

Gasphasenpolymerisation von Ethen mit Metallocenkatalysatoren auf hochdispersen Siliziumdioxid-Trägern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie

Mirko Walden

geb. am 22. Mai 1972 in Herten

FACHBEREICH CHEMIE DER UNIVERSITÄT ESSEN

Oktober 2002

Vorsitzender: Prof. Dr. Peschel
Erster Gutachter: Prof. Dr. Bandermann
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Siesler

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Dezember 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis Juli 2002 im Institut für Technische Chemie, Abteilung Polymerisationstechnik, der Universität Essen unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. F. Bandermann

durchgeführt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des Themas, seine volle Unterstützung durch stete Diskussionsbereitschaft sowie wertvoller Anregungen, besonders aber für den großzügig gewährten wissenschaftlichen Freiraum.

Ebenso bedanke ich mich bei

Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler für die Übernahme des Korreferates,

Herrn Dipl.-Ing. H. Bandmann für die Aufnahme der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren,

Herrn Dipl.-Chem.-Ing. D. Jacobi für die Aufnahme der GPC-Spektren,

Herrn Dr. B. Tesche und Herrn Dipl.-Chem. S. Knoke vom Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim a. d. Ruhr für die morphologischen Untersuchungen,

Herrn Dr. Michael Ferenz und Frau Rita Ehm-Forberig für das Korrekturlesen dieser Arbeit,

der Firma Degussa AG in Frankfurt für das Bereitstellen der Aerosil-Proben,

und den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die für ein gutes Arbeitsklima gesorgt und mit ihren zahlreichen Diskussionsbeiträgen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

„Hiermit versichere ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben“

Mirko Walden

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Gasphasenpolymerisation von Ethen mit geträgerten Metallocenen untersucht. Dazu wurden die Zirkonocene Bis(cyclopentadienyl)-dichlorzirkonium und *rac*-Ethylenbis(indenyl)dichlorzirkonium eingesetzt, welche mit Methylalumoxan (MAO) bzw. Trityl-tetrakis-(perfluorphenyl)borat aktiviert wurden.

Ziel war es, diese aktivierten Metallocene nach einer bestimmten Synthese zu heterogenisieren und diese Katalysatoren auf ihre Polymerisationsaktivitäten hin zu überprüfen. Dabei lag das Hauptaugenmerk dieser Arbeit in der Untersuchung von pyrogenen Kieselsäuren (Aerosilen) als Trägermaterial. Diese zeichnen sich durch eine Primärteilchengrößenverteilung im Nanometerbereich aus.

Bei der Belegung des Trägers mit den aktiven Komponenten wurden die verschiedenen Löslichkeiten der Edukte in organischen Lösungsmitteln so ausgenutzt, dass Desaktivierungsreaktionen, die gerade beim Verwenden von MAO als Coinitiator auftreten, auf ein Minimum beschränkt wurden. Es zeigte sich an verschiedenen Versuchen, dass die getrennte Auftragung von MAO und dem Zirkonocen als optimal angesehen und so annähernd 100% des eingesetzten Zirkonocen geträgert und aktiviert werden konnte.

Die Molmassen der hergestellten Polymere zeigten je nach System zum Teil drastische Unterschiede. Sie bewegten sich zwischen 43600 g/mol und 872500 g/mol. Der Dispersionsindex lag bei allen Polymeren zwischen 2.5 und 6.5.

Um ein Vergleichssystem zu herkömmlichen Trägern zu erhalten, wurden bei gleichen Reaktionsbedingungen Katalysatoren mit SiO₂ als Trägermaterial hergestellt und untersucht. Es zeigte sich, dass die Aerosil-Katalysatoren um den Faktor 10 aktiver waren als die analogen SiO₂-Versionen. Außerdem war es bei SiO₂ als Träger nicht möglich, einheitlich aktive Polymerisationszentren zu bekommen, was beim Aerosil kein Problem darstellte. Hier wiesen alle Polymere der Katalysatorsysteme, bis auf Cp₂ZrMe₂/Borat als aktive Komponente, monomodale Verteilungen im GPC-Spektrum auf. Es fanden sich ebenfalls Hinweise auf eine Fragmentierung des SiO₂ während der Polymerisation, die zusammen mit seinem Porensystem der Grund für dieses Ergebnis ist. Diese Fragmentierung trat beim Aerosil nicht auf, was durch morphologische Untersuchungen belegt wurde. Aus diesen Untersuchungen ging weiter hervor, dass die Katalysatorpartikel,

und zwar das Agglomerat aus geträgerten Primärteilchen, gleichmäßig an der Oberfläche wie auch im inneren des Partikels polymerisieren und dort kein Diffusionsgradient auftritt. Die durchgeführten BET-Untersuchungen bestätigten außerdem, dass beim Aerosil kein ausgeprägtes Porensystem vorhanden ist, hier konnte Porendiffusion ebenfalls ausgeschlossen werden.

Die Polymerisationen, die zu diesen Ergebnissen führten, fanden in einer Waagenapparatur, bestehend aus einem Glasreaktor, der sich unter einer Waage befand, statt. Damit konnte der Reaktionsverlauf durch die Massenzunahme infolge der Polymerbildung zeitlich verfolgt werden.

Die Tatsache, dass Aerosil-Katalysatoren weder über ein ausgeprägtes Porensystem verfügen, noch während der Polymerisation fragmentieren und einheitlich aktive Zentren bilden, ermöglichte, zusammen mit den Ergebnissen der durchgeführten Polymerisationen unter Normaldruck, ein einfaches mathematisches Modell, welches nur die chemischen Reaktionen berücksichtigt, zu erstellen. Dieses besteht aus einem Wachstums- und zwei Abbruchsreaktionsschritten. Das Modell war in der Lage, den Polymerisationsverlauf zu Beginn der Reaktion sehr gut zu beschreiben, zeigte allerdings bei fortschreitender Polymerisationszeit deutliche Abweichungen, die auf die bekannte Hemmung des Stofftransports von Ethen durch das gebildete Polyethen zurückzuführen sind. Auf diese Abweichungen wird jedoch nicht weiter eingegangen, da es das primäre Ziel dieser Untersuchungen war, Geschwindigkeitskonstanten für den Anfangsbereich zu ermitteln, in dem die Polymerisation noch nicht diffusionskontrolliert war.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Polymerisation von Ethen mit Zirkonocenkatalysatoren	5
1.3 Aerosile	11
2 Problemstellung	12
3 Experimentelles	15
3.1 Allgemeines	15
3.2 Synthese von Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat	16
3.2.1 Synthese von Tris(pentafluorphenyl)boran	17
3.2.2 Synthese von Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat	18
3.2.3 Synthese von Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat	19
3.3 Synthese von Biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl	20
3.4 Synthese von <i>rac</i> -Ethylenbisindenylzirkoniumdimethyl	21
3.5 Katalysatorherstellung	22
3.6 Beschreibung der Waagenapparatur	23
3.7 Durchführung der Polymerisation	24
3.8 Auswertung der Daten der Waagenapparatur	25
3.9 Analytik	25
3.9.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)	25
3.9.2 Sorptionsmessungen	25
3.9.3 Waagenapparatur	25
3.9.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	26
3.9.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	26
3.9.6 NMR-Spektroskopie	26

4 Ergebnisse	27
4.1 Polymerisationen mit Aerosil als Träger	27
4.1.1 Variation des Träger/Zirkonocen-Masseverhältnis	29
4.1.2 Variation des Monomervolumenstromes	32
4.1.3 Variation der Vorreaktionszeit	33
4.1.4 Variation der Reaktionstemperatur	37
4.2 Polymerisationen mit Siliziumdioxid als Träger	40
4.2.1 Variation des Träger/Zirkonocen-Masseverhältnis	40
4.2.2 Variation des Monomervolumenstromes	43
4.2.3 Variation der Vorreaktionszeit	44
4.2.4 Variation der Reaktionstemperatur	47
4.3 Morphologieuntersuchungen	50
4.3.1 Untersuchungen des Aerosils und des Aerosil-Katalysators	50
4.3.2 Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens	52
4.4 Polymerisationen mit Borat als Cointiator	63
4.4.1 Variation der Reaktionstemperatur	63
4.4.2 Variation des Zirkonocens	66
4.4.2.1 Variation des Cointiators	68
4.5 Modellierung	70
4.5.1 Modellierung des Aerosil/Cp ₂ ZrMe ₂ /MAO-Systems	80
4.5.2 Modellierung des Aerosil/ <i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrMe ₂ /MAO-Systems	85
4.5.3 Modellierung des Aerosil/Zirkonocen/Borat-Systems	86
5 Diskussion	89
6 Ausblick	95
7 Literatur	97
A Wertetabellen	100
B Modell	101

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Einleitung

In den dreißiger Jahren begann die Entwicklung der Polyolefintechnologien mit der von Imperial Chemical Industries realisierten radikalischen Hochdruckpolymerisation (1000 - 3000 bar; 150 – 300 °C) von Ethylen, die hochmolekulare, lang- und kurzkettenverzweigte Polyethene niedriger Dichte (LDPE), lieferte^[1]. Das Hochdruckpolymerisationsverfahren ließ sich allerdings nur auf Ethylen und nicht auf höhere Olefine anwenden. Diese Einschränkung wie auch der hohe Energieaufwand führten zur intensiven Suche nach Katalysatoren, welche nicht diesen Einschränkungen unterliegen.

Der Nobelpreis 1963 für Karl Ziegler^[2] und Giulio Natta^[3] markierte einen Meilenstein in der industriellen Entwicklung der Polyolefine. Im Jahr 1953 war es zuerst K. Ziegler am Max-Planck-Institut in Mülheim a. d. Ruhr mit dem System Titan-tetrachlorid/Diethylaluminiumchlorid gelungen, bei Normaldruck und Raumtemperatur Ethen zu Polyethen höherer Dichte (HDPE) zu polymerisieren^[4]. Die katalytischen Polymerisationsverfahren nach Ziegler und Natta eröffneten in den fünfziger Jahren neben der Polymerisation von Ethen auch die industrielle Zugänglichkeit zu den Standardkunststoffen Polypropen (PP) sowie Ethen/Propen (EPM)- und Ethen/Propen /Dien (EPDM)-Kautschuken und dem stereoregulären Poly(1,3-butadien) und Poly(1,3-isopren).

Erweitert wurde die mit Ziegler-Natta-Katalysatoren herstellbare PE-Palette Anfang der 70er Jahre durch LLDPE. Bei diesem wird Ethen mit höheren α -Olefinen wie 1-Buten oder 1-Octen copolymerisiert und weist daher eine ähnliche Dichte wie LDPE auf^[5].

Aufgrund der Heterogenität und daraus folgend der Uneinheitlichkeit der aktiven Spezies bei Ziegler-Natta-Katalysatoren wiesen die hergestellten Polymere eine breite Molmassenverteilung auf^[6]. Gleichzeitig erschwerte diese Uneinheitlichkeit der aktiven

Zentren die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Polymerisation. Um die Funktionsweise der Heterogenkatalysatoren besser untersuchen zu können, wurden lösliche Polymerisationskatalysatoren bereits sehr früh von Natta^[7] und Breslow^[8] eingesetzt. Mit einem löslichen Mischkatalysator aus Cp_2TiCl_2 und Et_2AlCl als Cokatalysator konnte mit mäßiger Aktivität nur Ethen polymerisiert werden. Polypropen bildete sich mit diesem Katalysator zunächst nicht. Neben dem Cp_2TiCl_2 wurden auch andere homogene Systeme auf der Basis von Titanalkoholaten, Vanadiumchloriden und Chromacetylacetonaten mit Alkylaluminiumverbindungen untersucht, wobei sich die Fortschritte im Bereich der Metallocene vollzogen^[9].

Erst durch Zugabe von geringen Mengen an Wasser zu dem zuvor genannten Mischkatalysator erhöhten Sinn und Kaminsky die Reaktivität der Polymerisation von Ethen drastisch^[10]. So konnte mit dem System $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ Aktivitäten von bis zu 500 kg PE pro mmol Zirkonium und Stunde erreicht werden. Dies wurde der Bildung von Methylaluminoxan (MAO), einem Produkt der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium, zugeschrieben. Polypropen konnte als ataktisches Polymer mit mäßigen Aktivitäten hergestellt werden.

Die Initialzündung der Entwicklung von industriell attraktiven stereospezifischen Metallocen-Katalysatoren geht auf die Arbeiten von Brintzinger an der Universität Konstanz zurück, der Anfang der achtziger Jahre *meso*- und racemische *ansa*-Metallocene synthetisierte^[11]. Sowohl Ewen^[12] als auch Brintzinger und Kaminsky^[13] waren in der Lage durch Aktivieren der *ansa*-Metallocene wie z. B. $\text{rac-Et}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2$ mit MAO erstmals hochisotaktisches Polypropen mit löslichen Katalysatoren herzustellen. Durch Strukturvariationen der Metallocenkomplexe, insbesondere durch Variation des Substituentenmusters der Cyclopentadienyl- bzw. Indenyliganden, wurden in den letzten Jahren Katalysatorproduktivitäten und Stereospezifitäten wesentlich gesteigert.

Ein großer Nachteil bei der Polymerisation von Olefinen in homogener Lösung mit Zirkonocen/MAO-Systemen ist der erforderliche hohe Überschuss an MAO. Nicht selten sind Al/Zr-Verhältnisse von 5000 : 1 und mehr nötig, um entsprechend hohe Aktivitäten zu erzielen. Dies liegt an den Eigenschaften von MAO, sich, neben der Aktivierung des Zirkonocens und Stabilisierung der aktiven Spezies, an verschiedenen Des- und Reaktivierungsprozessen vor und während der Polymerisation zu beteiligen^[14].

Durch Aufbringen der aktiven Spezies auf geeignete Träger wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2 etc. konnte der Überschuss an MAO bei gleichbleibender Aktivität des Katalysatorsystems drastisch auf 600 : 1 und weniger verringert werden. Einer der Hauptgründe liegt hier in der Bildungsvermeidung des inaktiven bimolekularen Komplexes $\text{Zr-CH}_2\text{-Zr}$ ^[15, 16].

In diesem Kontext findet die Art der Trägerung bzw. des Synthesewegs der Katalysatoren besondere Bedeutung. Es hat sich herausgestellt, dass sich die separate Auftragung der Komponenten, d. h. zuerst der Coinitiator und dann das Zirkonocen, in verschiedenen Reaktionsschritten vorteilig gegenüber der Aktivität der Katalysatoren ausgewirkt hat^[17]. Durch die Überführung des mit dem Coinitiators vorbehandelten Trägers in ein Lösungsmittel, worin das Zirkonocen aber nicht der Coinitiator löslich ist, werden die aktiven Zentren direkt an der Oberfläche des Trägers gebildet^[15]. Mögliche Nebenreaktionen zwischen dem Coinitiator und dem Zirkonocen werden so weitestgehend minimiert. Zudem ergibt diese Reihenfolge der Trägerung einheitlich aktive Zentren, da die Reaktion des Zirkonocenkations mit den Lewis-Basen-Gruppen des Trägers verhindert wird. Die Reaktion dieser beiden Gruppen würden neben der Desaktivierung des Zirkonocenkations andere aktive Spezies entstehen lassen^[18].

Wie schon erwähnt, gestaltet sich die Aufklärung der Mikrokinetik solcher heterogenisierten Katalysatoren als schwierig. Aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit von Trägern wie z. B. SiO_2 und je nach Herstellung der heterogenen Katalysatoren entstehen unterschiedliche aktive Zentren. Das entstehende Polymer kann während der Polymerisation entweder die Poren des Trägers verkleben und so den Zugang an weiterem Monomer zu den aktiven Spezies in den Poren verhindern oder den Träger so fragmentieren, dass weitere aktive Spezies freigelegt werden. Fink et al.^[19] konnten bei der Polymerisation von Propen mit auf SiO_2 geträgerten Zirkonocen/MAO-Systemen sowohl die Porenverklebung zu Beginn der Polymerisation als auch die anschließende Fragmentierung des Trägers bei fortschreitender Polymerisation nachweisen, indem sie nach verschiedenen Polymerisationszeiten den Katalysator mit SEM- und EDX-Aufnahmen untersuchten.

Mittlerweile gilt es als erwiesen, dass es sich bei dem wachstumsaktiven Teilchen um ein koordinativ ungesättigtes Zirkonocen-kation handelt. Das führte auch zur Entwicklung MAO-freier Katalysatorsystemen^[20]. Hierbei werden die Zirkonocen-kationen

durch Umsetzung einer starken Lewis-Säure wie z. B. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit den entsprechenden Dimethyl-Zirkonocenen erzeugt.

So konnten Hlatky und Turner^[21] wie auch Marks^[22] durch die Einführung des sterisch anspruchsvollen perfluorierten Tetraphenylborats als Gegenion Ionenpaare des Typs $[\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}]^+ [(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ herstellen. Diese waren die ersten definierten Zirkonocenkomplexe, die Ethen und höhere α -Olefine ohne Zusatz weiterer Aktivatoren mit hohen Aktivitäten polymerisierten.

1.2 Polymerisation von Ethen mit Zirkonocenkatalysatoren

Wie durch Sinn und Kaminsky gezeigt^[23], können Metallocene zur Polymerisation von Ethen eingesetzt werden. Zur Aktivierung der Metallocene wird im Allgemeinen Methylaluminoxan (MAO) verwendet, welches durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium erzeugt wird. Die Struktur des MAOs ist noch nicht vollständig geklärt. Untersuchungen zeigen, dass hauptsächlich oligomere, zum Teil cyclische Spezies mit der Haupteinheit $[\text{Al}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$ vorliegen, wobei n die Werte zwischen 5 und 28 annehmen kann^[24,25] (Abbildung 1-1).

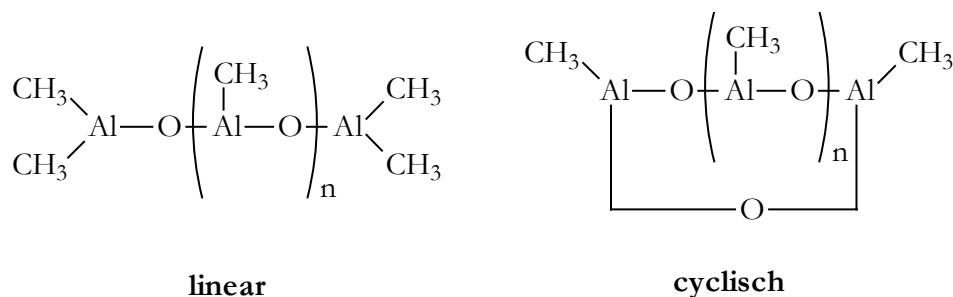


Abb. 1-1 Mögliche Struktur von MAO.

Im ersten Schritt zur Aktivierung des Metallocens findet eine schnelle Substitution eines Chloratoms des Zirkonocens **1** gegen eine Methylgruppe des MAOs zu dem Komplex $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3\text{Cl}$ (**2**) statt. Schließlich entsteht mit überschüssigem MAO durch vollständige Substitution der Komplex $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ (**3**)^[26] (Abbildung 1-2).

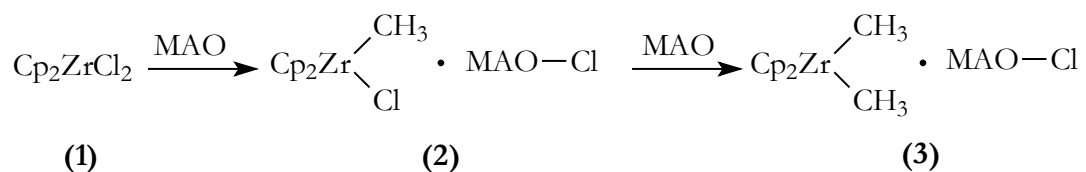


Abb. 1-2 Substitutionsreaktion von Cp_2ZrCl_2 mit MAO.

Ferner besitzt MAO aufgrund der dreifach koordinierten Aluminiumzentren mit außergewöhnlich hoher Lewis-Acidität (**4**) die Tendenz, CH_3^- -Ionen aus (**3**) zu abstrahieren um letztendlich das Metallocen zu aktivieren^[27]. Das so entstandene MAO^- -Anion ist koordinativ an das Metallocen gebunden^[28] und bildet den Komplex (**5**).

Untersuchungen an verschiedenen Systemen zeigten deutlich, dass sich der Komplex **(5)** in zwei unterschiedlichen Gleichgewichtszuständen befindet, und nur das 14-Elektronen-Alkylkation **(6)** die eigentliche polymerisationsaktive Spezies ist^[25] (Abbildung 1-3).

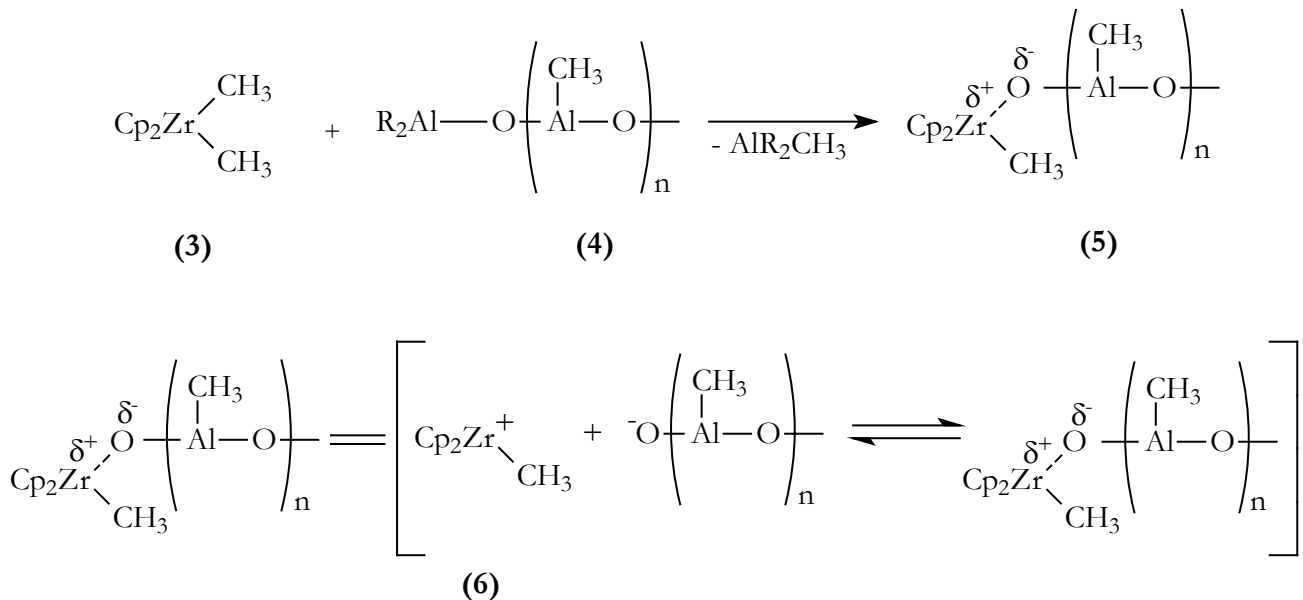


Abb. 1-3 Bildung der aktiven Spezies.

Die Funktionsweise von MAO beschränkt sich nicht allein auf die Aktivierung des Metallocens. So ist es an verschiedenen Desaktivierungs- bzw. Reaktivierungsprozessen der aktiven Spezies beteiligt und wird kontinuierlich verbraucht. So kann das MAO **(8)** mit dem Metallocen **(7)** durch α -H-Transfer der Methylgruppe auf das MAO unter Ausbildung einer inaktiven Spezies **(9)** reagieren, vermag sie allerdings auch wieder zu reaktivieren^[29] (Abbildung 1-4).

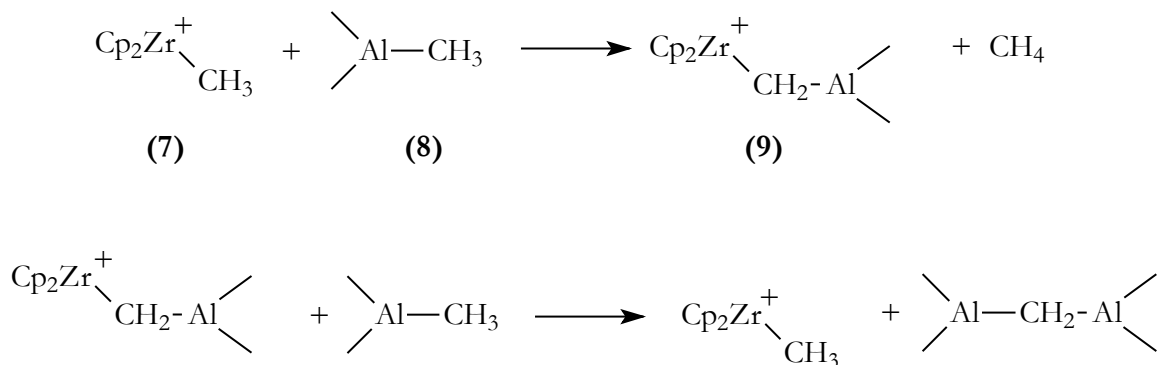


Abb. 1-4 Des- und Reaktivierung eines Zirkonocens durch MAO.

Eine weitere Desaktivierungsreaktion ist die Reaktion zweier Metallocene **(10)** miteinander. Hierbei entsteht eine polymerisationsinaktive Zr-CH₂-Zr-Einheit **(11)**. Die Reaktivierung geschieht abermals durch MAO^[30, 25] (Abbildung 1-5). Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass das hier formulierte Kation nicht frei existiert, sondern ständig im Gleichgewicht mit seiner koordinativen Form steht (Abbildung 1-3).

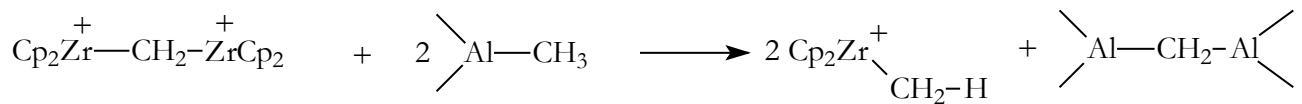
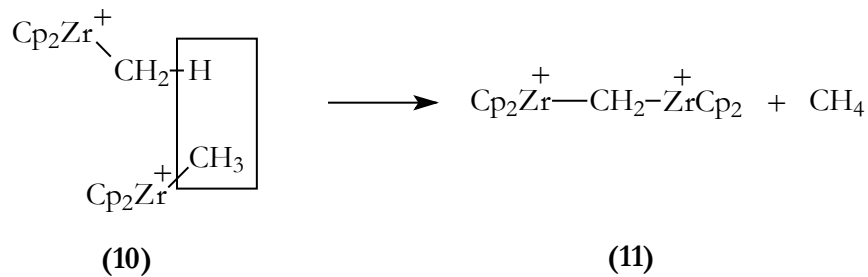


Abb. 1-5 Desaktivierung zwischen zwei Metallocenen und Reaktivierung durch MAO.

Die eigentliche Wachstumsreaktion erfolgt durch Insertion eines Monomeren zwischen dem Metallzentrum und der wachsenden Polymerkette. Hierbei spielen α -agostische Wasserstoffwechselwirkungen der wachsenden Polymerkette (P) des Übergangsmetallzentrums im Übergangszustand der Insertion eine stabilisierende Rolle, indem die Elektronenpaare der α -CH- σ -Bindungen zum Teil zum Metallatom hin verschoben werden. Die dabei eintretende Stabilisierung des Kations und gleichzeitige Schwächung der Zr-C-Bindung erleichtert die Insertion weiterer Monomerteilchen^[31] (Abbildung 1-6).

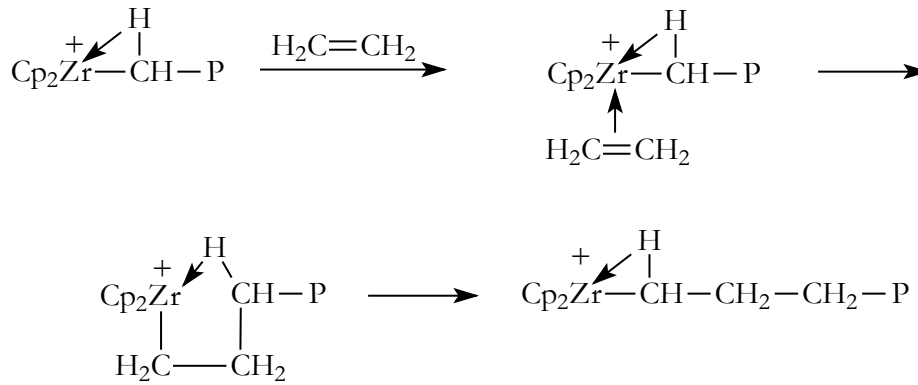


Abb. 1-6 Wachstumsreaktion von Ethen an einem aktiven Zentrum.

Kettenabbrüche bei der Polymerisation von Ethen mit Metallocenkatalysatoren werden hauptsächlich durch folgende Reaktionen bestimmt:

- 1) Als Hauptabbruchsreaktion ist die für Übergangsmetalle typische Kettenübertragungsreaktion, β -Hydrid-Eliminierung unter Ausbildung von Ethenendgruppen **(13)**, zu nennen. Dabei wird ein β -H-Atom von der Polymerkette auf das Metallzentrum übertragen. Es entsteht ein Zirkoniumhydrid **(12)**, welches durch Insertion eines weiteren Ethenmoleküls eine neue Polymerkette **(14)** starten kann^[32] (Abbildung 1-7).

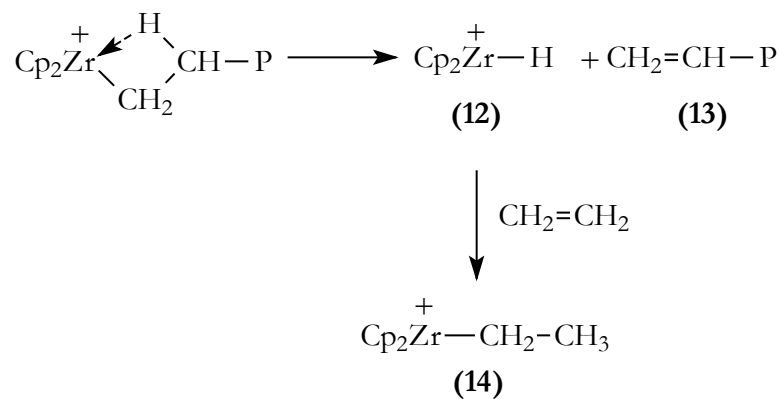


Abb. 1-7 Kettenübertragungsreaktion durch β -H-Transfer auf das Metall.

- 2) Eine andere Abbruchsreaktion ist die direkte Übertragung eines β -H-Atoms von der zirkoniumgebundenen Polymerkette auf das β -C-Atom eines koordinierten Ethenmoleküls. Dabei kann wieder eine neue Kette gebildet werden, jedoch ohne in der Zwischenstufe Zirkoniumhydrid zu bilden^[32] (Abbildung 1-8).

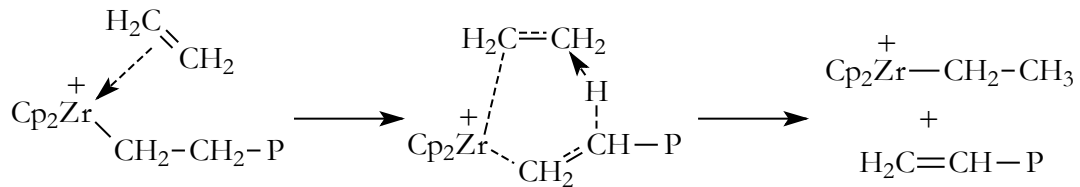


Abb. 1-8 Kettenübertragungsreaktion durch β -H-Transfer auf das Olefin.

- 3) Eine dritte Abbruchsreaktion besteht in der Kettenübertragungsreaktion durch MAO. Auch hier kann die gebildete Spezies 15 durch weitere Insertion von Monomerteilchen eine neue Polymerkette starten^[16] (Abbildung 1-9).

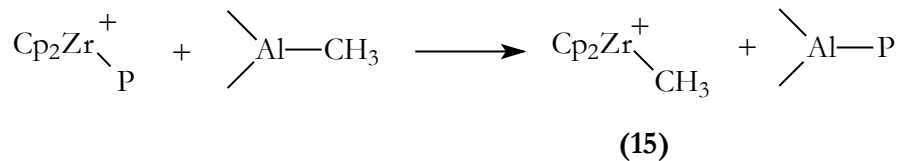


Abb. 1-9 Kettenübertragungsreaktion durch MAO während der Polymerisation.

- 4) Analog der Des- und Reaktivierungsreaktion von Zirkonocen mit MAO in Abbildung 1-5 wird eine weitere Abbruchsreaktion während der Polymerisation beobachtet^[15] (Abbildung 1-10).

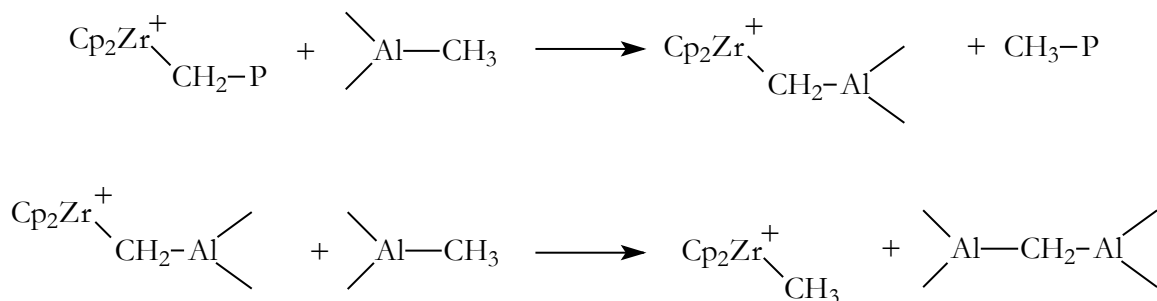


Abb. 1-10 Kettenabbruch durch MAO während der Polymerisation.

Weiter wird eine bimolekulare Reaktion vermutet, wobei der aktive Komplex mit einer zweiten Zirkonocenspezies das Wachstum der Polymerketten beendet. Diese Abbruchsreaktion könnte einem ähnlichen Reaktionsverlauf, wie die bimolekulare Desaktivierungsreaktion in Abbildung 1-5 beschreibt, folgen^[33].

Bei Propen als Monomer kann als weitere Übertragungsreaktion noch eine β -Methyl-eliminierung stattfinden. Die dabei entstehende Zr-CH₃ Spezies kann, wie Abbildung 1-7 zeigt, eine neue Kette starten^[29].

Eine andere Möglichkeit Zirkonocene zu aktivieren, besteht darin, Borate als Cointiatoren einzusetzen. So konnte gezeigt werden, dass Tetrphenylboratsalze reaktiver Zirkonocen-kationen, wie zum Beispiel [Cp₂ZrMe(THF)]⁺, imstande sind, Ethen ohne den Zusatz weiterer Aktivator zu polymerisieren^[35, 36]. Die Einführung von perfluorierten Tetrphenylboraten als Gegenion brachte einen weiteren Durchbruch in der Olefinpolymerisation^[37, 38]. Ionenpaare des Typs [Lig₂ZrMe]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ waren erstmals in der Lage, Propen und höhere Olefine stereoselektiv in Abwesenheit weiterer Aktivator zu polymerisieren. Eine Methode zur Darstellung derartiger Komplexe ist durch die Abstraktion eines Methylanions aus einem Dimethylzirkonocenkomplex gegeben. Hierfür werden starke Lewisäuren wie das Trityl-tetrakis-(perfluorphenyl)borat (**16**) eingesetzt (Abbildung 1-11).

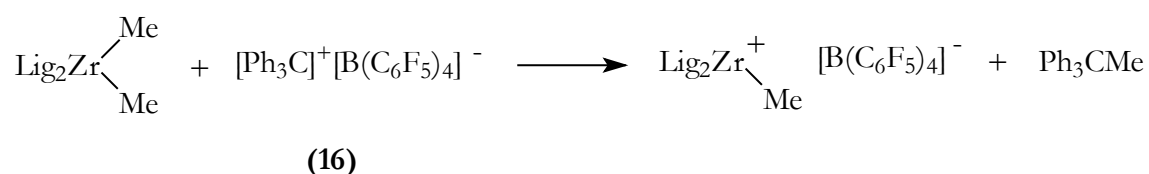


Abb. 1-11 Darstellung von Zirkonocen-kationen durch Umsetzung von Dimethylzirkonocen mit Tritylborat.

Die sterisch anspruchsvollen Anionen sind nur schwach koordiniert und erleichtern so die Substitution an dem relativ frei zugänglichen Metallzentrum gegen ein Olefin. Strukturen im Kristall, wie sie beispielsweise für [(Me₂C₅H₃)₂ZrMe]⁺[MeB(C₆F₅)₃]⁻ von Marks und Mitarbeitern erhalten wurden, bestätigen dies und lassen nur eine sehr schwach verbleibende koordinative Bindung zwischen kationischem Zirkonocen-Zentrum und dem Gegenion erkennen^[22].

Diese Verbindungen stellten die ersten definierten polymerisationsaktiven Zirconocen-komplexe dar.

Die hier vorgestellten Reaktionen wurden in homogener Phase untersucht und charakterisiert. Inwieweit diese Reaktionen in der heterogenen Phase, also an fest fixierten Metallocenen auf einem Träger stattfinden, sei dahingestellt.

1.3 Aerosile

Aerosile sind von der Degussa AG nach einem bestimmten Verfahren (kontinuierliche Flammenhydrolyse von SiCl_4 , H_2 und O_2) hergestellte, synthetisch amorphe Kieselsäuren^[39]. Hauptmerkmal dieser pyrogenen Kieselsäuren ist die Primärteilchengröße im Nanometerbereich. Diese befindet sich im Gegensatz zu den üblichen Fällungskieselsäuren, je nach Produkt, zwischen 7 und 40 nm. Außerdem besitzen sie keine innere, sondern nur eine äußere Oberfläche. Ein weiterer Unterschied zu den Fällungskieselsäuren liegt in der unterschiedlichen Silanolgruppendichte (SiOH/nm^2) begründet. Alle hydrophilen Aerosil-Typen zeigen Werte zwischen 2 und 3. Im Gegensatz dazu liegt diese Größe bei allen anderen Produkten, die nach dem nasschemischen Verfahren gewonnen werden, bei 6. Durch eine direkte chemische Nachbehandlung von dem an der Aerosil-Oberfläche befindlichen Silanolgruppen mit Alkylchlorsilanen bzw. Alkylsilazanen werden die hydrophilen in hydrophobe Aerosile überführt. So kann z. B. mit dem 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan eine Oberfläche wie in Abbildung 1-12 erzeugt werden.

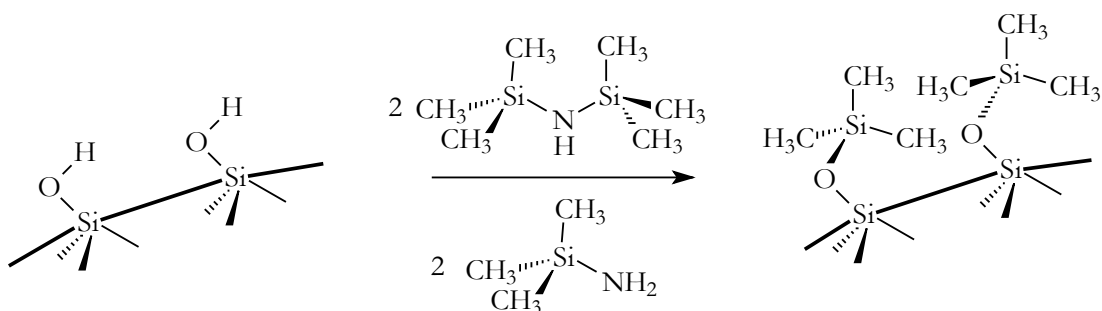


Abb. 1-12 Passivierte Oberfläche nach der Reaktion von Silanolgruppen mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan.

Kapitel 2

Problemstellung

Das halogenfreie und recyclingfreundliche Polyethen ist einer der meist verwendeten Kunststoffe der heutigen Zeit. Da das ökonomisch und ökologisch attraktive Polymer zunehmend derartige Kunststoffe ersetzt, die aufwändiger hergestellt oder weniger vorteilhaft wieder verwertet werden können, muss es immer höheren technischen Anforderungen genügen.

Die Suche alternativer industrieller Synthesewege von Polyethen ist somit Bestandteil vieler Forschungsprojekte. Die Entdeckung der Metallocene als polymerisationsaktive Katalysatoren öffnete ein breites Forschungsgebiet und ermöglichte in hohem Maße die "Polymermaßschneiderung".

Da in der Industrie die gasphasenbezogene Katalyse wegen ihrer Effizienz und der einfachen Isolierung und Aufbereitung der Produkte stets Vorrang gegenüber anderen Synthesemethoden genießt, ist das Interesse an der Gasphasenpolymerisation ungebrochen.

Siliziumdioxid ist nach wie vor ein häufig verwandter Träger in der heterogenen Katalyse. Gerade bei geträgerten Metallocen-Systemen kommt Siliziumdioxid in der Größenordnung um 90 µm häufig zum Einsatz. Die Ermittlung der Mikrokinetik erwies sich mit solchen Systemen allerdings als schwierig. Porendiffusion wie auch mögliches Fragmentieren des Trägers während der Polymerisation erschweren die kinetische Beschreibung erheblich.

Der Einsatz von pyrogenen Kieselsäuren (Aerosilen) als Trägermaterial ist hier eine mögliche Alternative. Es besitzt aufgrund eines mittleren Teilchendurchmessers im Nanometerbereich kein ausgeprägtes Porensystem und eine mögliche Fragmentierung bzw. Porendiffusion könnte somit ausgeschlossen werden. Durch Verwenden von hydrophobem Aerosil, bei dem die Silanolgruppen gegen Methylsilangruppen substituiert

sind, wird eine mögliche Desaktivierung der aktiven Spezies durch Oberflächen-Silanolgruppen verhindert.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit bestand darin, Aerosile auf ihre "Trägereigenschaften" und ihr Verhalten während der Polymerisation, hinsichtlich der Fragmentierung, zu überprüfen.

Zur Initiierung der Zirkonocene wird im Allgemeinen Methylalumoxan (MAO) verwendet. Dieses beteiligt sich sowohl an der Erzeugung des polymerisationsaktiven Zirkonocenkatons als auch an verschiedenen Des- und Reaktivierungsprozessen vor und während der Polymerisation, so dass die eigentliche Kinetik der Polymerisation durch diese Prozesse überlagert wird.

Um zumindest die Des- und Reaktivierungsprozesse während der Herstellung des Katalysators zu minimieren, musste eine optimale Katalysatorsynthese gefunden werden. So sollte eine mehrstufige Katalysatorsynthese, bei der die unterschiedlichen Lösungseigenschaften der Reaktanden ausgenutzt werden, ein möglicher Ansatz sein.

Durch die Verwendung von Triphenylmethyl-Boraten als Coinitiatoren wird eine Beteiligung des Coinitiators an der Polymerisation ausgeschlossen. Zusammen mit dem Aerosil sollte es somit möglich sein, einheitliche Katalysatoren mit einem definierten aktiven Zentrum und Systeme mit "einfacher Mikrokinetik" zu synthetisieren.

Eine weitere Aufgabe dieser Doktorarbeit war es, die Kinetik der Gasphasenpolymerisation von Ethen mit den unterschiedlichen Katalysatoren zu untersuchen. Dieses sollte mit Hilfe einer "Waagenapparatur" gelingen, mit welcher die Massenzunahme an Polymer in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt werden kann. Die Polymerisation sollte unter milden Bedingungen stattfinden, damit die Kinetik nicht durch Transportprozesse wie Diffusion von Ethen zu dem aktiven Zentrum überlagert wird. Dazu müsste die Polymerisation unter Normaldruck durchgeführt werden.

Daneben sollte die Charakterisierung des hergestellten Polyethens mittels Gelpermeationschromatographie erfolgen.

Durch das Verwenden von unterschiedlichen Zirkonocenen mit diversen Ligandensystemen sollte ein möglicher Einfluss der Systeme auf die Polymerisation bzw. den Polymereigenschaften ermittelt werden. So sollte ein Zirkonocen mit sterisch anspruchsvollen Liganden andere Reaktionseigenschaften besitzen als ein Zirkonocen mit weniger sterisch anspruchsvollen Liganden.

In Abbildung 2-1 sind die verwendeten Zirkonocene schematisch dargestellt.

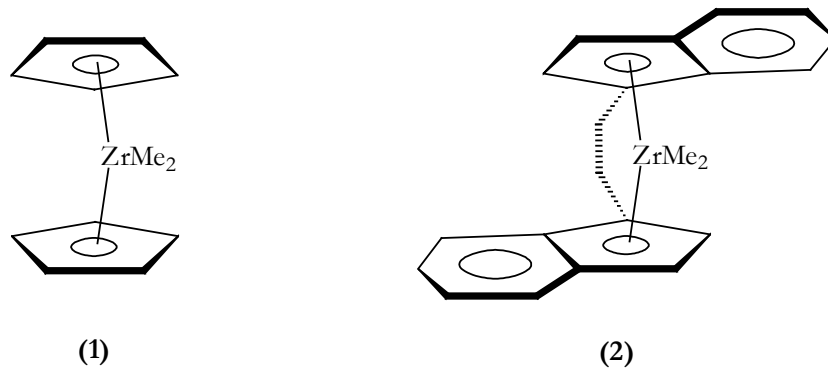


Abb. 2-1 Cp_2ZrMe_2 (1), *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ (2).

Durch morphologische Untersuchungen unter Anfertigung von TEM- bzw. SEM-gekoppelt mit EDX-Aufnahmen, sollten Aussagen über das Verhalten der Katalysatorpartikel während der Polymerisation in Abhängigkeit von der Zeit getroffen werden.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt, um vorhandene Wasserspuren zu beseitigen.

Als Gase wurden Argon 5.0, Stickstoff 4.6 und Ethen 2.7 von der Firma Messer Griesheim eingesetzt. Zur Endreinigung der Gase wurden sie über verschieden gepackte Säulen geleitet (Tabelle 3-1).

Tab. 3-1 Art und Reihenfolge der verwendeten Säulen bei der Endreinigung der verwendeten Gase.

Gas	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4	Säule 4
Argon, Stickstoff	Sicapent	MAO ¹	Oxisorb	BTS-Kat.	Molsieb 4A
Ethen	MAO ¹	Et ₃ Al ²	MAO ¹	BTS-Kat.	Molsieb 4A
Argon	Sicapent	Oxisorb			

1) MAO geträgert auf NaCl

2) Et₃Al geträgert auf NaCl

Als Lösungsmittel wurden Aceton, Toluol, Pentan, Hexan, Methylenchlorid und Diethylether verwendet. Diese wurden je nach Lösungsmittel über CaH₂, BuLi oder Natrium getrocknet und kurz vor der Verwendung unter Argon destilliert. Weiter kamen noch 1,2,4-Trichlorbenzol und Methanol zur Anwendung, die jedoch ohne weitere Aufbereitung eingesetzt wurden.

Das SiO₂ (Oberfläche: 372.5 m²/g) von der Firma Acros wurde gemahlen und gesiebt. Die Fraktion der Größe von 90-120 µm wurde schließlich 5 Stunden im Argonstrom bei 500 °C und anschließend 24 Stunden im Vakuum vorgetrocknet. Zur Hydrophobierung der Oberfläche wurde das SiO₂ in Toluol aufgeschwemmt und mit einem Überschuss an Et₃Al -Lösung (25 %ig in Toluol) versetzt. Nach einer Stunde Nachreaktionszeit wurde das Lösungsmittel durch Filtration über eine D4-Glasfritte entfernt und das SiO₂ mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Zur Endtrocknung wurde das SiO₂ 24 Stunden bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Das hydrophobe Aerosil R812 (Oberfläche: ca. 260 m²/g, mittlerer Teilchendurchmesser: 7 nm, Oberfläche mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan nachbehandelt) von der Firma Degussa AG wurde 24 Stunden bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Das bei der Polymerisation als Verdünnungsmittel benutzte NaCl von der Firma Merck wurde gemahlen und gesiebt. Die Fraktion der Größe von 90-120 µm wurde 24 Stunden bei 150 °C vorgetrocknet, in abs. *n*-Pentan aufgeschwemmt, mit 0.5 mL Et₃Al-Lösung (15 %ig in Hexan) versetzt und nach Entfernung des Lösungsmittels durch Kondensation im Vakuum abermals 24 Stunden bei 150 °C getrocknet. Das Et₃Al wurde dabei ausgetrieben.

Die Metallocene Cp₂ZrCl₂ und *rac*-Et(ind)₂ZrCl₂ wurden von der Firma Stream und die MAO-Lösung (10 m-% in Toluol, Gesamt-Al = 4.8 m-%, M = 800 g/mol) von der Firma Witco GmbH bezogen.

Die Darstellung des Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borats und auch die Überführung der Zirkonocendichloride in die Dimethylverbindungen erfolgten nach den entsprechend in der Literatur angegebenen Methoden. Im Folgenden sind die Versuchsdurchführungen aufgeführt.

Anschließend daran werden die Katalysatorherstellung, die Polymerisationsapparatur und die Polymerisationsdurchführung wiedergegeben. Zum Abschluss werden Angaben zur Auswertung und zu den analytischen Messmethoden dargelegt.

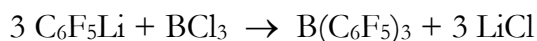
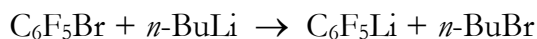
Es wurden alle Versuche auf Reproduzierbarkeit hin überprüft.

3.2 Synthese von Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)-borat

Die Darstellung von Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat erfolgte im Rahmen einer dreistufigen Synthese. In der ersten Synthesestufe wurde anfangs Pentafluorphenylbromid mit Bortrichlorid zu Tris(pentafluorphenyl)boran zur Reaktion gebracht, welches in der zweiten Stufe mit *n*-Butyllithium und Pentafluorphenylbromid zu Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat reagierte. In der dritten Stufe wurde schließlich das Produkt der zweiten Stufe mit Triphenylmethylchlorid zur Zielverbindung umgesetzt.

3.2.1 Synthese von Tris(pentafluorphenyl)boran

Die Darstellung von Tris(pentafluorphenyl)boran erfolgte nach einer Synthesevorschrift von Massey und Park^[40].



Zunächst wurden in einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter 17.3 g (8.7 mL) Pentafluorphenylbromid (70 mmol) in 600 mL *n*-Pentan vorgelegt. Nach Abkühlen der Lösung auf -78 °C wurden 28 mL einer 2.5 molaren *n*-Buthyllithium-Lösung in *n*-Hexan (70 mmol) langsam tropfenweise hinzugegeben. Die Nachreaktionszeit betrug eine Stunde. Anschließend wurden innerhalb 10 Minuten 20 mL einer 1 molaren Bortrichlorid-Lösung in *n*-Hexan (20mmol) zugetropft und 15 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Hilfe einer D4-Glasfritte abfiltriert. Das Endprodukt wurde schließlich durch Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Vakuum (< 0.1 Torr) isoliert. Das reine Produkt wurde durch Sublimation (80°C, <0.1 Torr) erhalten.

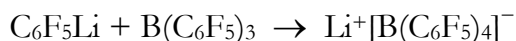
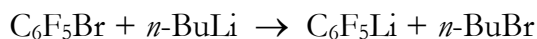
Es entstanden 3.6 g Tris(pentafluorphenyl)boran. Das entspricht einer Ausbeute von 31 % (Lit.: 30-50 %).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ/ppm = -129.5 (d, 2F; F_{ortho}), -145.1 (t, 1F; F_{meta}), -161.0 (d, 2F; F_{para}).

3.2.2 Synthese von Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat

Die Darstellung von Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat erfolgte ebenfalls nach der Synthesevorschrift von Massey und Park^[40].



Zunächst wurden in einem 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter 2.1 g (1.1 mL) Pentafluorphenylbromid (8.5 mmol) in 50 mL Diethylether vorgelegt. Nach Abkühlen der Lösung auf -78 °C wurden 3.4 mL einer 2.5 molaren *n*-Buthyllithium-Lösung in *n*-Hexan (8.5 mmol) langsam tropfenweise hinzugegeben. Die Nachreaktionszeit betrug eine Stunde. Im Anschluss daran wurde diese Lösung in einen mit festem Kohlendioxid gekühlten Tropftrichter überführt und langsam zu einer Lösung 3.6 g Tris(pentafluorphenyl)boran (7.1 mmol) in 250 mL *n*-Pentan bei -78 °C zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde mit einer D4-Glasfritte abfiltriert und im Vakuum (< 0.1 Torr) getrocknet.

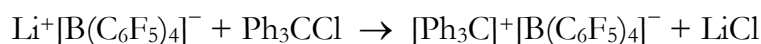
Es entstanden 4.6 g Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat. Das entspricht einer Ausbeute von 32 % (Lit.: 43 %)

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ/ppm = -132.3 (d, 2F; F_{ortho}), -163.0 (t, 1F; F_{meta}), -167.2 (d, 2F; F_{para}).

3.2.3 Synthese von Triphenylmethylnetrakis(pentafluorphenyl)borat

Die Darstellung von Triphenylmethylnetrakis(pentafluorphenyl)borat erfolgte nach einer Synthesevorschrift von Rausch, Chien und Tsai^[41].



Zunächst wurden in einem 500 mL Dreihalskolben 4.16 g (5.9 mmol) Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat in 250 mL *n*-Hexan vorgelegt. Dazu wurden 2.0 g (7.1 mmol) Triphenylmethylchlorid gegeben und über Nacht gerührt. Es bildete sich ein orangefarbener Feststoff, der mit Hilfe einer D4-Glasfritte von dem Reaktionsgemisch abgetrennt wurde. Durch Hinzugeben von 40 mL Methylenchlorid wurde das Produkt aus dem Feststoffgemisch extrahiert und durch erneute Filtration über eine D4-Glasfritte vom Lithiumchlorid befreit. Zu dieser Lösung wurde solange *n*-Pentan zugegeben, bis das Produkt in Form eines gelben Feststoffes wieder ausfiel.

Durch abermaliges Filtrieren über eine D4-Glasfritte mit anschließender Trocknung im Vakuum (< 0.1 Torr) bei 40 °C konnte das Produkt isoliert werden.

Es entstanden 3.3 g Triphenylmethylnetrakis(pentafluorphenyl)borat. Das entspricht einer Ausbeute von 78 % (Lit.: 64 %)

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C):

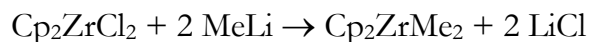
δ/ppm = 8.26 (d, 3H; H_{para}), 7.86 (t, 6H; H_{meta}), 7.66 (t, 6H; H_{ortho})

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C):

δ/ppm = -131.3 (d, 3F; F_{ortho}), -163.7 (t, 6F; F_{meta}), δ = -166.9 (t, 6F; F_{para})

3.3 Synthese von Biscyclopentadienylzirkondimethyl

Die Darstellung von Cp_2ZrMe_2 erfolgte nach einer Synthesevorschrift von M. Arndt^[42].



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 11.7 g (40 mmol) Biscyclopentadienylzirkondichlorid in 200 mL Diethylether vorgelegt. Bei einer Temperatur von 0 °C wurde unter Rühren innerhalb von 30 Minuten 50 mL einer 1.6 M Methyllithium /Diethylether-Lösung (80 mol) verdünnt mit 50 mL Diethylether zugetropft. Die Nachreaktionszeit betrug 12 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abkondensiert.

Der feste Rückstand wurde mit 300 mL *n*-Hexan aufgenommen und das entstandene Produkt darin gelöst. Durch Filtration über eine D4-Fritte wurde die Lösung von dem Lithiumchlorid befreit. Aus dem Filtrat fiel über Nacht bei -78°C das Cp_2ZrMe_2 in Form von weißen, nadelförmigen Kristallen aus. Durch erneute Filtration über eine D4-Fritte und anschließendes Waschen mit *n*-Hexan wurde das Rohprodukt isoliert. Die Restlösungsmittelmengen wurden im Vakuum (< 0.1 Torr) entfernt. Das reine Cp_2ZrMe_2 wurde durch Sublimation (80°C, <0.1 Torr) erhalten.

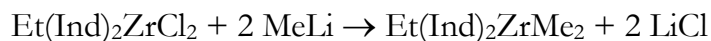
Es entstanden 5.5 g Biscyclopentadienylzirkondimethyl. Das entspricht einer Ausbeute von 70 % (Lit.: 72 %).

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 25 °C):

$\delta/\text{ppm} = -0.14$ (s, 6H; H_{Methyl}), 5.78 (s, 10H; H_{Aromat})

3.4 Synthese von *rac*-Ethylenbisindenylzirkondimethyl

Die Darstellung von *rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂ erfolgte nach einer Synthesevorschrift von Bochmann und Lancaster^[43].



In einem 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 2.8 g (6.8 mmol) *rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂ in 200 mL Diethylether vorgelegt und auf 0 °C (Lit.: -79 °C) gekühlt. Innerhalb von 30 Minuten wurden 8.8 mL einer 1.6 M Methyllithium/Diethylether-Lösung (14 mmol), verdünnt mit 10 mL Diethylether, zugetropft. Es wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abkondensiert.

Durch Hinzugabe von 100 mL *n*-Hexan wurde das entstandene *rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂ unter Rühren gelöst und durch Filtration über eine D4-Glasfritte von Lithiumchlorid befreit. Aus der Lösung fiel über Nacht bei -78 °C (Lit.: -15 °C) das Produkt in Form von gelben Kristallen aus. Durch erneute Filtration über eine D4-Fritte und anschließendes Waschen mit *n*-Hexan wurde das Produkt isoliert. Die Restlösungsmittelmengen wurden im Vakuum (< 0.1 Torr) entfernt.

Es entstanden 400 mg *rac*-Ethylenbisindenylzirkondimethyl. Das entspricht einer Ausbeute von 31.2 % (Lit.: 21 %).

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 25 °C):

δ/ppm = 8.26 (t, 6H; H_{para}), 7.86 (t, 6H; H_{meta}), 7.66 (t, 6H; F_{ortho})

3.5 Katalysatorherstellung

Als Erstes wurde eine bestimmte Menge Trägermaterial mit 50 mL Toluol in einem 100 mL Stickstoffkolben aufgeschwemmt und mit 0.1 mL Et₃Al-Lösung (25%ig in Toluol) versetzt, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Hinzu kam eine definierte Menge an Coinitiator, welche sich aus dem m(Träger)/m(Zirkonocen)- und dem gewünschten m(Coinitiator)/m(Zirkonocen)-Verhältnis ergab. Die flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Vakuum abkondensiert und der Träger eine Stunde bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Danach wurde der Träger in *n*-Pentan aufgeschwemmt und mit weiterer 0.2 mL Et₃Al -Lösung (10%ig in *n*-Hexan) versetzt, um einerseits wieder mögliche Verunreinigungen zu entfernen und andererseits einen Scavenger-Effekt bei dem fertigen Katalysator zu erzeugen. Hierzu kam eine definierte Menge an Zirkonocen, welches zuvor in *n*-Pentan gelöst wurde. Durch rasche Entfernung des Lösungsmittels durch Kondensation und anschließende Trocknung bei 70 °C im Vakuum wurde der geträgerte Katalysator erhalten.

Die so gefertigten Katalysatoren wurden in einem Schlenkgefäß unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

3.6 Beschreibung der Waagenapparatur

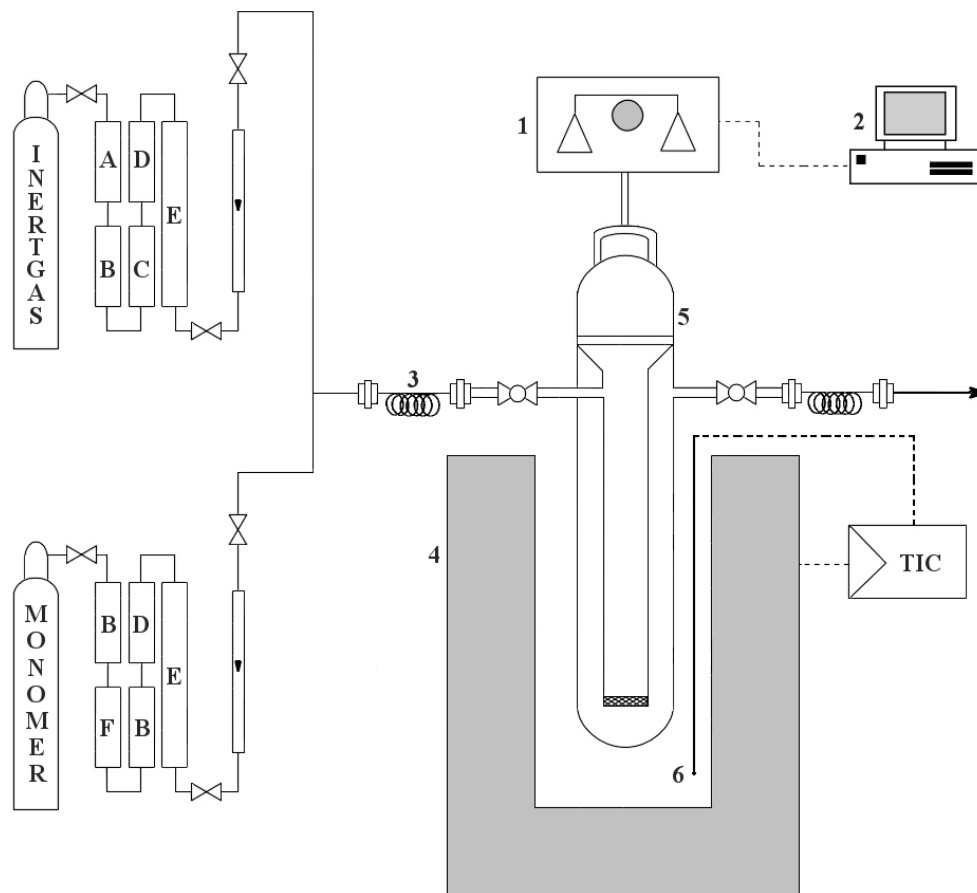


Abb. 3-1 Verwendete Waagenapparatur zur Gasphasenpolymerisation bei Normaldruck.

1 Waage, 2 Messwertaufnahme, 3 Teflonwendel, 4 Ofen, 5 Glasreaktor, 6 Thermometer, A Sicapent, B NaCl/MAO, C Oxisorb, D BTS-Katalysator, E Molsieb 4A, F NaCl/Et₃Al

Die Versuchsapparatur bestand im Wesentlichen aus dem Versuchsreaktor (5), welcher mittels Ofen (4) temperiert werden konnte, einer Messeinheit (1,2) zur Bestimmung der Massenzunahme des Reaktionsproduktes und der Gaszufuhr bzw. -abfuhr.

Der Versuchsreaktor an sich bestand aus zwei ineinander geschobenen Glasrohren, wobei das untere Ende des inneren Glasrohres in eine Fritte eingelassen war. Es konnte mit einer Glasschliffkappe geschlossen und durch eine dort angebrachte Öse unter die Waage gehängt werden. Bedingt durch die Anordnung der Glasrohre (Abbildung 3-1), musste das Reaktionsgas zuerst durch das innere Glasrohr, und dann über die Katalysatorschüttung durch die Fritte in das äußere Glasrohr strömen, wo sich der Gasauslass befand.

Um eine spannungsfreie Verbindung zwischen Gaszufuhr bzw. -abfuhr und dem Anschluss des Versuchsreaktors zu erhalten, wurden Teflonwendeln **(3)** als Verbindungsstücke eingesetzt. Diese dehnen oder stauchen sich flexibel, abhängig von der Reaktorbewegung, so dass die effektive Massenzunahme über die Waage bestimmbar war. Um eine "online" Verfolgung zu gewährleisten, war die Waage an einen Computer angeschlossen, welcher die Massenzunahme in Abhängigkeit von der Zeit registrieren konnte.

Der Gaszulauf bestand wahlweise aus Argon bzw. Propen. Die Volumenströme konnten über zuvor geeichte Schwebekelmesser eingestellt werden.

Die komplette Versuchsanordnung, d. h. das tragende Stahlgerüst der Waage, befand sich auf Gummifüßen, um eventuell auftretenden Erschütterungen entgegenzuwirken. Zur Vermeidung von Fehlmessungen durch Luftströme wurde das Stahlgerüst mit Plexiglasscheiben verkleidet.

3.7 Durchführung der Polymerisation

Zur Durchführung der Polymerisation wurde zunächst eine bestimmte Menge Verdünnungsmittel NaCl im Glasreaktor vorgelegt. Anschließend kam eine definierte Menge an Katalysator hinzu, welche homogen mit dem Verdünnungsmittel vermischt wurde. Um eventuelle Restverunreinigungen in dem Gasstrom zu entfernen, wurde auf die Katalysatormischung eine Schicht von mit MAO geträgtem NaCl gegeben. Nach Verschließen des Reaktors wurde dieser unter die Waage gehängt und an die Zu- und Abgasleitung angeschlossen.

Nach Einstellen der gewünschten Reaktionstemperatur wurde der Reaktor mit Stickstoff bis zur Massekonstanz auf der Waage gespült. Anschließend wurde durch Umstellen des Zugasstroms auf Ethen mit gleichem Volumenstrom die Polymerisation gestartet.

Nach Beendigung des Versuches wurde zur Isolierung des gebildeten Polymers die Reaktormischung in 1,2,4-Trichlorbenzol gegeben. Das Polymer löste sich bei 100 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden. Durch Entfernen der festen Bestandteile mittels Filtration über eine Nutsche und durch Ausfällen in einer sechsfachen Menge an Methanol konnte das Polymer isoliert werden.

3.8 Auswertung der Daten der Waagenapparatur

Wie schon angeführt, war es mit Hilfe der Waagenapparatur möglich, die zeitliche Massenzunahme an Polyethen zu verfolgen. Diese Daten wurden in Reaktionsgeschwindigkeiten bezogen auf ein Mol Zirkonium umgerechnet, um einen Vergleich der verschiedenen Versuche zu ermöglichen. Um Temperaturschwankungen, die durch die Regeleinheit des Ofens entstanden waren, zu eliminieren, wurden die experimentell erhaltenen Masse/Zeit-Kurven mit dem Programm Origin 6.1 funktionalisiert und geglättet.

Um Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit treffen zu können, wurden die Masse/Zeit-Kurven nach der Zeit differenziert.

3.9 Analytik

3.9.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Analysen wurden mit einer Säulenkombination von Shodex 806/S, 804/S, 802/S (Showa Denko, K. K., Tokyo) durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch ein Hochtemperatur-Differentialrefraktometer (Knauer, Berlin). Eluent war 1,2,4-Trichlorbenzol (p.a., Baker) bei einem Fluss von 1.0 mL min^{-1} . Die Proben wurden bei 135°C vermessen.

3.9.2 Sorptionsmessungen

Die Sorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden mit einer Sorptomatic der Firma Carlo Erba der Serie 1800 durchgeführt. Dabei diente Stickstoff als Adsorptionsgas. Es wurden jeweils ca. 130 mg Probe eingewogen. Die Auswertung erfolgte nach der BET-Methode.

3.9.3 Waagenapparatur

Die Massenzunahme wurde mit einer Feinmesswaage der Firma Satorius GmbH, A2055, verfolgt.

3.9.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die transmissionselektronischen Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs H-7500N der Firma Hitachi durchgeführt. Dazu wurden die Proben auf einen 30 nm Kohlenstoff Film, geträgert auf einem 400 Mesh Kupfergrid, aufgestreut. Die so präparierten Proben wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 100kV untersucht und Mikrographien mittels CCD-Kamera Bildeinzug angefertigt.

3.9.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronischen Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs S-3500N der Firma Hitachi durchgeführt. Dazu wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet und mit Hilfe eines Diamantmessers bearbeitet. Die Probe wurde bei niedrigem Vakuum mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV im Back-Scattered-Electron- Mode (BSE) vermessen. Für die Energiedispersiven-Röntgenspektroskopischen- Aufnahmen (EDX) wurde ein Oxford-EDX-Analysesystem mit einem INCA-Software Paket verwandt.

Für die Untersuchungen im Secondary-Electron-Mode (SE) wurde die Blockoberfläche mit einer 8 nm dicken Goldschicht bedampft. Dieser vorbehandelte Block wurde bei Hochvakuum mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV vermessen.

3.9.6 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahmen der ^{19}F -NMR-Spektren erfolgten auf dem Gerät DMX 500 der Firma Bruker, während die ^1H -NMR-Spektren auf dem Modell Gemini 200 der Firma Varian erstellt wurden. Die deuterierten Lösemittel wurden vom Chemikalienhandel Aldrich bezogen und gegebenenfalls auf die übliche Art und Weise von Restfeuchtigkeit befreit.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Polymerisationen mit Aerosilen als Träger

Um die spezifische Oberfläche und die Porosität des Aerosils zu bestimmen, wurden BET-Messungen von dem reinen Träger und dem Katalysator durchgeführt. Um Vergleichswerte zu herkömmlichen Trägern zu erhalten, wurde zusätzlich das später zu Vergleichszwecken eingesetzte SiO_2 untersucht. Die Abbildung 4-1 gibt die Adsorptionsisothermen des reinen Aerosil- und SiO_2 -Trägers wieder.

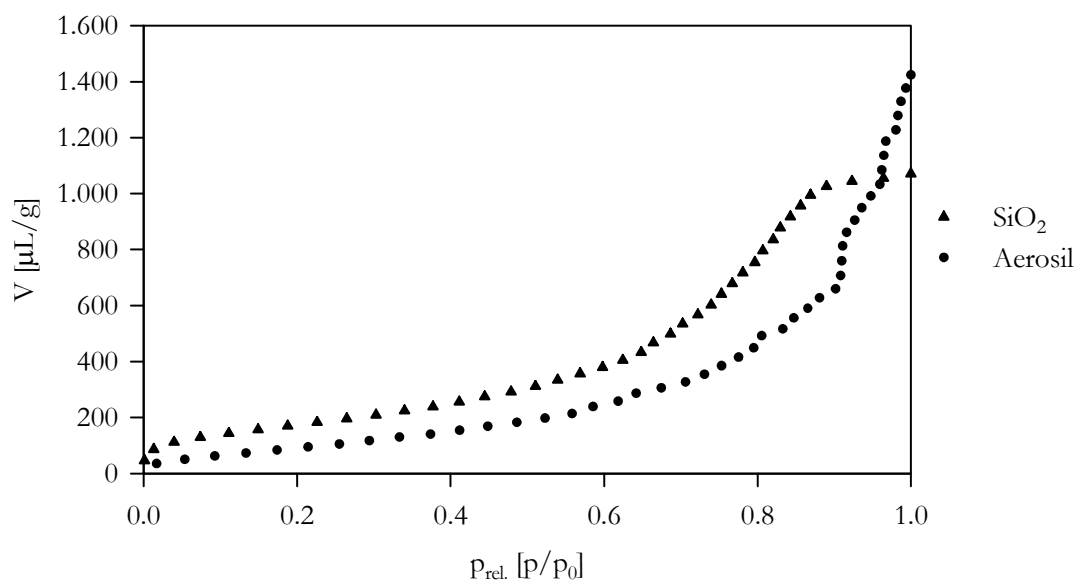


Abb. 4-1 Adsorptionsisotherme des reinen Aerosil- und SiO_2 -Trägers.

Die Adsorptionsisotherme des Aerosils zeigt einen Verlauf, welcher entweder ein rein makroporöses oder ein nicht poröses Gut charakterisiert. Würden die Primärteilchen über ein Porensystem verfügen, so müsste aufgrund der Primärteilchengröße dieses als mikroporöses System in Erscheinung treten. Das ist jedoch nicht der Fall. Wenn ein makroporöses Gut vorliegt, so kann das nur durch Agglomeration der Primärteilchen entstehen. Die spezifische Oberfläche des Aerosils beträgt $272 \text{ m}^2/\text{g}$.

Im Gegensatz zum Aerosil deutet die Adsorptionsisotherme des SiO_2 auf ein ausgeprägtes Porensystem hin, welches aus mikro- und mesoporösen Anteilen besteht. Die spezifische Oberfläche beträgt $443 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Abbildung 4-2 zeigt die Adsorptionsisothermen des Aerosil- und SiO_2 -Katalysators, also den geträgerten Materialien.

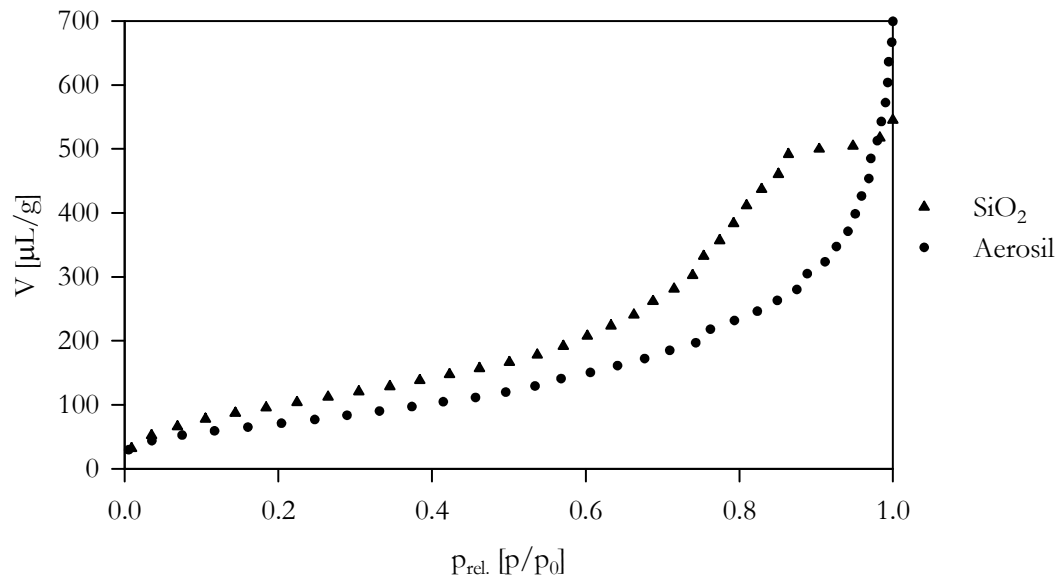


Abb. 4-2 Adsorptionsisotherme des Aerosil- und SiO_2 -Katalysators

System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, Träger = variiert, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3$.

Es ist eine leichte Makroporosität beim Aerosil-Katalysator zu erkennen. Dieser Effekt kann mit der erhöhten Agglomeration des Trägers durch die Trägerung der aktiven Komponenten, hauptsächlich das MAO, erklärt werden. Inwieweit diese Makroporosität Einfluss auf das Polymerisationsverhalten des Aerosil-Katalysators nimmt, wird im Kapitel 4-3 behandelt. Die Oberfläche nimmt von $272 \text{ m}^2/\text{g}$ beim reinen Aerosil zu $178 \text{ m}^2/\text{g}$ beim Aerosil-Katalysator hin ab.

Beim SiO_2 -Katalysator ist eine Abnahme in der Mikroporosität feststellbar. Anscheinend werden die Mikroporen durch die aufgetragenen Komponenten gefüllt. Die Oberfläche nimmt hier von $443 \text{ m}^2/\text{g}$ beim reinen SiO_2 zu $256 \text{ m}^2/\text{g}$ beim SiO_2 -Katalysator hin ab.

4.1.1 Variation des Träger/Zirkonocen-Masseverhältnisses

Um eine kinetische Untersuchung vornehmen zu können, ist es wichtig zu überprüfen, inwieweit jede einzelne aktive Spezies vom Monomer zugänglich ist. Diese Zugänglichkeit muss bei allen Spezies gleich sein, d. h. zu Beginn der Reaktion sollten die aktiven Spezies gleichzeitig die Polymerisation starten können. Somit sollten sich im Idealfall alle aktiven Spezies auf der Trägeroberfläche in einer monomolekularen Schicht befinden. Da das Aerosil, wie zuvor untersucht, über kein ausgeprägtes Porensystem verfügt, bleibt nur die Frage, bei welchem Träger/Zirkonocen-Verhältnis eine monomolekulare Schicht der aktiven Zentren auf der Oberfläche vorliegt. Diese Versuchsreihe untersucht diesen Zusammenhang.

Es wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Träger/Zirkonocen-Verhältnissen hergestellt und auf ihre Polymerisationsaktivität hin überprüft. Als Zirkonocen wurde zunächst das Cp_2ZrMe_2 verwandt. Als Träger kam das Aerosil R812 der Degussa AG zum Einsatz. Dies zeichnet sich durch eine mittlere Primärteilchengröße von 7 nm und eine spez. Oberfläche von $260 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ aus. Des Weiteren wurde die Oberfläche mit Hexamethyldisilazan hydrophobiert^[39] (Abbildung 1-12).

Der Intertgas- und Monomervolumenstrom bei den Polymerisationsversuchen wurde zunächst auf 5.5 L/h eingestellt. Wie sich später herausstellte, fand bei diesem Volumenstrom eine Stoffübergangslimitierung von der Gasphase zur Katalysatoroberfläche nicht mehr statt (Kapitel 4.1.2).

Durch zahlreiche Vorversuche erwies sich ein Al/Zr-Molverhältnis von 50 : 1 bezüglich der Katalysatorsynthese und -aktivität als ideal und wurde für alle weiteren Versuche konstant gehalten.

Die Abbildung 4-3 gibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Träger/Zirkonocen-Masseverhältnissen wieder.

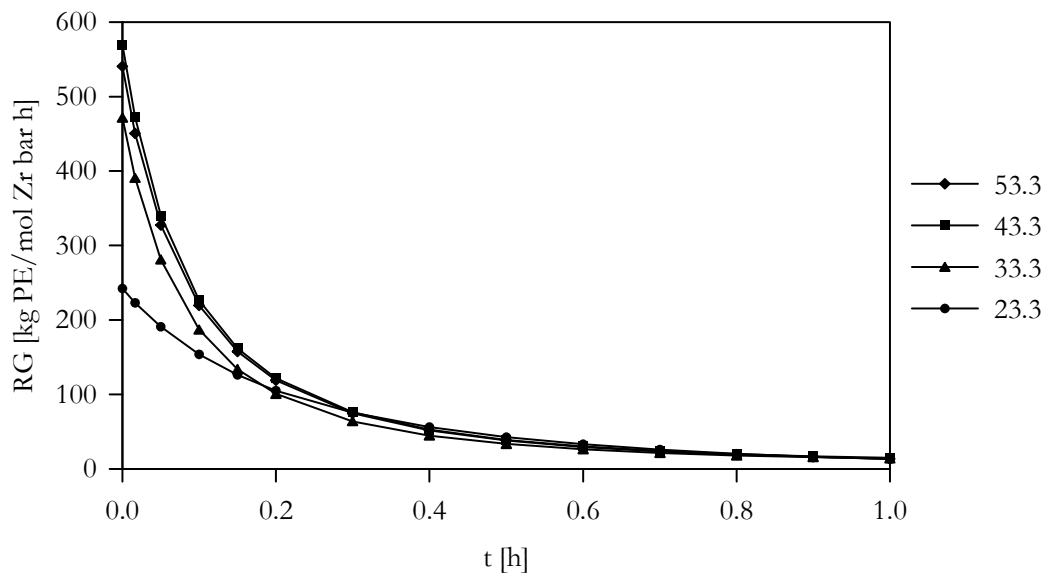


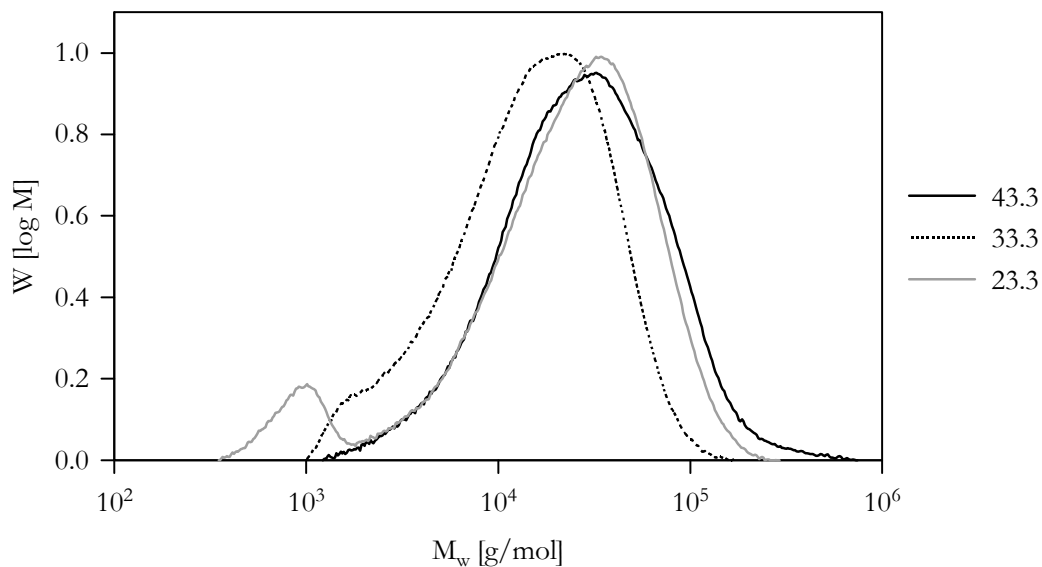
Abb. 4-3 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit mit unterschiedlichen Träger/Zirkonocen-Masseverhältnissen; System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0 \text{ min}$, Träger = Aerosil R812, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = \text{variiert}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, $V_s = 5.5 \text{ L/h}$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass ab einem Träger-Zirkonocen-Verhältnis von 43.3 g/g keine gravierende Änderung in der Aktivität der Katalysatoren mehr feststellbar war. Die Tatsache, dass der Katalysator mit einem Träger/Zirkonocen-Masseverhältnis von 23.3 g/g eine deutlich niedrigere Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als der Katalysator mit einem Träger/Zirkonocen-Masseverhältnis von 43.3 g/g aufweist, lässt durch das fehlende Porensystem des Trägers auf eine multimolekulare Schicht der aktiven Zentren auf der Trägeroberfläche schließen. Diese starten erst nach und nach die Polymerisation, wogegen bei dem Katalysator mit einer ausreichend hohen Verdünnung, d. h. einer monomolekularen Schicht der aktiven Spezies auf der Trägeroberfläche, alle polymerisationsaktiven Teilchen gleichzeitig die Polymerisation starten können. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass ab einem Verhältnis von ca. 40 g/g alle aktiven Spezies gleichmäßig auf der Trägeroberfläche verteilt und dem Monomer zugänglich sind.

In Tabelle 4-1 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch aufgelistet und in Abbildung 4-4 grafisch dargestellt.

Tab. 4-1 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-3.

$m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}}$ [g/g]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D
43.3	43600	17100	2.5
33.3	21200	9100	2.3
23.3	33700	7600	4.4

**Abb. 4-4** GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-3.

Auf die Darstellung des GPC-Spektrums mit dem Träger/Zirkonocen-Masseverhältnis von 53.3 wurde wegen der Übersichtlichkeit verzichtet, da dieses einen ähnlichen Verlauf wie 43.3 aufweist.

In den dargestellten GPC-Spektren lassen sich multimodale Verteilungen des Katalysators mit dem Verhältnis von 23.3 g/g, hervorgerufen durch unterschiedlich aktive Zentren, erkennen. Diese multimodale Verteilung wechselt mit zunehmender Verdünnung der aktiven Spezies auf der Katalysatoroberfläche zu einer monomodalen Verteilung, welches ein weiteres Indiz für den Übergang von einer multi- zur einer monomolekularen Schicht der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche ist.

Durch diese Erkenntnisse wurden alle folgenden Katalysatoren mit einem Träger/Zirkonocen-Masseverhältnis von 43.3 hergestellt.

4.1.2 Variation des Monomervolumenstromes

Zur Prüfung auf Stoffübergangslimitierung von der Gasphase zur Katalysatoroberfläche wurden Versuche bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten V_s durchgeführt.

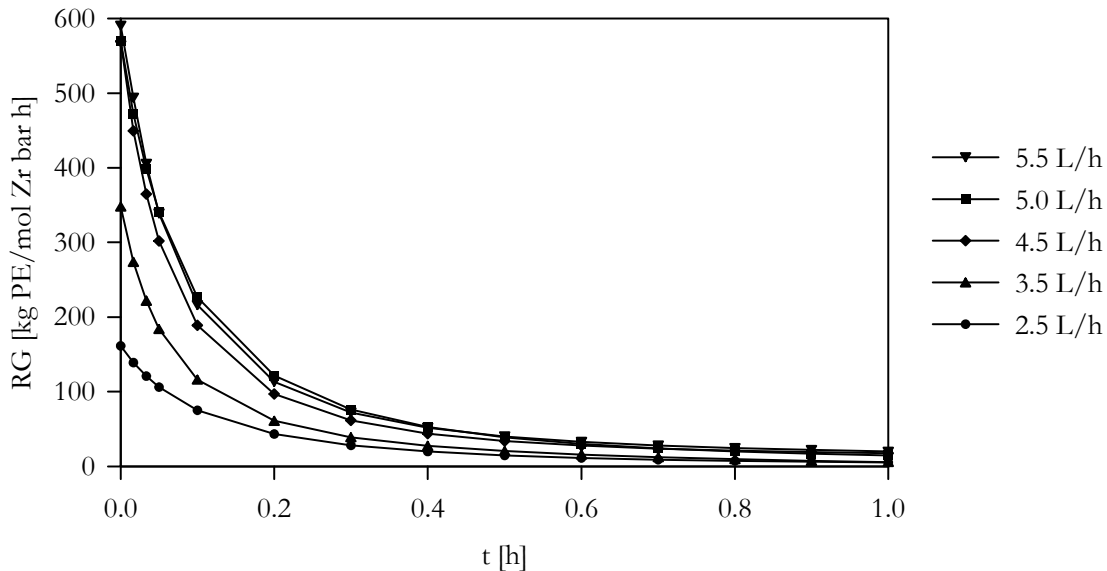


Abb. 4-5 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Volumenströmen; System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$ min, Träger = Aerosil R812, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3$ g/g, $p = 1$ atm, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 1$ h, $V_s =$ variiert.

Wie die Abbildung 4-5 erkennen lässt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des Monomeren zu und läuft gegen einen Grenzwert. Zur besseren Anschauung ist in Abbildung 4-6 die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (nach einer Minute) in Abhängigkeit vom Volumenstrom aufgetragen.

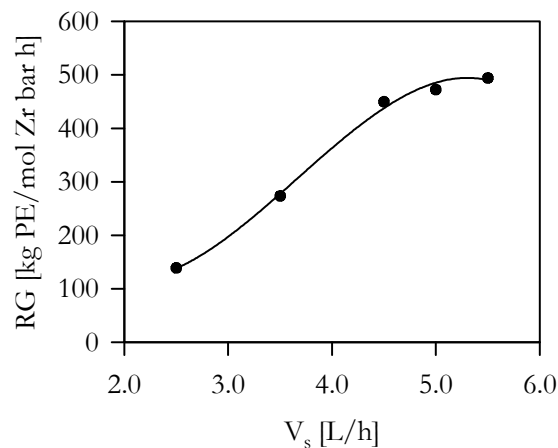


Abb. 4-6 Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von verschiedenen Volumenströmen der Polymerisationsversuche aus Abbildung 4-3.

Aus Abbildung 4-6 ist zu entnehmen, dass ab einem Volumenstrom von 5.0 L/h der äußere Stoffübergangswiderstand vernachlässigt werden kann, d. h. dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit wird. Um den äußeren Stoffübergangswiderstand absolut ausschließen zu können, wurden alle nachfolgenden Versuche bei einem Volumenstrom $V_s = 5.5$ L/h durchgeführt.

4.1.3 Variation der Vorreaktionszeit

Infolge der Desaktivierungsreaktionen von Zirkonocen mit MAO zu einer inaktiven Spezies (s. h. Kapitel 1), sollte die Kontaktzeit der beiden Komponenten während der Herstellung des Katalysators so kurz wie möglich sein. Aus diesem Grund wurde der Katalysator in zwei Schritten hergestellt (s. h. Kapitel 3). Zunächst wurde das MAO auf das Aerosil gebracht. Dieser vorbehandelte Träger wurde anschließend in einem Lösungsmittel aufgeschwemmt, in dem das MAO sehr schlecht und das Zirkonocen verhältnismäßig gut löslich ist. Hierzu eignete sich *n*-Pentan, welches sich schnell durch Kondensation entfernen ließ. Hauptziel dieser Überlegung war es, das Kation direkt an der Trägeroberfläche zu erzeugen und folglich die Desaktivierungsreaktion zu hemmen bzw. ganz zu unterbinden. Inwieweit diese noch Einfluss nimmt, sollte eine Versuchsreihe klären, in der die Vorreaktionszeit während der Katalysatorherstellung variiert wurde. Die Abbildung 4-7 stellt die Ergebnisse dar.

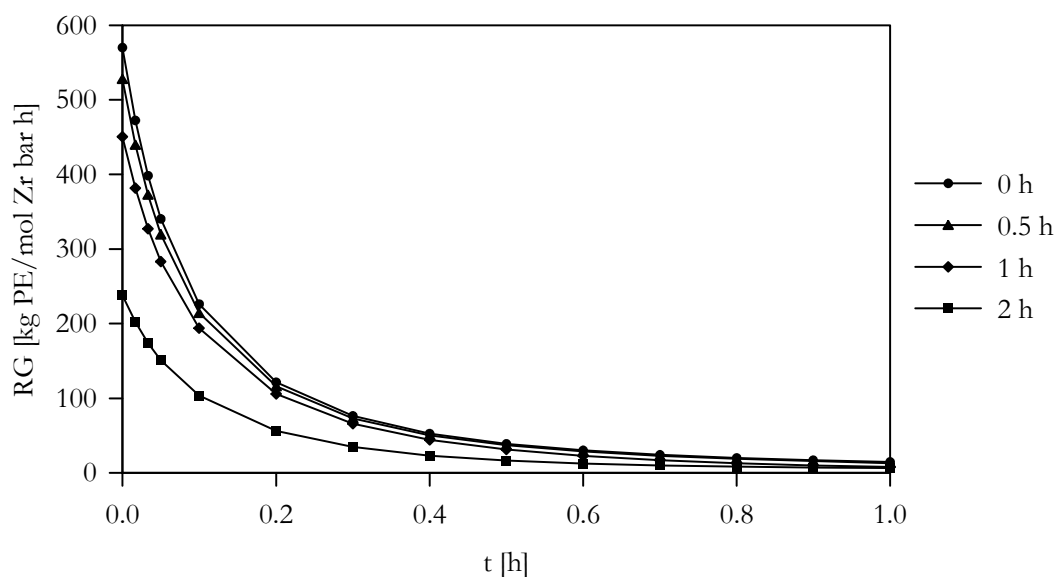


Abb. 4-7 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Vorreaktionszeiten; System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $t_{\text{Vorrkt.}}$ = variiert, Träger = Aerosil R812, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3$ g/g, $p = 1$ atm, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 1$ h, $V_s = 5.5$ L/h.

Um auch hier eine bessere Anschaulichkeit zu bekommen, wurde in der folgenden Abbildung 4-8 die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (nach einer Minute) in Abhängigkeit von der Vorreaktionszeit aufgetragen. Es wurde noch jeweils die Zeit addiert, welche zum Abkondensieren des *n*-Pentans benötigt wurde (15 Minuten, Experimentelles), da auch in dieser Zeit Desaktivierungsreaktionen stattfinden können.

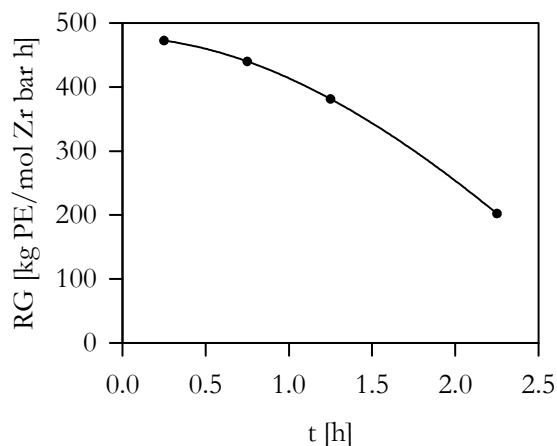


Abb. 4-8 Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von verschiedenen Vorreaktionszeiten der Polymerisationsversuche aus Abbildung 4-7.

Es wird erkennbar, dass die Desaktivierungsreaktion mit zunehmender Zeit an Bedeutung gewinnt. Aber erst nach 30 Minuten Vorreaktionszeit findet deutlich eine zunehmende Desaktivierung der aktiven Spezies statt. Da es sich bei der Reaktion von MAO mit dem Zirkonocen zum Zirkonocenkation um eine schnelle Reaktion handelt, sollten die 15 Minuten Abkondensationszeit ausreichen, um einerseits das Zirkonocen quantitativ in das Kation zu überführen und andererseits die Desaktivierung auf ein Minimum zu beschränken.

In Tabelle 4-2 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch aufgelistet und in Abbildung 4-9 grafisch dargestellt.

Tab. 4-2 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-7.

Vorreaktionszeit [h]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D
0.25	43600	17100	2.5
1.25	31100	14300	2.2
2.25	18300	9400	1.9

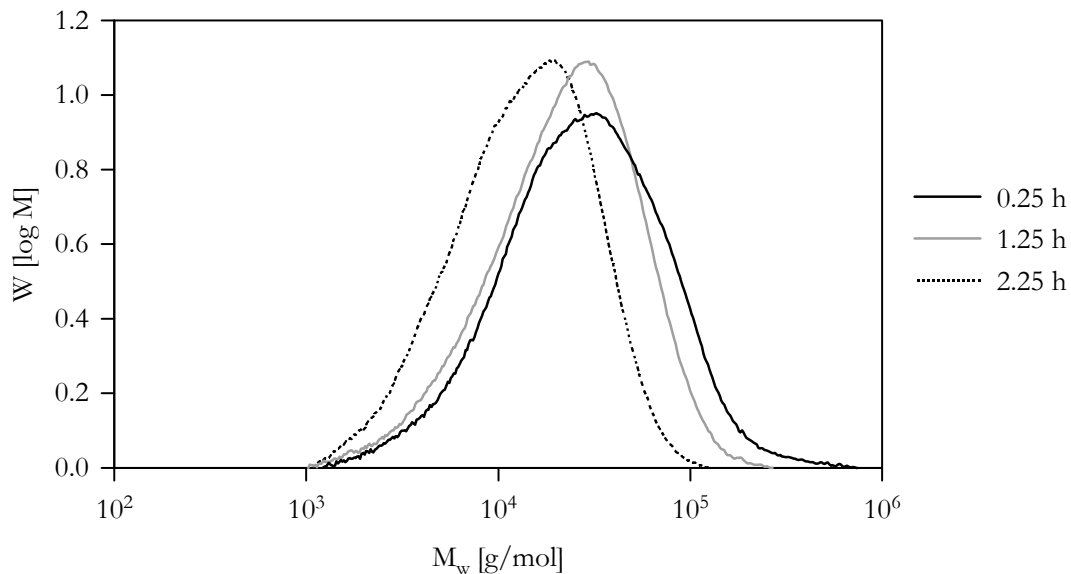


Abb. 4-9 GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-7.

Sowohl das Gewichtsmittel als auch das Zahlenmittel sind von der Vorreaktionszeit abhängig. So sinkt M_w von 43600 g/mol auf 18300 g/mol und M_n von 17100 g/mol auf 9400 g/mol, D fällt von 2.5 auf 1.9 ab.

Die GPC-Spektren weisen alle einen monomodalen Kurvenverlauf auf, was auf nur eine aktive Spezies hindeutet. Das lässt darauf schließen, dass während der Vorreaktionszeit, aufgrund der Des- und möglichen Reaktivierungsreaktionen, keine neuen, andersartig aktiven Spezies entstehen, sondern die vorhandenen aktiven Spezies lediglich desaktivieren und entweder zu einer identischen aktiven Spezies reaktiviert werden oder im inaktiven Zustand verbleiben. Inwieweit welche Reaktion stattfindet wurde nicht weiter untersucht.

Auffällig ist der deutliche Aktivitätsverlust des Katalysators mit 2 Stunden Vorreaktionszeit auf ca. 50 % im Vergleich zum Katalysator mit keiner Vorreaktionszeit. Aufschluss hierüber gibt ein Vergleich mit einer ähnlichen Versuchsreihe aus der Dissertation von M. Eggert "Polymerisation von Ethylen mit Metallocen-Katalysatoren in der Gasphase"^[44]. Dort wurde das Reaktionssystem $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ mit einem Al/Zr-Verhältnis von 100 bei verschiedenen Vorreaktionszeiten untersucht. Allerdings unterschied sich die Synthese der Katalysatoren insoweit, dass dort das Zirkonocen mit MAO in Toluol vorreagierte und erst dann der Träger, SiO_2 von der Firma Acros mit einer Teilchengrößenverteilung von 125 - 200 μm , hinzugegeben wurde. Der Katalysator wurde durch Abdampfung des Toluols und anschließende Trocknung erhalten.

In dieser Versuchsreihe war erst nach 25 Stunden Vorreaktionszeit die Katalysatoraktivität auf ca. 50% gesunken. Ein Grund hierfür könnte folgender sein: Da bei M. Eggert die Bildungsreaktion der aktiven Spezies in einer homogener Lösung erfolgte, können die einmal desaktivierten Spezies leichter durch das sich ebenfalls in der Lösung befindliche und freibewegliche MAO reaktiviert werden. Dagegen ist bei der getrennten Auftragung der aktiven Komponenten unter Verwendung von *n*-Pentan als Lösungsmittel im zweiten Schritt der Katalysatorsynthese diese Desaktivierungsreaktion, aufgrund der geringen Löslichkeit von MAO in *n*-Pentan, gehemmt. Die minimale MAO-Konzentration in *n*-Pentan reicht wahrscheinlich nur aus, um die aktiven Spezies zu desaktivieren, nicht aber um sie wieder zu reaktivieren. Dies würde den deutlichen Aktivitätsverlust nach 2 Stunden Vorreaktionszeit erklären, welcher, wie zuvor schon erwähnt, nicht linear von der Vorreaktionszeit abhängig ist. Unterstützt wird diese These durch den Vergleich mit einer weiteren Versuchsreihe von M. Eggert, in der sie Katalysatoren mit einem Al/Zr-Verhältnis von 20 bei verschiedenen Vorreaktionszeiten eingesetzt hatte. Dort war nach 2.5 Stunden die Katalysatoraktivität auf ca. 50 % gesunken. Auch hier reicht die relativ geringe Menge an MAO nicht aus, um desaktivierte Teilchen zu reaktivieren.

Als Fazit kann aus dieser Versuchsreihe geschlossen werden, dass die Vorreaktionszeit möglichst kurz gehalten werden sollte. Die Art der Katalysatorsynthese erwies sich hinsichtlich der Vermeidung von Desaktivierungsreaktionen der aktiven Spezies als geeignet. Sie ist in den ersten 30 Minuten deutlich gehemmt, nimmt aber dann stetig zu. Grund hierfür könnte die aufgrund niedriger MAO-Konzentrationen in *n*-Pentan minimale bzw. fehlende Reaktivierung der desaktivierten Spezies sein. So reichen die zur Abkondensation des *n*-Pentans benötigten 15 Minuten vollkommen aus, um einen sehr guten Kompromiss zwischen Aktivierung des Zirkonocens und Desaktivierung der aktiven Spezies zu erreichen.

4.1.4 Variation der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Molmasse des Polymers zu untersuchen, wurden verschiedene Polymerisationsversuche bei 60 °C, 40 °C und 25 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-10 zu sehen.

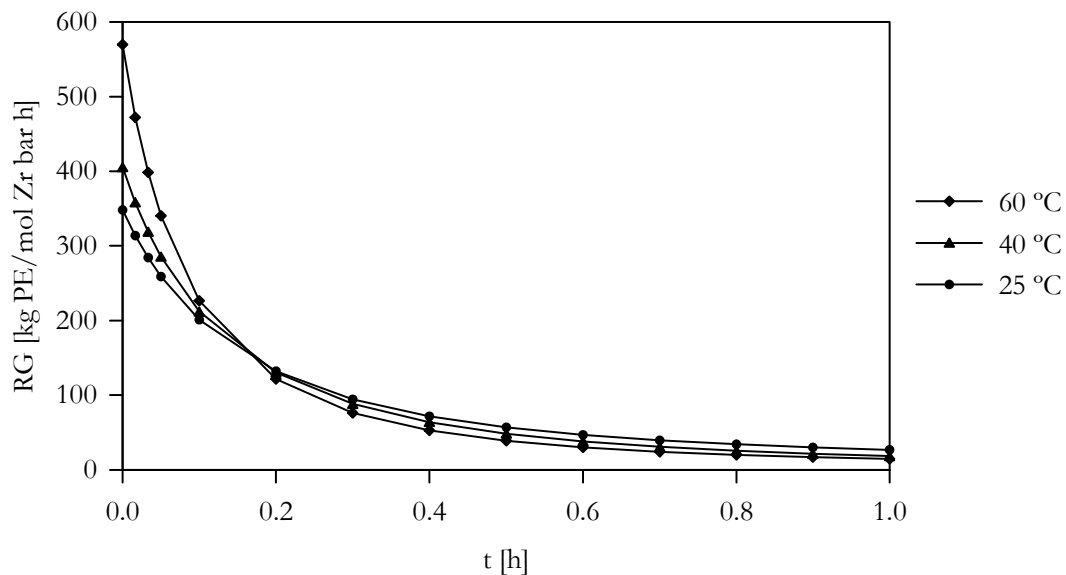


Abb. 4-10 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen; System: Cp_2ZrMe_2/MAO , $Al/Zr = 50$, $t_{Vorrkt.} = 0$ min, Träger = Aerosil R812, $m_{Träger}/m_{Zirkonocen} = 43.3$ g/g, $p = 1$ atm, $T =$ variiert, $t = 1$ h, $V_s = 5.5$ L/h.

Wie erwartet, nimmt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur zu. Auffällig ist, dass schon nach 0.2 Stunden der Katalysator bei 25 °C scheinbar aktiver ist als der 60 °C. Es können zwei Gründe diskutiert werden: Zum einen entstand durch die hohe Anfangsreaktionsgeschwindigkeit des Katalysators bei 60 °C mehr Polymer in kürzerer Zeit als bei 25 °C, was dazu führte, dass relativ früh der Zugang von weiterem Monomer zu dem aktiven Zentrum erschwert wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde so bei höherer Reaktionstemperatur früher diffusionskontrolliert als bei kleinerer. Zum anderen besitzt die Reaktion für den Kettenabbruch eine höhere Aktivierungsenergie als die der Insertion und nimmt so bei höherer Temperatur zunehmend Einfluss auf die Gesamtkinetik. Dies müsste sich in kürzeren Polymerketten bei höherer Reaktionstemperatur bemerkbar machen.

In Tabelle 4-3 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch aufgelistet und in Abbildung 4-11 grafisch dargestellt.

Tab. 4-3 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-10.

Temperatur [°C]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D
60	43600	17100	2.5
40	88200	31100	2.8
25	138000	44300	3.1

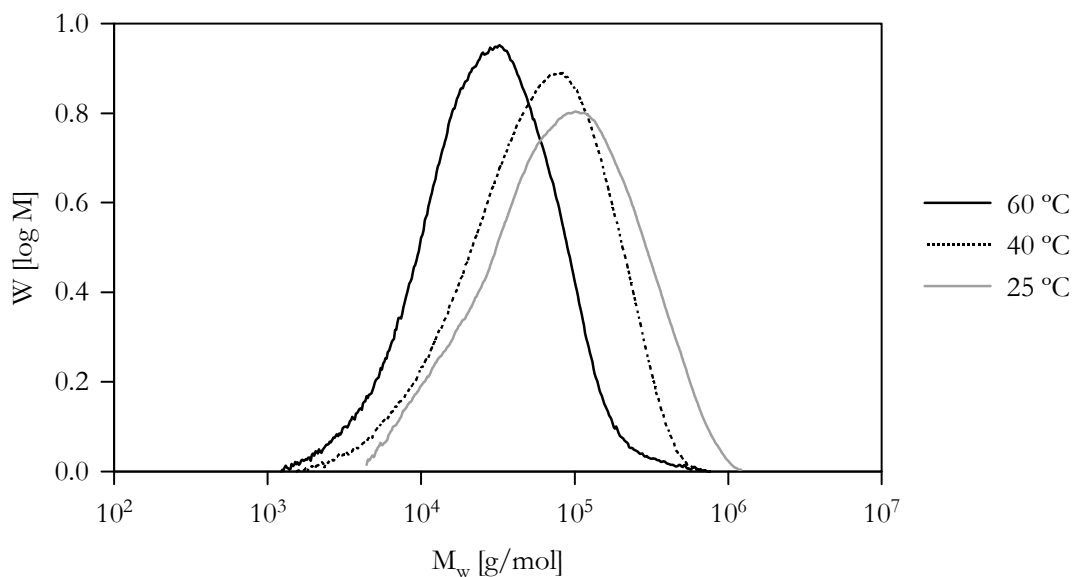


Abb. 4-11 GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-10.

Auch hier finden sich monomodale Verteilungen, was auf ein und dieselbe aktive Spezies bei verschiedenen Reaktionstemperaturen hinweist. So nimmt M_w mit steigender Reaktionstemperatur von 138000 g/mol nach 43600 g/mol, M_n von 44300 g/mol nach 17100 g/mol und D von 3.1 nach 2.5 hin ab. Die kürzeren Polymerketten bei höherer Reaktionstemperatur unterstützen den zuvor diskutierten zweiten Grund und deuten auf einen zunehmenden Einfluss der Abbruchs bzw. Übertragungsreaktionen mit steigender Reaktionstemperatur hin. Ob und inwiefern hier Diffusion eine Rolle spielt, ist an dieser Stelle schwer festzustellen und könnte durch morphologische Untersuchungen, welche in einem späteren Kapitel diskutiert werden, Klarheit bringen.

Die Berechnung der Anzahl der polymerisationsaktiven Spezies auf der Trägeroberfläche nach der Formel

$$A = \frac{m_{\text{Polymer}}}{Mn_{\text{Polymer}} \cdot n(\text{Zr})_{\text{eingewogen}}} \cdot 100$$

ergab, dass 522 % bei 60 °C, 283 % bei 40 °C und 204 % bei 25 °C der gebildeten Spezies aktiv waren. Diese Werte deuten auf die Anwesenheit von Reaktivierungs- und Übertragungsreaktionen während der Polymerisation hin.

4.2 Polymerisationen mit Siliziumdioxid als Träger

Um einen direkten Vergleich der untersuchten Aerosil-Katalysatoren mit Katalysatoren geträgert auf herkömmlichen Trägern zu bekommen, wurden Versuche mit identischer Variation der Versuchsparameter durchgeführt. Als Träger wurde SiO_2 von der Firma Acros mit einer Teilchendurchmesserverteilung von 90 - 125 μm gewählt. Zur Hydrophobierung der Oberfläche, d. h. zur Entfernung der Silanol-Gruppen, wurde der Träger mit Et_3Al vorbehandelt (Kapitel 3). Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt.

4.2.1 Variation des Träger/Zirkonocen-Masseverhältnisses

Analog der Versuchsreihe mit den Aerosil-Katalysatoren (Kapitel 4.1.1), wurde das Al/Zr-Molverhältnis auf 50 eingestellt und für die weiteren Versuche konstant gehalten. Der Inertgas- und Monomervolumenstrom bei den Polymerisationsversuchen wurde ebenfalls zunächst auf 5.5 L/h eingestellt und erwies sich ebenso als ausreichend hinsichtlich der Stoffübergangslimitierung (Kapitel 4.2.2). Die Abbildung 4-12 gibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Träger-/Zirkonocen-Masseverhältnissen wieder.

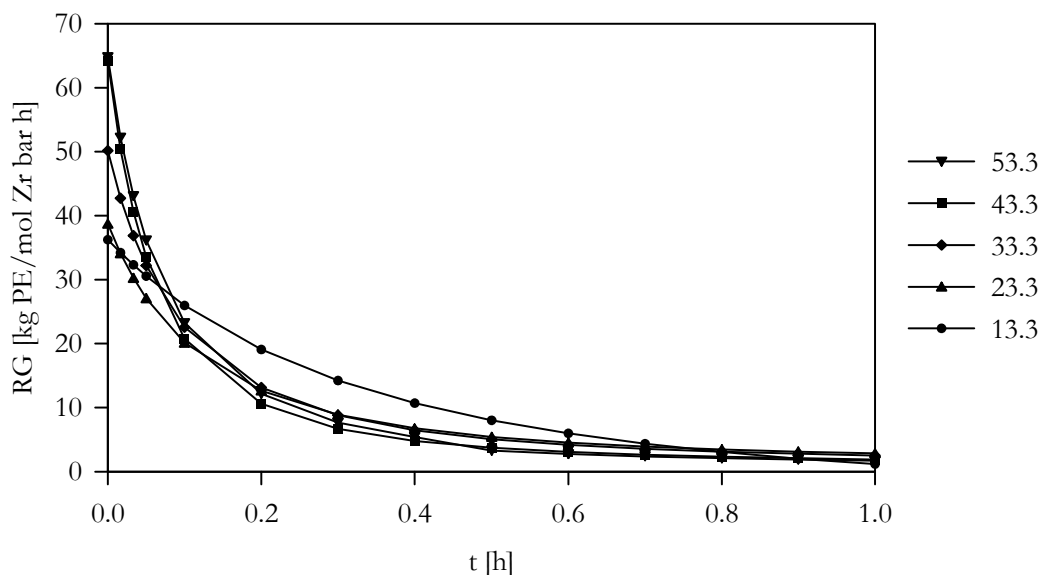


Abb. 4-12 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Träger/Zirkonocen-Masseverhältnissen; System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$ min, Träger = SiO_2 , $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} =$ variiert, $p = 1$ atm, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 1$ h, $V_s = 5.5$ L/h.

Wie zu erkennen, beschreibt der Graph der Funktion einen analogen Verlauf wie bei den Aerosil-Katalysatoren. Auch findet hier eine Angleichung der Funktion des Reaktionsgeschwindigkeitsverlaufes in Abhängigkeit des Träger/Zirkonocen-Masseverhältnisses statt.

Außerdem fällt auf, dass die Siliziumdioxid-Katalysatoren um den Faktor 10 weniger aktiv als die Aerosil-Katalysatoren sind. Dafür können zwei Gründe diskutiert werden. Zum einen könnten, trotz der Vorbehandlung mit Et_3Al , sich noch Silanol-Gruppen auf der Oberfläche bzw. in dem Porensystem befunden haben, die auf der einen Seite MAO verbraucht und auf der anderen Seite aktive Spezies desaktiviert haben. Zum anderen besitzt das Siliziumdioxid ein ausgeprägtes Porensystem, in dem sich aktive Spezies befinden können. Da die Polymerisation zuerst an der Oberfläche des Trägers stattfindet, können wachsende Polymere Poren "verstopfen" und den Zugang von Monomer bzw. weiterem Monomer zu den sich in den Poren befindenden aktiven Spezies verhindern. Zwar kann hier eine mögliche Fragmentierung des Trägers und ein Freilegen weiterer durch wachsende Polymerketten zuvor blockierter aktiver Spezies in den Poren diskutiert werden, allerdings scheint dieser Effekt nicht auszureichen, um die Aktivität, wie es bei den Aerosil-Katalysatoren der Fall ist, zu erreichen.

In Tabelle 4-4 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch aufgelistet und in Abbildung 4-13 grafisch dargestellt.

Tab. 4-4 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-12.

$m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}}$ [g/g]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D
53.3	126500	45900	2.8
43.3	152100	45600	3.3
33.3	85700	30900	2.7
23.3	26400	11000	2.4
13.3	15900	7600	2.1

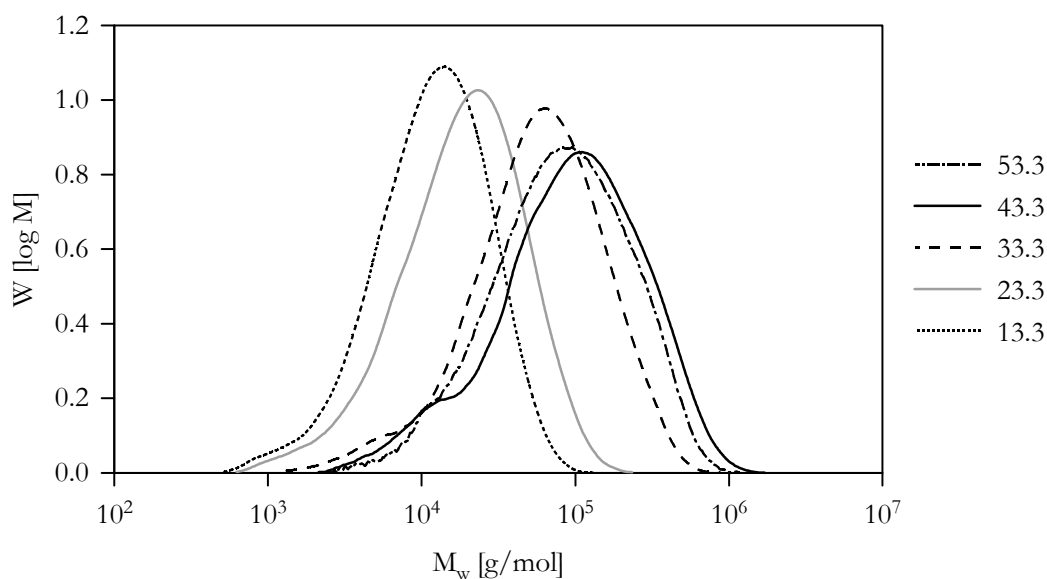


Abb. 4-13 GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-12.

Analogien zu den Aerosil-Katalysatoren lassen sich auch aus dem GPC-Spektrum der Abbildung 4-13 und den Werten der Tabelle 4-4 feststellen. Auch hier zeigt sich, dass mit abnehmendem Träger/Zirkonocen-Masseverhältnis kürzere Polymerketten gebildet worden sind. Dieser Trend ist hier allerdings ausgeprägter. Der Wechsel von einer monomodalen zu multimodalen Verteilung ab einem Verhältnis von 33.3 g/g ist auffällig. Das Porensystem könnte, infolge der zweistufigen Katalysatorsynthese, bei einem sehr niedrigen Massen-Verhältnis von MAO "verstopft" sein. Die aktiven Spezies würden sich überwiegend auf der Katalysatoroberfläche bilden und es läge so ein pseudo-Aerosil-System, d. h. ein System ohne Porensystem vor, welches nicht annähernd die Aktivität der Aerosil-Katalysatoren erreicht. Die aktiven Spezies polymerisieren einheitlich und ergeben somit eine monomodale Verteilung. Wegen der erhöhten Konzentrationen an MAO und Zirkonocen auf der Oberfläche, steigen die Wahrscheinlichkeiten von Abbruchsreaktionen, die sich in kürzeren Polymerketten bemerkbar machen. Mit zunehmender Verdünnung jedoch gelangen immer mehr aktive Spezies in das Porensystem, die sich anscheinend von den aktiven Spezies an der Oberfläche bezüglich der Art des aktiven Zentrums unterscheiden und so Polymere mit einer multimodalen Verteilung ergeben. Gleichzeitig sinkt aufgrund der zunehmenden Verdünnung die Wahrscheinlichkeit für Abbruchsreaktionen, welche sich in längeren Polymerketten bemerkbar machen. Um einen direkten Aerosil/SiO₂-Vergleich zu erhalten, wurden alle nachfolgenden Katalysatoren mit einem Verhältnis von 43.3 g/g hergestellt.

4.2.2 Variation des Monomervolumenstromes

Analog der Versuchsreihe in Kapitel 4.1.2 wurden mit den SiO₂-Katalysatoren Versuche zur Prüfung der Stoffübergangslimitierung durchgeführt.

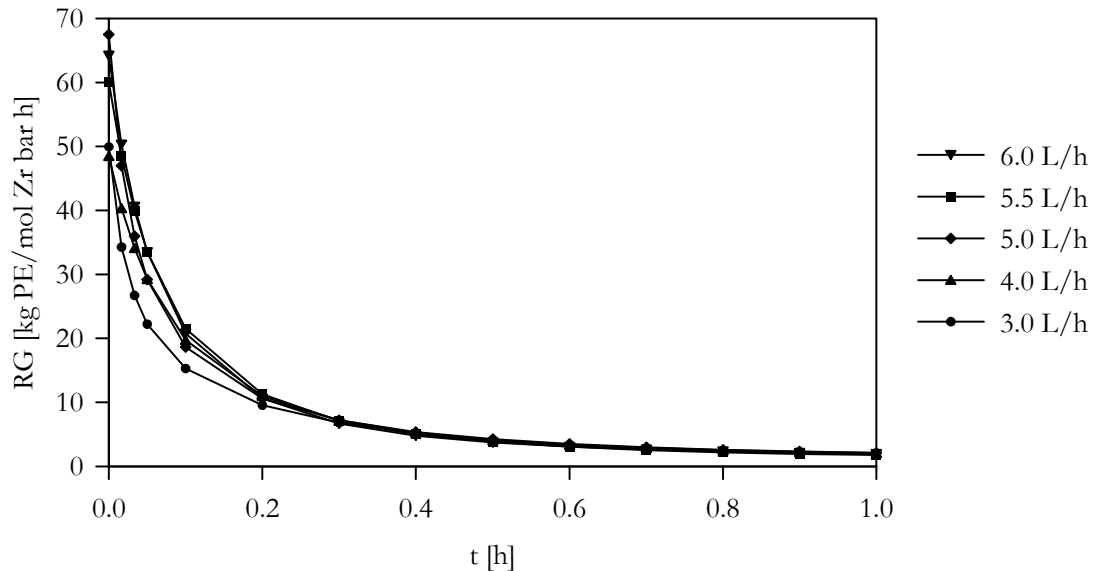


Abb. 4-14 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Volumenströmen; System: Cp₂ZrMe₂/MAO, Al/Zr = 50, t_{Vorrkt.} = 0 min, Träger = SiO₂, m_{Träger}/m_{Zirkonocen} = 43.3 g/g, p = 1 atm, T = 60°C, t = 1 h, V_s = variiert.

Wie in Abbildung 4-14 zu erkennen ist, läuft die Aktivität der Katalysatoren mit steigender Strömungsgeschwindigkeit einem Grenzwert zu. In Abbildung 4-15 ist zur besseren Anschauung die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (nach einer Minute) in Abhängigkeit vom Volumenstrom aufgetragen.

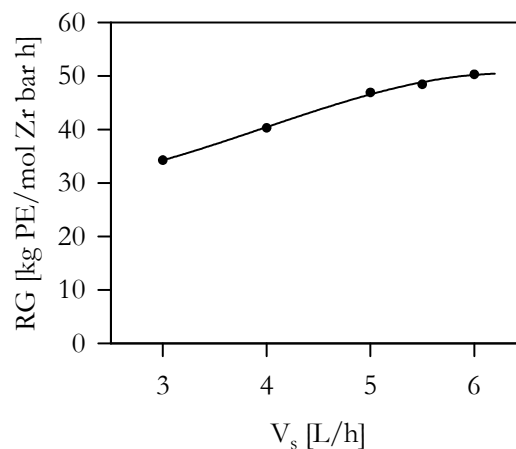


Abb. 4-15 Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von verschiedenen Volumenströmen der Polymerisationsversuche aus Abbildung 4-14.

In Abbildung 4-15 wird deutlich, dass ab einem Volumenstrom von 5.5 L/h der äußere Stoffübergangswiderstand vernachlässigt werden kann. Allerdings ist dieser Verlauf nicht so klar ausgeprägt wie bei den Aerosil-Versuchen in Abbildung 4-6. So lässt sich in der Abbildung ein leichter Anstieg der Aktivität ersehen. Alle weiteren Versuche wurden bei einem Volumenstrom von $V_s = 5.5$ L/h durchgeführt.

4.2.3 Variation der Vorreaktionszeit

Als nächste Versuchsreihe wurde die Vorreaktionszeit variiert, um den Einfluss der Desaktivierungsreaktionen während der Katalysatorherstellung analog zum Kap. 4.1.3 zu untersuchen. Die Abbildung 4-16 stellt die Ergebnisse dar.

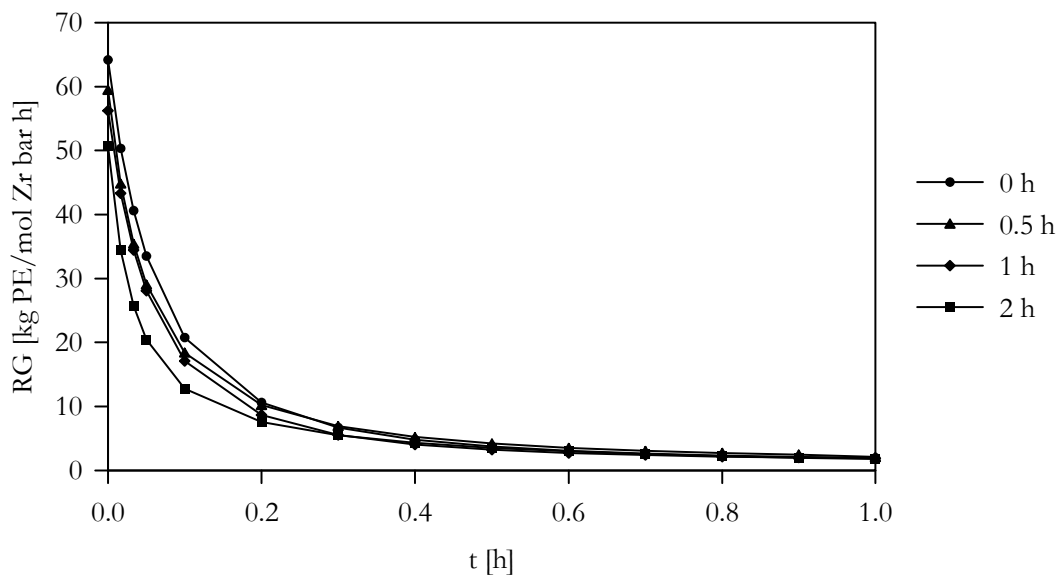


Abb. 4-16 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Vorreaktionszeiten; System: Cp_2ZrMe_2/MAO , $Al/Zr = 50$, $t_{Vorrkt.} =$ variiert, Träger = SiO_2 , $m_{Träger}/m_{Zirkonocen} = 43.3$ g/g, $p = 1$ atm, $T = 60^\circ C$, $t = 1$ h, $V_s = 5.5$ L/h.

In Abbildung 4-17 ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (nach einer Minute) in Abhängigkeit von der Vorreaktionszeit aufgetragen. Da auch hier die Zeit zum Abkondensieren des *n*-Pentans 15 Minuten betrug, ist diese jeweils zu der Vorreaktionszeit addiert worden.

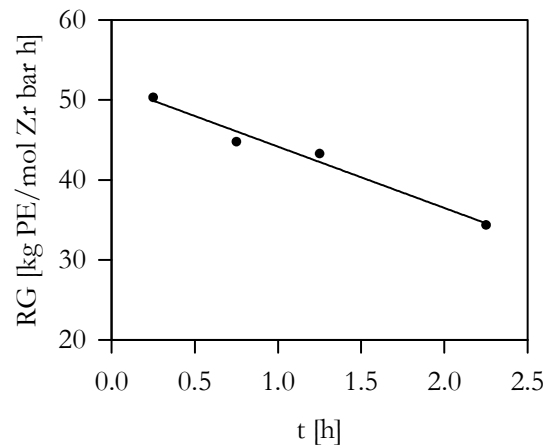


Abb. 4-17 Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von verschiedenen Vorreaktionszeiten der Polymerisationsversuche aus Abbildung 4-16.

Im Gegensatz zum Kurvenverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Vorreaktion bei den Aerosil-Katalysatoren findet hier ein linearer Abfall statt. Das Vorhandensein eines Porensystems beim SiO₂ könnte hier als ein möglicher Grund genannt werden. Diesem Phänomen wurde in dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen.

In Tabelle 4-5 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch aufgelistet und in Abbildung 4-18 grafisch dargestellt.

Tab. 4-5 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-17.

Vorreaktionszeit [h]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	D
0.25	152100	45600	3.3
0.75	141200	39000	3.6
1.25	116400	28700	4.1
2.25	64700	17700	3.7

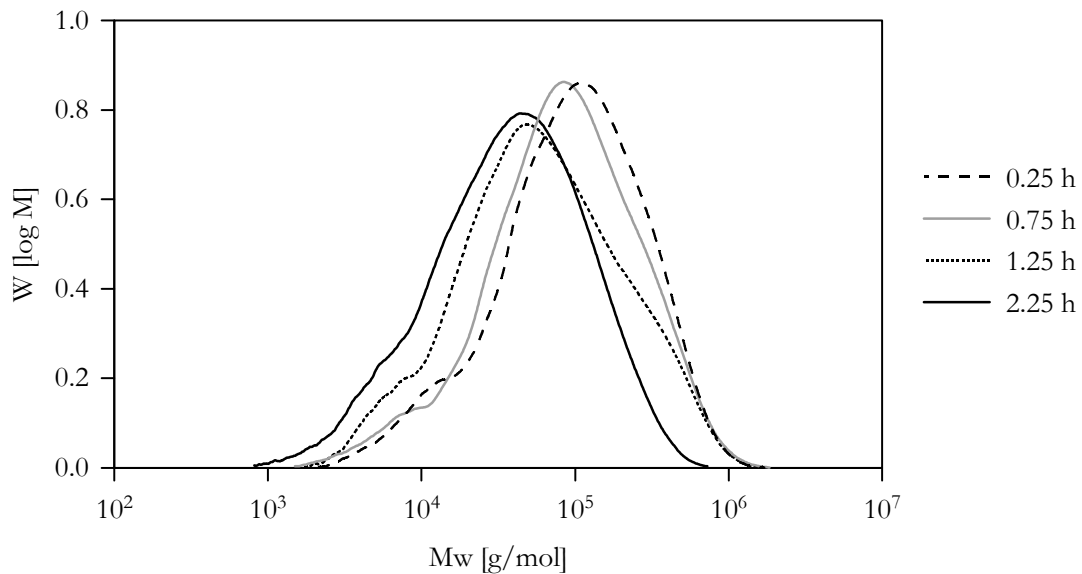


Abb. 4-18 GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche aus Abbildung 4-17.

Die GPC-Spektren besitzen alle einen multimodalen Verlauf, was auf Polymerisation in den Poren hindeutet. Die Polymerketten werden mit zunehmender Vorreaktionszeit kürzer. So nimmt M_w von 152100 g/mol zu 64700 g/mol und M_n von 45600 g/mol zu 17700 g/mol hin ab. Der Dispersionsindex der Polymere nimmt von 3.3 nach 3.7 hin zu. Fazit dieser Versuchsreihe ist, je kürzer die Vorreaktionszeit desto geringer die Desaktivierung aktiver Spezies. Dem System muss jedoch genügend Zeit gegeben werden, um quantitativ das Zirkonocen in die aktive Spezies zu überführen. So muss ein Optimum zwischen Aktivierung und Desaktivierung gefunden werden. Dieses Optimum zwischen diesen beiden gegenläufigen Zusammenhängen scheint bei dieser Art der Katalysatorsynthese mit den Aerosil-Katalysatoren besser zu funktionieren als mit den SiO_2 -Katalysatoren.

4.2.4 Variation der Reaktionstemperatur

Entsprechend der Versuchsreihe mit Aerosil-Katalysatoren in Kapitel 4.1.4 wurde der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Molmasse des Polymers untersucht. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche bei 60 °C, 40 °C und 25 °C sind in Abbildung 4-19 dargestellt.

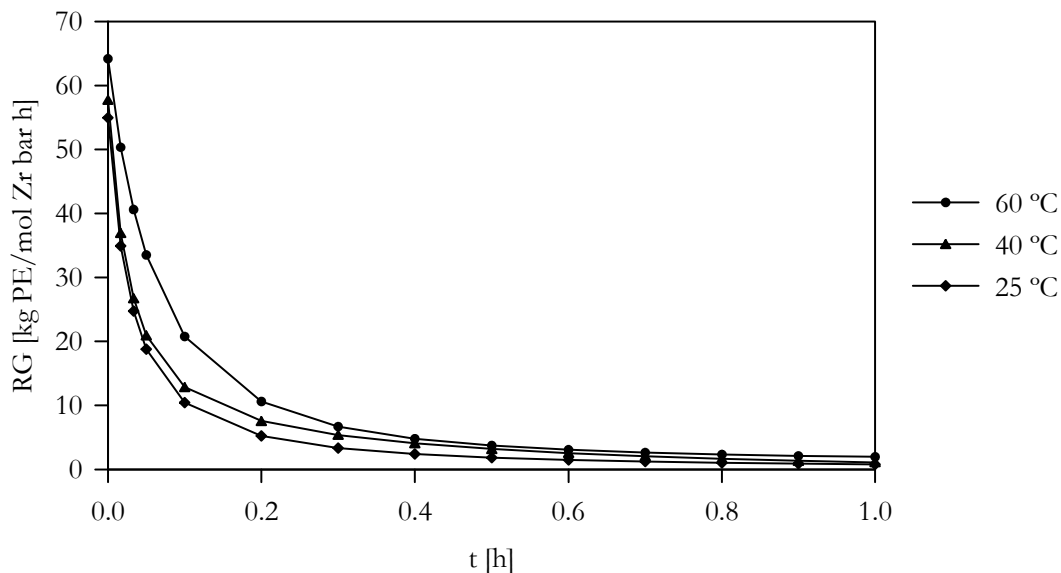


Abb. 4-19 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen; System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $t_{\text{Vorrt.}} = 0$ min, Träger = SiO_2 , $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3$ g/g, $p = 1$ atm, $T =$ variiert, $t = 1$ h, $V_s = 5.5$ L/h.

Auch hier nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Polymerisation mit zunehmender Temperatur zu. Im Gegensatz zu den Versuchen mit den Aerosil-Katalysatoren findet hier keine “Umkehr der Aktivität“ nach 0.2 Stunden statt. Da es sich in beiden Fällen um dieselben aktiven Komponenten und Synthesart handelt, kann dieser Effekt nur durch unterschiedliche Träger zustände kommen. Die unterschiedlich aktiven Zentren, hervorgerufen durch das Porensystem bei den SiO_2 -Katalysatoren, liefern eine andere Kinetik als die einheitlich gebildeten aktiven Spezies bei den Aerosil-Katalysatoren, da bei SiO_2 als Träger sicherlich von Beginn an mit Diffusion und Hungerbereichen in den Poren und mit eventuellem Fragmentieren des Trägers zu rechnen ist.

In Tabelle 4-6 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch angeordnet und in Abbildung 4-20 grafisch dargestellt.

Tab. 4-6 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-19.

Temperatur [°C]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D
60	152100	45600	3.3
40	142700	37800	3.8
25	173000	36100	4.8

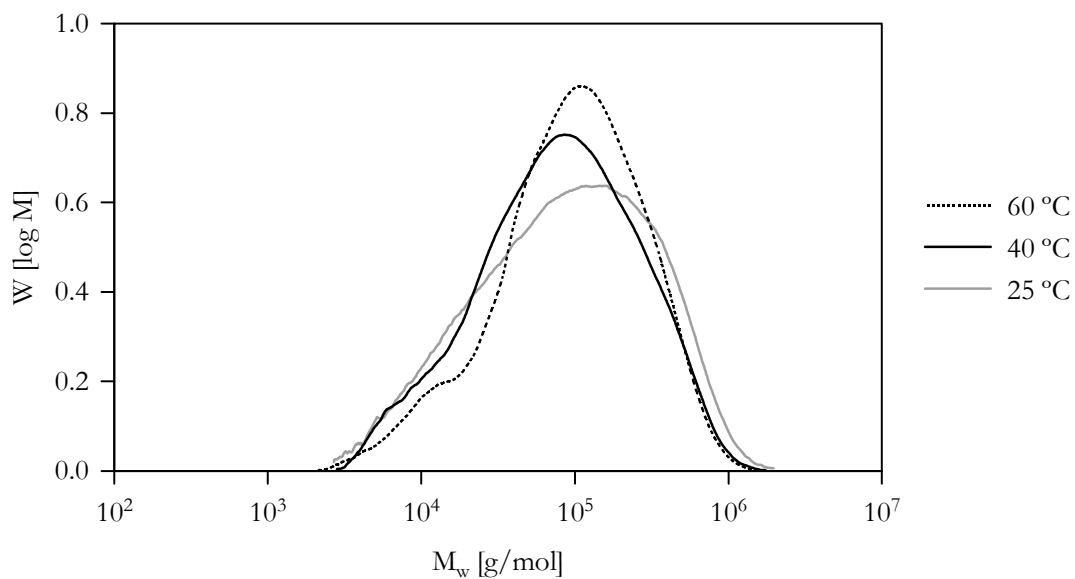


Abb. 4-20 GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-19.

Erkennbar ist, dass im Gegensatz zu den Versuchen mit den Aerosil-Katalysatoren hier die Polymerketten insgesamt länger sind und kein einheitlicher Trend in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen ist. Lediglich der Dispersionsindex ist bei 25 °C mit 4.8 deutlich höher als bei 40 °C mit 3.8 und 60 °C mit 3.3. Ebenfalls ist im Gegensatz zu 60 °C und 40 °C bei 25 °C keine deutliche Schulter im Kurvenverlauf mehr zu erkennen. Dies ist eventuell ein Hinweis auf eine mögliche Fragmentierung des Trägers bei höheren Temperaturen. Scheinbar reicht die Energie bei 25 °C nicht aus, um genügend Polymer in den Poren zu erzeugen, Teile vom SiO₂-Gitter abzusprengen und so weitere aktive Spezies freizulegen.

Die Berechnung der Anzahl der aktiven Spezies ergab, dass 19 % bei 60 °C, 17 % bei 40 °C und 14 % bei 25 °C aktiv waren. Da es sich hier um das gleiche Reaktionssystem wie in Kapitel 4.1.4 handelt, finden Reaktivierungs- und Übertragungsreaktionen statt.

Die Anzahl der aktiven Spezies ist allerdings deutlich niedriger als in dem Vergleichssystem. Das kann nur bedeuten, in dem Porensystem befindet sich eine nicht unerhebliche Menge an aktivem Material, welches nicht an der Polymerisation teilnimmt. Der Grad der Fragmentierung des Trägers reicht vermutlich nicht aus, um dieses Material freizulegen. Die geringe Aktivität der SiO_2 - im Vergleich mit den Aerosil-Katalysatoren liegt in dieser Tatsache begründet.

4.3 Morphologieuntersuchungen

Es hat sich heraus gestellt, dass die Verwendung von Aerosilen als Träger Vorteile gegenüber SiO_2 als Träger genießt. In diesem Kapitel werden nun die Aerosil-Katalysatoren auf ihr morphologisches Verhalten hin während der Polymerisation untersucht um zunächst herauszufinden, wie die einzelnen Primärteilchen vor und nach der Polymerisation vorliegen. Die Aufklärung des Trägerverhaltens während der Polymerisation ist für die Modellierung des Katalysatorsystems sehr wichtig. So konnte die Frage nach einer möglichen Fragmentierung der Aerosile, bzw. der Primärteilchen oder des Agglomerats, aus den bisherigen Versuchen nicht eindeutig geklärt werden. Fest steht zu diesem Zeitpunkt, dass Aerosile so gut wie über kein Porensystem verfügen, einheitlich aktive Zentren bilden und ein deutlich anderes Polymerisationsverhalten zu erkennen geben als die SiO_2 -Katalysatoren.

4.3.1 Untersuchungen des Aerosils und des Aerosil-Katalysators

Anfänglich wurde untersucht, inwieweit sich die Primärteilchengröße des Aerosils durch die Trägerung der Komponenten ändert. Dazu wurden zum einen TEM-Aufnahmen vom reinen Aerosil R812 und zum anderen vom Aerosil-Katalysator (System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43,3$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$) angefertigt. Die Abbildungen 4-21 und 4-22 zeigen zunächst die TEM-Aufnahmen des reinen Aerosils in 100000-facher und 500000-facher Vergrößerung.

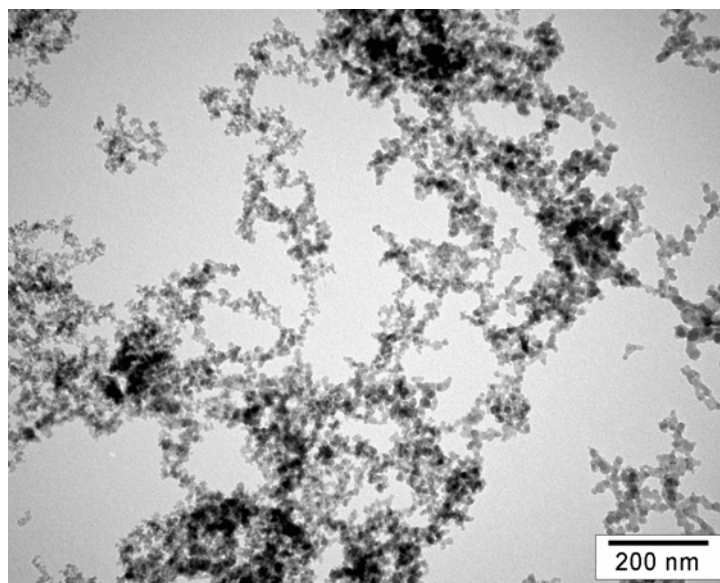


Abb. 4-21 TEM-Aufnahme, Aerosil R812 in 100000-facher Vergrößerung.

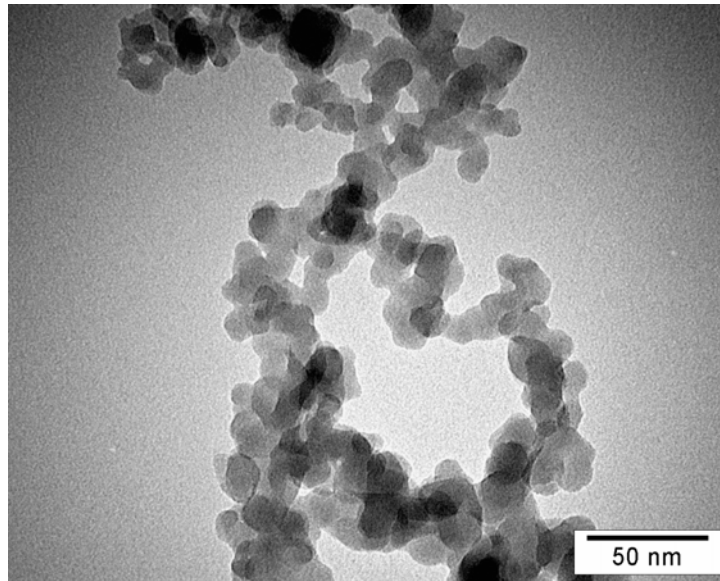


Abb. 4-22 TEM-Aufnahme, Aerosil R812 in 500000-facher Vergrößerung.

Es zeigt sich, dass Aerosil aus zahlreichen annähernd kugelförmigen Primärteilchen aufgebaut ist, welche zu größeren Gebilden agglomerieren und so ein lockeres Netzwerk mit zum Teil kettenförmiger Struktur ausbilden. Es finden sich überwiegend Primärteilchengrößen zwischen 10 - 20 nm, die folglich von der mittleren Teilchengröße 7 nm, wie von der Degussa angegeben, abweichen.

In den Abbildungen 4-23 und 4-24 sind zum Vergleich die TEM-Aufnahmen des Aerosil-Katalysators in 200000-facher und 500000-facher Vergrößerung abgebildet.

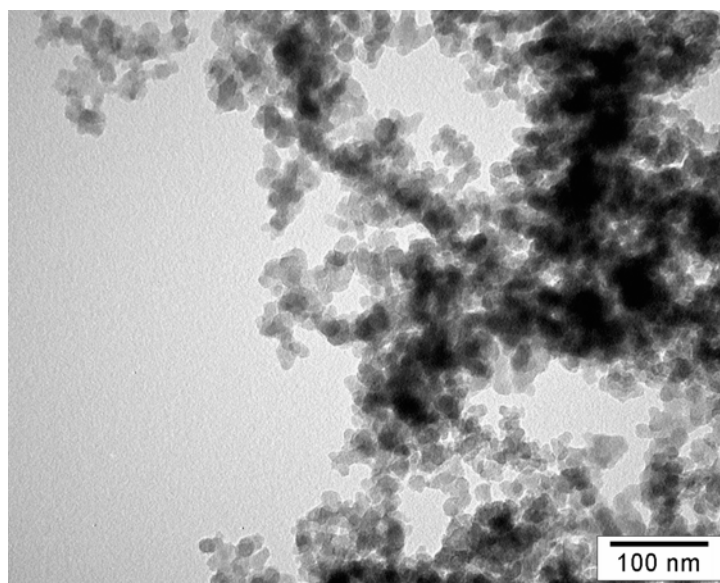


Abb. 4-23 TEM-Aufnahme, Aerosil-Katalysator in 200000-facher Vergrößerung,

System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3 \text{ g/g}$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$.

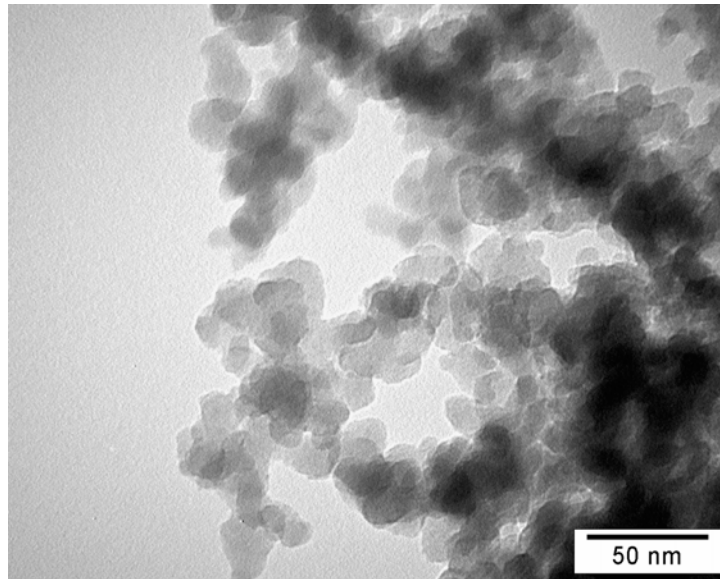


Abb. 4-24 TEM-Aufnahme, Aerosil-Katalysator in 500000-facher Vergrößerung,
System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3 \text{ g/g}$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$.

Es ist eine zunehmende Agglomeration im Vergleich zum reinen Aerosil erkennbar. Das lockere Netzwerk des Aerosils erscheint durch die Trägerung zu einem deutlich verklebten Gebilde gewachsen zu sein. Die Primärteilchen zeigen weiterhin Teilchengrößen zwischen 10 - 20 nm bei einer nicht mehr allzu ausgeprägten kugelförmigen Struktur.

4.3.2 Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens

Um zu ermitteln, wie sich der Aerosil-Katalysator während der Polymerisation verhält, wurden verschiedene Versuche bei verschiedenen Polymerisationszeiten (1, 10, 30 min) durchgeführt. Von diesen Proben wurden REM- gekoppelt mit EDX-Aufnahmen angefertigt. TEM-Aufnahmen konnten nicht hergestellt werden, da sich aus diesem Material keine Schnitte fertigen ließen.

Die Abbildung 4-25 zeigt die REM-Aufnahme einer Probe nach 1 Minute Polymerisationszeit in 100-facher Vergrößerung vermessen im Back-Scattered-Electron-Mode (BSE).

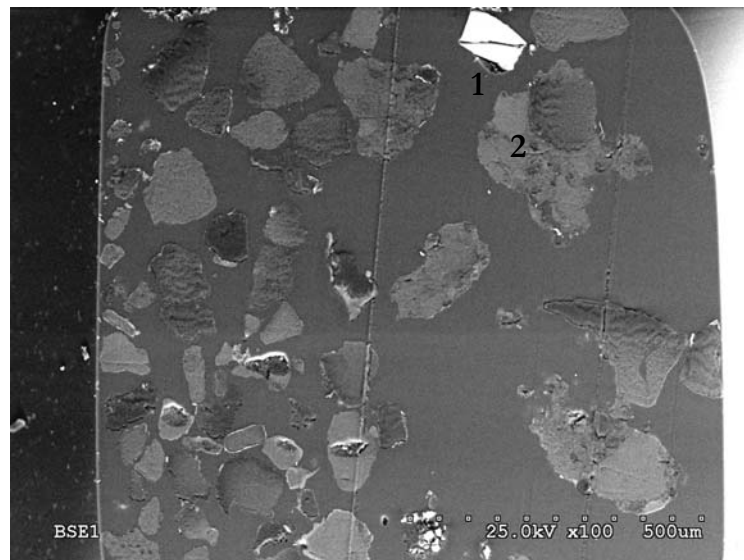


Abb. 4-25 REM-Aufnahme, Aerosil-Katalysator in 100-facher Vergrößerung nach 1 Minute Polymerisationszeit gemessen im Back-Scattered-Electron-Mode (BSE), System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3 \text{ g/g}$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$.

Es sind die einzelnen Katalysatorpartikel zu erkennen, die sich in ihrer Färbung unterscheiden. So gibt es neben den überwiegend hellgrauen Partikeln vereinzelt dunkle Bereiche. Auffällig sind die wenig auftretenden weißen Stellen, besonders hervorzuheben der weiße Katalysatorpartikel am oberen Rand des Bildes (1). Um diesen Effekt weiter zu untersuchen, wurden von dem weißen Partikel und dem größeren Partikel (2) darunter REM- gekoppelt mit EDX-Aufnahmen in 250-facher Vergrößerung gemessen im Back-Scattered-Electron-Mode (BSE) aufgenommen. Bei den EDX-Aufnahmen wurde die Kohlenstoffkonzentrationsverteilung in den Partikeln gemessen. Die Abbildungen 4-26 und 4-27 geben die Ergebnisse wieder.

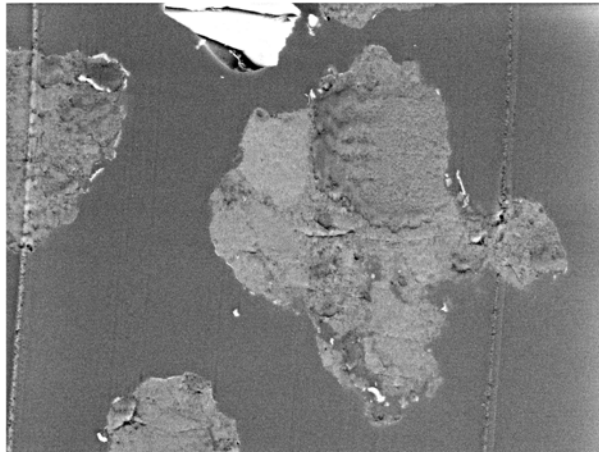


Abb. 4-26 REM-Aufnahme, Abbildung 4-25 (1, 2) in 250-facher Vergrößerung gemessen im BSE-Mode.

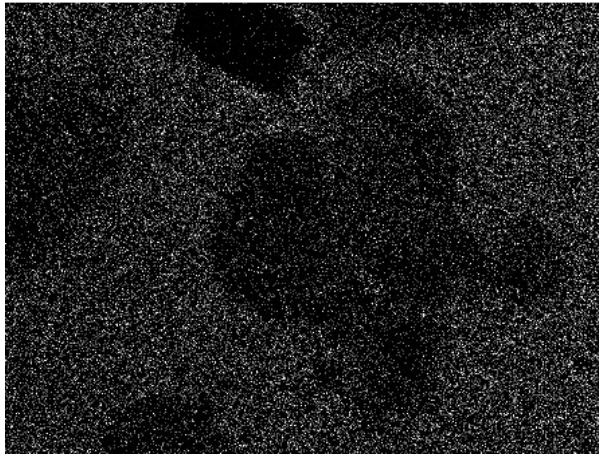


Abb. 4-27 EDX-Aufnahme der Kohlenstoffkonzentration von der REM-Aufnahme aus Abbildung 4-26.

In der EDX-Aufnahme wurde bei dem weißen Katalysatorpartikel ein deutlich dunklerer Bereich entdeckt als bei dem Partikel darunter, was auf fehlenden Kohlenstoff in dem Partikel deutet. Anscheinend liegt hier ein Katalysatorpartikel vor, welcher nicht aktiv war. Darunter wird der Kontrast in Relation zum polymerisierten Partikel deutlich. Hier wird eine gleichmäßige Kohlenstoffverteilung in dem Partikel festgestellt, worauf auch die einheitliche dunkle Färbung der Partikel in Abbildung 4-25 hinweist. Eine weitere Vergrößerung und der direkte Vergleich zwischen dem polymerisierten Partikel und dem inaktiven Katalysatorkorn sollten weiteren Aufschluss auf das Verhalten der Primärteilchen zulassen.

In Abbildung 4-28 und 4-29 sind zunächst die REM-Aufnahmen des inaktiven Katalysatorkorns (1) in 1000- und 25000-facher Vergrößerung vermessen im Secondary-Electron-Mode (SE) dargestellt.

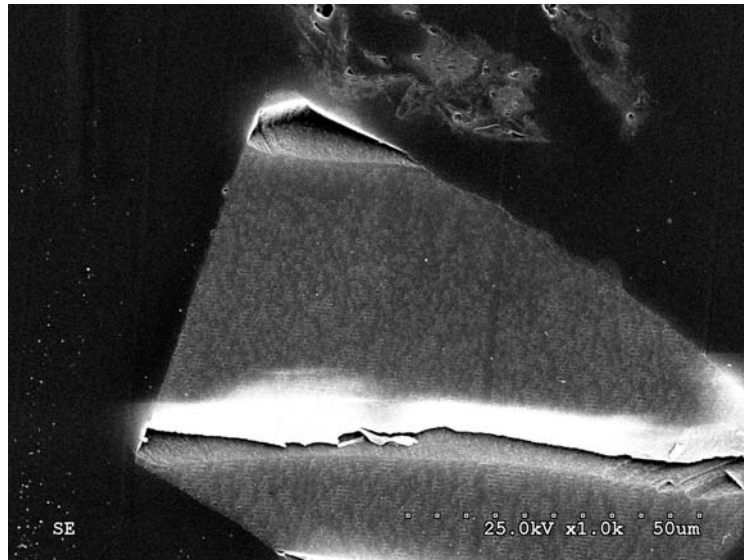


Abb. 4-28 REM-Aufnahme, Abbildung 4-25 (1) in 1000-facher Vergrößerung gemessen im SE-Mode.

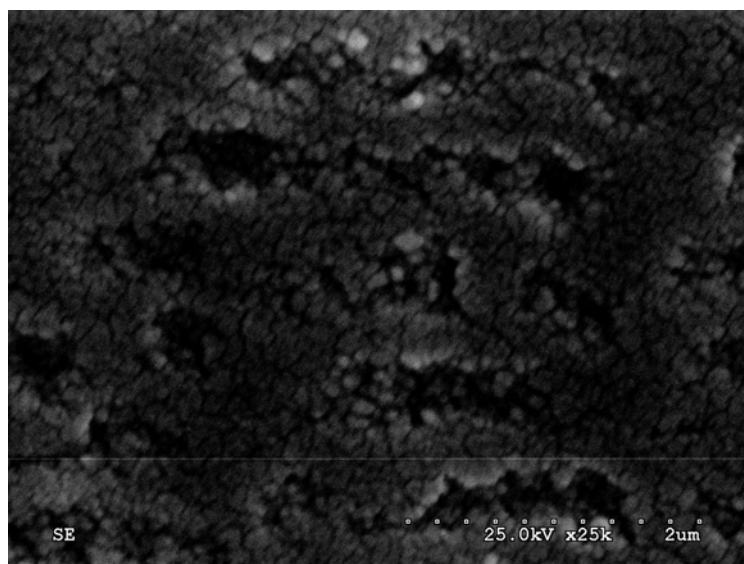


Abb. 4-29 REM-Aufnahme, Abbildung 4-28 in 25000-facher Vergrößerung gemessen im SE-Mode.

Es ist in Abbildung 4-29 eine deutliche Struktur zu sehen. So lassen sich kugelförmige Anordnungen erkennen, die zum Teil im Größenbereich von ca. 50 nm liegen.

Die Abbildung 4-30 gibt die REM-Aufnahme des polymerisierten Partikels (2) in 25000-facher Vergrößerung gemessen im Secondary-Electron-Mode (SE) wieder.

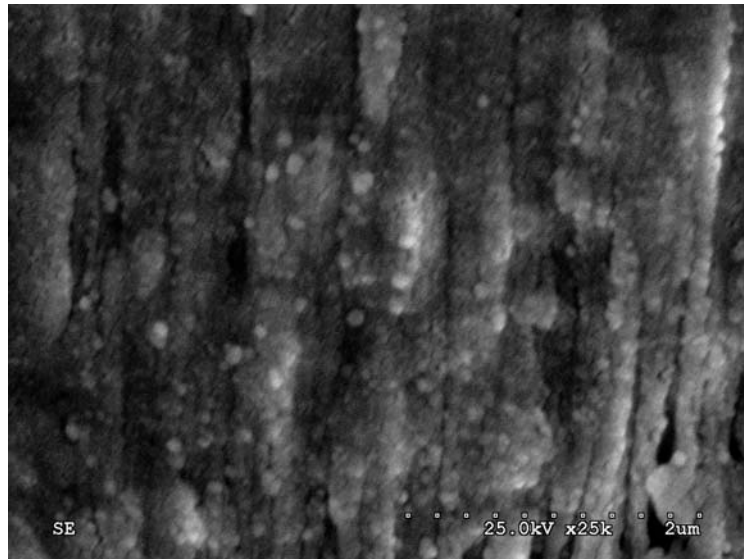


Abb. 4-30 REM-Aufnahme, Abbildung 4-25 (2) in 25000-facher Vergrößerung gemessen im SE-Mode.

Auch hier werden kugelförmige Strukturen im Größenbereich um ca. 50 nm gefunden. Da diese kugelförmigen Gebilde sowohl im inaktiven Teilchen, also dem Aerosil ohne Polymer, als auch in der polymerisierten Probe anzutreffen sind, könnten diese die Primärteilchen des Aerosils darstellen. Allerdings sind in beiden Proben die kugelförmigen Teilchen mit 50 nm deutlich größer als die 20 nm wie in den TEM-Aufnahmen des Aerosils bzw. Aerosil-Katalysators in Abbildung 4-22 und 4-24 abgebildet. Dieser Effekt kann durch das Aufbringen einer 8 nm dicken Goldschicht auf die Probe bedingt sein.

Um das weitere Verhalten des Aerosil-Katalysators in Abhängigkeit von der Zeit zu verfolgen, ist nach 10 Minuten Polymerisation eine Probe angefertigt und untersucht worden. Die Abbildung 4-31 gibt die REM-Aufnahme des polymerisierten Partikels in 100-facher Vergrößerung gemessen im Back-Scattered-Electron-Mode (BSE) wieder.

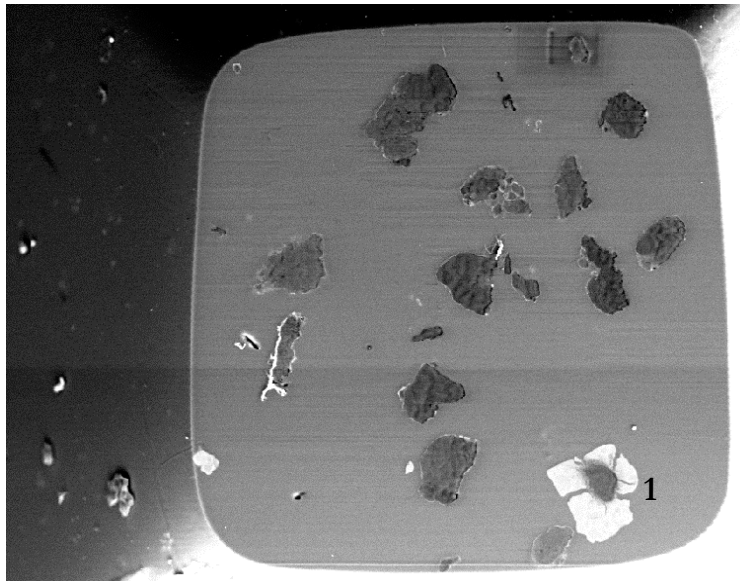


Abb. 4-31 REM-Aufnahme, Aerosil-Katalysator in 100-facher Vergrößerung nach 10 Minuten Polymerisationszeit gemessen im Back-Scattered-Electron-Mode (BSE), System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3 \text{ g/g}$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$.

Auch nach 10 Minuten Polymerisationszeit ist eine gleichmäßige dunkle Färbung der Teilchen erkennbar. Sie deutet auf eine gleichmäßige Polymerisation der inneren und äußeren aktiven Zentren des Katalysator-Agglomerats hin. In der unteren rechten Ecke der Abbildung 4-31 befindet sich ein aus beliebigen Gründen nur teilweise polymerisiertes Teilchen (1). Die REM-Aufnahme des Teilchens mit 250-facher Vergrößerung gemessen im Back-Scattered-Electron-Mode (BSE) ist in Abbildung 4-32 und die Untersuchung der Kohlenstoffkonzentrationsverteilung in dem Partikel mittels EDX-Aufnahme ist in Abbildung 4-33 dargestellt.

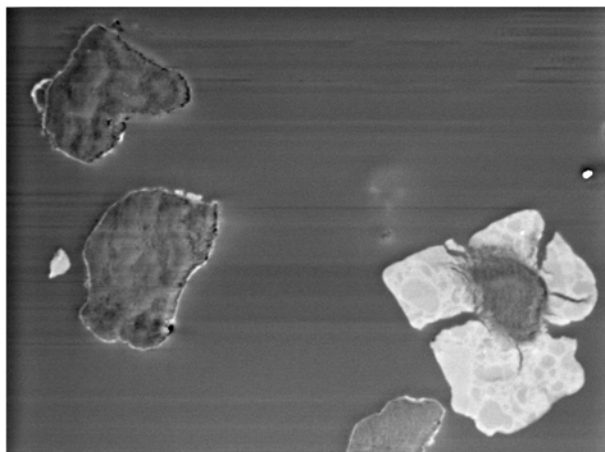


Abb. 4-32 REM-Aufnahme, Abbildung 4-31 (1) in 250-facher Vergrößerung gemessen im BSE-Mode.

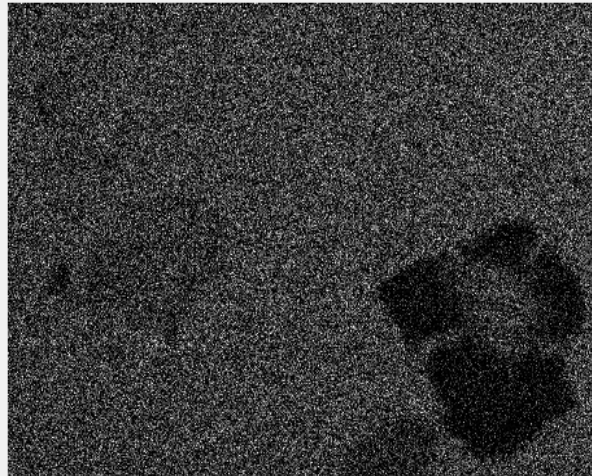


Abb. 4-33 EDX-Aufnahme der Kohlenstoffkonzentration von der REM-Aufnahme aus Abbildung 4-32.

Der Unterschied zwischen dem äußeren nicht polymerisierten und dem inneren polymerisierten Bereich des Partikels ist zu sehen. Des Weiteren erkennt man sehr schwache Konturen der drei polymerisierten Partikeln. Durch die hohe Kohlenstoffkonzentration in den Teilchen verschwinden jedoch ihre Signale weitgehend in dem Untergrundrauschen der Aufnahme.

Als nächster Schritt wurde eine Probe nach 30 Minuten Polymerisationszeit angefertigt und untersucht. Die Abbildung 4-34 gibt die REM-Aufnahme des polymerisierten Partikels in 100-facher Vergrößerung gemessen im Back-Scattered-Electron-Mode (BSE) wieder.

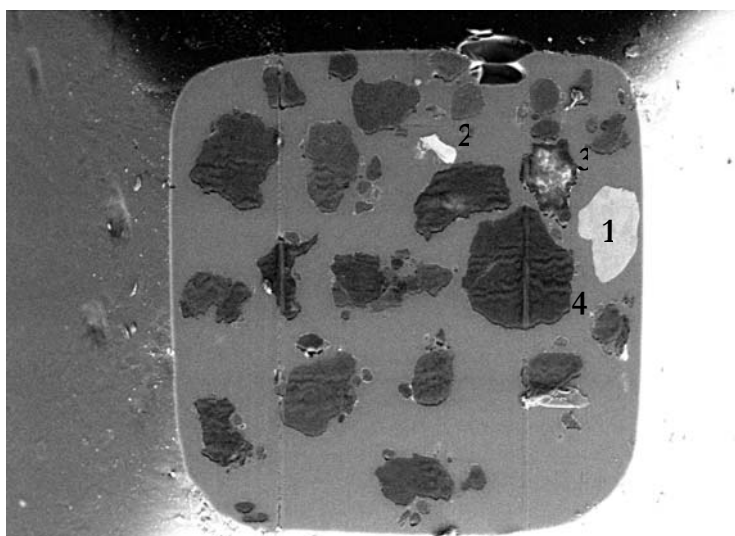
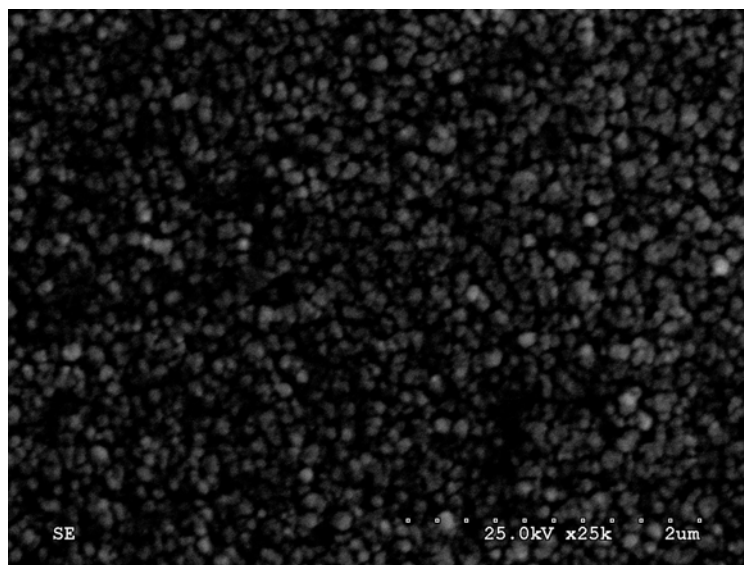


Abb. 4-34 REM-Aufnahme, Aerosil-Katalysator in 100-facher Vergrößerung nach 30 Minuten Polymerisationszeit gemessen im Back-Scattered-Electron-Mode (BSE), System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3 \text{ g/g}$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$.

Dieselbe gleichmäßige Färbung der Partikel ist auch nach 30 Minuten Polymerisationszeit erkennbar. Es kann daraufhin davon ausgegangen werden, dass die inneren Primärteilchen genauso schnell wie die Primärteilchen, die sich an der äußeren Oberfläche des Katalysator-Agglomerates befinden, polymerisieren. Es liegt eine lockere Struktur der Agglomerate vor, wo ein möglicher Hungerbereich an Monomer der inneren Zentren sowie Diffusionseffekte ausgeschlossen werden können. Ebenfalls ist ein größeres (1) und kleineres inaktives (2) wie auch ein nur teilweise polymerisiertes Teilchen (3) zu erkennen. Die REM-Aufnahme des inaktiven Teilchens (1) in 25000-facher Vergrößerung gemessen im Secondary-Electron-Mode (SE) gibt die Abbildung 4-35 wieder.

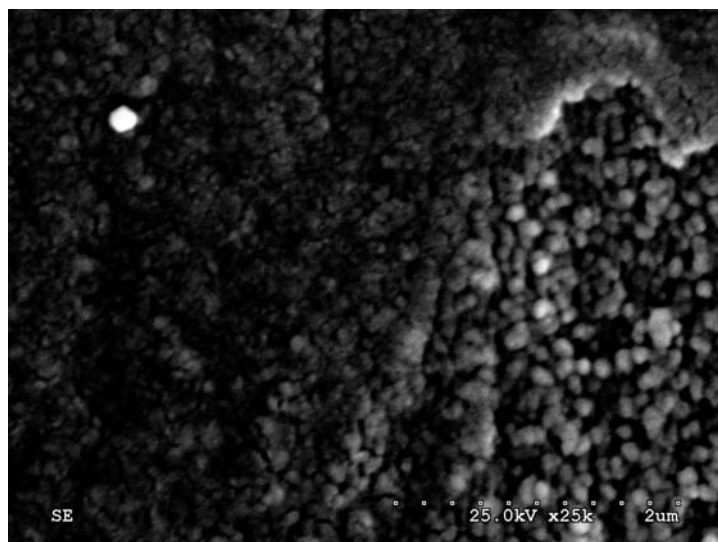


4-35 REM-Aufnahme, Abbildung 4-34 (1) in 25000-facher Vergrößerung gemessen im SE-Mode.

Wie erwartet, sind hier die Primärteilchen deutlich als kugelförmige Strukturen zu erkennen. Die Vergrößerung des nur teilweise polymerisierten Partikels sollte einen direkten Vergleich der polymerisierten und nicht polymerisierten Primärteilchen in dem gleichen Partikel ergeben. Die Abbildung 4-36 und 4-37 gibt die REM-Aufnahme des teilweise polymerisierten Teilchens (3) in 5000- und 25000-facher Vergrößerung gemessen im Secondary-Electron-Mode (SE) wieder.

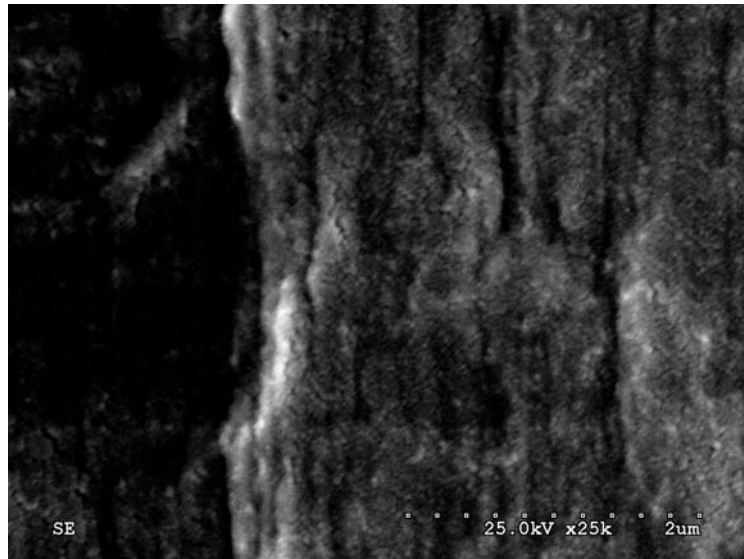


4-36 REM-Aufnahme, Abbildung 4-34 (3) in 5000-facher Vergrößerung gemessen im SE-Mode.

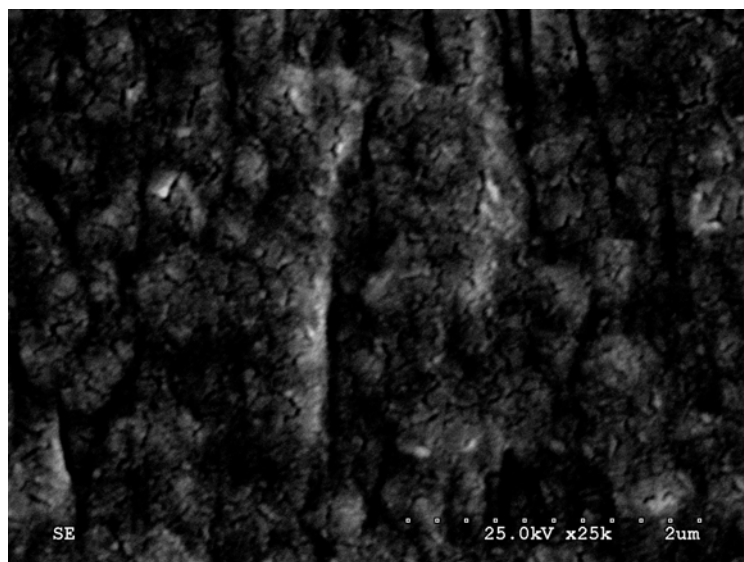


4-37 REM-Aufnahme, Abbildung 4-36 (3) in 25000-facher Vergrößerung gemessen im SE-Mode.

Deutlich sind im rechten Bereich der Abbildung 4-36 die Primärteilchen der inaktiven Zone des Katalysator-Partikels erkennbar. Diese Struktur findet sich auch andeutungsweise im linken Bereich wieder. Die REM-Aufnahmen des vollständig polymerisierten Partikels (4) in 25000-facher Vergrößerung gemessen im Secondary-Electron-Mode (SE) gibt die Abbildung 4-38 und 4-39 wieder.



4-38 REM-Aufnahme, Abbildung 4-34 (4) in 25000-facher Vergrößerung gemessen im SE-Mode.



4-39 REM-Aufnahme, Abbildung 4-34 (4) in 25000-facher Vergrößerung gemessen im SE-Mode.

Sehr schematisch werden in den Abbildungen 4-38 und 4-39 einige kugelförmige Teilchen ersichtlich, die auf vorhandene Primärteilchen hinweisen. Die im Gegensatz zu den inaktiven Teilchen weniger ausgeprägte Darstellung der Primärteilchen hängt mit dem Polymer in den Proben zusammen. Zum einen ist die Dichte an Primärteilchen deutlich verringert und zum anderen wird durch den Probenschnitt mit dem Diamantmesser wegen des weichen Polyethens die Struktur leicht verschmiert. Durch die zusätzliche Aufbringung einer 7 nm dicken Goldschicht auf den Schnitt wird eine weitere

Verschlechterung der Strukturerkennung verursacht. Trotz allem wurde nachgewiesen, dass die Primärteilchen während der Polymerisation nicht weiter fragmentieren sondern ihre ursprüngliche Größe behalten. Außerdem scheinen keine Diffusionseffekte von seiten des Monomeren aufzutreten. Wie dargelegt, polymerisiert der Katalysatorpartikel gleichmäßig im Inneren und an der Oberfläche.

Auf eine morphologische Untersuchung der SiO₂-Katalysatoren wurde an dieser Stelle verzichtet, da sie nicht zur Aufgabenstellung dieser Arbeit gehört und auch hinreichend in der Literatur bekannt ist.

4.4 Polymerisationen mit Borat als Coinitiator

Wie in Kapitel 4.1, 4.2 und 4.3 festgestellt, besitzt das Aerosil hervorragende Träger-Eigenschaften. So können Trägerfragmentierung und Porendiffusion wie auch unterschiedlich aktive Zentren vernachlässigt werden. Diese Umstände sollten helfen, bisherige kinetische Modelle um gerade diese Faktoren zu vereinfachen und so bessere Aussagen über die Mikrokinetik der Polymerisation zu treffen.

Wie in den Grundlagen aufgezeigt, beteiligt sich das MAO neben der Aktivierung des Zirkonocens auch an verschiedenen Des- und Reaktivierungsreaktionen vor und während der Polymerisation. Um diese Reaktionen zu eliminieren, musste ein Coinitiator eingesetzt werden, der nur das Zirkonocen aktiviert und sich nicht an weiteren Reaktionen beteiligt. Zu diesem Zweck wurden Katalysatoren hergestellt, bei denen als Coinitiator Trityltetrakis-(perfluorphenyl)borat eingesetzt wurde.

4.4.1 Variation der Reaktionstemperatur

Bis auf den Coinitiator MAO und dem Verhältnis von Coinitiator zu Zirkonocen wurde das System aus Kapitel 4.1.4 verwandt, um Polymerisationsversuche in Abhängigkeit von der Temperatur durchzuführen. Das eingesetzte Borat/Zr-Verhältnis von 1 war deutlich geringer als das Al/Zr-Verhältnis von 50 bei den Katalysatoren mit MAO als Coinitiator. Durch die geringere Anzahl von Molekülen, die zur Erzeugung einer monomolekularen Schicht auf der Oberfläche notwendig sind, wurde wiederum von einem Träger/Zirkonocen-Verhältnis von 43.3 g/g ausgegangen.

Der Inertgas- und Monomervolumenstrom bei den Polymerisationsversuchen wurde wie in Kapitel 4.1.4 auf 5.5 L/h eingestellt. Wie sich herausstellte, reichte dieser infolge der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit der Borat-Katalysatoren völlig aus, um den äußeren Stofftransportwiderstand zu eliminieren.

Die Abbildung 4-40 gibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen wieder.

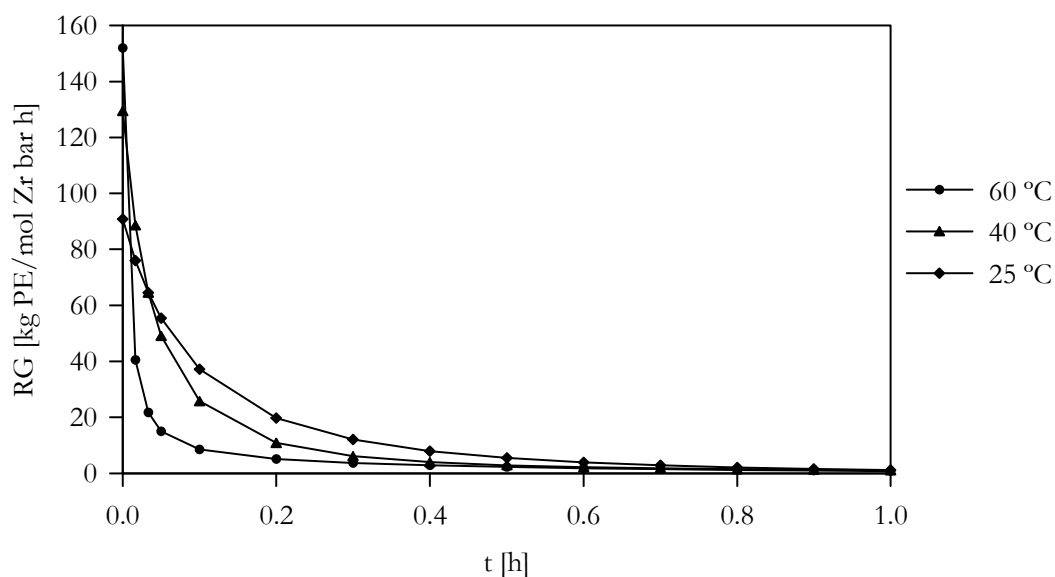


Abb. 4-40 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen; System: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Borat}$, $\text{Borat}/\text{Zr} = 1$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$ min, Träger = Aerosil R812, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3$ g/g, $p = 1$ atm, $T = \text{variiert}$, $t = 1$ h, $V_s = 5.5$ L/h.

Die Reaktionsgeschwindigkeit/Zeit-Verläufe zeigen, dass mit zunehmender Temperatur die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt. Innerhalb kurzer Zeit ist jedoch bei hoher Temperatur ein sehr starker Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, welcher bei fallender Temperatur nachlässt. Dieser Effekt tritt bei den Aerosil-Katalysatoren in Kapitel 4.1.4 nicht auf. Anscheinend nimmt eine Desaktivierungsreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur sehr stark zu. Auch ist insgesamt eine relativ zu den MAO-Katalysatoren geringere Reaktionsgeschwindigkeit zu sehen. Dies könnte durch die Eigenschaft des Borates erklärt werden, bimolekulare inaktive Spezies zu bilden, die mit der monomolekularen im Gleichgewicht stehen^[45, 46] (Abbildung 4-41). Zwar liegt das Gleichgewicht ab einer Temperatur von -40 °C vollständig auf der monomolekularen Seite, es könnte im Laufe der Heterogenisierung aber durchaus verschoben werden. Ähnliche Spezies werden auch mit MAO gebildet, jedoch im Gegensatz zu dem Borat wieder reaktiviert (Grundlagen). Mehr dazu in Kapitel 5.

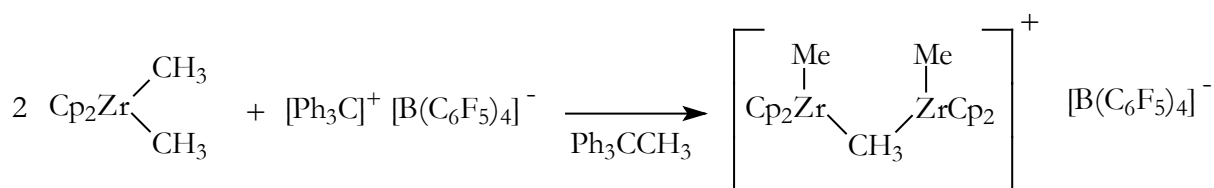


Abb. 4-41 Bildung der inaktiven bimolekularen Spezies mit Borat als Coinitiator.

In Tabelle 4-7 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch aufgelistet und in Abbildung 4-42 grafisch dargestellt.

Tab. 4-7 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-40.

Temperatur [°C]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D
60	411000	114000	3.6
40	479000	111800	4.3
25	219000	33900	6.5

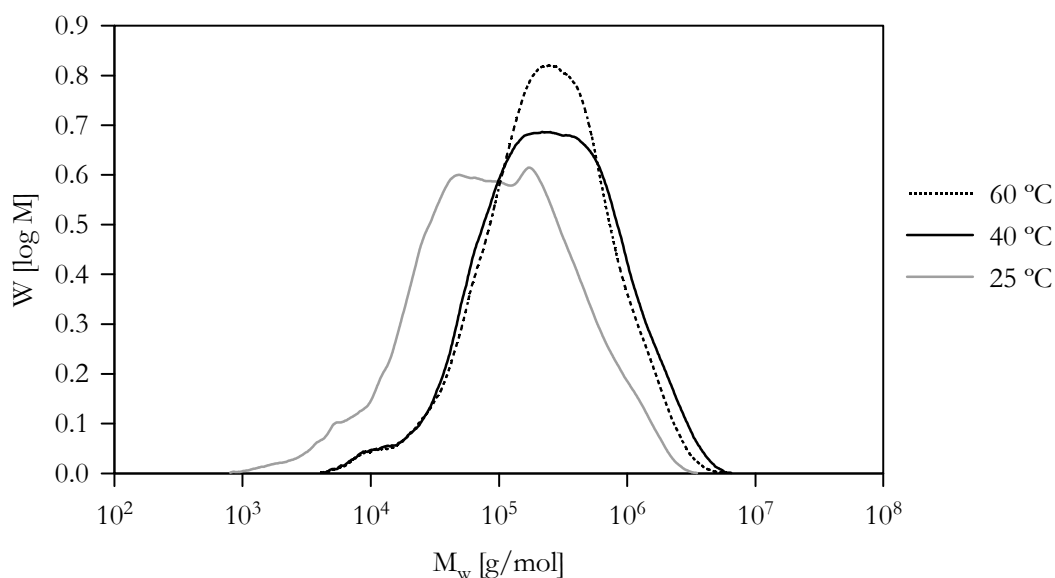


Abb. 4-42 GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-40.

Die Berechnung der Anzahl der aktiven Spezies ergab, dass 5.8 % bei 60 °C, 8.5 % bei 40 °C und 41.3 % bei 25 °C der gebildeten Spezies aktiv waren. Da keine Des- bzw. Reaktivierungsreaktionen durch das Borat während der Polymerisation stattfinden, ist die Anzahl der aktiven Spezies deutlich niedriger als unter Verwendung von MAO als Cointiator in Kapitel 4.1.4.

Das Ziel den Mechanismus zu vereinfachen ist nicht gelungen. Das zeigt sich an der multimodalen Verteilung. Anscheinend finden hier infolge von unterschiedlich aktiven Zentren komplexere Polymerisationsmechanismen statt. Auffällig dagegen ist allerdings der Trend zu einer monomodalen Verteilung bei höherer Reaktionstemperatur. Bei der Verwendung von MAO als Cointiator tritt der Effekt von mehreren aktiven Spezies bei niedriger Reaktionstemperatur nicht auf (Kapitel 4.1.4). Allerdings vermag MAO das Zirkonocenkatation anders zu stabilisieren als das Borat.

4.4.2 Variation des Zirkonocens

Durch den Einsatz des ansa-Zirkonocens $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrMe}_2$ werden die zuvor genannten Effekte minimiert. Die hier vorhandene Ligandenbrücke verhindert den rückseitigen Angriff des Monomeren und der Wechsel von dem Cyclopentadienyl- zu einem Indenyl-Liganden vermindert laut Huang et al. Kettenübertragungsreaktionen^[34], so dass ein definiertes bzw. einheitlicheres aktives Zentrum entstehen sollte. Es wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie in Kapitel 4.4.1 verwendet. Als Zirkonocen kam das $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrMe}_2$ zum Einsatz. Die Abbildung 4-43 gibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen wieder.

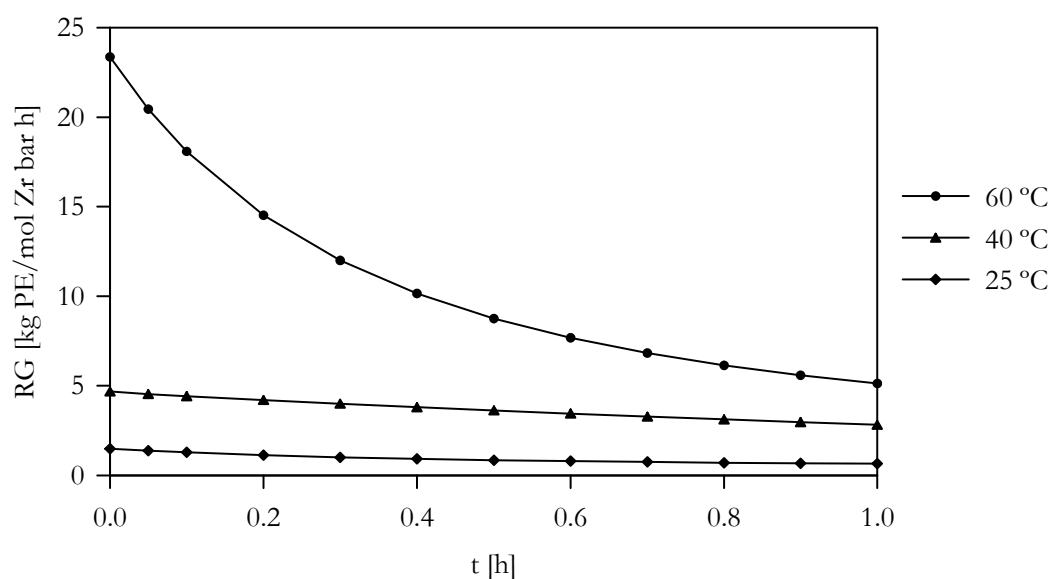


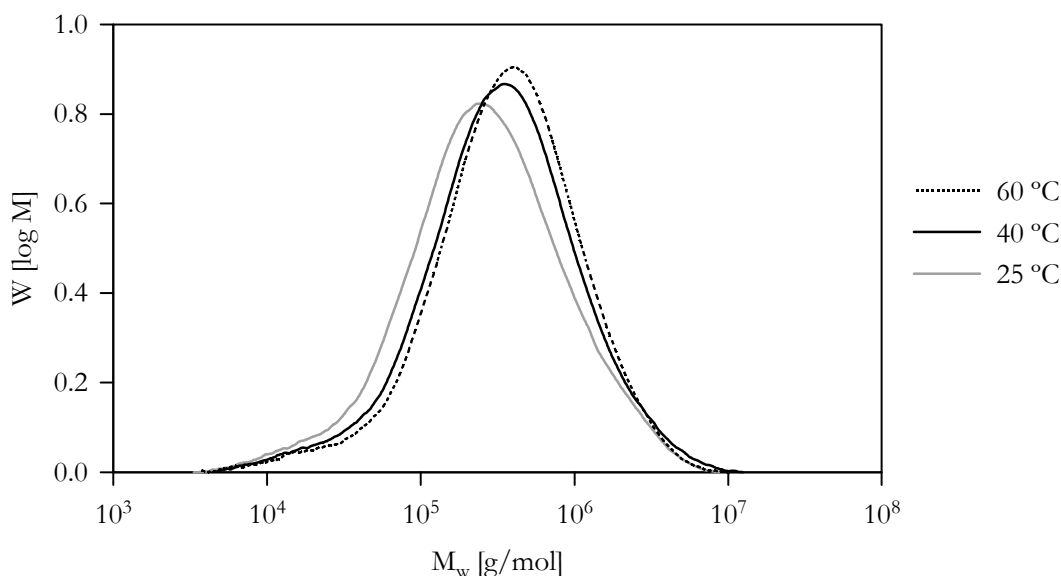
Abb. 4-43 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen; System: $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{Me}_2$ /Borat, Borat/Zr = 1, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$ min, Träger = Aerosil R812, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3$ g/g, $p = 1$ atm, $T =$ variiert, $t = 1$ h, $V_s = 5.5$ L/h.

Bedingt durch die sterische Zunahme des Ligandensystems und der daraus folgend gehinderten Erreichbarkeit des Monomeren zum aktiven Zentrum ist im Vergleich zum Cp_2ZrMe_2 die Aktivität drastisch gesunken. Außerdem fällt der nahezu identische Kurvenverlauf bei 25 °C und 40 °C auf.

In Tabelle 4-8 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch aufgelistet und in Abbildung 4-44 grafisch dargestellt.

Tab. 4-8 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-43.

Temperatur [°C]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D
60	612200	168800	3.6
40	607300	153600	4.0
25	502200	121100	4.2

**Abb. 4-44** GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-43.

Im Gegensatz zu dem Cp_2ZrMe_2 /Borat-System in Kapitel 4.4.1 findet sich hier eine monomodale Verteilung der GPC-Kurven wie auch ein deutlich höheres Molgewicht der Polymere. Damit bestätigt sich die zuvor aufgestellte Annahme hinsichtlich der Änderung des Ligandensystems und den daraus folgenden Einfluss auf die Polymerisation.

Die Berechnung der polymerisationsaktiven Zentren aus den GPC-Daten ergab, dass 6.4 % bei 60 °C, 2.4 % bei 40 °C und 0.7 % bei 25 °C aktiv waren. Dem Anschein nach verlagert sich das Gleichgewicht zwischen der nicht aktiven bi- und aktiven monomolekularen Spezies mit zunehmender Temperatur zu der zuletzt genannten.

4.4.2.1 Variation des Cointiators

Um ein Vergleichssystem vom $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2/\text{Borat}$ zu erhalten, wurde in einer letzten Versuchsreihe der Cointiator Borat gegen MAO ausgetauscht. Es wurden die Versuchsbedingungen des $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ -Systems aus Kapitel 4.1.4 übernommen.

Die Abbildung 4-45 gibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen wieder.

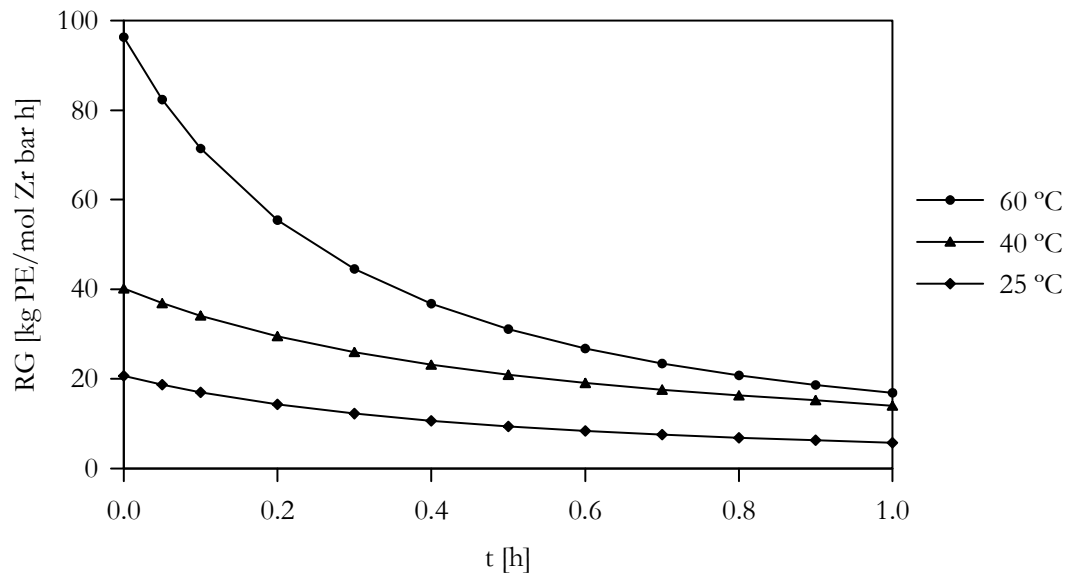


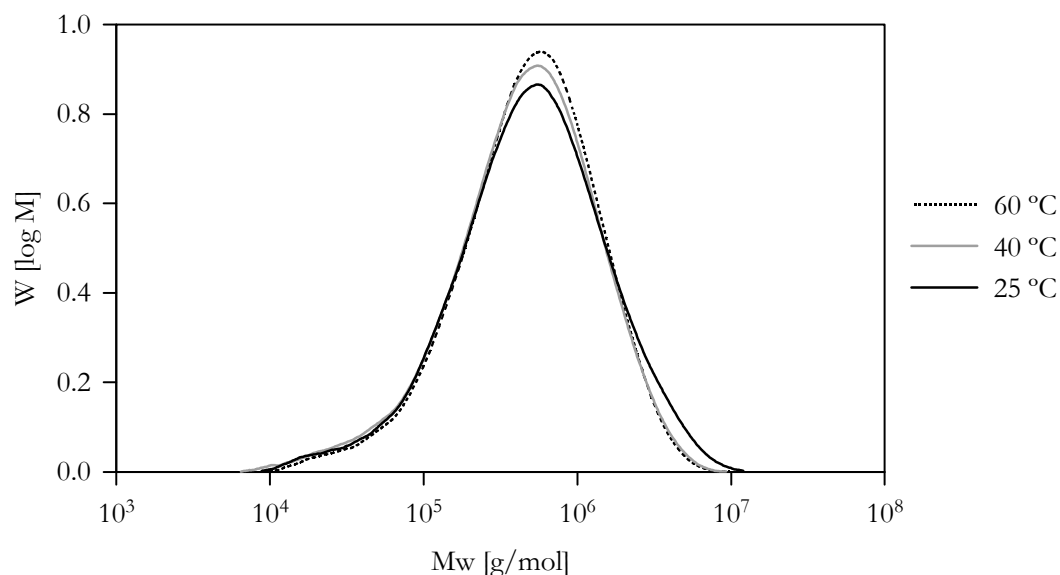
Abb. 4-45 Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenpolymerisation in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen; System: *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Me}_2/\text{MAO}$, $\text{Al}/\text{Zr} = 50$, $t_{\text{Vorrkt.}} = 0$ min, Träger = Aerosil R812, $m_{\text{Träger}}/m_{\text{Zirkonocen}} = 43.3$ g/g, $p = 1$ atm, $T =$ variiert, $t = 1$ h, $V_s = 5.5$ L/h.

Die Reaktionsgeschwindigkeit/Zeit-Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die des $\text{Et}_2(\text{Ind})_2\text{Me}_2/\text{Borat}$ -Systems in Abbildung 4.43. Es sind nur Unterschiede in dem Kurvenverlauf bei 40 °C und in der Aktivität festzustellen. So ist hier das System mit MAO als Cointiator deutlich aktiver als das mit dem Borat. Als Grund kann hier abermals die Reaktivierungsfähigkeit des MAOs angegeben werden.

In Tabelle 4-9 sind die GPC-Daten der Versuchsreihe tabellarisch aufgelistet und in Abbildung 4-46 grafisch dargestellt.

Tab. 4-9 GPC-Daten der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-45.

Temperatur [°C]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	D
60	758700	257700	2.9
40	748400	223100	3.3
25	872500	239800	3.6

**Abb. 4-46** GPC-Spektrum der Polymerisationsversuche von Abbildung 4-45.

Im Vergleich zum $\text{Et}_2\text{ZrMe}_2/\text{Borat}$ -System liegen hier ebenfalls monomodale Kurvenverläufe vor. Die Molmassen der Polymere sind deutlich höher und sämtliche Dispersionsindices um ca. 0.7 niedriger. Scheinbar hemmt das Ligandensystem des Zirkonocens bei MAO die Abbruchsreaktionen besser als beim Einsatz von Borat als Cointiator.

Die Berechnung der aktiven Spezies ergab, dass 15 % bei 60 °C, 10 % bei 40 °C und 5 % bei 25 °C aktiv waren. Da es sich bei MAO um einen Cointiator handelt, kann von Übertragungs- und Reaktivierungsreaktionen ausgegangen werden, die allerdings wie die Abbruchsreaktionen durch das Ligandensystem des Zirkonocens gehemmt sind.

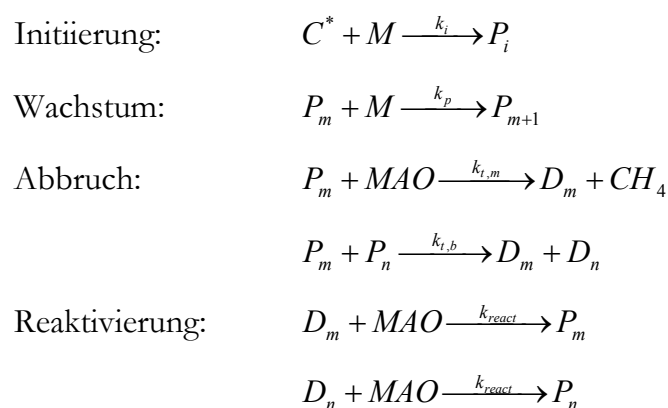
4.5 Modellierung

Ziel der Modellierung ist es, die Vorgänge einer Reaktion durch ein einfaches, aber realistisch mathematisches Modell quantitativ zu erfassen. Mit den dadurch erhaltenen Parametern können anschließend Aussagen über Reaktionsmechanismen getroffen werden. Des Weiteren werden häufig die so erhaltenen Modelle zum Scale-up von Laborreaktoren, Reaktionsoptimierungen und zur Regelung von Polymerisationsprozessen eingesetzt^[50].

Das hier verwendete Modell wurde von Herrn Prof. Bander mann aufgestellt. Als Literaturgrundlage diente das für die halbkontinuierliche Gasphasenpolymerisation von Choi und Ray^[51].

Die mathematische Berechnung dieses Modells wurde mit dem Programm Mathcad 2000 Professional von der Firma Mathsoft Inc. durchgeführt. Ein Beispiellisting des Modells befindet sich im Anhang.

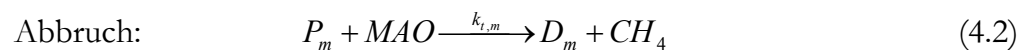
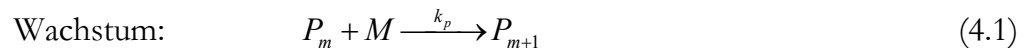
Das Hauptaugenmerk liegt in der Ermittlung der Kinetik zu Beginn der Polymerisation, da zu diesem Zeitpunkt noch kein oder wenig Polymer entstanden ist und folglich Diffusionseffekte des Monomeren durch die Polymerschicht zu den aktiven Zentren ausgeschlossen werden können. Zusätzlich können, wie in den Kapiteln zuvor diskutiert, die Trägerfragmentierung, Porendiffusion und der äußere Stofftransport vernachlässigt werden. Somit enthält das aufgestellte Modell nur die in den Grundlagen beschriebenen chemischen Elementarreaktionen. Diese bestehen aus einer Initiierungsreaktion, Wachstumsreaktion, Kettenabbruchsreaktion 1. und 2. Ordnung und aus den Reaktivierungsreaktionen mit MAO. In diesem Modell ist C^* die aktive Spezies, M das Monomer Ethen, P das Polymer und D eine abgebrochene Polymerkette und beschreibt zunächst die Reaktion mit MAO als Cointiator.



Die Kettenübertragungsreaktionen werden in diesem Modell nicht berücksichtigt, da pro desaktivierte Polymerkette eine neue aktive Kette gebildet wird und sie somit keinen Einfluss auf die Konzentration der aktiven Spezies haben.

Das Modell besteht aus sechs Gleichungen mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten, welche bestimmt werden sollen. Da keine Literaturwerte für die Konstanten existieren, ist es sehr schwierig, sechs unbekannte Variablen zu bestimmen. Aus diesem Grund soll das Reaktionsschema dermaßen vereinfacht werden, dass nur die wichtigsten Schritte zur Parameteroptimierung übrig bleiben.

Zunächst einmal wurde experimentell festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn sehr hoch ist. Bedingt dadurch kann davon ausgegangen werden, dass der Initiierungsschritt sehr schnell abläuft. Aus diesem Grund können die Gleichungen für die Initiierung und das Wachstum zusammengefasst werden. Ferner werden die Reaktivierungsreaktionen vernachlässigt, da nur eine Evaluation der Anfangsgeschwindigkeiten zunächst vorgesehen ist. Somit vereinfacht sich das Modell auf folgende Elementarreaktionen:



Ausgegangen wird von einer festen Phase, die aus dem Initiator und dem Träger des Initiators (Kombination dieser soll Katalysator genannt werden) wie auch dem Verdünnungsmittel NaCl besteht und so das Gesamtschüttvolumen ergibt. In diesem Modell kann man die Konzentration der aktiven Polymerketten P gleich der Konzentration der aktiven Spezies C^* setzen und mit $[\dot{M}]$ als Monomervolumenstrom ergeben sich folgende Differentialgleichungen:

$$\text{Monomer M:} \quad \frac{d[M]}{dt} = [\dot{M}]_0 - [\dot{M}] - k_p \cdot [C^*] \cdot [M]$$

$$\text{Polymer P:} \quad \frac{d[P]}{dt} = k_p \cdot [C^*] \cdot [M]$$

$$\text{Initiator C*:} \quad \frac{d[C^*]}{dt} = -k_{t,m} \cdot [C^*] \cdot [MAO] - k_{t,b} \cdot [C^*] \cdot [C^*]$$

$$\text{Coinitiator MAO:} \quad \frac{d[MAO]}{dt} = -k_{t,m} \cdot [C^*] \cdot [MAO]$$

Gemessen wird der Zuwachs des Reaktorgewichtes durch die Bildung von Polyethen. Außerdem soll angenommen werden, dass MAO in einem solchen Überschuss vorhanden ist, dass sein Verbrauch zur Bildung der aktiven Spezies vernachlässigt werden kann, welcher bei einem verwendeten Al/Zr-Verhältnis von 50 durchaus gerechtfertigt ist. Damit müssen nur noch die beiden Differentialgleichungen für das Polymer und den Initiator weiter betrachtet werden.

$$V \cdot \frac{d[P]}{dt} = V \cdot k_p \cdot [C^*] \cdot [M]$$

$$V \cdot \frac{d[C^*]}{dt} = -V \cdot (k_{t,m} \cdot [C^*] \cdot [MAO] - k_{t,b} \cdot [C^*] \cdot [C^*])$$

Die Bildung des Polymers und die Abbruchsreaktionen der aktiven Komponenten laufen nicht in der festen Phase des NaCl_s oder in der Gasphase sondern nur im Volumen des Katalysators.

Der Feststoffvolumenanteil des Katalysators (Träger + aktive Komponenten) am Schüttvolumen ist ϵ_{Kat} . Weiter ist zu berücksichtigen, ob oberhalb der Schüttung noch eine Gasphase existiert. Dafür wird der Faktor f eingeführt, der den Schüttvolumenanteil am Gesamtreaktorvolumen V ($(mL_{\text{fluid,Bett}} + mL_{\text{Festbett}}) / mL_{\text{Reaktor}}$) angibt.

$$\varepsilon_{Kat} \cdot f \cdot V \cdot \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_{Kat} \cdot f \cdot V \cdot k_p \cdot [C^*] \cdot [M]$$

$$\varepsilon_{Kat} \cdot f \cdot V \cdot \frac{d[C^*]}{dt} = -\varepsilon_{Kat} \cdot f \cdot V \cdot (k_{t,m} \cdot [C^*] \cdot [MAO] - k_{t,b} \cdot [C^*] \cdot [C^*])$$

Da es keine reine Gasphase außerhalb des Festbettes geben soll, wird der Faktor f in der folgenden Entwicklung gleich 1 gesetzt.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sollen nicht wie bisher auf das Reaktionsvolumen, sondern auf die Masse des Katalysators bezogen werden. Dazu werden die folgenden Identitäten definiert:

$$[M] = \frac{\frac{m_M}{MG_M}}{V_{gas}}$$

$$[P] = \frac{n_P}{V} = \frac{n_P}{m_{Kat}} \cdot \frac{m_{Kat}}{V} = x_P \cdot \rho_{Kat}$$

$$[C^*] = \frac{n_{C^*}}{V} = \frac{n_{C^*}}{m_{Kat}} \cdot \frac{m_{Kat}}{V} = x_{C^*} \cdot \rho_{Kat}$$

$$[MAO] = \frac{n_{MAO}}{V} = \frac{n_{MAO}}{m_{Kat}} \cdot \frac{m_{Kat}}{V} = x_{MAO} \cdot \rho_{Kat}$$

Hierin ist MG_M die Molmasse des Monomeren, V_{Gas} das Volumen der üblichen Gasphase, in der sich reines oder auch mit Inertgas verdünntes Monomer befindetet, m_{Kat} die Masse des Katalysators und x_{C^*} , x_{MAO} und x_P die auf dem Katalysator aufgetragenen Mole der aktiven Spezies C^* , des MAOs und des Polymeren P. Weiter ist ρ_{Kat} die auf das Reaktorvolumen, bzw. hier auf das gesamte Volumen der Schüttung, bezogene Dichte des Katalysators.

$$\varepsilon_{Kat} \cdot V \cdot \frac{d(x_p \cdot \rho_{Kat})}{dt} = \varepsilon_{Kat} \cdot V \cdot k_p \cdot x_{C^*} \cdot \rho_{Kat} \cdot [M]$$

$$\varepsilon_{Kat} \cdot V \cdot \frac{d(x_{C^*} \cdot \rho_{Kat})}{dt} = -\varepsilon_{Kat} \cdot V \cdot k_{t,m} \cdot x_{C^*} \cdot \rho_{Kat} \cdot x_{MAO} \cdot \rho_{Kat} - \varepsilon_{Kat} \cdot V \cdot k_{t,b} \cdot x_{C^*} \cdot \rho_{Kat} \cdot x_{C^*} \cdot \rho_{Kat}$$

Kürzen und Vereinfachen liefert dann:

$$\frac{dx_p}{dt} = k_p \cdot x_{C^*} \cdot [M] \quad (4.4)$$

$$\frac{dx_{C^*}}{dt} = -k_{t,m} \cdot \rho_{Kat} \cdot x_{C^*} \cdot x_{MAO} - k_{t,b} \cdot \rho_{Kat} \cdot (x_{C^*})^2 \quad (4.5)$$

In diesen beiden Gleichungen haben die Geschwindigkeitskonstanten die Dimension [L/(Mol h)], wobei sich die Mole auf die aktiven Spezies beziehen, die in x_{C^*} in Mol aktiver Spezies/g_{Kat} angegeben sind. In der Gleichung 4.4 wird das Polymer/g_{Kat} erhalten, das die verbrauchten Mole des Monomeren/g_{Kat} enthält und damit durch dM/g_{Kat} ersetzt werden kann. In der Gleichung 4.5 werden die durch Abbruchsreaktionen verbrauchten Mole Initiator bzw. aktive Spezies/g_{Kat} erhalten.

Die verbrauchten Mole an Monomer sollen in Massen umgewandelt werden, was dem Messverfahren entspricht. Wird die Massenkonzentration des Ethylens in der Gasphase mit C_M [g/V] definiert und auf beiden Seiten der Polymergleichung durch die Molmasse des Monomeren gekürzt, resultieren als endgültige Gleichungen mit m_p als Masse Polymer/g_{Kat}:

$$\frac{dm_p}{dt} = k_p \cdot x_{C^*} \cdot C_M \quad (4.6)$$

$$\frac{dx_{C^*}}{dt} = -k_{t,m} \cdot \rho_{Kat} \cdot x_{C^*} \cdot x_{MAO} - k_{t,b} \cdot \rho_{Kat} \cdot (x_{C^*})^2 \quad (4.7)$$

Unter der Annahme, dass die Ethylenkonzentration im Gasraum durch das laufend zuströmende Gas konstant gehalten wird, und die Beladung mit MAO ebenfalls konstant bleibt, was für den Anfangszustand auf jeden Fall zulässig ist, werden die beiden Differentialgleichungen 4.6 und 4.7 integrierbar. Zur Abkürzung soll definiert werden:

$$k'_p = k_p \cdot C_M \quad k'_{t,m} = k_{t,m} \cdot \rho_{Kat} \cdot x_{MAO} \quad k'_{t,b} = k_{t,b} \cdot \rho_{Kat}$$

Daher folgt:

$$\frac{dm_p}{dt} = k'_p \cdot x_{C^*} \quad (4.8)$$

$$\frac{dx_{C^*}}{dt} = -k'_{t,m} \cdot x_{C^*} - k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})^2$$

Die Integration kann erfolgen für

- a) Abbruch nur durch Reaktion der aktiven Zentren mit MAO (Abbruch 1. Ordnung)
- b) Abbruch nur durch Reaktion der aktiven Zentren miteinander (Abbruch 2. Ordnung)
- c) Abbruch beider Reaktionen (Abbruch 1. und 2. Ordnung)

Die integrierten Gleichungen lauten:

$$a) \quad m_p(t) = \frac{k'_p}{k'_{t,m}} \cdot (x_{C^*})_0 \cdot (1 - \exp(-k'_{t,m} \cdot t))$$

$$b) \quad m_p(t) = \frac{k'_p}{k'_{t,b}} \cdot \ln(1 + (x_{C^*})_0 \cdot k'_{t,b} \cdot t)$$

$$c) \quad m_p(t) = -\frac{k'_p}{k'_{t,b}} \cdot \ln k'_{t,m} - \frac{k'_{t,m} \cdot k'_p}{k'_{t,b}} \cdot t + \frac{k'_p}{k'_{t,b}} \cdot \ln(-k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0 + (k'_{t,m} + k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0) \cdot \exp(k'_{t,m} \cdot t))$$

Die einzeln vermischten Geschwindigkeitskonstanten können durch Auftragung der auf die Masse des Katalysators bezogenen gebildete Menge an Polymer gegen die Zeit und weitere gezielte Analyse bestimmt werden.

Fall a) Abbruch nur durch Reaktion der aktiven Zentren mit MAO

Die Differentialgleichung für einen Abbruch nur mit MAO lautet:

$$\frac{dx_{C^*}}{dt} = -k'_{t,m} \cdot x_{C^*}$$

Durch Integration folgt:

$$x_{C^*} = (x_{C^*})_0 \cdot \exp(-k'_{t,m} \cdot t)$$

Dieser Ausdruck kann in die Differentialgleichung zur Polymerbildung **4.8** eingesetzt werden und es wird als 1. Ableitung von $m_p(t)$ erhalten:

$$\frac{dm_p}{dt} = k'_p \cdot (x_{C^*})_0 \cdot \exp(-k'_{t,m} \cdot t)$$

Durch logarithmieren dieser Gleichung wird erhalten:

$$\ln\left(\frac{dm_p}{dt}\right) = \ln(k'_p \cdot (x_{C^*})_0) - k'_{t,m} \cdot t$$

Wird nun die linke Seite gegen t aufgetragen, so wird $\ln(k'_p \cdot (x_{C^*})_0)$ als Ordinatenabschnitt und $k'_{t,m}$ als Steigung erhalten.

Fall b) Abbruch nur durch Reaktion der aktiven Zentren miteinander

Die Differentialgleichung für einen Abbruch durch Reaktion der aktiven Zentren miteinander lautet:

$$\frac{dx_{C^*}}{dt} = -k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})^2$$

Durch Integration folgt:

$$x_{C^*} = \frac{(x_{C^*})_0}{1 + k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0 \cdot t}$$

Dieser Ausdruck kann in die Differentialgleichung zur Polymerbildung 4.8 eingesetzt werden und es wird als 1. Ableitung von $m_p(t)$ erhalten:

$$\frac{dm_p}{dt} = k'_p \cdot \frac{(x_{C^*})_0}{1 + k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0 \cdot t}$$

Durch Kürzen und Überführen in die reziproke Form wird folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{dt}{dm_p} = \frac{1}{k'_p \cdot (x_{C^*})_0} + \frac{k'_{t,b}}{k'_p} \cdot t$$

Die Auftragung der linken Seite gegen t liefert $\frac{1}{k'_p \cdot (x_{C^*})_0}$ als Ordinatenabschnitt und

$\frac{k'_{t,b}}{k'_p}$ als Steigung.

Fall c) Abbruch durch beide Reaktionen

Die Differentialgleichung für den Abbruch beider Reaktionen lautet:

$$\frac{dx_{C^*}}{dt} = -k'_{t,m} \cdot x_{C^*} - k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})^2$$

Durch Integration folgt:

$$x_{C^*} = \frac{k'_{t,m} \cdot (x_{C^*})_0}{(k'_{t,m} + k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0) \cdot \exp(k'_{t,m} \cdot t) - k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0}$$

Dieser Ausdruck kann in die Differentialgleichung zur Polymerbildung 4.8 eingesetzt werden und es wird als 1. Ableitung von $m_P(t)$ erhalten:

$$\frac{dm_P}{dt} = k'_p \cdot \frac{k'_{t,m} \cdot (x_{C^*})_0}{(k'_{t,m} + k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0) \cdot \exp(k'_{t,m} \cdot t) - k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0}$$

Die reziproke Form lautet:

$$\frac{dt}{dm_P} = -\frac{k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0}{k'_p \cdot k'_{t,m} \cdot (x_{C^*})_0} + \frac{k'_{t,m} + k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0}{k'_p \cdot k'_{t,m} \cdot (x_{C^*})_0} \cdot \exp(k'_{t,m} \cdot t)$$

Die 2. Ableitung der Gleichung lautet:

$$-\frac{d^2 m_P}{dt^2} = \frac{1}{k'_{t,m} \cdot (x_{C^*})_0} \cdot \left(\frac{dm_P}{dt} \right)^2 \cdot k'_{t,m} \cdot (k'_{t,m} + k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0) \cdot \exp(k'_{t,m} \cdot t)$$

Durch logarithmieren dieser Gleichung wird erhalten:

$$\ln\left(-\frac{d^2 m_p}{dt^2}\right) = 2 \cdot \ln\left(\frac{dm_p}{dt}\right) + \ln\left(\frac{k'_{t,m} \cdot (k'_{t,m} + k'_{t,b} \cdot (x_{C^*})_0)}{k'_{t,m} \cdot (x_{C^*})_0 \cdot k'_p}\right) + k'_{t,m} \cdot t$$

Die Auftragung der linken Seite dieser Gleichung gegen t liefert $k'_{t,m}$ als Steigung. Aus dem Ordinatenabschnitt, die Summe der beiden ersten Glieder auf der rechten Seite, kann $k'_{t,b}$ berechnet werden. Auch die Auftragung der linken Seite der reziproken Form der 1. Ableitung gegen $\exp(k'_{t,m} \cdot t)$ liefert als Ordinatenabschnitt und Steigung zwei Werte, aus denen $k'_{t,b}$ berechnet werden kann, das dann noch die einzige Unbekannte ist.

4.5.1 Modellierung des Aerosil/Cp₂ZrMe₂/MAO-Systems

Simulationen von Polymerisationsversuchen wurden durchgeführt, bei denen die Reaktionstemperatur variiert. Die Daten hierzu, d. h. die Zusammensetzung des Katalysators wie auch die erhaltenen Masse/Zeit-Kurven, wurden von den Versuchen aus Abbildung 4-10 verwendet.

Die Tabelle 4-10 stellt die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsenergien nach Arrhenius und die dazugehörigen Korrelationsfaktoren R² für die zuvor diskutierten 3 Fälle dar.

Tab. 4-10 Nach dem Modell berechnete Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien und die dazugehörigen Korrelationsfaktoren der Versuche aus Abbildung 4-10.

Abbruch 1. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E _a [kJ/mol]	R ²
k _p [L/mol s]	1.326	0.919	0.861	10.4	0.89
k _{t,m} [L/mol s]	0.0199	0.0146	0.0118	12.4	0.99
Abbruch 2. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E _a [kJ/mol]	R ²
k _p [L/mol s]	1.409	0.943	0.876	11.4	0.89
k _{t,b} [L/mol s]	1.610	0.995	0.769	17.6	0.98
Abbruch 1. und 2. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E _a [kJ/mol]	R ²
k _p [L/mol s]	1.339	0.926	0.866	10.5	0.89
k _{t,m} [L/mol s]	0.0184	0.0114	0.00842	18.6	0.99
k _{t,b} [L/mol s]	0.157	0.223	0.228	-8.8	0.82

Die Werte für k_p liegen in allen 3 Fällen auf dem selben Niveau, lediglich k_{t,m} zeigt leichte und k_{t,b} schwere Abweichungen bei dem Vergleich von Fall a und b zu Fall c. Es sind somit die Werte von Fall a und b denen von Fall c vorzuziehen, was auch an den berechneten Aktivierungsenergien in Fall c zu ersehen ist.

Die Abbildung 4-47 gibt den experimentellen und simulierten, wobei nur der Abbruch 1. Ordnung berücksichtigt wurde, Masse/Zeit-Verlauf bei 60 °C wieder.

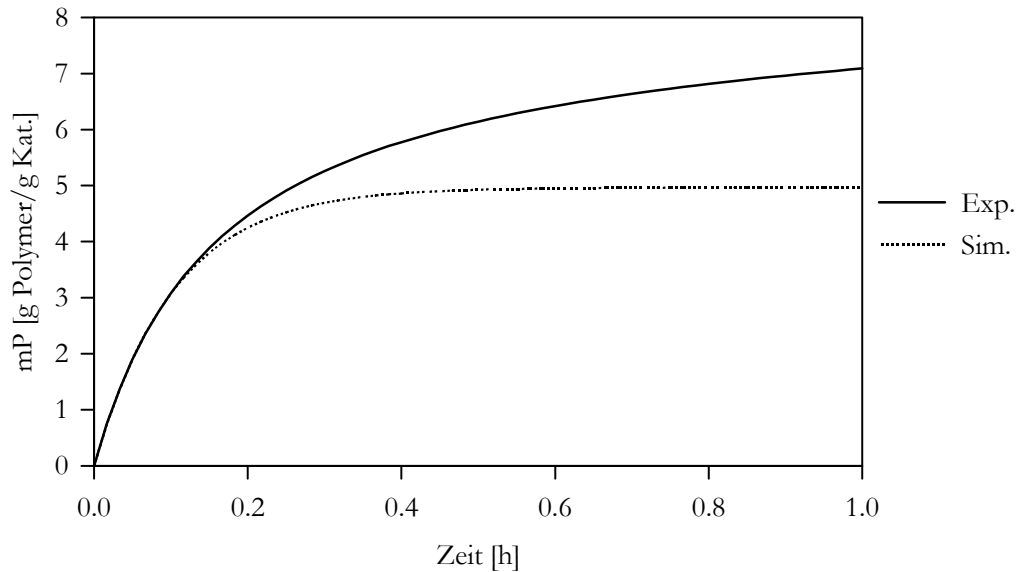


Abb. 4-47 Experimentelle und simulierte Masse/Zeit-Kurven der Versuche aus Abbildung 4-10 bei 60 °C unter Berücksichtigung Abbruch 1. Ordnung (Fall a).

In der Abbildung 4-47 wird deutlich, dass für den Anfangsbereich der Polymerisation das Modell recht gut imstande ist, den experimentellen Kurvenverlauf zu beschreiben. Allerdings zeigt sich eine zunehmende Abweichung zwischen dem simulierten und experimentellen Kurvenverlauf nach ca. 10 Minuten. Der Grund hierfür ist die Berechnung des Konzentration/Zeit-Verlaufes der aktiven Spezies nach dem Modell. So sind nach 30 Minuten sämtliche aktiven Spezies deaktiviert, welches in der Praxis jedoch nicht beobachtet wird.

Die Abbildung 4-48 gibt den Konzentrations/Zeit-Verlauf der aktiven Spezies wieder.

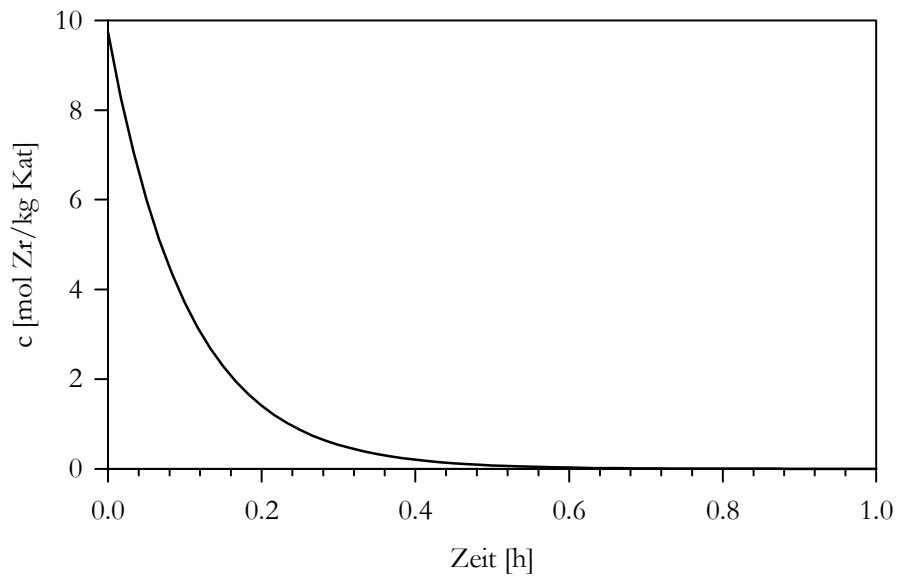


Abb. 4-48 Nach dem Modell berechnete Konzentration der aktiven Spezies bezogen auf die Masse des Katalysators unter Berücksichtigung Abbruch 1. Ordnung (Fall a).

Im nächsten Schritt wird nur der Abbruch 2. Ordnung berücksichtigt, welcher dem zuvor diskutierten Fall b entspricht. Die Abbildung 4-49 gibt den experimentellen und simulierten Masse/Zeit-Verlauf bei 60 °C wieder.

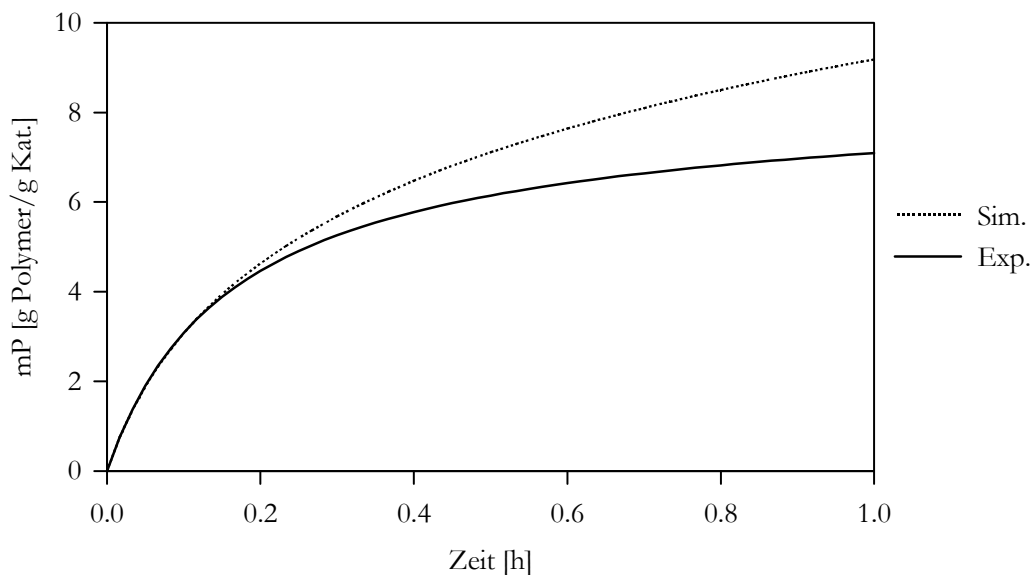


Abb. 4-49 Experimentelle und simulierte Masse/Zeit-Kurven der Versuche aus Abbildung 4-10 bei 60 °C unter Berücksichtigung Abbruch 2. Ordnung (Fall b).

Auch hier findet eine sehr gute Übereinstimmung mit dem simulierten und experimentellen Kurvenverlauf im Anfangsbereich der Polymerisation statt. Ebenfalls zeigt sich eine zunehmende Abweichung nach ca. 10 Minuten. Allerdings ist hier, im Gegensatz zum simulierten Kurvenverlauf bei dem nur der Abbruch 1. Ordnung berücksichtigt wird, eine gegenüber dem experimentellen Kurvenverlauf erhöhte Aktivität feststellbar. Dies kann wieder durch den nach dem Modell berechneten Verlauf der Konzentration der aktiven Spezies erklärt werden. Die Abbildung 4-50 gibt diesen Verlauf wieder.

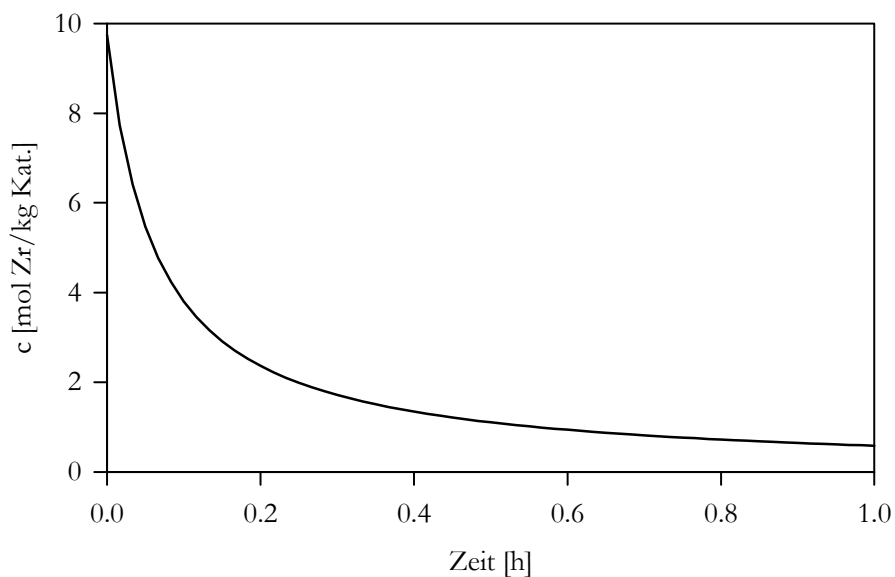


Abb. 4-50 Nach dem Modell berechnete Konzentration der aktiven Spezies bezogen auf die Masse des Katalysators unter Berücksichtigung Abbruch 2. Ordnung (Fall b).

Deutlich zu erkennen ist der weniger stark abfallende Kurvenverlauf der Konzentration der aktiven Spezies gegenüber dem Kurvenverlauf mit Abbruch 1. Ordnung in Abbildung 4-48.

Unter Berücksichtigung der Abbruchsreaktionen 1. und 2. Ordnung, d. h. Fall c, ergeben sich Masse/Zeit-Kurven mit ähnlichem Verlauf wie in Abbildung 4-47, wo nur der Abbruch 1. Ordnung berücksichtigt wurde. Der Abbruch 1. Ordnung ist hier die dominierende Abbruchsreaktion und nimmt folglich mehr Einfluss auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit als der Abbruch 2. Ordnung, was bei folgender Betrachtung auch logisch erscheint:

Bei der Abbruchsreaktion 1. Ordnung wird lediglich MAO benötigt, welches sich permanent in der näheren Umgebung der aktiven Spezies befindet und somit den

Abbruchschritt erheblich erleichtert. Im Gegensatz dazu müssen sich bei dem Abbruch 2. Ordnung zwei aktive mit einer wachsende Polymerketten treffen und deaktivieren, was aufgrund der Volumenvergrößerung des wachsenden Polymerteilchens stetig erschwert wird, da sich die aktiven Zentren dabei zunehmend voneinander entfernen. Da das Modell jedoch nur den Anfangsbereich der Polymerisation berücksichtigt und diesen auch sehr gut zu beschreiben vermag, ergeben die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten durchaus brauchbare Werte. Hier ist die Geschwindigkeitskonstante vom Abbruch 2. Ordnung um den Faktor 10 größer als die beim Abbruch 1. Ordnung. Die Aktivierungsenergie des Abbruches 2. Ordnung ist mit 17.6 kJ/mol höherer als die Aktivierungsenergie von 12.4 kJ/mol bei dem Abbruch 1. Ordnung.

Die Werte für k_p liegen in allen 3 Fällen auf dem selben Niveau, lediglich $k_{t,m}$ zeigt leichte und $k_{t,b}$ schwere Abweichungen bei dem Vergleich von Fall a und b mit Fall c. Es sind also die Werte von Fall a und b gegenüber Fall c vorzuziehen.

In der Abbildung 4-51 ist, neben dem Abbruch 1. und 2. Ordnung, die Masse/Zeit-Kurve ohne Berücksichtigung sämtlicher Abbruchsreaktionen dargestellt.

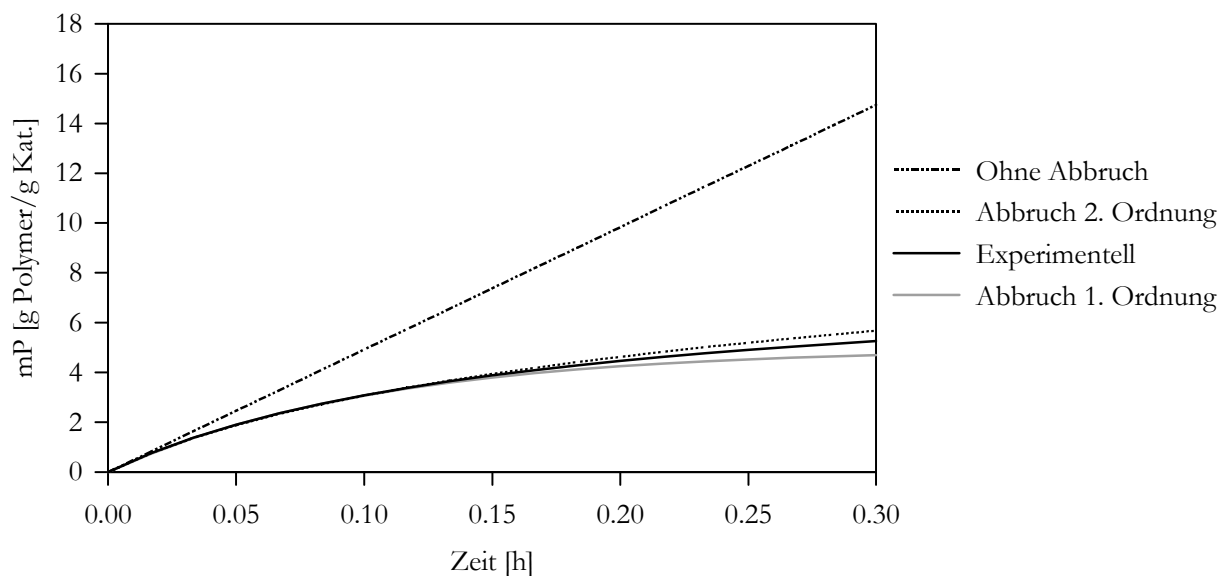


Abb. 4-51 Experimentelle und simulierte Masse/Zeit-Kurven der Versuche aus Abbildung 4-10 bei 60 °C unter Berücksichtigung von Abbruch 1. und 2. Ordnung und keinem Abbruch.

4.5.2 Modellierung des Aerosil/*rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂/MAO-Systems

Die experimentellen Daten zu dieser Simulationsreihe wurden von den Versuchen aus Abbildung 4-45 verwendet.

Die Tabelle 4-11 stellt die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsenergien nach Arrhenius und die dazugehörigen Korrelationsfaktoren R^2 für die zuvor diskutierten 3 Fälle dar.

Tab. 4-11 Nach dem Modell berechnete Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien sowie die dazugehörigen Korrelationsfaktoren der Versuche aus Abbildung 4-45.

Abbruch 1. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	0.5143	0.3267	0.3052	12.5	0.88
$k_{t,m}$ [L/mol s]	0.00908	0.00461	0.005844	10.9	0.45
Abbruch 2. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	0.5163	0.327	0.3057	12.6	0.88
$k_{t,b}$ [L/mol s]	0.5124	0.245	0.3154	12.1	0.48
Abbruch 1. und 2. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	0.5152	0.327	0.3055	12.5	0.88
$k_{t,m}$ [L/mol s]	0.005235	-0.001159	0.00183	16.6	0.01
$k_{t,b}$ [L/mol s]	0.2171	0.3054	0.2159	-0.34	0.01

Die grafischen Auftragungen erhaltener Ergebnisse besitzen alle einen ähnlichen Verlauf wie in Kapitel 4.4.1 bereits dargestellt und werden hier nicht weiter angeführt.

Des Weiteren wird auch hier an den erhaltenen Werten deutlich, dass der Fall c, wie auch bei dem Cp₂ZrMe₂/MAO-System, nicht in der Lage ist, brauchbare Zahlen zu liefern.

In direktem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten beider vorgestellten Systeme werden bei dem Et(Ind)₂ZrMe₂-System um den Faktor 10 niedrigere Werte als bei dem Cp₂ZrMe₂-System erhalten. Dieser Effekt kann mit dem sterisch anspruchsvolleren Ligandensystem bei dem Et(Ind)₂ZrMe₂ erklärt werden, welches sowohl die Insertions- als auch die Abbruchsreaktion(en) erschwert. Experimentell lässt sich dies durch die niedrigere Katalysatoraktivität und das deutlich höhere Massenmittel der erhaltenen Polymere feststellen (vgl. Kapitel 4.1.4 und 4.4.2.1). Allerdings sind die berechneten Aktivierungsenergien für $k_{t,m}$ und $k_{t,b}$ mit 10.9 bzw. 12.1 kJ/mol niedriger als bei dem Cp₂ZrMe₂-System, die für $k_{t,m}$ bei 12.4 und für $k_{t,b}$ bei 17.6 kJ/mol liegen. Hier sollten die

Werte aufgrund des sterisch anspruchsvollen Indenyl-Liganden höher als bei dem Cp_2ZrMe_2 -System liegen. Da der Korrelationsfaktor R^2 allerdings bei 0.45 und 0.48 liegt, sind diese Werte ziemlich ungenau. Weitere Versuche mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen sollten helfen, genauere Werte diesbezüglich zu ermitteln.

4.5.3 Modellierung des Aerosil/Zirkonocen/Borat-Systems

Es wurde versucht, mit dem Modell den Verlauf der Masse/Zeit-Kurven von den Borat-Katalysatoren zu beschreiben. Hierzu wurde mit einem 1:1 Molverhältnis von Zirkonocen zu Borat gerechnet.

Auch wurde der Grundgedanke, also die Chemie des zugrunde gelegten Modells geändert. Es treten keine Abbruchsreaktionen mit MAO in dem Sinne mehr auf, dass andere Elementarreaktionen eingesetzt werden mussten. Lediglich die Übertragungsreaktionen (β -Hydrid-Eliminierung, Abbildung 1-7 und 1-8) sind für die Kettenlängen der Polymere verantwortlich^[47], die jedoch keine Desaktivierung der aktiven Spezies nach sich ziehen. Grassi et al. fanden heraus, dass der β -H-Transfer auf das Metallzentrum die dominierende Übertragungsreaktion ist^[52]. Allerdings verwendeten sie als Monomer Styrol. Einzig und allein die Abbruchsreaktion 2. Ordnung, also zweier aktiver Spezies miteinander könnte vorliegen, da diese ohne die Anwesenheit von MAO abläuft.

Für die Abbruchsreaktion 1. Ordnung gibt es in der Literatur keinen Hinweis. Eine mögliche thermische Desaktivierung könnte eventuell eingesetzt werden, infolge der Durchführung der Polymerisation würde es allerdings keinen Sinn ergeben. Der Katalysator würde schon während des Konstantwiegens der Waagenapparatur, das bei Reaktionstemperatur stattfand, desaktivieren. Trotzdem wurden Simulationen unter Berücksichtigung des Abbruchs 1. Ordnung durchgeführt.

Ein weiterer Schwachpunkt in der Berechnung ist die unbekannt Konzentration an aktiver Spezies auf der Katalysatoroberfläche. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der aktiven Spezies während der Herstellung des Katalysators, aus welchen Gründen auch immer, desaktiviert bzw. inaktiv vorliegt.

Die Tabelle 4-12 stellt die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, die Aktivierungsenergien nach Arrhenius und die dazugehörigen Korrelationsfaktoren R^2 für das System $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Borat}$ aus Abbildung 4-40 dar.

Tab. 4-12 Nach dem Modell berechnete Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien sowie die dazugehörigen Korrelationsfaktoren der Versuche aus Abbildung 4-40.

Abbruch 1. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	4.188	2.53	1.273	27.9	0.98
$k_{t,m}$ [L/mol s]	6.127	2.41	1.006	42.5	0.99
Abbruch 2. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	39	3.26	1.36	79.5	0.95
$k_{t,b}$ [L/mol s]	191	5.763	1.61	113,9	0.96
Abbruch 1. und 2. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	4.23	2.563	1.306	27.5	0.98
$k_{t,m}$ [L/mol s]	5.234	1.436	0.6014	51.1	0.99
$k_{t,b}$ [L/mol s]	1.549	1.346	0.628	20.8	0.83

Die erhaltenen Werte ergeben, dass sowohl die Insertion als auch der Abbruch deutlich schneller ist als bei den entsprechenden MAO-Systemen. Ferner wird ersichtlich, dass die erhaltenen Werte für den Abbruch 2. Ordnung ungewöhnlich hoch sind. Das Modell ist hier nicht in der Lage, den experimentellen Kurvenverlauf zu beschreiben. Nur die Berechnung mit einem Abbruch 1. Ordnung und die Kombination von Abbruch 1. und 2. Ordnung liefern auf den ersten Blick sinnvolle Ergebnisse. Diese können den Anfangsbereich der Polymerisation recht gut beschreiben und liefern einen ähnlichen Kurvenverlauf wie in Abbildung 4-47 zu sehen. Auf eine grafische Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet. Auffällig sind die hohen Aktivierungsenergien im Vergleich zu den MAO-Systemen.

Die letzte Simulationsreihe wurde mit dem $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2/\text{Borat}$ -System durchgeführt. Hierzu wurden die Werte aus den Versuchen der Abbildung 4-43 verwandt. Die Tabelle 4-13 stellt die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsenergien nach Arrhenius und die dazugehörigen Korrelationsfaktoren R^2 dar.

Tab. 4-13 Nach dem Modell berechnete Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien sowie die dazugehörigen Korrelationsfaktoren der Versuche aus Abbildung 4-43.

Abbruch 1. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	0.2618	0.1287	0.0417	42.9	0.96
$k_{t,m}$ [L/mol s]	0.2106	0.0802	0.246	2.4	-
Abbruch 2. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	0.2621	0.1287	0.0418	42.9	0.96
$k_{t,b}$ [L/mol s]	0.2231	0.0819	0.265	2.5	-
Abbruch 1. und 2. Ordnung					
Temperatur [°C]	60	40	25	E_a [kJ/mol]	R^2
k_p [L/mol s]	0.2615	0.1287	0.0418	42.8	0.97
$k_{t,m}$ [L/mol s]	0.613	0.0706	-0.0064	-8.3	-
$k_{t,b}$ [L/mol s]	-0.4209	0.0098	0.272	36.3	-

Dieses Modell war nicht in fähig, den experimentellen Kurvenverlauf zu beschreiben. Infolge der anderen Chemie der Borat-Katalysatoren, während der Herstellung des Katalysators und der Polymerisation, ist es notwendig, hier ein neues Modell zu entwerfen, welches die typischen Eigenschaften des Systems beinhaltet.

Kapitel 5

Diskussion

Es hat sich herausgestellt, dass bei identischer Synthese und gleichen Katalysatorkomponenten gravierende Unterschiede zwischen den einzelnen Trägern hinsichtlich ihrer Aktivität und ihres Polymerisationsverhaltens besteht. Die Größe des Trägers und das Vorhandensein eines Porensystems beeinflussen die Reaktion erheblich.

Die Aerosil-Katalysatoren sind circa um den Faktor 10 aktiver als die SiO₂-Katalysatoren und erreichen Aktivitäten bei einem Al/Zr-Verhältnis von nur 50 wie sie sonst nur in homogener Lösung oder auf herkömmlichen Trägern aufgebracht, bei weit höheren Al/Zr-Verhältnissen erhalten werden^[53,25]. Ein Grund hierfür ist die unterschiedliche Konzentration der aktiven Spezies auf der Oberfläche des Trägers. Bei dem Aerosil ist, wie gezeigt, die Zugänglichkeit des Monomeren zu den aktiven Zentren maximal, wogegen beim SiO₂ sich ein Großteil in den Poren befindet und teilweise nicht reagiert. Zwar werden Fragmentierungseffekte und die daraus folgende Freilegung von aktiven Spezies in den Poren diskutiert^[54], eine quantitative Freilegung kann bei den hier verwendeten Reaktionsbedingungen durch die erhaltenen Aktivitäten jedoch ausgeschlossen werden.

Ein weiteres Argument für die relativ hohe Aktivität bei vergleichsweise niedrigem Al/Zr-Verhältnis gegenüber der homogenen Polymerisation, das generell bei der Heterogenisierung beobachtet wird, ist die gehemmte Bereitschaft Abbruchs- bzw. Übertragungsreaktionen einzugehen^[55]. Die feste Fixierung und folglich die erschwerte Bewegung der Komponenten auf der Oberfläche des Trägers ist entscheidend hierfür.

Die Molmasse der Polymere war bei den Versuchen mit den Aerosil-Katalysatoren insgesamt niedriger als bei den SiO₂-Katalysatoren. So lagen bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C die Massenmittel der Polymere bei dem Aerosil-Katalysator bei 43600 g/mol und bei dem SiO₂-Katalysator bei 152100 g/mol.

Scheinbar steigen, bedingt durch die unterschiedliche MAO-Verteilung auf den Trägern, d. h. höherem Zr/MAO-Verhältnis bei den Aerosil-Katalysatoren, neben der Aktivität auch die Kettenübertragungs- und Abbruchsreaktionen während der Polymerisation.

Es zeigte sich, dass die Aerosil-Katalysatoren kontrollierter polymerisieren und dort einheitlich aktive Zentren bilden, welches sich in monomodalen Kurvenverläufen in den GPC-Spektren bemerkbar machte. Dies war bei den SiO₂-Katalysatoren nicht der Fall. Hier bildeten sich unterschiedlich aktive Zentren, abhängig davon, ob sie sich in den Poren oder auf der Oberfläche des Trägers befinden. Es fanden sich auch Hinweise auf ein mögliches Fragmentieren des Trägers während der Polymerisation. Die Untersuchung diese Fragmentierung war allerdings nicht Bestandteil der Aufgabenstellung dieser Arbeit. Es sei an dieser Stelle nur auf die Arbeiten von Fink et al. verwiesen, die ausführlich das Fragmentierungsverhalten von SiO₂-Trägern untersucht haben^[19,56,57]. Ebenfalls untersuchten sie SiO₂ mit unterschiedlichen Trägergrößen. Diese variierten zwischen 10 µm und 80 µm und stellten ähnliche Abhängigkeiten bezogen auf die Molmasse der Polymere und Aktivität der Katalysatoren, wie oben diskutiert, fest.

Der Wechsel zu dem ansa-Zirkonocen *rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂, welches einen sterisch deutlich anspruchsvolleren Liganden als das Cp₂ZrMe₂ besitzt, zeigte gravierende Änderungen bezüglich der Aktivität des Katalysators und den Molmassen der erhaltenen Polymere. Die Aktivität sank um den Faktor 6, das durch die gehemmte Zugänglichkeit des Monomeren zu dem aktiven Zentrum erklärt werden kann. Zum einen wird aufgrund der Ethyl-Brücke ein rückseitiger Angriff des Monomeren erschwert und zum anderen schirmt der Indenyl-Ligand das Zirkonocenokation besser ab als der Cyclopentadienyl-Ligand. Dies hat zur Folge, dass auf der einen Seite die Erreichbarkeit des aktiven Zentrums von dem Monomer her sinkt, und auf der anderen Seite Abbruchs- und Übertragungsreaktionen langsamer ablaufen. Letzteres macht sich in einer Erhöhung des Massenmittels der erhaltenen Polymere von 43600 g/mol (Cp₂ZrMe₂) hin zu 758700 g/mol (*rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂) bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C bemerkbar.

Für eine weitere Betrachtung des Aerosil-Systems war es erforderlich, genaue Kenntnis über das Trägerverhalten während der Polymerisation zu bekommen. BET-Aufnahmen zeigten zuvor kein Porensystem bei dem reinen und wenige Makroporen bei dem geträgerten Aerosil. Letzteres kann durch die erhöhte Agglomeration des Trägers durch die Aufbringung der aktiven Komponenten, hauptsächlich das MAO, erklärt

werden. Die Oberfläche sank von 272 m²/g nach 178 m²/g. Im Gegensatz dazu zeigte das SiO₂ ein ausgeprägtes Porensystem, dieses bestand aus mikro- und mesoporösen Anteilen. Weiter wurde hier eine Abnahme in der Mikroporosität erkannt. Anscheinend werden die Mikroporen durch die aufgetragenen Komponenten gefüllt. Die Oberfläche nimmt hier von 443 m²/g bei dem reinen SiO₂ nach 256 m²/g bei dem SiO₂-Katalysator hin ab.

Um eine mögliche Fragmentierung des Aerosils während der Polymerisation zu untersuchen, wurden REM- Aufnahmen von Katalysatoren in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit aufgenommen. Es zeigte sich, dass der größte Teil der Katalysatorpartikel polymerisationsaktiv war. Bei einer Vergrößerung um den Faktor 25000 wurden in allen Proben, nämlich nach den verschiedenen Polymerisationszeiten, kugelförmige Primärteilchen gefunden. Diese Strukturen waren in den Proben mit geringerer Polymerisationszeit deutlicher zu erkennen als in denen mit höherer. Die Zunahme des Polymer/Primär-Teilchen-Verhältnisses im Laufe der Polymerisation erschwerte die Deutung der erhaltenen Strukturen. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass keine weitere Fragmentierung des Aerosils während der Polymerisation stattfand.

Eine weitere Erkenntnis wurde durch die "gleichmäßige Färbung" der Katalysatorpartikel gewonnen. So polymerisiert das Teilchen im Inneren genau so schnell wie an der Oberfläche. Dieser Umstand ändert sich während der fortschreitenden Polymerisation nicht. Das Katalysator-Agglomerat, bestehend aus den geträgerten Primärteilchen, bildet scheinbar ein sehr lockeres makroporöses Netzwerk und es entsteht kein Monomerkonzentrationsgradient von der Oberfläche des Agglomerats zu seinem Inneren. Lediglich Diffusionseffekte im Allgemeinen werden im Laufe der Polymerisation auftreten, die jedoch nicht das Verhältnis der Polymerisationsaktivität von äußeren Partikeln zu inneren an sich beeinflussen.

Der Wechsel von dem Cointiator MAO zu dem Trityl-tetrakis-(perfluorphenyl)borat brachte weitere Veränderungen bezogen auf Aktivität und Massenmittel der Polymere mit sich. Die Aktivität von dem Cp₂ZrMe₂/Borat-System war um den Faktor 4 geringer als bei dem analogen MAO-System. Ein möglicher Grund könnte die Ausbildung bimolekularer inaktiver Spezies sein^[46,47] (Abbildung 4-41). Zwar liegt das Gleichgewicht mit der aktiven monomolekularen Spezies ab einer Temperatur von - 40°C bei dem Cp₂ZrMe₂ bzw. 0 °C bei dem Et(Ind)₂ZrMe₂ auf der Seite der monomolekularen

Form^[45], es könnte allerdings infolge von Konzentrationsveränderungen im Zuge der Heterogenisierung trotzdem zur Ausbildung solcher oder anderer inaktiver Spezies kommen. In einer Versuchsreihe stellten G. Fink und N. Herfert solch eine Konzentrationsabhängigkeit fest, bei der sich bimolekulare Spezies bei einer Temperatur von 25 °C bildeten^[47].

Ferner ist bekannt, dass Boran und nicht fluoridierte Borat-Systeme Metallierungs- sowie Phenyl- und Wasserstoffübertragungsreaktionen und im Falle von dem BPh_4^- als Gegenionen photochemische Zersetzung stattfinden können^[58,59]. Diese scheinen bei dem hier verwendeten fluoridierten Borat-System nicht aufzutreten^[49,59]. Genaueres hierüber ist in der Literatur allerdings nicht weiter untersucht worden und kann somit nicht ausgeschlossen werden.

Eine Desaktivierung des hoch empfindlichen Systems durch Verunreinigungen ist ebenfalls trotz der Verwendung von Et_3Al nicht auszuschließen und thermische Instabilitäten werden in homogener Lösung ebenfalls beobachtet^[47,48,49].

Die Molmassen der Polymere, welche durch die Borat-Systeme erhalten wurden, zeigten widersprüchliche Verläufe bezüglich dem Vergleich mit den MAO-Systemen. So erhöhte sich bei dem Cp_2ZrMe_2 das Massenmittel der Polymere von 43600 g/mol mit MAO als Cointiator auf 411000 g/mol mit Borat als Cointiator. Aufgrund fehlender Abbruchsreaktionen bei dem Borat-System ist dieser Verlauf zu erwarten gewesen. Bei dem *rac*- $\text{Et}(\text{ind})_2\text{ZrMe}_2$ erniedrigt sich das Massenmittel der Polymere von 758700 g/mol mit MAO als Cointiator auf 612200 g/mol mit Borat als Cointiator. Anscheinend hat hier der sterisch anspruchsvolle Ligand des *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ mehr Einfluss auf die Vermeidung von Nebenreaktionen als wenn MAO als Cointiator eingesetzt wird.

Durch die gewonnenen Ergebnisse über die Eigenschaften der Aerosil-Katalysatoren war es möglich, ein mathematisches Modell zu entwerfen, welches nur die chemischen Reaktionen im Anfangsbereich der Polymerisation berücksichtigt. Dieses Modell war sehr gut in der Lage, die MAO-Systeme zu Beginn der Polymerisation zu beschreiben. Die erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien lagen alle in einem sinnvollen Bereich.

Die Anwendung dieses Modells auf die Borat-Systeme brachte erhebliche Schwierigkeiten mit sich. Zwar ließen sich die experimentell erhaltenen Kurven mathematisch bis zu einem bestimmten Grad beschreiben, die erhaltenen Werte für die

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien lagen jedoch größtenteils viel zu hoch.

In der Literatur sind nur wenige vergleichbare Veröffentlichungen bekannt, die sich mit der reinen Gasphasenpolymerisation, d. h. ohne Anwesenheit einer weiteren flüssigen Phase, beschäftigen. Westerterp et al.^[60] trägerten $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ auf SiO_2 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $51 \mu\text{m}$ und führten ihre Polymerisationsversuche in einem Autoklaven bei 5 bar Ethendruck durch. Sie stellten ein Modell auf und diskutierten Einflüsse von Abbruchsreaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Ray et al.^[61] führten kinetische Untersuchungen der Homo- und Copolymerisation von Ethen bzw. Ethen/Propen durch. Dabei setzten sie ein unverbrücktes Zirkonocen ein und aktivierten es mit MAO. Als Träger diente SiO_2 . Weitere Angaben bezüglich des katalytischen Systems wurden jedoch nicht gemacht. Hauptaugenmerk ihrer Arbeit lag in der Untersuchung von Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen von Wachstums- und Abbruchsreaktionen. Kallio et al.^[62] fanden heraus, dass Licht erheblichen Einfluss auf die Aktivität der eingesetzten geträgerten Metallocenkatalysatoren besitzt. So konnte eine deutliche Aktivitätssteigerung der Katalysatoren bei der Verwendung von blauem Licht festgestellt werden. Chung und Hsu^[63] untersuchten die Polymerisationskinetik von Ethen mit einem geträgerten $(\text{CH}_3)_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -System. Sie rechneten mit einem Modell unter der Annahme zweier aktiver Spezies und einer Desaktivierungsreaktion 1. Ordnung. Damit wurde der Polymerisationsverlauf über 2 Stunden ohne Berücksichtigung jeglicher Diffusionseffekte simuliert. Normalerweise müssen bei diesen Polymerisationszeiten Effekte wie Porendiffusion, Fragmentierung des Trägers und Diffusion von Monomer zu den aktiven Zentren durch eine sich gebildete Polymerschicht berücksichtigt werden. Hierzu sind viele Versuche unternommen worden, Modelle unter Rücksichtnahme dieser Effekte zu entwickeln. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass der Einsatz von Aerosil als Träger eine Reihe von positiven Eigenschaften während der Polymerisation mit sich bringt. Bei diesem Träger können Trägerfragmentierung, Porendiffusion und zumindest für den Anfangsbereich der Polymerisation die Diffusion von Monomer durch eine sich gebildete Polymerschicht ausgeschlossen werden. Durch diese Umstände gelang es, bisherige kinetische Modelle um gerade diese Faktoren zu vereinfachen selbst ein

einfaches Modell zu entwerfen und so bessere Aussagen über die Mikrokinetik der Polymerisation zu erhalten.

Darüber hinaus ist festzustellen, dass Aerosile an sich als Träger äußerst gut geeignet sind. Es war möglich, sehr aktive Katalysatoren mit diesen Trägern zu fertigen. Diese Aktivität war gegenüber herkömmlichen Trägern, wie das hier untersuchte SiO_2 , um den Faktor 10 erhöht, das gerade für industrielle Produktionen interessant sein dürfte. Ebenfalls war es gelungen, hoch empfindliche Borat-Systeme zu trägern, die polymerisationsaktiv waren. Die Trägerung dieser Systeme auf herkömmlichen Trägern bereitete infolge von Oberflächenreaktionen mit den aktiven Spezies in der Vergangenheit enorme Schwierigkeiten^[64].

Kapitel 6

Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Aerosile als Träger äußerst brauchbar sind. Die hier vorgestellten Systeme konnten Ethen mit einer sehr guten Aktivitäten polymerisieren, welche um den Faktor 10 höher als bei vergleichenden SiO₂-Systemen waren. Ebenfalls sind Aerosile befähigt, als Träger für hoch empfindliche Borat-Systeme zu fungieren. Aufgrund dessen sollte es möglich sein, Aerosile für andere katalytisch aktive Komponenten einzusetzen. Gerade in der Übergangsmetallchemie ist mittlerweile eine Menge von katalytisch sehr aktiven Zusammenstellungen bekannt, welche die Aktivitäten bei den in dieser Arbeit vorgestellten Systemen um ein vielfaches übertreffen^[65]. Die Tatsache, dass ein deutlich niedrigeres Al/Zr-Verhältnis bei Aerosil-Katalysatoren vergleichsweise identische Aktivitäten von homogenen Katalysatoren bei weitaus höheren Al/Zr-Verhältnissen ergeben, lässt weiteren Spielraum im Katalysatordesign zu. So könnten eventuell sehr günstige und deutlich aktivere Katalysatoren entwickelt werden, die für industrielle Anwendungen äußerst interessant sein dürften.

Eine Anwendung der Aerosile in der allgemeinen nicht polymerisationsaktiven heterogenen Katalyse ist ebenfalls denkbar.

Auch könnte das Verhalten der Katalysatoren bei der Änderung des Monomeren untersucht werden. So sollten gerade Fragen der Taktizität und Molmassen der Polymere geklärt werden. Denkbar ist ebenso die Herstellung von Copolymeren mit Hilfe von Aerosil-Katalysatoren. Die dominierenden Abbruchsreaktionen bei der Polymerisation mit Borat-Systemen sind Übertragungsreaktionen. Durch Eliminierung derer, durch noch sterisch anspruchsvollere Liganden, sollte es möglich sein, ein "lebendes" System zu entwickeln. In der Literatur sind viele Katalysatoren und -systeme bekannt, welche durch gezielte Substituierung im Liganden des Metallocens Übertragungsreaktionen verhindern können^[49,65,66]. Die Variation des eingesetzten Borat-Coinitiators sollte mögliche

Nebenreaktionen zwischen Kation und Borat wie auch die Bildung von inaktiven Spezies und thermische Instabilität verringern^[46].

Wie gezeigt, konnte das in dieser Arbeit vorgestellte Modell den Polymerisationsverlauf bis auf ca. 10 Minuten sehr gut beschreiben. Dadurch gelang es, Geschwindigkeitskonstanten für gerade diesen Anfangsbereich der Polymerisation zu ermitteln, wo noch keine Diffusionseffekte seitens des Monomeren auftreten dürften. Nach 10 Minuten Polymerisationszeit war das Modell zunehmend nicht mehr fähig, den experimentellen Kurvenverlauf zu beschreiben. Das primäre Ziel des Modells, d. h. die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für den Anfangsbereich, ist jedoch durchaus gelungen. Um den kompletten Kurvenverlauf zu beschreiben ist es notwendig, Diffusionseffekte, welche mit Sicherheit im späteren Polymerisationsverlauf auftreten, zu berücksichtigen. Ebenfalls müsste der Einfluss von Reaktivierungsreaktionen, die in dem Modell vernachlässigt worden sind, auf das Polymerisationsverhalten hin untersucht werden. Dies könnte z. B. durch Polymerisation von Propen und anschließende Endgruppenuntersuchungen per ¹³C-NMR-Spektroskopie erfolgen.

Kapitel 7

Literatur

1. R. B. Seymour, T. Cheng, *History of Polyolefins*, D. Reidel Publ., Dordrecht **1986**
2. K. Ziegler, *Angew. Chemie*, 76, 545, **1964**
3. G. Natta, *Angew. Chemie*, 76, 553, **1964**
4. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chemie*, 67, 541, **1955**
5. M. Aulbach, F. Küber, *Chemie in unserer Zeit*, 28, 197, **1994**
6. N. Kashiwa, *Polymer*, 12, 603, **1980**
7. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chem. Ind.*, 39, 1032, **1957**
8. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5073, **1957**
9. H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 18, 99, **1980**
10. H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.*, 92, 39, **1980**
11. F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 232, 233, **1982**
12. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6355, **1984**
13. W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brinzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, 97, 507, **1985**
14. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chemie*, 107, 1255, **1995**
15. G. G. Hlatky, *Chem. Rev.*, 100, 1347, **2000**
16. J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A*, 29, 1603, **1991**
17. G. G. Hlatky, D. J. Upton, *Macromolecules*, 29, 8019, **1996**
18. W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 3907, **1996**
19. J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 515, **2000**
20. J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41, 8, **1993**
21. G. G. Hlatky, R. R. Eckmann, H. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2728, **1989**
22. X. Yang, C.L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, 10, 840, **1991**
23. A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem*, 88, 689, **1976**
24. T. Sugano, K. Matsubara, T. Fujita, T. Takahashi, *J. Mol. Catal.*, 82, 93, **1993**
25. S. S. Reddy, S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 20, 309, 367, **1995**
26. W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron*, 7, 2375, **1988**
27. A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi, *Macromol. Chem.*, 22, 2186, **1989**
28. A. R. Siedle, W. M. Lamanna, J. M. Olofson, B. A. Nerad, R. A. Newmark, *Selectivity in Catalysis*, (Hrsg.: M. E. Davis, S. L. Suib), *ACS Symp. Ser.*, 517, 156, **1993**
29. J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.*, 20, 459, **1995**
30. J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Sci.*, 98, 1729, **1976**
31. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 9406, **1990**
32. T. Tsutsui, A. Mizuno, N. Kashiwa, *Polymer*, 30, 428, **1989**

33. W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 3, 377, **1986**
34. J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.*, 20, 459, **1995**
35. R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1718, **1986**
36. R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7410, **1986**
37. G. Hlatky, D. J. Upton, H. W. Turner, *US Pat. Appl.*, 459921, **1990**
38. X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 3623, **1991**
39. Schriftenreihe Pigmente, *Grundlagen von Aerosil*, 11, Degussa AG **1998**
40. A. G. Massey, A. J. Park, *Organometal. Chem.*, **1964**, 2, 245
41. J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8570-8571
42. M. Arndt, Hamburg Inst. TMC, Oktober **1997**
43. M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics*, **1993**, 12, 633-640
44. M. Eggert, Dissertation Universität Essen, **1999**
45. M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.*, 106, 1715, **1994**
46. Y. X. Chen, M. V. Metz, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6287, **1998**
47. N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 14, 91, **1993**
48. L. Yang, A. Ishihara, T. Marks, *Organometallics*, 14, 3135, **1995**
49. X. Chen, T. Marks, *Chem. Rev.*, 100, 1391, **2000**
50. C. Eberstein, Dissertation TU Berlin, Wissenschaft & Technik Verlag, **1995**
51. K. Y. Choi, W. H. Ray, *Chemical Engineering Science*, Vol. 43, Nr. 10, 2587, **1988**
52. A. Grassi, C. Lamberti, A. Zambelli, I. Mingozzi, *Macromolecules*, 30, 1884, **1997**
53. M. C. Sacchi, D. Zucchi, I. Tritto, P. Locatelli, *Macromol. Rapid Commun.*, 16, 581, **1995**
54. A. Hutchinson, C. M. Chen, W. H. Ray, *J. Appl. Poly. Sci.*, 44, 1389, **1992**
55. W. Kaminsky, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C37(3), 519, **1997**
56. B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, G. Fink, *Acta Polymer*, 48, 392, **1997**
57. R. Goretzki, G. Fink, B. Tesche, B. Steinmetz, R. Rieger, W. Uzick, *J. Poly. Sci.*, Part A, 37, 667, **1999**
58. S. H. Strauss, *Chem. Rev.*, 93, 927, **1993**
59. M. Bochmann, *Angew. Chemie*, 104, 1206, **1992**
60. P. Roos, G. B. Meier, J. J. C. Samson, G. Weickert, K. R. Westerterp, *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 319, **1997**
61. Z. G. Xu, S. Chakravarti, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 81, **2001**
62. K. Kallio, A. Wartmann, K. H. Reichert, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 1330, **2001**
63. J. S. Chung, J. C. Hsu, *Polymer*, 43, 1307, **2002**
64. G. Hlatky, *Chem. Rev.*, 100, 1347, **2000**
65. G. Britovsek, V. Gibson, D. Wass, *Angew. Chem.*, 111, 448, **1999**
66. K. Sinclair, R. Wilson, *Chemistry & Industry*, 857, **1994**

Anhang A

Wertetabellen

Tab.1 Einsatzmengen bei der Herstellung der Katalysatoren mit MAO als Coinitiator.

Zirkonocen	n (Zr) [mmol]	V (MAO)* [mL]	Träger	m (Träger) [mg]
Cp_2ZrMe_2	0.1189	3.8	Aerosil R812	1295
$\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrMe}_2$	0.0887	2.8	Aerosil R812	1451
Cp_2ZrMe_2	0.1003	3.2	SiO_2	1093

* $c(\text{Al})$ in MAO = 1.78 mol/L, 4.8 m% Al in MAO-Lsg.

Tab.2 Einsatzmengen bei der Herstellung der Katalysatoren mit Borat als Coinitiator.

Zirkonocen	n (Zr) [mmol]	m (Borat) [mmol]	Träger	m (Träger) [mg]
Cp_2ZrMe_2	0.1056	0.1056	Aerosil R812	1151
$\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrMe}_2$	0.0699	0.0699	Aerosil R812	1136

Anhang B

Modell

Mathcad-Listing zur Ermittlung der Kinetik als Beispiel für das Cp2ZrMe2/MAO-System:

Versuch Aerosil/MAO 60°C

Notwendige Daten:

Masse des Katalysators: $m_{\text{Kat}} := 0.0122 \text{ gm}$ gm = gramm [g]

Masse des NaCl: $m_{\text{NaCl}} := 5.0 \cdot \text{gm}$

Schüttvolumen des NaCl: $V_{\text{SchüttNaCl}} := \frac{6.1}{5.1} \cdot \frac{\text{mL}}{\text{gm}}$

$$V_{\text{SchüttNaCl}} = 1.196 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

Reaktionstemperatur: $T_R := 333.16 \text{ K}$

Massekonzentration des Ethylens

$T_0 := 273.16 \text{ K}$

$$V_{M_0} := 22.246 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$V_{MTR} := V_{M_0} \cdot \frac{T_R}{T_0}$$

$$V_{MTR} = 0.027 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$M_{GE} := 28 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$$

$$C_M := \frac{M_{GE}}{V_{MTR}}$$

$$C_M = 1.032 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Beladung des Katalysators

Metallocen: Cp_2ZrMe_2

Mole Zirkon n_{ZrO} :

$$n_{\text{ZrO}} := 0.0001189 \text{ mol}$$

$$n_{\text{ZrO}} = 1.189 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{MGZr} := 0.251481 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

$$m_{\text{ZrO}} := \text{MGZr} \cdot n_{\text{ZrO}}$$

$$m_{\text{ZrO}} = 2.99 \times 10^{-5} \text{ kg}$$

Masse des Trägers

$$m_{\text{SiO}_2} := 43.3 \cdot m_{\text{ZrO}}$$

$$m_{\text{SiO}_2} = 1.295 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

Mole MAO:

$$n_{\text{MAO}} := 50 \cdot n_{\text{ZrO}}$$

$$n_{\text{MAO}} = 5.945 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Beladung mit Zirkon

$$x_{\text{C0}} := \frac{n_{\text{ZrO}}}{m_{\text{Kat}}}$$

$$x_{\text{C0}} = 9.746 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Beladung mit MAO

$$x_{\text{MAO}} := \frac{n_{\text{MAO}}}{m_{\text{Kat}}}$$

$$x_{\text{MAO}} = 487.295 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Trägertyp Aerosil R812

$$V_{\text{SchüttAerosil}} := \frac{29.1 \text{ mL}}{0.98 \text{ gm}}$$

scheinbare Katalysatordichte:

$$\rho_{\text{Kat}} := \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{SchüttNaCl}} \cdot m_{\text{NaCl}} + V_{\text{SchüttAerosil}} \cdot m_{\text{SiO}_2}}$$

$$\rho_{\text{Kat}} = 0.275 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

:= 
C:\..\aemao60.xls

Messwerte auf den Nullpunkt korrigieren:

Zeit := Messwert⁽¹⁾

Messdaten := Messwert⁽²⁾

Korrektur := Messwert_{1,2}

Nullpunktmesswert := $\overrightarrow{\text{Messdaten} - \text{Korrektur}}$

Umrechnung der korrigierten Messwerte in g Polymer / g Katalysator, mP

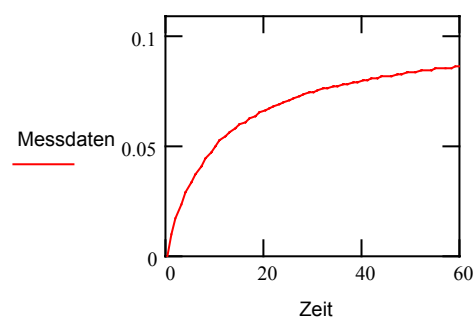
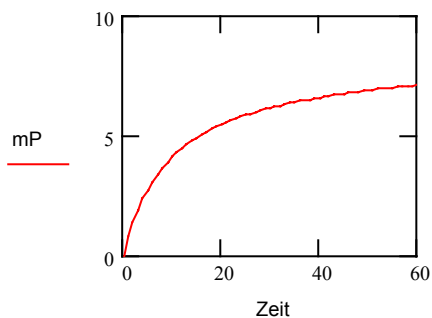
$$mP := \left(\frac{\overrightarrow{\text{Nullpunktmesswert}}}{\frac{mKat}{gm}} \right)$$

Tabelle erzeugen in der sowohl die Zeit, die Messdaten, die korrigierten Messwerte und die Gramm Polymer enthalten sind.

tab1 := erweitern(Messwert, Nullpunktmesswert)

tab2 := erweitern(tab1, mP)

Als nächstes wird die Abbildung mP gegen die Zeit erstellt.



Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für den Anfangsbereich der Messungen:

20 min

Extraktion der ersten 20 Werte für die Zeit und für mP aus der Tabelle 2 (tab2):

i := 1.. 21 j1 := 1 j2 := 4 Zeit20_i := tab2_{i,j1} mP20_i := tab2_{i,j2}

Zur Berechnung der Polynomkoeffizienten werden die XY-Daten benötigt, hier die Zeit und mP. Außerdem muß man die Anzahl Zeilen(daten) angeben und den Grad des Polynoms

X := Zeit20 Y := mP20 k := 5

Mit regress(X,Y,k) werden Polynomkoeffizienten berechnet

PN := regress(X, Y, k)

$PN^T = (3 \quad 3 \quad 5 \quad 4.75 \times 10^{-3} \quad 0.808 \quad -0.07 \quad 4.298 \times 10^{-3} \quad -1.51 \times 10^{-4} \quad 2.213 \times 10^{-6})$

Regressionskurve

$B0 := (PN^T)_{1,4} \quad B0 = 4.75 \times 10^{-3}$

$B1 := (PN^T)_{1,5} \quad B1 = 0.808$

$B2 := (PN^T)_{1,6} \quad B2 = -0.07$

$B3 := (PN^T)_{1,7} \quad B3 = 4.298 \times 10^{-3}$

$B4 := (PN^T)_{1,8} \quad B4 = -1.51 \times 10^{-4}$

$B5 := (PN^T)_{1,9} \quad B5 = 2.213 \times 10^{-6}$

vereinfachende Substitution

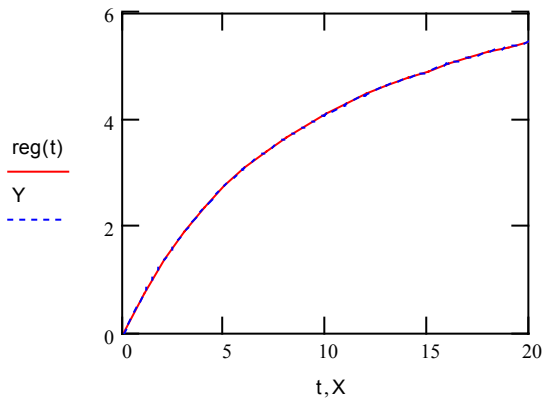
t := Zeit20

mIPr := B0 + B1·t + B2·t² + B3·t³ + B4·t⁴ + B5·t⁵

reg(t) := B0 + B1·t + B2·t² + B3·t³ + B4·t⁴ + B5·t⁵

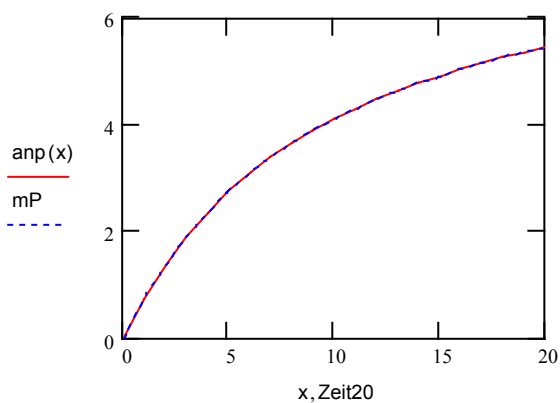
Funktion zur Anpassung des Polynoms. Interpoliert den Wert aus Regression-Koeffizienten. Liefert den interpolierten y-Wert zur Stelle x.

i := 0.. 20



x := 0.. 20

anp(x) := interp(PN, X, Y, x)



Berechnung der ersten und zweiten Ableitungen der Regressionsgleichung

$$\text{Abl1} := B1 + 2 \cdot B2 \cdot \text{Zeit20} + 3 \cdot B3 \cdot \text{Zeit20}^2 + 4 \cdot B4 \cdot \text{Zeit20}^3 + 5 \cdot B5 \cdot \text{Zeit20}^4$$

$$\text{Abl2} := 2 \cdot B2 + 6 \cdot B3 \cdot \text{Zeit20} + 12 \cdot B4 \cdot \text{Zeit20}^2 + 20 \cdot B5 \cdot \text{Zeit20}^3$$

Berechnung des natürlichen Logarithmus der ersten Ableitung:

$$\lnAbl1 := \ln(Abl1)$$

Berechnung des natürlichen Logarithmus der zweiten Ableitung:

$$\lnAbl2 := \ln(-Abl2)$$

tab3 := Zeit20

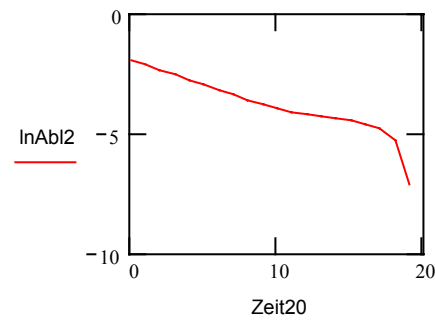
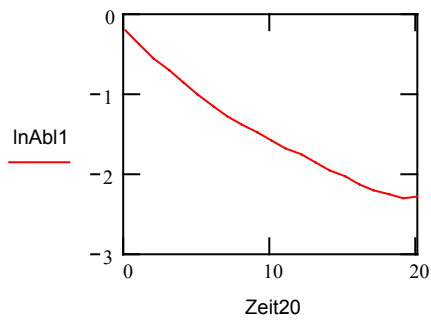
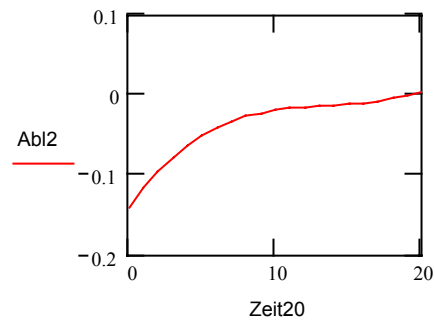
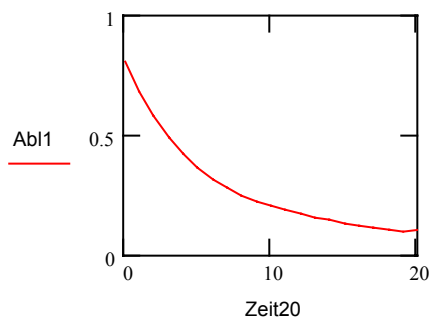
tab4 := erweitern(tab3, mP20)

tab5 := erweitern(tab4, Abl1)

tab6 := erweitern(tab5, Abl2)

tab7 := erweitern(tab6, lnAbl1)

tab8 := erweitern(tab7, lnAbl2)



Einzelberechnung der Geschwindigkeitskonstanten über 20 min Reaktionszeit**Reaktion mit Abbruch erster Ordnung**

Arbeitsgleichungen

$$\ln\left(\frac{dmP}{dt}\right) := \ln(kp1O \cdot CM \cdot xC0) - ktm1O \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot t$$

Abkürzungen

$$kpstrich1O := kp1O \cdot CM$$

$$ktmstrich1O := ktm1O \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0$$

$$\left(\frac{1}{\text{min}}\right)$$

$$kp2strich1O := kp1O \cdot CM \cdot xC0$$

$$\left(\frac{1}{\text{min}}\right)$$

Daraus folgt

$$\ln\left(\frac{dmP}{dt}\right) := \ln(kp2strich1O) - ktmstrich1O \cdot t$$

Auftragen der ersten Ableitung von $\ln(dmP/dt) = \ln(Abl1)$ gegen die Zeit liefert als Ordinate $\ln(kp2strich1O)$ und als Steigung $ktmstrich1O$.

Der erste Bereich von $\ln(Abl1)$ bis etwa 5 min verläuft praktisch linear, so daß man für ihn eine lineare Regressionsrechnung anstellen kann.

$$i := 1.. 6$$

$$vx_i := tab8_{i,1}$$

$$vy_i := tab8_{i,5}$$

$$vx = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{pmatrix} \quad vy = \begin{pmatrix} -0.213 \\ -0.385 \\ -0.553 \\ -0.716 \\ -0.871 \\ -1.017 \end{pmatrix}$$

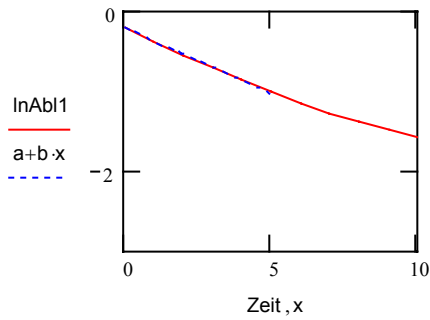
$$a := \text{achsenabschn}(v_x, v_y) \quad a = -0.223$$

$$b := \text{neigung}(v_x, v_y) \quad b = -0.161$$

$$\text{korr}(v_x, v_y) = -1$$

$$x := 0..5$$

$$y(x) := a + b \cdot x$$



Daraus ergeben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten

$$k_{p2\text{strich}10} := \exp(a) \cdot \frac{1}{\text{min}} \quad k_{p2\text{strich}10} = 0.013 \text{ Hz}$$

$$k_{p10} := \frac{k_{p2\text{strich}10}}{x_{C0} \cdot \text{CM}} \quad k_{p10} = 1.326 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

$$k_{tm\text{strich}10} := -b \frac{1}{\text{min}} \quad k_{tm\text{strich}10} = 2.687 \times 10^{-3} \text{ Hz}$$

$$k_{tm10} := \frac{k_{tm\text{strich}10}}{\rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{MAO}0}} \quad k_{tm10} = 2.008 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

Reaktion mit Abbruch zweiter Ordnung

Arbeitsgleichungen:

$$\frac{dt}{dmP} := \frac{1}{k_p \cdot CM \cdot xC_0} + \frac{k_{tb} \cdot \rho_{Kat}}{k_p \cdot CM} \cdot t$$

Abkürzungen:

$$k_{p2strich2O} := k_{p2O} \cdot CM \cdot xC_0$$

$$k_{tbk_{p2O}} := \frac{k_{tb} \cdot \rho_{Kat}}{k_p \cdot CM}$$

Daraus folgt:

$$\frac{dt}{dmP} := \frac{1}{k_{p2strich2O}} + k_{tbk_{p2O}} \cdot t$$

Auftragen von $1/(dmP/dt)$ gegen die Zeit liefert als Ordinate $1/k_{p2O}$ und als Steigung $k_{tbk_{p2O}}$

$$rezAbl1 := \frac{1}{Abl1}$$

Über die ersten 5 min läuft die Funktion $rezAbl1$ praktisch linear, so daß man eine lineare Regression durchführen kann.

$$i := 1..6 \quad vvx := tab6_{i,1} \quad vvy := rezAbl1_i$$

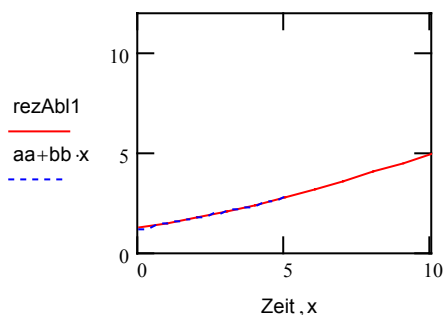
$$aa := \text{achsenabschn}(vvx, vvy) \quad aa = 1.176$$

$$bb := \text{neigung}(vvx, vvy) \quad bb = 0.306$$

$$\text{korr}(vvx, vvy) = 0.996$$

$$x := 0..5$$

$$yy(x) := aa + bb \cdot x$$



Daraus ergeben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten

$$kp2strich2O := \frac{1}{aa} \cdot \frac{1}{\text{min}} \quad kp2strich2O = 0.014\text{Hz}$$

$$kp2O := \frac{kp2strich2O}{xC0 \cdot CM} \quad kp2O = 1.409 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

$$ktb2O := bb \quad ktb2O = 0.306$$

$$ktb2O := \frac{ktb2O \cdot kp2O \cdot CM}{\rho_{Kat}} \quad ktb2O = 1.619 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

Reaktion mit Abbruch erster und zweiter Ordnung

Arbeitsgleichungen:

$$\ln\left(\frac{-d^2mP}{dt^2}\right) := 2 \cdot \ln\left(\frac{dmP}{dt}\right) + \ln\left[\frac{ktm12O \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot (ktm12O \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 + ktb12O \cdot \rho_{Kat} \cdot xC0)}{ktm12O \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot xC0 \cdot kp12O \cdot CM}\right] + ktm12O \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO \cdot t$$

Abkürzungen:

$$a := ktm12O \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0$$

$$astrich := ktm12O \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot xC0 \cdot kp12O \cdot CM$$

$$bstrich := ktb12O \cdot \rho_{Kat} \cdot xC0$$

Daraus folgt:

$$\ln\left(\frac{-d^2mP}{dt^2}\right) := 2 \cdot \ln\left(\frac{dmP}{dt}\right) + \ln\left[a \cdot \left(\frac{a + bstrich}{astrich}\right)\right] + a \cdot t$$

Auftragen von $\ln(d^2mP/dt^2) - (2 \cdot \ln(dmP/dt))$ gegen die Zeit liefert $\ln(a(a + b')/a')$ als Ordinatenabschnitt und a als Steigung.

$$\text{DiffIn} := \ln\text{Abl2} - 2 \cdot \ln\text{Abl1}$$

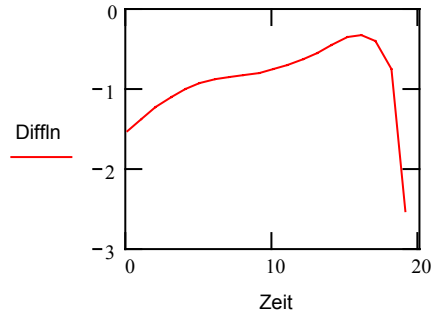
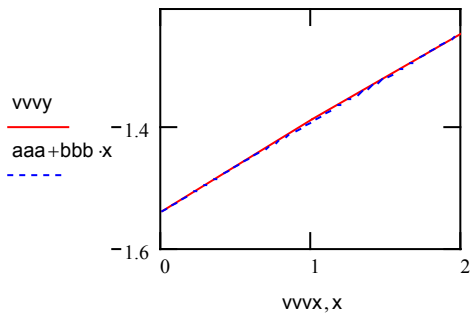
Der erste Bereich bis etwa 2 min verläuft praktisch linear so dass man für ihn eine lineare Regressionsrechnung anstellen kann.

$$i := 1..3 \quad vvx := \text{tab8}_{i,1} \quad vvy := \text{tab8}_{i,6} - 2 \cdot \text{tab8}_{i,5}$$

$$aaa := \text{achsenabschn}(v vx, v vy)$$

$$aaa = -1.537 \quad bbb := \text{neigung}(v vx, v vy) \quad bbb = 0.148$$

$$\text{korr}(vx, vy) = -1 \quad x := 0..2 \quad yyy(x) := aaa + bbb \cdot x$$



$$a := bbb \cdot \frac{1}{\text{min}} \quad a = 2.472 \times 10^{-3} \text{ Hz}$$

$$k_{\text{tm12O}} := \frac{a}{\rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{MAO0}}} \quad k_{\text{tm12O}} = 1.847 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

Der Ordinatenabschnitt entspricht aaa.

$$\ln \left[a \cdot \left(\frac{a + \text{bstrich}}{\text{astrich}} \right) \right] := \text{aaa}$$

$$\ln \left[bbb \cdot \left(\frac{bbb + \text{bstrich}}{\text{astrich}} \right) \right] := \text{aaa}$$

$$bbb \cdot \left(\frac{bbb + \text{bstrich}}{\text{astrich}} \right) := \exp(\text{aaa})$$

$$\frac{bbb + \text{bstrich}}{\text{astrich}} := \frac{\exp(\text{aaa})}{bbb}$$

Zur Ermittlung der weiteren Konstanten astrich und bstrich ist eine zweite Differentialgleichung notwendig:

$$\frac{dt}{dmP} := \frac{-(k_{\text{tb12O}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{C0}})}{(k_{\text{tm12O}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{MAO0}} \cdot x_{\text{C0}} - k_{\text{p12O}} \cdot \text{CM}} + \left(\frac{k_{\text{tm12O}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{MAO0}} + k_{\text{tb12O}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{C0}}}{k_{\text{tm12O}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{MAO0}} \cdot x_{\text{C0}} - k_{\text{p12O}} \cdot \text{CM}} \right) \cdot \exp(k_{\text{tm12O}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{MAO0}} \cdot t)$$

$$\frac{dt}{dmP} := \frac{-\text{bstrich}}{\text{astrich}} + \frac{a + \text{bstrich}}{\text{astrich}} \cdot \exp(a \cdot t)$$

Auftragen von dt/dmP gegen exp(at) liefert bstrich/astrich als Ordinatenabschnitt und (a+bstrich)/astrich als Neigung.

Für $t = 0$ wird $\text{rezAbl}_1 = 1.237$

Die Differenz

$$\frac{a + \text{bstrich}}{\text{astrich}} - \frac{\text{bstrich}}{\text{astrich}}$$

reduziert sich zu

$$\frac{a}{\text{astrich}} + \frac{\text{bstrich}}{\text{astrich}} - \frac{\text{bstrich}}{\text{astrich}} = \frac{a}{\text{astrich}}$$

Also ist mit $a = \text{bbb}$

$$\frac{\text{bbb}}{\text{astrich}} := \text{rezAbl}_1$$

$$\text{astrich} := \frac{\text{bbb}}{\text{rezAbl}_1}$$

$$\text{astrich} = 0.12$$

Es war weiterhin

$$\frac{\text{bbb} + \text{bstrich}}{\text{astrich}} := \frac{\exp(\text{aaa})}{\text{bbb}}$$

$$\frac{\text{bbb}}{\text{astrich}} + \frac{\text{bstrich}}{\text{astrich}} := \frac{\exp(\text{aaa})}{\text{bbb}}$$

$$\text{bstrich} := \left(\frac{\exp(\text{aaa})}{\text{bbb}} - \frac{\text{bbb}}{\text{astrich}} \right) \cdot \text{astrich} \cdot \frac{1}{\text{min}}$$

$$\text{bstrich} = 4.232 \times 10^{-4} \text{ Hz}$$

Daraus folgen die Geschwindigkeitskonstanten

$$\text{astrich} := \text{ktm12O} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{MAO0}} \cdot x_{\text{C0}} \cdot \text{kp12O} \cdot \text{CM}$$

$$\text{kp12O} := \frac{\text{astrich}}{(\text{ktm12O} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{MAO0}} \cdot x_{\text{C0}} \cdot \text{CM})} \cdot \frac{1}{\text{min}^2}$$

$$\text{kp12O} = 1.339 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

$$\text{bstrich} := \text{ktb12O} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{C0}}$$

$$\text{ktb12O} := \frac{\text{bstrich}}{(\rho_{\text{Kat}} \cdot x_{\text{C0}})}$$

$$\text{ktb12O} = 1.581 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

Zusammenfassung aller Koeffizienten

Abbruch 1. Ordnung

$$kp1O = 1.326 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}} \quad ktm1O = 2.008 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

Abbruch 2. Ordnung

$$kp2O = 1.409 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}} \quad ktb2O = 1.619 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

Abbruch 1. und 2. Ordnung

$$kp12O = 1.339 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}} \quad ktm12O = 1.847 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}} \quad ktb12O = 1.581 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

Integrierte Gleichungen

Zeits := Zeit20·60

t := Zeits

Abbruch 1. Ordnung

$$v1 := ktm10 \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot s \qquad mP10 := \frac{kp10 \cdot CM}{v1} \cdot xC0 \cdot (1 - \exp(-v1 \cdot t)) \cdot s$$

Abbruch 2. Ordnung

$$v2 := ktb20 \cdot \rho_{Kat} \cdot xC0 \cdot s \qquad mP20 := \frac{kp20 \cdot CM}{ktb20 \cdot \rho_{Kat}} \cdot \ln(1 + v2 \cdot t)$$

Abbruch 1. und 2. Ordnung

$$v121 := (-ktb120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xC0) \cdot s$$

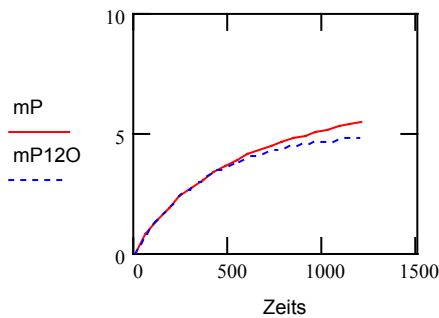
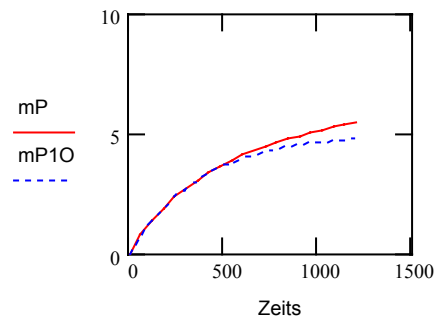
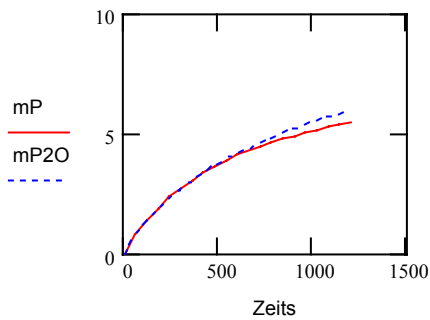
$$v122 := (ktm120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 + ktb120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xC0) \cdot s$$

$$v123 := ktm120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot s$$

$$v124 := \frac{ktm120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot kp120 \cdot CM}{ktb120 \cdot \rho_{Kat}} \cdot s$$

$$Fak := \frac{kp120 \cdot CM}{ktb120 \cdot \rho_{Kat}} \cdot \ln(v121 + v122 \cdot \exp(v123 \cdot t))$$

$$mP120 := \frac{-kp120 \cdot CM}{ktb120 \cdot \rho_{Kat}} \cdot \ln(v123) - v124 \cdot t + Fak$$



Versuch Walden aerosil/MAO 60 °C

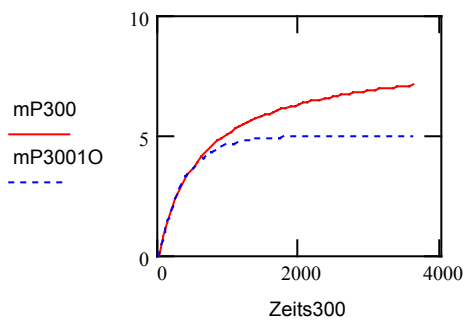
Beschreibung der ganzen aufgenommenen Meßkurve bis 60 min Extraktion der ersten 60 Werte aus der Tabelle 2

$$N := 61 \quad i := 1.. N \quad j1 := 1 \quad j2 := 4$$

$$\text{Zeits300}_i := \text{tab2}_{i,j1} \cdot 60 \quad \text{mP300}_i := \text{tab2}_{i,j2}$$

Integrale Gleichung für einen Abbruch erster Ordnung

$$\text{mP3001O} := \frac{\text{kp1O} \cdot \text{CM}}{\nu 1} \cdot \text{xC0} \cdot (1 - \exp(-\nu 1 \cdot \text{Zeits300})) \cdot \text{s}$$

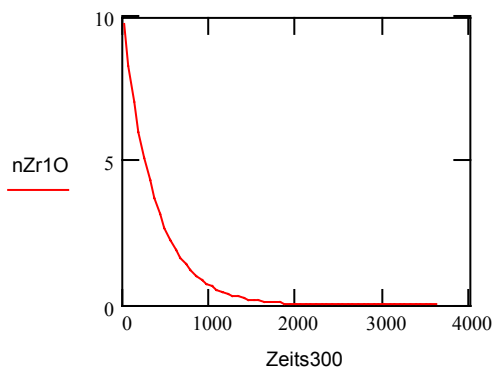


$$\text{ktm1O} = 2.008 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{s mol}}$$

Verlauf der Konzentration der aktiven Spezies nach dem Modell

$$\text{nZr1O} := \text{xC0} \cdot \exp(-\nu 1 \cdot \text{Zeits300})$$

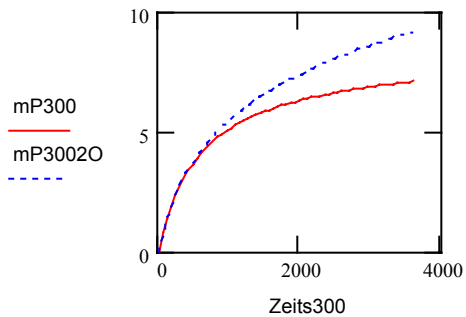
$$\text{xC0} = 9.746 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$



Integrale Gleichung für einen Abbruch zweiter Ordnung

$$v2 := ktb2O \cdot \rho_{Kat} \cdot xC0 \cdot s$$

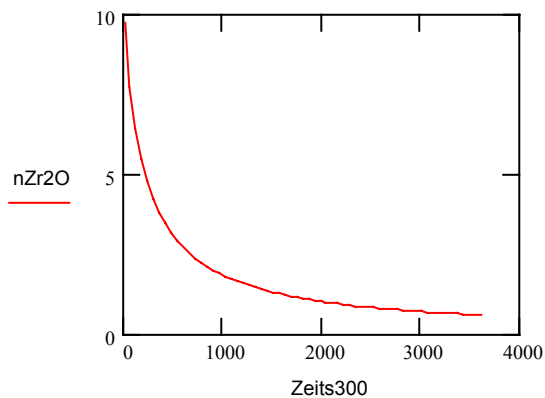
$$mP3002O := \frac{kp2O \cdot CM}{ktb2O \cdot \rho_{Kat}} \cdot \ln(1 + v2 \cdot Zeits300)$$



$$ktb2O = 1.619 \times 10^{-3} \frac{m^3}{s \cdot mol}$$

Verlauf der Konzentration der aktiven Spezies nach dem Modell

$$nZr2O := \frac{xC0}{1 + v2 \cdot Zeits300}$$



Integrale Gleichung für den Abbruch 1. und 2. Ordnung

$$v121 := (-ktb120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xC0) \cdot s$$

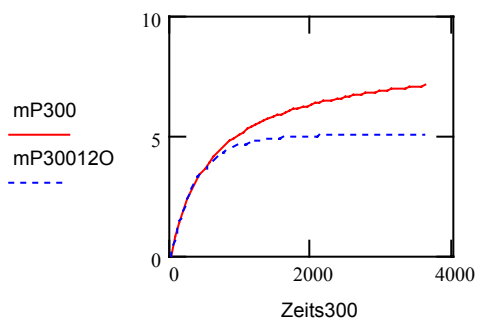
$$v122 := (ktm120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 + ktb120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xC0) \cdot s$$

$$v123 := ktm120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot s$$

$$v124 := \frac{ktm120 \cdot \rho_{Kat} \cdot xMAO0 \cdot kp120 \cdot CM}{ktb120 \cdot \rho_{Kat}} \cdot s$$

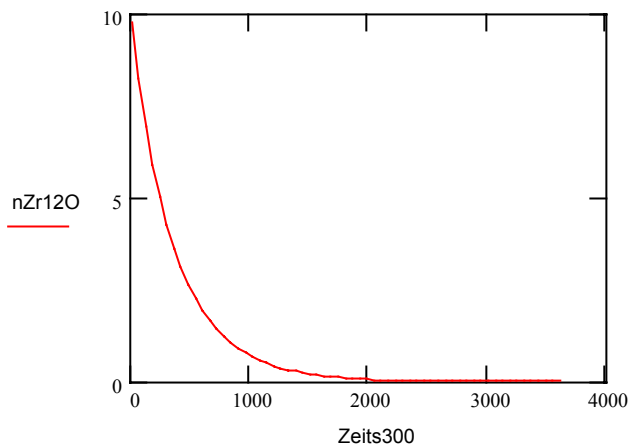
$$Fak := \frac{kp120 \cdot CM}{ktb120 \cdot \rho_{Kat}} \cdot \ln(v121 + v122 \cdot \exp(v123 \cdot Zeits300))$$

$$mP300120 := \frac{-kp120 \cdot CM}{ktb120 \cdot \rho_{Kat}} \cdot \ln(v123) - v124 \cdot Zeits300 + Fak$$



$$xC0 = 9.746 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

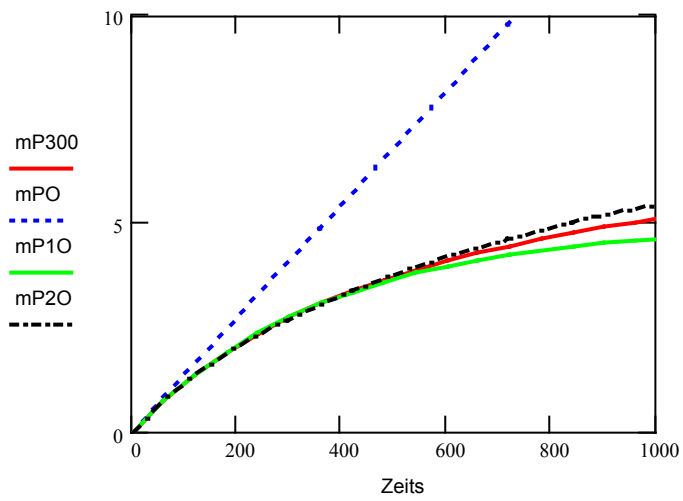
$$nZr120 := \frac{v123 \cdot xC0}{v121 + (v123 - v121) \cdot \exp(v123 \cdot Zeits300)}$$



Integrale Gleichung ohne Abbruch

$$k_p := \frac{k_{p10} + k_{p20} + k_{p120}}{3}$$

$$m_{PO} := k_p \cdot x_{C0} \cdot CM \cdot \text{Zeits}$$



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Mirko Walden
Geburtsdatum/-ort	22. Mai 1972 in Herten
Familienstand	Ledig
Adresse	Bachstrasse 48, 45699 Herten

Schulbildung

08/1978 – 07/1982	Grundschule, Herten
08/1982 – 07/1988	Private bischöfliche Ganztagschule Realschule, Herten
09/1992 – 07/1993	Fachhochschule Hans-Böckler Kollegschule, Marl

Beruflicher Werdegang

09/1988 – 01/1991	Ausbildung zum Chemikant bei der Hüls AG, Marl
01/1991 – 08/1992	Beschäftigung als Chemikant bei der Hüls AG, Marl

Hochschulausbildung

10/1993 – 09/1999	Universität Essen, Fachbereich Chemie <ul style="list-style-type: none">• Diplomvorprüfungen: 10/1996• Diplomprüfungen: 12/1998• Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Bandermann: 09/1999, Thema: Gasphasenpolymerisation von Propen mit Zirkonocen-katalysatoren
10/1999 – 07/2002	Universität Essen, Fachbereich Chemie <ul style="list-style-type: none">• Promotion am Institut für Technische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Bandermann, Thema: Gasphasenpolymerisation von Ethen mit Metallocen-katalysatoren auf hochdispersen Siliziumdioxid-Trägern
Seit 08/2002	Beschäftigt als wiss. Mitarbeiter bei der Degussa AG, Krefeld