungsschritt, wie in dieser Arbeit anhand der Kinetiken gezeigt wurde.

Die in der Gasphase hergestellten Polypropene sind hochisotaktisch. Dies weist daraufhin, daß die Stereospezifität des hier verwendeten Katalysators nicht wesentlich verändert wird. Zwar wird die Regioselektivität etwas verringert, aber dies scheint nicht an einer Veränderung der Metallocenstruktur zu liegen. Vielmehr dürfte die Ursache hier die Schwierigkeit des Monomers sein, die aktive Spezies zu erreichen. Dadurch nähert sich die Geschwindigkeit des Insertionschrittes der Geschwindigkeit der Nebenreaktionen an. Die Regiodefekte führen zu starken Absenkungen der Schmelztemperatur gegenüber den Polymeren, die in Lösung hergestellt wurden. Die Molmassen sind ebenfalls etwas niedrig; vermutlich spielt hier wie bei der Schmelztemperatur die Abschirmung des Katalysators durch die wachsende schwer durchlässige Polymerschicht eine Rolle.

Schließlich wird ein Replikationseffekt des verwendeten Trägers beobachtet, wie mittels REM-Untersuchungen festgestellt wurde. Dies gibt den in Gasphase hergestellten Polymeren gegenüber den in Lösung erhaltenen Produkten einen großen Vorteil.

7 Copolymerisation von Ethen und Propen im gerührten Bettreaktor

7.1 Grundsätzliche Überlegungen

Die Einführung eines zweiten gasförmigen Monomers in die Gasphasenpolymerisation mit geträgerten Metallocenen ist, von der apparativen Seite betrachtet, recht einfach. Wie im weiteren Verlauf des Abschnittes 7 zu sehen sein wird, kann man problemlos durch gleichzeitiges Dosieren von Ethen und Propen entsprechende Copolymere erhalten. Die Vorgänge auf molekularer Ebene bei der Copolymerisation in der Gasphase sind jedoch weitaus komplexer und führen mitunter zu überraschenden Ergebnissen, die allerdings nur auf den ersten Blick nicht zu erklären sind.

Ein wesentliches Merkmal der Gasphasenpolymerisation, welches schon bei der Homopolymerisation von Propen diskutiert wurde (s. Abschnitt 6), ist die wahre Konzentration des Monomers am Ort der aktiven Katalysatorspezies. Diese Größe läßt sich nur schwer messen und nur näherungsweise berechnen^[106,107,108]. Die Berechnung der Monomerkonzentration basiert häufig auf bestimmten Modellvorstellungen, die Vereinfachungen beinhalten und nicht unbedingt die wahren Verhältnisse komplett wiedergeben.

Es bleibt festzuhalten, daß das Reaktionsmedium einen erheblichen Einfluß auf das Polymerisationsverhalten der geträgerten Metallocene ausübt. Im Slurry-Verfahren wird die lokale Konzentration des Monomers wahrscheinlich durch dessen Löslichkeit im Lösungsmittel bestimmt, vorausgesetzt das entstehende Polymer quillt auf und ermöglicht einen Zugang zum Katalysatorzentrum. Im Gasphasenverfahren wird die lokale Konzentration des Monomers durch dessen Löslichkeit im wachsenden Polymer bestimmt, die erhebliche Unterschiede zu der Konzentration im darüberliegenden Gasraum aufweisen kann.

Die Konsequenz hieraus ist die Schwierigkeit, die gewünschte effektive Monomerkonzentration einzustellen. Dies wird noch erheblich verstärkt, wenn man die Co-

und Terpolymerisation von mehreren unterschiedlichen Monomeren betrachtet, denn die Monomere können sich in verschiedenem Maße im wachsenden Polymer lösen, diese Löslichkeitsunterschiede kann man nicht zwingend vom Lösungsverhalten der Monomere im Slurry-Verfahren ableiten.

Wenn man die Metallocene im technisch relevanten Gasphasenverfahren für die Copolymerisation einsetzen möchte, sollte das Ausmaß der Konzentrationsunterschiede der Monomere und die sich daraus ergebenden Auswirkungen auf die Polymereigenschaften untersucht werden.

7.2 Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$

7.2.1 Experimentelle Parameter

Die Wahl der Reaktionsbedingungen der E/P-Copolymerisation ähnelt derjenigen der Homopolymerisation des Propens (s. Abschnitt 6.2.1). Der wesentliche Unterschied ergibt sich aus der Nachdosierung beider Monomere. Da sich die Konzentration der Monomere in toluolischer Lösung bei kleinen Umsätzen unmerklich verändert, kann man bei diesem homogenen Verfahren zur Aufrechterhaltung des Reaktordruckes eines der Monomere nachdosieren^[21,22]. Da die Monomerkonzentrationen bei niedrigen Drücken und mäßigen Temperaturen in der Gasphase sehr viel geringer sind, müssen beide Monomere nachdosiert werden, um eine konstante Ansatzzusammensetzung zu gewährleisten. Tabelle 7.2-1 gibt einen Überblick über die relevanten Parameter.

Tabelle 7.2-1: Experimentelle Parameter der Copolymerisation von Ethen und Propen mit geträgerten Metallocenen in der Gasphase

Metallocen	[Me ₂ C(3-Me-Cp)(Flu)]ZrCl ₂
Cokatalysator	[Ph ₂ Si(Cp)(Flu)]ZrCl ₂
Rührmedium	MAO/SiO ₂
Volumen Rührmedium [ml]	NaCl bzw. PE
Gesamtmasse Katalysator¹ [g]	200
Metallocenbeladung² [mol/g]	0,8014
Beladung von TIBA³ [mol/ml]	3,87*10 ⁻⁶
n_{Al/Zr}	2,98*10 ⁻⁶
Al/Zr	2000
T_p [°C]	2500
t_p [min]	30
p_{gesamt} [hPa]	60
p_{Ethen} [hPa]	6000
p_{Propen} [hPa]	0, 500, 1200, 2000, 3000, 4000, 4800, 5500, 6000 6000, 5500, 4800, 4000, 3000, 2000, 1200, 500, 0

¹ Summe der Massen des Metallocens und des Cokatalysators

² bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators

³ bezogen auf das Volumen des Rührmediums

7.2.2 Aktivitäten im NaCl- und PE-Rührbett

Wie bei der Homopolymerisation von Propen (s. Abschnitt 6) wurden auch hier NaCl und PE als Rührmedien verwendet, um einerseits die Polymereigenschaften der Produkte zu erfassen und andererseits die Polymerisation unter technisch ähnlichen Bedingungen durchzuführen. Der hier verwendete Katalysator hat den Vorteil, daß zumindest die amorphen Copolymere relativ niedrige Molmassen besitzen, so daß man die Produkte vom PE-Rührmedium

auswaschen kann. Um die Aktivität in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung im Ansatz ($X_{E(P)}$) mit PE als Rührmedium zu bestimmen, mußte daher die Bestimmung der Auswaage des Polymers je nach der Kristallinität des zu erwartenden Produktes variiert werden. Für $X_{E(P)} \geq 0,3$ konnte die Ausbeute durch das oben beschriebene Auswaschen bestimmt werden; das reine Polypropen, das mit dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ erhalten wird, hat eine hemiisotaktische Mikrostruktur und ist damit amorpher Natur. Für $X_{E(P)} \leq 0,3$ war die Ausbeute durch Rückwaage des eingesetzten Rührmediummaterials zu bestimmen, da teilkristalline Produkte entstehen oder entstehen können, die sich nicht ohne zusätzliches Auflösen des PE-Rührmediums gewinnen ließen.

Vergleicht man die Aktivität der Copolymerisation im PE- und NaCl-Rührmedium (s. Abbildung 7.2-1), so ist die Leistung des geträgerten Katalysators in PE deutlich höher. Dies korrespondiert mit dem Aktivitätsunterschied, der für beide Materialien bei der Homopolymerisation von Propen festgestellt wurde (s. Abschnitt 6.2.2). Ausgehend vom reinen PE oder PP steigt die Aktivität des geträgerten Katalysators, je größer der Anteil des jeweils anderen Monomers in der Ansatzzusammensetzung ist. Das Maximum der Aktivität liegt etwa bei $X_P = 0,6$ und die zugehörige Aktivität ist ungefähr doppelt so hoch wie die der entsprechenden Homopolymerisationen von Propen. Beim analogen homogenen System liegt das Maximum bei $X_P = 0,4$ und einer Aktivität von $42200 \text{ kg} / (\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol} / \text{l}_{\text{E+P}})^{[22]}$. Das heterogene System in der Gasphase mit PE als Rührmedium kommt recht nahe an den Aktivitätswerten des homogenen Analogons heran, wenn die Aktivitäten jeweils durch die Monomerkonzentration geteilt werden. Bei der Homopolymerisation von Propen war der Unterschied zwischen homogenem und heterogenem System sehr viel ausgeprägter. Beachtet man, daß die lokale Monomerkonzentration kleiner als die in der Gasphase einstellbare ist (s. Abschnitt 7.2.3), so sind die mit dem Gasphasenverfahren erreichten Aktivitäten mindestens so hoch wie im Fall der homogen katalysierten Copolymerisation.

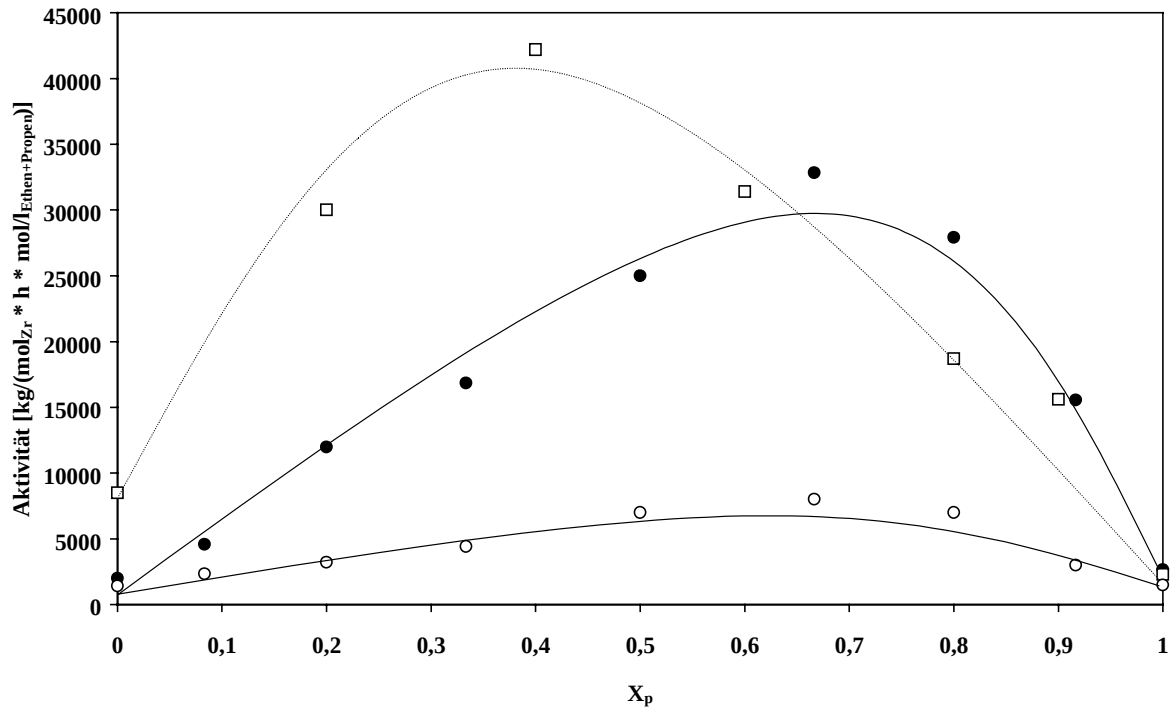


Abbildung 7.2-1: Aktivität der Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Toluol ($\square$) und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase in Abhängigkeit des Rührmediums ($\bullet$ = PE; $\circ$ = NaCl) und von X_p

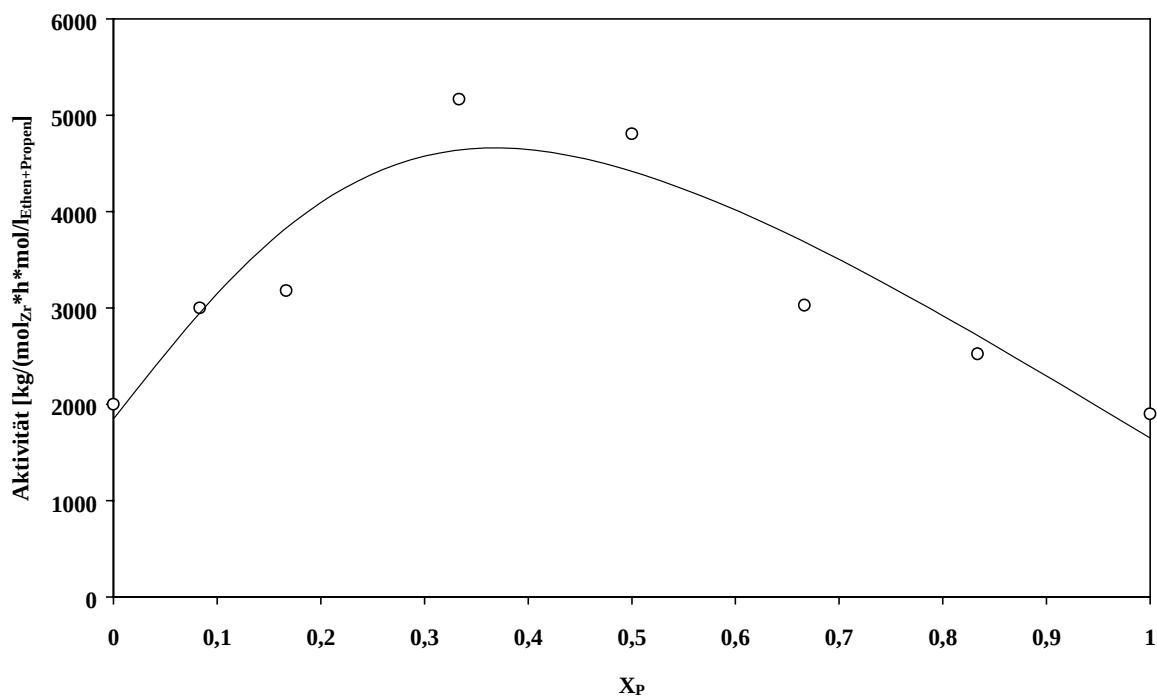


Abbildung 7.2-2: Aktivität der Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase in Abhängigkeit von der Stoffmengen-

zusammensetzung des Ansatzes; Rührmedium = NaCl

Die Vermutung liegt nahe, daß Polymerisationen in der Gasphase ohne Berücksichtigung des Stofftransportes eine zumindest gleiche, wenn nicht sogar größere Aktivität zeigen sollten als die entsprechenden homogenen Katalysatoren in toluolischer Lösung, da in der Gasphase die Wechselwirkung mit eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen von Lösungsmitteln völlig ausgeschlossen wird. Da der Aktivitätsunterschied zwischen homogenem und heterogenem Metallocenkatalysator in der Gasphase ausgehend von der Homopolymerisation des Propens hin zur Copolymerisation von Ethen und Propen drastisch abnimmt, läßt sich daraus ein Einfluß der Natur des entstehenden Polymers (amorph oder teilkristallin) auf den Polymerisationsvorgang ableiten. So hat Strübel für die Polymerisation von 1,3-Butadien in der Gasphase größere Aktivitäten erzielt, als für die entsprechende Reaktion in toluolische Lösung^[64].

7.2.3 Copolymerisationsdiagramme

Eine der wichtigsten Größen bei der Copolymerisation ist die Einbaurrate der Monomere. Die Einbaurrate hängt nicht nur vom beteiligten Metallocen, sondern auch von der Monomerzusammensetzung des Ansatzes ab. In Copolymerisationsdiagrammen wird der Anteil der Monomere im Copolymer x_M ($M = E, P$) gegen das Verhältnis der Monomere im Feed X_M aufgetragen. Verläuft eine solche Auftragung genau entlang der Diagonalen, so wird keines der Monomere vom Katalysator bevorzugt in die Polymerkette eingebaut, verläuft sie ober- oder unterhalb, so besteht eine Bevorzugung für den Einbau eines der Monomere.

Bei der Copolymerisation von Ethen und Propen mit Metallocenkatalysatoren in Lösung wird in der Regel das weniger sperrige Ethen bevorzugt eingebaut; dieser Effekt ist um so größer, je größer der sterische Anspruch des Comonomers ist. Daher muß sich ein relativ großer Überschuß an Propen im Reaktionsansatz befinden, damit größere Mengen (ab $x_P = 0,5$) an Propen eingebaut werden. Vergleicht man die Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase, so ergeben sich gravierende Unterschiede in den Copolymerisationsdiagrammen (s. Abbildung 7.2-3).

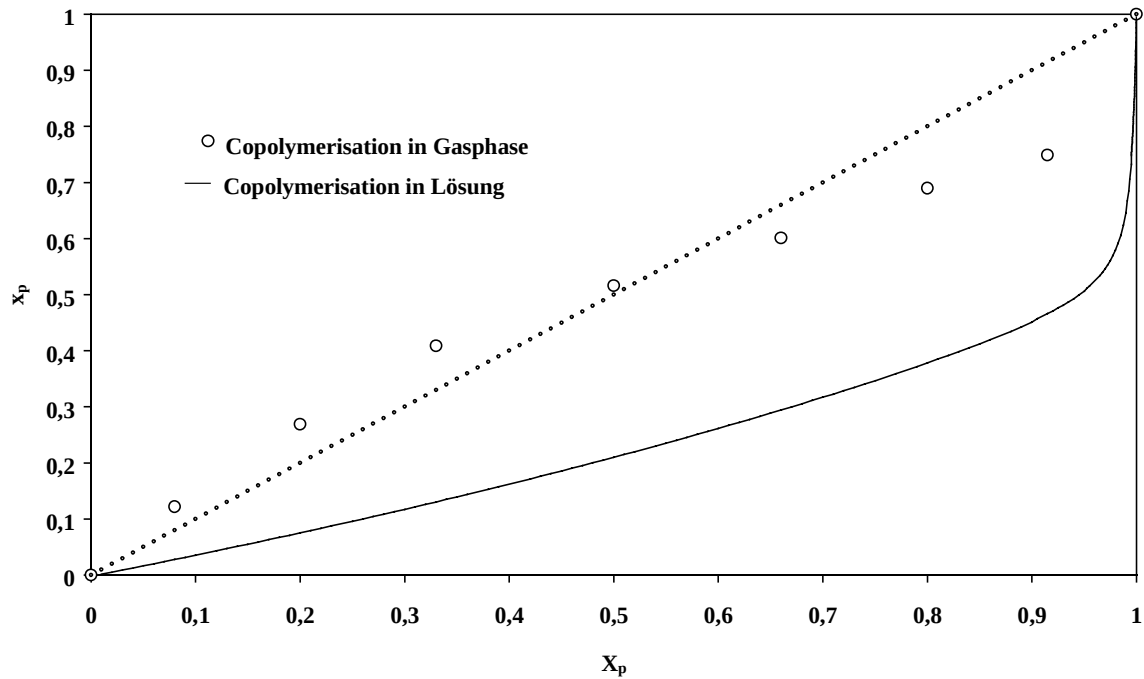


Abbildung 7.2-3: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung

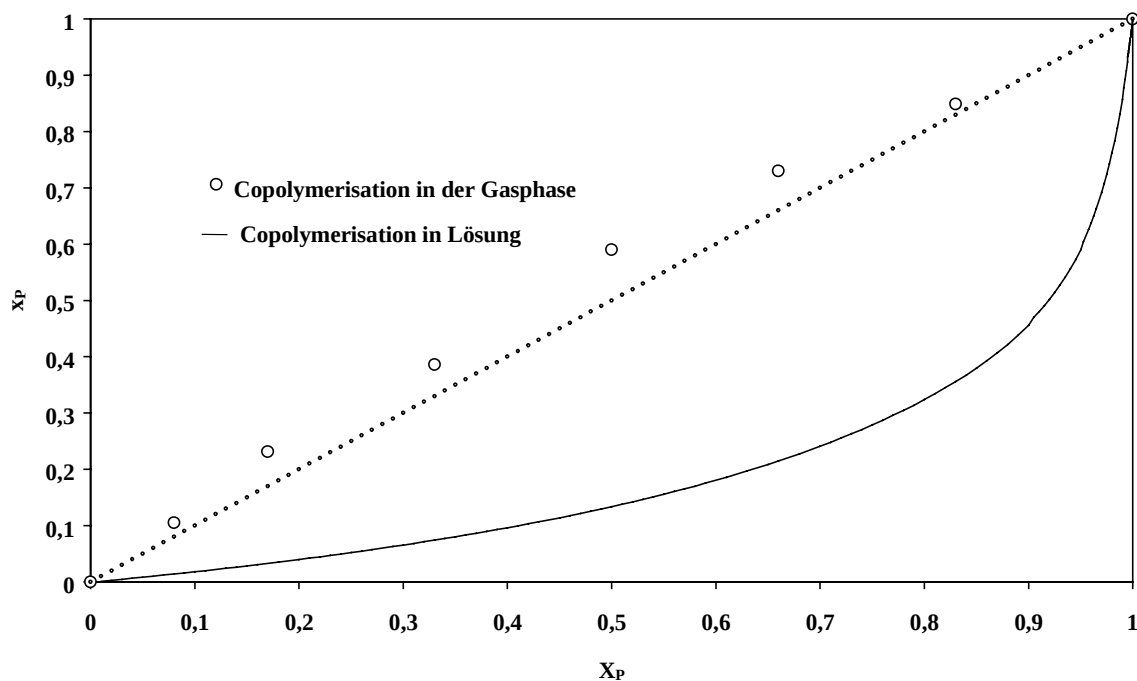


Abbildung 7.2-4: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Ethen und

Propen mit $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ in der Gasphase und $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ in Lösung

Die in der Gasphase hergestellten Produkte sind über den ganzen Bereich von X_P wesentlich propenreicher als die entsprechenden Produkte der Lösungspolymerisation. Bei kleinen Werten von X_P erreicht der Einbau an Propen sogar die Diagonale. Da in beiden Fällen das gleiche Metallocen verwendet wurde und bekannt ist, daß die hier verwendete Trägerungsart zu keinen wesentlichen Veränderungen der Katalysatoreigenschaften führt, muß man annehmen, daß der große Unterschied der Copolymerisationsdiagramme durch die Prozeßführung verursacht wird.

Die mit dem Metallocen $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2$ hergestellten E/P-Copolymere sind in der Regel niedermolekular^[21,22] und sollten daher recht gut in Toluol löslich bzw. quellbar sein. Wenn man in Lösung arbeitet, so ist es möglich, die Ethen- und Propenkonzentrationen bei vorgegebenem (niedrigem) Druck und eingestellter (mäßiger) Temperatur recht genau zu berechnen und einzustellen. Es ist nach dem oben Gesagtem anzunehmen, daß diese Monomerkonzentrationen am Ort des aktiven Zentrums vorherrschen. Somit sollte das eingestellte X_P im Copolymerisationsdiagramm gleich dem wirksamen X_P sein. Bei der Gasphasenreaktion wächst das Copolymer auf dem Katalysatorkorn und stellt das einzige Hindernis zwischen Gasraum und aktivem Zentrum dar. Das entstehende Copolymer wird durch die umgebenden Monomergase ebenfalls gequollen, jedoch muß die Löslichkeit der Monomere im reinen Copolymer nicht die gleiche wie im mit Toluol gequollenen Copolymer sein; unter Umständen verändert sich sogar die relative Löslichkeit beider Monomere untereinander.

In der Tat sind Absorptionseffekte bei der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse beobachtet worden^[109,110]. Hutchinson und Ray haben zu der Löslichkeit von Ethen und Propen in E/P-Copolymeren theoretische Überlegungen angestellt^[111,112]. Sie gehen davon aus, daß sich die Konzentrationen der Monomere im wachsenden Copolymer durch das Henrysche Gesetz beschreiben lassen:

$$[E] * ([P] *) = k_{H,E(P)} \cdot p_{Ethen(Propen)}$$

Die Henrysche Konstante hat für das betrachtete System folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\log(k_H) = -2,38 + 1,08 \cdot \left(\frac{T_c}{T}\right)^2$$

Das Verhältnis der Monomerkonzentrationen im Copolymer läßt sich wie folgt ausdrücken:

$$\frac{[P]^*}{[E]^*} = R_A \cdot \frac{p_{\text{Propen}}}{p_{\text{Ethen}}}$$

mit:

$$\log R_A = \frac{-1,08 \cdot ((T_{c,\text{Propen}})^2 - (T_{c,\text{Ethen}})^2)}{T^2}$$

R_A ist ein Maß dafür, wie sich die Löslichkeit der Monomere beim Übergang von der Gasphase in die Copolymerphase ändert. Im Prinzip lassen sich diese Gleichungen auf andere Ethen/ α -Olefin-Copolymerisationen anwenden. Je größer das α -Olefin ist, um so stärker ist die Abweichung vom Henryschen Gesetz; dies liegt zum Teil daran, daß die Aufnahme von höheren α -Olefinen das wachsende Copolymer aufweitet und die Löslichkeit der Monomergase verändert. Im Falle der Ethen/Propen-Copolymerisation ist diese Abweichung jedoch gering auch bei größeren Partialdrücken.

Um diesem Effekt im Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation von Ethen und Propen mit den geträgerten Metallocenen in der Gasphase Rechnung zu tragen, müssen lediglich die Ansatzzusammensetzungen X_P aus Abbildung 7.2-3 mit den Monomierzusammensetzungen im wachsenden Copolymer X_P^* ersetzt werden. Der Stoffmengenanteil des Propens in der im Copolymer gelösten Gasmischung ist definiert als:

$$X_P^* = \frac{n_P^*}{n_E^* + n_P^*} \Leftrightarrow X_P^* = \frac{1}{\frac{n_E^*}{n_P^*} + 1}$$

Die oben stehende Gleichung, die das Konzentrationsverhältnis der Monomere beschreibt, kann unter Verwendung des idealen Gasgesetzes und der Voraussetzung der Gleichverteilung von Ethen und Propen im wachsenden Copolymer folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\frac{[P]^*}{[E]^*} = R_A \cdot \frac{p_{\text{Propen}}}{p_{\text{Ethen}}} \Leftrightarrow \frac{n_P^*}{n_E^*} = R_A \cdot \frac{n_P}{n_E} \Leftrightarrow \frac{n_E^*}{n_P^*} = \frac{1}{R_A} \cdot \frac{n_E}{n_P}$$

Es gilt außerdem für den Stoffmengenanteil des Propens im Gasraum:

$$X_P = \frac{1}{\frac{n_E}{n_P} + 1} \Leftrightarrow \frac{n_E}{n_P} = \frac{1 - X_P}{X_P}$$

Faßt man die letzten drei Gleichungen zusammen, so erhält man den Stoffmengenanteil des Propens im wachsenden Copolymer nur in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil des Propens im Gasraum und von R_A :

$$X_P^* = \frac{X_P \cdot R_A}{1 + X_P \cdot (R_A - 1)}$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Änderung der Monomerzusammensetzung im wachsenden Copolymer gegenüber der des Gasraums wird in Tabelle 7.2-2 gezeigt.

Tabelle 7.2-2: Vergleich des Stoffmengenanteils des Propens im Gasraum und im wachsenden Copolymer bei der heterogenen Ethen/Propen-Copolymerisation in der Gasphase

$p_{\text{Propen}} [\text{hPa}]$	$p_{\text{Ethen}} [\text{hPa}]$	X_P	X_P^*
500	5500	0,08	0,28
1200	4800	0,20	0,51
2000	4000	0,33	0,68
3000	3000	0,50	0,81
4000	2000	0,66	0,89
4800	1200	0,80	0,94
5500	500	0,92	0,98

Trägt man das Copolymerisationsdiagramm unter Verwendung von X_P^* erneut auf, so stellt man fest, daß das Einbauverhalten im Gasphasenverfahren und im Lösungsverfahren sehr viel näher zusammenrücken (s. Abbildung 7.2-5). Bei höheren X_P^* ist jedoch noch eine kleine Abweichung zu sehen, die eventuell auf eine fehlende Genauigkeit der zugrundeliegenden Gleichungen bei hohen Propenpartialdrücken beruht (s.o.).

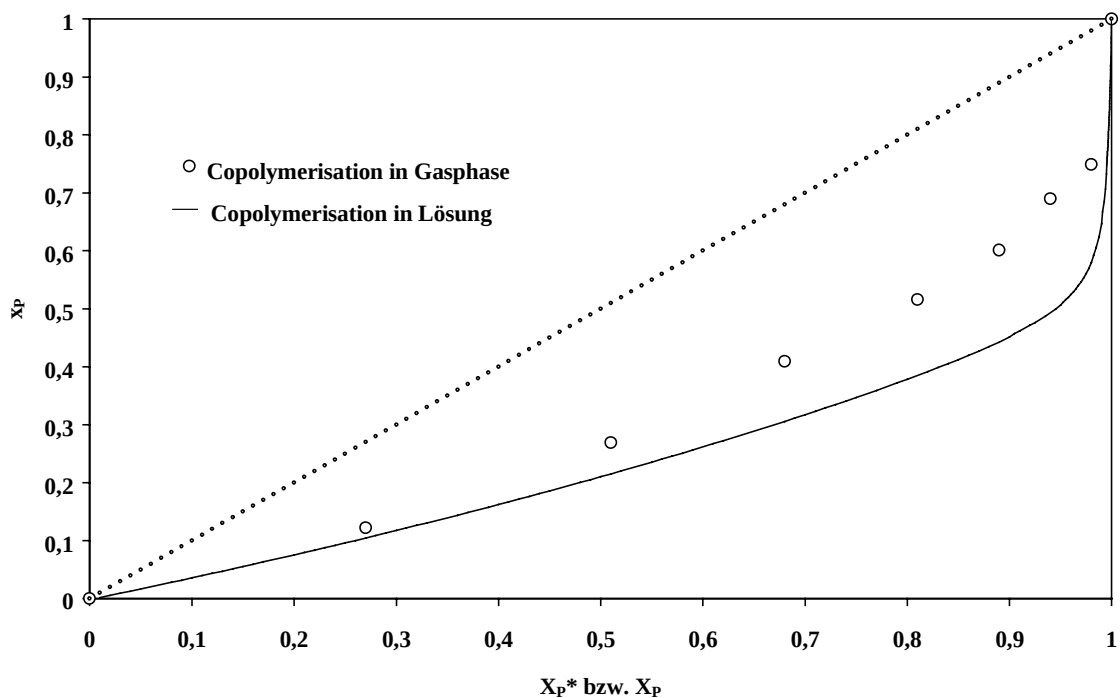


Abbildung 7.2-5: Copolymerisationsdiagramm unter Berücksichtigung der Korrektur nach Hutchinson und Ray^[112] für die Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase (es gilt X_P^*) und $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung (es gilt X_P)

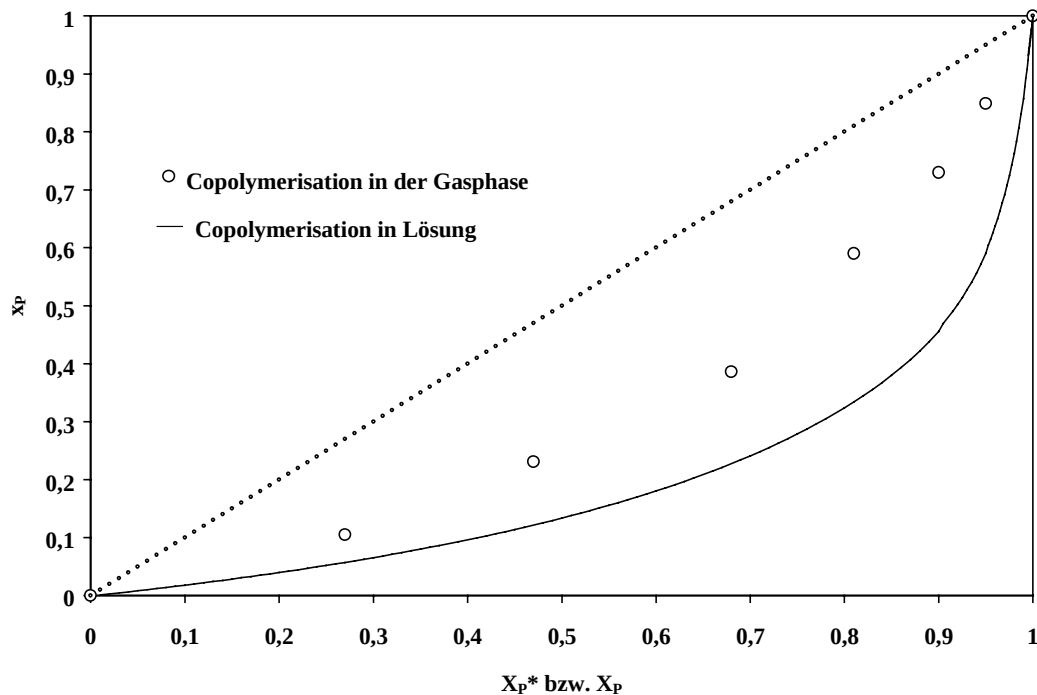


Abbildung 7.2-6: Copolymerisationsdiagramm unter Berücksichtigung der Korrektur nach Hutchinson und Ray^[112] für die Copolymerisation von Ethen und Propen mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase (es gilt X_P^*) und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung (es gilt X_P)

Es muß betont werden, daß **Abbildung 7.2-3** das tatsächliche Copolymerisationsdiagramm für die Gasphasenpolymerisation wiedergibt; die Korrektur ist ein Erklärungsansatz für die offensichtlichen Unterschiede zwischen dem homogenem und heterogenem Verfahren.

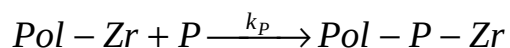
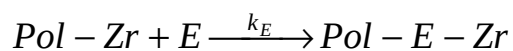
7.2.4 Mikrostruktur der Copolymere

Durch die Einführung eines zweiten Monomers wird das ^{13}C -NMR-Spektrum eines reinen Homopolymers wesentlich komplexer, da die chemische Umgebung von ^{13}C -Kernen entlang einer Polymerkette nicht nur durch die jeweilige Stereochemie der Monomere, sondern auch durch die Sequenz der Einheiten bestimmt wird. Aus der Monomersequenz lassen sich interessante Rückschlüsse auf die Arbeitsweise eines Metallocenkatalysators ziehen.

Legt man den Cossée-Arlman Mechanismus der metallocenkatalysierten Polymerisation mit Kettenwanderung zu Grunde, so müßte sich folgerichtig für die freien Koordinationsstellen des Komplexes $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{Zr-R}$ (R = Polymerkette) eine Bevorzugung des einen oder anderen Monomers ergeben. So war es möglich, ein streng alternierendes Copolymer (mit sich genau abwechselnden Monomereinheiten) aus Ethen und Norbornen mit dem System $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-t-BuCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ bei hohen Norbornenkonzentrationen herzustellen^[113]. Auf der unsubstituierten Seite des Cyclopentadienylrings (s. Abbildung 4.2-4) können sich beide Monomere auf der substituierten Seite jedoch nur das sterisch weniger anspruchsvolle Ethen anlagern. Die Mikrostruktur der mit Metallocenen erzeugten Copolymere ist deswegen eine weitere empfindliche Sonde zur Bewertung der Polymerisationseigenschaften der Katalysatorsysteme.

Da man bei Copolymeren vorwiegend an den auftretenden Monomersequenzen interessiert ist, untersucht man im ^{13}C -NMR-Spektrum die Monomerverteilungen in den Polymerketten. Es ist möglich, diese Verteilungen anhand von kinetischen Modellen zu berechnen. Die am häufigsten verwendeten kinetischen Modelle leiten sich von der radikalischen Polymerisation ab und berücksichtigen nicht die verschiedenen reaktiven Seiten eines Metallocens. Sie beschreiben trotzdem viele übergangsmetallkatalysierte Polymerisationen formal befriedigend^[114]. Die Modelle begründen sich auf den Einfluß der letzten insertierten Monomereinheiten. Hat die wachsende Polymerkette keinen Einfluß auf den Einbau weiterer Einheiten, so liegt das sogenannte Bernoulli-Modell zugrunde. Zeigt die zuletzt oder als vorletzte insertierte Einheit eine Wirkung, so handelt es sich um ein Markov Modell erster bzw. zweiter Ordnung. Die Modelle führen zu einer Reihe kinetischer Gleichungen, deren Anzahl mit dem Einfluß weiter entfernter Monomereinheiten steigt (s. Abbildung 7.2-7)^[115,116].

(a)



(b)

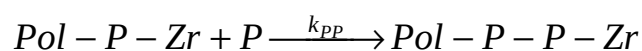
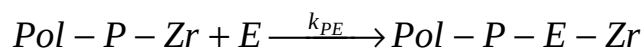
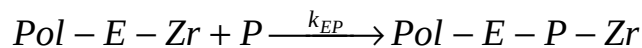
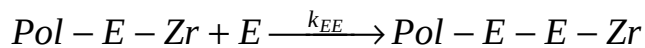


Abbildung 7.2-7: Kinetische Gleichungen des Bernoulli (a) und des Markov Modells erster Ordnung (b) für die Copolymerisation von Ethen und Propen

Das Markov Modell zweiter Ordnung führt analog zum Modell erster Ordnung zu acht kinetischen Gleichungen, die die letzte und vorletzte insertierte Einheit berücksichtigen. Für Metallocene, die wie $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ zwei diastereotope Koordinationsstellen haben, wurde von Arndt-Rosenau ein an das Markov Modell erster Ordnung angelehntes Modell entwickelt, das als TSAM (Two Site Alternating Mechanism)^[117] bezeichnet wird und voraussetzt, daß die Polymerisation unter strenger Kettenwanderung erfolgt. Das TSAM Modell führt ebenfalls zu acht kinetischen Gleichungen (s. Abbildung 7.2-8).

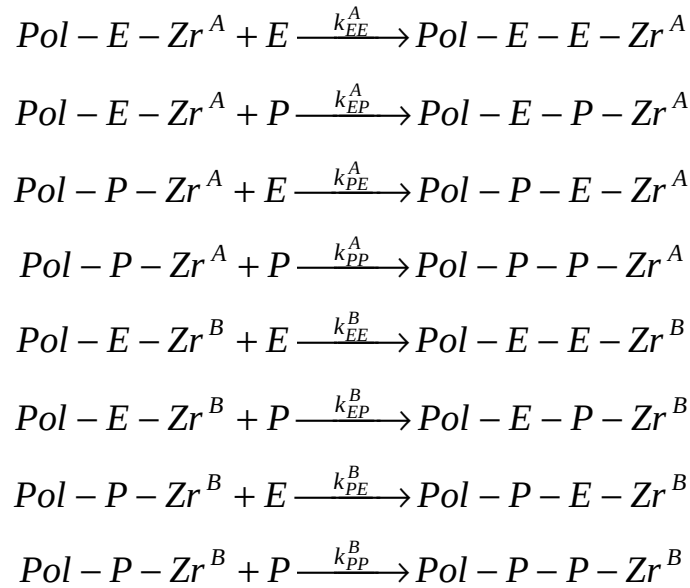


Abbildung 7.2-8: Kinetische Gleichungen des TSAM-Modells für die Copolymerisation von Ethen und Propen; Indexe A und B bezeichnen die diastereotopen Seiten des Metallocens

Anhand des Markov Modells erster Ordnung soll die Ableitung der Sequenzverteilungen auf Triadenebene (Triadenverteilung) demonstriert werden. Zunächst werden die kinetischen Parameter durch Wahrscheinlichkeiten ersetzt. $P_{\text{E(P)}}$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeit eine wachsende Polymerkette mit Ethen bzw. Propen als zuletzt insertierte Einheit vorzufinden. Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{\text{M}_1\text{M}_2}$ ($\text{M}_1, \text{M}_2 = \text{Ethen oder Propen}$) ist die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Kette mit M_1 als zuletzt insertierte Einheit die nächste Einheit M_2 insertiert. Mit den Randbedingungen:

$$\begin{aligned}
P_{\text{EE}} + P_{\text{EP}} &= 1 & P_{\text{PP}} + P_{\text{PE}} &= 1 \\
P_{\text{E}} \cdot P_{\text{EE}} + P_{\text{P}} \cdot P_{\text{PE}} &= P_{\text{E}} & P_{\text{P}} \cdot P_{\text{PP}} + P_{\text{E}} \cdot P_{\text{EP}} &= P_{\text{P}}
\end{aligned}$$

ergibt sich durch Kombinieren der Gleichungen:

$$P_{\text{E}} = \frac{P_{\text{PE}}}{P_{\text{EP}} + P_{\text{PE}}} \qquad P_{\text{P}} = \frac{P_{\text{EP}}}{P_{\text{EP}} + P_{\text{PE}}}$$

Für die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Sequenz von Monomeren entlang einer Polymerkette kann man mit $P_{E(P)}$ und $P_{M_1M_2}$ auf Triadenebene zum Beispiel folgende Wahrscheinlichkeiten formulieren:

$$\begin{aligned}
 EEE &= \frac{P_{PE} \cdot (1 - P_{EP})^2}{P_{EP} + P_{PE}} & EEP + PEE &= \frac{2 \cdot P_{PE} \cdot (1 - P_{EP}) \cdot P_{EP}}{P_{EP} + P_{PE}} \\
 PEP &= \frac{P_{EP}^2 \cdot P_{PE}}{P_{EP} + P_{PE}} & EPE &= \frac{P_{PE}^2 \cdot P_{EP}}{P_{EP} + P_{PE}} \\
 EPP + PPE &= \frac{2 \cdot P_{PE} \cdot P_{EP} \cdot (1 - P_{PE})}{P_{EP} + P_{PE}} & PPP &= \frac{P_{EP} \cdot (1 - P_{PE})^2}{P_{EP} + P_{PE}}
 \end{aligned}$$

So lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten P_{EP} und P_{PE} aus der im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachteten Triadenverteilung bestimmen. Die so erhaltenen Werte für P_{EP} und P_{PE} gelten jedoch nur für die verwendete Monomerzusammensetzung im Ansatz, da die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht nur von der eigentlichen Reaktivität gegenüber dem jeweiligen Monomer, sondern auch von der jeweils vorherrschenden Monomerkonzentration beeinflusst werden. Um diesen Einfluß auszuschließen, ist es sinnvoll, die Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Teilreaktionen zu ersetzen (s. Abbildung 7.2-7):

$$P_{EP} = \frac{k_{EP} \cdot [\text{Pol} - E - M] \cdot [P]}{k_{EP} \cdot [\text{Pol} - E - M] \cdot [P] + k_{EE} \cdot [\text{Pol} - E - M] \cdot [E]}$$

Mit $r_E = \frac{k_{EE}}{k_{EP}}$ bzw. $r_P = \frac{k_{PP}}{k_{PE}}$ ergibt sich:

$$P_{EP} = \frac{1}{1 + r_E \cdot \frac{[E]}{[P]}} \quad \text{bzw.} \quad P_{PE} = \frac{1}{1 + r_P \cdot \frac{[P]}{[E]}}$$

Die Konstanten r_E und r_P werden Copolymerisationsparameter genannt und geben einen Einblick in die Struktur des Copolymers. Der χ -Parameter setzt sich aus den Monaden- und Diaden wie folgt zusammen:

$$\chi = \frac{EP}{2 \cdot E \cdot P}$$

Wenn χ gegen 0 geht, dann ist die Monomerverteilung blockartig. Bei χ -Werten von 1 (und r_E - bzw. r_P -Werten von 1) spricht man von einem idealen oder statistischen Copolymer. Tendiert der χ -Parameter zu Werten gegen 2, dann weist das Copolymer eine alternierende Struktur auf.

Anhand der im ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmten Triaden kann man also durch entsprechendes Anpassen (in diesem Fall durch einen Simplex-Algorithmus^[118]) der Übergangswahrscheinlichkeiten die Copolymerisationsparameter bestimmen. Die Gültigkeit eines angenommenen Copolymerisationsmodells kann durch Auftragen der Triadenverteilung in Abhängigkeit von X_P bzw. x_P und der theoretischen Triadenverteilung, die sich aus den Copolymerisationsparametern ergibt, überprüft werden.

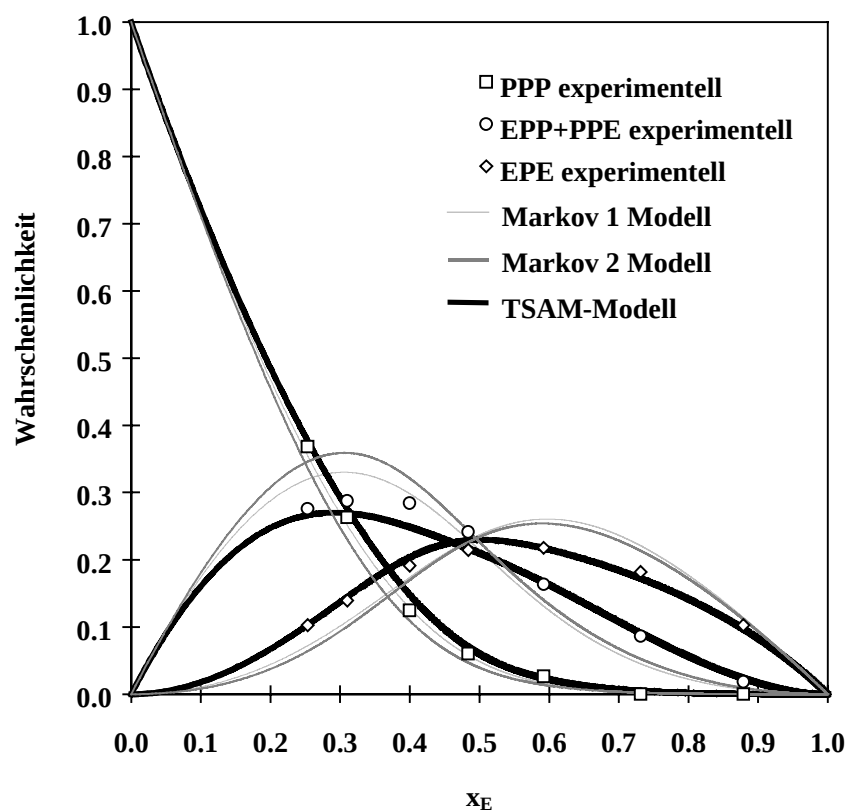
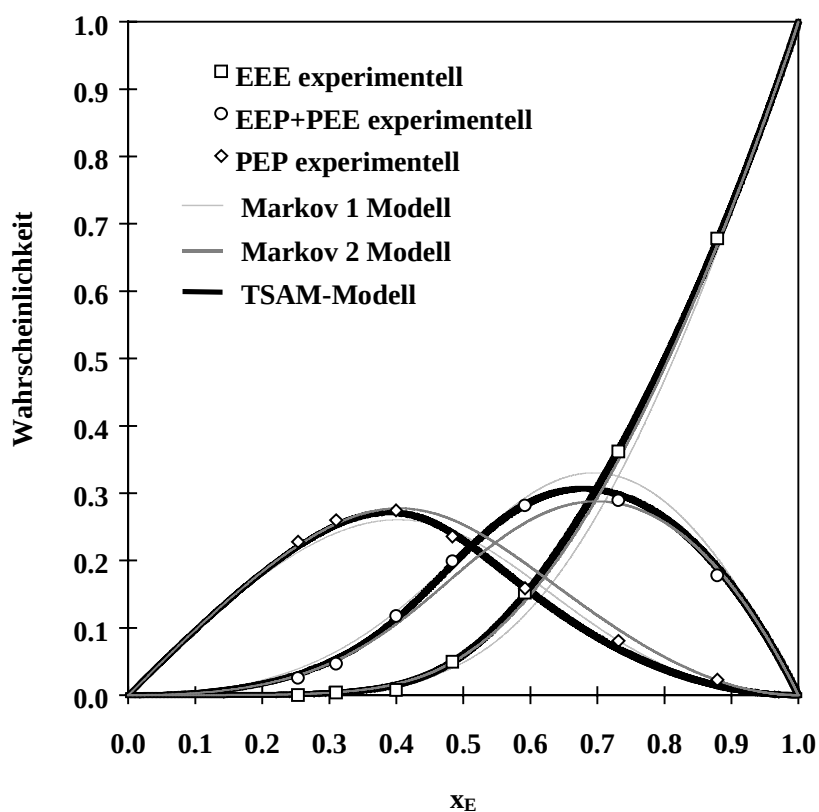
Die Triadenverteilung der mit den geträgerten Metallocenen hergestellten E/P-Copolymere lassen sich am besten mit dem TSAM-Modell beschreiben (s. Abbildung 7.2-9). Die Güte der Anpassung wird durch die Fehlerquadratsumme (FQS) oder besser durch eine korrigierte Fehlerquadratsumme (FQS') beschrieben:

$$\text{FQS}' = \text{FQS} / ((\text{Anzahl der unabhängigen, experimentellen Ergebnisse}) - (\text{Anzahl der Parameter}))$$

Die FQS' der Anpassung von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ nach dem TSAM-Modell ist geringer als die FQS' der beiden Anpassungen nach Markov (s. Tabelle 7.2-3), dies spricht ebenfalls für die Gültigkeit des ersteren Modells. Dies bedeutet, daß die diastereotopen Seiten des Metallocens auf dem Träger erhalten geblieben sind. Damit hat sich das Einbauverhalten von $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ durch die Heterogenisierung nicht wesentlich verändert. Wie in dieser Arbeit schon herausgearbeitet wurde, beruhen die

beobachteten Unterschiede in den Copolymerisationsdiagrammen auf Absorptionseffekte des wachsenden Copolymers.

Abbildung 7.2-9: (Seite 89) Triadenverteilungen der Ethen/Propen-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase hergestellt wurden: oben = ethenzentrierte Triaden unten = propenzentrierte Triaden



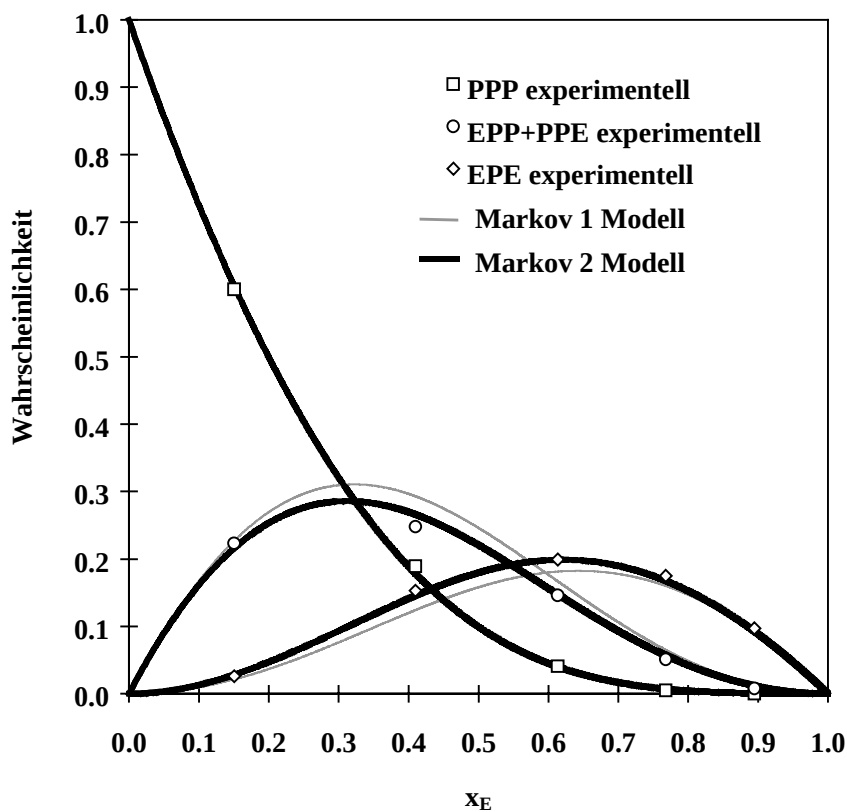
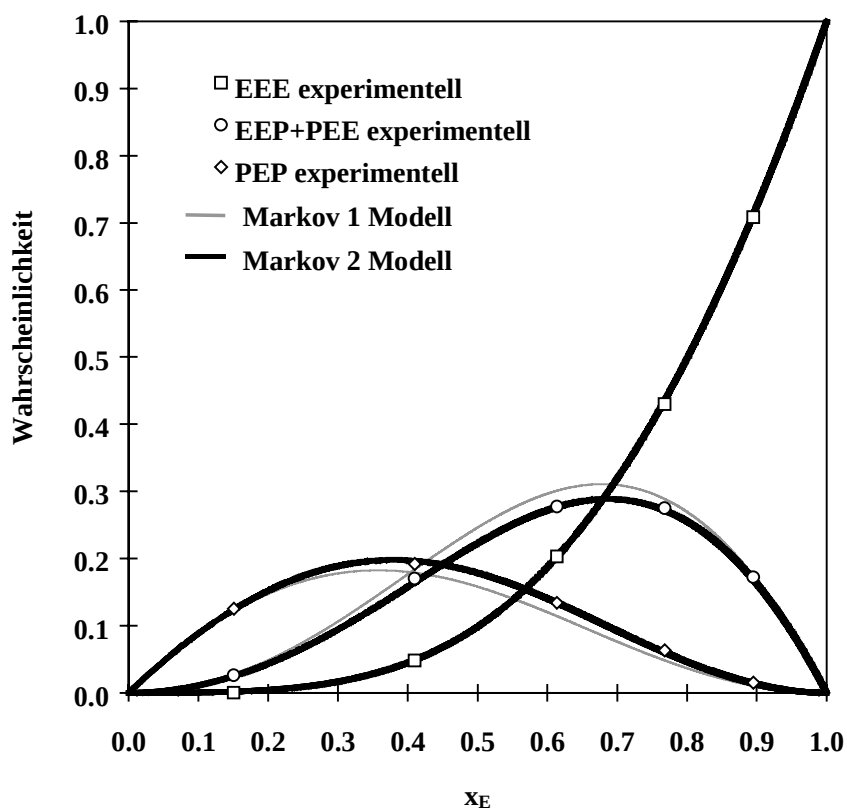


Abbildung 7.2-10: (Seite 90) Triadenverteilungen der Ethen/Propen-Copolymere, die mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase hergestellt wurden: oben = ethenzentrierte Triaden unten = propenzentrierte Triaden

Bemerkenswert sind die Unterschiede in den Copolymerisationsparametern, die sich beim Vergleich der Copolymerisation im gerührten Bettreaktor und in Lösung ergeben (s. Tabelle 7.2-3). Beim Übergang in die Gasphase wird die Bevorzugung eines Einbaus von Ethen nach einer zuletzt insertierten Etheneinheit auf beiden Seiten des Metallocens geringer. Die Bevorzugung des Einbaus eines Propenmoleküls nach einer zuletzt insertierten Propeneinheit wird jedoch größer als im homogenen Fall. Die Tendenz des Metallocens, streng alternierende Sequenzen zu erzeugen, geht etwas zurück.

Tabelle 7.2-3: Copolymerisationsparameter und FQS‘ für die Anpassung des TSAM, Markov Modells erster und zweiter Ordnung an die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase (heterogen) und mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung (homogen)

Modelle	Parameter				FQS‘
<i>Markov 1</i>	r_E	r_P			
homogen	5,81	0,083			$3,2 \cdot 10^{-4}$
heterogen	2,32	0,089			$1,6 \cdot 10^{-3}$
<i>Markov 2</i>	r_{EE}	r_{EP}	r_{PP}	r_{PE}	
homogen	6,30	5,74	0,080	0,089	$1,4 \cdot 10^{-4}$
heterogen	2,77	0,11	0,078	1,653	$1,3 \cdot 10^{-3}$
<i>TSAM</i>	r_E^A	r_P^A	r_E^B	r_P^B	
homogen	5,08	0,369	6,11	0,040	$2,2 \cdot 10^{-4}$
heterogen	2,95	0,037	2,041	0,979	$9,3 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7.2-4: Copolymerisationsparameter und FQS‘ für die Anpassung des Markov Modells erster und zweiter Ordnung an die Ethen/Propen-Copolymerisation mit $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ in der Gasphase (heterogen) und mit $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ in Lösung (homogen)

Modelle	Parameter				FQS‘
<i>Markov 1</i>	r_E	r_P			
homogen	5,54	0,055			$5,2 \cdot 10^{-4}$
heterogen	2,32	0,261			$4,0 \cdot 10^{-4}$
<i>Markov 2</i>	r_{EE}	r_{EP}	r_{PP}	r_{PE}	
homogen	5,70	0,033	0,070	5,01	$6,8 \cdot 10^{-5}$
heterogen	2,70	0,201	0,295	1,90	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Bei Betrachtung der χ -Parameter in Abhängigkeit der Monomerzusammensetzung des Ansatzes läßt sich diese kleine Abweichung vom homogenen Fall erkennen (s. Abbildung 7.2-11). Die Verteilung der Monomere scheint im heterogenen Fall eher zum statistischen Fall ($\chi = 1$) zu tendieren, während die Copolymere aus dem analogen homogenen Verfahren von dieser idealen Verteilung sich weiter entfernt befinden. Dies deutet darauf hin, daß beim geträgerten Metallocen die energetischen Unterschiede bezüglich der Insertion zwischen den zwei verschiedenen Seiten bzw. Koordinationsstellen des Komplexes verwischt werden. Die Ursachen für diesen Effekt sind möglicherweise die gleichen, die für das Auftreten von Regiofehlern bei den Polypropenen vermutet wurden (s. Abschnitt 6.2.3).

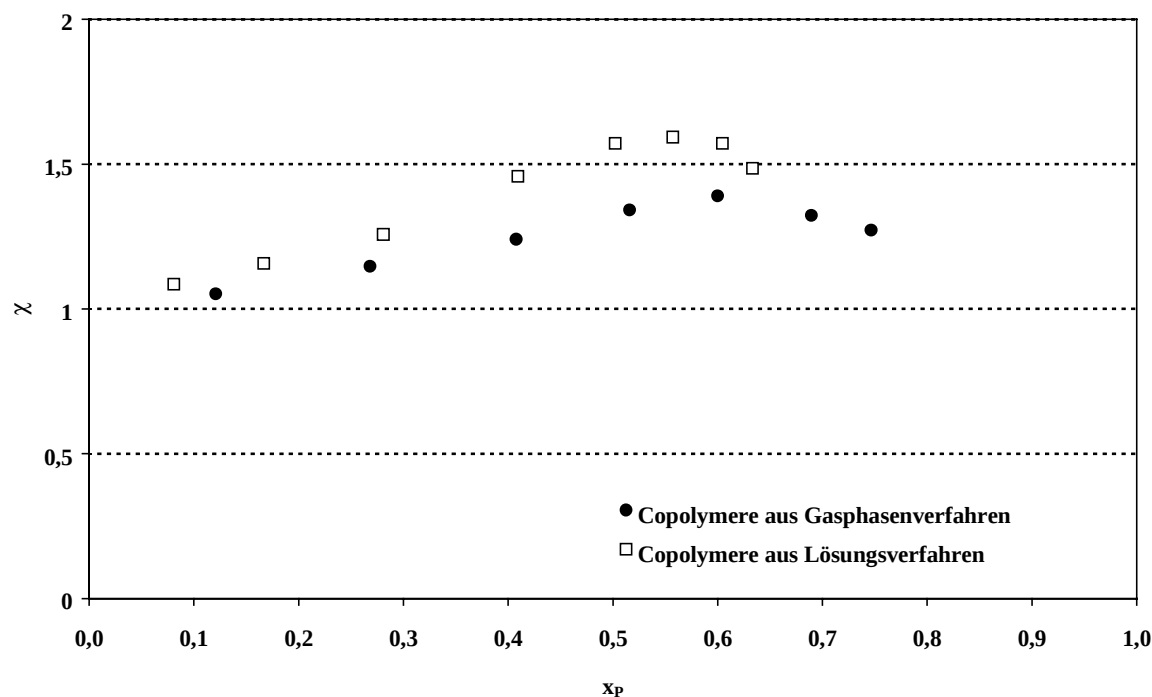


Abbildung 7.2-11: χ -Parameter in Abhängigkeit von x_P für Ethen/Propen-Copolymere, die mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase und $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung hergestellt wurden

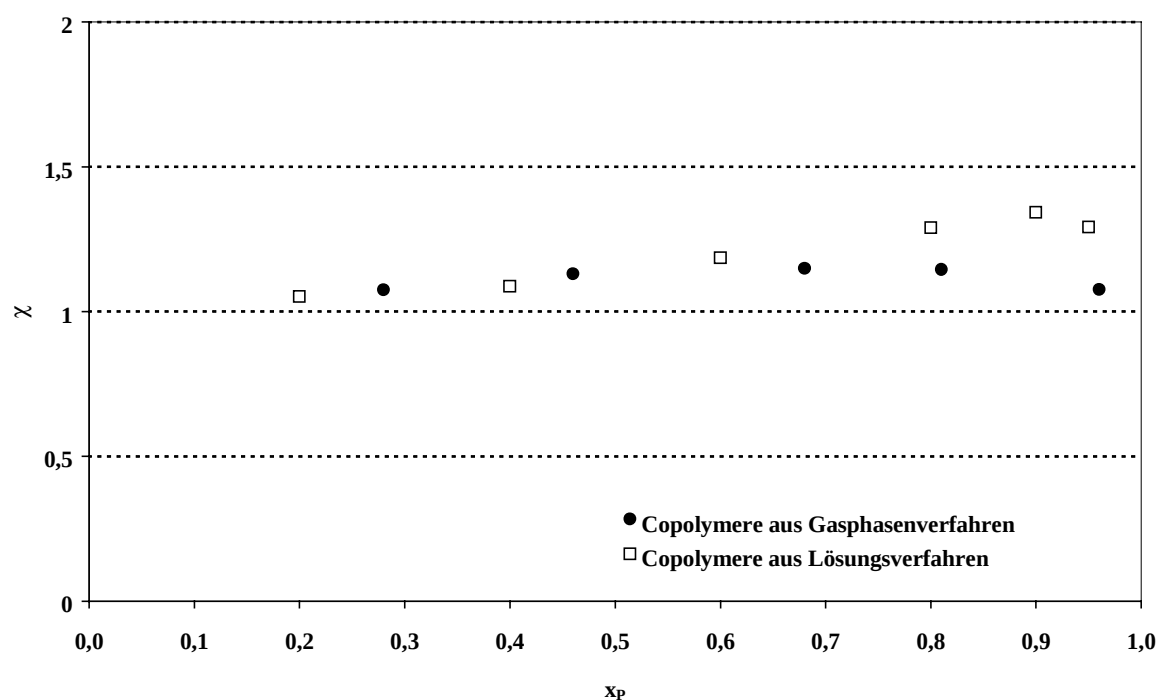


Abbildung 7.2-12: χ -Parameter in Abhängigkeit von x_P für Ethen/Propen-Copolymere, die

mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung hergestellt wurden

7.2.5 Physikalische Eigenschaften

Die Zusammensetzung eines Copolymers hat einen wesentlichen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Produktes. Betrachtet man diese Eigenschaften in Abhängigkeit von den Monomereinbauraten (s. Abbildung 7.2-13 und Abbildung 7.2-15), so hat im Falle der mit dem Metallocen $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hergestellten E/P-Copolymere das Polyethen ($x_P = 0$) eine relativ hohe Kristallinität und eine relativ hohe Molmasse. Geht man von diesem Homopolymer aus und baut kleine Mengen des Propens ein, so wird der Schmelzpunkt dramatisch reduziert. Beim isotaktischen Polypropen ist bereits beobachtet worden, daß fehlinsertierte Einheiten, die man durchaus als Comonomere betrachten kann, die zu einer starken Störung der Kristallstrukturen führen (s. Abschnitt 6.2.5). Erhöht man die Einbaurate des Propens, so geht das Copolymer bei einem Wert für x_P von ca. 0,4 in ein amorphes Produkt über, das nur noch von einer Glasübergangstemperatur gekennzeichnet ist. Bei weiterer Erhöhung von x_P steigt die Glasübergangstemperatur des Copolymers allmählich an, bis der Endwert von ca. 0 °C für das ebenfalls amorphe hemiisotaktische Polypropen erreicht ist.

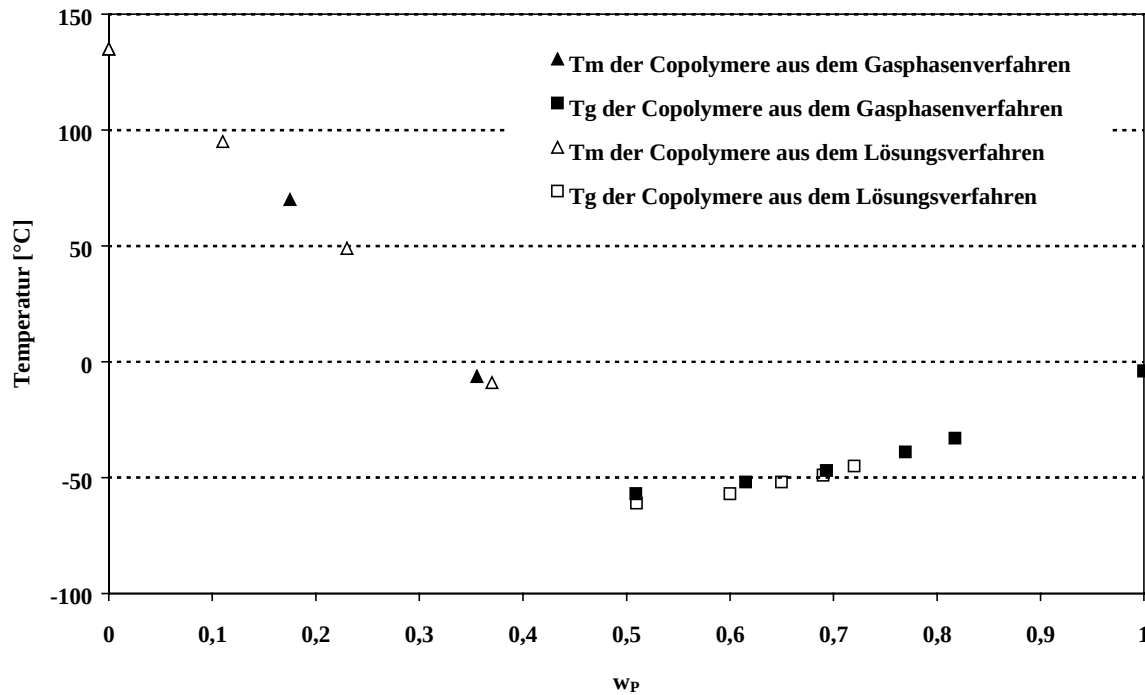


Abbildung 7.2-13: Abhängigkeit der Schmelztemperatur und der Glasübergangstemperatur vom Massenanteil des Propens der mit $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ in der Gasphase und mit $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ in Lösung hergestellten Copolymere

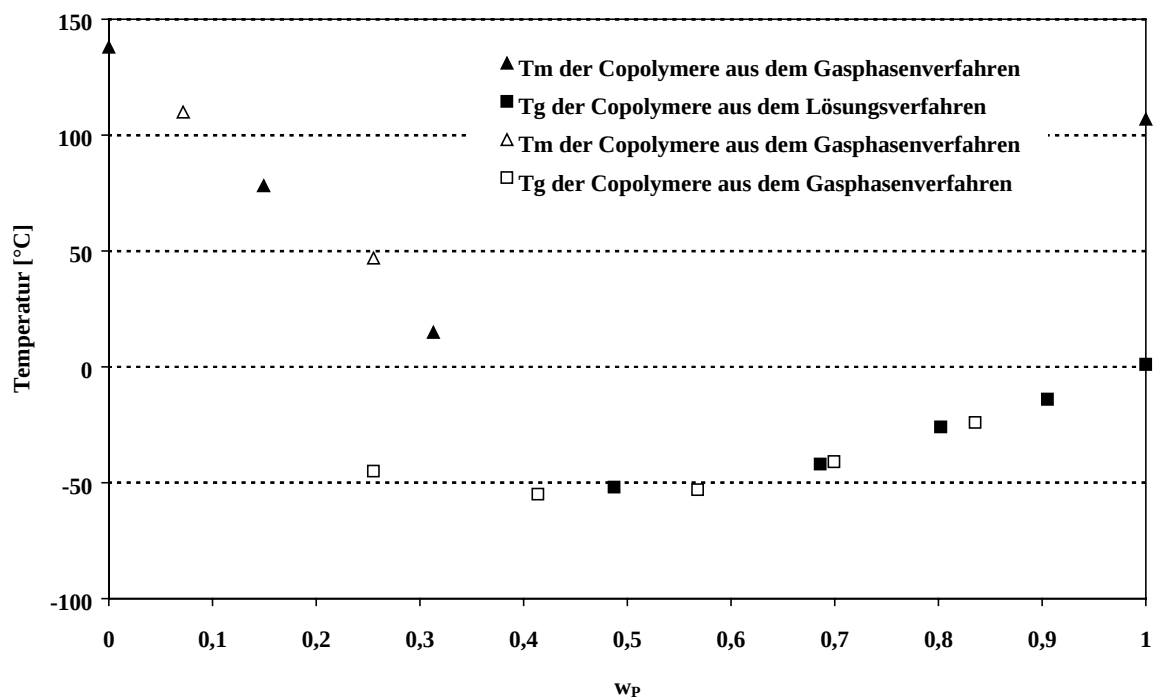


Abbildung 7.2-14: Abhängigkeit der Schmelztemperatur und der Glasübergangstemperatur

vom Massenanteil des Propens der mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase hergestellten Copolymere

Bei den in der Gasphase hergestellten Copolymeren erkennt man eine direkte Folge des im Copolymerisationsdiagramm festgestellten veränderten Einbauverhaltens (s. Abschnitt 7.2.3). Während man im homogenen Fall durch Variation der Monomierzusammensetzung im Ansatz Copolymere mit verschiedenen Eigenschaften erhält, gehen bereits bei kleinen Werten von X_P amorphe Produkte aus dem Gasphasenprozeß hervor. Der Wertebereich von X_P , in dem man Copolymere mit Schmelztemperaturen erhält, ist recht klein, bedingt durch den schon beobachteten besseren Einbau des Propens.

Die Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen werden häufig gegen den Massenanteil des Comonomers aufgetragen. Aus der Definition des Massenanteils von Propen im Copolymer geht hervor:

$$w_P = \frac{n_P \cdot M_P}{n_P \cdot M_P + n_E \cdot M_E} \Leftrightarrow w_P = \frac{1}{\frac{n_E}{n_P} \cdot M_{E/P} + 1}$$

Die Definition des Stoffmengenanteils $\frac{n_E}{n_P} = \frac{1}{x_P} - 1$ in die obige Gleichung eingesetzt ergibt:

$$w_P = \frac{x_P}{M_{E/P} - M_{E/P} \cdot x_P + x_P}$$

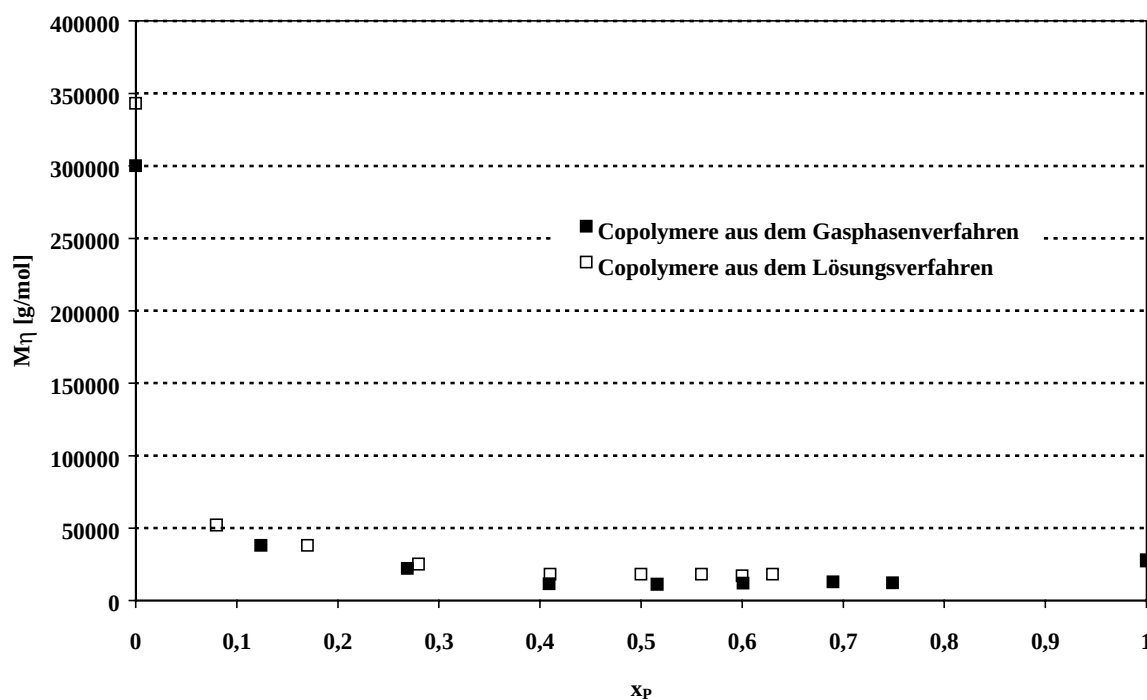


Abbildung 7.2-15: Abhängigkeit der nach Scholte^[119] korrigierten Molmasse M_n von x_P des mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase und mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ in Lösung hergestellten Copolymers

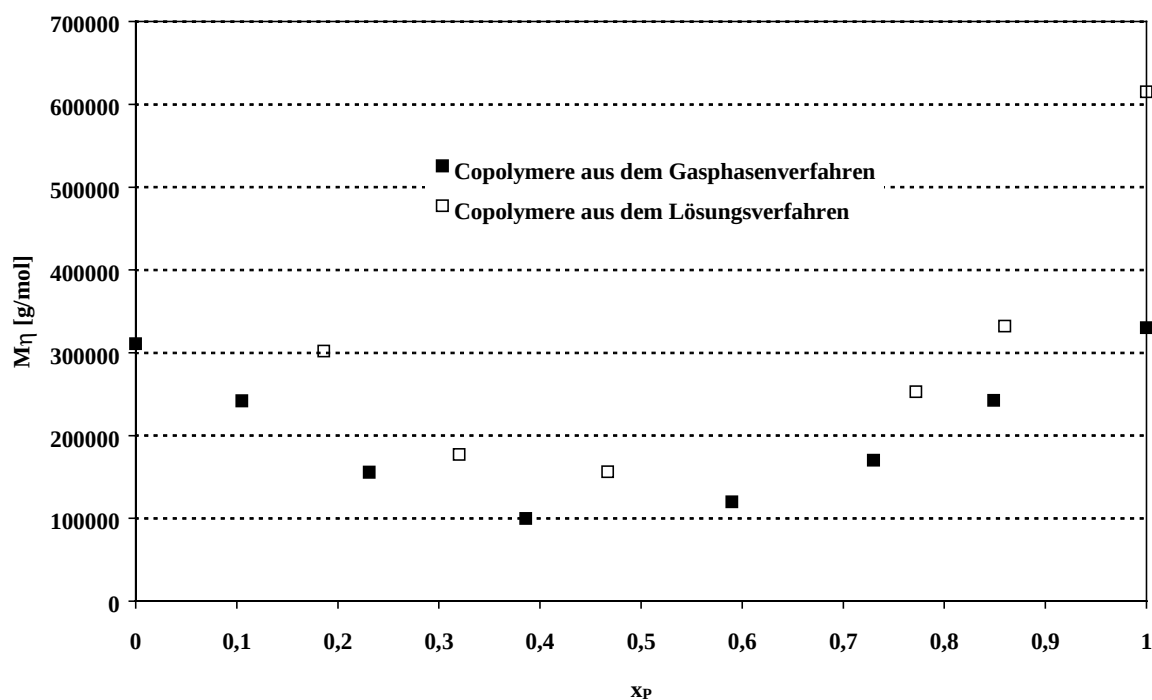


Abbildung 7.2-16: Abhängigkeit der nach Scholte^[119] korrigierten Molmasse M_n von x_P des

mit $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ in der Gasphase und mit $[Ph_2Si(Cp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$ in Lösung hergestellten Copolymers

Da die Mark-Houwink Konstanten nur für die Homopolymere bekannt sind, muß für die gemessenen intrinsischen Viskositäten (s. Abschnitt 9.4.3) der Copolymere eine Korrektur eingeführt werden, die den Einbau des Comonomers berücksichtigt. Scholte^[119] geht davon aus, daß die Anwesenheit von Propen im Copolymer die Form und die molekulare Dimension des Polymerknäuels ausgehend von Polyethen nicht verändert. Die Überlegungen führen zu folgendem Ausdruck für die intrinsische Viskosität:

$$[\eta] = \left(1 - \frac{w_p}{3}\right)^{a+1} kM^a$$

Die Mark-Houwink-Konstanten a und k beziehen sich in dieser Formel auf lineares Polyethen.

Die Molmassen der Copolymere zeigen ebenfalls eine starke Abhängigkeit von deren Monomerzusammensetzung (s. Abbildung 7.2-15). Während die Homopolymere Molmassen von über 300000 g/mol (PE) bzw. 25000 g/mol (PP) besitzen, werden für die Copolymere mit Monomerzusammensetzungen zwischen $x_p = 0,3$ und $0,6$ Molmassen um etwa 10000 g/mol ermittelt. Dieser Effekt ist sowohl bei den Lösungs- als auch den Gasphasenprodukten zu beobachten.

7.2.6 Diskussion

Die Rührbettmaterialien NaCl und PE wurden in der E/P-Copolymerisation gegenübergestellt. Die Verwendung von PE gegenüber NaCl übt bei der Copolymerisation einen stärkeren Effekt als bei der Homopolymerisation von Propen aus; die Aktivitäten der Versuche mit PE reichen an die Aktivitäten in Lösung sogar heran. Dies liegt möglicherweise an der Natur der wachsenden Copolymere. Während das isotaktische Polypropen Kristallinität zeigt und daher schwerer durchlässig für weiteres Monomer ist, sind die Monomere in den weniger kristallinen bzw. amorphen Copolymeren wesentlich besser löslich.

Diese Überlegungen werden von den ungewöhnlichen Copolymerisationsdiagrammen unterstützt. In allen Fällen ist der Einbau an Propen stark erhöht gegenüber den bei Copolymerisationen in Lösung. Um festzustellen, ob die Natur der Metallocene hier durch die Trägerung verändert wurde, wurden Copolymerisationsparameter und χ -Parameter durch Anpassen an Copolymerisationsmodelle ermittelt. Zwar sind beide Werte nur leicht verändert im Vergleich zum entsprechenden homogenen Analogon, aber es lassen sich die gleichen Modelle anpassen, die für die analoge homogene Copolymerisation gelten. In Anlehnung an Ergebnissen aus der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse wurde das im Copolymer vorhandene Monomerverhältnis berechnet und im Copolymerisationsdiagramm verwendet. Die Diagramme des homogen und des geträgert eingesetzten Metallocens wurden dadurch sehr ähnlich. Dies deutet daraufhin, daß die Polymerisationseigenschaften der Metallocene nicht wesentlich verändert wurden. Die Ursache für die beobachteten Effekte war hier wiederum die Durchlässigkeit des wachsenden Polymers für die Monomere.

Die gemessenen Schmelz- und Glastemperaturen und Molmassen der im gerührten Bettreaktor und der in Lösung hergestellten Copolymere sind sich sehr ähnlich. Für T_m und T_g ist dies verständlich, da sie von der Mikrostruktur der Copolymere abhängig sind. Die Unterschiede zwischen den Molmassen nehmen zu den Copolymeren mit größeren kristallinen Anteilen hin zu; dies dürfte ebenfalls eine Folge der schlechteren Löslichkeit der Monomere in diesen Polymeren sein.

Die Erkenntnisse aus der Copolymerisation deuten daraufhin, daß bei Gasphasenpolymerisationen wie im gerührten Bettreaktor die Art der auf dem Trägerkorn wachsenden Polymerschicht für bestimmte Parameter entscheidend ist. Möchte man sich aller Vorzüge der Metallocenkatalyse zunutze machen, dann muß diese Polymerschicht durchlässiger gemacht werden. Wenn man bei reinen Gasphasenreaktionen bleiben will, dann ist ein erster Ansatz die Zugabe eines nicht reaktiven gasförmigen Quellmittels^[120]. Diese Möglichkeit sollte in zukünftigen Arbeiten ausgelotet werden.

8 Terpolymerisation von Ethen, Propen und ENB im gerührten Bettreaktor

8.1 Grundsätzliche Überlegungen

Bei der Einführung des Diens ENB in die Copolymerisation von Ethen und Propen zur Herstellung von EPDM im gerührten Bettreaktor kann man streng genommen nicht mehr von Gasphasenpolymerisation sprechen, da ENB bei Standardbedingungen (25 °C, 1000hPa) eine Flüssigkeit ist und einen Siedepunkt von 146 °C hat. Trotzdem bietet die Überführung dieser Terpolymerisation in einem Gasphasenprozeß den Vorteil der problemloseren Aufarbeitung des Produktes bei niedrigen Flüssigkeitsmengen im Ansatz und hohem Einbau an ENB. Daher ist man bemüht, die EPDM-Herstellung in technischem Maßstab in einem Gasphasenreaktor durchzuführen^[70].

In dieser Arbeit sind folgende Möglichkeiten in Betracht gezogen worden, um das flüssige ENB in den gerührten Bettreaktor einzubringen:

- 1) Vorlegen des ENB und des geträgerten Katalysators und anschließendes Aufpressen des Ethens und Propens
- 2) Vorlegen eines Gemisches aus ENB und Toluol und des geträgerten Katalysators und anschließendes Aufpressen des Ethens und des Propens
- 3) Vorlegen des geträgerten Katalysators, anschließendes Aufpressen des Ethens und Propens und Nachdosieren des ENB in regelmäßigen Zeitabständen

Die Verfahren 1) bzw. 2) haben gewisse Vorteile gegenüber Verfahren 3) und umgekehrt. So hat bei letzterem der Katalysator eine etwas längere Lebensdauer (bei kleinen Mengen an zudosiertem ENB), dafür kann jedoch der Einbau an ENB relativ gering sein. Bei 1) und 2) kennt man die genaue Ansatzzusammensetzung und damit die Wirkung von X_{ENB} auf x_{ENB} , der Katalysator ist jedoch in der Regel schnell inaktiv.

Bislang werden EPDM in industriellem Maßstab in Lösung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis hergestellt. Da Vanadium gesundheitlich bedenklich ist, hat es Anstrengungen gegeben, EPDM mit Metallocenkatalysatoren auf Zirconiumbasis herzustellen^[22,82,121]. Inzwischen ist man in der Lage, EPDM mit genügend hohen Molmassen (ab 100000 g/mol) und guten Einbauten an ENB (2 mol% bzw. 10 m%) durch homogene Metallocenkatalyse zu erzeugen. Da sich die indirekte Trägerung auf MAO/SiO₂ bislang als geeigneteste Methode zur Fixierung von Metallocenen gezeigt hat, liegt es nahe, diese Art der Heterogenisierung auf die EPDM-Herstellung in der Gasphase anzuwenden.

In dieser Arbeit sind hierfür zwei Komplexe verwendet worden. Einerseits ist das aus der Copolymerisation bekannte [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂ eingesetzt worden, da sich dieses System in früheren Arbeiten bei der homogenen EPDM-Terpolymerisation bewährt hat^[22]. Andererseits hat das Metallocen [Ph₂Si(Cp)(Flu)]ZrCl₂ hier Verwendung gefunden, da erst in neuerer Zeit die Vorteile dieses Systems bezüglich der Masse der erhaltenen EPDM entdeckt wurden^[82].

8.2 Terpolymerisation von Ethen, Propen und ENB mit $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$

Die experimentellen Parameter der Terpolymerisation orientieren sich an den Parametern, die für die Copolymerisation von Ethen und Propen gewählt wurden. Die gesamte Monomerkonzentration (s. [Tabelle 8.2-1](#)) wurde anhand der Partialdrücke des Ethens und Propens und der Stoffmenge des ENB berechnet. Die Löslichkeit von Ethen und Propen in den geringen Volumina von ENB ist vernachlässigbar. Bei der ENB-Zugabemethode 3 wurde die gesamte zugetropfte ENB-Stoffmenge zugrunde gelegt.

Tabelle 8.2-1: Experimentelle Parameter der Terpolymerisation von Ethen, Propen und ENB mit geträgerten Metallocenen in der Gasphase

Metallocen	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-Me-Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$
Cokatalysator	MAO/SiO ₂
Rührmedium	NaCl bzw. PE
Volumen Rührmedium [ml]	200
Gesamtmasse Katalysator¹ [g]	0,8014
Metallocenbeladung² [mol/g]	$3,87 \cdot 10^{-6}$
Beladung von TIBA³ [mol/ml]	$2,98 \cdot 10^{-6}$
$n_{\text{Al/Zr}}$	2000
Al/Zr	2500
T_p [°C]	30
t_p [min]	60
p_{gesamt} [hPa]	5000, 6000
p_{Ethen} [hPa]	2500, 3000
p_{Propen} [hPa]	2500, 3000
Volumen ENB [ml]	1 - 15
Monomerkonzentration_{gesamt} [mol/l]	0,2 - 0,3

¹ Summe der Massen des Metallocens und des Cokatalysators ² bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators ³ bezogen auf das Volumen des Rührmediums

8.2.1 Aktivitäten

Die Verwendung eines Diens führt in der homogenen Metallocen/MAO Katalyse in der Regel zu einer Verringerung der Aktivität gegenüber der reinen Copolymerisation. Dies liegt an der Tendenz von Dienen die leeren Koordinationsstellen am Metallocen durch η^4 -Anlagerung zu blockieren. Diese η^4 -Anlagerung ist zumindest im Falle des ENB reversibel oder weniger wahrscheinlich als die η^2 -Anlagerung, da die Terpolymerisation mit diesem Dien sonst nicht möglich wäre.

In Lösung ist die Aktivität zwar verringert, aber der Katalysator zeigt eine relativ lange Lebensdauer. Bei allen angewandten Methoden (s. Abschnitt 8.1) zeigt das geträgerte Metallocen eine sehr schnelle Deaktivierung (s. Abbildung 8.2-1) in der Gasphase gegenüber der E/P-Copolymerisation.

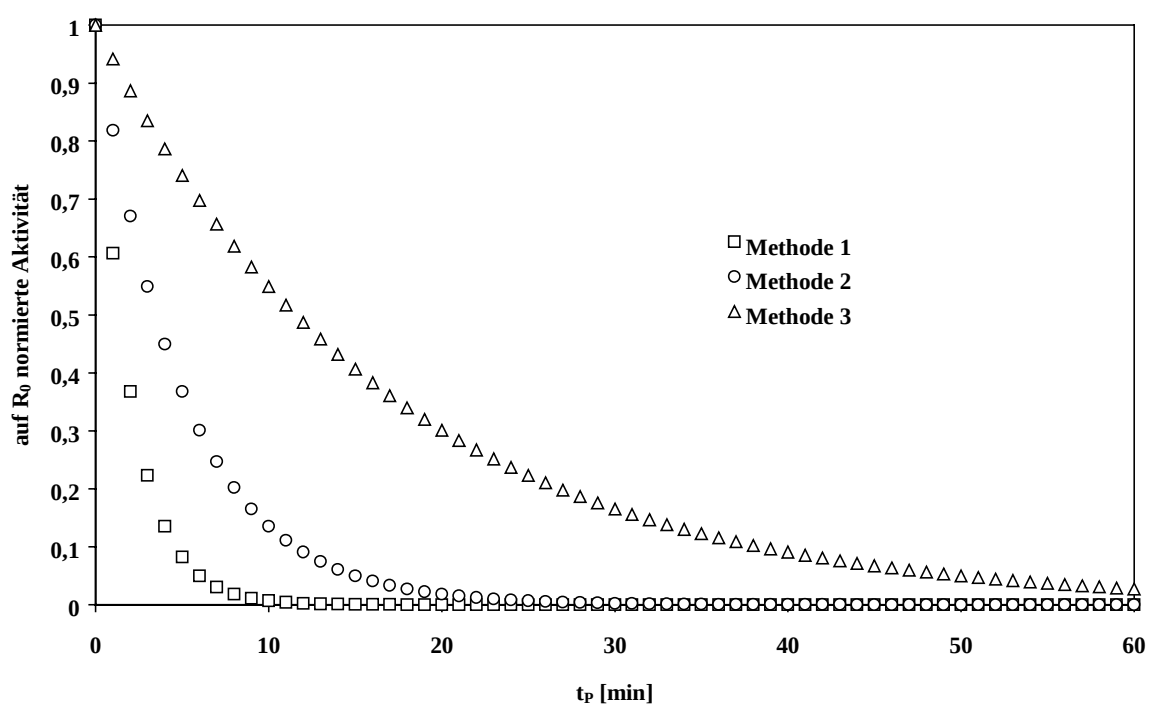


Abbildung 8.2-1: Verlauf der normierten Aktivität der Terpolymerisation von Ethen, Propen und ENB mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase bei verschiedener Einführung des ENB (Numerierung entspricht derjenigen des Abschnittes 8.1)

Es ist zunächst nicht ersichtlich, warum das Metallocen im Gasphasenprozeß eine geringere Toleranz gegenüber ENB als das analoge homogene System zeigt. Betrachtet man jedoch die Bedingungen, unter den die Terpolymerisation in Lösung durchgeführt wird, so fällt auf, daß ENB sehr verdünnt eingesetzt wird. In üblichen Terpolymerisationen ist ENB in Konzentrationen von 0,1 mol/l anwesend^[82]. Bei allen in dieser Arbeit vorkommenden Applikationen von ENB wurde das Dien entweder pur oder in sehr hohen Konzentrationen eingesetzt (0,5 mol/l bezüglich der eingesetzten ENB-Lösung). Die Wechselwirkung mit dem Metallocen ist damit möglicherweise sehr viel stärker als die in verdünnter Lösung. Wird das ENB mit Toluol vermischt und so in das gerührte Bett eingebracht, so bemerkt man eine deutliche Aktivitätssteigerung (s. Tabelle 8.2-2). Diese Verdünnung läßt sich jedoch nur begrenzt fortsetzen, wenn man beim Gasphasenverfahren bleiben möchte.

Tabelle 8.2-2: Aktivität der Terpolymerisation von Ethen, Propen und ENB mit $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ (1) und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ (2) in der Gasphase in Abhängigkeit von X_{ENB}

Katalysator	X_{E}	X_{P}	X_{ENB}	A [kg/(mol _{Zr} ·h)]
(1) ³	0,50	0,50	0	2380
	0,48	0,48	0,04	1310
	0,47	0,47	0,06	1030
	0,45	0,45	0,09	720
(1) ¹	0,50	0,50	0	2380
	0,48	0,48	0,04	1220
	0,46	0,46	0,08	810
	0,38	0,38	0,24	230
(2) ²	0,33	0,66	0	610
	0,34	0,63	0,03	120
	0,33	0,62	0,05	60
	0,30	0,61	0,09	25

¹ Methode 1 (s. Abschnitt 8.1)

² Methode 2 (s. Abschnitt 8.1)

³ Methode 3 (s. Abschnitt 8.1)

Den deaktivierenden Effekt des ENB sieht man bei beiden Katalysatorsystemen an der Verringerung der Aktivität mit zunehmendem X_{ENB} . Ähnliche Effekte sind für die entsprechenden Metallocene in Lösung beobachtet worden^[22].

8.2.2 Mikrostruktur und physikalische Eigenschaften der Terpolymere

Die Anwesenheit von ENB übt nicht nur einen erheblichen Einfluß auf die Aktivität, sondern ebenfalls auf die Mikrostruktur und damit die physikalischen Eigenschaften der Terpolymere aus. Die wichtigste physikalische Eigenschaft ist in erster Linie die Molmasse und in zweiter Linie die Glasübergangstemperatur. Erstere sollte möglichst hoch zweitens möglichst weit unter 0 °C sein, damit das Elastomer bei extremen Anwendungstemperaturen nicht spröde wird. Von der homogenen Terpolymerisation mit den bislang verwendeten Metallocenen ist bekannt, daß die Anwesenheit von ENB im Ansatz die Molmasse wesentlich herabsetzt^[121]. Die eventuelle Erhöhung der Glasübergangstemperaturen hängt im wesentlichen vom Einbau des ENB ab.

In neuester Zeit hat sich das Metallocen $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ als der bislang geeignetesten Katalysator herausgestellt, EPDM mit genügend hohen Molmassen (über 100000 g/mol) und Einbauten an ENB zu erzeugen^[82]. Es liegt auf der Hand, dieses Metallocen neben dem ursprünglich vorgesehenen System $[\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ hinsichtlich seiner Polymerisationseigenschaften in der Gasphase zu untersuchen (s. Tabelle 8.2-3 und Tabelle 8.2-4).

Tabelle 8.2-3: Physikalische Eigenschaften und Einbauraten an ENB der E/P/ENB-Terpolymere, die mit $[Me_2C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO/SiO_2$ in der Gasphase hergestellt wurden, in Abhängigkeit von X_{ENB}

Methode 3							
X_E	X_P	X_{ENB}	x_E	x_P	x_{ENB}	M_η^1 [g/mol]	T_g [°C]
0,50	0,50	0	0,48	0,52	0	6400	-52
0,48	0,48	0,04	0,47	0,52	0,01	6200	-52
0,47	0,47	0,06	0,46	0,53	0,01	6100	-50
0,45	0,45	0,09	0,49	0,50	0,01	6200	-50
Methode 1							
X_E	X_P	X_{ENB}	x_E	x_P	x_{ENB}	M_η^1 [g/mol]	T_g [°C]
0,50	0,50	0	0,48	0,52	0	6400	-52
0,48	0,48	0,04	0,47	0,52	0,01	6200	-52
0,46	0,46	0,08	0,48	0,50	0,01	6200	-50
0,38	0,38	0,24	0,38	0,53	0,09	6000	-49

¹ mit Mark-Houwink-Konstanten für lineares PE berechnet

Tabelle 8.2-4: Physikalische Eigenschaften und Einbauraten an ENB der E/P/ENB-Terpolymere, die mit $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ in der Gasphase hergestellt wurden, in Abhängigkeit von X_{ENB}

Methode 2							
X_{E}	X_{P}	X_{ENB}	x_{E}	x_{P}	x_{ENB}	M_{η}^1 [g/mol]	T_g [°C]
0,33	0,66	0	0,27	0,73	0	66000	-26
0,34	0,63	0,03	0,28	0,71	0,01	59000	-27
0,33	0,62	0,05	0,29	0,69	0,02	48200	-29
0,30	0,61	0,09	0,32	0,64	0,04	16800	13

¹ mit Mark-Houwink-Konstanten für lineares PE berechnet

Das Metallocen $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ verhält sich im Gasphasenprozeß ähnlich konkurrenzfähig zu $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$, wie es für den entsprechenden Lösungsprozeß gefunden wurde. Während man mit dem C_1 -symmetrischen System zwar ausreichend hohe Einbauraten an ENB erreicht, sind die Molmassen sehr niedrig. Die Terpolymere, die mit dem C_s -symmetrischen System erhalten wurden, zeigen akzeptable Molmassen bei gleichzeitig ausreichenden Gehalten an ENB.

8.2.3 Diskussion

Es konnten mit indirekt geträgerten Metallocenen in der Gasphase EPDM mit technisch interessanten ENB-Einbauraten (bis 2 mol% bzw. 10 m%) hergestellt werden. Dabei konnte auf die Erfahrungen aus der homogenen Metallocenkatalyse zurückgegriffen werden: Ausgehend von $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ konnten die Molmassen der Terpolymere durch Verwendung des Metallocens $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2$ wesentlich gesteigert werden. Die Terpolymere, die mit diesem System erreicht werden, sind nicht mehr hochviskose Flüssigkeiten sondern verformbare, leicht klebrige Feststoffe. Die Möglichkeit der Übertragung von Erkenntnissen aus der homogenen Metallocenkatalyse auf indirekt geträgerte Metallocene ist ein weiterer großer Vorteil dieser Heterogenisierungsmethode.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Terpolymerisation, so scheint die Zugabe von ENB noch problematisch zu sein, denn bei allen drei angewandten Methoden geht die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb kürzester Zeit auf null zurück. Das ENB wird entweder rein oder in schwacher Verdünnung eingesetzt. Da dieses Dien zwei nicht konjugierte Doppelbindungen besitzt und bekannt ist, daß solche Diene wie z.B. Vinylcyclohexen den Katalysator blockieren können^[49], liegt die Ursache für den beobachteten Effekt vermutlich bei dieser Wechselwirkung zwischen ENB und Metallocen. Da beim gerührten Bettreaktor die ENB-Konzentrationen nicht gering gehalten werden können, ist das Ausmaß der Wechselwirkung um so stärker. Eine Fortentwicklung dieser Erfolge stellt die Verwendung von ENB/Toluol-Gemischen dar, aber hier bewegt man sich zunehmend von der Gasphasentechnik weg zur Slurry-Polymerisation.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeines

Da die verwendeten Metallocene, der auf Silicagel imprägnierte Cokatalysator MAO und TIBA empfindlich gegen Verunreinigungen sind, wurden alle Operationen unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Argon - Schutzgasatmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). Alle hierfür benutzten Glasgeräte wurden an der Ölpumpe evakuiert, währenddessen mit einem Heißluftfön erhitzt und mehrmals mit Argon gespült. Die zum Umfüllen und Einspritzen verwendeten Glasspritzen wurden von der Firma Aldrich und die passenden Kanülen von der Firma Hamilton bezogen. Diese Geräte wurden mehrere Tage im Trockenschrank bei 130 °C gelagert, kurz vor dem Gebrauch zusammengesetzt und mehrmals im Argongegenstrom gespült.

9.2 Chemikalien

9.2.1 Argon

Als Inertgas wurde Schweißargon der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von über 99 % verwendet, das zur Nachreinigung durch eine Oxisorbpatrone der Firma Messer-Griesheim geleitet wurde.

9.2.2 Lösungs- und Suspensionsmittel

Das für die Trägerung, für die TIBA- und Metallocenlösungen verwendete Toluol wurde von der Firma Riedel-de-Haën mit einer Reinheit von 99,5 % bezogen. Nach mehrmaligem Entgasen und Spülen mit Argon wurde das Toluol zur Reinigung nacheinander über eine Säule mit Molsieb der Porengröße 10 Å und eine zweite mit BASF Katalysator R3-11 geleitet.

9.2.3 Rührmedien

Das zur Vorbehandlung der Rührmedien verwendete TIBA wurde von der Firma Witco GmbH bezogen und ohne Vorbehandlung eingesetzt.

NaCl wurde von der Firma Merck mit einem Reinheitsgrad von >99 % bezogen. Polyethen aus der Wirbelschicht wurde freundlicherweise von der Bayer AG zur Verfügung gestellt. Beide Rührmedien wurden vor dem Gebrauch drei Tage lang im Trockenschrank bei 130 °C (NaCl) und 80 °C (PE) gelagert.

9.2.4 Monomere

Propen wurde von der Firma Gerling, Holz und Co. mit einem Reinheitsgrad von 99,5 % Ethen von der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99,8 % bezogen. Zur Entfernung von Katalysatorgiften wurden die Gase nacheinander über eine mit Molsieb der Porengröße 10 Å und eine mit dem BASF Katalysator R3-11 gefüllte Säule bei einem maximalen Volumenstrom von 10 l/min geleitet.

ENB wurde von der Firma Aldrich bezogen. Zur Reinigung wurde es mit einigen Millilitern Tri-n-butylaluminium versetzt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter Vakuum bei einer maximalen Temperatur von 60 °C, um eine spontane Polymerisation des ENB zu verhindern, abdestilliert.

9.2.5 Metallocene

Die verwendeten Metallocene wurden für die Trägerung als toluolische Lösungen der Konzentration 2 mmol/l eingesetzt. Diese Lösungen wurden im Gefrierschrank bei -20 °C gelagert.

Diphenylsilyl(1-cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid wurde von der Firma Boulder bezogen.

Folgende Metallocene wurden dankenswerterweise zur Verfügung gestellt:

rac-Dimethylsilylbis(2-methyl-4-naphtylindenyl)zirkoniumdichlorid wurde vom Arbeitskreis von Prof. Weickert der Universität Groningen, Niederlande erhalten.

Isopropyliden(1-(3-methyl)cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid wurde von A.-M. Schauwienold synthetisiert^[21].

9.2.6 Träger

Der verwendete MAO/SiO₂-Träger ist ein kommerzielles Produkt der Firma Witco GmbH und konnte ohne Vorbehandlung eingesetzt werden. MAO/SiO₂ wurde als toluolische Suspension eingesetzt (1 ml auf 100 mg Träger) und im Gefrierschrank bei –20 °C gelagert.

Die von der Firma Witco GmbH angegebene Spezifikation ihres Produktes ist wie folgt:

• Gewichtsanteil Al	24,4 %
• Gewichtsanteil Si	25 %
• Silicagel	Grace Grade 952
• Gewichtsanteil Methyl	15,9 %
• durchschnittliche Korngröße:	50 µm
• Anteil mit Korngröße < 20 µm:	10 %
• Anteil mit Korngröße > 80 µm:	10 %
• Oberfläche:	280 - 355 m ² /g

9.2.7 Gefahrstoffe

Chemikalien	Gefahrstoffsymbol	R-Satz	S-Satz
Ethen	F+	12	9-16-33
Propen	F+	12	9-16-33
Toluol	F, Xn	47-11-20	53-16-25-29-33
Decahydronaphthalin	Xn	20	24/25
Salzsäure	C	35-37	7/9-26-44
Ethanol	F	11	7-16
Isopropanol	F	11	7-16
MAO/SiO ₂	F, C	14/15-17-35	16-23-30-36-43
TIBA	F, C	14/15-17-36	16-23-30-36-43
2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-methylphenol	Xn	20/21/22-38	36/37
Perchlorbutadien	T	21-25-40	36/37/29-45
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d ₂	T, N	26/27-40-51/53	38-45-61

9.2.8 Entsorgung

Die Entsorgung der gefährlichen Arbeitsstoffe geschah unter Berücksichtigung der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung, dem Gefahrenpotential der Chemikalien und der fachgemäßen Entsorgung wurden dem Chemikaliengesetz, der Gefahrstoffverordnung und den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller entnommen.

Alkalimetalle, Lösungen von Organometallverbindungen und Aluminiumalkylverbindungen und Suspensionen von geträgertem Methylaluminoxan wurden mit einem hochsiedenden Lösungsmittel überschichtet, unter Inertgas vorsichtig mit Isopropanol unter Rühren zur Reaktion gebracht, anschließend mit Ethanol und zum Abschluß mit 10 %-iger HCl-Lösung versetzt. Organische und wäßrige Phase wurden getrennt und entsprechend entsorgt.

Lösungsmittel wurden in organisch halogenfrei und organisch halogenhaltig, wäßrig sauer und wäßrig schwermetallhaltig getrennt und in den vorgesehenen und entsprechend

gekennzeichneten Sicherheitsbehältern gesammelt und der fachgerechten Entsorgung zugeführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel (Filterrückstände, Glasabfälle etc.) wurden nach dem Trocknen und gegebenenfalls der Reinigung in verschlossenen Kunststoffbehältern entsorgt

9.3 Polymerisationen

9.3.1 Externe Trägerung

Die Trägerung der Metallocene geschah bei allen Versuchen extern kurz vor der Polymerisation, da die Lagerstabilität der geträgerten Metallocene eingeschränkt ist und die vollständige Trägerung bei der hier gewählten Methode innerhalb sehr kurzer Zeit erfolgt^[49,59,64]. Eine exemplarische Heterogenisierung wird im folgenden beschrieben, die Stoffmengen ändern sich je nach gewünschtem $n_{Al/Ti}$:

2 ml einer $1,55 \cdot 10^{-3}$ molaren toluolischen Lösung von Isopropyliden(1-(3-methyl)cyclopentadienyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid wird langsam zu 8 ml einer schnell gerührten Suspension von MAO/SiO₂ in Toluol (100 mg in 1 ml) bei Raumtemperatur zugegeben. Die violett gefärbte Suspension wird 10 Minuten lang gerührt und dann mit einer Glasspritze mit Kanüle in den Reaktor überführt. Dies ergibt [Me₂C(3-MeCp)(Flu)]ZrCl₂/MAO/SiO₂ mit einem $n_{Al/Ti}$ von 2000/1. Ein Indiz für die vollständige Trägerung und die damit verbundene Aktivierung ist der Farbumschlag vom Rot der Metallocenlösung in das Violett der Suspension und die Farblosigkeit des überstehenden Suspensionsmittels bzw. die violette Farbe des Feststoffes.

9.3.2 Gerührter Bettreaktor

Alle Polymerisationen wurden halbkontinuierlich in einem im Rahmen dieser Arbeit konstruierten gerührten Bettreaktor durchgeführt (s. Abbildung 9.3-1). Der Reaktorraum wird von einem 2l-Glasdruckgefäß sowie einer mit mehreren gasdichten Öffnungen versehenen oberen und unteren Edelstahlplatte der Firma Büchi begrenzt. Durch diese Deckplatten verlaufen die Zuleitungen der Monomere, die Inertgas- und Vakuumleitungen und mehrere Meßgeber. Der Rührer besteht aus einer Rührwelle und zwei aufeinandergesteckten helikalen Rührblättern aus Edelstahl. Diese Rührblätter bestehen wiederum aus drei helikal angeordneten Schienen. Die Wirkung dieser Anordnung ähnelt der Schaufelwirkung von

Transportschnecken. Ein Thermostat der Firma Lauda gewährleistete die Temperierung des Reaktors über den Außenmantel des Druckgefäßes.

Die Meßdaten fast aller Meßgeber laufen auf eine SPS S5 von der Firma Siemens auf und werden zur Visualisierung an einen PC mit dem Programm FIX MMI der Firma Intellution weitergeleitet. Über die SPS können ebenfalls die Massendurchflußregler (FRC) für die Monomergase und die Heizung des Thermostats angesteuert werden. Durch diese Konfiguration läßt sich ein voreingestellter Druck aufrechterhalten, und zwar durch das gleichzeitige Nachdosieren der Monomere im festen Verhältnis zueinander (bei E/P-Copolymerisationen und E/P/ENB-Terpolymerisationen). Eine voreingestellte Temperatur des Reaktorinnenraums läßt sich durch Kopplung von Thermostat und Temperaturmeßgeber für den Reaktorinnenraum aufrechterhalten.

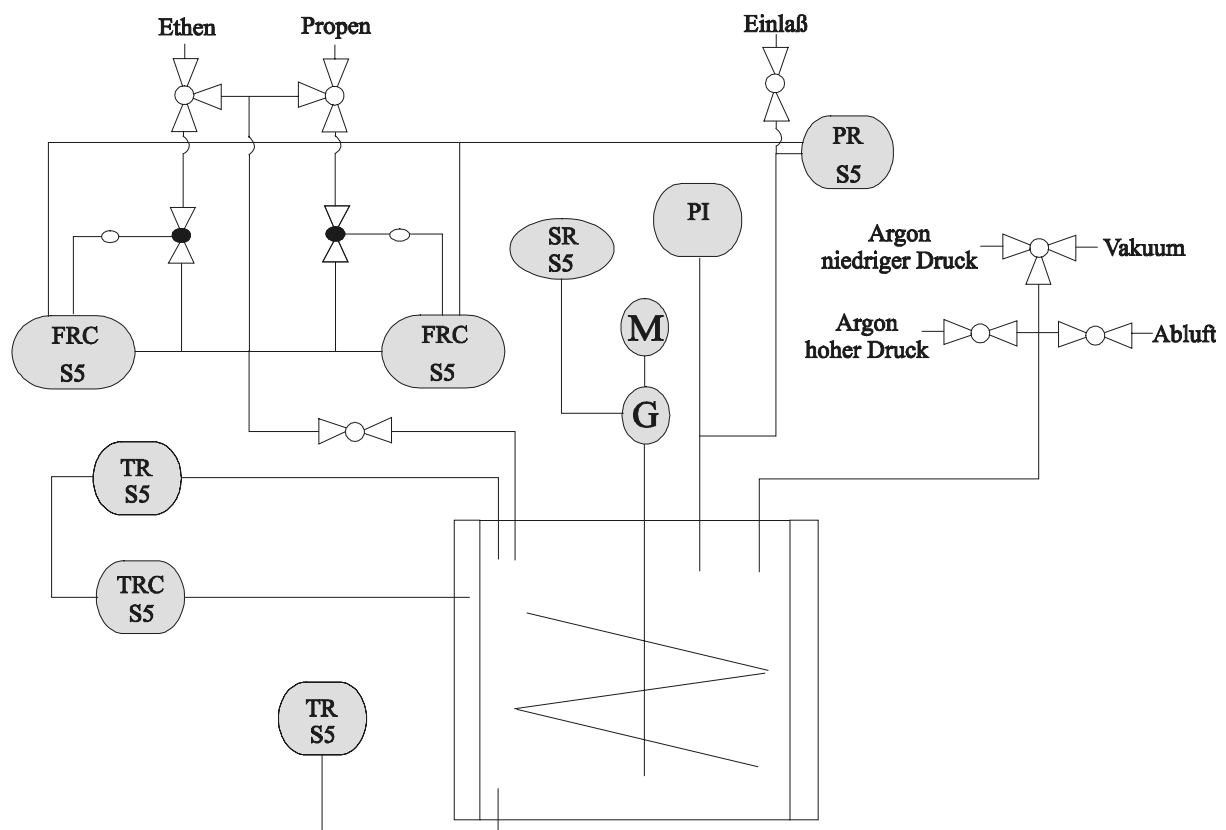


Abbildung 9.3-1: Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten gerührten Bettreaktors; S5 = Anschluß an die SPS S5 von der Firma Siemens

9.3.3 Durchführung

Es folgt eine exemplarische Vorschrift für die Homo-, Co- und Terpolymerisation:

Vor jeder Polymerisation wird der Reaktor auf Dichtigkeit überprüft. Dabei muß ein angelegter Druck von 6000 hPa mindestens 30 Minuten lang gehalten werden.

9.3.3.1 Vorbereitung

Das gereinigte Glasdruckgefäß wird mit 200 ml vorgetrocknetem Rührmedium gefüllt (NaCl = 250 g, PE = 80 g) und dicht verschlossen. Der Reaktor wird unter Rühren (100 U/min) bei einer eingestellten Thermostatemperatur von 95 °C aufgeheizt. Bei Erreichen der maximalen Betttemperatur von ca. 80 °C wird eine Stunde im Ölpumpenvakuum evakuiert. Danach wird der Reaktor ebenfalls unter Rühren (200 U/min) auf die gewünschte Polymerisationstemperatur gebracht und mehrmals mit Argon gespült. Dann werden 1,5 ml einer $0,6 \cdot 10^{-3}$ molaren toluolischen TIBA-Lösung unter Argongegenstrom direkt in das Rührmedium gespritzt, das danach 30 Minuten lang durchmischt wird (200 U/min). Anschließend wird die vorreagierte toluolische Katalysatorsuspension direkt in das Rührmedium gespritzt. Das Toluol wird innerhalb von 10 Minuten im Ölpumpenvakuum unter schnellem Rühren (300 U/min) entfernt. Die weitere Vorgehensweise hängt von der Polymerisationsart ab:

9.3.3.2 Homopolymerisation von Propen

Die Polymerisation wird durch das Aufpressen des Propens begonnen, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Da das Monomer über den Bypass eingefüllt wird (s. Abbildung 9.3-1), beträgt die zu beachtende Totzeit etwa 20 – 30 Sekunden. Nach Erreichen des Druckes wird das Monomer über den Massendurchflußregler geführt.

9.3.3.3 E/P-Copolymerisation

Die Polymerisation wird durch das jeweilige Aufpressen von Propen und Ethen begonnen, bis der gewünschte Gesamtdruck erreicht ist. Das Propen wird bis zum Erreichen des gewünschten Partialdruckes eingefüllt, danach wird der Gesamtdruck durch Zugabe von Ethen

erreicht. Da die Monomere über den Bypass eingefüllt werden, beträgt die zu beachtende Totzeit etwa 30 – 40 Sekunden. Nach Erreichen des Gesamtdruckes werden die Monomere über die Massendurchflußregler geführt.

9.3.3.4 E/P/ENB-Terpolymerisation

Methode 1 und 2 (s. Abschnitt 8.1)

Zunächst wird der Reaktor mit Argon auf Atmosphärendruck befüllt. Im Argongegenstrom wird das ENB oder ENB/Toluol-Gemisch direkt in das Rührmedium gespritzt. Propen und Ethen werden danach wie bei der E/P-Copolymerisation eingefüllt, wodurch die Polymerisation beginnt.

Methode 3

Propen und Ethen werden wie bei der E/P-Copolymerisation eingefüllt, wodurch die Polymerisation begonnen wird. Das ENB wird in 1 – 2 ml Chargen und festen Zeitabständen von 5 – 10 Minuten über ein Schleusensystem in den Reaktor eingeführt

9.3.3.5 Polymeraufarbeitung

Die Reaktion wird durch schnelles Ablassen des Überdruckes und durch fünfminütiges Evakuieren an der Ölpumpe und anschließendes Einspritzen von 5 ml Ethanol in das Rührmedium abgebrochen.

Polypropen:

Der Reaktorinhalt der in NaCl durchgeführten Versuche wird in einem Liter einer Mischung aus Wasser, verdünntem HCl und Ethanol (3:1:1) überführt und 1 Tag lang gerührt. Der sich an der Oberfläche absetzende Rückstand wird durch Filtrieren abgetrennt, mehrmals mit viel Wasser und Ethanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 60 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Der Reaktorinhalt der im PE-Rührmedium durchgeführten Versuche wird zwecks Aktivitätsbestimmung ausgewogen.

E/P-Copolymere und E/P/ENB-Terpolymere:

Der Reaktorinhalt der in NaCl durchgeführten Versuche wird bei Polymeren niedriger Molmasse in 1,2 l einer Mischung aus Wasser, Toluol, verdünnter HCl und Ethanol (3:1:1:1) bei Polymeren hoher Molmasse in einem Liter einer Mischung aus Wasser, verdünntem HCl und Ethanol (3:1:1) geschüttet und 1 Tag lang gerührt.

Ein sich an der Oberfläche absetzender Rückstand wird durch Filtrieren abgetrennt, mehrmals mit viel Ethanol und Wasser gewaschen. Ansonsten wird die toluolische Phase abgetrennt, mehrmals mit einer wässrigen NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, im Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 60 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet.

Die Terpolymere werden bis auf folgende Unterschiede genauso aufgearbeitet: Der aufgenommene Reaktorinhalt wird mit 5 ml einer ethanolischen Lösung von 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol (1 g/l) versetzt. Die Polymere werden bei maximal 40 °C getrocknet, um eine spontane Quervernetzung zu verhindern.

9.4 Polymeranalytik

Für die viskosimetrischen Messungen wurde ungetrocknetes Decahydronaphthalin eingesetzt, das mit 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol (1 g/l) versetzt wurde.

Die ^{13}C -NMR-Messungen wurden mit Perchlorbutadien als Lösungsmittel und 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 (Deutero, Deuterierungsgrad >99,0 %) als Lockmittel durchgeführt. Beide Flüssigkeiten wurden ebenfalls ungetrocknet eingesetzt.

9.4.1 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere wurden an einem MSL 300 Gerät der Firma Bruker mit Puls-Fourier-Transform-Technik bei einer Meßfrequenz von 75,47 MHz aufgenommen. Die ^{13}C - ^1H -Kopplung wurde durch Breitbandtechnik unterdrückt. Der Pulswinkel betrug 60° und die Relaxationszeit 6 s. Zur Probenvorbereitung wurden ca. 300 mg Polymer in etwa 3 ml Perchlorbutadien in der Wärme aufgelöst und mit weiteren 0,3 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 versetzt. Die Messung erfolgte in einem 10 mm-NMR-Röhrchen bei 100°C . Die Terpolymere wurden mit Lösungs- und Lockmittel in der Kälte versetzt und kurz vor der Messung angewärmt.

Die Auswertung der Spektren wurde mit dem „WIN-NMR“-Programm der Firma Bruker durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte anhand des 1,1,2,2-Tetrachlorethan-Peaks (74,24 ppm).

9.4.2 DSC

Schmelz- und Glasübergangstemperaturen und Kristallinitäten wurden mit einem DSC-821 Gerät der Firma Mettler-Toledo aufgenommen, das mit Indium, Zink, Wasser und Cyclopentan über den Temperaturbereich von -100 bis 500°C kalibriert wurde. Zur Probenvorbereitung wurden ca. 5-10 mg Polymer in ein Aluminiumpfännchen eingewogen. Die Messung erfolgte zweimal mit einer Aufheizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ gegen ein leeres Referenzpfännchen. Aus der zweiten Rate wurden T_g und T_m bestimmt.

9.4.3 Viskosimetrie

Die in dieser Arbeit angegebenen Molmassen sind mit einem Ubbelohde-Viskosimeter (Kapillare 530 0a, $K=0,005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$) bei 135 °C in Decahydronaphtalin bestimmt worden. Die Messungen der Durchlaufzeiten wurde mit einem Lauda Viscoboy 2 durchgeführt.

Zur Probenvorbereitung wurden 50-70 mg Polymer in 50 ml Decahydronaphtalin über Nacht bei 130 °C gelöst. Die Terpolymere wurden etwa 5 Stunden vor der Messung in den auf 130 °C temperierten Trockenschrank gestellt. Vor der Messung wurden die Polymerlösungen über einen Papierfilter filtriert.

Die Kapillare wurde vor der Messung mit ca. 10 ml der Probenlösung gespült. Die Bestimmung der Durchlaufzeit der Probenlösung (t) sowie der des reinen Lösungsmittels (t_0) erfolgte, bis ein reproduzierbarer Wert für t bzw. t_0 erhalten wurde.

Nimmt man an, daß die Dichte von Polymerlösung und reinem Lösungsmittel gleich sind, so gilt für die spezifische Viskosität η_{spez} :

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

mit t = korrigierte Durchlaufzeit der Polymerlösung

t_0 = korrigierte Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels

Die gemessenen Durchlaufzeiten müssen der Hagenbach-Couette-Korrektur unterzogen werden, um Randströmungseffekte innerhalb der Kapillare zu berücksichtigen.

Die reduzierte Viskosität η_{red} ergibt sich aus:

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

wobei c die Konzentration in der Einheit g/100 ml einzusetzen ist.

Trägt man die reduzierte Viskosität gegen die Konzentration auf und extrapoliert auf die Konzentration mit Wert null, so ist dieser Schnittpunkt mit der Ordinatenachse der Staudinger-Index $[\eta]$:

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

Prinzipiell müßte also für jede Polymerprobe eine Reihe η_{red}/c gegen c gemessen und der jeweilige Staudinger-Index bei $c = 0$ ermittelt werden.

Mit einer von Schulz und Blaschke¹²² aufgestellten empirischen Beziehung zwischen der reduzierten Viskosität und dem Staudinger-Index kann man diese Schwierigkeit umgehen:

$$[\eta] = \frac{\eta_{red}}{(1 + 0,267 \cdot \eta_{spez})}$$

Nach Ermittlung des Staudinger-Index läßt sich über die Mark-Houwink-Beziehung das Molmasse der Probe berechnen:

$$[\eta] = k \cdot M_{\eta}^a$$

Die Mark-Houwink-Konstanten K und a sind vom Polymer, Lösungsmittel und von der Temperatur abhängig. Für die in dieser Arbeit gemessenen E/P-Copolymere und E/P/ENB-Terpolymere wurden die Konstanten für Polyethen verwendet:

- $k = 0,0475 \text{ ml/g}$
- $a = 0,725$

Die Konstanten E/P-Copolymere wurden gemäß ihrem Comonomergehalt nach der Korrektur von Scholte und Meijerink korrigiert^[119]. Die verwendeten Konstanten für Polypropen waren wie folgt:

- $k = 0,0238 \text{ ml/g}$
- $a = 0,725$

9.4.4 WAXS

Die Messungen wurden an der Meßstrecke A2 im HASYLAB des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Die Polymere wurden als Pulver in Aluminiumfolie in einem Weitwinkelbereich von $2\Theta = 10$ bis 45° und simultan einem Kleinwinkelbereich von $2\Theta = 0,1$ bis 5° vermessen. Kalibriert wurde mit einer PET Probe, die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug 104 pm.

Die Proben wurden während der Messung bei einer Heizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ von 30°C auf 200°C erhitzt, fünf Minuten bei 200°C getempert und schließlich bei einer Kühlrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 30°C abgekühlt. Die Streudiagramme wurden mit einer Akquisitionszeit von 15 s aufgenommen.

9.4.5 REM

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Dutch Polymer Institute der Universität Eindhoven gemessen. Es wurde eine Niederspannungstechnik verwendet. Die Proben wurden unbehandelt und nicht-beschichtet bei einer Beschleunigungsspannung der Primärelektronen von 1 kV betrachtet, wodurch Aufladungen vermieden und eine bessere topographische Abbildung der Probenoberfläche erreicht wurden.

10 Literaturverzeichnis

- ¹ W. Kaminsky, *Spektrum der Wissenschaft*, Februar (1997) 85
- ² M. Balsam, C. Lach, R-D. Maier, *Nachrichten aus der Chemie* **48** (2000) 328
- ³ <http://www.montell.com>
- ⁴ M. Rätzsch, *Kunststoffe* **88** (1998) 1108
- ⁵ W. Fawcett, R. Gibson, (ICI), GB Pat. 4,715,90; CA **32** (1938) 1362
- ⁶ K. Ziegler, *Angew. Chem.* **64** (1952) 323
- ⁷ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541
- ⁸ G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantika, G. Mazzanti, G. Morglio, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1708
- ⁹ G. Natta, *Angew. Chem.* **68** (1956) 393
- ¹⁰ A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88** (1976) 689
- ¹¹ H. Sinn, W. Kaminsky, H. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 396
- ¹² F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 233
- ¹³ W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **97** (1985) 507
- ¹⁴ K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, W. Kaminsky, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **8** (1987) 305
- ¹⁵ J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355
- ¹⁶ N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **19** (1986) 2465
- ¹⁷ M. Lux, W. F. Müller, *Kunststoffe* **88** (1998) 1130
- ¹⁸ J. R. Grasmeyer, D. Özdemir, F. Stricker, *Kunststoffe* **88** (1998) 1126
- ¹⁹ W. Nentwig, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz (editors); VCH Verlag, Weinheim, 5. Auflage, 1993, Band A23, S. 276-288
- ²⁰ M. Galimberti, G. Baruzzi, I. Camurati, O. Fusco, F. Piemontesi, M. Vianello, *Proceedings of Metallocenes Europe 1997*, Düsseldorf, April 1997
- ²¹ A.-M. Schauwienold, Dissertation Universität Hamburg
- ²² U. Weingarten, Diplomarbeit Universität Hamburg
- ²³ P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 869

- ²⁴ P. Galli, G. Cecchin, J. C. Chadwick, D. Del Duca, G. Vecellio, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky (editor), Springer Verlag, 1. Auflage, Berlin Heidelberg 1999, S. 14
- ²⁵ D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5072
- ²⁶ W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1953
- ²⁷ F. S. Dyachovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci.: Part C* **16** (1967) 2333
- ²⁸ P. G. Gassmann, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7875
- ²⁹ C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 1112
- ³⁰ J. J. Eisch et al, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **66** (1993) 109
- ³¹ H. Sinn et al, *Transition Metals and Organometallics in Olefin Polymerization*, W. Kaminsky, H. Sinn (editors), Springer Verlag, 1988, 257
- ³² H. Hähnsen, Dissertation Universität Hamburg 1985
- ³³ H. Sinn, *Macromol. Symp.* **97** (1995) 27
- ³⁴ M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4971
- ³⁵ X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3623
- ³⁶ T. Wegner, Dissertation Universität Hamburg 1998
- ³⁷ M. Vathauer, Dissertation Universität Hamburg 2000
- ³⁸ E. J. Arlmann, P. Cossee, *J. Catalysis* **3** (1964) 99
- ³⁹ P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 2217
- ⁴⁰ M. A. Giardello, M. S. Eisen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12114
- ⁴¹ R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 85
- ⁴² L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer, *Top. Catalysis* **7** (1999) 145
- ⁴³ R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 85
- ⁴⁴ H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1255
- ⁴⁵ W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **127** (1997) 172
- ⁴⁶ F. Renner, Dissertation Universität Hamburg 1992
- ⁴⁷ W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **14** (1993) 239
- ⁴⁸ H. F. Hermann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck, Hoechst AG, EP 0563917 (1993)
- ⁴⁹ H. Winkelbach, Dissertation Universität Hamburg 1997
- ⁵⁰ M. Antberg, H. F. Hermann, J. Rohrmann, Hoechst AG, EP 0496193 (1992)
- ⁵¹ K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994) 3347
- ⁵² J. Jin, T. Uozomi, K. Soga, *Macromol. Chem., Rapid Comm.* **16** (1995) 317

- ⁵³ W. Kaminsky, J. Dutschke, H. Maedler, M. Miri, M. Schlobohm, DE 3240382
- ⁵⁴ W. Kaminsky, H. Maedler, EP 0307877
- ⁵⁵ S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules* **25** (1992) 1780
- ⁵⁶ K. Soga, R. Koide, T. Uozomi, *Makromol. Chem., Rapid Comm.* **14** (1993) 511
- ⁵⁷ H. Winkelbach, Diplomarbeit Universität Hamburg (1994)
- ⁵⁸ W. Kaminsky, F. Renner, H. Winkelbach, *Proceedings of MetCon '94*, Houston 1994
- ⁵⁹ D. Arrowsmith, Diplomarbeit Universität Hamburg 1997
- ⁶⁰ P. J. T. Tait, R. Ediat, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, W. Kaminsky (editor), Springer Verlag, 1. Auflage, Berlin Heidelberg 1999, S. 307
- ⁶¹ W. Kaminsky, D. Arrowsmith, C. Strübel, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **37** (1999) 2959
- ⁶² K. Soga, H. Nakatani, *Macromolecules* **23** (1990) 957
- ⁶³ C. Strübel, Diplomarbeit Universität Hamburg (1996)
- ⁶⁴ C. Strübel, Dissertation Universität Hamburg (1999)
- ⁶⁵ W. Kaminsky, H. Winkelbach, *Top. Catal.* **7** (1999) 61
- ⁶⁶ Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Auflage, J. Wiley Verlag, 1996
- ⁶⁷ H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem.* **111** (1999) 1125
- ⁶⁸ H. F. Herrmann, L. L. Böhm, *Polym. Comm.* **32** (1991) 58
- ⁶⁹ K. S. Whiteley, T. G. Heggs, H. Koch, R. L. Mawer, W. Immel, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000, Weinheim, Abschnitt 2.5.6
- ⁷⁰ D. Foxley, *Chem. Ind.* (1998) 305
- ⁷¹ I. J. Levine, F. J. Karol (Union Carbide), US Pat. 4,011,382 (1977)
- ⁷² K. Y. Choi, W. H. Ray, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C25** (1985) 57
- ⁷³ J. F. Ross, W. A. Bowles, *Ind. Eng.. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24** (1985) 149
- ⁷⁴ P. Galli, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **63** (1992) 19
- ⁷⁵ M. Galimberti, G. Baruzzi, I. Camurati, O. Fusco, F. Piemontesi, M. Vianello, *Proceedings of Metallocenes Europe '97*, 1997
- ⁷⁶ P. Roos, G. B. Meier, J. J. C. Samson, G. Weickert, K. R. Westerterp, *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997) 319
- ⁷⁷ T. Tsutsui, N. Kashiwa, *Polymer* **32** (1991) 2671
- ⁷⁸ D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.*, eingereicht

- ⁷⁹ W. Nentwig, persönliche Mitteilung, Januar 1998
- ⁸⁰ W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Makromol. Chem.* **193** (1992) 1643
- ⁸¹ W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **13** (1994) 954
- ⁸² U. Weingarten, Dissertation Universität Hamburg, in Vorbereitung
- ⁸³ A. Laban, Dissertation Universität Hamburg, in Vorbereitung
- ⁸⁴ T. S. Wester, H. Johnsen, P. Kittilsen, E. Rytter, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 1989
- ⁸⁵ M. Bochmann, T. Cuenca, D. Hardy, *J. Organomet. Chem.* **C10** (1994) 484
- ⁸⁶ L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **100** (2000)
- ⁸⁷ G. Schupfner, Dissertation Universität Hamburg (1995)
- ⁸⁸ S. Jüngling, S. Koltzenburg, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **35** (1997) 1
- ⁸⁹ W. Spaleck, Metallocene-based Polyolefins, J. Scheirs, W. Kaminsky (editors), Wiley Verlag, 1. Auflage, Chichester 2000, Band 1, S. 401
- ⁹⁰ L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, R. Ziegler, *Macromolecules* **28** (1995) 6667
- ⁹¹ V. Busico, R. Cipullo, J. C. Chadwick, J. F. Modder, O. Sudmeijer, *Macromolecules* **27** (1994) 7538
- ⁹² M.-H. Prosenc, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **16** (1997) 3889
- ⁹³ B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macromolecules* **23** (1990) 3559
- ⁹⁴ G. Schupfner, W. Kaminsky, *J. Mol. Cat.: Chem.* **102** (1995) 59
- ⁹⁵ G. Guerra, L. Cavallo, G. Moscardi, M. Vacatello, P. Corradini, *Macromolecules* **29** (1996) 4834
- ⁹⁶ A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Makromol. Chem.* **75** (1964) 134
- ⁹⁷ S. Brückner, S. V. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 361
- ⁹⁸ H. J. Leugering, *Makromol. Chem.* **109** (1967) 204
- ⁹⁹ K. Moos, B. Tilger, *Angew. Makromol. Chem.* **94** (1981) 213
- ¹⁰⁰ E. J. Addink, J. Beintema, *Polymer* **2** (1961) 185
- ¹⁰¹ A. Turner-Jones, *Polymer* **12** (1971) 487
- ¹⁰² D. Fischer, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994) 1433
- ¹⁰³ E. Pérez, D. Zucchi, M. C. Sacchi, F. Forlini, A. Bello, *Polymer* **40** (1999) 675

-
- ¹⁰⁴ K. D. Pae, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* **6** (1968) 657
- ¹⁰⁵ D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, P. J. Lemstra, J. Loos, U. Weingarten, *Kunststoffe eingereicht*
- ¹⁰⁶ J.-S. Yoon, C.-Y. Chung, I.-H. Lee, *Eur. Polym. J.* **30** (1994) 1209
- ¹⁰⁷ S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **32** (1986) 2935
- ¹⁰⁸ M. Atiqullah, H. Hammawa, H. Hamid, *Eur. Polym. J.* **34** (1998) 1511
- ¹⁰⁹ C. W. Hock, *J. Polym. Sci. A-1* **4** (1966) 3055
- ¹¹⁰ Z. W. Wilchinsky, R. W. Looney, E. G. M. Tornquist, *J. Catal.* **28** (1973) 351
- ¹¹¹ S. Floyd, K. Y. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **31** (1986) 2231
- ¹¹² R. A. Hutchinson, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **41** (1990) 51
- ¹¹³ I. Beulich, Diplomarbeit Universität Hamburg (1996)
- ¹¹⁴ J. C. Randall, Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method, Academic Press Verlag, New York, 1977, 1. Auflage, S.71
- ¹¹⁵ F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1594
- ¹¹⁶ E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **1** (1946) 75
- ¹¹⁷ M. Arndt, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 1135
- ¹¹⁸ M. Arndt, Dissertation Universität Hamburg (1993)
- ¹¹⁹ T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 3763
- ¹²⁰ F. Müller, Diplomarbeit Universität Hamburg in Vorbereitung
- ¹²¹ D. Arrowsmith, W. Kaminsky, U. Weingarten, *Journal of Molecular Catalysis*, ISOM '99 Special Issue, angenommen
- ¹²² G. v. Schulz, F. Blaschke, *J. prakt. Chem.* **158** (1941) 130

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: David Richard Arrowsmith
Geburtsdatum/-ort: 29.01.1969 in Lüdenscheid

Schulbildung

- 1973 – 1979 Vor- und Grundschule: Longsands Elementary and Primary School, St. Neots, Cambridgeshire, England
- 1979 – 1981 Gesamtschule: Longsands Secondary Modern School, St. Neots
- 1981 Umzug in die Bundesrepublik Deutschland
- 1981 - 1988 Gymnasium: Humboldtschule, Kiel
- 1988 Erlangen der allgemeinen Hochschulreife

Wehrpflicht

- 1988 - 1989 Wehrdienstzeit im Fernmeldebataillon 601, Flensburg

Akademischer Werdegang

- Oktober 1989 - 1991 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg
- 1991 Erlangen des Vordiploms
- 1991 - 1997 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hamburg
- Juli 1996 - April 1997 Anfertigung der Diplomarbeit:“ Polymerisation von Styrol mit heterogenisierten Halbsandwich-Komplexen“
- April 1997 Erlangen des Diploms
- Juni 1997 Beginn der Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Kaminsky an der Universität Hamburg

Beruflicher Werdegang

- März 1993 - Oktober 1996 Laborant am Institut für Zellbiochemie und klinische Neurobiologie des UKE in Hamburg

- Juli 1995 - März 1997 Studentische Hilfskraft am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg
- Oktober 1997 - Oktober 2000 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg

Liste der Publikationen und Posterbeiträge

Publikationen

“Synthesis by Metallocene/MAO Catalyst and Functionalization of Poly(ethene-co-4-vinylcyclohexene)”, W. Kaminsky, D. Arrowsmith, H. Winkelbach, *Polymer Bulletin*, **36** (1996) 577

“Polymerization of Styrene with Supported Half-Sandwich Complexes”, W. Kaminsky, D. Arrowsmith, C. Strübel, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **37** (1999) 2959

“EP(D)M-Synthesis with Highly Active Homogeneous and Heterogeneous Metallocene/MAO-Catalysts”, D. Arrowsmith, W. Kaminsky, U. Weingarten, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **160** (2000) 97

“Comparison of the Polymerization of Propene by Homogeneous and Heterogeneous Metallocene/MAO-Catalysts under Different Polymerization Conditions”, D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, U. Weingarten, eingereicht zur Publikation

“Vergleich der Produkteigenschaften von isotaktischem Polypropylen (iPP) in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens”, D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, P. J. Lemstra, J. Loos, U. Weingarten, eingereicht zur Publikation

Posterbeiträge

“EP(D)M-synthesis with Highly Active Homogeneous and Heterogeneous Metallocene/MAO-Catalysts”, D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten, ISOM '99, Kerkrade, Holland, 11.-15. Juli 1999

“Vergleich der Homopolymerisation von Propen mit Metallocen-Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktoren und mit differierenden Cokatalysatoren”, D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Laban, M. Vathauer, U. Weingarten, Makromolekulares Symposium, Freiburg, 24.-26. Februar 2000

“EP(D)M-Herstellung mit homogenen und heterogenen Metallocen/MAO-Katalysatoren”, D. Arrowsmith, W. Kaminsky, U. Weingarten, GDCh Fachgruppentagung “Makromolekulare Chemie”, Merseburg, 20.-21. März 2000

Erklärung

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbständig erworben und keine außer den angegebenen Hilfsmittel und Quellen zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Bühl, den 15.12.2000

