Selbstverstärkende Polyethylenreaktorblends und Graphen-Nanokomposite durch heterogene Mehrzentrenkatalyse



INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Markus Roland Stürzel
aus Offenburg

2015

Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. Stefan Weber
Referent:	Prof. Dr. Rolf Mülhaupt
Korreferent:	Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich
Datum der mündlichen Prüfung:	18.02.2015

Meinen Eltern

&

diesem einen besonderen Menschen

Die schönste Freude erlebt man immer da,
wo man sie am wenigsten erwartet hat

Antoine de Saint-Exupéry

Die vorliegende Arbeit wurde von November 2010 bis Juli 2014 am Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) und am Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rolf Mülhaupt angefertigt. Im Folgenden möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Rolf Mülhaupt danke ich für die Vergabe dieses interessanten Themas, die Betreuung und sein Interesse an den erhaltenen Ergebnissen dieser Dissertation. Die Gespräche mit Ihnen waren wirklich von einem besonderen Stellenwert.

Herrn Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich möchte ich an dieser Stelle für die Übernahme des Korreferats danken. Durch sein Interesse konnten die Ergebnisse dieser Arbeit oft unter einem anderen Gesichtspunkt reflektiert werden.

Prof. Dr. Markus Enders und Mathias Ronellenfitsch möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich für Synthese und Bereitstellung zahlreicher Chromkomplexe danken, auf denen nahezu diese gesamt Arbeit basiert und ohne die das gesamte Reaktorblendkonzept auf wackeligen Füßen stehen würde.

Dr. Mihan Shahram, Dr. Dieter Lilge und Dr. Heike Gregorius von unserem Industriepartner LyondellBasell danke ich sehr herzlich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des „multiKAT“ Projektes. Ohne die Analytikabteilung und die stetigen Lieferungen an frischen Katalysatoren wäre vieles nicht möglich gewesen.

Julia Eckerle und Nick Arteman gebührt sicherlich der größte Dank, da ohne die unermüdliche Hilfe dieser beiden nicht die Fülle an Ergebnissen Zustande gekommen wäre. Es war schön zu sehen, wie sie die Aufgaben in kürzester Zeit erfolgreich und gewissenhaft bewältigen konnten. So gute Azubis findet man selten (oder nie)!

Andreas Warmbold danke ich für die Hilfe bei allen Scale-Up Versuchen und für die große Erfahrung im Labor. Viele Materialien, die im Rahmen dieser Doktorarbeit diskutiert werden, wären ohne sein Know-How nicht entstanden.

Meinen Laborkollegen Dr. Melanie Anselm, Dr. Georg Müller, Dr. Daniel Hofmann, Dr. Maximilian Vielhauer, Simon Bodendorfer, Felix Kirschvink und Jeremia Schwabe danke ich für die tolle Zeit im und außerhalb des Labors. Es war eine sehr schöne Zeit und ich möchte sie nicht missen!

Meinen Bachelor- und Masterstudenten Timo „Pedro, Murat“ Hees, Fabian Kempe und Felix Kirschvink möchte ich für ihre tolle Zusammenarbeit danken. Es war meistens nicht beabsichtigt, wenn es mal etwas stressiger gewesen ist... oft es kommt ja anders, als man denkt. Besonders Timo Hees konnte sich in seiner Bachelorarbeit wärmstens empfehlen.

Daniel Hofmann a.k.a. Dr. Knuddel muss ich an dieser Stelle extra danken, da die „wenigen“ Pausen und die damit verbundenen Diskussionen stets ein helles Licht im Dunkel dieser Arbeit dargestellt haben. Es ist sehr schön, in ihm nicht nur einen Kollegen, sondern auch einen wahren Freund gefunden zu haben! Sollte wider erwarten der SC Freiburg in den nächsten 100 Jahren Meister werden, bitte ich darum diese Zeilen zu löschen...

Marina Hagios danke ich für die Betreuung und Auswertung bei der HT-GPC. Gut, dass wir das Gerät am Ende im Griff hatten.

Dr. Folke Tölle und Bela Olah danke ich für die Unterstützung bei der GO-Herstellung und für die Verfeinerung der GO Aufreinigung, was vieles erleichtert hat.

Frau Hermann danke ich für ihre eisernen Nerven und ihr unglaubliches Organisationstalent genau die Daten von Prof. Mülhaupt immer parat zu haben. Man hat immer sehr genau gemerkt (nicht in positiver Hinsicht), wenn Sie nicht da waren.

Uli Matthes danke ich nicht nur für ein hervorragendes Chili con Carne und sehr unterhaltsame Dartspiele, sondern vor allem für die Hilfe bei allen Geräten, die Polymerverarbeitung betreffend. Auch muss ich ihm es sehr zugute halten, dass er nie nur den „Dienst nach Vorschrift“ ausgeübt hat, sondern immer ein offenes Ohr hatte. Ebenso danke ich Klaus Hasis für die Hilfe bei allen Problemen rund um die Zwick und die Hilfe bei der Installation der Polymerisationsanlage.

Der Feinmechanikwerkstatt, namentlich Alex Rossel, Erik Bärmann und Sascha Fischer danke ich für die Anfertigung zahlreicher Pressformen und für die Hilfe bei allen möglichen Problemen rund um die tückenhafte Technik.

Beate Gloderer, Nicola Weis und Aritina Illmann möchte ich für die Hilfe bei allen administrativen und sicherheitsrelevanten Dingen sehr herzlich danken.

Den eifrigen Korrekturlesern Michaela Beckert, Fabian Beckert, Simon Bodendorfer, Patrick Kasper, Felix Kirschvink, Ion Lazar und Jeremia Schwabe danke ich sehr herzlich für ihre kritische Durchsicht und das sehr konstruktive Feedback zu meinen literarischen Ergüssen.

Sämtlichen (aktuellen und ehemaligen) Mitgliedern der Arbeitsgruppe Mülhaupt danke ich für die tolle und freundschaftliche Atmosphäre, es hat Spaß gemacht bei euch zu sein!

Meinen Eltern möchte ich nicht nur für die immerwährende Unterstützung bei meiner Doktorarbeit danken, sondern auch dafür, dass sie stets ein offenes Ohr für mich hatten. Ohne euch hätte ich es nicht geschafft!

Veröffentlichungen

1. M. Stürzel, F. Kempe, Y. Thomann, S. Mark, M. Enders, R. Mülhaupt: Novel Graphene UHMWPE Nanocomposites Prepared by Polymerization Filling Using Single-Site Catalysts Supported on Functionalized Graphene Nanosheet Dispersions, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6878-6887.

2. M. Stürzel, A. Kurek, M. Anselm, T. Halbach, R. Mülhaupt: Polyolefin Nanocomposites and Hybrid Catalysts, *Adv. Polym. Sci.* **2013**, *258*, 279-309.

3. G. F. Müller, M. Stürzel, R. Mülhaupt: Core/Shell and Hollow Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nanofibers and Nanoporous Polyethylene Prepared by Mesoscopic Shape Replication Catalysis, *Adv. Funct. Mat.* **2014**, *24*, 2860-2864.

4. G. F. Müller, M. Stürzel, R. Mülhaupt: Silica nanotubes and hollow silica nanofibers: Gas phase mineralization, polymerization catalysis and in-situ polyethylene nanocomposites, *Polymer* **2014**, *55*, 465-470.

5. A. Kurek, S. Mark, M. Enders, M. Stürzel, R. Mülhaupt: Two-site silica supported Fe/Cr catalysts for tailoring bimodal polyethylenes with variable content of UHMWPE, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *383-384*, 53-57.

6. A. Kurek, R. Xalter, M. Stürzel, R. Mülhaupt: Silica Nanofoam (NF) Supported Single- and Dual-Site Catalysts for Ethylene Polymerization with Morphology Control and Tailored Bimodal Molar Mass Distribution, *Macromolecules* **2013**, *46*, 9197-9201.

7. F. Kirschvink, M. Stürzel, R. Mülhaupt: Gas phase mineralized graphene as core/shell nanosheet supports for single-site olefin polymerization catalysts and in-situ formation of graphene/polyolefin nanocomposites, *Polymer* **2014**, *55*, 4547-4550.

8. M. Stürzel, Y. Thomann, M. Enders, R. Mülhaupt: Graphene-Supported Dual-Site Catalysts for Preparing Self-Reinforcing Polyethylene Reactor Blends Containing UHMWPE Nanoplatelets and in-Situ UHMWPE Shish-Kebab Nanofibers, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4979-4986.

9. M. Stürzel, T. Hees, Y. Thomann, M. Enders, R. Mülhaupt: Super-tough all-Polyethylene Nanocomposites by tailored multi-site catalysis, *Manuskript liegt vor.*

10. M. Stürzel, T. Hees, Y. Thomann, R. Mülhaupt: Hybrid Catalysts of Silica and Graphene for Polyethylenes with controlled morphology and molecular weight distribution, *Manuskript liegt vor*.

Berichte

1. M. Stürzel, R. Mülhaupt, UHMWPE-Graphen Nanocomposites via in-situ Immobilisierung von Postmetallocenen, *FMF Jahresbericht* **2011**.

Posterpräsentationen und Vorträge

1. M. Stürzel, S. Mark, M. Enders, R. Mülhaupt, Novel Graphene/UHMWPE Nanocomposites via Immobilization of Single-site Catalysts, Heidelberg *Forum of Molecular Catalysis*, Universität Heidelberg, Juli **2011**.

2. M. Stürzel, M. Enders, S. Mark, R. Mülhaupt, UHMWPE Nanocomposites with Functionalized Graphene by Polymerization Filling Technique, 1st Humbold Award Winner Forum, Bonn, September **2011**.

3. M. Stürzel, R. Mülhaupt, UHMWPE Nanocomposites mit funktionalisiertem Graphen durch in-situ Polymerisation, *21. internes FMF Kolloqium*, Schluchsee, Oktober **2012**.

4. M. Stürzel, R. Mülhaupt, Selbstverstärkte Polyethylenreaktorblends auf der Basis von Mehrzentrenkatalysatoren geträgert auf funktionalisiertem Graphen, *22. internes FMF Kolloqium*, Schluchsee, Oktober **2013**.

5. M. Stürzel, R. Mülhaupt, Polyethylen Nanocomposites - Tailor-made PE-Reaktorblends, *2. BMBF Projekttreffen „multiKAT“*, Freiburg, Mai **2013**.

6. M. Stürzel, R. Mülhaupt, Nanokompartimentierte Trägermaterialien für PE Reaktorblends und Tandem-Katalyse, *3. BMBF Projekttreffen „multiKAT“*, Frankfurt a. M., September **2013**.

7. M. Stürzel, R. Mülhaupt, Mehrzentrenkatalysatoren für die heterogene Tandem-Katalyse und Nanostrukturierte all-Polyethylen Nanocomposites, *4. BMBF Projekttreffen „multiKAT“*, Heidelberg, April **2014**.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Entwicklung von Polyolefinen und Mehrzentrenkatalysatoren 2

1.1.1 Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren 3

1.1.2 Chrom-Phillips-Katalysatoren 6

1.2 Reaktorblendtechnologie und heterogene Trägerkatalysatoren 8

1.2.1 Prozesstechniken und reactor granule Technologie 8

1.2.2 Single-Site Technologie und heterogene Trägerkatalysatoren 12

1.2.3 Maßgeschneiderte Polyolefine durch state-of-the-art Einzentrenkatalysatoren, Reaktorblendtechnologie und Hybridkatalysatoren 18

1.2.4 Tandemkatalyse zu in-situ LLDPE-Reaktorblends 22

1.3 Ultra-hochmolekulares Polyethylen 27

1.4 Selbstverstärkende Polymerkomposite 30

1.5 Polymere Nanokomposite 35

1.5.1 Mineralische Füllstoffe für Polyolefin Nanokomposite 37

1.5.2 Kohlenstoffbasierte Polyolefin Nanokomposite 38

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung **45**

2.1 UHMWPE Nanokomposite durch Polymerization Filling Technique mit Kohlenstoff- und oxidischen Trägermaterialien 47

2.2 Bimodale PE-Reaktorblends mit graphen-geträgerten Zweizentrenkatalysatoren 48

2.3 Trimodale PE-Reaktorblends mit graphen-geträgerten Dreizentrenkatalysatoren 50

2.4 Multimodale all-PE-Reaktorblends durch hybrid-geträgerte Systeme 51

2.5 Tandem-katalysierte Synthese von sortenreinen PE-Reaktorblends aus HDPE und UHMW-LLDPE 53

3 Trägermaterialien für die Synthese von Polyethylenen **55**

3.1 Funktionalisiertes Graphen, FG 56

3.2 Carbon Black, Carbon Nanotubes und Graphit 58

3.3 Böhmit, silicatische Nanoschäume und kommerzielles Silica 60

3.4 Silica-FG-Hybridmaterialien 64

3.5 Silica-Aluminia Hybridträgersysteme 69

3.6 Beladung mit MAO 72

3.7 Zusammenfassung und Vergleich der Materialien 74

4 Einzentrenkatalysatoren auf Kohlenstoff- und Böhmit basierten Trägermaterialien für UHMWPE Nanokomposite 77

4.1 Konzept zu Herstellung von UHMWPE Nanokompositen 79
4.2 FG als Trägermaterial für Cr1 80
4.3 CNTs als Trägermaterial für Cr1 81
4.4 Graphit als Trägermaterial für Cr1 83
4.5 Carbon Black als Trägermaterial für Cr1 84
4.6 Böhmit als Trägermaterial für Cr1 85
4.7 Homogene Polymerisationen mit Cr1 87
4.8 Betrachtung der Katalysator Kinetik 89
4.9 Thermische Charakterisierung und Nukleierungsphänomene 90
4.10 Mechanische Charakterisierung von UHMWPE Nanokompositen 92
4.11 Morphologie der Füllstoffdispergierung und Partikelanalyse 94
4.12 Elektrische Leitfähigkeit 99
4.13 Abriebverhalten im Sand-Slurry Verfahren 101
4.14 Zusammenfassung 103

5 Bimodale FG-Polyethylen Reaktorblends 107

5.1 Die Systeme FG/MAO/CrBIP und FG/MAO/FeBIP 108
5.2 Bimodale Polyethylene I aus PE-Wachs, FG und UHMWPE mit sehr hoher Polydispersität 110
5.2.1 Eingesetzte Katalysatoren und Synthesekonzept 110
5.2.2 Ergebnisse der Synthesen 111
5.2.3 Messung der Polymerisationskinetik 114
5.2.4 Thermische und Kristalline Eigenschaften 114
5.2.5 Morphologie der Füllstoffdispersion 116
5.2.6 Zusammenfassung 117
5.3 Bimodale Polyethylene II aus HDPE ($2x10^5$g/mol), FG und UHMWPE 118
5.3.1 Trägerungskonzept und Synthesen 119
5.3.2 Kinetische Charakterisierung der Katalysatorkombinationen 121
5.3.3 Thermische Charakterisierung und Schmelzflussindex 122
5.3.4 Mechanische Charakterisierung 125

5.3.5 In-situ UHMWPE Nanoplättchen und Nachweis der Nanostrukturierung 125
5.3.6 Morphologie der Füllstoffdispersion 128
5.3.7 Zusammenfassung 129
5.4 Bimodale Polyethylene III - das System FG/MAO/(CrBIP-FeBIP) 131
5.4.1 Kinetikmessungen 132
5.4.2 Thermische Eigenschaften 132
5.4.3 Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen 134
5.4.4 Zusammenfassung 137

6 Trimodale FG-PE Reaktorblends durch Mehrzentrenkatalysatoren 139
6.1 Trimodale FG-PE-Reaktorblends mit HDPE (2 x 10^5g/mol) 141
6.1.1 Synthesekonzept und Abstimmung der verschiedenen Single-Site Katalysatoren 141
6.1.2 Scale-Up und Steuerung der Molekulargewichtsverteilung 143
6.1.3 Molekulargewichtscharakterisierung und thermische Eigenschaften . . 146
6.1.4 Mechanische Charakterisierung der trimodalen Reaktorblends 149
6.1.5 Vergleich mit schmelzgepressten Proben 153
6.1.6 Untersuchung der Shish-Kebab-Nanostrukturen 154
6.1.7 Morphologie und Füllstoffdispersion 158
6.1.8 Zusammenfassung 159
6.2 Trimodale FG-PE-Reaktorblends mit erhöhtem Mw 162
6.2.1 Vergleich der HDPE Katalysatoren 163
6.2.2 Abstimmung der verschiedenen Katalysatoren 164
6.2.3 Genauere Untersuchung der Polymerisationskinetik und Scale-Up . . . 168
6.2.4 Mechanische Charakterisierung 172
6.2.5 Shish-Kebab Nanostrukturierung und Morphologie 174
6.2.6 Zusammenfassung 178
6.3 Vergleich der beiden Dreizentrenkatalysatoren und Reaktorblends 180

7 Multimodale, selbstverstärkende PE-Reaktorblends durch Hybridträger-immobilisierte Mehrzentrenkatalysatoren 183
7.1 Monomodale Polyethylene auf Silica-Hybridmaterialien 184
7.1.1 Herstellung von UHMWPE durch Cr1-geträgerte Systeme 184
7.1.2 Partikelgrößenbestimmung und Fragmentierungsverhalten 187

7.1.3 Immobilisierung von weiteren Single-Site Katalysatoren auf mesoporösen Silica-Hybridmaterialien . . . 190
7.1.4 Partikelmorphologie . . . 191
7.2 Trimodale Polyethylene mit HDPE (2×10^5 g/mol) . . . 192
7.3 Nanostrukturierte trimodale Polyethylene mit sehr hohem Mw . . . 197
7.3.1 Immobilisierung auf NF40-FG-4-HH im Miniclave Maßstab . . . 198
7.3.2 Thermisches Verhalten und Molekulargewichtsbestimmung . . . 199
7.3.3 Morphologische Charakterisierung und Fragmentationsverhalten . . . 200
7.3.4 Zusammenfassung der Systeme auf NF40-FG-4-HH . . . 201
7.3.5 Immobilisierung auf NF70-FG-4-HH im Miniclave-Maßstab . . . 202
7.3.6 Charakterisierung der erhaltenen Reaktorblends . . . 203
7.3.7 Zusammenfassung der Systeme auf NF70-FG-4-HH . . . 207
7.3.8 Vergleich der Molekulargewichtssteuerung auf Hybridträgern mit makroporösem Silica XPO 2326 . . . 209
7.3.9 Steuerung der Molekulargewichtsverteilung . . . 210
7.3.10 Thermische Eigenschaften der hergestellten PE-Reaktorblends . . . 213
7.3.11 Zusammenfassung . . . 213
7.3.12 Scale-Up der Systeme und Prozessierung im Spritzguss . . . 215
7.3.13 Mechanische Charakterisierung . . . 217
7.3.14 Morphologische, thermische und Untersuchungen . . . 220
7.4 Zusammenfassung . . . 224

8 Mesoporöse Hybdridmaterialien mit plättchenförmigem Alumina und Al-Flakes 227
8.1 Hybridträgermaterialien aus Silica und plättchenförmigem γ-Al_2O_3 . . . 227
8.2 Beschichtete Al-Flakes als Trägermaterial für die PE-Synthese . . . 229
8.3 Zusammenfassung . . . 231

9 Tandem-Katalyse zu all-Polyethylen Reaktorblends mit selektiver Kurzkettenverzweigung von UHMWPE 233
9.1 Zielsetzung . . . 234
9.2 Heterogene Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen . . . 235
9.3 Untersuchungen des Comonomereinbaus von Cr1 in Gegenwart von 1-Hexen oder eines Trimerisierungskatalysators . . . 238

9.4 Synthese von linearem HDPE in Gegenwart eines Comonomers 246
9.5 Tandem-Katalyse zu ultra-hochmolekularen Olefincopolymeren 248
9.6 Bestätigung der Tandem-Katalyse durch 1-Hexen Zugabe 251
9.7 Variation der Trägerungsmethode 255
9.8 Zusammenfassung 259

10 Zusammenfassende Diskussion 261
10.1 Trägermaterialien für die heterogene Polymerisation 262
10.1.1 Trägermaterialien für die UHMWPE-Synthese 264
10.1.2 Synthese von nanostrukturierten Silica-Hybridträgermaterialien 266
10.1.3 Silica-Träger für die Tandem-Katalyse 270
10.2 UHMWPE-Nanokomposite 271
10.3 Zweizentrenkatalysatoren für die Synthese von bimodalen FG-PE-Reaktorblends 276
10.4 Trimodale FG-PE-Reaktorblends als ultra-steife, ultra-feste all-Polyethylene . . 283
10.5 Hybridträger für maßgeschneiderte, selbstverstärkende PE-Reaktorblends . . . 288
10.5.1 Vergleich der Reaktorblends und Fazit 293
10.6 Neue Alumina-Hybridmaterialien in der PE-Synthese 295
10.7 Tandem-Katalyse zu all-PE Reaktorblends mit definiertem Comonomereinbau . 296

11 Ausblick 301

12 Experimenteller Teil 303
12.1 Allgemeine Arbeitstechniken 303
12.2 Verwendete Chemikalien, Gase und Lösungsmittel 303
12.2.1 Gase 303
12.2.2 Chemikalien und Lösungsmittel 303
12.2.3 Single-Site Katalysatoren 305
12.2.4 Referenzpolymere 306
12.3 Apparativer Aufbau 307
12.4 Synthese der Trägermaterialien 309
12.4.1 Synthese von Graphitoxid und FG 309
12.4.2 Hochdruckhomogenisierung von wässrigen FG Dispersionen 309
12.4.3 Synthese von Silica-Nanoschäumen mit 20 nm Porendurchmesser . . . 310
12.4.4 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF20-FG-1-US) 310
12.4.5 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF20-FG-1-HH) 311

12.4.6 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF20-FG-5-HH) 311
12.4.7 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF40-FG-4-HH) 312
12.4.8 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF70-FG-4-HH) 312
12.4.9 Synthese von Silica-Gibbsit Hybridmaterialien 313
12.4.10 Herstellung von calcinierten Hybridträgern unter Schutzgas 314
12.5 Heterogene Polymerisationen 315
12.5.1 Polymerisationen mit FG zu UHMWPE Nanokompositen 315
12.5.2 Polymerisationen mit FG zu PE-Reaktorblends 315
12.5.3 Polymerisationen unter der Verwendung von Silica-FG Hybridmaterialien und Silica-Alumina-Hybridmaterialien 316
12.5.4 Polymerisationen mit Silicatischen Trägermaterialien 317
12.6 Polymerverarbeitung 318
12.6.1 Stabilisierung von Polymerproben 318
12.6.2 Schmelzpressen 319
12.6.3 Verarbeitung am DSM Minicompounder 320
12.7 Charakterisierungsmethoden 321
12.7.1 Abriebmessungen 321
12.7.2 Atomic Force Microscopy, AFM 321
12.7.3 Ätzen von Polymerproben 321
12.7.4 Differential Scanning Calorimetrie (DSC) 322
12.7.5 Elementaranalyse 323
12.7.6 Environmental Scanning Electron Microscopy 323
12.7.7 Gaschromatographie 324
12.7.8 Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC) 324
12.7.9 Kerbschlagzähigkeitsprüfung 325
12.7.10 Partikelgrößenbestimmung 325
12.7.11 Röntgendiffraktometrie 325
12.7.12 MFI Bestimmung 326
12.7.13 Thermogravimetrische Untersuchung (TGA) 326
12.7.14 Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM) 326
12.7.15 Zug-Dehnungs Prüfung 326

13 Kurzzusammenfassung 328

14 Literatur 330

Symbole und Abkürzungen

Äquiv.	Äquivalent(e)
BHT	2,6-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol
BIP	2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl)]pyridin
c	Konzentration
CNT	Carbon Nanotubes
Cr1	[η^5-3,4,5-Trimethyl-1-(8-chinolyl)-2-trimethyl-silyl-cyclopentadienyl]chrom(III)-dichlorid
CrBIP	2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl)]pyridin-chrom(III)-trichlorid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FeBIP	2,6-Bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl)]pyridin-eisen(II)-dichlorid
FeCl	2,6-Bis[1-(2-chloro-phenylimino)ethyl)]pyridin-eisen(II)-dichlorid
FG	funktionalisiertes Graphen aus der thermischen Reduktion von GO
Gew.%	Gewichtsprozent
GO	Graphitoxid, hergestellt nach Hummers und Offeman
ΔH_m	Schmelzenthalpie
HDPE	High Density Polyethylene, Polyethylen hoher Dichte
HT-GPC	Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie
HV	Hochvakuum
k.A.	keine Angabe
kat.	katalytisch
LDPE	Low Density Polyethylene, Polyethylen niedriger Dichte
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
M	Molmasse, Molar
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
MAO	Methylalumoxan
MC-1A	2-Trimethylsilyl-indenyl-1-pyridylmethyl-chrom(III)-dichlorid
MC-1B	[(8-Chinolyl)indenyl]chrom(III)-dichlorid

min	Minute
mol%	Stoffmengenanteil in Prozent
MPPR	Multi Purpose Polymerisation Reactor
n	Stoffmenge
n.a.	nicht analysiert
n.b.	nicht bestimmt
NF	Nanofoam, Nanoschaum
p	Druck, Partialdruck
p.a.	pro analysi, analytische Reinheit von Chemikalien
PD	Polydispersität(-sindex)
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
sec	Sekunde
T	Temperatur
t	Zeit
t_{Pol}	Polymerisationszeit
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TiBAl	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
UHMWPE	ultra-hochmolekulares Polyethylen
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
Zr1	Bis-*n*-butyl-cyclopentadienylzirkoniumdichlorid
Zr2	Bis-*t*-butyl-cyclopentadienylzirkoniumdichlorid

1 Einleitung

Polyolefine stellen ungeachtet ihrer relativ simplen Struktur eine der interessantesten Polymerklassen der Makromolekularen Chemie dar. Ihr Aufbau besteht aus sich regelmäßig wiederholenden Einheiten von aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die mengenmäßig bedeutendsten Vertreter werden durch isotaktisches Polypropylen (iPP), lineares Polyethylen hoher Dichte (HDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Hochdruck-Polyethylen niederer Dichte (LDPE) repräsentiert. Der strukturelle Aufbau der verschiedenen Polyethylene ist in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

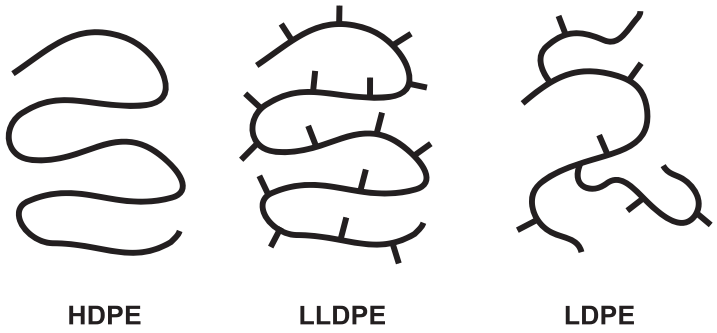


Abbildung 1.1: Schematische Einteilung der verschiedenen Polyethylene nach ihrem strukturellen Aufbau und ihrer Herstellung. Während lineares HDPE (links) und linear verzweigtes LLDPE (mitte) in ihrer regelmäßigen Struktur durch Polyinsertion zugänglich sind, wird verzweigtes Hochdruckpolyethylen (LDPE) mittels radikalischer Polymerisation hergestellt (rechts).

Ausgehend von der einfachen Struktur gilt es zu überlegen, weshalb Polyolefine derart dominant in der weltweiten Kunststoffproduktion auftreten.[1,2] Historisch gesehen liegen die Wurzeln der Polyolefine in der Zersetzung von Diazomethan durch Hans v. Pechmann (1898) und der radikalischen Hochdruckpolymerisation (2000 bar; 200 - 300°C) von Ethylen durch die englische Firma ICI. Aus diesen beiden Verfahren resultierten sowohl das erste lineare Polyethylen sowie das verzweigte LDPE. Erst in der Mitte des 20. Jahrhunderts konnte gezielt lineares Polyethylen durch Organometallverbindungen hergestellt werden. Am Mülheimer Institut für Kohleforschung gelang Karl Ziegler zunächst die Oligomerisierung von Ethylen (*Aufbaureaktion*) mit Aluminiumalkylen. Durch Nickelverunreinigungen im Autoklaven[3] (selektive Dimerisierung zu 1-Buten) und später durch den gezielten Einsatz von Titan- und Zirkoniumverbindungen konnte er lineares Polyethylen herstellen und das Übergangsmetall als katalytisch aktives Zentrum identifizieren.[4] Aus dieser Entdeckung sind in den darauffolgenden Jahrzehnten attraktive Materialien hervorgegangen, die den Leichtbau, das Verpackungswesen und die ökologische Nachhaltigkeit des Rohstoffes Erdöl massiv verbessert haben (vgl. Abbildung 1.2).

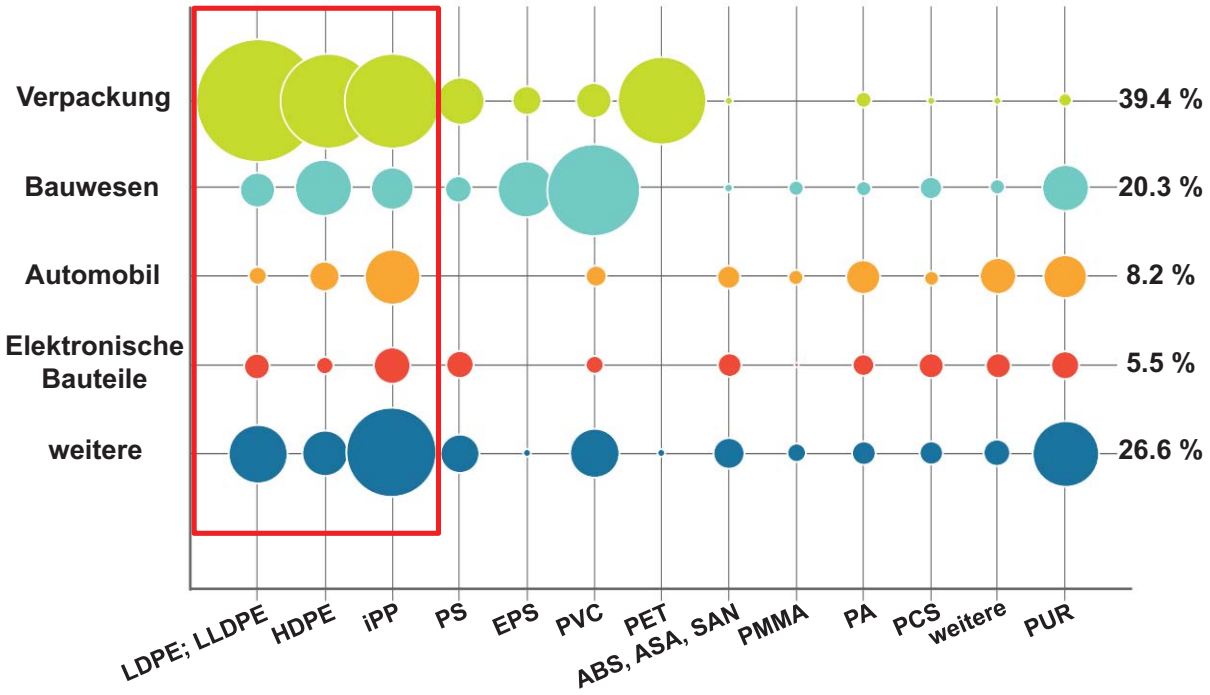


Abbildung 1.2: Verwendung von Polyolefinen und weiteren Massenkunststoffen in Europa 2013.[2]

1.1 Entwicklung von Polyolefinen und Mehrzentrenkatalysatoren

Karl Ziegler gelang es durch die Kombination von Aluminiumalkylen und Verbindungen der frühen Übergangsmetalle Ethylen bei niedrigen Partialdrücken und Raumtemperatur zu polymerisieren. Schlüsselkomponente dieser neuen, aufstrebenden Technologie war die Polymerisation in der Koordinationssphäre einer Elektronenmangelverbindung. Durch die Alkylierung des $TiCl_4$ in aliphatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt eine Reduktion zu festem Ti(III) und die Erzeugung einer freien Koordinationsstelle für das Olefin. Die an dieser Stelle auftretende „*side-on*“-Wechselwirkung der d-Orbitale mit den π-Orbitalen des Olefins (π-Komplex) bewirkt, besonders aus der Elektronenverlagerung in das π^*-Orbital (π-Rückbindung), eine Reduktion der Bindungsordnung. Dieser π-Komplex geht nun in der Startreaktion eine Insertion in eine bestehende Ti-Alkyl oder Ti-H ein und es entsteht eine Ti-Ethyl-Spezies und eine neue freie Koordinationsstelle. Sehr früh wurden Theorien zum Ablauf dieser Reaktion aufgestellt, letztlich haben sich die Arbeiten von Cossee und Arlman durchgesetzt.[5–7]

Mit Ziegler-Katalysatoren gelang es Giulio Natta und der Firma Montecatini daraufhin das 1-Olefin Propylen zu polymerisieren und das entstandene Produktgemisch zu charakterisieren. Durch Resonanzstabilisierung der entsprechenden Allyl-Systeme konnte Propylen bis dato mit keinem bekannten Reaktionstyp polymerisiert werden. Wenige Jahre nach den Entdeckungen Zieglers und den Arbeiten von Natta wurden die Prozesse für HDPE und iPP von der Ruhrche-

mie und Montecatini in den industriellen Maßstab überführt, wobei sich bezüglich PP ein jahrelanger Patentstreit in den USA entfachte.[8,9] Für ihre Arbeiten wurden die beiden Forscher Karl Ziegler und Giulio Natta 1963 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet. Der Erfolg der Polyolefine ist, wie in den nachfolgenden Kapiteln gezeigt, eng mit den Fortschritten der Katalyse und den daraus resultierenden, attraktiven Eigenschaftsprofilen verbunden. Dadurch können Polyolefine durch ihren schnellen technologischen Fortschritt andere technische Thermoplaste aus ihren Bereichen verdrängen.[10] Die Entwicklungen der Katalyseforschung ist im Folgenden skizziert, wobei die Fortschritte im Bereich der Polyethylene eng mit denen von iPP verknüpft sind.

1.1.1 Entwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren

Die ersten sogenannten Mehrzentrenkatalysatoren, bestanden aus einer Übergangsmetallverbindung und einem Hauptgruppenalkyl und zeigten nur geringe Aktivitäten bezüglich Propylen und Ethylen. Der Begriff „Mehrzentrenkatalysator“ leitet sich von den unterschiedlichen Ti-Zentren ab. Da Polyolefine sehr oft bei Verpackungen zum Einsatz kommen, mussten anfänglich die Reste der Katalysatoren aufwändig aus dem Polymer extrahiert werden, da die Stabilität durch redoxaktive Übergangsmetalle empfindlich beeinträchtigt wurde.

Besonders Natta machte sich an der Weiterentwicklung der Ziegler-Katalysatoren verdient. Durch Analyse des polymorphen Reaktionsproduktes von $TiCl_4$ mit $AlEt_3$ konnte er unterschiedliche aktive Modifikationen von $TiCl_3$ charakterisieren. Während die β-Modifikation eine fibrillare Struktur aufweist, sind die α-, γ- und δ-Modifikationen schichtartig aufgebaut und unterscheiden sich nur in der Abfolge ihrer Schichtpakete. Natta konnte zeigen, dass die Stereoselektivität der schichtartigen $TiCl_3$-Modifikationen bei ca. 80% lag und die Aktivität beim Einsatz der δ-Modifikation am höchsten war.[11] Durch die Überlegung, die Lewis Acidität des Cokatalysators $AlEt_3$ durch Chlorsubstitution zu erhöhen, gelangte $AlEt_2Cl$ zum Einsatz, wodurch gleichzeitig die Bildung des kristallinen δ-$TiCl_3$ bevorzugt wurde. Jedoch war die Aktivität des δ-$TiCl_3$ in Reinform nicht ausreichend, da große Mengen an aktiven Ti-Zentren unangetastet verblieben und nur die Zentren an der Oberfläche aktiv an der Polymerisation teilnahmen. Daraufhin wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Partikelmorphologie des $TiCl_3$ zu verbessern. So konnte durch die Verwendung von Isoprenylaluminium bei 0°C in Benzin die Oberfläche erhöht und somit die Aktivität auf 20 $kg_{PE} \cdot {g_{Kat}}^{-1}$ gesteigert werden. Eine weitere Methode verwendete das oben erwähnte $AlEt_2Cl$, wodurch ein kristallines Titantrichlorid mit hohem Restanteil an $AlCl_3$ entstand. Durch Extraktion mit langkettigen Ethern resultierte eine

poröse Struktur, wodurch die Produktivität auf über 200 kg · g^{-1} gesteigert wurde.[12,13] Bezüglich der Propenpolymerisation konnten Produktivitäten von 15 kg · g^{-1} erzielt werden, was für einen technisch-effizienten Prozess noch zu gering war.

Das Problem der geringen Aktivität konnte mit der kleinen Oberfläche und der hohen Menge an Ti-Metall, ohne freie Koordinationsstelle erklärt werden. Durch Verwendung von Magnesiumoxid mit $TiCl_4$ wurde isotypes $MgCl_2$ erhalten, was die Produktivität auf 150 kg · g^{-1} steigerte und gleichzeitig die Titanmenge drastisch senkte (1-6 Gew.%). Eine erfolgreiche Immobilisierung von $TiCl_4$, beispielsweise auf SiO_2 oder Al_2O_3, war bis dato nicht möglich, da die Trägerkatalysatoren sowohl ihre Aktivität, als auch ihre Stereoselektivität weitestgehend eingebüßt hatten.[1] In der Kristallmodifikation von wasserfreiem $MgCl_2$ sind besonders die 100- (fünffach koordiniertes Mg) und 110- (tetraedrische Koordination von Mg) Kristallseiten für eine Chemisorption von $TiCl_4$ empfänglich. Diese Kristallrichtungen unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Lewis-Acidität, wodurch an den 100-Seiten bevorzugt Ti_2Cl_8 gebildet werden kann und an den 110-Kristallseiten mononukleares $TiCl_4$ angelagert wird. Die Stereoselektivität bezüglich der Propenpolymerisation sank bei der Verwendung dieses Katalysators auf 40%, Corradini *et al.* konnten zeigen, dass die geringere sterische Hinderung der mononuklearen $TiCl_4$ Precursorverbindungen dafür verantwortlich waren. Nachfolgend wurden interne und externe Donoren entwickelt (z.B. 1,3-Diether), um diese Zentren selektiv zu vergiften. Die Stereoselektivität konnte somit auf >98% gesteigert werden, während Produktivitäten von bis zu 2000 kg · g^{-1} erreicht werden konnten (vgl. Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Weiterentwicklung der $MgCl_2$ geträgerten Ziegler-Natta Katalysatoren durch Einsatz von Lewis-Basen.[14]

interner Donor	externer Donor	Produktivität [kg · g^{-1}]	Isotaktizität [Gew.%]	PD
Aromatische Monoester	Aromatische Monoester	500	92-94	5-6
Aromatische Diester	Alkoxysilane	1000-2000	>97	5-6
1,3-Diether	-	> 2000	>97	3-4
Aliphatische Diester Dialkylsuccinate	Alkoxysilane	1000-2000	>98	>7

Die prinzipielle Vorgehensweise für eine Katalysatorpräparation ist im Folgenden skizziert. Nach erfolgter Chemisorption der $TiCl_4$-Spezies auf dem Träger erfolgt zunächst eine Alkylierung durch den Cokatalysator und unter Abspaltung von Alkylradikalen resultiert die aktive Ti(III)-Spezies. Poröses $MgCl_2$ weist eine mechanische Instabilität gegenüber den wachsenden Polymerketten auf, woraus das Phänomen der Trägerfragmentation hervorgeht. Durch diese stetige Freisetzung neuer, aktiver Zentren gelang der Sprung zu sogenannten „*high mileage*“-

Katalysatoren mit Produktivitäten höher als 1 000 $g_{PP} \cdot g^{-1}$. Ausgehend von verschiedenen Synthesen für wasserfreies $MgCl_2$ konnte ein günstiger Weg gefunden werden, hochaktive Katalysatoren für die Herstellung von Polyethylen zu synthetisieren.[15–19] Speziell für Polyethylene wurden Träger der Zusammensetzung $MgR_2/Ti(OR)_4/AlR_3$ entwickelt, welche aus der Reaktion eines Al-Alkyls mit einem $MgCl_2$/Alkohol-Addukt hervorgehen. Bei den zugesetzten Donoren stehen sowohl die Vergiftung der unspezifischen Zentren, aber auch die Aktivitätssteigerung im Vordergrund. Der Name „interner“ und „externer“ Donor rührt von der unterschiedlichen Verwendung her. Interne Donoren werden zu den Festphasenkomponenten $MgCl_2$ und $TiCl_4$ gegeben, wohingegen der externe Donor zusammen mit dem Alumiumalkyl zu der Rezeptur zugegeben wird. Die erste Generation an internen Donoren, Monoestern der Benzoesäure, konnten die Aktivitäten und die Isotaktizitäten von reinem, violetten γ-$TiCl_3$ erreichen. Im weiteren Verlauf der Entwicklung mussten die verbliebenen 6-8% an ataktischem PP verringert werden. 1977 gelang es durch die Kombination von Phthalaten als internem Donor und Alkoxysilanen den Rest an unspezifischem PP auf unter ein Prozent zurück zu drängen. Dadurch konnten die Anlagen für iPP deutlich verkleinert werden, da auf Aufreinigung, sowie Extraktion von aPP-Anteilen nicht mehr erforderlich war.

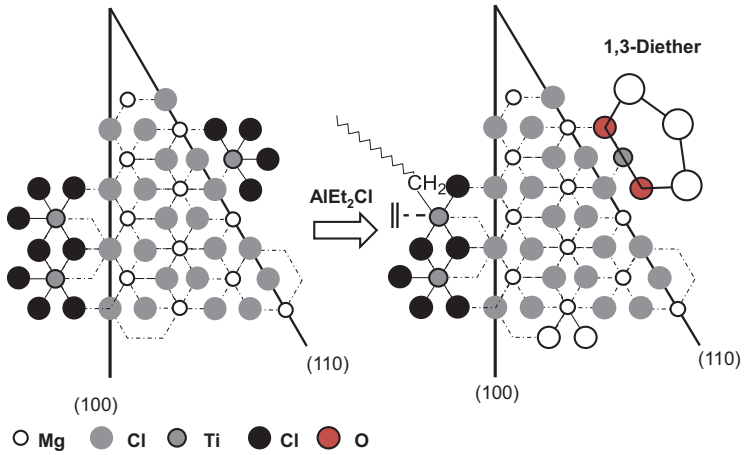


Abbildung 1.3: Funktionsweise von Donoren am Beispiel von 1,3-Diethern zur Vergiftung unspezifischer, mononuklearer Ti-Zentren an der 110 Kristallseite.

In den Jahren von 1980 bis 1990 wurden 1,3-Diether als interne Donoren entwickelt, die einen externen Donor überflüssig machten (vgl. Abbildung 1.3). 1,3-Diether wie etwa 2,2'-Dialkyl-1,3-dimethoxypropan erzeugen für Mehrzentrenkatalysatoren eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung und zeigen ein sehr gutes Ansprechen auf den Regler Wasserstoff. Dadurch wird die Polydispersität verschmälert, gleichzeitig wird aber der hochmolekulare Anteil der MWD nicht mehr erhalten, was die Anwendung eher auf Spezialpolymere, für beispielsweise Textilien limitiert. Durch die engere MWD ergeben sich Auswirkungen auf die Schmelzviskosität und die

Steifigkeits-Zähigkeits-Bilanz des resultierenden PP. Aktuelle Forschung bei der Entwicklung der Donoren untersucht den Einsatz von Stickstoff- und anderen Heteroatom-haltigen Donoren, welche eine (noch) bessere Steuerung der MWD erlauben, aber aus Gründen der Farbigkeit und, im Besonderen bei aminhaltigen Donoren, aufgrund der Geruchsbelastung, industriell nicht zum Einsatz kommen.

Übergehend von Malonaten,[20] Glutaraten,[21] Maleaten,[22] und β-Ketoestern[23] wurden 2,3-Dialkylsuccinate in der bis heute letzten Generation an Ziegler-Mehrzentrenkatalysatoren eingesetzt.[24] Hier kommen als externe Donoren erneut Alkoxysilane zum Einsatz, wobei wieder eine breitere Molekulargewichtsverteilung erhalten wird. In Anbetracht der durchgeführten Entwicklungen stehen heute hochaktive und selektive Trägerkatalysatoren mit Produktivitäten größer 1000 $kg \cdot g^{-1}$ zur Verfügung, die ein großes Portfolio an unterschiedlichen Polyolefinen erzeugen können.[25]

1.1.2 Chrom-Phillips-Katalysatoren

Neben den Ziegler-Katalysatoren für die PE und PP-Synthese, welche mit Hauptgruppenalkylen aktiviert werden sind noch weitere Hauptgruppenalkyl-freie Katalysatoren, zu denen die Gruppe der Phillips-Katalysatoren zählt, zu nennen. Die Entdeckung dieser Katalysatoren datiert noch früher zurück als die Entdeckungen von Karl Ziegler. 1951 berichteten Hogan und Banks, die analog zu Karl Ziegler lediglich eine Umwandlung von Ethylen und Propylen in Benzine und höhere Alkylverbindungen anstrebten, dass chromhaltige Festphasenkatalysatoren kristalline Produkte erzeugten. Die Hauptanwendung dieser Mehrzentrenkatalysatoren liegt bis heute in der Synthese von HDPE. Polypropylen kann mit Hilfe dieser Katalysatoren nur in Spuren erhalten werden.

Die Aktivierung dieser Katalysatoren erfolgt bei höheren Temperaturen durch Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder in-situ durch Ethylen. Die genaue Oxidationsstufe dieser Chrom-Katalysatoren ist nicht genau bekannt, lediglich der Mechanismus folgt auch den Theorien von Cossee und Arlman.[26] Die Polyethylene, die mit Chrom-Phillips-Katalysatoren hergestellt werden, sind in ihrem Molekulargewicht tendenziell höher, da das Ansprechverhalten bezüglich Wasserstoff nicht so ausgeprägt ist wie das der frühen Übergangsmetalle. Die Regelung des Molekulargewichts erfolgt hier über die Temperatur und den Druck.[27] Durch das höhere Molekulargewicht und Langkettenverzweigungen stehen Rohre, Blasfolien und Filme im Vordergrund des Einsatzgebietes von diesen Katalysatoren.[28,29] Bereits 1954 wurde das erste kommerzielle Polyethylen unter dem Markennamen Marlex® auf den Markt gebracht, dessen Durchbruch der

„Hula Hoop“-Reifen und Babyflaschen waren. Aufgrund des hohen Molekulargewichts und der Anwesenheit von Langkettenverzweigungen war dieses Polyethylen zäher und temperaturbeständiger, als Ziegler-HDPE.[30]

Neben den HDPE und iPP Homopolymeren kann durch den Zusatz von Comonomeren (höhere α-Olefine; 1-Hexen, 1-Octen) zu Ziegler-Katalysatoren die Klasse der LLDPE-Polymere zugänglich gemacht werden. Auf deren Herstellung wird in einem nachfolgenden Kapitel genauer eingegangen, da bei LLDPE die Steuerung der Comonomerverteilung in Abhängigkeit des Molekulargewichtes eine zentrale Rolle für Spannungsrissbeständigkeit, Schlagzähigkeit und Kriechbeständigkeit spielt. Auffallend ist bei den Mehrzentrenkatalysatoren, dass trotz des Einsatzes von Donoren die Polydispersität unverändert hoch bleibt. Erst durch die Entwicklung molekular einheitlicher Katalysatoren, sogenannter „Einzentren“-Katalysatoren (engl. *Single-Site*), war es möglich die Mikrostruktur von Polyolefinen präzise zu steuern.

1.2 Reaktorblendtechnologie und heterogene Trägerkatalysatoren

Heterogen werden Polyolefine hauptsächlich in zwei Verfahren hergestellt. Zum einen in der Suspensionspolymerisation (engl. *slurry*), welche es erlaubt hohe Polymergehalte ohne Erhöhung der Viskosität und dem damit verbundenen Wärmetransporterhalt zu erreichen, und die Gasphasenpolymerisation in Wirbelschichtreaktoren. Im Besonderen gilt es die Gasphasenpolymerisation hervorzuheben, da sie ein Verfahren darstellt, welches durch geringen Ressourcenverbrauch, hohe Atomökonomie und extrem hohe Wirtschaftlichkeit die Anforderungen nach einer nachhaltigen Entwicklung erfüllt. Beide Prozesse, Suspensionspolymerisation und Gasphasenverfahren, gehören zu den heterogenen Prozesstechniken und sind ohne geträgerte Katalysatoren nicht denkbar. Durch Kombination dieser Reaktortypen können Reaktorblends mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden. Von Reaktorblends wird gesprochen, wenn eine Mischung (Blend) von unterschiedlichen Molmassenverteilungen und Comonomeranteilen durch einen oder mehrere Katalysatoren direkt bei der Herstellung im Reaktor und nicht durch physikalisches Mischen erhalten wird (Abbildung 1.4).

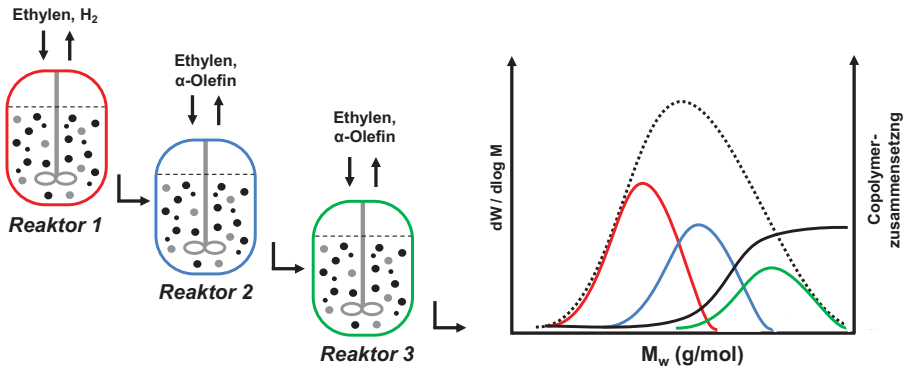


Abbildung 1.4: Advanced Cascade Process mit drei hintereinander geschalteten Suspensionspolymerisationen. Im ersten Schritt wird ein lineares Homopolymer hergestellt, welches die Steifigkeit und die Verarbeitbarkeit gewährleistet. In den Reaktoren 2 und 3 werden durch Zugabe eines Comonomers und durch die Abwesenheit von Wasserstoff hochmolekulare Copolymere mit inverser Comonomerverteilung erhalten.[12]

1.2.1 Prozesstechniken und reactor granule Technologie

Während bei der Herstellung von LLDPE und VLDPE (*very low density*) hauptsächlich auf Lösungspolymerisationen zurückgegriffen wird und das Produkt gelöst im Polymerisationsmedium vorliegt, befinden sich Monomer, Katalysator und das Polymer bei der Polymerisation im „*slurry*“-Verfahren in verschiedenen Phasen. Im Folgenden werden die häufigsten Reaktoren und ihre Eigenschaften, sowie Vor- und Nachteile kurz skizziert.

Durch die einfache Bauweise stellen Rührkessel die am besten verstandenen Reaktionsgefäße in industriellen Prozessen dar. Elementare Größen wie Wärmeabfuhr, Durchmischung, Diffusion innerhalb des Lösungsmittels und Einflüsse auf die mittlere Verweilzeit sind hier besonders gut untersucht.[31] Ausgehend von einem einzigen Reaktor sind Druck, Temperatur, Rührgeschwindigkeit und Lösungsmittel die Hauptparameter, die für die individuellen Produkte variiert werden. Dabei werden PE- und PP-Homopolymere oder einfache LLDPE Sorten mit monomodaler Verteilung und einer Dichte von 0.93 - 0.97 g/cm^3 hergestellt. Die Prozessparameter liegen bei klassischen Slurry-Verfahren im Bereich von 70 - 90°C und 2 - 25 bar. Ursprünglich wurden Rührkessel in diskontinuierliche Verfahren betrieben. Durch genaue Kenntnis von Rührprofilen und den Polymerisationskinetiken konnte der Transfer zu kontinuierlich betriebenen Rührkesseln (CSTR; *continuous stirred tank reactor*) vollzogen werden. Eine weitere Reaktorform, die im Slurry-Verfahren betrieben wird ist der sogenannte „loop"-Reaktor, in dem kontinuierlich Katalysator zudosiert und fertiges Polymer abgetrennt werden kann. Als Lösungsmittel kommt hier vorwiegend Isobutan zum Einsatz. Durch den geringen Rohrquerschnitt können höhere Drücke (30 - 45 bar) und Temperaturen (110°C) erreicht werden. CSTR-Reaktoren und loop-Reaktoren sind aufgrund ihrer Vielseitigkeit heute überwiegend im Einsatz, besitzen jedoch den Nachteil, dass sie in kaskadierter Fahrweise heterophasige Produkte erzeugen. Dies limitiert den Anteil von UHMWPE auf wenige Prozent (1-5%), da sich sonst Entmischungsphänomene bei der Verarbeitung, gefolgt von schlechteren Materialeigenschaften ergeben würden.

Die industrielle Gasphasenpolymerisation bietet im Vergleich zu lösungsmittelbasierten Prozessen ein höheres Produktionsvolumen bei schlechterer Wärmeabfuhr. Die Polymerisation wird entweder in einem mechanisch gerührten oder in einem durch Gas erzeugtem „*fluidized bed*"-Reaktor durchgeführt. Letzteres wird durch von unten strömendes Gas realisiert, welches gleichzeitig als Reaktionsmedium dient. Die Prozessparameter liegen bei der Gasphasenpolymerisation bei Temperaturen von 70 - 115°C und Drücken von 20 - 30 bar. Die Produktpalette reicht hier von LLDPE Sorten mit geringem Comonomergehalt bis zu hochkristallinen Homopolymeren (0.91-0.97 g/cm^3). Um einen besseren Wärmetransport zu ermöglichen, muss bei der Gasphasenpolymerisation in der Regel ein Trägergas eingesetzt werden. Industriell werden Stickstoff oder Isopentan eingesetzt. Der Durchmesser eines Wirbelschichtreaktors ist nach oben hin geweitet, damit das emporgestiegene Polymerteilchen durch die Gravitation erneut zurückfallen kann („*tranquillation zone*"). Für hochaktive Katalysatoren ist es essentiell vor der eigentlichen Polymerisation eine Präpolymerisation zu Saatpartikeln bei moderaten Drücken und Temperaturen durchzuführen, um eine inhomogene Reaktion durch lokale Überhitzung („*hot*

spots“) zu unterbinden.[31] Die Wirtschaftlichkeit und die ökologische Wertschöpfung einer Gasphasenpolymerisation wird von keinem anderen Verfahren erreicht, da keine Lösungsmittelemissionen auftreten und hochaktive und selektive Katalysatoren atomökonomisch, maßgeschneiderte Mikrostrukturen erzeugen können. Polyolefine erfüllen somit wie fast kein anderes Material die Anforderungen für Nachhaltigkeit des 1987 veröffentlichten Brundtland-Berichtes der Vereinten Nationen.[32]

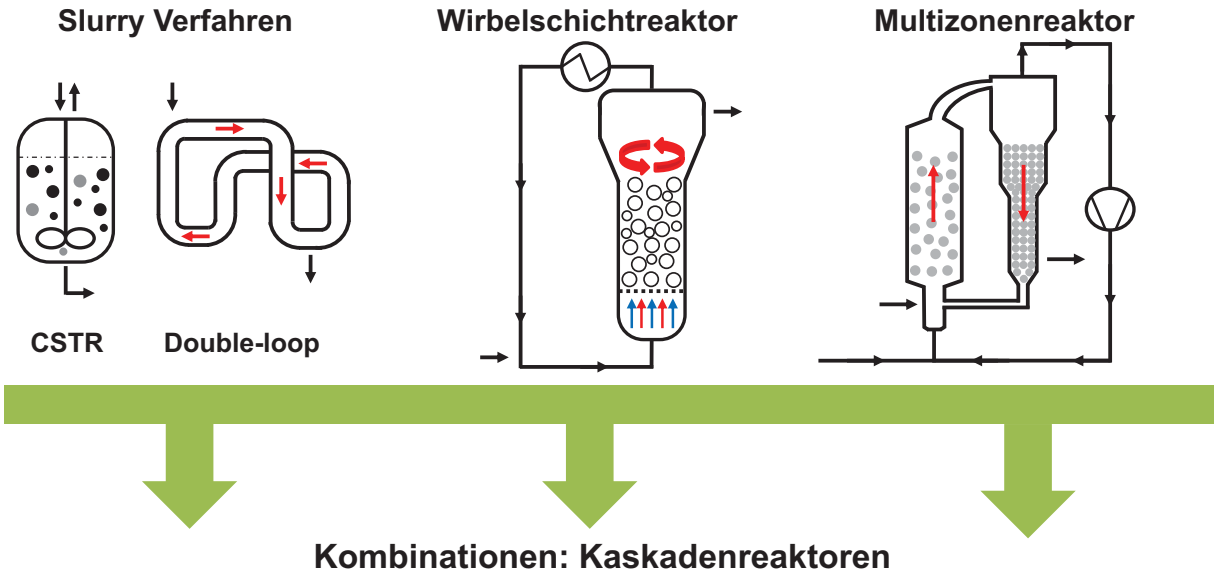


Abbildung 1.5: Übersicht über die gebräuchlichsten Reaktoren zur Herstellung von Polyolefinen. (links) *continuous stirred tank reactor* (CSTR) und Loop-Reaktor. (mitte) Wirbelschichtreaktor zur Herstellung von Homopolymeren und LLDPE mit geringem Comonomergehalt. (rechts) Basell Multizonenreaktor, welcher eine Weiterentwicklung des Wirbelschichtreaktors darstellt und ein größeres Portfolio an Polyolefinen bietet.[31,33,34]

CSTR, loop-Reaktoren und Wirbelschichtreaktoren werden in der Technik miteinander kombiniert. Durch den hintereinander geschalteten Aufbau können Polyethylene mit breiter MWD und eventuellem Comonomereinbau, sowie unterschiedlichster Dichte realisiert werden. Beispiele für kaskadierte, technische Prozesse sind für PP Spheripol® (Basell), Unipol® (Union Carbide), Novolen® (Basell), Hypol® (Mitsui Chemicals) und für PE Hostalen®, Spherilene® (beide Basell), CX® (Mitsui Chemicals) und Borstar® (Borealis).[33] Bei den verschiedenen Reaktoren werden die mittleren Verweilzeiten und die Monomerdrücke so angeglichen, dass zunächst immer die niedermolekulare Fraktion erzeugt wird und erst in den nachfolgenden Reaktoren das Maßschneidern bezüglich Verarbeitungsviskosität, Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit erfolgt.

Neben den konventionellen Kaskadenverfahren stellt der Multizonenreaktor von LyondellBasell eine Symbiose aus Schleifenreaktor und Wirbelschichtreaktor dar (vgl. Abbildung 1.5, rechts).

Gekennzeichnet ist dieser Reaktor durch zwei prinzipiell unterschiedliche Zonen, dem sogenannten „*riser*“ und dem „*downer*“. Im „*riser*“ werden die Polymerpartikel durch einen schnellen Gasstrom durch ein dicht gepacktes Bett transportiert. Dabei wird durch den erhöhten Gasstrom im Vergleich zu den Partikeln eine sehr effektive, turbulente Strömung erzeugt, wodurch die Wärmeabfuhr im Vergleich zum Wirbelschichtreaktor verbessert werden konnte. Oberhalb der ersten Zone zirkulieren die gebildeten Polymerpartikel in den sogenannten „*downer*“, in dem beispielsweise eine erhöhte Wasserstoff- oder Comonomerkonzentration vorliegt, um das Molekulargewicht zu senken. Durch den stetigen Wechsel wird eine deutlich verbesserte Homogenität der verschiedenen Mikrostrukturen erzeugt.[35]

Die Steuerung der Homogenität von Reaktorblends kann über das „*reactor granule*“ Modell erklärt werden. Durch die Immobilisierung von Katalysatoren und die auftretende Fragmentation während der Polymerisation kann jedes Katalysatorkompartiment als eine Art Mikroreaktor mit eigener Kinetik, Wärmebilanz und Stoffumsatz angesehen werden. Galli prägte diesen Begriff und beschrieb ihn folgendermaßen:[10, 36–39]

„*controlled, reproducible polymerization of olefinic monomers on an active magnesium chloride supported catalyst, to give a growing spherical polymer granule that provides a porous reaction bed within wich other monomers can be introduced and polymerized to form a polyolefin alloy*“

Ausgehend von der Tatsache, dass sowohl das Polymergranulat, als auch das Trägermaterial eine sphärische Struktur aufweisen, findet während der Polymerisation eine Formreplikation in Abhängigkeit der geometrischen Ausmaße des Katalysatorpartikels statt. Homogen verteilte Katalysatorzentren in einem Trägerprimärpartikel erzeugen durch die Polymerisation und die sich bildenden Ketten einen inneren Druck, welcher den Partikel aufbrechen lässt. Wie schnell die Fragmentation auftritt steht in Abhängigkeit von der Reaktivität des Monomers und der Diffusion des Monomers zum aktiven Zentrum. Mit letzterem korrelieren die Kristallinität und die Kettenlänge des Polymers. Klassischerweise reagiert Ethylen direkt an der Oberfläche des Partikels, während Propylen aufgrund der etwas verminderten Reaktivität in die Porenstruktur eindringen kann. Ein typisches Geschwindigkeitsprofil für eine heterogene Propylenpolymerisation ist in Abbildung 1.6 in Anlehnung an die Arbeiten von Fink *et al.* zu sehen.[40] Um die Induktionsphase der Fragmentation zu verkürzen besteht die Möglichkeit zu Beginn der Polymerisation ein Comonomer zuzugeben (1-Octen), die Temperatur zu erhöhen oder die Partikelgröße des Katalysators zu verkleinern. Hochaktive Trägerkatalysatoren, mit einer Produktivität von 100 $kg \cdot g^{-1}$ erzeugen beispielsweise millimetergroße Partikel, ausgehend von einem Katalysatorpartikeldurchmesser von 30 μm.[12, 41]

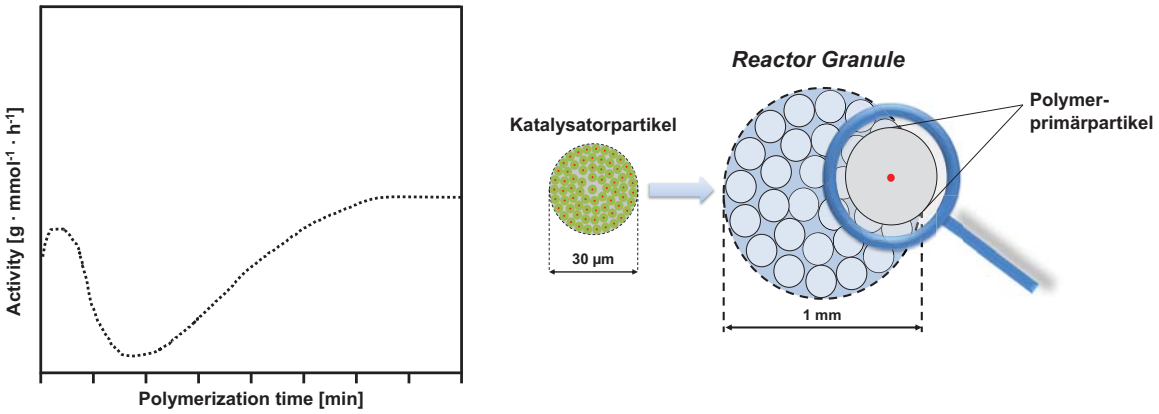


Abbildung 1.6: Typisches Aktivitätsprofil eines geträgerten, C_2-symmetrischen Metallocens in der Propylenpolymerisation (links). Fragmentationsverhalten eines Katalysatorpartikels während der Polymerisation zu einem porösen Polymerteilchen nach dem „multigrain“ Modell. Für PP werden heterophasige Polymerteilchen erhalten (Bsp. iPP-EPR).[12,40]

1.2.2 Single-Site Technologie und heterogene Trägerkatalysatoren

Durch die Entwicklung von hochaktiven Single-Site Katalysatoren parallel zu Ziegler-Katalysatoren war es durch molekulares Design möglich die Mikrostruktur der resultierenden Polymere kontrolliert zu steuern. Die ersten Versuche wurden von Natta und Breslow 1953 mit dem System Cp_2TiCl_2 und $AlEt_3$ als Cokatalysator durchgeführt. Dabei wurden bescheidene Aktivitäten beobachtet, wodurch homogene Katalysatoren nur Randerscheinungen in der akademischen Forschung blieben.

Das lange Schattendasein durch unzureichende Aktivitäten wurde durch die Entdeckungen von Kaminsky und Sinn in der Form von Methylaluminoxan (MAO) beendet. Dadurch waren hochaktive und noch stereo-unselektive Einzentrenkatalysatoren verfügbar. Die Herstellung von MAO durch die Reaktion von Trimethylaluminium (TMA) und Wasser stellt keine triviale Synthese dar. Anfänglich wurde TMA in toluolischer Lösung mit Kupfer- oder Aluminiumsalzen ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14\,H_2O$) umgesetzt.[42] Um Metallrückstände zu vermeiden und um reines MAO ohne Nebenreaktionen zu erhalten, wurde die Synthese dahingehend verfeinert, dass nur TMA und Wasser eingesetzt wurden.[43] Aufgrund von Inhomogenitäten wurde von Sinn ein Reaktor konstruiert, in dem ein rotierender Stahlzylinder abwechselnd mit Eis sublimiert und direkt im Anschluss mit TMA-Dampf versetzt wird. Das gebildete MAO mit Methan als Nebenprodukt wird im letzten Schritt isoliert.[44] Die Struktur ist aufgrund von Gleichgewichtszuständen und Instabilitäten bis heute nicht geklärt, es wird jedoch von oligomeren Käfigstrukturen ausgegangen (vgl. Abbildung 1.7). Neben den Gleichgewichtsstrukturen enthält MAO noch freies TMA, welches an Übertragungsreaktionen beteiligt sein kann.[45,46] Aus die-

sem Grund ist es für empfindliche Katalysatoren essentiell, freies TMA vor der eigentlichen Polymerisation zu entfernen.

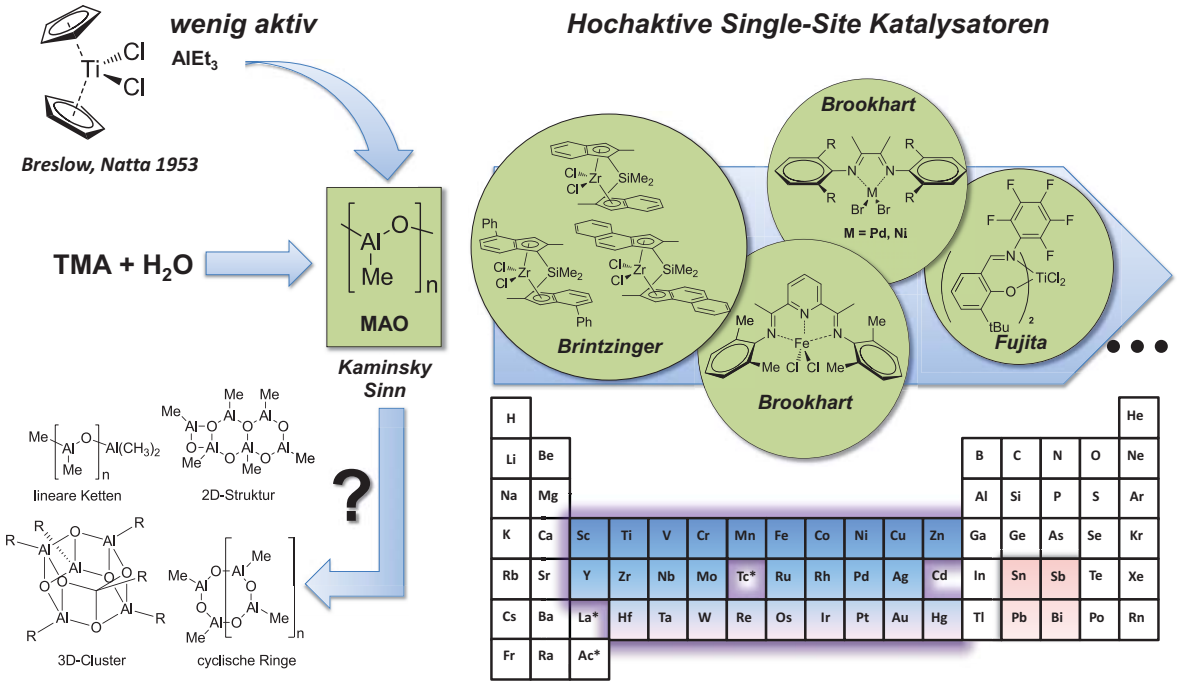


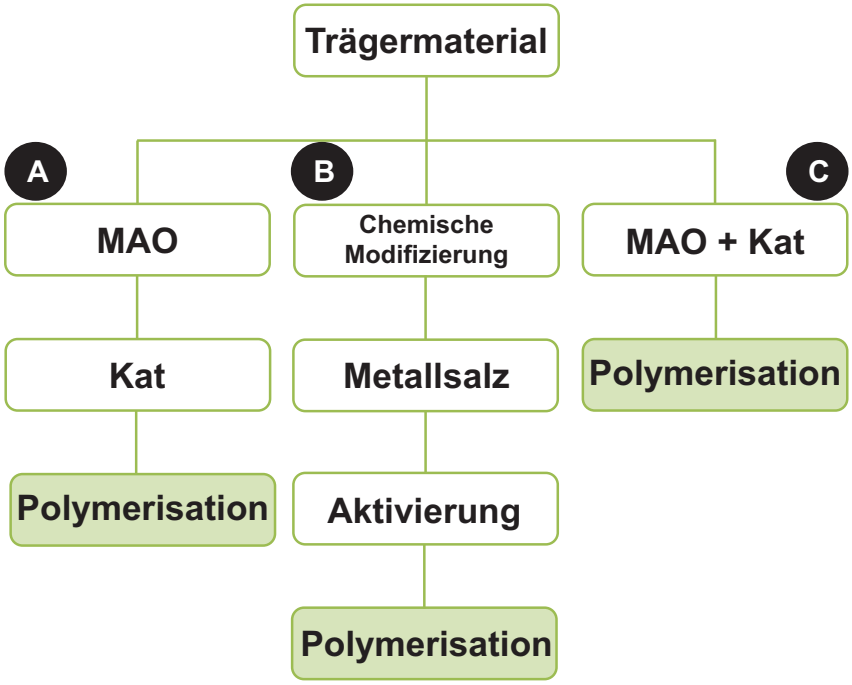
Abbildung 1.7: Ausgehend von den Arbeiten von Breslow und Natta 1953, kann die Entdeckung des Methylaluminoxan durch Kaminsky und Sinn als Wegbereiter für hochselektive und hochaktive Generationen an Single-Site Katalysatoren gesehen werden. Von achiralen Metallocenen über *ansa*-Metallocene (Brintzinger) wurden zusehends späte Übergangsmetalle und Nicht-Metallocene weiterentwickelt.

Durch die Pionierarbeiten von Brintzinger in Konstanz mit der Synthese von chiralen, C_2-symmetrischen *ansa*-Metallocenen gelang es mit hoher Aktivität und Selektivität prochirale 1-Olefine selektiv in homogener Phase zu polymerisieren.[47–51] Übergehend zu Komplexen der späteren Übergangsmetalle (*post*-Metallocene) stellt die Überführung dieser Single-Site-Katalysatoren in großtechnische Prozesse eine der großen Herausforderungen dar. Durch die zwingende Voraussetzung heterogene Trägerkatalysatoren einzusetzen, ergeben sich durch eine Immobilisierung Einflüsse auf die Selektivität und Aktivität. Zum einen ist es möglich, dass durch eine uneinheitliche Oberfläche die Zugänglichkeit zu einzelnen Zentren erschwert ist, wodurch breitere Molekulargewichtsverteilungen resultieren. Durch die Trägerung kann sich außerdem die sterische Hinderung, bezogen auf die enantiotopen Halbräume der sterisch anspruchsvollen Metallocenen, ungleichmäßig erhöhen, wodurch eine selektive Polymerisation von prochiralen Olefinen nicht mehr möglich ist.[52]

Silicatische Trägermaterialien stellen das wichtigste Trägermaterial für moderne Single-Site Katalysatoren dar, da die Herstellung von porösen Strukturen mittlerweile sehr etabliert ist.[53–58] In industriellen Verfahren wird der Katalysator in fester Form in den Reaktor (kontinuierlich)

zudosiert, weshalb eine Balance zwischen mechanischer Stabilität und ausreichender Porösität gefunden werden muss. Da hohe Produktivitäten nur durch Fragmentation, verbunden mit der Freisetzung aller aktiven Zentren zu erreichen sind, ist hier das Porendesign von großer Bedeutung. Darüber hinaus kann mit intelligentem Design eine mesoskopische Formreplikation erzielt werden, so dass Polyolefin-(Nano)Fasern direkt bei der Polymerisation zugänglich sind.[59–61]

Prinzipiell gibt es drei verschiedene Wege der Immobilisierung von MAO-aktivierten Übergangsmetallverbindungen für die Olefinpolymerisation in Abhängigkeit des eingesetzten Trägers, welche im Folgenden kurz diskutiert werden. Das nachfolgende Schema 1.1 gibt einen Aufschluss über die Möglichkeiten einen oder mehrere Katalysatoren auf einem Trägermaterial aufzubringen.



Schema 1.1: Unterteilung der verschiedenen Immobilisierungsreaktionen nach hierarchischer Vorgehensweise. A) Erst nach Desaktivierung der Trägeroberfläche wird der Metallocenkomplex zugegeben. B) Chemische Modifizierung der Trägeroberfläche mit einem entsprechenden Liganden, welcher im Anschluss mit dem entsprechenden Metallsalz versetzt wird. Die Aktivierung erfolgt mit einer geeigneten Lewis-Säure. C) Der aktivierte Komplex wird in das Porenvolumen des Trägermaterials gegeben und steht direkt für die Polymerisation zur Verfügung.

Die erstgenannte Methode (A) ist geeignet für Trägermaterialien, die nur ein unzureichendes Porenvolumen oder keine Porenstruktur aufweisen, aber eine ausreichend hohe Oberfläche besitzen. Durch die Vorreaktion mit dem Cokatalysator MAO muss das Trägermaterial über eine ausreichende Zahl an funktionellen Gruppen verfügen, die eine Reaktion mit MAO eingehen können. Nur auf diesem Wege ist eine entsprechende Fixierung des MAO gewährleistet und

die Gefahr des „*leaching*“ ist minimiert. Als Beispiele sind hier schichtartige Materialien, wie funktionalisierte Graphene (FG),[62,63] Schichtsilikate,[64–67] Stärke,[68] Calciumcarbonat oder γ-Aluminiumoxide[69,70] zu nennen. Dadurch, dass zunächst MAO auf den Träger aufgezogen wird, verringert sich die Gefahr der irreversiblen Desaktivierung des Katalysators durch funktionelle Gruppen. Die Heterogenisierung des Single-Site Katalysators beruht auf einer Coulomb-Interaktion (positiver Übergangsmetallkomplex und negativ geladenes MAO; WCA-Funktion). Durch das Aufbringen von Katalysatoren auf der Oberfläche kann jedoch die Stereoselektivität herabgesetzt oder eine breitere Molekulargewichtsverteilung erhalten werden. Während bei Polyethylenen durch die Trägerung oft eine Erhöhung der Molekulargewichte beobachtet wurde, tritt bei iPP sehr oft ein gegenteiliger Effekt auf. Dies ist auf die schlechtere Zugänglichkeit des aktiven Zentrums zurück zu führen und resultiert in höheren Abbruchraten.

Die aufwändigste Methode (B) modifiziert die Oberfläche des Trägermaterials mit einem geeigneten Liganden für ein Komplexsalz oder verknüpft einen entsprechenden Präkatalysator mit der Oberfläche des Trägermaterials. Diese Methode verläuft oft in mehreren Reaktionsschritten und besitzt somit industriell keinerlei Relevanz. Aus der Sicht der Forschung sind diese Modellsysteme hochinteressant, da sie Rückschlüsse über die sterischen Hinderungen und die Einflüsse des Trägermaterials auf den aufgebrachten Komplex liefern können. So haben beispielsweise Soga *et al.* Ind_2ZrCl_2 auf der Oberfläche von Silica angebunden, wobei eine Mischung aus iPP und aPP bei der Polymerisation von Propylen resultierte.[71–73] Die iPP Fraktion zeigte in der Pentadenanalyse einen Isotaktizitätsanteil von 83-98% und einem Isotaktizitätsindex bis 80%. Gleichermaßen wurde eine starke Uneinheitlichkeit bei der kovalenten Immobilisierung von Neodymocenen auf Silica beobachtet. Die Aktivitäten in der Ethylenpolymerisation waren mit 9 000 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ vergleichsweise akzeptabel, die Polydispersität mit 2 bis 17 für Single-Site Katalysatoren aber nicht mehr vertretbar.[74] Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgte in den Beispielen entweder mit MAO oder TiBAl um eine freie Koordinationsstelle zu erzeugen. Pakkanen *et al.* verfolgten den Ansatz den aktiven Komplex durch einen Alkylspacer von der Oberfläche zu entfernen und so die Einheitlichkeit der Zentren zu bewahren.[75,76] In ihren Studien modifizierten sie die Oberfläche von Silica durch die Reaktion von $Cp(CH_2)_3Si(OEt)_3$ und anschließender Erzeugung des Cyclopentadienyl-anions durch n-BuLi. Durch unterschiedliche Komplexsalze wurden sowohl Oligomere ($CpTiCl_3$; $CrCl_3$) als auch Polymere erhalten ($CpZrCl_3$; Cp^*HfCl_3).[77,78] Suzuki *et al.* verankerten C_2-Symmetrische *ansa*-Metallocene auf Trimethylsilylchlorid behandeltem Silica. Dabei konnten Pentadenhäufigkeiten für iPP (mmmm) größer 87 % beobachtet werden. Die Schmelzpunkte der erhaltenen

Polypropylene lagen zwischen 141°C und 159°C mit engen Polydispersitäten bis 2.9.[79]

Im Falle von Al_2O_3-haltigen Trägermaterialien beschrieb Howard 1981 interessante Beispiele für die Synthese von mineralischen UHMWPE Kompositen. Durch die Trägerung von Neophylzirconium (Tetrabenzylzirconium) konnten ohne den Einsatz von Aluminiumalkylen ultrahochmolekulare Polyethylene erhalten werden, wobei die Reaktionen unter industriell interessanten Temperaturen von knapp 100°C durchgeführt wurden.[69, 70, 80, 81]

Die dritte Methode (C) ist besonders für Trägermaterialien mit einem geeigneten Porenvolumen und makroporösen Poren geeignet. Dabei wird ein aktivierter Komplex oder eine Mischung aus Single-Site Katalysatoren sukzessive in das Porenvolumen des Trägermaterials eingebracht, bis ein rieselfähiges Pulver erhalten wird. Für diese „*incipient wetness impregnation*“ ist es nicht nur von größter Wichtigkeit ein Porenvolumen größer als einem Milliliter pro Gramm aufzuweisen, um eine praktikable Durchführung zu ermöglichen, sondern auch, dass die Oberfläche in geeigneter Weise durch beispielsweise Calcinieren bei höherer Temperatur vorbehandelt wurde. Fink *et al.* haben sich mit dieser Problematik intensiv auseinandergesetzt und die Zahl und Art von Hydroxy-Funktionen an der Oberfläche von Silica bestimmt, da die Desaktivierung des aktiven Komplexes ein großes Problem darstellt.[40] Ein Gleichgewicht von ausreichender Zahl an OH-Gruppen für die Verankerung des Cokatalysators und einem großen Porendurchmesser ist essentiell für eine hohe katalytische Aktivität, da sonst hohe Rückstände an oxidationsempfindlichen Metallorganylen im Polymer verbleiben. Die chemische Natur von Single-Site Katalysatoren wird mit dieser Trägerungsmethode am ehesten bewahrt und es werden die typisch engen Molekulargewichtsverteilungen von PD = 2 erhalten. Aufgrund der gleichzeitigen industriellen Relevanz finden sich hier Beispiele hauptsächlich in der Patentliteratur.[82–84]

Neben den oben genannten Trägerungsmethoden steht zusätzlich die „in-situ-Polymerisation“ zur Verfügung. Dabei wird ein (funktionaler) Füllstoff im Reaktionsgefäß in einem mit Monomer gesättigten Medium oder direkt im Monomer vordispergiert. Zum Start der Polymerisation wird das Katalysator/Cokatalysator-Gemisch zugefügt. Diese Methode bietet den Vorteil, dass sie tendenziell höhere Katalysatoraktivitäten liefert und hohe Füllstoffgehalte leichter realisiert werden können. Von der technischen Seite stehen dem das „reactor fouling“ und die apparative Umsetzung entgegen. Ein interessantes System wurde von Mecking etabliert, was eine katalytische Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Stöber-Silica Partikeln beschreibt.[85] Eine bessere Verteilung von Füllstoffen wird hingegen mit immobilisierten Katalysatoren und Lösungsverfahren erreicht, was in Kapitel 1.5 näher beleuchtet wird. Die nachfolgende Abbildung verdeutlicht die verschiedenen Ebenen und Maßstäbe, um zu Materialien mit optimierten Eigen-

schaften zu gelangen. Dabei ist es von enormer Bedeutung, dass Katalyse und Prozesstechnik eng miteinander verzahnt sind.

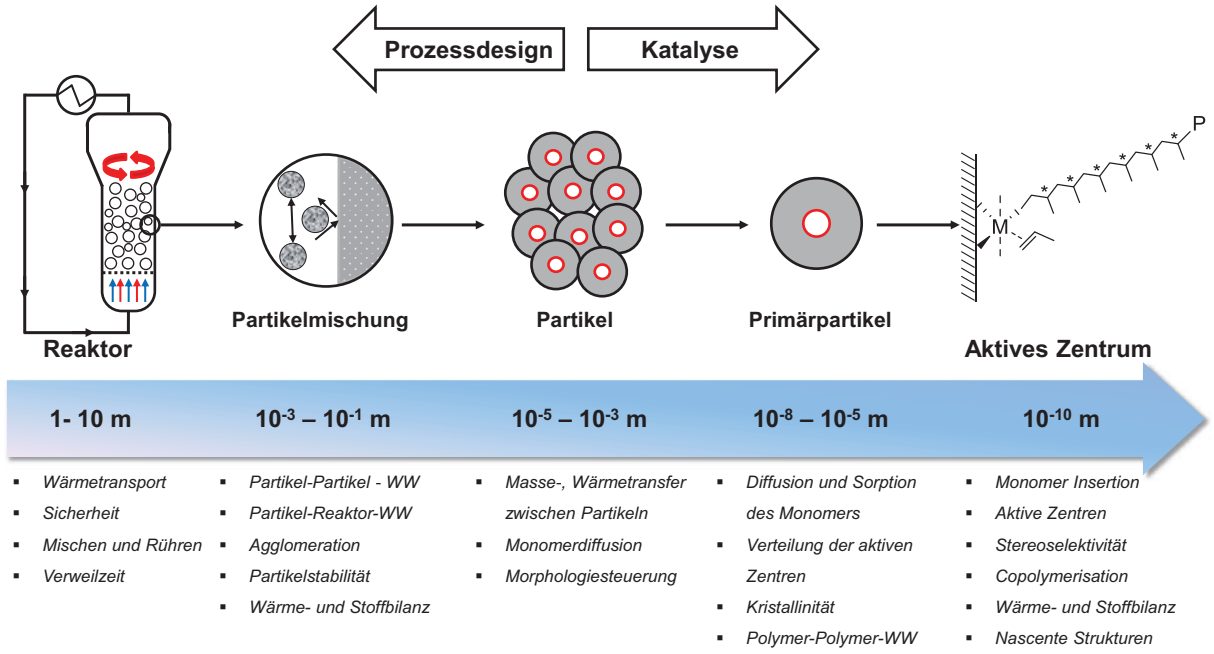


Abbildung 1.8: Darstellung der verschiedenen Größendimension bei der Herstellung von Polyolefinen.[86] Während auf mikroskopischer Ebene das Katalysatordesign und die Trägerungsmethoden von entscheidender Bedeutung sind, um die Mikrostruktur von Polyolefinen zu steuern, so sind speziell die Kinetiken und Wärmebilanzen im „*multi-grain*"-Modell bei den individuellen Mikroreaktoren für die Steuerung der Morphologie bedeutend. Makroskopisch betrachtet müssen die Prozessparameter so abgestimmt werden, dass eine gefahrlose und effiziente Herstellung von homogenen Produkten ermöglicht wird.

1.2.3 Maßgeschneiderte Polyolefine durch state-of-the-art Einzentrenkatalysatoren, Reaktorblendtechnologie und Hybridkatalysatoren

Heterogene Trägerkatalysatoren sind in der Lage durch intelligentes und attraktives Prozessdesign maßgeschneiderte Polymerarchitekturen zu realisieren. Mit der Entwicklung molekular einheitlicher Katalysatoren stehen wirkungsvolle Werkzeuge zur Verfügung, um gezielt die Mikrostruktur von Polymeren in einem einzigen Reaktor zu steuern. Nachfolgend auf die *ansa*-Metallocene von Brintzinger und die stereospezifische Polymerisation von 1-Olefinen, verlagerte sich die Entwicklung der Single-Site Katalysatoren hin zu Komplexen von Übergangsmetallen mit Nicht-Metallocenliganden.[87] In den 90er Jahren wurden Palladium und Nickel-Bisimin Katalysatoren mit *chain walking*- oder *chain straigthening*-Fähigkeiten entwickelt, mit denen alleine durch die Polymerisation von Ethylen langkettenverzweigte Polyethylene oder Ethylen-α-Olefin-Copolymere zugänglich wurden.[88–92] Als *chain-straightening*-Effekt bezeichnet man das Phänomen, dass bei der Polymerisation von 1-Olefinen mit Nickel-Katalysatoren durch 2,ω-Verknüpfungen bevorzugt Methylverzweigungen auftreten.[89] Einen groben Überblick, über die realisierbaren Architekturen liefert die Abbildung 1.9.

Durch Kombination von frühen Übergangsmetallen wie Titan und Zirkonium mit Phenoxyimin-Liganden konnte die Gruppe um Terunori Fujita erstmals lebend Polyethylene mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen und hohen Aktivitäten in homogener Phase synthetisieren.[93–99] Durch die lebende Polyinsertion mit fluorierten Komplexliganden steigt das Molekulargewicht linear mit der Polymerisationszeit an, wodurch ultra-hochmolekulare Polyethylene mit Polydispersitäten von nahezu 1 erhalten werden. Eine Weiterentwicklung auf dem Gebiet der lebenden Olefinpolymerisation konnte durch den Einsatz von Enolatoimin-Katalysatoren erreicht werden. Bei diesen Systemen wird im Vergleich zu den FI-Katalysatoren (jap. Aussprache „***F**enokishi **I**min*“ oder auch „***F**ujita **I**nvented*“)[100] Ethylen mit geringerer Aktivität polymerisiert, aber eine noch engere Verteilung erhalten (PD = 1.03 vs. 1.13).[101] Der lebende Charakter der Polyinsertion besitzt jedoch den entscheidenden Nachteil, dass pro Kette ein Komplex eingesetzt werden muss und somit stöchiometrische Mengen der teuren Katalysatoren benötigt werden. Der Einsatz eines Transmetallierungsreagenzes wie beispielsweise $ZnEt_2$ kann hier die Effizienz massiv erhöhen, liefert jedoch breit verteilte Polyethylene.[102]

Dow und Exxon entwickelten zusammen Halbsandwichkomplexe mit Titan oder Zirkonium als aktivem Zentrum. Diese *constrained geometry catalysts* (CGC) bestehen aus einer Kombination aus Cyclopentadienyl-Ligand und einem silyl- oder alkylverbrückten Amid.[103–105] Durch die offene Struktur an der Unterseite des Übergangsmetalls werden diese Katalysatoren überwie-

gend für die Herstellung verschiedenster LLDPE-Sorten (1-Hexen, 1-Octen) industriell unter dem Namen INSITE®-Technologie eingesetzt.[106] Große Vorteile bieten diese Halbsandwichkatalysatoren auch, weil sie in einem großen Temperaturbereich einsetzbar sind, da besonders für LLDPE-Materialien Temperaturen von über 100°C im Prozess vorherrschen.

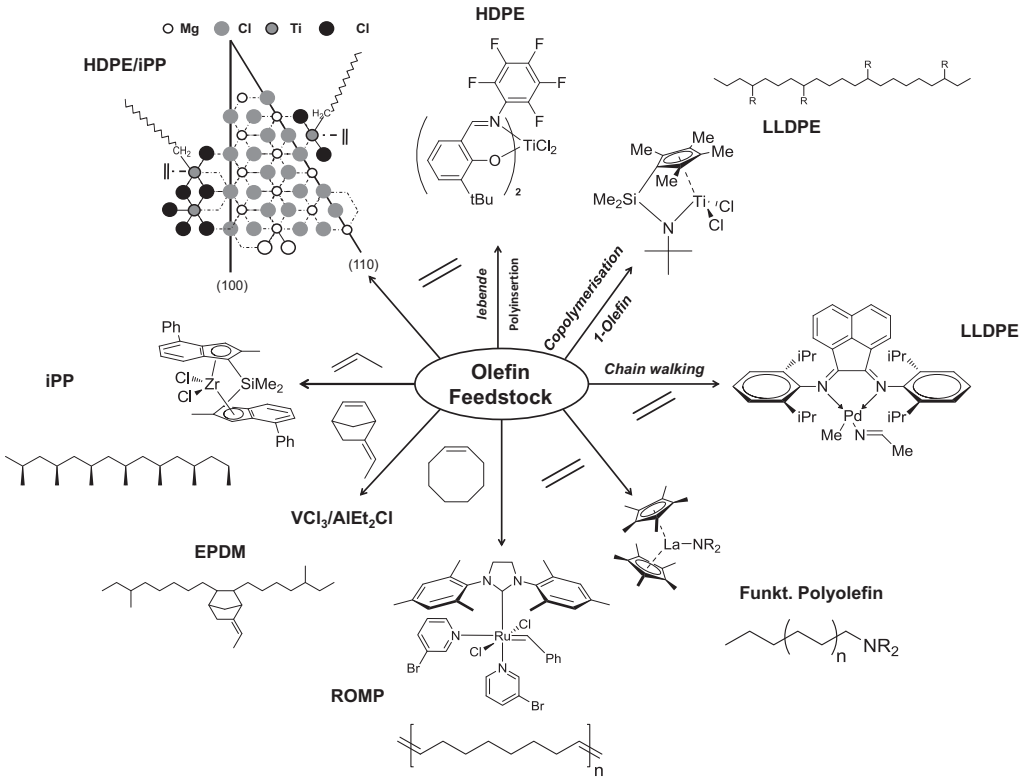


Abbildung 1.9: Möglichkeiten um Olefine mittels verschiedenster Katalysatoren in maßgeschneiderte Polymerarchitekturen zu überführen.[12, 47, 93, 99, 101, 107, 108]

Funktionalisierte Polyolefine können einerseits durch polymeranaloge Umsetzung unter harschen Bedingungen durchgeführt werden, bei denen oftmals die Selektivität leidet oder durch eine in-situ Funktionalisierung bei der Polymerisation erhalten werden.[109] Im Bereich der funktionalisierten Polyolefine ist es durch Katalysatoren der Lanthanoide möglich, eine gezielte Endgruppenfunktionalisierung durchzuführen. Durch die d- beziehungsweise f-Orbitale besitzen diese schweren Übergangsmetalle eine größere Toleranz gegenüber polaren Gruppen. Durch die Kombination von $Cp^*_2LaNCy_2$ mit Dicyclohexylamin war es möglich ein aminfunktionalisiertes PE mit moderater Aktivität und einer Molmasse von bis zu 1 100 kg/mol (PD = 1.6-2.7) herzustellen.[107] Durch die Funktionalisierung können die sonst für alltägliche Produkte eingesetzten Polyolefine einem noch breiteren Anwendungsspektrum zugeführt werden. Beispiele finden sich hier für Lackbeschichtungen, funktionale Folien und Laminate mit polaren Polymeren, wie PMMA oder PEG. Während Lanthanoide ein großes Potential für

die Endgruppenfunktionalisierung bieten, so zeigt die Palladium-katalysierte Copolymerisation von Ethylen mit polaren Monomeren eine interessante Alternative auf.[110–113]

Eine Klasse an Katalysatoren, welche besonders robust ist und sich durch hochlineares PE auszeichnen, sind die erstmals von Brookhart und Gibson beschriebenen Eisen-Katalysatoren mit Bisiminopyridylligand.[114–116] Diese Katalysatoren können in homogener Phase und der Gegenwart von einem Überschuss an Al-Alkylen bimodale Molekulargewichtsverteilungen herstellen.[117] Bei geträgerten Systemen rückt dieser Umstand in den Hintergrund und es werden beispielsweise mit MAO breit verteilte Polyethylene erhalten.[118] Aufgrund von prinzipiell niedrigeren Al : Fe-Molverhältnissen oder Diffusionsgrenzen, durch das sich bildende Polymer, treten weniger Übertragungsreaktionen auf. Al_2O_3-Trägermaterialien sind für Eisen-Komplexe besonders attraktiv, da sie eine verbesserte Wechselwirkung mit dem Komplex eingehen und somit das Katalysatorsystem eine erhöhte Stabilität zeigt.[119] Silica-Materialien oder $MgCl_2$ zeigen diese Interaktionen nicht.[120, 121]

Weitere Entwicklungen zur Steuerung der Mikrostruktur beschäftigten sich mit der Katalytischen Kettentransfer Polymerisation,[122] Chain-Shuttling Katalysatoren,[123] Ringöffnender Metathesepolymerisation (ROMP) von cyclischen Monomeren[108, 124, 125] und Tandem-Systemen für die gezielte Herstellung von LLDPE durch die Kombination eines Oligomerisierungskatalysators mit einem Polymerisationskatalysator.[126]

Aus all diesen Entwicklungen können nun Kombinationen der verschiedensten Katalysatoren generiert werden und so neue Reaktorblends mit verbesserten Eigenschaften hergestellt werden. Dabei wurden sowohl Mehrzentrenkatalysatoren mit Metallocenen,[38, 127–129] als auch Metallocene und Postmetallocene untereinander kombiniert.[126, 130–146] Hauptkriterium für einen erfolgreichen Einsatz als Zwei- oder maßgeschneiderter Mehrzentrenkatalysator ist die Verträglichkeit der Katalysatoren untereinander, sodass beispielsweise keine gegenseitige Deaktivierung auftritt. Cogeträgerten Single-Site Katalysatoren ermöglichen sowohl eine präzisere Einstellungen der Mikrostruktur als auch eine verbesserte Homogenität des Reaktorblends, da einheitliche Zentren in direkter Nachbarschaft zueinander vorliegen (vgl. Abbildung 1.10).

Die Gruppe um Soares konnte so beispielsweise HDPE/LLDPE-Reaktorblends in einem zweistufigen, homogenen Prozess herstellen. Dabei konnte eine inverse Comonomerverteilung erreicht werden, so dass ein lineares HDPE mit einem ultra-hochmolekularen Copolymer resultierte. Die mechanischen Eigenschaften der Materialien waren bezüglich der Kriech- und Ermüdungsbeständigkeit deutlich verbessert.[142, 143]

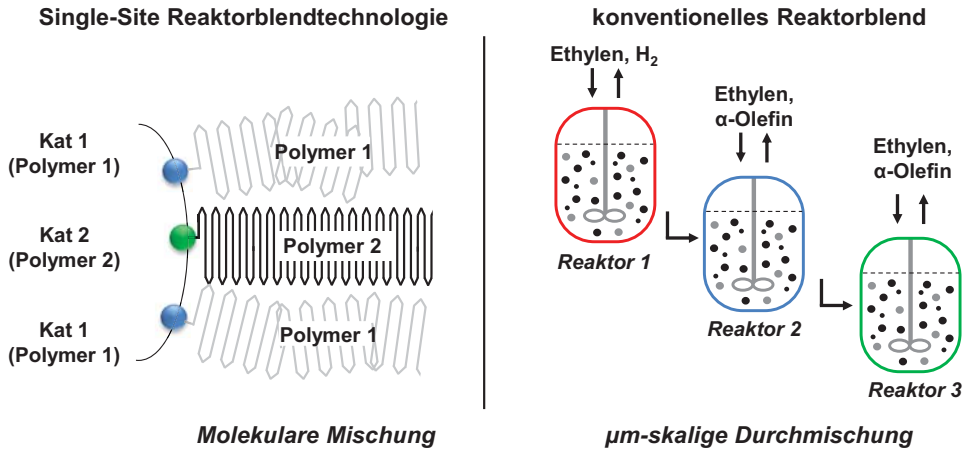


Abbildung 1.10: Moderne Single-Site Katalysatoren erlauben in Kombination (links) eine verbesserte Homogenität in einem Reaktor als es mit konventionellen Systemen (rechts) in kaskadierter Prozessführung möglich ist.

Ein Reaktorblend bestehend aus verzweigtem PE mit linearem UHMWPE wurde von Casagrande *et al.* vorgestellt.[138] Die Steuerung der Reaktorblendkomposition wurde elegant über das molare Verhältnis eines Nickel-Naphtyldiimin-Komplexes zu einem sterisch gehinderten Mesitylpyrazol Titan-Katalysators eingestellt. In Kombination zeigte sich jedoch eine sehr starke Abhängigkeit der Aktivität, was auf eine Ausbildung von Diffusionsbarrieren, typisch für homogene Polymerisationen mit geringen Produktivitäten, zurückzuführen war.

Auch FI-Katalysatoren alleine können bi- und trimodale PE Reaktorblends erzeugen. Fujita *et al.* berichteten von der Synthese trimodaler Polyethylene durch die Reaktion eines FI-Katalysators auf Zirkonium-Basis bei Variation der Temperatur zwischen 0°C und 75°C während der Polymerisation.[147] Geträgerte Katalysatoren wurden unter anderem von Soares beschrieben, welcher mit einem C_2-ansa Metallocen auf makroporösem Silica Ethylen-1,9-Octadien-Copolymere herstellen konnte. Dieses Vinyl-terminierte Makromonomer wurde in einer zweiten Polymerisation mit einem CGC-Katalysator zu einem thermoplastischen Elastomer umgesetzt. In der gleichen Arbeit ist auch die Kombination eines frühen Übergangsmetalls (Ti-CGC oder $Cp^*_2ZrCl_2$) mit einem Nickel-Bisimin-Komplex, welcher nach dem „*chain walking*“ Mechanismus polymerisiert, beschrieben. Dadurch konnten 1-Hexen-Copolymere mit ebenfalls inverser Comonomerverteilung hergestellt werden, was mit konventionellen Mehrzentrenkatalysatoren nicht möglich ist.[148]

Das Konzept der Coträgerung und Reaktorblendsynthese mit chrom-haltigen Systemen auf mesoporösen Silicaträgermaterialien wurde erfolgreich von Kurek in der Gruppe von Mülhaupt durchgeführt.[140,141,149,150] Dabei wurden sowohl binäre, als auch ternäre Mehrzentrenkatalysatoren gezielt aufgebaut und bi- und trimodale Polyethylene erhalten. Durch die intensive

molekulare Durchmischung der verschiedenen PE-Fraktionen (HDPE und UHMWPE) konnten die Materialien bis zu einem UHMWPE Gehalt von 17 Gew.% mittels Spritzguss verarbeitet werden. Durch die scher- und dehninduzierte Kristallisation bei der Prozessierung konnten selbstverstärkende Strukturen in Form von Shish-Kebab nachgewiesen werden.

1.2.4 Tandemkatalyse zu in-situ LLDPE-Reaktorblends

Karl Ziegler beobachtete kurz vor der Entdeckung der Titan-katalysierten Polymerisation von Ethylen die Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten.[3] Ausgehend von dieser wichtigen Erkenntnis entwickelte sich nicht nur die Übergangsmetall-katalysierte Polymerisation, sondern auch ein ganzer Industriezweig zur Oligomerisierung von Ethylen zu höheren 1-Olefinen, welche zu Tensiden und wichtigen Zwischenprodukte für die chemische Industrie benötigt werden. Ein im Millionen-Tonnen-Maßstab angewendetes Verfahren ist der ***S**hell **H**igher **O**lefin **P**rocess*, welcher Nickel-Phosphin-Katalysatoren nutzt (Abbildung 1.11).[151] Weitere bedeutende Prozesse sind immer noch die „Aufbaureaktion“ und die Fischer-Tropsch Synthese.[152] Der Vorteil des SHOP Prozesses gegenüber der Aufbaureaktion mit Aluminiumalkylen ist die katalytische Verwendung von ÜM-Komplexen. Trotz der verbesserten Selektivität folgen auf die Herstellung der 1-Olefine Aufreinigungsprozesse, wie Rektifikation, um die verschiedenen Fraktionen aufzutrennen. Allgemein werden im SHOP Prozess geradzahlige 1-Olefine erhalten. Durch Isomerisierung, gefolgt von Metathese können Olefine mit ungerader Kohlenstoffanzahl erhalten werden.

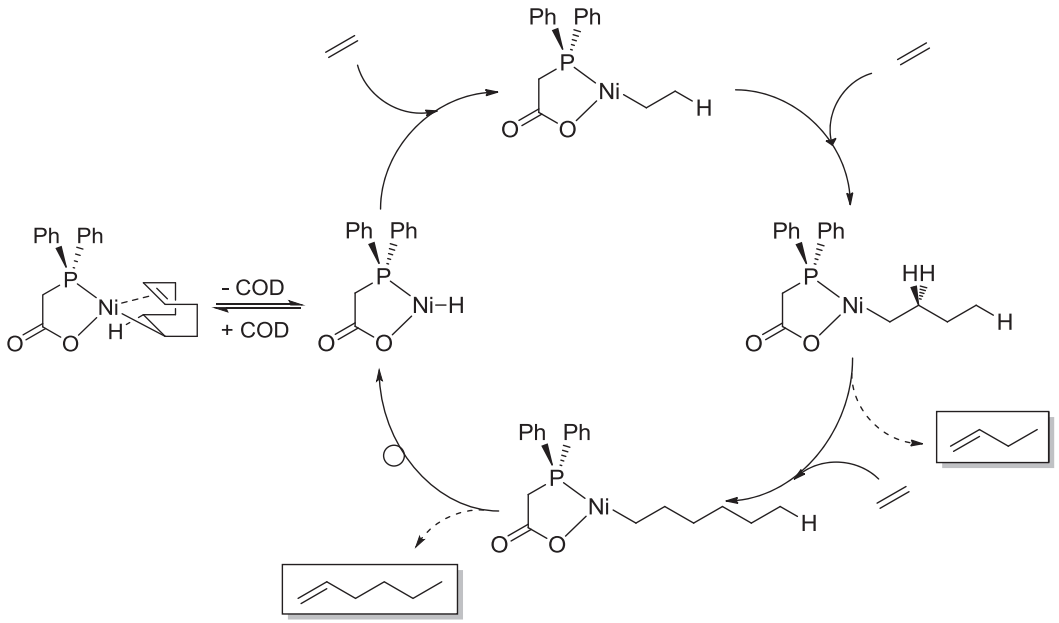


Abbildung 1.11: *Shell Higher Olefin Process* zur Gewinnung von höheren α-Olefinen.

Neben Aluminiumalkylen, heterogenen Mischkatalysatoren und den Nickel-Phosphin-Katalysatoren für die SHOP-Reaktion gibt es noch eine Vielzahl an weiteren Komplexen auf Eisen-, Cobalt-, Titan- und Chrom-Basis.[153–165] Während Nickel-Phosphin Katalysatoren per se aktiv vorliegen, müssen Katalysatoren anderer Übergangsmetalle mit Aluminiumalkylen oder entsprechenden Liganden aktiviert werden. Ein Beispiel von Duchateau *et al.* nutze Tetramethylpyrrol als Ligand für $CrCl_3$-$(THF)_3$ in Methylcyclohexan ohne Cokatalysatoren, wobei eine Selektivität für 1-Hexen von 95% auftrat.[166, 167] Es wurde hier vermutet, dass die Oxidationsstufe der Chromspezies essenziell für die Oligomerisierung ist. Während Chrom(I) als Tri- und Tetramerisierungskatalysator fungiert, können Chrom(II)/(III)-Spezies breitverteilte Polyethylene synthetisieren.

1-Olefine werden für LLDPE-Polymere zum Einsatz für Folien und Verpackungsmaterialien benötigt. Jedoch wird durch die örtlich getrennte Herstellung von 1-Olefinen und den damit verknüpften Transportwegen die hervorragende Ökobilanz der Polyolefine leicht abgeschwächt. Die separate Zudosierung im Prozess ist zwar etabliert, repräsentiert dennoch einen Mehraufwand. Eine direkte „*on-demand*“ - Herstellung des erforderlichen 1-Olefins, gefolgt von einem sofortigen Einbau bei der Ethylenpolymerisation in einem Reaktor würde eine deutliche Verbesserung der Ressourceneffizienz mit sich bringen, wodurch tandem-katalysierte Reaktionen aus einem einzigen Rohstoff (Ethylen) von besonderem Interesse sind (siehe Abbildung 1.12).[168]

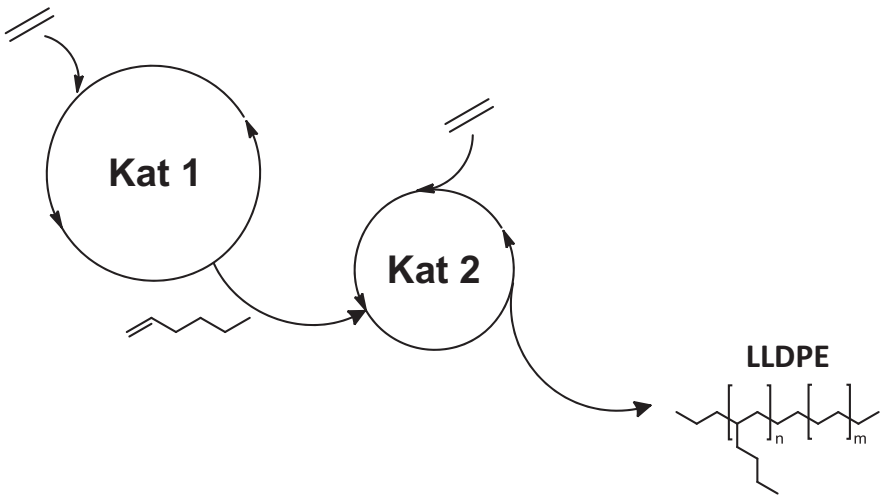


Abbildung 1.12: Ideales Tandem zweier Katalysatoren, wobei Katalysator 1 selektiv Oligomere (hier gezeigt am Beispiel 1-Hexen) synthetisiert und Katalysator 2 dieses in-situ einbaut. Auf diesem Weg kann LLDPE direkt aus Ethylen, ohne Zwischenprodukte hergestellt werden.

Oligomerisierungen in Gegenwart von Mehrzentrenkatalysatoren und Single-Site-Systemen wurden schon Ende der 1980’er Jahre intensiv untersucht. Dabei findet sich der Großteil der diskutierten Systeme im Bereich der homogenen Polymerisation. Homogen meint hier die Abwesen-

heit eines Trägermaterials, wodurch keine Morphologiekontrolle ermöglicht wird. Zahlreichen Gruppen untersuchten dabei die Kombination von Metallocenen und Nichtmetallocenen vor allem mit Trimerisierungs- und Tetramerisierungskatalysatoren.[169–180]

Die Gruppe um Bazan untersuchte beispielsweise neben der Kombination von zwei Katalysatoren[172, 176] auch die Synthese von LLDPE mit zwei Nickel-Oligomerisierungskatalysatoren. Dadurch waren LLDPE-Polymere zugänglich, welche sowohl selektiv gebildetes 1-Buten, als auch Schulz-Flory verteilte Oligomere beinhalteten.[171] Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgte in allen Fällen mit perfluorierten Triphenylboranen an den präalkylierten Komplexen und nicht mit MAO.

Das Problem der Selektivität des Oligomerisierungskatalysators[181] wurde von mehreren Gruppen durch die Verwendung von Titan-haltigen Komplexen gelöst.[170, 174] Durch Verwendung von klassischen CGC-Katalysatoren wurden nicht nur Butylverzweigungen, sondern auch Langkettenverzweigungen mittels rheologischer Charakterisierung detektiert.[173] Selektive Tetramerisierung zu 1-Octen durch Bis(diphenylphosphino)cyclohexylamin/Cr(III)/MAO[177] und Copolymerisation mit *rac*-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$ oder Ph$_2$C(Cp)(9-Flu)ZrCl$_2$[182] erzeugte Ethylen-co-1-Octen-Copolymere mit 1.5 mol% Comonomergehalt. Kaminsky konnte durch die Verwendung von Cobalt-bisiminopyridin Komplexen und einem CGC-Katalysator die Mikrostruktur der LLDPE Polymere derart steuern, dass sowohl teilkristallines LLDPE mit geringem Comonomergehalt als auch gummiartige Materialien mit sehr hoher Viskoelastizität zugänglich wurden.[169, 179]

Da der Großteil an Oligomerisierungskomplexen in homogener Phase entwickelt wurden, gingen die Entwicklungen dahin, dass in-situ Tandem-Reaktionen mit geträgerten Polymerisationskatalysatoren durchgeführt wurden. Okuda *et al.* untersuchten das System Pyridyl-2,6-diisopropylphenylimin-Nickel(II)Bromid mit dem klassischen Ti-CGC Katalysator.[183] Die Nickelverbindung hatte hier den Vorteil, dass sie mit MMAO (modifiziertes Methylaluminoxan), welches kein freies TMA mehr enthält, aktiviert werden konnte. Die Selektivitäten der Oligomerisierung waren hingegen sehr dürftig und es wurde eine Mischung aus 1- und 2-Olefinen erhalten, welche nur anteilig durch den CGC-Komplex insertiert werden konnten.

Durchgeführte heterogene Tandem-Katalysen mit Ziegler- oder Phillips-Systemen finden sich wenige in der Literatur, sind aber hinsichtlich der mengenmäßigen Dominanz dieser Katalysatoren besonders interessant. So wurde ein klassischer TiCl$_4$/MgCl$_2$ Mehrzentrenkatalysator in Verbindung mit Ti(O^{i}Pr)$_4$/AlEt$_3$ eingesetzt.[184] Das Titantetraisopropoxid dimerisierte Ethylen mit hoher Selektivität 1-Buten in Gegenwart des Ziegler-Katalysators, welcher in-situ

LLDPE erzeugen konnte. Eine Kombination aus CrO_x und $Cr_4[CH_2Si(CH_3)_3]_8$ konnte ebenfalls LLDPE mit erhöhtem Molekulargewicht synthetisieren.[185] Eisenkomplexe mit dem Liganden 2-Chloro-Bisiminopyridin wurden sowohl mit auf Montmorrillonit geträgerten *ansa*-Metallocenen,[186] als auch mit klassischen $TiCl_4/MgCl_2$-Trägerkatalysatoren eingesetzt.[187,188] Allgemein wurde bei diesen Eisensystemen beobachtet, dass die Aktivität unabhängig vom Cokatalysator (MAO) war, mit einer Erhöhung der Temperatur jedoch eine Verringerung der Selektivität auftrat.
Problematisch an der Kombination von Mehrzentrenkatalysator und einem Oligomerisierungssystem ist die ungünstige Comonomerverteilung. Mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt die Insertionswahrscheinlichkeit bei Ziegler-Katalysatoren ab, während sie bei Single-Site Katalysatoren konstant bleibt.[189] Bei breit verteilten Polyethylenen ist eine sogenannte inverse Comonomerverteilung erwünscht, da ein hoher Anteil an Comonomer in der Fraktion bis 2×10^5 g·mol^{-1} massiv die Steifigkeit des Materials beeinträchtigt, während in der hochmolekularen Fraktion die Zahl der tie-Moleküle und die Zähigkeit positiv beeinflusst werden.

SHOP-Katalysatoren eignen sich nur sehr bedingt für den Einsatz mit klassischen Polymerisationskatalysatoren, da Aluminiumalkyle den aktiven Komplex deaktivieren. Ein exotisches Beispiel findet sich hier in den Arbeiten von Fink *et al.* durch die Verwendung eines Ziegler-Katalysators der Zusammensetzung MgH_2/α-$TiCl_3/Cp_2TiCl_2$ mit einem Nickel-SHOP Katalysator.[190] Da Chrom-basierte Phillips-Katalysatoren keine Alkylaluminiumverbindungen benötigen, konnte ein Nickel-Ylid-System in Kombination mit CrO_x/SiO_2 untersucht werden.[191]

Ein interessantes Beispiel findet sich von Dubois *et al.*, welche modifizierte CNTs in der Tandem-Katalyse einsetzten.[192] Die Modifizierung erfolgte hier mit MMAO und ermöglichte vermutlich eine in-situ Immobilisierung. In der Reaktion von Cp_2ZrCl_2 oder CGC mit einem Titan-Oligomerisierungssystem konnten ummantelte Kohlenstoffröhren mit verschiedenen LLDPE-Mikrostrukturen (3-34 Verzweigungen/1000 C) erhalten werden.

Ansätze für die Bildung eines Reaktorblends, bestehend aus einem hochdichten Homopolymer und einem comonomerhaltigen UHMW-LLDPE finden sich nur kaum in der Literatur. Yang *et al.* immobilisierten eine Mischung aus $Fe(acac)_3$, Fe^{iPr}BIP und VCl_3 auf einem organophil modifizierten Silica.[193] Dabei war der $Fe(acac)_3$-Komplex für die Herstellung von C_4 bis C_{22} Olefinen verantwortlich. Vanadium-Katalysatoren eignen sich auch bei tiefen Temperaturen für die Synthese von hochmolekularen Polymeren. Durch diesen Hybridkatalysator konnten bis zu 15 Verzweigungen (pro 1000 C) erreicht werden, wobei nur geringe Mengen an ultrahochmolekularen Ketten erhalten wurden. Auch die Kombination von Cp_2ZrCl_2, Cp_2TiCl_2 und

einem Eisen-Oligomerisierungskatalysator wurden von Fink zur Herstellung von bimodalen LLDPE Copolymeren untersucht.[194] Dabei wurden die Katalysatoren auf einem MCM-41 Silicaträger immobilisiert und so eine Morphologiekontrolle erhalten.

Allgemeine Schlussfolgerungen durch die Beobachtung homogener Tandem-Reaktionen beinhalten das simultane Absinken des Molekulargewichtes und der Aktivität der Katalysatoren, da die Aktivierungsenergie für einen Insertionsschritt mit zunehmender Länge des Monomers ansteigt. Verdeutlicht wird dies schon durch den Vergleich von Ethylen zu Propylen. Bei einer Insertion von Ethylen werden -102 kJ·mol^{-1} frei, während bei Propylen ein um 17.5 % (-84 kJ·mol^{-1}) verringerter Wert beobachtet wird.[195] Eine genaue Abstimmung der Aktivität und der Aktivitätsprofile ist für eine Kombination dieser Art, genau wie die Selektivität der Oligomerisierung, unerlässlich. Hauptproblem beim Transfer von Oligomerisierungskatalysatoren auf ein Trägermaterial ist die Bildung von PE-Wachsen, welche sich in kontinuierlichen Prozessen anlagern können und so die Qualität des Produktes empfindlich beeinträchtigen.

Das Problem der Wärmeabfuhr kann speziell bei Gasphasenprozessen zum Tragen kommen, da die Oligomerisierung von Ethylen exotherm verläuft, diese spezifische Prozesswärme aber nicht zur eigentlichen Polymerisation gezählt werden kann. So wird gegenüber der separaten Zudosierung pro Ethylen-1-Hexen-Einheit ein um ca. 50% erhöhter Energiegewinn (Bilanz $\approx$ 4$\times$ Ethylen $-$ β-Hydrideliminierung) frei, welcher zusätzlich abgeführt werden muss.

Allgemein wurde bei allen vorgestellten Beispielen beobachtet, dass die Aktivitäten der Tandemkatalysierten Reaktionen unter denen der individuell eingesetzten Katalysatoren lagen. Weiterhin wurde mit steigendem Comonomergehalt ein Absinken des Molekulargewichtes beobachtet, sodass keine wünschenswerten, hohen Molekulargewichte bei der heterogenen Tandem-Katalyse zugänglich waren.

1.3 Ultra-hochmolekulares Polyethylen

Eine besondere Art der Polyethylene zeichnet sich durch ein sehr hohes Molekulargewicht größer 10^6 g · mol^{-1} und daraus abgeleiteten, attraktiven Eigenschaften aus. Ab einem gewichtsmittleren Molekulargewicht größer einer Million wird auch von sogenanntem *ultra-high molecular weight polyethylene* (UHMWPE) gesprochen. Im Vergleich zu HDPE, welches für Spritzguss und Blasformprozesse eingesetzt wird, ergibt sich für UHMWPE eine gänzlich andere Situation. Durch die hohe Zahl an *entanglements* besitzt UHMWPE eine signifikant höhere Viskosität und steht somit nicht für eine konventionelle Prozessierung zur Verfügung.

Formgebende Verfahren sind für UHMWPE-Produkte Sinterverfahren wie das Heißpressen, RAM-Extrusion oder Verspinnen aus einem verdünnten Decalin/UHMWPE-Gel. Aus letzterem Verfahren werden Fasern gewonnen, welche in Zugrichtung eine enorme Festigkeit aufweisen.[196–198] Die unter dem Handelsnamen *Dyneema*® vertriebenen Garne und Fasern können dann zu schnittfesten Handschuhen, schusssicheren Westen oder Angelschnüren und Tauen verarbeitet werden.

Sinterverfahren und RAM-Extrusion haben gemein, dass sich an den Korngrenzen der Partikel kleine Schmelzbereiche bilden, in denen benachbarte Ketten miteinander verschlaufen können, wodurch das Formteil erhalten wird. Ein vollständiges Aufschmelzen wird bei UHMWPE hingegen nicht erreicht. Im medizinischen Bereich wird UHMWPE beim Pressen mit Vitamin E und anderen Antioxidantien versetzt. Um eine bessere Formbeständigkeit zu erhalten, wird abschließend durch β- oder γ-Strahlen eine Vernetzung durchgeführt.



Abbildung 1.13: Herstellung von UHMWPE Gelenkpfannen (a) durch die Bearbeitung von Halbzeugen und Profilen (c), welche mittels RAM-Extrusion hergestellt wurden (b).[199]

UHMWPE ist durch seinen einfachen Aufbau aus Ethyleneinheiten in hohem Maße biokompatibel und kann deshalb gefahrlos im menschlichen Körper eingesetzt werden. Als Material für künstliche Prothesen ist quervernetztes UHMWPE seit Jahren als Gelenkpfanne im Einsatz (Abbildung 1.13). Durch die sehr hohe Abriebbeständigkeit kann die Lebensdauer von Gelenkimplantaten deutlich verlängert werden.

Die Kristallinität und die Dichte ist im direkten Vergleich zu HDPE leicht erniedrigt was mit ei-

ner gleichzeitigen Erhöhung der sogenannten „*tie molecules*“ verbunden ist. Tie-Moleküle sind lange Ketten, die kristalline Bereiche miteinander verbinden und so eine Netzwerkstruktur im Material aufbauen. Konsequenterweise werden dadurch sowohl Zähigkeit, als auch Kriechverhalten massiv verbessert.[12,200] Dies steht in direkter Korrelation mit dem von DeGennes aufgestellten Reptationsmodell, nachdem sich Polymerketten in einer Art Tunnel aneinander „vorbeikriechen“.[201] Die Dichte an tie-Molekülen kann durch Faktoren wie Kurz- und Langkettenverzweigungen maßgeschneidert werden, da die Fähigkeit zur Verschlaufung mit zunehmender Konzentration an Verzweigungen abnimmt. Durch Zusatz von wenigen Gewichtsanteilen an UHMWPE können Materialeigenschaften, wie Spannungsrissbeständigkeit und Ermüdungsresistenz um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Kommerziell wird dies für PE-100 Rohre eingesetzt, welche für Pipelines und Anwendungen mit erhöhtem Sicherheitsstandard verwendet werden.[28] Aus dem morphologischen Aufbau von UHMWPE resultieren auch eine sehr gute Schlagzähigkeit und selbstschmierende Eigenschaften, weshalb es zusätzlich für Getriebeteile und Auskleidungen von LKWs verwendet wird.[202]

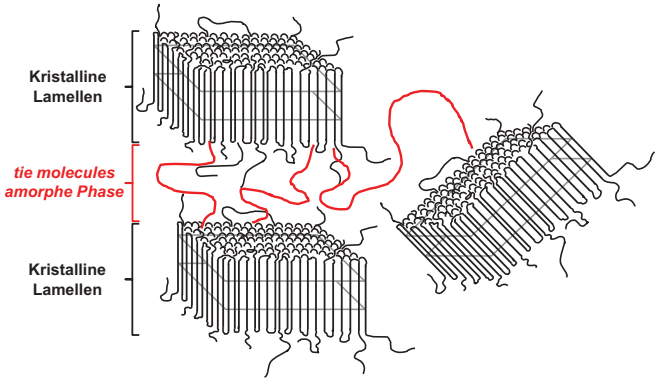


Abbildung 1.14: Hochmolekulare Polyethylenketten (rot) sind in der Lage die kristallinen Bereiche miteinander zu verknüpfen (*tie molecules*) und können so die Festigkeit und Zähigkeit eines Materials signifikant verbessern.

Weiterhin besitzt UHMWPE bezüglich seiner thermischen Eigenschaften die Besonderheit, dass es in nativer Form einen Schmelzpunkt von über 140°C aufweist.[203] Dieser hohe Schmelzpunkt resultiert aus der nascenten Struktur des UHMWPE direkt bei der Herstellung. Durch isothermale Kristallisation von UHMWPE aus Lösung konnten Rastogi und Lemstra beobachten, dass UHMWPE durch Tempern bei 110°C seine kristalline Lamellendicke verdoppeln kann, wodurch ein analoger Schmelzpunkt gemessen wurde.[204]

Klassischerweise wird UHMWPE mit Ziegler-Katalysatoren hergestellt, dabei resultiert eine breite Verteilung, wobei eine typische gewichtsmittlere Molmasse von ca. 3-5$\times 10^6$ g·mol^{-1} und eine Polydispersität von 3-4 erhalten wird.[199,205] Durch die Entwicklungen in der Kata-

lyse ist es auch möglich, mit verschiedenen Single-Site Katalysatoren engverteiltes UHMWPE (PD = 1-2)[101,149,206–211] und sogenanntes „disentangled“ UHMWPE zu erzeugen, welches eine geringere Zahl an Verschlaufungen aufweist. Rastogi *et al.* haben durch den Einsatz eines Postmetallocens bei niedrigen Temperaturen UHMWPE hergestellt, welches direkt bei der Herstellung kristallisiert und so effektiv die Bildung von Entanglements unterbindet.[212–214] Die Besonderheit dieses UHMWPE ist, dass es für Kaltumformungsprozesse („*cold drawing*“) zur Verfügung steht. Erst wenn durch eine erhöhte Temperatur ($\geq$ 140°C) eine Relaxation der Ketten ermöglicht wird, muss erneut auf Sinterverfahren zurückgegriffen werden. Auch Rotzinger, Chanzy und Smith haben diese Eigenschaften zur Herstellung von hochfesten Materialien genutzt, in dem sie mittels VCl_3 und $Al(Et)_3$ auf einem Glassubstrat UHMWPE synthetisierten.[215–217] Gleichermaßen wurden auch „disentangled“ HDPE/UHMWPE Reaktorblends beschrieben. Der letztliche Beweis für „*disentangled UHMWPE*“ ist noch nicht vollständig erbracht, da die rheologische Charakterisierung aufgrund der sehr langen Relaxationszeiten fehlerbehaftet sein kann.

Neben der Synthese von weniger verschlauftem UHMWPE hat sich die Gruppe von Rastogi der Verarbeitungsproblematik von einer anderen Seite genähert. Kolloidales UHMWPE, welches zu Filmen prozessiert werden kann, wurde auf dem Weg der homogenen Polymerisation in Gegenwart von LLDPE erzielt. Dabei konnten durch mikroskopische Analyse nascente Kristallite von UHMWPE beobachtet werden.[218]

Durch die Kombination von FI-Katalysatoren und POSS wurde durch die Gruppe von Li *et al.* ebenfalls die Synthese von „disentangled“ UHMWPE postuliert. Das entstandene UHMWPE Nanokomposit zeichnete sich durch einen nukleierenden Effekt des POSS und eine Frequenzunabhängigkeit des Speichermoduls im Vergleich zu ungefüllten Systemen aus.[219]

Im Vergleich zu konventionellem HDPE ergibt sich für UHMWPE eine geringere Dichte. Grund dafür sind die größeren amorphen Bereiche zwischen den Kristalliten und den mit dem Molekulargewicht korrelierten tie Molekülen. Die Unterschiede zwischen klassischem, linearen HDPE und UHMWPE sind in der nachfolgenden Tabelle noch einmal einander gegenüber gestellt.

Tabelle 1.2: Gegenüberstellung der Eigenschaften von UHMWPE und HDPE.[199]

		UHMWPE	HDPE
Molmasse	(g/mol)	$>10^6$	$5\times10^4 - 2\times10^5$
Dichte	(g/cm^3)	0.930-0.945	0.952-0.965
Schmelzpunkt	(°C)	141-143	128-135
Dehnbarkeit	(%)	200-350	10-1200
Härte	(Shore-D)	60-65	66-73
Schlagzähigkeit	(KJ/m^2)	>1070	21-210

1.4 Selbstverstärkende Polymerkomposite

Das Prinzip der Selbstverstärkung ist ein bewährtes Prinzip innerhalb der Materialentwicklung und stellt einen Lernprozess von der Natur da (Bionik). Selbstverstärkende Strukturen treten in der Natur häufig dann auf, wenn das verwendete Material den äußeren Umwelteinflüssen nicht mehr gewachsen ist und externe Materialien kaum oder nicht eingebaut werden können. So weisen beispielsweise Muscheln eine extrem harte und abriebbeständige Schale aus Kalk auf, damit sie den Einflüssen des Meeres nicht schutzlos ausgeliefert sind.

Erste Beispiele in der anthropogenen Materialwissenschaft reichen zurück zur ersten Herstellung von Damaszenerstählen, die durch ihre gefaltete Struktur eine deutlich bessere Elastizität und Härte gegenüber konventionell geschmiedeten Stählen aufweisen. Analog zur Metallverarbeitung lassen sich durch die Orientierung von Strukturen deutliche Verbesserungen der Materialeigenschaften in nahezu allen Bereichen erzielen.

Speziell auf die Materialklasse der Polymere bezogen können durch intelligente Synthesen und optimierte Verarbeitungsbedingungen verstärkte Strukturen mit teilweise vollkommen neuen Eigenschaftsprofilen erhalten werden. Allen Materialien gemein ist die Tatsache, dass anisotrope Strukturen erzeugt werden müssen, um speziell gegen richtungsabhängige Kräfte wirken zu können. Die nachfolgende Abbildung 1.15 gibt einen Aufschluss darüber, inwiefern Chemiker und Materialwissenschaftler eine solche Struktur im Material erreichen können. Die anisotropen Strukturen von aromatischen Polyestern, Aramiden, Polyimiden und Polybenzimidazolen sind Beispiele für ein steifes polymeres Rückgrat.[220]

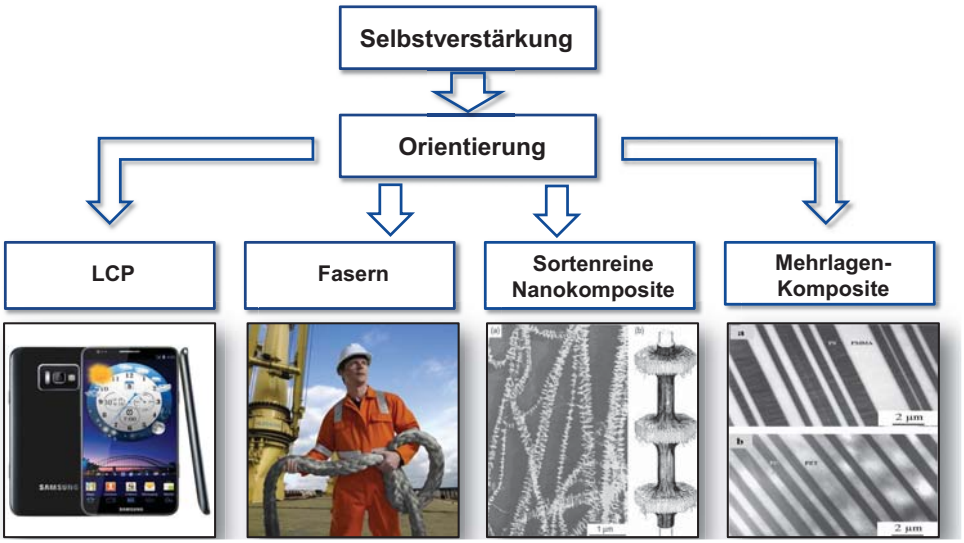


Abbildung 1.15: Strukturelle Orientierung in Werkstoffen um ein verbessertes Eigenschaftsprofil zu erzeugen. Die Anisotropie der Eigenschaften kann dabei durch ein steifes, polymeres Rückgrat (LCP, links), durch Faserverspinnen (2.v.links), gerichtete Kristallisation von sortenreinen Nanokompositen oder durch Laminatbildung erreicht werden (rechts).[221,222]

Die Vorteile von selbstverstärkenden Polymerkompositen finden sich im Leichtbau, einer vollständigen Rezyklierfähigkeit und einer deutlich verbesserten Mechanik im Vergleich zur unverstärkten Matrix. Übersichtsartikel zu sortenreinen und gemischten selbstverstärkenden Polymeren Kompositen (SRC) finden sich in der Literatur.[221–224] Das Besondere an SRC liegt darin, dass die verstärkende Phase durch den identischen chemischen Aufbau optimal mit der Matrix wechselwirken kann und so gesteigerte Synergien erzielt werden.[225]

Bei Polymeren mit flexiblem Rückgrat muss eine Orientierung durch eine gerichtete Kristallisation erfolgen, da nur schwache van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Ketten vorliegen. Im vorigen Kapitel wurde schon die Herstellung von UHMWPE-Fasern beschrieben, welche nach dem Verspinnen und Verstrecken über eine höhere spezifische Zugfestigkeit als Stahl verfügen.[196] Die maßgebliche Struktur für eine Verstärkung bei linearem Polyethylen sind die sogenannten Shish-Kebab Strukturen, welche durch eine scher- und dehn-assistierte Kristallisation erreicht werden können.[226] Bei einer kritischen Deformationsgeschwindigkeit in der Schmelze werden die Ketten spontan von ihrer Knäuelform in eine sogenannte *extended chain*-Konformation überführt (*coil-stretch transition*).[227] UHMWPE oder hochmolekulare Ketten können somit aufgrund ihrer langsameren Relaxation als nadelförmige Kristallisationskeime (Shish) für ein laterales Kristallwachstum kürzerer Ketten (Kebab) dienen (Abbildung 1.16).[200, 226]

Liegen punktförmige Nukleierungszentren vor, so können durch geeignete Temperbedingungen Kristallite erhalten werden, die über die üblichen Kristallformen heraus reichen und als *extended chain crystal* (ECC) bezeichnet werden. Diese ECC können besonders die Permeabilität von Polyethylen verbessern. Die Untersuchungen von ECC- und Shish-Kebab-Strukturen reichen zurück bis in die frühen 1960'er Jahre, als Blackadder und Puderbach die Kristallisation von PE aus verdünnten Lösungen beobachten konnten.[200, 228, 229] Weiterführende Arbeiten behandeln diese Kristallisation von Polymeren unter dem Begriff „*flow induced crystallization*".

Kommerzielle Polyethylene weisen bedingt durch ihre Herstellung durch Ziegler-Mehrzentrenkatalysatoren und Kaskadenverfahren eine breite Molekulargewichtsverteilung auf. Somit kann die hochmolekulare Fraktion durch gezielte Beeinflussung der Schmelze ausgerichtet werden. In der Literatur wird hier zwischen verschiedenen Verfahren unterschieden, welche aber alle gemein haben, dass durch Druckunterschiede während der Extrusion oder des Spritzgusses eine Scherung erzeugt wird. Bei der selbstverstärkenden Extrusion wird am Ausgang des Kanals eine Düse angebracht, welche das Polymer in einem Winkel von 45°-60° austreten lässt.[223, 230] Bezüglich der formgebenden Spritzgussverfahren wird durch an der Spritzgusseinheit angebrach-

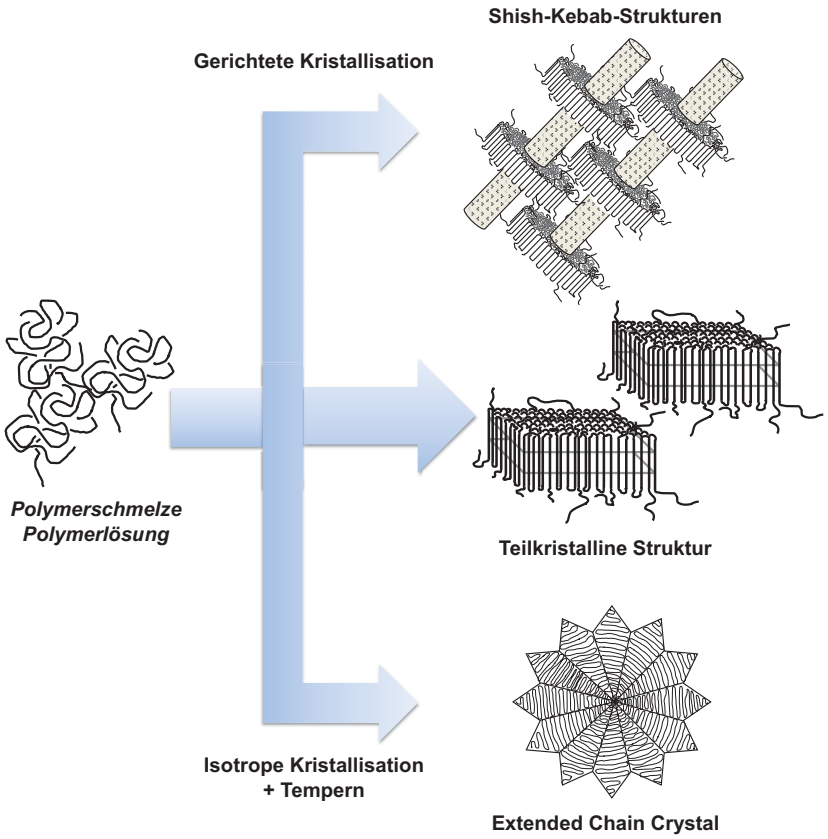


Abbildung 1.16: Unterscheidung der Kristallisation von teilkristallinen Polymeren. Oben gerichtete Kristallisation an zylindrischen Nukleierungsstellen und Shish-Kebab-Bildung. Unten: Durch isotrope Kristallisation aus Lösung können ideale Kristallite erhalten werden, welche durch Tempern in vergrößerte Kristallite (*extended chain crystal*) überführt werden können. Mitte durch zu schnelle Kristallisation und punktförmige Nukleierungspunkte resultieren die klassischen Strukturen für teilkristalline Polyethylene.

te Stempel ein oszillatorischer Druck oder durch die Spritzgusseinheit selbst eine vibronische Schwingung auf die Schmelze ausgeübt (Abbildung 1.17). Nachfolgend sind exemplarisch am Beispiel von HDPE die verschiedenen Verfahren und der sich daraus ergebenden mechanischen Eigenschaften dieser „all-Polyethylene“ gezeigt.

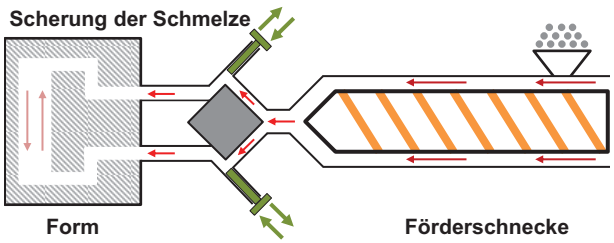


Abbildung 1.17: Verarbeitung von Polymergranulat nach dem SCORIM-Verfahren (***S**hear-**C**ontrolled **OR**ientation **I**njection **M**olding*). Durch die angebrachten Stempel kann eine oszillatorische Scherung auf die sich im Werkzeug abkühlende Schmelze ausgeübt werden und so eine Orientierung erhalten werden.

Bei allen in Tabelle 1.3 aufgeführten Beispielen handelt es sich um HDPE, welches einen Schmelzflussindex (MFI) von 7-10 g/10 min (2.16 kg Last, 190°C) aufweist. Über die genaue Zusammensetzung und Molekulargewichtsverteilung werden keine Aussagen getroffen, aufgrund der Ausbildung von Shish-Kebab Strukturen und des hohen MFI ist aber davon auszugehen, dass es sich um breit verteilte Polyethylene handelt. Die Verbesserungen in der Steifigkeit sind teilweise mehr als beachtlich, wobei der Nachteil an diesen Verfahren darin besteht, dass sie lange Zykluszeiten benötigen. Üblicherweise werden Formteile durch Spritzguss im Sekundentakt geformt.
Methoden wie SCORIM (Abbildung 1.17), OPIM oder andere scher-assistierte Prozesse benötigen dagegen Zykluszeiten von bis zu 5 Minuten.

Tabelle 1.3: Übersicht über die möglichen Methoden um mit konventionellem, breitverteilten PE zu Shish-Kebab Strukturen zu gelangen.[223]

Methode	Matrix	Parameter [p, T]	Effekt	Morphologie
Self-Reinforced Extrusion[230]	HDPE	p = 60-100 MPa T_{melt} = 180°C	E-Mod = 2-17 GPa	Shish-Kebab Fibrillen
Self-Reinforced Injection Molding[231]	HDPE	p = 25-28 MPa T_{melt} = 140-180°C	F_{max} = 30 MPa E-Mod = 0.6 GPa	Shish-Kebab biaxiale Orientierung
SCORIM[232]	HDPE	ν = 0.2 Hz T_{melt} = 200°C T_mold = 25°C	E-Mod = 2.5 GPa	Shish-Kebab
OPIM[233]	HDPE	p = 41 MPa T_{melt} = 220°C 48 bar @ 0.3 Hz	5 GPa	Shish-Kebab
VIM[234]	HDPE	p = 39.5 MPa T_{mold} = 180 - 200°C ν = 0-2.33 Hz @19.8 MPa	70% Kristallinität	Shish-Kebab

F_{max} = Zugfestigkeit; E-Mod = Steifigkeit; T_{melt} = Verarbeitungstemperatur; T_{mold} = Werkzeugtemperatur.

Bei iPP können Verstärkungswirkungen sowohl durch geeignete Nukleierungen als auch durch die oben aufgeführten Methoden erreicht werden.[230,235,236] Beispielsweise kann durch den Zusatz von Korksäure bei der Verarbeitung β-iPP erzeugt werden, was eine um bis zu 25°C niedrigere Schmelztemperatur als α-PP besitzt, aber über eine verbesserte Schlagzähigkeit verfügt. Dadurch konnten steife und schlagzähe Materialien in Kombination mit PP-Faservliesen erzeugt werden.[237] Von Karger-Kocsis wurde eine starke Abhängigkeit der Herstellungstemperatur beobachtet, wobei höhere Temperaturen (+15°C über T_m) eine bessere Verfestigung und

Wechselwirkung von verstärkender Matrix und PP-Faservlies bewirkte. Durch die Kombination zweier PP-Modifikation wird auch das klassische Konzept der multiplen plastischen Deformation bestätigt. Kommerzielles, eigenverstärktes all-PP wird unter dem Namen Curv® vertrieben und findet seinen Einsatz unter anderem in leichten Hartschalenkoffern oder Hochleistungstextilien.[238]

Neben der Prozessierung von Homopolymeren wurden auch Komposite von sortenreinen Materialien in der Literatur diskutiert. Shalaby *et al.* untersuchten den Einfluss von UHMWPE-Mikrofasern (Spectra 1000) in einer UHMWPE-Matrix durch Einarbeitung der Fasern mittels Schmelzpressen. Dabei konnten simultan Zugfestigkeit, Kriechbeständigkeit und Schlagzähigkeit verbessert werden.[239,240] Im Vergleich zur Einarbeitung von Kohlefasern[241] waren auf diesem Wege sortenreine all-PE-Komposite zugänglich, welche keinerlei Einbußen bezüglich der Biokompatibilität oder der Rezyklierfähigkeit hinnehmen mussten. Eine deutlich erhöhte Festigkeit und Schlagzähigkeit konnte durch Laminatbildung von HDPE und UHMWPE gegenüber den Reinkomponenten erreicht werden.[242]

Ein weiterer Weg zu all-PE-Nanokompositen stellen maßgeschneiderte PE-Reaktorblends durch Metallocenkatalyse dar. UHMWPE kann weder in Reinform, noch als Blendkomponente mittels Spritzguss prozessiert werden.[243] Über einem Gewichtsanteil von 3% liegt es als makroskopisch separierter Füllstoff vor und trägt maßgeblich zu einem frühzeitigen mechanischen Versagen bei. Durch die Herstellung von UHMWPE in nascenter Form neben HDPE und/oder PE-Wachs konnten von Kurek konventionell verarbeitbare Polyethylenreaktorblends erhalten werden.[150] Dabei wurde auch die mechanische Verstärkung mit dem Auftreten von Shish-Kebab Nanostrukturen korreliert. All-Polyolefin-Komposite verknüpfen die Anforderungen an eine nachhaltige Entwicklung mit hervorragenden und attraktiven Eigenschaftsprofilen, die sonst nur durch aufwändige Faserverbundwerkstoffe zu erreichen sind. Gleichzeitig wird auch deutlich, dass sowohl von der Verarbeitungsseite, als auch von der Katalyse enorme Fortschritte erzielt wurden und hier noch weitere Entwicklungen zu erwarten sind.

1.5 Polymere Nanokomposite

Im vorigen Kapitel wurden Materialien vorgestellt, welche durch sortenreine, anisotrope Strukturen ein verbessertes Eigenschaftsprofil aufweisen. Klassischerweise können die Materialeigenschaften von Polymeren durch Füllstoffe eingestellt werden, was den Vorteil einer einfachen und schnellen Verarbeitung mit sich bringt. Für die Kunststoffindustrie stellen sie unersetzliche Additive dar, um die mechanischen Eigenschaften, Verarbeitbarkeit, optische Eigenschaften und Farbe einzustellen. Zu Beginn waren Füllstoffe nur angedacht, um das Preis-Leistungs-Verhältnis von Kunststoffen zu verbessern. Mit den zunehmenden Fortschritten im Bereich der Forschung und Entwicklung wurde der Bedarf an funktionellen Füllstoffsystemen größer, da die Eigenschaften der Matrix gezielter beeinflusst werden können. Zu den Charakteristika, die vordergründig verbessert werden sollen, zählen Steifigkeit, Festigkeit, Hitzebeständigkeit, verringerter thermischer Ausdehnungskoeffizient, Gaspermeabilität, Flammwidrigkeit und elektrische Leitfähigkeit. Die Erfolgsbilanz eines Füllstoffes ist dementsprechend gekennzeichnet, inwiefern er diese genannten Eigenschaften verbessern kann und wie kostengünstig der Füllstoff ist.

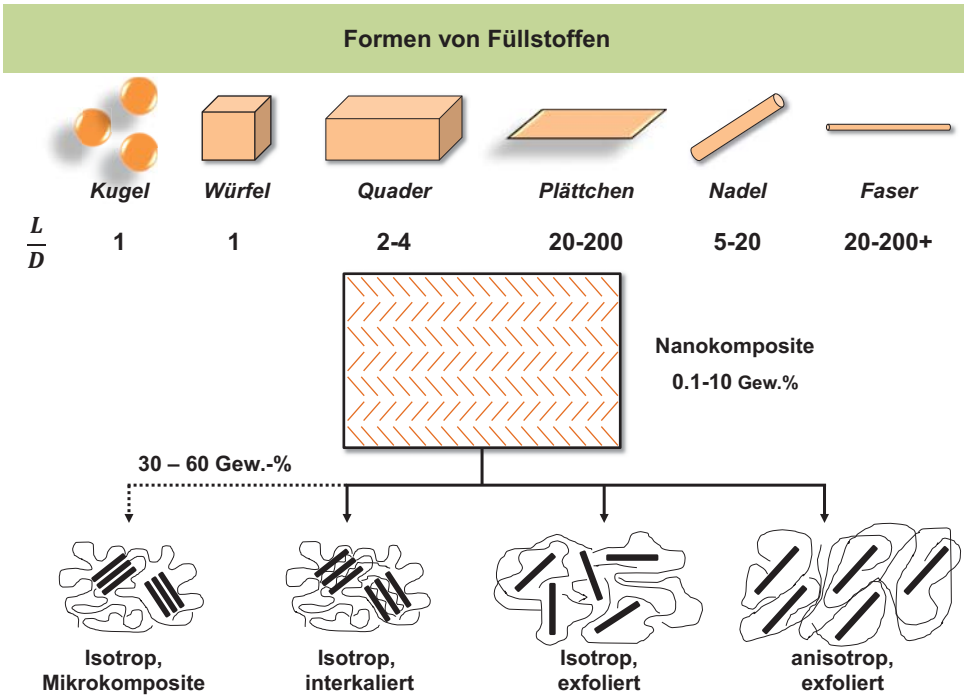


Abbildung 1.18: Klassifizierung von Füllstoffen für Polymere nach ihrem Aspektverhältnis. Aus der Einarbeitung in Polymere können 4 verschiedene Fälle resultieren. (links) Einarbeitung eines Mikrofüllstoffes in hohen Konzentrationen liefert einen klassischen Mikrokomposit. Nanokomposite werden durch in-situ Polymerisation, Lösungsblenden oder Schmelzcompoundieren in Form von isotropen, interkalierten oder exfolierten Strukturen erhalten. Der optimale Fall wird durch eine anisoptrope, exfolierte Struktur erhalten (rechts).

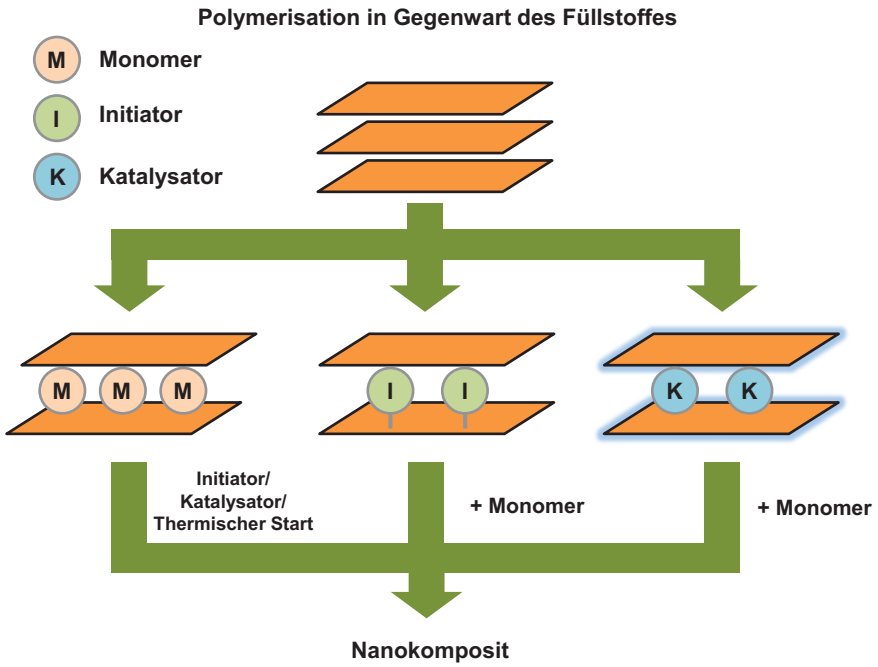
Traditionelle Füllstoffe für Polyolefine sind Talk,[244–250] Ruß/Graphit,[251–260] $CaCO_3$[261–268] oder Glasfasern.[269–271] Nanoskalige Füllstoffe bieten im Gegensatz dazu den Vorteil, dass durch die geringere Dimension eine vergrößerte Oberfläche und eine größere Grenzfläche zur Matrix resultiert (vergrößertes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis). So können schon mit geringen Gewichtsanteilen (1-10 Gew.%) massive Effekte gegenüber Mikrofüllstoffen erzeugt werden.[272] Neben isotropen, kugelförmigen Geometrien stehen besonders Plättchen und Fasern im Fokus der Forschung. Durch ein großes Aspektverhältnis besteht die Möglichkeit Füllstoffsysteme auszurichten und so eine Verstärkungswirkung in Zugrichtung oder eine verbesserte Permeabilität gegenüber Gasen (sogenannter „*tortous path*“) zu bewirken.[273–275] Besonders eine „anisotrope, exfolierte“ Dispergierung des Füllstoffes zeigt hier das vielversprechendste Verhalten (vgl. Abbildung 1.18).

Die Herstellung von Kompositen wird klassisch über die Extrusion durchgeführt, wobei die Verteilung des Füllstoffes durch den Schereintrag im Extruder erfolgt. Eine Agglomeration des Füllstoffes ist bei nicht ausreichender Verträglichkeit von Matrix und Additiv zu erwarten, da enthalpische und entropische Parameter (Flory-Parameter χ) günstiger für eine Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung sind.[276] Aus diesem Grund können Phasenvermittler wie Blockcopolymere, endgruppenfunktionalisierte Polymere oder organisch modifizierte Füllstoffe eingesetzt werden um eine optimale Verteilung zu bewirken.

Homogenere Komposite können über das Lösungsblendverfahren erhalten werden. Dabei muss das Polymer in einem Lösungsmittel aufgelöst werden und mit einer homogenen Dispersion des Füllstoffes versetzt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels stehen intensiv durchmischte Komposite für die Verarbeitung zur Verfügung. Lösungs-assistierte Verfahren sind besonders nachteilig im Bereich der Polyolefine, da auf heißes Xylol zurückgegriffen werden muss. Aufgrund der sehr hohen Viskosität können auch nur sehr verdünnte Lösungen (10 % Feststoffgehalt) eingesetzt werden, was den Durchsatz extrem limitiert. Eine weitere Herausforderung ist hier auch das Entfernen des Lösungsmittels, da Xylole zu den hochsiedenden BTX-Fraktionen zählen.

Als dritte Möglichkeit bietet sich die direkte Polymerisation in Gegenwart eines Füllstoffes an. Dabei wird der Füllstoff direkt im bulk oder einem Medium dispergiert und die Polymerisation durchgeführt. Man unterscheidet hier im Wesentlichen drei unterschiedliche Verfahren. Erstens kann der Füllstoff mit dem Monomer interkaliert werden und dann ein externer Initiator zugegeben werden. Zweitens kann der Füllstoff mit einem Initiator funktionalisiert werden, wodurch die Synthese des Polymers direkt von der Oberfläche erfolgt („*grafting from*“). Als

Abwandlung der zweiten Variante kann ein Katalysator auf der Oberfläche des Materials immobilisiert werden. Letzteres Verfahren wurde schon in Kapitel 1.2.2 in Schema 1.1 (Seite 14) diskutiert. Für den Fall, dass auf diese letztgenannte Art und Weise ein Füllstoff in die Matrix eingebracht wird spricht man auch von der „*polymerization filling technique*“.[67,277,278] Von enormer Wichtigkeit ist auch die damit verbundene Morphologiekontrolle (Schema 1.2).



Schema 1.2: Vorstellung der in-situ Polymerisation in Gegenwart plättchenförmiger Füllstoffe. Durch die Interkalation der Schichtverbindung mit dem Monomer selbst (links) kann durch das Starten der Polymerisation eine homogene Füllstoffverteilung erzielt werden. Auch die Fixierung eines Initiators in Form von Protonen oder radikalischen Initiatoren führt zu einer Polymerisation auf der Oberfläche des Additivs (mitte). Speziell für Übergangsmetallkatalysatoren gibt es die Möglichkeit der Fixierung des aktiven Zentrums durch den Cokatalysator MAO (rechts). In beiden Fällen folgt die Polymerisation des Monomers, wobei durch einen Initiator eine kovalente Anbindung erfolgt.

1.5.1 Mineralische Füllstoffe für Polyolefin Nanokomposite

Mineralische Füllstoffe (Talk, Kreide, Schichtsilikate) gehören zu den am meisten eingesetzten Materialien, da sie im großen Maßstab verfügbar sind.[279] Durch ihre weiße Farbe können sie ohne eine Beeinträchtigung der Optik zusammen mit Pigmenten oder organischen Farbstoffen eingesetzt werden und stehen so für vielfältige Anwendungen zur Verfügung. Nanoskalige Füllstoffsysteme finden sich besonders im Bereich der Schichtsilikate[280] und der Böhmite.[281,282] Während Schichtsilikate plättchenförmige Additive mit hohem Aspektverhältnis darstellen, ist Böhmit als γ-Aluminiumoxidhydroxid in verschiedenen Modifikationen und Morphologien verfügbar. Durch den von Sasol patentierten Prozess, welchem die kontrollierte Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden zugrunde liegt, können Nadeln[283] und Nanokristallite er-

halten werden.[284,285] Durch die kontrollierte Zersetzung von Reinsubstanzen ist das Merkmal dieser unter dem Markennamen Disperal® vertriebenen Böhmite der hohe Reinheitsgrad und die entsprechende Eignung für die Katalyse. Xalter untersuchte den Einfluss von nadelförmigen Böhmiten in der in-situ Polymerisation und in der geträgerten Polymerisation von Polyethylenen mit verschiedenen Single-Site Katalysatoren. Dabei konnte er zeigen, dass organophil modifizierte Böhmite eine höhere Aktivität und gleichzeitig eine hohe Katalysatorbeladung ermöglichen, als reine Böhmite. Bei der in-situ Polymerisation wurde ebenfalls eine Aktivitätssteigerung beobachtet, was auf eine anteilige Immobilisierung des Katalysators Cp_2ZrCl_2 zurückgeführt wurde. Durch die verbesserte Homogenität der erhaltenen Komposite wurde im Vergleich zu extrusionsgefüllten Proben nur eine geringe Verbesserung der mechanischen Eigenschaften unter der Verwendung der sphärischen Partikel erzielt.

Halbach untersuchte ebenfalls den Einfluss von organophil modifizierten Böhmiten in der in-situ Polymerisation von Ethylen.[286,287] Durch die Herstellung von Masterbatches an Böhmit-HDPE Nanokompositen und deren Einarbeitung via Schmelzextrusion in HDPE konnten bessere mechanische Eigenschaften erzielt werden als über die klassische Schmelzextrusion. Das Potential der in-situ Polymerisation konnte somit auf elegante Art und Weise bestätigt werden.

1.5.2 Kohlenstoffbasierte Polyolefin Nanokomposite

Kunststofffolien, welche mit Ruß versetzt wurden, ermöglichen durch die gute IR-Absorption einen effizienteren Anbau an Nahrungsmitteln in Europa. Autoreifen werden durch den Zusatz von Ruß in ihren Laufeigenschaften und ihrer Oxidationsstabilität verbessert.[288] Für Hochleistungsanwendungen wie beispielsweise dem Motorsport kann durch die Verwendung von Carbonfasern eine enorme Stabilität und Steifigkeit bei gleichzeitiger Gewichtsreduktion erreicht werden.[289,290] Elektrisch leitfähige Komposite können durch den Zusatz von Kohlenstoffnanoröhren (CNT) erhalten werden.[291] Allen Beispielen gemein ist der Zusatz an kohlenstoffbasierten Additiven zur Verbesserung der Kunststoffmatrix.

Die phänomenologische Ausgangsverbindung Graphit zählt zu den am längsten genutzten Materialien der Menschheitsgeschichte. Die jährliche Produktion von knapp 600 000 Tonnen wird hauptsächlich für Schmierstoffe, Batterien und Elektroden, sowie als Zusatz für Stähle verwendet, wobei hier reiner Graphit zum Einsatz kommen muss. Graphit tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf, welche sich durch die Abfolge der Schichten (ABA, hexagonal und ABC, rhomboedrisch) unterscheiden. Ausgehend von der schichtartigen 3D Struktur, deren Abstände 3.35 Å betragen, können verschiedene Allotrope erzeugt werden, von denen die 2D-Graphene

besonders hervorzuheben sind. Komposite mit Graphit sind für alle Arten von Polyolefinen bekannt. Dabei treten besonders die Flammschutzeigenschaften (Ausbildung von intumeszierenden Schichten) und die elektrische Leitfähigkeit bei hohen Füllstoffgehalten (bis 60 Gew. %) in den Vordergrund.[252–255] Polyethylene, deren hohe Bruchdehnung und Flexibilität markante Eigenschaften darstellen, werden durch den Zusatz solch hoher Mengen jedoch versprödet.

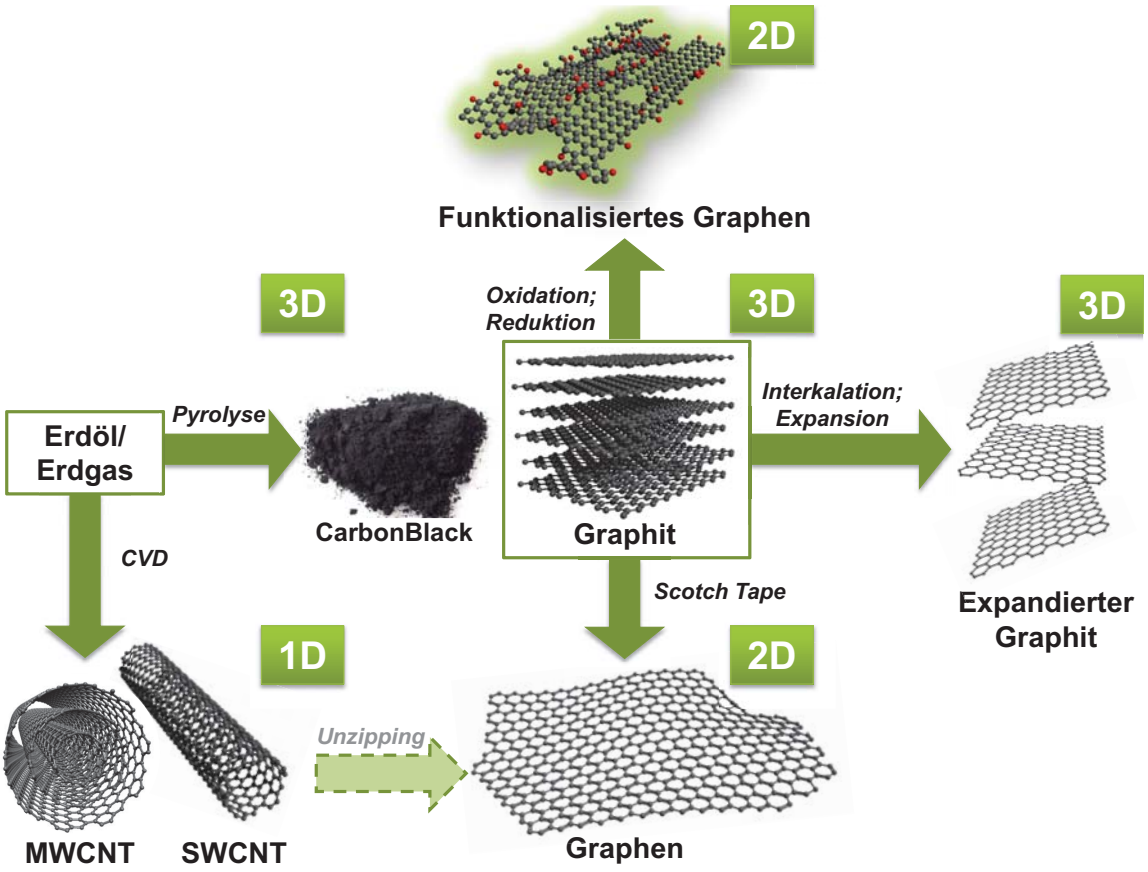


Abbildung 1.19: Verwandtschaftsbeziehungen von kohlenstoffbasierten Füllstoffen. Ausgehend von Graphit und fossilen Rohstoffen sind verschiedene dimensionale Füllstoffe zugänglich.

Die Physiker Geim und Novoselov konnten 2004 von hochorientiertem, pyrolytischen Graphit erstmals eine einzelne ideale 2D-Kohlenstoffschicht isolieren und charakterisieren.[292] Diese, nur aus Kohlenstoff aufgebaute Schicht unterscheidet sich in ihren Eigenschaften sehr drastisch von ihrer Ausgangsverbindung und wird als „Wundermaterial des 21. Jahrhunderts“ gehandelt.[293–295] Während Graphit entlang der Schichten eine Leitfähigkeit von 3×10^6 S·m^{-1} aufweist, leitet Graphen den elektrischen Strom nahezu doppelt so gut,[296–303] weist eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit auf[304,305] und besitzt eine drastisch verbesserte Zugfestigkeit von 1 TPa[306] bei gleichzeitiger optischer Transparenz auf. Trotz der bienenwabenförmigen Anordnung der C_6-Einheiten liegt Graphen nicht streng planar vor, sondern unterliegt einer Wellung, was auf das Theorem von „nicht existierenden 2D-Kristallen“ zurückzuführen ist.[307] Die Ei-

genschaften von Graphen, Graphit und CNTs sind in Tabelle 1.4 einander gegenübergestellt, um zu verdeutlichen, wie sich die intrinsischen Eigenschaften durch die veränderten Größenordnungen verändern.

Tabelle 1.4: Vergleich der Eigenschaften von verschiedenen C-Allotropen: Graphit, ideales Graphen und MWCNT.[294, 297–299, 304, 308–313]

		Graphit		Graphen	MWCNT
		senkrecht zur Schicht	parallel zur Schicht		
Dichte	$[g \cdot cm^{-1}]$	2.1 - 2.3		n.a.	0.1 - 0.35
spez. Oberfläche	$[m^2 \cdot g^{-1}]$	1-10		2630	max. 1315
El. Leitfähigkeit	$[S \cdot cm^{-1}]$	2.6	2.6×10^4	$5.0 - 6.4 \times 10^4$	variabel
Wärmeleitfähigkeit	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	5.7	1950	5300 ± 480	3000
Schichten		$n \rightarrow \infty$		1	1-20
Dimension		3D		2D	1D

Inzwischen hat das Graphen eine beispielhafte Entwicklung durchlebt. Kaum eine andere Substanz wurde in den letzten 10 Jahren häufiger in der Literatur erwähnt. Eine europaweite Forschungsinitiative (*Graphene Flagship*) soll mit Fördermitteln von 1 Milliarde Euro bis zum Jahr 2023 kommerzielle Anwendungen mit Graphen entwickeln. Bei der Herstellung von idealem Graphen werden verschiedene Ansätze verfolgt.[314, 315] Die bis dato wichtigste und erfolgversprechendste Methode ist die „*chemical vapor deposition*“ (CVD), bei der ein leichtflüchtiger Kohlenwasserstoff auf einem Substrat abgeschieden wird.[316] Der Elektronikkonzern Samsung konnte in Zusammenarbeit mit koreanischen Wissenschaftlern ideale Graphen-Einkristalle auf einem Germaniumsubstrat erzeugen. Durch die Vorbehandlung der Ge-Oberfläche mit Wasserstoff konnten die Wechselwirkungen zwischen Graphen und dem Wafer minimiert werden, wodurch eine erneute Verwendung des Ge-Substrates ermöglicht wurde. Auch das *roll-to-roll*-Verfahren bietet die Möglichkeit große Flächen an Graphenen zu erzeugen, was besonders für elektronische Anwendungen wie Displays attraktiv ist.[293, 317, 318] Sehr nachteilig wirkt sich hier aus, dass die verwendeten Kupfersubstrate aufgelöst werden müssen. Ausgehend von Graphit ergeben sich verschiedene Möglichkeiten Graphene darzustellen. Dazu gehören das Kugelmahlen von Graphit („*ball milling*“),[319] die Behandlung von Graphit mit superkritischem CO_2,[320] Oxidation mit Dibenzoylperoxid[321] und die Flüssigphasen-Extraktion.[322]

Die Anwendungsbereiche von Graphen sind vielseitig und erstrecken sich über die Bereiche für Gassensorik,[323, 324] LCD-Displays,[325] Superkondensatoren,[326] transparente Elektroden,[327]

Nanoelektronik[328–330] oder Trägerkatalysatoren für chemische Kreuzkupplungen.[331] Das endgültige Potential von Graphen als Werkstoff ist aber noch nicht absehbar.

Eine analoge Verbindung, welche exfolierte 2D Kohlenstoffschichten generieren kann, ist Graphitoxid (GO).[332–334] Diese Verbindung ist seit 1859 durch Brodie bekannt und entsteht durch die Oxidation von Graphit mit rauchender Salpetersäure und $KClO_3$.[335] Weitere Verfahren wurden entwickelt, welche auf explosionsgefährliche Gase wie ClO_2 verzichten konnten und in wässrigen Systemen durchgeführt werden können.[336] Besonders das Verfahren von Hummers und Offeman, welches auf eine Interkalation mit H_2SO_4 und der Oxidation mit $NaNO_3$ und $KMnO_4$ basiert, konnte sich für eine Produktion im großen Maßstab empfehlen.[337,338] Durch eine schnelle thermische Reduktion (300 - 1000 °C) des getrockneten und gemahlenen GO kommt es zu einem raschen Abbau der oxidhaltigen Gruppen und zu einem Auseinandertreiben der Schichten, wodurch einzelne funktionalisierte und partiell regraphitisierte Graphene (FG) erhalten werden.[339] Die Eigenschaften von FG liegen aufgrund der vorliegenden Defekte und Kantenfunktionalisierungen unter denen von idealen Graphenen. So wird beispielsweise der E-Modul des Materials mit 185 GPa angegeben,[340] die große Verfügbarkeit macht dieses Material aber gerade für Polymere interessant, welche bis auf wenige Ausnahmen im Niedrigpreissegment anzusiedeln sind.

Durch die Optimierung der Aufreinigung, des mit Salzen „überladenen“ GO, in der Gruppe von Mülhaupt durch eine Querstromfiltration, sind in kurzer Zeit große Mengen an GO verfügbar. Des Weiteren konnte eine quasi-kontinuierliche Herstellung durch die Verwendung eines Drehrohrofens mit Förderschnecke und Stickstoffanschluss erreicht werden. Die Kombination von Querstromfiltration und Drehrohrofen ermöglicht die Synthese von FG bis in den 100 g Maßstab und stellt die Grundlage für die in dieser Arbeit behandelten Nanokomposite. Die Eigenschaften von FG können durch die Reduktionstemperatur eingestellt werden. Dabei steigt die Oberfläche mit höherer Reduktionstemperatur, gleichzeitig sinkt der Grad an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, wodurch die Fähigkeit der Dispergierung beeinträchtigt, die Leitfähigkeit des Materials hingegen positiv beeinflusst wird.[338] Ein Kompromiss zwischen guter Oberfläche, Dichte an funktionellen Gruppen und elektrischer Leitfähigkeit kann durch eine Temperatur von 750°C erhalten werden.

FG kann ebenfalls durch die chemische Reduktion von GO mit Vitamin C oder Hydrazin in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln erhalten werden.[341,342] Dadurch werden Dispersionen erzeugt, welche direkt in Lösungsblendverfahren mit Polymeren umgesetzt werden können.[343]

Als Additiv für polymere Nanokomposite wurde FG schon intensiv untersucht.[344–347] Dabei spielen Eigenschaften wie Gaspermeabilität, elektrische Leitfähigkeit, Verbesserung der tribologischen Eigenschaften, Flammschutz und Nukleierungsphänomene neben der üblichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eine gesonderte Rolle. Beispiele finden sich in der Literatur für fast alle Polymermatrices: iPP,[348–353] PS,[354–356] SBR,[343] HDPE,[357–359] UHMWPE[360–363] und SAN.[364,365] Dominierend sind bei den Herstellungsmethoden für Nanokomposite die in-situ Verfahren, welche eine effektive Dispergierung ermöglichen.

Auf dem Wege der Schmelzcompoundierung wurden HDPE/FG Nanokomposite durch Guo *et al.* erhalten, indem GO in einer PE-Wachs-Matrix mit Hydrazinhydrat reduziert wurde. Anschließend wurde dieses Masterbatch zusammen mit HDPE in einem Extruder umgesetzt. Die Steifigkeit und Festigkeit konnten schon durch ein Gewichtsprozent an FG um 118% bzw. 48% gesteigert werden. Nachteilig wirkte sich jedoch das FG auf die Bruchdehnung des Materials aus.[366]

Über FG als Trägermaterial für UHMWPE-Katalysatoren und Polyethylenreaktorblends wurde bisher nur wenig berichtet. Die Gruppe um Park konnte durch die Immobilisierung von Cp_2TiCl_2 auf N-dotiertem FG UHMWPE erhalten.[361] Dabei wurden Molekulargewichte bis zu 3×10^6 g·mol^{-1} erhalten, wobei die Aktivitäten sehr moderat waren und UHMWPE nur bei 30°C erhalten wurde. Das signifikant erhöhte Molekulargewicht des erhaltenen PE wurde auf eine stabilisierende Wechselwirkung des Cp-Liganden mit der Oberfläche des N-dotierten Graphens begründet.

Da UHMWPE aufgrund seiner Abriebbeständigkeit besonders für orthopädische Applikationen im Einsatz ist, wurde auch intensiv untersucht inwiefern FG die Tribologie beeinflussen kann.[367–369] Durch Schmelzpressen in Kombination mit Lösungs-assistierte Verfahren konnten UHMWPE/FG Komposite erhalten werden. Alle Materialien zeigten eine verbesserte Festigkeit, Zugfestigkeit und eine Erniedrigung des Reibungskoeffizienten, während die Biokompatibilität nicht beeinträchtigt wurde.[370] Gleichzeitig werden auch Ansätze verfolgt, den Reibungskoeffizienten der verwendeten Legierungen zu verbessern. So konnte beispielsweise durch eine selbstorganisierende FG-Schicht die Gleit- und Reibeigenschaften einer Titanlegierung deutlich verbessert werden.[371]

Graphene können auch durch das „*unzippen*"von Carbon Nanotubes erzeugt werden. Durch Plasma-induziertes Ätzen von eingebetteten CNTs gelang es, Graphene auf Silizium-Wafern zu isolieren.[372] Die zugrunde liegenden CNTs konnten erstmals 1991 von Ilijama erzeugt werden.[373] Diese 1D-Modifikation von Kohlenstoff erlebte in den 1990'er bis Mitte der 2000'er

Jahre einen vergleichbaren Aufstieg, wie das Graphen in der heutigen Zeit, da die Eigenschaften von CNTs sich ebenfalls deutlich von Graphit abheben (vgl. Tabelle 1.4).[308–313] Die Klassifizierung von CNTs erfolgt nach der Anzahl der übereinander liegenden Röhren, der Länge und der Chiralität des Kohlenstoffkonstruktes, welches ein Maß für die Verdrillung innerhalb einer Röhre angibt. Die Dimensionen reichen hier von einer einfachen organischen Ringverbindung, dem Cycloparaphenylen, bis zu einer Länge von knapp 18 cm.[374]

Die großtechnische Produktion von mehrwändigen CNTs (MWCNT, *multi walled carbon nanotubes*) wurde unter der Schirmherrschaft von Bayer durchgeführt. Die daraus hervorgehenden „*Baytubes*“ wurden teilweise in kommerziellen Produkten eingesetzt, die großtechnische Produktion wurde jedoch 2013 aufgrund der Unwirtschaftlichkeit eingestellt. CNTs verfügen über vielversprechende Eigenschaften wie eine sehr hohe Zugfestigkeit, eine hervorragende elektrische und gute Wärmeleitfähigkeit. Aufgrund der allgemeinen Problematik von Nanopartikeln sind CNTs undenkbar im großtechnischen Einsatz. Um die feinen Stäube zu umgehen wurden CNTs direkt bei der Herstellung zu Agglomeraten vereint (*Baytubes C 150P*). Dadurch konnte die Problematik der Feinstäube weitestgehend eingegrenzt werden, jedoch war es nur noch mit in-situ Verfahren möglich eine homogene Dispergierung zu erzielen. Die klassische Schmelzextrusion konnte eine elektrische Perkolation erst ab höheren Gewichtsanteilen erreichen, wodurch sich keine Vorteile gegenüber konventionellen, makroskopischen Füllstoffen ergaben und das bei einem vielfach höheren Preis. Eine Kombination aus Schmelzextrusion und in-situ Polymerisation wurde von Dubois vorgestellt. Durch die Herstellung eines HDPE/CNT Masterbatches[375,376] mittels in-situ Polymerisation und der Schmelzextrusion mit kommerziellem, bimodalen HDPE konnte sowohl eine Scherverdünnung als auch eine erhöhte Dimensionsstabilität beobachtet werden.[377] Durch rheologische Messungen wurde vermutet, dass sich die PE-Ketten an der Oberfläche ausrichten und so nicht zur Viskosität der Schmelze beitragen.

Bei in-situ Polymerisationen zu Polyolefin-Nanokompositen wurden entscheidende Pionierarbeiten von Kaminsky[378–381] und Dubois[375,382,383] durchgeführt. Durch die Vorbehandlung mit MAO oder einer Oxidation der CNTs konnten sie in Kombination mit Single-Site Katalysatoren iPP oder verschiedene Polyethylene mit guten Aktivitäten und Morphologiekontrolle erhalten. Die Gruppe um Seo konnte durch die Inkorporation von 7.3 Gew.% an MWCNT eine Leitfähigkeit von 1.3×10^{-3} S·cm^{-1} erreichen. Unterhalb dieser Konzentration konnten keine nennenswerten Leitfähigkeiten detektiert werden.[384] Durch „*high energy ball milling*“ konnten HDPE/CNT-Komposite erhalten werden, welche schon zwischen einem und drei Gewichtsprozent eine elektrische Perkolation zeigten.[385]

Im Falle von UHMWPE sind CNT-Komposite hauptsächlich durch Schmelzpressen oder Gelspinnen bekannt.[362, 386–390] Durch eine gezielte Conetzwerkstruktur von CNTs an den Korngrenzen der gesinterten UHMWPE-Partikel wurde von Gao *et al.* eine sehr niedrige elektrische Perkolationsschwelle von 0.072 Gew.% erreicht.[387] Über die mechanischen Eigenschaften dieser Komposite wurden keine Aussagen getroffen. Durch das Aufsprühen von SW-CNT auf die Oberfläche von nativem UHMWPE und dem Verfilmen in heißem Xylol konnten elektrische Leitfähigkeiten ab 0.6 Gew. % beobachtet werden.[391] Rastogi und Mitarbeiter konnten durch die Immobilisierung eines FI-Katalysators mit Hilfe von MAO auf der Oberfläche von hydroxyfunktionalisierten SW-CNTs bei einer Temperatur von 25°C ebenfalls Komposite aus „*disentangled*“ UHMWPE herstellen. Die Komposite konnten durch die Natur des UHMWPE stark verstreckt werden und zeigten Kristallinitäten von 90%.[214]

Hybridkomposite aus FG und CNTs wurden ebenfalls untersucht. So konnte die Gruppe um Li durch die Kombination von Graphen-Nanoplättchen und MWCNT (1:1) eine Perkolationsschwelle von 0.1 Gew.% beobachten, was im Vergleich zu den Kompositen mit den reinen Füllstoffen eine Verbesserung bedeutete (FG: 0.25 Gew.%. vs. MWCNT: 0.20 Gew.%). Bezüglich der mechanischen Eigenschaften beobachteten sie zunächst einen Verbesserung und ab einem Füllstoffanteil von >0.8 Gew.% eine Verschlechterung der Eigenschaften, was einer mangelnden Dispergierung zuzuschreiben war.[362]

Eine weitere Kombination aus FG und CNT wurde mit Polyvinylalkohol und daraus gewonnenen Fasern hergestellt. Durch die attraktiven Wechselwirkungen von SW-CNT’s und FG konnten anisotrope Strukturen innerhalb der Faserrichtung erzeugt werden, was die Festigkeit der PVA-Fasern über die von Spinnenseide oder Kevlar verbessern konnte.[392]

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen sind die mengenmäßig bedeutendsten Kunststoffe. Produziert in hoch energie- und ressourceneffizienten katalytischen Polymerisationsverfahren ohne Lösungsmittel, können diese Kohlenwasserstoffe werkstofflich und durch thermische Spaltung rohstofflich und energetisch vollständig wiederverwertet werden. Ultra-hochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) ist bekannt für seine hohe Schlagzähigkeit und Abriebbeständigkeit, erfordert jedoch infolge seiner hohen Schmelzviskosität energieintensive Verarbeitungsbedingungen und -verfahren, wie zum Beispiel Sintern oder RAM-Extrusion. Deshalb ist eine Compoundierung von UHMWPE beispielsweise mit Nanofüllstoffen zu homogenen Kompositen bis heute nicht in Reinform möglich. Um mit Metallen konkurrieren zu können müssen Polyolefine entsprechend modifiziert werden, wie es bei anorganischen Füllstoffen und hoch festen Fasern der Fall ist. Diese Fremdstoffe beeinträchtigen durch Rückstandsbildung empfindlich die Wiederverwertung. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit untersucht werden, wie Polyethylen molekular und durch neuartige 2D-Kohlenstoffmaterialien effektiv verstärkt werden kann. Bei sortenreinen, molekularen Verbundwerkstoffen („All-Polyethylen-Komposite“) bestehen sowohl Matrix als auch die Verstärkungsphase aus PE. Hochfeste UHMWPE-Fasern sind bereits bekannt (Dyneema®) und übertreffen in ihren Eigenschaften Stahl und Kevlar®.

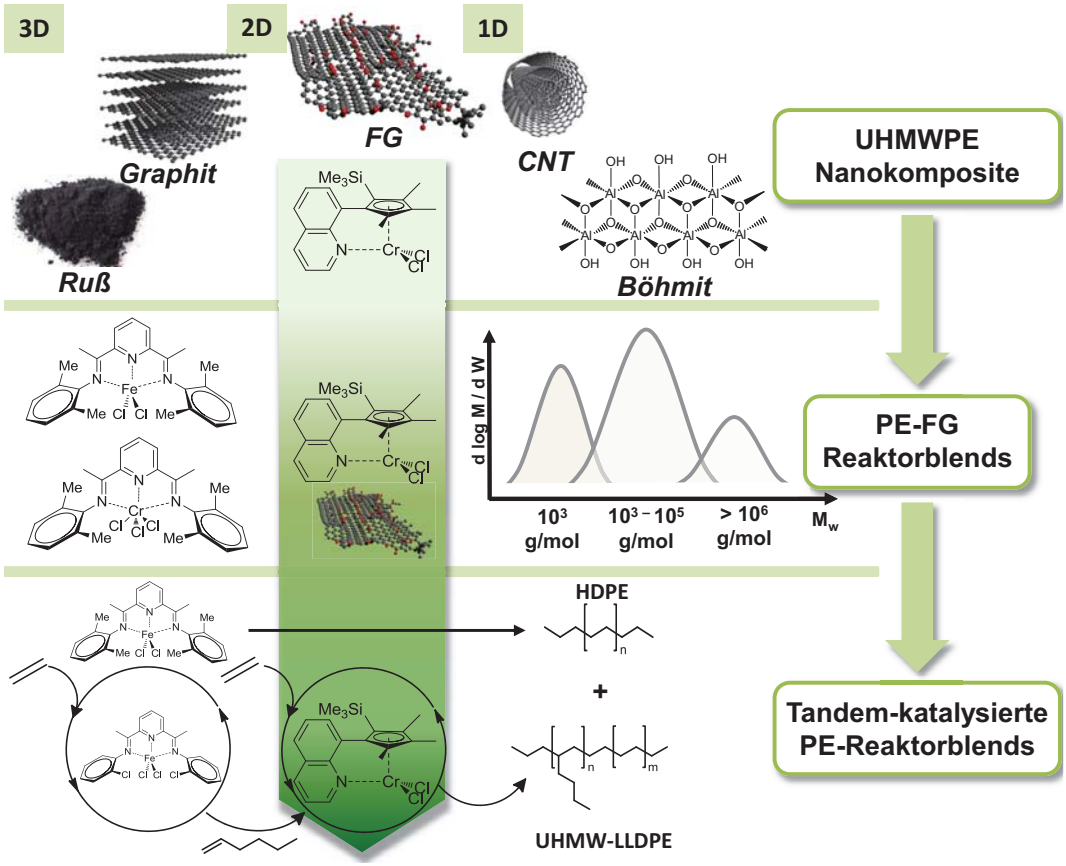
Ihre Herstellung erfordert Gelspinnen mit hohem Energie- und Lösungsmitteleinsatz. Um diese UHMWPE-Fasern in HDPE einzubringen wären spezielle Verfahren erforderlich, die nicht mehr ökonomisch sind. Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit neue Wege beschritten, um durch katalytische Ethylenpolymerisation die Nanostrukturbildung zu steuern und somit die Polyethylenmatrix mit 2D-Kohlenstoffmakromolekülen (Graphen) und in-situ erzeugten, faserähnlichen UHMWPE-Strukturen zu verstärken. Schlüsselkomponente sind maßgeschneiderte Ein- und Mehrzentrenkatalysatoren und Reaktorblendtechnologie. Die zentralen Ziele dieser Arbeit sind in Schema 2.1 dargestellt und beinhalten den Einsatz von neuen graphen-geträgerten Ein- und Mehrzentrenkatalysatoren zur Herstellung von leistungsfähigeren UHMWPE-Nanokompositen und HDPE/UHMWPE-Reaktorblends („polymerization filling technique“).

Durch die Kombination aus isotropen Partikeln (Silica) und anisotropen, 2D-verstärkenden Füllstoffen (FG und Alumina-Einkristalle) in einem Emulsionstemplatingprozess zu neuartigen Hybridträgermaterialien, sollen die Fragmentation und die Steuerung der Molekulargewichtsverteilung möglich gemacht werden.

Weiter sollen Wachs/HDPE/UHMWPE-Reaktorblends mit hohem UHMWPE-Anteil mittels konventionellen Verfahren wie Extrusion und Spritzguss in-situ zu Faserverbund-ähnlichen

Werkstoffen verarbeitet werden. Als Schlüsselkomponente dient dabei PE-Wachs, welches zum einen die molekulare Durchmischung der verschiedenen PE-Fraktionen unterstützt und gleichzeitig im Prozess als Verarbeitungshilfe assistiert.

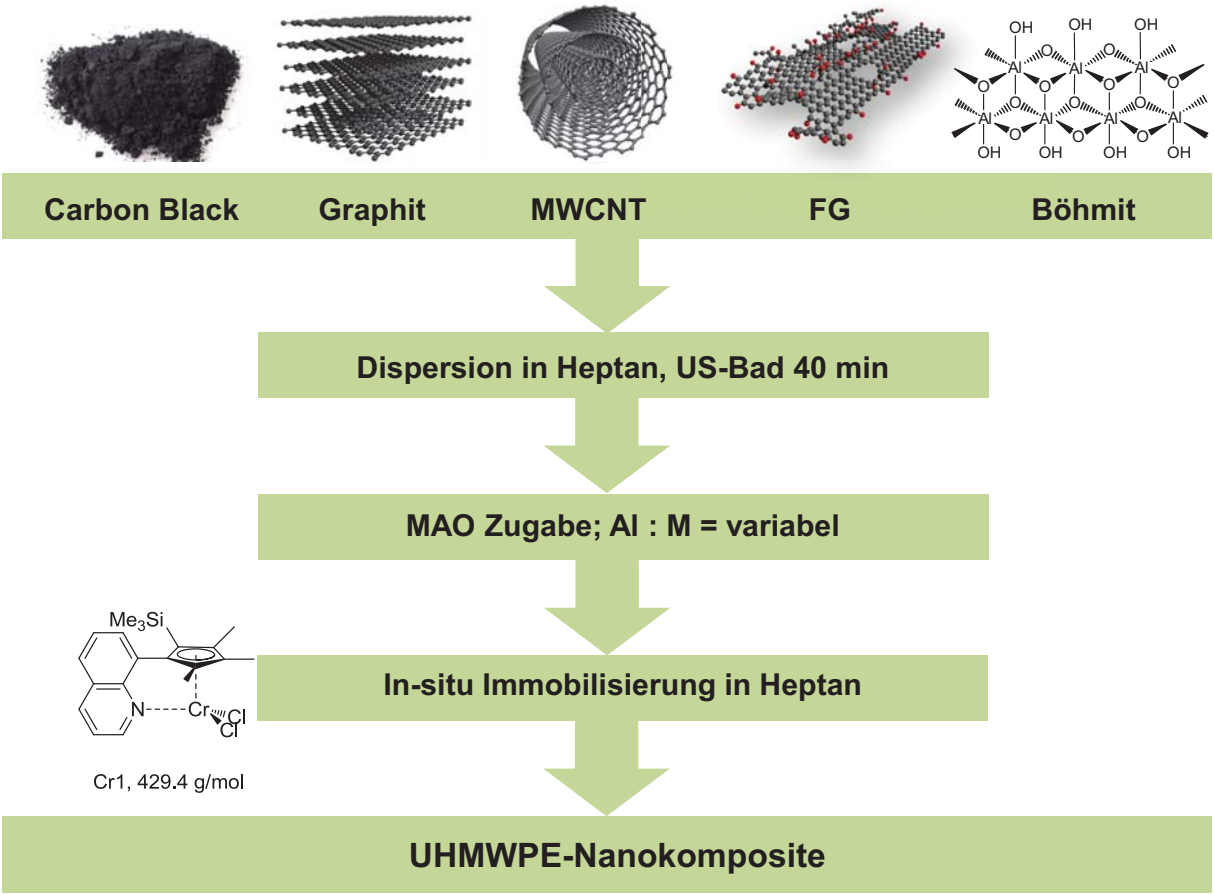
Im letzten Punkt sollen neue Dreizentrenkatalysatoren für die Tandem-Katalyse synthetisiert werden. Durch die direkte Synthese von 1-Hexen durch selektive Ethylentrimerisierung in Nachbarschaft zu den polymerisationsaktiven Zentren soll ein selektiver Einbau in die UHMWPE Fraktion ermöglicht werden. Dies war bisher nur in Kaskadenreaktoren und der Zudosierung von 1-Hexen zu realisieren. Kurzkettenverzweigtes UHMWPE (UHMW-LLDPE) ist in der Lage die Dichte der „*tie molecules*“ zu erhöhen und so die Kriecheingenschaften massiv zu verbessern.



Schema 2.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verfolgten Ziele. Ausgehend von UHMWPE Nanokompositen sollen konventionell prozessierbare bimodale und trimodale Polyethylenreaktorblends mit einstellbaren UHMWPE-Gehalten und tandem-katalysierte, bimodale PE-Reaktorblends synthetisiert werden.

2.1 UHMWPE Nanokomposite durch Polymerization Filling Technique mit Kohlenstoff- und oxidischen Trägermaterialien

Sowohl UHMWPE, als auch Graphen stellen Hochleistungsmaterialien ihrer jeweiligen Klasse dar. UHMWPE, welches für medizinische Zwecke eingesetzt wird, muss über eine hohe Abriebfestigkeit und gleichermaßen hohe Biokompatibilität verfügen. Es soll daher untersucht werden, inwiefern die Gesamteigenschaften von UHMWPE durch einen Zusatz von funktionalisierten Graphenen (FG) verbessert werden können. Zum Vergleich sollen klassischen Füllstoffe ebenfalls in der katalytischen Polymerisation eingesetzt werden, um Vor- und Nachteile besser beleuchten zu können. Graphit, Ruß und CNTs stellen klassische kohlenstoff-basierte Füllstoffe für Polymere dar.[251–253,377,381,384,387,393–395] Böhmit als Aluminiumoxidhydroxid konnte bei iPP und PE in Form von nanoskaligen Kristalliten die mechanischen Eigenschaften und das Brennverhalten verbessern und wurde schon von Xalter und Halbach als Komponente für in-situ Polymerisationen verwendet.[281,282,286,287,396–399] Diese etablierten Füllstoffe sollen als Vergleichssubstanzen für FG-gefüllte UHMWPE Nanokomposite dienen.



Schema 2.2: Schematische Vorgehensweise zur Herstellung von UHMWPE Nanokompositen durch in-situ Trägerung von Cr1 auf verschiedenen Trägermaterialien.

Die Synthese von UHMWPE Nanokompositen soll durch den Weg der geträgerten Polymerisation vollzogen werden. Bei der heterogenen Polymerisation ist es essentiell, dass die komplette Menge an Katalysator und Cokatalysator auf dem Trägermaterial fixiert ist. FG Dispersionen verhalten sich sehr stabil, wenn eine Homogenisierung, beispielsweise durch Ultraschall erfolgt, ein Waschprozess durch Entfernen des Lösungsmittels ist deshalb nicht ratsam, da es zu Agglomeration führt. Abtrennung von freien MAO und Katalysatorresten durch Abdekantieren ist gleichermaßen nicht möglich, da sich stabile Dispersionen nicht für diese Aufreinigung eignen. Aus diesen Gründen soll die Immobilisierung komplett in Heptan durchgeführt werden, da weder MAO noch der zu verwendende Katalysator Cr1 in Heptan löslich sind.

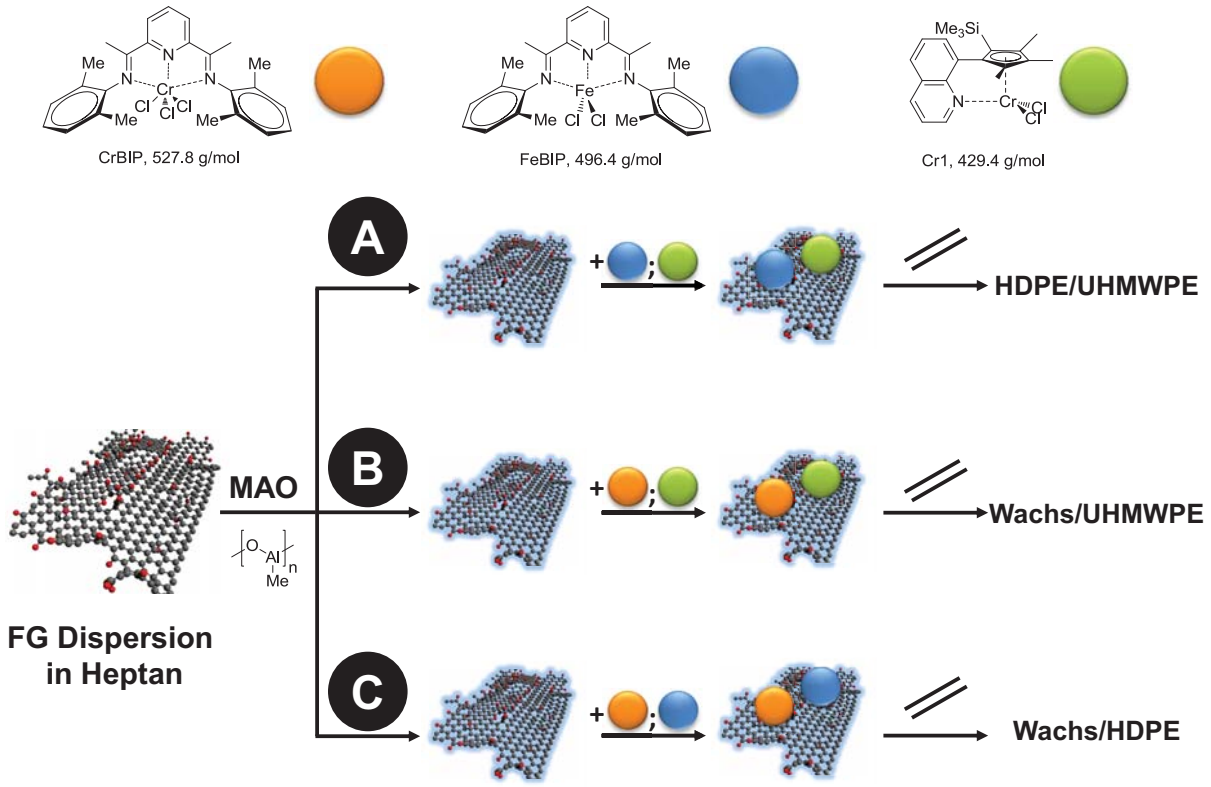
Bei den verschiedenen Systemen soll zunächst der Einfluss des MAO-Verhältnisses auf die Aktivität und das Molekulargewicht untersucht werden. Dazu werden Synthesen bei unterschiedlichen Al : Cr-Verhältnissen durchgeführt und auch das Auftreten von „*reactor fouling*“ genau beobachtet. Ausgehend von den daraus gewonnenen Erkenntnissen sollen durch geträgerte Systeme Nanokomposite der unterschiedlichen Trägermaterialien mit definierten Füllstoffgehalten synthetisiert und charakterisiert werden. Der Einfluss auf das Kristallisationsverhalten, mechanische Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit und das Abriebverhalten sollen untersucht werden und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt werden.

2.2 Bimodale PE-Reaktorblends mit graphen-geträgerten Zweizentrenkatalysatoren

Bimodale und breit verteilte Polymere weisen eine bessere Verarbeitbarkeit als eng-verteilte, monomodale Polymere auf. Multimodale PE Reaktorblends sind auf dem Weg der Reaktorkaskadentechnologie zugänglich. Durch „*reactor granule technology*“ und den Einsatz von Multizonenreaktoren sind Polyolefinzusammensetzungen für definierte Anwendungen realisierbar. Jedoch ist selbst bei der am weitesten fortgeschrittenen Generation an Reaktoren und Mehrzentrenkatalysatoren die Homogenität der hergestellten Produkte ein Problem. Konventionelle Blends sind mit UHMWPE-Gehalten von maximal 5% noch mittels Extrusion zu verarbeiten. Darüber hinaus ergibt sich aus dem Anstieg der Viskosität keine Möglichkeit der konventionellen Formgebung, wie durch Spritzguss oder Blasformprozesse. Moderne Single-Site Katalysatoren können diese Inhomogenitäten elegant umgehen und bieten durch den Einsatz in einem Reaktor die Möglichkeit der Kostenreduktion.

Kurek konnte in seinen Arbeiten zeigen, dass das System Cr1/Fe1 auf Silica-Nanoschäumen bimodale Polyethylene erzeugt, ohne die individuellen Molekulargewichtsverteilungen der Single-

Site-Katalysatoren zu beeinträchtigen[139, 140] UHMWPE steht aufgrund seiner hohen Schmelzviskosität weder in Reinform, noch als Blendkomponente für die konventionelle Schmelzextrusion zur Verfügung. Durch das „molekulare Mischen“ der verschiedenen PE-Fraktionen auf einem Trägermaterial kann diese Problematik unterbunden werden. Ausgehend von der Synthese von UHMWPE Nanokompositen auf FG soll zunächst das Konzept auf die Single-Site Katalysatoren CrBIP und FeBIP übertragen werden und im Anschluss bimodale PE-Reaktorblends mit FG als funktionalem Trägermaterial hergestellt werden. Außerdem soll das Polymerisationsverhalten von CrBIP und FeBIP auf FG untersucht werden, da über diese Katalysatoren in Kombination mit FG noch keinerlei Erkenntnisse vorliegen (Schema 2.3).

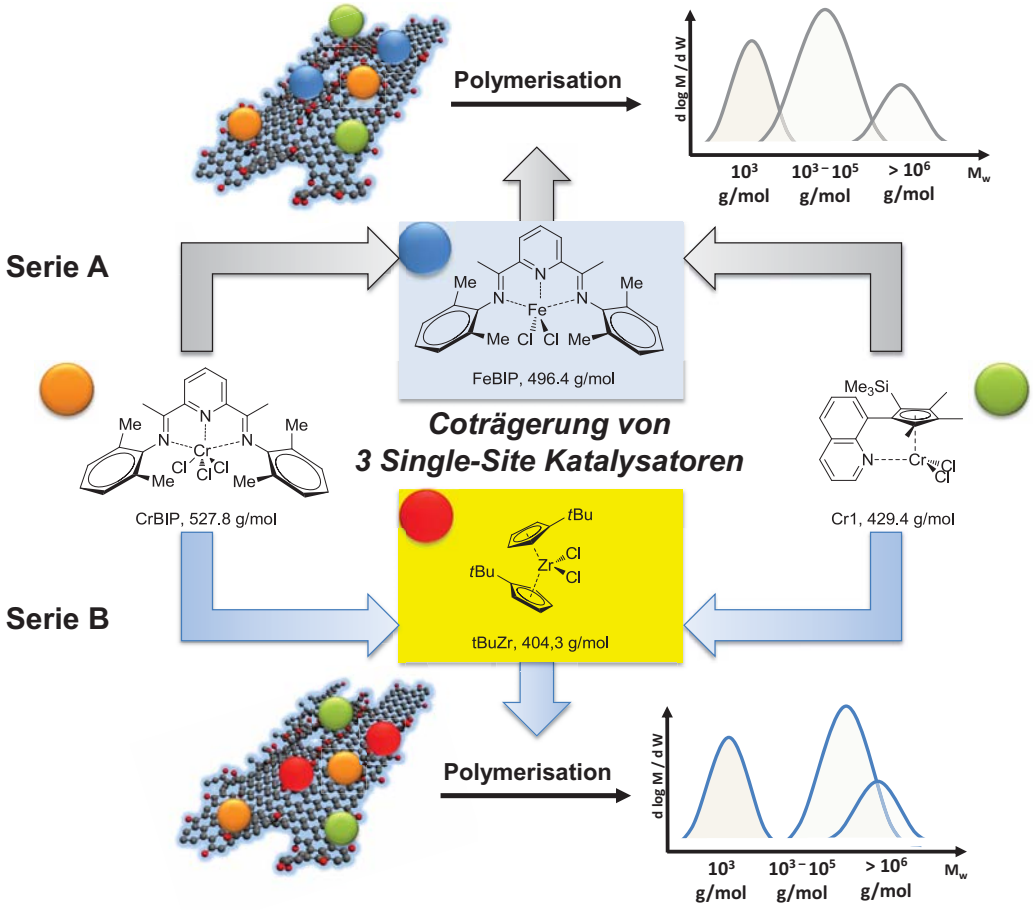


Schema 2.3: Schematische Vorgehensweise zur Herstellung von bimodalen FG-PE Reaktorblends durch Coträgerung von Single-Site Katalysatoren. Variante **A**: Coträgerung von FeBIP und Cr1 zu verarbeitbaren HDPE/UHMWPE Reaktorblends. Variante **B**: Coträgerung von CrBIP und Cr1 zur Herstellung von Wachs/UHMWPE Masterbatches. Variante **C**: Coträgerung von CrBIP und FeBIP zur Synthese von Wachs/HDPE Mischungen.

Mit den erhaltenen Materialien sollen die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des UHMWPE-Gehaltes untersucht werden. Auch auf die Struktur des nativen UHMWPE soll eingehender eingegangen werden, um Rückschlüsse auf die katalytischen Prozesse und mesoskopische Formreplikation ziehen zu können.

2.3 Trimodale PE-Reaktorblends mit graphen-geträgerten Dreizentrenkatalysatoren

Hofmann und Mülhaupt konnten in ihren Arbeiten zeigen, dass sich bimodale Polyethylene mit sehr hoher Polydispersität und UHMWPE Gehalten von 30 Gew. % sehr gut als Masterbatch für kommerzielle Polyolefine eignen.[400,401] Die erhaltenen trimodalen Polyethylene zeigten durch Spritzguss eine anisotrope Nanostrukturierung in Form von Shish-Kebab-Strukturen und eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Auf diesem Weg war es möglich bis zu 12 Gew.% UHMWPE in kommerzielles Hostalen GC 7260 (Mw = 7×10^5 g/mol) einzuarbeiten, bei simultaner Verbesserung von Zugfestigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit um mehrere Größenordnungen.



Schema 2.4: Schematische Darstellungsweise für die Herstellung von prozessierbaren, trimodalen FG-PE-Reaktorblends. Zwei Serien mit unterschiedlicher Bulk-Molmasse (Serie A: Mw = 2×10^5 g/mol; Serie B: Mw = 1.6×10^6 g/mol) sollten hergestellt und bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen werden.

Nur aufgrund der sehr intensiven, molekularen Durchmischung der verschiedenen Polyethylene auf einem gemeinsamen Trägermaterial kann UHMWPE mit höheren Gewichtsprozenten als 12% prozessiert werden. In dieser Arbeit sollen deshalb trimodale Polyethylene hergestellt

werden, die höhere UHMWPE-Anteile als Blendkomponente zur Verfügung stellen. Davon ausgehend sollen in zwei Serien (Mw = 2.0×10^5 vs. 1.6×10^6 g·mol^{-1}) repräsentative Scale-Up Polymerisationen durchgeführt werden, um die genauen Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften von spritzgegossenen Prüfkörpern untersuchen zu können. Besonders die Rolle von FG als 2D-Nanokohlenstoff soll hinsichtlich einer Verstärkungswirkung herausgearbeitet werden.

Zwischen den nativen Polymeren und den verarbeiteten Proben sollen durch morphologische Charakterisierung anisotrope Strukturen im Sinne von gebildeten Nanostrukturen genauer untersucht und verglichen werden. Kombinationen von Single-Site Katalysatoren scheitern oft daran, dass sich die Komplexe durch intermolekulare Desaktivierung oder Ligandenaustausch negativ beeinflussen. Daher soll neben der Steuerung der Molekulargewichtsverteilung auch analysiert werden, wie sich die Aktivitäten der Mehrzentrenkatalysatoren im Zusammenhang mit ihrer molaren Zusammensetzung verhalten.

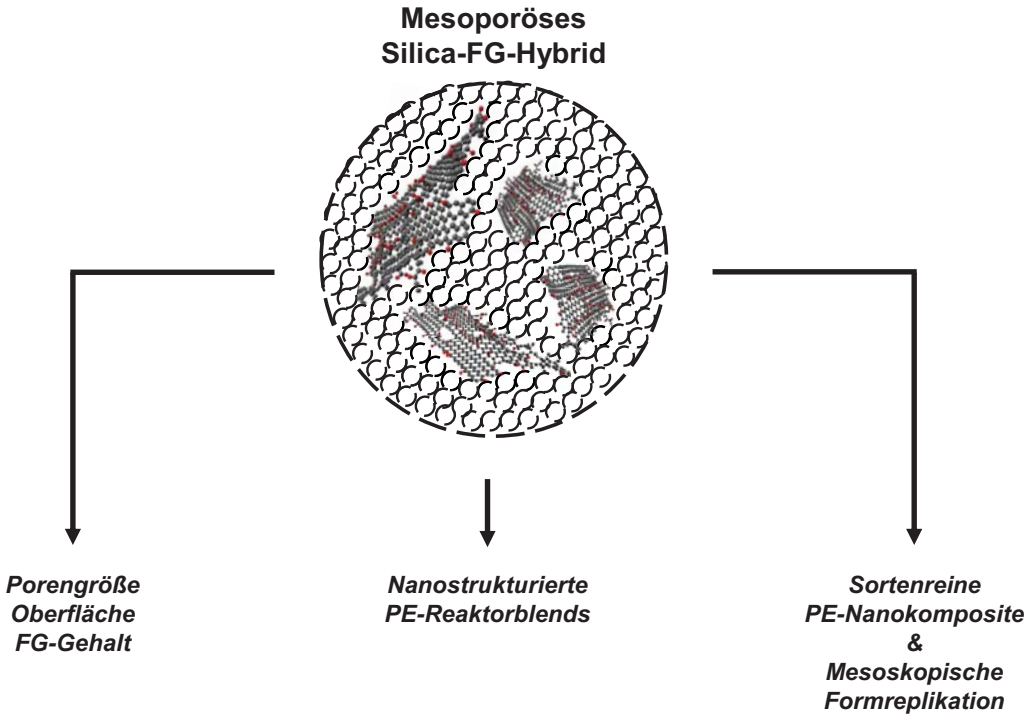
2.4 Multimodale all-PE-Reaktorblends durch hybrid-geträgerte Systeme

Neben der Verwendung von reinem FG als Trägermaterial für die UHMWPE-Synthese oder die Herstellung von FG-PE-Reaktorblends sollen Systeme entwickelt werden, welche FG in exfolierter Form der katalytischen Olefinpolymerisation zugänglich machen können. Durch Prozessierung von wässrigen, basischen FG-Dispersionen in einem Hochdruckhomogenisator sind exfolierte FG-Schichten zugänglich. Diese bindemittelfreien Dispersionen[338] sind aufgrund ihrer hohen Konzentration an protischen Substanzen nicht geeignet um sie in Kombination mit empfindlichen ÜM-Komplexen oder Aluminiumalkylen einzusetzen.

Silica ist für moderne Single-Site Katalysatoren der mit Abstand am meisten eingesetzte Träger.[52] Dementsprechend groß sind die Erfahrungen ÜM-Komplexe durch verschiedenste Immobilisierungstechniken zu trägern. Eine interessante Klasse für die Synthese von PE-Reaktorblends sind silicatische Nanoschäume, welche durch eine einfache Emulsionstemplatsynthese, gefolgt von anschließender Mineralisierung und Calcinierung eine offene Porenstruktur und eine große Oberfläche ($\geq$ 800 m^2·g^{-1}) aufweisen.

In dieser vorliegenden Arbeit soll die Herstellung von Silica-FG-Hybridmaterialien mit exfolierten FG-Schichten durchgeführt werden, um eine Symbiose aus bekanntem Katalysatorträger und potentem Additiv für die mechanische Verstärkung zu erzeugen. Durch die Mineralisierung und speziell unter inerten Bedingungen durchgeführte Calcinierung, soll die exfolierte FG-Struktur in einer anorganischen SiO_2-Matrix eingefroren werden.

Dabei soll untersucht werden, wie sich der Einfluss der FG-Dispergiermethode auf die Homo-



Schema 2.5: Ausgehend von einer Emulsionstemplatsynthese zu Silica-FG-Hybridmaterialien sollen neue Polyethylen-Nanokomposite und nanostrukturierte PE-Reaktorblends synthetisiert werden. Das Trägermaterial an sich soll durch Variation des Herstellungsprozessen bezüglich der Oberfläche, der Poren und des FG-Gehaltes modifiziert werden, um Einflüsse auf die Polymerisation zu ermitteln.

genität des Hybridträgermaterials auswirkt. Auch die Porengröße und der FG-Anteil im Trägermaterial sollen hinsichtlich einer Molmassensteuerung und der Synthese von hochmolekularen Polyethylenen optimiert werden. Mit den verschiedenen Trägermaterialien sollen trimodale Polyethylene für die Verarbeitung hergestellt werden, um Unterschiede zu reinen FG-PE-Reaktorblends, auch hinsichtlich des Partikelformprozesses herauszuarbeiten.
Abschließend sollen trimodale Polyethylene mit einem etablierten Silica-Träger hergestellt und in Bezug auf die Transferierbarkeit des Reaktorblendkonzeptes auf beliebige Träger hin untersucht werden.

2.5 Tandem-katalysierte Synthese von sortenreinen PE-Reaktorblends aus HDPE und UHMW-LLDPE

Polyethylenreaktorblends mit inverser Comonomerverteilung gehören zu den leistungsfähigsten Materialien ihrer Art. Besonders für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Spannungsrissbeständigkeit, Kriechverhalten und hohe Korrosionsbeständigkeit, beispielsweise zur Herstellung von Kraftstofftanks oder Rohren, sind diese Werkstoffe besonders attraktiv. Ein prominentes Beispiel sind die sogenannten PE-100 Rohre, welche in Kaskadenverfahren hergestellt werden und über einen großen Temperaturbereich eine gute Spannungsrissbeständigkeit zeigen, was sie zu idealen Materialien für Pipelines oder Rohre macht. Die Vorteile, aber auch Nachteile von tandem-katalysierten PE-Reaktorblends wurden schon eingehender in Kapitel 1.2.4 vorgestellt. Entsprechend der schwierigen Abstimmung der unterschiedlichen Katalysatoren existieren nur wenige Beispiele in der Literatur.[402]

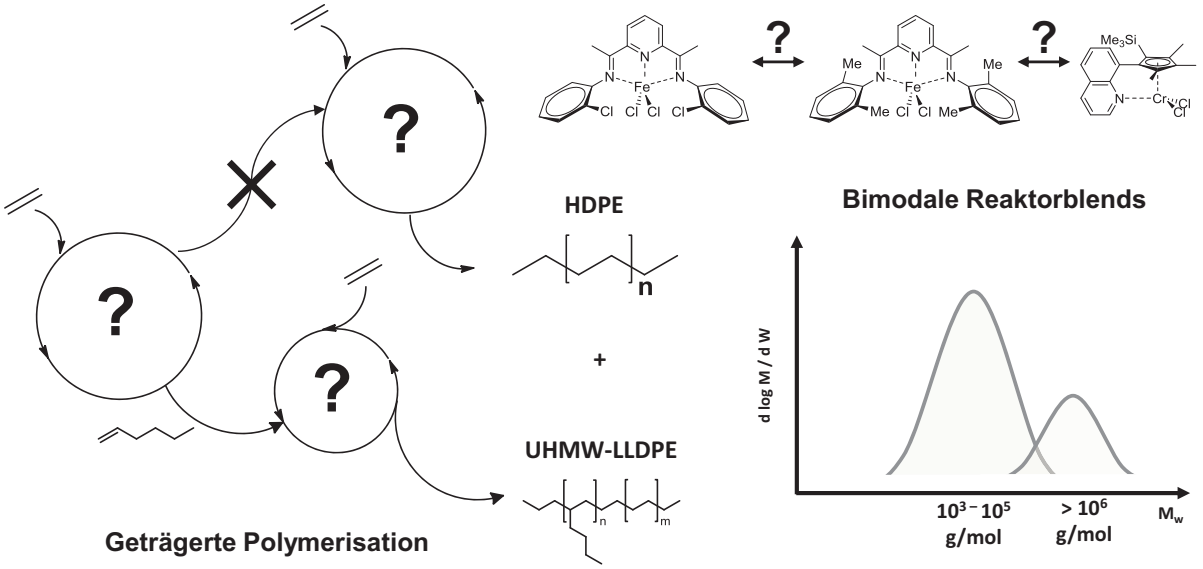
Gibson und Brookhart konnten unabhängig voneinander Nichtmetallocene auf der Basis von Eisen und weiteren späten Übergangsmetallen synthetisieren.[114] Im Gegensatz zu den kurz zuvor synthetisierten Single-Site Systemen auf Basis von Nickel und Palladium durch Coates,[90–92, 99] ist das Hauptmerkmal dieser Bisiminopyridin-Systeme, dass sie streng lineare Polyethylene erzeugen können, wie durch Luinstra in einer Übersicht beschrieben wurde.[403] Anselm gelang es in ihrer Dissertation erfolgreich Cr1 mit Ethylen in Gegenwart von 1-Hexen und 1-Octen zu LLDPE umzusetzen. Dabei beobachtete sie neben einer Steigerung der Aktivität auch ein starkes Absinken der Molmasse, was der klassischen Erwartung entsprach.[404]

Aus den vorangegangenen Beispielen soll in dieser Arbeit die Kombination aus Cr1 und FeBIP so gestaltet werden, dass in Gegenwart eines geeigneten Oligomerisierungskatalysators stets lineares HDPE und UHMW-LLDPE mit einem Comonomergehalt bis ca. 5% gebildet werden kann. Durch die exakte Abstimmung aller drei Katalysatoren sollen die Molmassenbereiche von Cr1 erhalten bleiben.

Zur Untersuchung des Systems sollen zunächst geeignete Komplexe für die Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen untersucht werden, insbesondere die heterogene Reaktionsführung ist von entscheidender Bedeutung. Parallele Arbeiten mit den Single-Site Katalysatoren FeBIP und Cr1 sollen das „*proof of principle*“ zeigen, dass es in Gegenwart von zudosierten Comonomeren möglich ist, die gewünschten Zielpolymere herzustellen.

In weiteren Schritten sollen dann jeweils binäre Systeme, bestehend aus Oligomerisierungskatalysator und Polymerisationskatalysator aufgestellt werden, ehe dann zu den ternären Katalysatorblends übergegangen werden soll (Schema 2.6). Diese experimentellen Systeme sollen

zunächst auf makroporösem Silica getestet werden, ehe in weiterführenden Arbeiten funktionalisierte Trägermaterialien eingesetzt werden können.



Schema 2.6: Herstellung von UHMW-LLDPE durch Tandem-Katalyse neben linearem HDPE durch ternäre Katalysatorzusammensetzungen.

3 Trägermaterialien für die Synthese von Polyethylenen

In diesem Kapitel sollen zunächst die verschiedenen Trägermaterialien für Single-Site Katalysatoren vorgestellt werden, um ein besseres Verständnis für die durchgeführten Synthesen in der heterogenen, katalytischen Olefinpolymerisation zu gewinnen.

Heterogene Polymerisationen sind essentiell für eine gute Aktivität, Morphologiekontrolle und eine verbesserte Reaktionsführung. Knapp 90% aller industriell durchgeführten Synthesen verlaufen heterogen. Prominente Beispiele sind das Haber-Bosch Verfahren, katalytisches Cracken von Erdöl und die Ziegler-Natta Polymerisation. Auf dem Weg zu neuen und effizienten Katalysatoren für die Steuerung der Mikrostruktur von Polymeren muss bei heterogenen Reaktionen die Beschaffenheit des Trägermaterials genau bekannt sein. Heterogene Trägerpartikel können als Mikroreaktoren mit eigenem katalytischen Zentrum angesehen werden, die über eine eigene Stoffmengen- und Wärmebilanz verfügen.[86]

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien decken eine sehr große Bandbreite hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Geometrie und Oberfläche ab. Die Klassifizierung der Materialien kann dabei unter verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Bei der elementaren Zusammensetzung wird unterschieden, ob das Material kohlenstoffbasiert ist, mineralischer Natur oder ein Hybridsystem darstellt. Innerhalb der vorliegenden Gruppen unterscheiden sich die Materialien in ihrer spezifischen Oberfläche, dem Vorliegen von Porengeometrien und ihrem Aspektverhältnis, was ein wichtiges Kriterium für die mechanischen Eigenschaften und Gaspermeabilität darstellt (vgl. Abbildung 1.18, Kapitel 1.5).

Eine grundsätzliche Unterscheidung muss auch hinsichtlich der Oberflächenfunktionalität getroffen werden. Während unfunktionalisierte Materialien wie Graphit, Carbon Black oder CNTs lediglich eine Adsorption der katalytischen Systeme erlauben, so wird bei FG, silicatischen oder böhmitischen Materialien eine stärkere Wechselwirkung mit Aluminiumalkylen erwartet. Das Vorliegen von funktionellen Gruppen und die Polarität der Materialien unterscheidet auch die Art, wie während der Herstellung von Trägerkatalysatoren vorgegangen werden muss. Rein anorganische Materialien zeigen in organischen Lösungsmitteln eine schlechtere Dispergierungsfähigkeit als funktionalisierte Kohlenstoffmaterialien. Auch das Vorliegen von porösen Strukturen bietet prinzipiell andere Möglichkeiten für die Trägerung und die darauffolgende Olefinpolymerisation, da durch Spannungen im Partikel eine Fragmentation und die Freilegung neuer Zentren auftreten kann, wodurch höhere Umsätze erzielt werden können.[12, 189]

3.1 Funktionalisiertes Graphen, FG

Funktionalisiertes Graphen (FG) wurde durch die thermische Reduktion von Graphitoxid GO erhalten und stellt eine attraktive Alternative zu idealem Graphen dar. Die Ausgangsverbindung wurde durch die Oxidation von Graphit (Kropfmühl AG, KFL 99.5) mit H_2SO_4, $KMnO_4$ und $NaNO_3$ nach der Methode von Hummers und Offeman synthetisiert. Das vorliegende Material wies einen Oxidationsgrad von knapp 40% auf. In den Arbeiten von Tölle wird beschrieben, wie der Transfer vom kleinen Maßstab in den Scale-Up vollzogen wurde.[338,405] Durch eine Modifizierung der Variante nach Hummers und Offeman und der Aufreinigung durch eine Querstromfiltration kann sehr reines GO hergestellt werden, was auch nach der thermischen Reduktion bei 750°C unter Stickstoffatmosphäre keine verunreinigenden Salze, wie Sulfate, Mangansalze oder Chloride enthält.[406] Für den Einsatz in der Katalyse mit empfindlichen metallorganischen Verbindungen, wie Aluminiumalkylen oder Übergangsmetallkomplexen ist dies eine essentielle Voraussetzung. Durch die Reduktion von GO bei 750°C konnte ein Material mit einer sehr hohen Oberfläche von 600 $m^2 \cdot g^{-1}$ und einem Sauerstoffanteil von 19 Gew.% erhalten werden. Durch die Kombination aus funktionellen Gruppen und hoher Oberfläche eignet sich dieses Material hervorragend für die Verwendung in der Katalyse.

FG wurde in der Gruppe von Mülhaupt schon unter anderem von Tölle und Anselm in der in-situ Polymerisation und heterogenen Polymerisation von HDPE und LLDPE eingesetzt.[404,405] Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich FG als Trägermaterial und funktionales Füllstoffsystem für reines UHMWPE und für PE-Reaktorblends eignet. Dabei soll auch untersucht werden, inwiefern eine Formreplikation während der Polymerisation stattfinden kann.

Durch die Funktionalisierung kann FG mit MAO eine Reaktion eingehen und so der Cokatalysator effektiv auf dem Trägermaterial fixiert werden. Diese Reaktion wird durch den relativ hohen Anteil an Sauerstoff von 18.8% und die dadurch vorhandenen phenolischen OH-Gruppen ermöglicht. Als Füllstoff für Nanokomposite kann es die elektrische Leitfähigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften verbessern.[62] Die Eigenschaften von FG im Vergleich zur Ausgangsverbindung GO sind der nachfolgenden Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.1: Vergleich der Eigenschaften von GO und FG.

		Graphitoxid, GO	Funktionalisiertes Graphen, FG
Kohlenstoffgehalt[(a)]	(%)	53	80
Wasserstoffgehalt[(a)]	(%)	2.3	1.2
Sauerstoffgehalt[(a)]	(%)	44.7	18.8
Oberfläche[(b)]	($m^2 \cdot g^{-1}$)	n.d.	600

(a) Bestimmt durch Elementaranalyse. (b) Bestimmt durch Stickstoffphysisorption.

Die Oberflächenstruktur von thermisch reduziertem Graphitoxid wurde durch SEM Mikroskopie untersucht. Der schichtmorphologische Aufbau von FG ist in der Abbildung 3.1 gezeigt und verdeutlicht dessen Verwandtschaft zur Ausgangsverbindung Graphit. Im Gegensatz sind die Schichtabstände aufgeweitet und weisen keinen regelmäßigen Schichtaufbau auf. Durch den vergrößerten Abstand wird eine Interkalation ermöglicht. Die maximale theoretische Oberfläche von idealem Graphen liegt bei 2630 $m^2 \cdot g^{-1}$,[299] wohingegen die Oberfläche von FG nur einen Wert von 600 $m^2 \cdot g^{-1}$ aufweist. Aus dem Vergleich mit der idealisierten Oberfläche geht hervor, dass im Schnitt 4-5 Schichten übereinander liegen. Die Dimension des FG bewegt sich im Bereich von 10 µm bezüglich Länge und Breite der Schichten und vertikal dazu gesehen im unteren Nanometerbereich. Es handelt sich somit bei FG um ein Trägermaterial, analog zu Schichtsilikaten, welches durch eine geeignete Polymerisationstechnik in den exfolierten Zustand überführt werden und so in einem Grenzflächenwerkstoff resultieren kann.

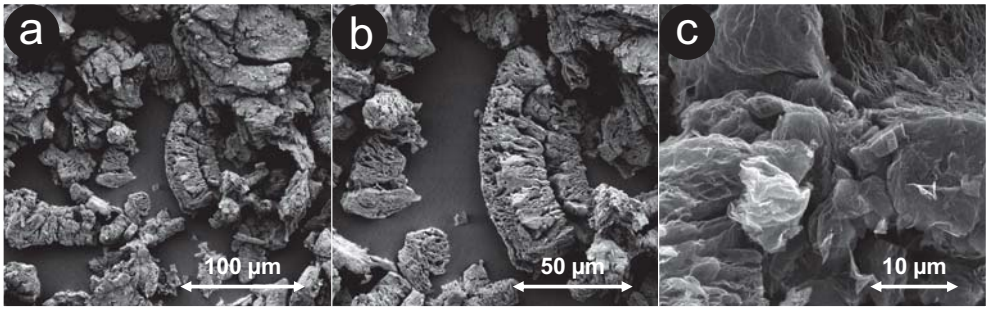


Abbildung 3.1: Morphologische Untersuchung von FG Pulverpartikeln mittels SEM.

Eine weiteres Zwischenfazit, was hier aus den Ergebnissen der BET und der schichtmorphologischen Analyse hervorgeht, ist die Trägerungsmethode, welche für eine Immobilisierung von Single-Site-Katalysatoren angewendet werden sollte. Aufgrund der hohen Oberfläche und der Abwesenheit eines Porensystem bietet sich für FG die Methode an, MAO in einem geeigneten Solvent auf der Oberfläche des Materials zu fixieren. Eine Zugabe des aktivierten Komplexes verbietet sich aufgrund der hohen Zahl an funktionellen Gruppen, welche als Katalysatorgifte wirken können. Weiterhin kann eine chemische Modifizierung der FG-Oberfläche mit geeigneten Komplexliganden auch zum Erfolg führen, dies stellt jedoch mit Abstand die aufwändigste Trägerungsmethode dar und ist kaum vereinbar mit kosteneffizienten Polyolefinen.

FG soll in dieser Arbeit als funktionaler Träger und verstärkendes Additiv für UHMWPE-Nanokomposite und neue, selbstverstärkende PE-Reaktorblends eingesetzt werden. Die entsprechenden Katalysatoren und Trägerungsrezepturen werden an gegebener Stelle behandelt.

3.2 Carbon Black, Carbon Nanotubes und Graphit

Als klassische kohlenstoff-basierte Füllstoffsysteme für Polyolefine sollten Graphit, Carbon Black und Carbon Nanotubes (CNTs) als Benchmark für die synthetisierten FG-Nanokomposite dienen. Bei diesen Vergleichsmaterialien wurde auf kommerzielle Produkte zurückgegriffen. Graphit (KFL 99.5) wurde von der Kropfmühl AG bezogen und diente gleichzeitig als Ausgangsmaterial für die Synthese des GO. Die durchschnittliche Partikelgröße betrug hier zwischen 100-200 µm und wurde mittels einer Siebmühle auf 80 µm vereinheitlicht. Die spezifische Oberfläche von Graphit liegt bei 10.8 $m^2 \cdot g^{-1}$ und stellt somit den geringsten Wert von allen kohlenstoff-basierten Materialien dar. In der mikroskopischen Untersuchung des Materials (vgl. Abb. 3.2, 1-3) zeigt sich, dass sehr große Primärpartikel mit Durchmessern bis 80 µm, aber auch Partikel mit deutlich feineren Strukturen vorliegen. Der schichtartige Aufbau von Graphit ist ebenfalls klar zu erkennen und unterscheidet sich drastisch von FG. Im Vergleich weisen die Schichten nahezu keine Lücken auf. Die kleinsten Dimensionen können im SEM mit einer Auflösung von knapp 10 µm aufgelöst werden.

Leitruß Printex XE 2-B wurde von Evonik (später Orion Engineered Carbon) bezogen und stellt einen pyrolytischen Ruß dar. Mit einer spezifischen Oberfläche von 1050 $m^2 \cdot g^{-1}$ besitzt er die höchste Oberfläche aller eingesetzten Kohlenstoffmaterialien. Der sphärische Aufbau und die poröse Struktur des Materials stellen in Kombination mit der guten Bulk-Dichte von 50 $g \cdot L^{-1}$ einen interessanten Träger für Single-Site Katalysatoren dar. Das Porenvolumen von Carbon Black beträgt 1.37 $mL \cdot g^{-1}$. In den SEM Aufnahmen (Abb. 3.2, 4-6) zeigt sich, dass der pyrolytische Ruß durchaus vergleichbare Primärpartikel wie Graphit aufweist und auch eine breite Partikelgrößenverteilung aufweist. In der genaueren Betrachtung (Bild 6) zeigt sich jedoch der sehr feine Aufbau von Carbon Black und die sphärische Dimension der einzelnen Partikel.

Kommerzielle multi-walled Carbon Nanotubes (CNTs) wurden von Bayer Material Science bezogen. Die vorliegenden Baytubes C 150P bestehen aus 3 bis 15 konzentrischen Kohlenstoffröhren mit mittleren Längen bis 500 nm und einem durchschnittlichen Radius von 5 bis 20 nm. Durch den Herstellungsprozess bedingt und um Gefährdungen wie Feinstaub zu minimieren, liegen die CNTs als Agglomerate in der Dimension von knapp 500 µm vor, was in Abbildung 3.2 (Bild 7) sehr klar veranschaulicht wird. Die CNTs sind ineinander verwoben und bilden ein dichtes Geflecht. Die maximale Auflösung in Bild 9 zeigt, dass teilweise auch einzelne Röhren vorliegen, diese jedoch von den Agglomeraten dominiert werden. Die spezifische Oberfläche der CNTs beträgt 270 $m^2 \cdot g^{-1}$ ohne ein ausreichendes Porenvolumen in Form

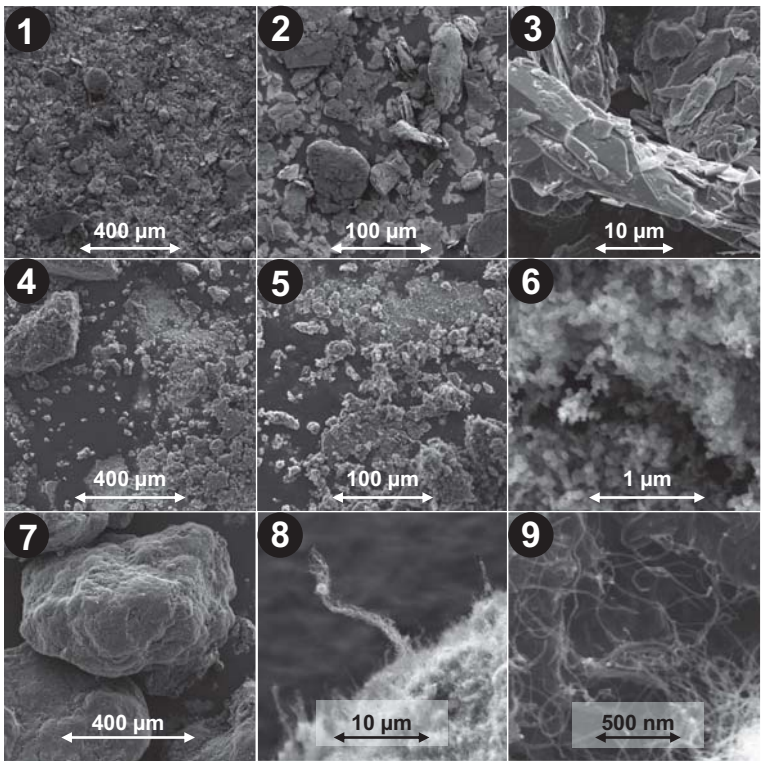


Abbildung 3.2: Vergleich der kohlenstoffbasierten Trägermaterialien Graphit, Carbon Black und CNTs. Alle Materialien weisen im Vergleich zu FG deutlich größere Primärpartikel auf. Durch den prinzipiell unterschiedlichen Aufbau der Materialien wurde in der maximalen Vergrößerung jeweils ein anderen Maßstab verwendet um die inneren Strukturen besser darlegen zu können (Bilder 3,6 und 9).

von Meso-, Micro- oder Makroporen. Durch die agglomerierte Form der CNTs eignen sie sich nur bedingt für die klassische Schmelzcompoundierung, da die Scherkräfte nicht ausreichend sind, um eine isolierte Struktur zu erhalten und so deren Füllstoff-Potential voll auszuschöpfen. Durch den Weg der Polymerisation in Gegenwart des Füllstoffes können dahingegen bessere Dispergierungsqualitäten erzielt werden.[378]

Durch die unterschiedliche Morphologie von 1D-Kohlenstoffmodifikation (CNT), schichtartiger und sphärischer 3D-Morphologie (Graphit und Carbon Black) ergeben sich prinzipielle Unterschiede bei der Immobilisierung von Katalysatoren. Während die Vorreaktion des Cokatalysators MAO bei Graphit und CNTs ausschließlich durch eine Adsorption an der Oberfläche stattfinden kann, so ermöglicht die Porenstruktur des Leitrußes ein Eindringen der Aluminiumalkylverbindung (MAO). Alle Materialien besitzen keine funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, was durch den hohen Kohlenstoffgehalt ($\geq$ 97 Gew.%) repräsentiert wird. Es gilt hier genau zu untersuchen, wie sich die Partikelmorphologie der Nanokomposite und die Reaktionskinetik im Vergleich zu FG verhalten. Besonders bei Graphit und CNTs muss untersucht werden, wie eine effektive Immobilisierung vollzogen werden kann, damit *reactor fouling* verhindert werden kann.

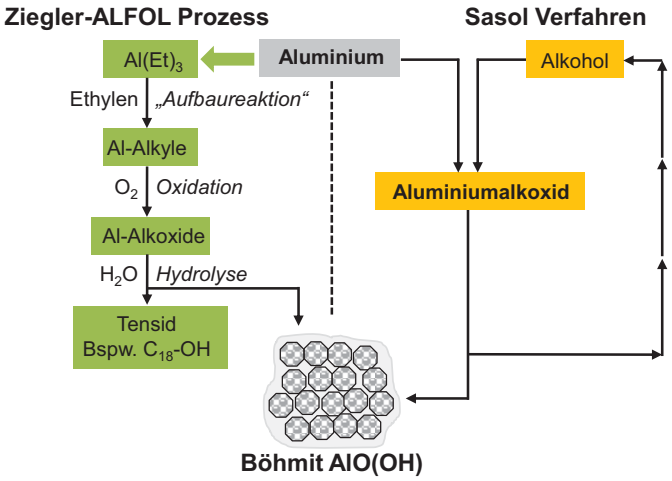
Tabelle 3.2: Vergleich der Eigenschaften von verschiedenen Kohlenstoffreferenzmaterialien.

		Graphit	Carbon Black	CNT
Kohlenstoffgehalt[(a)]	(%)	99.5	99.9	97
Morphologie		schichtartig	sphärisch	1D
Oberfläche[(b)]	($m^2 \cdot g^{-1}$)	10	1 050	270
Porenvolumen	($mL \cdot g^{-1}$)	-	1.37	0.38
laterale Dimension	(nm)	20-80 µm	10	5-20
Ursprung		nat. Ressource	Erdöl	CVD-Verfahren

(a) Bestimmt durch Elementaranalyse. (b) Bestimmt durch Stickstoffphysisorption.

3.3 Böhmit, silicatische Nanoschäume und kommerzielles Silica

Böhmit stellt die γ-Modifikation von AlO(OH) dar und kann auf verschiedene Arten erhalten werden. Eine direkte Synthese erfolgt über die Reaktion von wässrigen Aluminiumsalzlösungen mit Basen wie Ammoniak, NaOH oder Harnstoff.[407–409] Durch eine anschließende Hydrothermalbehandlung sind pseudo-kristalline und kristalline Böhmite zugänglich. Hochreine Böhmite werden durch die kontrollierte Zersetzung vom Aluminiumalkoxiden erhalten. Der sicherlich bekannteste industrielle Prozess, welcher als Nebenprodukt Al-Alkoxide liefert, ist die Ziegler Aufbaureaktion zur Herstellung von Tensiden. Übergehend von einem Kreisprozess kann Aluminium direkt mit Alkoholen zu Alkoxiden umgesetzt werden, deren kontrollierte Hydrolyse dann exklusiv pseudokristalline Böhmite liefert.[284]



Schema 3.1: Herstellung von Böhmit-Nanokristallen nach dem Sasol Prozess.[282] Die definierte Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden ist der Schlüsselschritt zu engverteilten Partikeln, welche durch Hydrothermalkristallisation direkt nach der Herstellung als µm-große Agglomerate vorliegen. Durch schereintragende Verfahren, wie die Schmelzcompoundierung oder durch in-situ Polymerisationen können die Böhmite optimal dispergiert werden.

Auf dem Wege der in-situ Polymerisation konnte ebenfalls eine homogene Dispergierung von Böhmit-Nanoeinkristallen und Böhmit-Nanorods erreicht werden.[282,396] Als erprobter Füll-

stoff soll in dieser Arbeit ein Single-Site Katalysator für die Synthese von UHMWPE immobilisiert werden und die charakteristischen Einflüsse auf die Polymerisationseigenschaften im Vergleich zu den vorher diskutierten Kohlenstoffmaterialien untersucht werden. Als Trägermaterial soll im Falle von UHMWPE-Nanokompositen ein anorganischer Böhmit (Disperal 40) der Firma Sasol eingesetzt werden. Disperal 40 wird über den Sasol Prozess erhalten (vgl. Abb. 3.1). Durch kontrollierte Fällungsreaktionen und anschließende Hydrothermalbehandlung kann die Kristallitgröße, in diesem Fall 40 nm definiert eingestellt werden. Im engeren Sinne handelt es sich bei Disperal 40 um einen pseudo-kristallinen Böhmit, da erst ab 50 nm von kristallinem Aluminiumoxid-hydroxid gesprochen wird.

Die spezifische Oberfläche des eingesetzten Böhmits liegt für Trägermaterialien im unteren Bereich von 55 $m^2 \cdot g^{-1}$. Bei genauerer Betrachtung der Struktur fällt auf, dass die Disperale ähnlich wie CNTs zu Agglomeraten im µm-Bereich zusammengelagert sind. SEM Aufnahmen von Disperal 40 Pulverproben belegen diesen Befund (Abbildung 3.3). Im Gegensatz zu den verwobenen Strukturen der Kohlenstoffnanoröhren kann hier die Aggregation jedoch schon durch eine Extrusion aufgebrochen werden und es können Nanokomposite mit isolierten, pseudo-kristallinen Böhmiten erhalten werden.[410] Aufgrund der schlechten Dispergierung des unmodifizierten Böhmits können keine stabilen Dispersionen in organischen Lösungsmitteln erzeugt werden. Zwischen den einzelnen Zugabeschritten (MAO/Katalysator) können deshalb überschüssiges MAO oder nicht fixierte Katalysatoren abdekantiert werden. Als anorganische Vergleichssubstanz mit nanometerskaligen Dimensionen bietet es einen interessanten Kontrast zu den Kohlenstoffmaterialien.

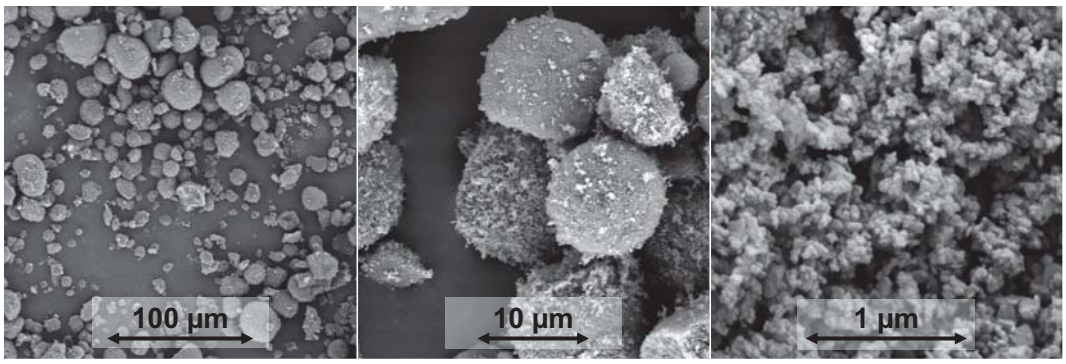


Abbildung 3.3: SEM Mikroskopie an Disperal 40 einem pseudo-kristallinen Böhmit. Verdeutlicht wird der agglomerierte Aufbau der pseudo-kristallinen Böhmit-Partikel zu Primärpartikeln mit durchschnittlich 10 µm Durchmesser.

Als rein silicatisches Referenzmaterial soll ein Nanoschaum mit Porendurchmesser von 20 nm eingesetzt werden, um ein selbst synthetisiertes UHMWPE ohne beeinflussenden Füllstoff als Vergleichsmaterial herstellen zu können. Die Herstellung von mesoporösen Nanoschäumen

(NF, *nanofoam*) wurde von Xalter und besonders von Kurek untersucht und die Eigenschaften in der Katalyse ermittelt.[150,282] NF20 ist als Trägermaterial geeignet mit hohen Aktivitäten UHMWPE in Kombination mit entsprechenden Single-Site Katalysatoren zu erzeugen.

Die Syntheseroute zu mesoporösen NF20 verlief über ein Templatverfahren mit sphärischen PS-Partikeln, welche durch Cetyltrimethylammoniumbromid stabilisiert werden. Eine Mineralisierung und abschließende Calcinierung entfernte die organische PS-Matrix und lieferte einen porösen Nanoschaum mit einer spezifischen Oberfläche von 980 $m^2 \cdot g^{-1}$ und einem Porenvolumen von knapp 2 $mL \cdot g^{-1}$. Somit verfügt der Nanoschaum NF20 über das größte Porenvolumen. Vor dem Einsatz in der Katalyse wurde das calcinierte Material gesiebt (Maschenweite 80 µm) und für 14 h bei 160°C getrocknet. Die Ausbeute bei der Synthese betrug lediglich 25% bezogen auf das eingesetzte Tetraethylorthosilicat.

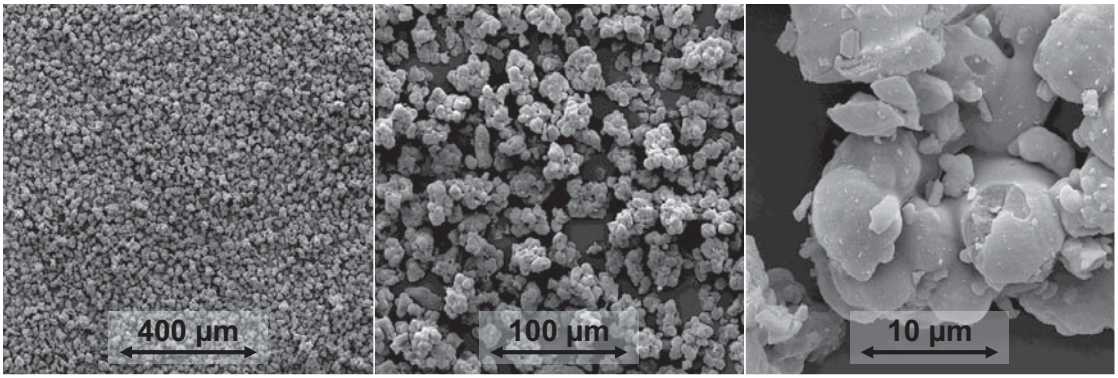


Abbildung 3.4: SEM Aufnahme von sphärischem Nanoschaum mit 20 nm Porendurchmesser, als Referenzträgermaterial für die Herstellung von UHMWPE.

Wie aus den SEM Aufnahmen zu erkennen ist, weist die Struktur der sphärischen Silicapartikel eine offene Porenstruktur auf, was besonders in der höchsten Auflösung beobachtet werden kann. Demzufolge kann der Cokatalysator in diese Poren analog zu Carbon Black eindringen und ermöglicht so eine effektive Immobilisierung durch die Reaktion von MAO mit den Hydroxygruppen des SiO_2. Wie Kurek in seiner Arbeit zeigen konnte, neigen silicatische Nanoschäume zu einer Fragmentation während der Polymerisation, was zu guten Aktivitäten und Produktivitäten führte.[139] Für eine industrielle Nutzung konnten sich die Materialien nicht empfehlen, da die mesoporöse Struktur keine mechanische Stabilität in dem Sinne besitzt, dass eine Feststoffdosierung ohne entsprechende Präpolymerisation möglich ist. Als Vergleichssubstanz in der akademischen Forschung, bei der eine diskontinuierliche Zudosierung des Katalysators in Dispersion erfolgt, spielt dieser Umstand keine Rolle.

Für die Synthese von tandem-katalysierten PE-Reaktorblends sollten dementsprechend erste Versuche auf kommerziellem Silica durchgeführt werden, da für die gleichzeitige Oligomerisie-

rung und Bildung von UHMW-Polymeren zusätzlich ein großer Porendurchmesser von Vorteil erschien. Ein Vertreter aus der Klasse der makroporösen Silica ist XPO 2326. Dieses Trägermaterial ist erprobt in der Immobilisierung von verschiedenen Single-Site Katalysatoren und verfügt über eine ausreichende mechanische Stabilität, um in der Feststoffdosierung eingesetzt zu werden. Das Material wurde von der Firma LyondellBasell zur Verfügung gestellt und weist ein großes Porenvolumen von 1.54 mL $\cdot$ g^{-1} auf. Im Vergleich mit NF20 fallen die Oberfläche (330 $m^2 \cdot g^{-1}$) und das Porenvolumen geringer aus, liegen aber immer noch in einem sehr hohen Bereich.

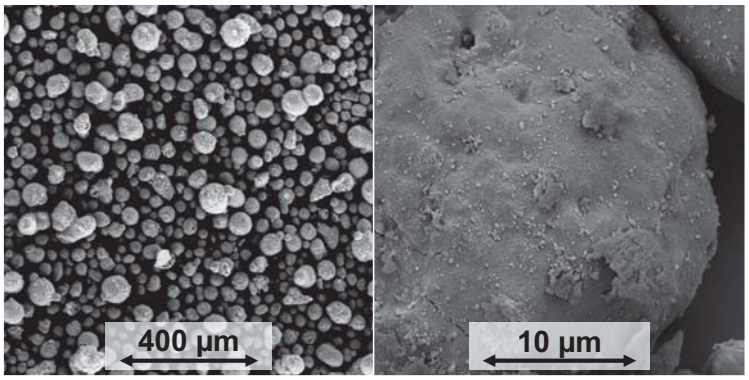


Abbildung 3.5: SEM Aufnahme von makroporösem Silica XPO 2326. Zu sehen ist eine sehr einheitliche sphärische Form mit enger Verteilung. Die kugelförmigen Partikel sind typisch für einen Sprühtrocknungsprozess.

Im Vergleich der Morphologie zu den selbst synthetisierten Materialien liegt eine einheitlichere, monodisperse Verteilung der Silica-Partikel vor. Der mittlere Radius beträgt 50 µm und liegt somit deutlich über dem von NF20 ($\approx$ 15 µm). Das Material wurde bei 600°C calciniert, um die Zahl der OH-Gruppen an der Oberfläche zu minimieren.[40] Der Träger wurde dann unter Argonatmosphäre gelagert. In der Polymerisation wurden bei diesem Trägermaterial verschiedene Trägerungsmethoden untersucht, wobei hier zwischen der Dispersionsimprägnierung und der Porenvolumenimprägnierung (*incipient wetness impregnation*) unterschieden wurde.

Tabelle 3.3: Vergleich der Eigenschaften von mineralischen und silicatischen Trägermaterialien.

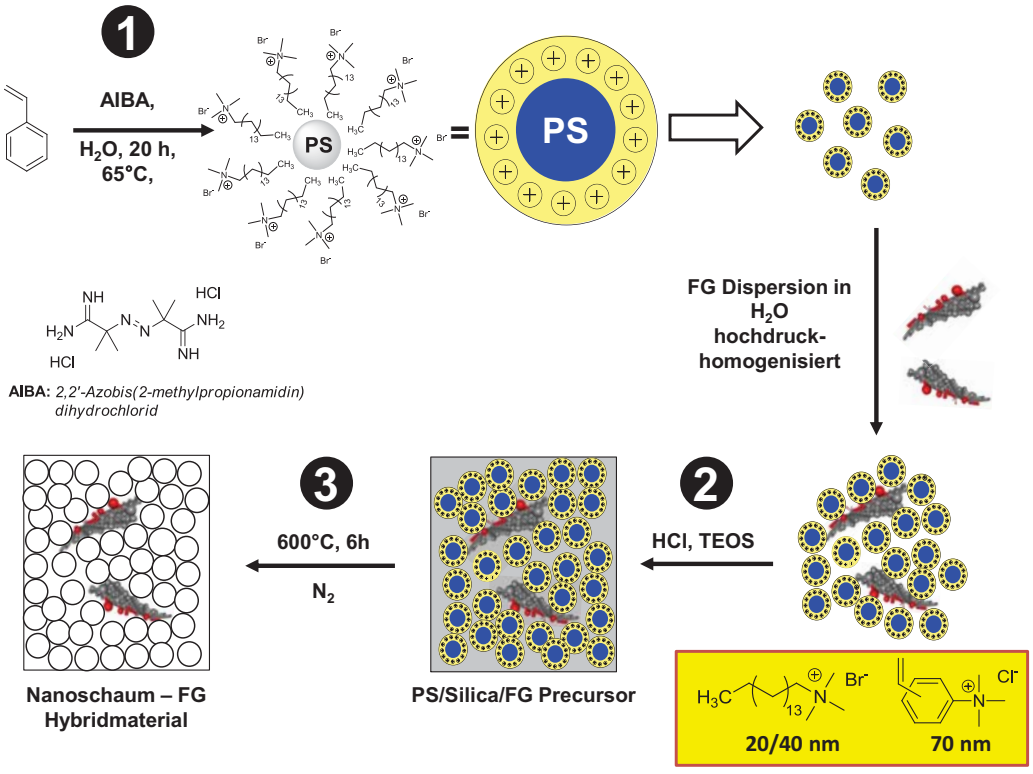
		Böhmit	NF20	XPO 2326
Zusammensetzung		AlO(OH)	SiO_2	SiO_2
Partikelform		Agglomerate	sphärische Partikel	sphärische Partikel
Partikelradius	(µm)	10-30	15	50
kleinste Dimension	(nm)	40	20	$\geq$70
Oberfläche[(a)]	($m^2 \cdot g^{-1}$)	55	980	330
Porenvolumen	($mL \cdot g^{-1}$)	-	2.0	1.54

(a) Bestimmt durch Stickstoffphysisorption.

3.4 Silica-FG-Hybridmaterialien

Durch die Hochdruckhomogenisierung von wässrig-basischen FG-Dispersionen sind bindemittel-freie, stabile Dispersionen zugänglich.[338] Schlüsselschritt bei der Hochdruckhomogenisation ist die Dehnung/Scherung einer Flüssigkeit durch hohen Druck (1 200 bar) an einem dünnen Spalt. Durch diesen Prozess werden die nach der thermischen Reduktion vorliegenden Lagen zusätzlich auseinander getrieben und liegen exfoliert in wässrigen oder organischen Dispersionen vor. Aufgrund des basisch, wässrigen oder polaren Lösungsmittels stehen diese idealen Dispersionen nicht direkt für die Polymerisation mit Übergangsmetallverbindungen und Aluminiumalkylen zur Verfügung. Auch eine Homogenisierung in Toluol oder DMF beinhaltet nicht kontrollierbare Verunreinigungen.

Ein eleganter Weg diese exfolierte Struktur „einzufrieren“ besteht hingegen darin diese Schichten durch eine Art *Pickering*-Effekt an der Oberfläche von emulsionspolymerisierten PS-Kügelchen anzulagern und dann eine Mineralisierung mit Alkoxysilanen durchzuführen, wie das nachfolgende Schema 3.2 zeigt.



Schema 3.2: Schematische Darstellung von Silica-FG-Hybridmaterialien durch Emulsionstemplating von sphärischen PS-Latexpartikeln. Durch geeignete Wahl des oberflächenaktiven Tensides ((ar-Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid; 70 nm und Cetyltrimethylammoniumbromid, 20/40 nm) können definierte Porengrößen realisiert werden.

Analog zur Synthese von Silica-Nanoschäumen wurde hier auf den gleichen Versuchsaufbau

zurück gegriffen, wobei zwischen der Polymerisation (1) und der Mineralisierung (2) eine Dispersion aus FG und Wasser (Feststoffgehalt 10 $g \cdot L^{-1}$, pH = 8-9) zugegeben wurde. Zunächst wurde bei der Herstellung untersucht, wie der Einfluss der FG-Dispersion auf den resultierenden Hybridträger war. Die schnellste Methode einen Stoff zu dispergieren stellt die Behandlung mit Rühren und Ultraschall dar. Demzufolge wurde FG (1 g; 100 mL H_2O) unter basischen Bedingungen (pH = 8-9) für 60 min im US-Bad behandelt und dann zur Reaktionsmischung gegeben. Nach einer Rührzeit von 4 h wurde mit der Mineralisierung fortgefahren und die Precursorverbindung NF20-FG-1-US erhalten (22.9 g).

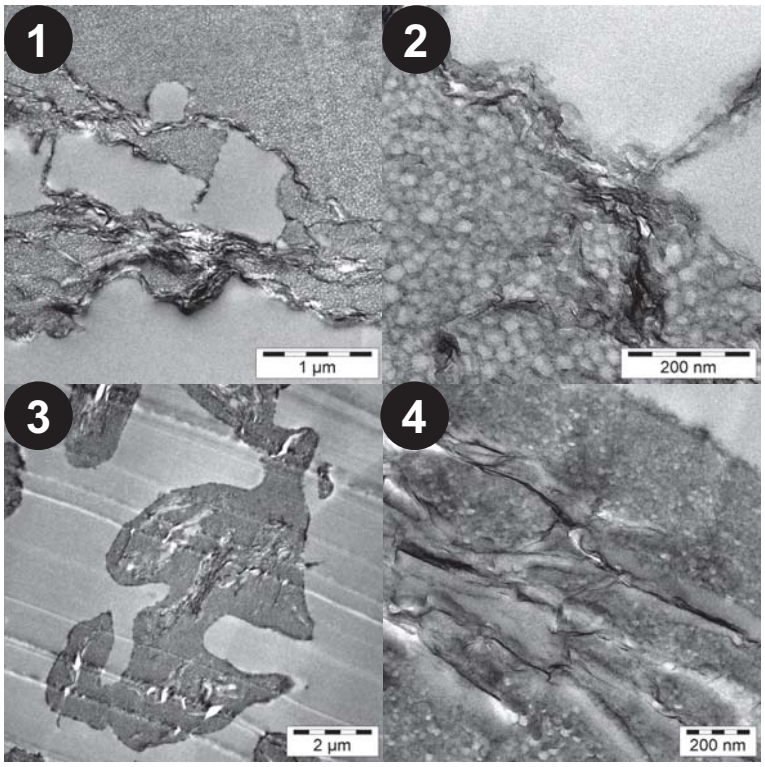


Abbildung 3.6: Vergleich der Herstellungsmethoden von silicatischen Hybridmaterialien mit unterschiedlich dispergierten FG-Plättchen. (1 und 2) NF20-FG-1-US Precursor vor der thermischen Behandlung zeigt Agglomerate von FG in der Silica-PS Matrix. Dahingegen ist eine feinere Dispergierung beim Einsatz von hochdruckhomogenisiertem FG im Träger NF20-FG-1-HH zu beobachten (3 und 4). Auf die Porengröße besitzt FG keinerlei Einfluss.

Zum Vergleich wurde der identische Ansatz mit einer Lösung aus hochdruckhomogenisiertem FG (100 mL, 10 $g \cdot L^{-1}$) durchgeführt und ebenfalls mineralisiert (NF20-FG-1-HH). Beide Ansätze wurden dann hinsichtlich ihrer Dispergierungsqualität und Homogenität mittels TEM Mikroskopie analysiert (Abb. 3.6). Während NF20-FG-1-US, eingebettet in Epoxidharz, eine sehr inhomogene Verteilung von FG mit großen Silica-PS Domänen zeigt, so ist die Dispergierungsqualität beim Einsatz von stabilen Dispersionen deutlich verbessert. Beide Hybridmaterialien zeigen einen analogen Radius der mit PS gefüllten Poren, demzufolge wird die Porengröße einzig durch die Wahl des Tensides bei der Emulsionspolymerisation bestimmt.

Bei der Synthese der Hybride wurde folgend sowohl die Porengröße durch die Größe der PS-Partikel bei der Emulsionspolymerisation variiert als auch unterschiedliche Mengen an hochdruckhomogenisierter FG-Dispersion eingesetzt. Durch die Wahl des Tensides konnten einerseits Nanoschäume mit Porenradien von 20 und 40 nm (Cetyltrimethylammoniumbromid) und von 70 nm ((ar-Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid) realisiert werden. Die Steuerung der Porengröße bei 40 nm erfolgte über einen kleineren molaren Anteil (0.25 Äquiv. verglichen mit NF20) des Tensides. Nach der Herstellung der Precursorverbindung mussten die Materialien von der organischen Matrix befreit werden. Durch das Ausnutzen der thermischen Stabilität von FG unter N_2-Atmosphäre konnte selektiv die PS-Phase thermisch abgebaut werden, während die FG-Schichten erhalten blieben (vgl. Abbildung 3.7). Die daraus erhaltenen Hybridmaterialien wurden ebenfalls mittels TEM untersucht.

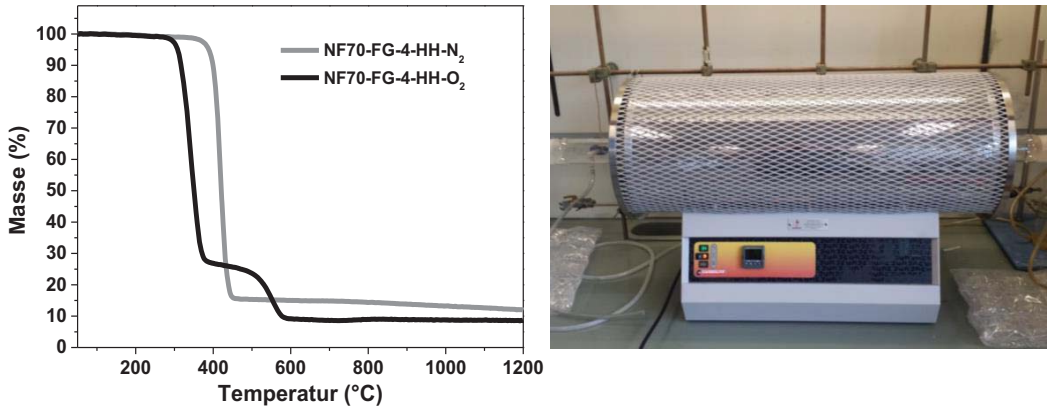


Abbildung 3.7: Thermogravimetrische Untersuchung von NF70-FG-4-HH unter O_2 und N_2 zeigt den unterschiedlichen Abbau von PS-Matrix und FG. (rechts) Rohrofen für die selektive Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien.

Aus der TGA-Analyse wurden unter Sauerstoff zwei Abbaustufen bei 350 °C und 540 °C beobachtet. Der thermische Abbau unter N_2 zeigt dagegen nur eine Abbaustufe, welche zu höheren Temperaturen verschoben ist (403°C). Dieser einstufige Abbau kann analog zum Abbauprozess im Rohrofen gesehen werden und weist deshalb auch einen identischen Massenverlust auf. Der zweistufige Abbau unter Sauerstoff ist zum einen durch den Abbau der PS-Phase und zum anderen auf die Verbrennung des FG zurückzuführen, welche bei einer Temperatur von 600°C abgeschlossen ist. Aus der Restmasse bei 600°C kann der Silica-Gehalt der Probe bestimmt werden, während aus dem Vergleich mit der N_2-Kurve die FG-Restmasse durch Differenz bestimmt werden kann. Der langsame Abbau der Masse bei Temperaturen von über 600°C unter N_2 ist minimal und kann durch den Abbau der oxidischen Gruppen auf FG erklärt werden. Thermogramme von reinem FG zeigen hier einen analogen Massenverlust

Die calcinierten Pulverproben wurden vor dem Einsatz in der Synthese mittels TEM, SEM und

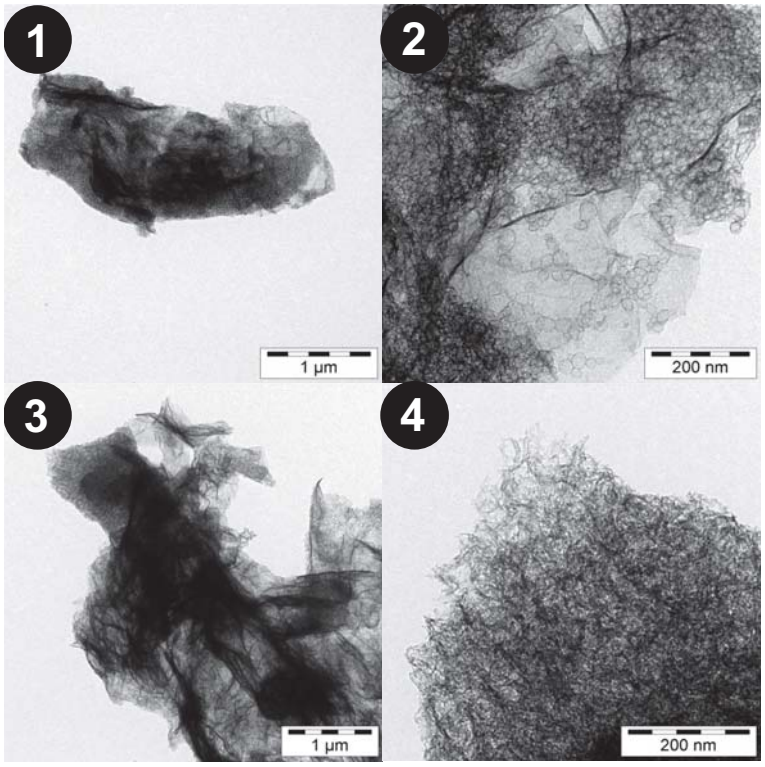


Abbildung 3.8: TEM-Aufnahmen der Silica-FG-Hybridmaterialien NF20-FG-5-HH (Bild 1 und 2) sowie von NF70-FG-4-HH.

BET charakterisiert. Anhand der TEM-Aufnahmen, exemplarisch an den in Epoxy eingebetteten Materialien NF20-FG-5-HH und NF70-FG-4-HH gezeigt, wird eine erfolgreiche Synthese der Materialien bestätigt. Im Vergleich zeigen die Hybride mit größeren Porenradien als 20 nm eine noch offenere Struktur. Anhand der gezeigten TEM-Aufnahmen wird bestätigt, dass auf den einzelnen FG-Plättchen feine Silica-Poren vorliegen. Eine Übersicht über alle Silica-FG-Hybride ist durch die Tabelle 3.4 gegeben.

Tabelle 3.4: Übersicht über die synthetisierten Silica-FG Hybridmaterialien für die Synthese von Mehrzentrenkatalysatoren.

Trägermaterial	Rohausbeute (g)	Ausbeute[(a)] (%)	Oberfläche[(b)] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Porenvolumen[(b)] (mL)	Gew.% FG[(c)] (%)
NF20-FG-1-US	22.9	17	940	1.92	12.3
NF20-FG-1-HH	25.4	21	890	1.72	14.9
NF20-FG-5-HH[(d)]	53.5	20	700	1.29	53.8
NF40-FG-4-HH[(d)]	50.6	22	1 000	1.58	40.1
NF70-FG-4-HH[(e)]	70.3	15	530	1.09	41.0
XPO 2326	-	-	*330*	*1.47*	0

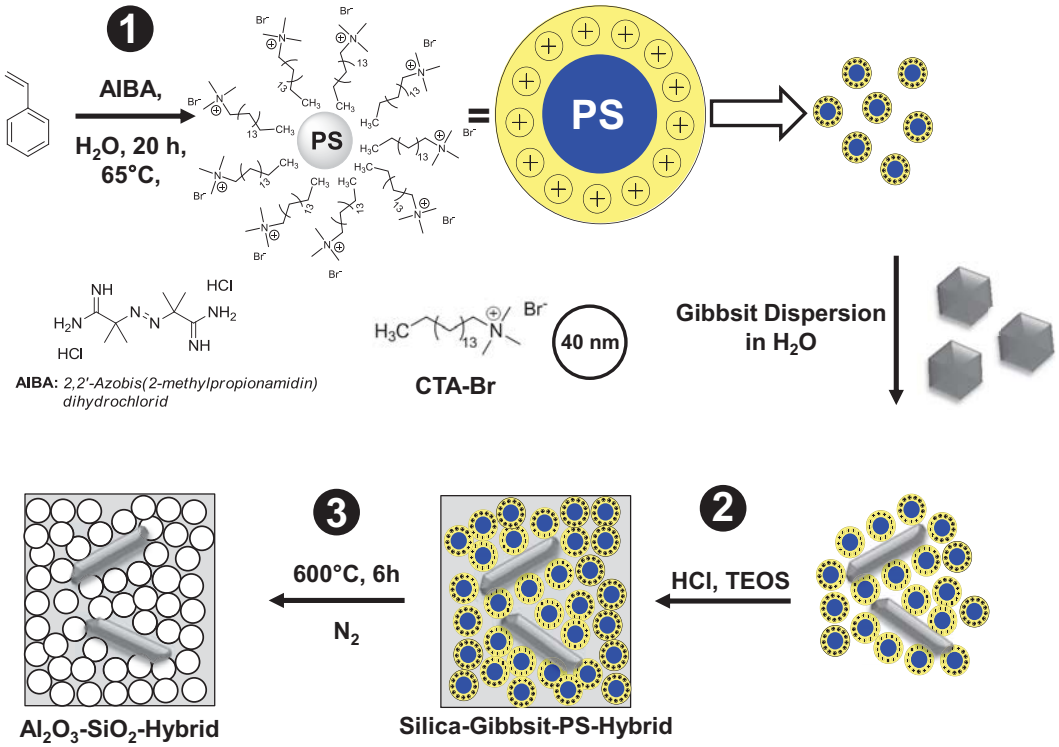
(a) Bestimmt aus der Einwaage im Rohrofen und gemittelt über 4 Calcinierungsreaktionen. (b) Bestimmt mittels Stickstoffphysisorption, BET. (c) Bestimmt mittels TGA unter N_2 als Gasatmosphäre. (d) Doppelte Ansatzgröße.
(e) Dreifacher Ansatz an Styrol.

Aus der Tabelle können verschiedene Aussagen getroffen werden. Zum einen verfügen alle

Materialien über eine attraktive Oberfläche und ein ausreichendes Porenvolumen, zum anderen lassen sich in Abhängigkeit des FG Gehaltes diese Eigenschaften gezielt einstellen. Ausgehend von reinen silicatischen Nanoschäumen mit einem Porendurchmesser von 20 nm und einer Oberfläche von 980 $m^2 \cdot g^{-1}$, wird die Oberfläche und das Porenvolumen durch den Zusatz von FG herabgesetzt. Dabei ist allein schon beim Übergang von FG, welches mittels US dispergiert wurde, im Vergleich zu hochdruckdispergiertem FG eine Reduktion der Oberfläche und des Porenvolumens zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einer Dispergierung mit Ultraschall der ungestörte, freie NF20 resultiert. Tendenziell sinkt die Oberfläche der Nanoschäume mit größerem Porendurchmesser. Bei dem Träger NF40-FG-4-HH steigen die Oberfläche und das Porenvolumen leicht an. Eine Ausmessung der Poren im TEM ergab einen mittleren Porendurchmesser von 38 $\pm$ 7 nm, was eine größere Abweichung zu den sonst synthetisierten Hybridmaterialien darstellt. Die Streuung der mittleren Porenradien der anderen Hybridmaterialien lag im Bereich von 10% während die Abweichung bei NF40 knapp 20% betrug. Der Porendurchmesser konnte sowohl durch die Wahl des Tensids

3.5 Silica-Aluminia Hybridträgersysteme

Hybridmaterialien mit Silica und Aluminiumverbindungen wurden unter zwei Gesichtspunkten als Trägermaterial ausgewählt. Zum einen wurde von der Firma Eckard plättchenförmige Aluminiumeffektpigmente, welche eine SiO_2-Schicht an der Oberfläche aufweisen als Träger untersucht. Zum anderen wurde kristallines Gibbsit in der Templatsynthese zu Nanoschaum-Hybridmaterialien verwendet. Die Gibbsit Dispersionen wurden von Schwabe in einem Hydrothermalverfahren durch die Reaktion von $Al(NO_3)_3$ mit wässrigem NH_3 und einem Kristallisationsprozess von 10 d zur Verfügung gestellt.[411] Hintergrund dieser Synthese war analog zu FG die exfolierte und isolierte Struktur der Gibbsiteinkristallplättchen in wässrigen Systemen zu bewahren und eine Mineralisierung mittels Emulsionstemplating durchzuführen. Der Syntheseweg ist in der nachfolgenden Abbildung aufgeführt.



Schema 3.3: Syntheseschema zur Herstellung von Nanoschaum-Al_2O_3-Hybridmaterialien nach dem analogen Templatverfahren. Das verwendete Gibbsit wurde von Schwabe zur Verfügung gestellt.

Nach der erfolgten Reaktion und dem Trocknen im Vakuum konnten 60 g eines farblosen Feststoffes erhalten werden, der einen Aluminiumgehalt von 3 Gew.% aufwies. Bezogen auf $Al(OH)_3$ bedeutet dies einen Gehalt von 8.6 Gew.%. In den entsprechenden TEM-Aufnahmen ist die gute Dispergierung der Plättchen gezeigt (Abbildung 3.9).

In analoger Weise zu den Silica-FG Materialien wurde das Material unter N_2 in einem Rohrofen calciniert und für 6 h bei 600°C getempert, wobei ein schwarzer Feststoff isoliert wurde.

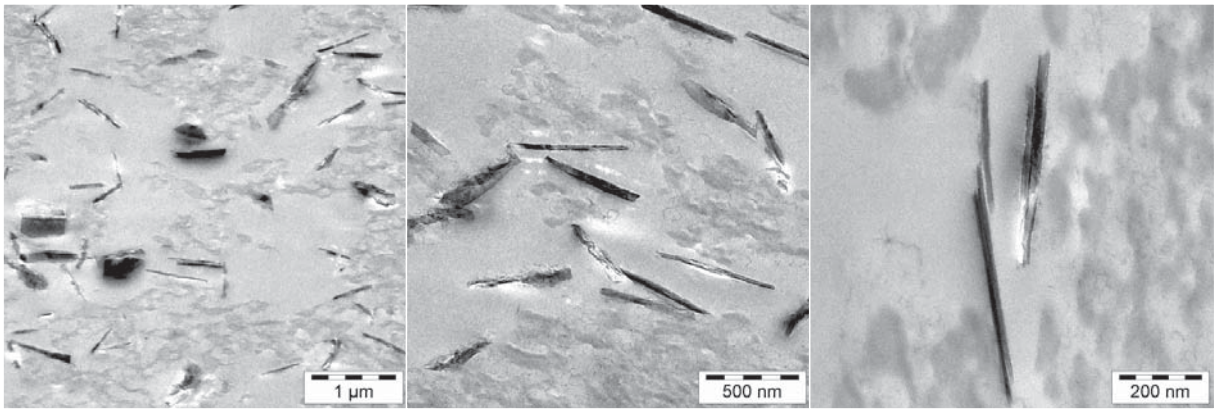


Abbildung 3.9: TEM-Aufnahmen des Silica-Gibbsit Hybridmaterials vor der thermischen Behandlung unter N_2. Zu sehen sind die einzelnen, isolierten Gibbsit-Plättchen in der PS/Silica-Matrix. Anhand dieser Aufnahmen kann die erfolgreiche Synthese, analog zu Silica-FG-Materialien bestätigt werden.

Die gleiche Vorgehensweise mit Sauerstoff als Trägergas führte zu einem farblosen, weißen Feststoff. Die schwarze Farbe ist auf eine nicht vollständige Zersetzung der PS-Phase zurückzuführen (vgl. Abbildung 3.10). Eine Analyse mittels Röntgenbeugung konnte zeigen, dass es sich bei den Feststoffen jeweils um γ-Al_2O_3 in einer amorphen Silica-Matrix handelte. Die Ausbeuten dieser beiden Syntheserouten betrugen 23% unter N_2 und 22% unter Sauerstoff. Somit kann aus der Differenz geschlossen werden, dass eine Calcinierung unter N_2 einen organischen, kohlenstoff-haltigen Rückstand von knapp 1% liefert. Ausgehend von einem Abbau des $Al(OH)_3$ unter der Bildung von Al_2O_3 und 3 Äquiv. Wasser wurde ein Anteil an Aluminiumoxid von 26% (27.5%, O_2) berechnet. Dieser Wert wurde mittels TGA bestätigt.

Die spezifische Oberfläche der beiden Hybridmaterialien wurde mittels BET bestimmt und lag bei der sauerstoffbehandelten Probe bei 580 $m^2 \cdot g^{-1}$, während bei Stickstoff als Trägergas nur eine Oberfläche von 540 $m^2 \cdot g^{-1}$ ermittelt werden konnte. Das Porenvolumen lag bei beiden Materialien bei 1.3 $mL \cdot g^{-1}$.

Tabelle 3.5: Vergleich der SiO_2-Al_2O_3-Hybride in Abhängigkeit des Trägergases bei der Calcinierung.

		SiO_2-Al_2O_3-N_2	SiO_2-Al_2O_3-O_2
Oberfläche[(a)]	($m^2 \cdot g^{-1}$)	550	580
Porenvolumen[(a)]	$mL \cdot g^{-1}$	1.37	1.37
Farbe		schwarz	farblos, weiß
Al_2O_3-Gehalt[(b)]	(%)	26	27
Ausbeute	(%)	23	22

(a) Bestimmt mittels BET. (b) Bestimmt mittels TGA.



Abbildung 3.10: Vergleich der verschiedenen Silica-Alumina Hybridmaterialien. Während der Einfluss der Calcinierungsatmosphäre sehr deutlich auf die optische Erscheinung der Materialien zu sehen ist, können bei den weiteren Parametern wie der Oberfläche und dem Porenvolumen kein Unterschiede festgestellt werden.

Bei dem Effektpigment „*PCS 1000*“ der Firma Eckart handelt es sich um Aluminiumplättchen, welche mit einem speziellen Powder Coating Sol-Gel-Verfahren mit SiO_2 beschichtet wurden. Der Silica-Gehalt beträgt bei diesem Material laut den Herstellerangaben 5 Gew.% bei einer Schüttdichte von 0.2 $kg \cdot L^{-1}$. Unter den Gesichtspunkten, dass eine makroskopische, plättchenförmige Geometrie vorherrscht und Aluminium als hervorragender thermischer Leiter, auch in linearem Polyethylen, bekannt ist,[412] sollten die vorliegenden Plättchen als Trägermaterial eingesetzt werden. Der Hauptnachteil war die Brennbarkeit dieser Aluminiumkomposite. In ausgewählten Polymerisationen soll untersucht werden, wie sich die Polymerisationsaktivität im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten Materialien verhält und ob analoge Materialien erhalten werden können. Während in dieser Arbeit fast ausschließlich nanoskalige Füllstoffsysteme Verwendung finden, kann PCS 1000 in Analogie zu kommerziellem Graphit gesehen werden, dessen Partikeldimensionen auch im Bereich von 30-80 μm liegen (Abbildung 3.11). Die Oberfläche der Partikel fällt im Vergleich noch geringer aus und zeigt mit 6.4 $m^2 \cdot g^{-1}$ die geringste Oberfläche aller eingesetzten Materialien. Ein entsprechendes Porenvolumen konnte ebenfalls nicht mittels Stickstoffphysisorption/Desorption festgestellt werden.

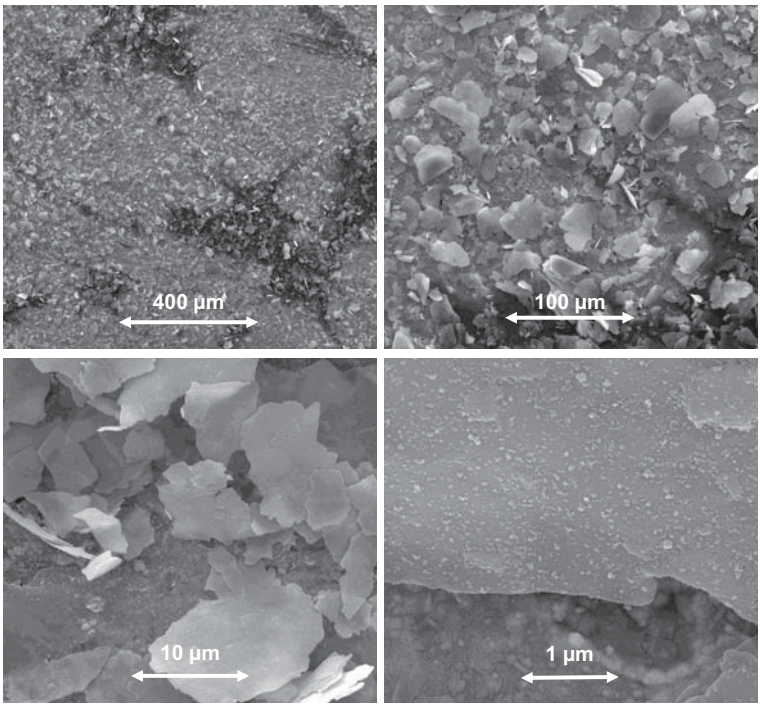


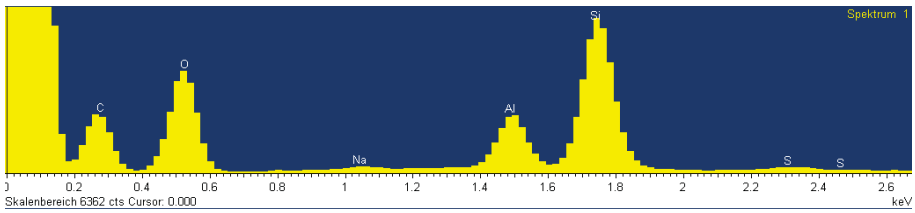
Abbildung 3.11: SEM Aufnahmen der PCS 1000 Aluminium Plättchen. Die Plättchen sind in ihren Ausmaßen vergleichbar mit kommerziellem Graphit (1-3) und bewegen sich in ihren Größendimensionen ausschließlich im µm-Bereich von 5 bis 30 µm. In der größten Auflösung ist fein verteiltes Silica auf der Oberfläche des Materials zu erkennen (Bild 4).

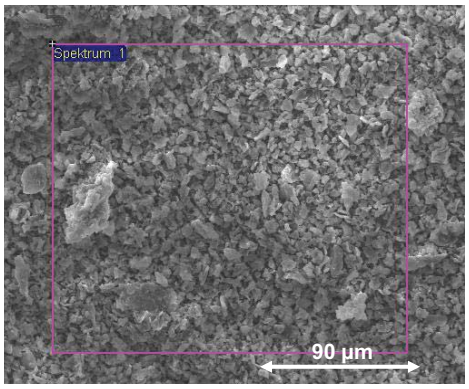
3.6 Beladung mit MAO

Das optimale Verhältnis zwischen Single-Site Komplex und Cokatalysator bestimmt maßgeblich die Aktivität, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung bei einer Polymerisation. Aufgrund der Stabilität von FG-Dispersionen in Heptan wurde bei der Immobilisierung von Single-Site Katalysatoren auf FG auf einen Waschprozess verzichtet und stattdessen das Katalysatorverhalten in Abhängigkeit der Cokatalysatormenge untersucht.

Die vorgestellten Silica-FG-Hybridmaterialien kombinieren die Eigenschaften von FG und silicatischen Trägermaterialien und besitzen dadurch den Vorteil, dass sie sowohl eine exfolierte FG-Struktur als auch eine poröse Silica-Matrix aufweisen. Die Dispergierung ist durch die äußere SiO_2-Schicht bestimmt, was ein schnelles Absetzen in organischen Lösungsmitteln bewirkt. Für die synthetisierten Hybridmaterialien, außer für NF20-FG-1-US und SiO_2-Al_2O_3 wurde untersucht, wie viel MAO auf dem Material fixiert werden kann.

Exemplarisch ist das Vorgehen für das Hybridmaterial NF20-FG-5-HH gezeigt. Das Material (50 mg) wurde in Toluol (20 mL) mit einem Überschuss an MAO (3.5 mL, 10 Gew.%) versetzt und gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Material bei 40°C im HV für 14 h getrocknet. Nach dem vorsichtigen Öffnen an Luft wurde die Probe auf einen SEM Probenhalter transferiert und ein energiedispersives Röntgenspektrum (EDX) aufgenommen (Abb. 3.12).





Element	Offstl. Konz.	Intensität Korrektur	Massen %	Massen % Sigma	Atom%
C	0.29	0.6726	32.70	0.53	44.71
O	0.62	1.2293	35.70	0.42	36.65
Na	0.01	1.5191	0.38	0.06	0.27
Al	0.10	1.1166	6.73	0.14	4.10
Si	0.34	1.0484	23.73	0.28	13.88
S	0.01	0.9313	0.76	0.11	0.39
Insgesamt			100.00		

Abbildung 3.12: EDX Messung an MAO beladenem NF20-FG-5-HH. Oben ist das EDX Spektrum gezeigt, welches Aluminium auf den sphärischen Partikeln zeigt. Anhand der Zusammensetzung ist ersichtlich, dass sich 6.73 Gew.% Al auf dem Material fixieren lassen.

Anhand der ermittelten Daten konnte eine MAO-Beladung von 7.2 mg pro 50 mg Träger bestimmt werden. Dieser Wert repräsentierte somit den kleineren Teil des MAO, welcher nur die Oberfläche belegte. Im Inneren des Trägermaterials konnte die MAO-Menge aus dem Porenvolumen abgeschätzt werden. Die weiteren Ergebnisse der anderen Hybridmaterialien sind in der nachfolgenden Tabelle 3.6 aufgeführt.

Tabelle 3.6: Untersuchung der maximalen Menge an MAO zur Immobilisierung auf Hybridmaterialien.

Trägermaterial	Porenvolumen (mL)	Al$^{(a)}$ (Gew.%)	MAO$^{(b)}$ (mg/50mg$_{Träger}$)	MAO$^{(c)}$ (mg/50mg$_{Träger}$)	MAO$^{(c)}$ (mL/50mg$_{Träger}$)
NF20-FG-1-US	1.92	n.d.	n.d.	8.4	0.09
NF20-FG-1-HH	1.72	6.73	7.23	14.75	0.17
NF20-FG-5-HH	1.29	5.81	6.24	12.01	0.13
NF40-FG-4-HH	1.58	6.30	6.77	13.68	0.16
NF70-FG-4-HH	1.09	4.70	5.05	9.81	0.11
SiO_2-Al_2O_3	1.37	n.d.	n.d.	5.99	0.06

(a) Bestimmt mittels EDX an der Oberfläche. (b) Unter der Annahme der allg. Summenformel $(AlMeO)_n$. (c) Berechnung bezogen auf eine 10%ige Lösung aus MAO in Toluol und unter Einbezug des Porenvolumens von 50 mg Träger.

Aus den erhaltenen Daten ist ersichtlich, dass sowohl das Porenvolumen, als auch die hohe Oberfläche für die Beladung mit MAO verantwortlich ist. Auf den Trägermaterialien, bezogen auf 50 mg Träger können zwischen 6 und knapp 15 mg MAO fixiert werden. Durch die sehr geringen Mengen an MAO wurde bei den Polymerisationen mit den Hybridmaterialien grundsätzlich im Überschuss an MAO gearbeitet.

3.7 Zusammenfassung und Vergleich der Materialien

In diesem Kapitel wurden die eingesetzten Trägermaterialien für die heterogene PE-Synthese vorgestellt. Die verwendeten Träger unterscheiden sich nicht nur in ihrer elementaren Zusammensetzung, sondern auch in ihrer geometrischen Ausrichtung. FG besitzt durch seinen plättchenförmigen Aufbau ein hohes Aspektverhältnis und kann durch eben diesen anisotropen Aufbau maßgeblich zu einer Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften beitragen. Eine Verringerung des Aspektverhältnisses resultiert zunächst in den als Referenz einzusetzenden CNTs (Baytubes C150P) deren faserförmige Ausrichtung ebenfalls eine Verstärkungswirkung bewirken kann. Bei zunehmender Reduktion der Geometrie zu sphärischen Partikeln dienen Graphit und Carbon Black als Referenzsysteme, welche gleichzeitig keine funktionellen Gruppen aufweisen. Im direkten Vergleich unterscheiden sich Graphit und Carbon Black hauptsächlich in der Oberfläche und der mittleren Partikelgröße.

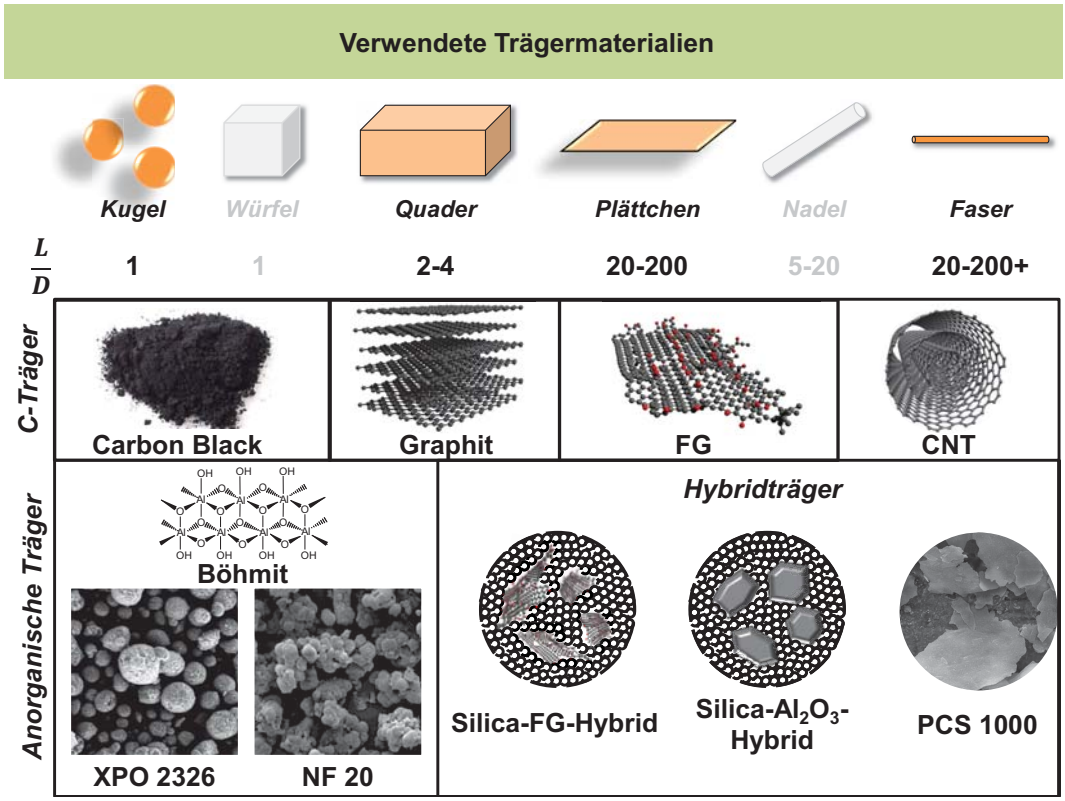


Abbildung 3.13: Einteilung der verwendeten Trägersysteme nach ihrem Aspektverhältnis und ihrem elementaren Aufbau. Oben sind die Kohlenstoffträgermaterialien in Abhängigkeit ihrer Geometrie dargestellt. Silica-Hybridmaterialien stellen eine Mischform aus sphärischen Partikeln mit dispergierten, plättchenförmigen Additiven dar.

Die verschiedenen C-Träger sind in Abbildung 3.14 nach ihrer Schüttdichte aufgeführt. Dabei zeigt FG mit Abstand die geringste Schüttdichte und ist, bis es in Dispersion vorliegt, schwierig zu handhaben.

Übergehend zu mineralischen Trägermaterialien kann die Verstärkungswirkung und die Eignung von Böhmit hinsichtlich der Additivierung für UHMWPE zunächst überprüft werden. Durch den gleichermaßen sphärischen Aufbau und die ähnliche Partikelgröße wie Carbon Black kann hier ein direkter Vergleich gezogen werden.

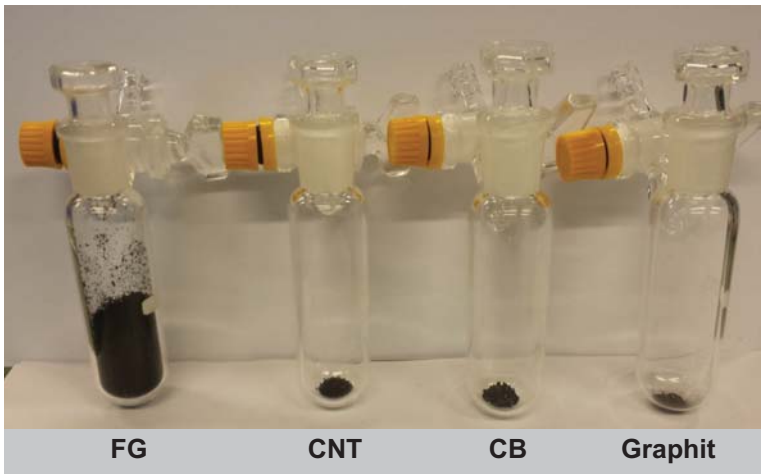


Abbildung 3.14: Vergleich der verschiedenen eingesetzten Trägermaterialien auf Kohlenstoffbasis in dieser Arbeit nach ihrer Schüttdichte. In allen Schlenkrohren ist eine einheitliche Menge von 25 mg eingewogen worden. FG zeigt von allen Materialien die geringste Dichte bei einer spezifischen Oberfläche von 600 $m^2 \cdot g^{-1}$ (links). Alle anderen eingesetzten Trägermaterialien zeigen eine deutlich höhere Schüttdichte, wobei Graphit im Vergleich zu Carbon Black und CNTs, welche gleich auf sind, die höchste Schüttdichte aufweist.

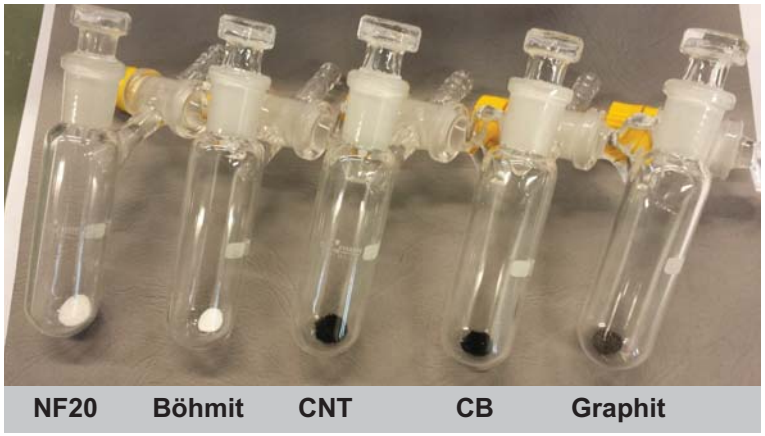


Abbildung 3.15: Referenzsysteme zur Herstellung von UHMWPE Nanokompositen. Zum Vergleich sind jeweils 25 mg in das jeweilige Schlenkrohr eingewogen worden. Alle Materialien weisen eine hohe Schüttdichte auf, wobei Böhmit in der Form von Böhmit-Nanoeinkristallen (Disperal 40) die höchste Dichte aufweist.

Silicatische Trägermaterialien können in dieser Arbeit nach zwei Kategorien unterteilt werden. Silica in Reinform und Silica-Hybridmaterialien. Reine Silicaträger sind in der heterogenen Polymerisation etabliert und gut verstanden. Dabei wurde der verwendete Nanoschaum NF20 schon von Kurek zur Herstellung von UHMWPE und PE-Reaktorblends eingesetzt. Durch die große Oberfläche von knapp 1 000 $m^2 \cdot g^{-1}$ und einem Porenvolumen von 2.0 $mL \cdot g^{-1}$ zeigte das

Material in Kombination mit Single-Site Katalysatoren attraktive Eigenschaften bei heterogenen Polymerisationen. Dabei konnten gute Aktivitäten und Produktivitäten festgestellt werden. Aufgrund der mesoporösen Struktur eignet sich das Material allerdings nicht zur Feststoffdosierung, wie sie in industriellen Verfahren üblich ist. Dahingegen weist kommerzielles XPO 2326 lediglich eine Oberfläche von 340 $m^2 \cdot g^{-1}$ auf. Durch das Vorliegen von Makroporen und einer ausreichenden mechanischen Stabilität eignet es sich sowohl für die Synthese von UHMWPE als auch für Modellsysteme für Tandem-Katalysen, bei denen es häufig zu Diffusionsbarrieren kommt. Beide Silica-Trägermaterialien weisen ein kugelförmiges Aspektverhältnis von 1 auf und besitzen nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Materialien, sodass mit ihnen eine sehr gute Vergleichsmöglichkeit gegeben ist.
Silica-Hybridmaterialien weisen sowohl eine mit Nanoschäumen vergleichbare Struktur auf, beinhalten aber auch plättchenförmige Additive, welche eine Verstärkungswirkung auf die Polyolefinmatrix haben können. Durch die exfolierte Struktur von FG und Alumina in der silicatischen Matrix werden durch Fragmentation des Trägermaterials während der Polymerisation diese Additive freigesetzt und verbleiben in ihrer isolierten Struktur, wodurch die größte Grenzfläche erhalten wird. Die spezifische Oberfläche variiert mit dem Anteil an FG beziehungsweise Al_2O_3. Durch eine simple Templattechnik sind diese Materialien schnell und in guten Ausbeuten verfügbar und können in Kombination mit den verschiedensten Single-Site Katalysatoren eingesetzt werden.

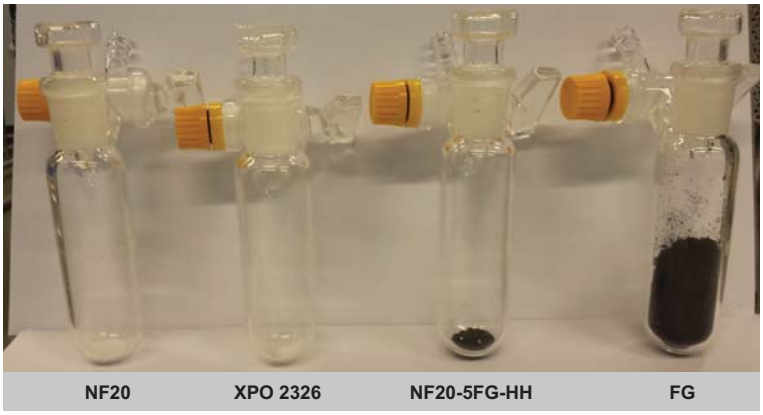


Abbildung 3.16: Vergleich der Silica-FG Hybridmaterialien (2. v. r.) mit reinen silicatischen Trägermaterialien NF20 (links) und kommerziellem XPO 2326 (2. v. l.) und FG. Zum Vergleich sind jeweils 25 mg des Trägermaterials gezeigt. XPO 2326 zeigt von allen Materialien die höchste Dichte. Das hergestellte Hybridmaterial zeigt eine deutlich höhere Schüttdichte als reines FG.

4 Einzentrenkatalysatoren auf Kohlenstoff- und Böhmit basierten Trägermaterialien für UHMWPE Nanokomposite

In diesem Kapitel[1] ist die Herstellung und Charakterisierung von UHMWPE-FG-Nanokompositen beschrieben. UHMWPE zählt durch seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften, wie hohe Zähigkeit und Festigkeit zu den Hochleistungspolymeren. Weiter sind die attraktiven Gleiteigenschaften und die hohe Biokompatibilität, sowie Tieftemperaturbeständigkeit zu nennen. Aus diesem Grunde findet UHMWPE zahlreichen Einsatz für Spezialanwendungen. Prominente Beispiele finden sich in Form von Hüft- und Knieprothesen wo es die Langlebigkeit dieser oft lebensnotwendigen Materialien verlängert.

Werden die langen Ketten des UHMWPE, mit Molekulargewichten größer 10^6 g·mol^{-1} in Decalin gelöst (2-3 % UHMWPE), können durch Gelspinnen Fasern erhalten werden, die sich durch eine extreme Reißfestigkeit auszeichnen (*Dyneema*®). Aufgrund der hohen Zahl an Verschlaufungen (Entanglement Molekulargewicht PE $\approx$ 1 000 g·mol^{-1}) kann UHMWPE nicht mittels konventionellen Methoden, wie etwa Schmelzextrusion oder Spritzgussverfahren prozessiert werden, weshalb auf Sinterverfahren zurückgegriffen werden muss. Die Inkorporation von verstärkenden Füllstoffen oder auch allgemein die Additivierung ist auf diesem Wege ebenfalls nur bedingt möglich und führt zu phasenseparierten Füllstoffsystemen. In der Literatur werden aus diesem Grund bisher auch nur Beispiele mit separierten Netzwerkstrukturen der eingesetzten Füllstoffe diskutiert.

Funktionalisiertes Graphen (FG) besitzt im Gegensatz zu idealem Graphen eine Vielzahl an funktionellen Gruppen auf seiner Oberfläche und ist in großem Maßstab verfügbar, was es zu einem idealen Partner für Methylaluminoxan (MAO) und dem Einsatz in der Katalyse macht. Durch die Reaktion der vorhandenen OH-Gruppen kann MAO effektiv auf der Oberfläche verankert werden, was sehr förderlich für die Immobilisierung von Single-Site Katalysatoren ist.

Die Synthese von UHMWPE-FG-Nanokompositen soll durch den Weg der heterogenen Polymerisation vollzogen werden. Dabei ist FG gleichzeitig Trägermaterial und Füllstoff, wodurch eine homogene Verteilung im in-situ gebildeten UHMWPE erreicht werden soll. Bei der Immobilisierung ist es von größter Wichtigkeit, dass die kompletten Mengen an Katalysator und Cokatalysator auf dem Trägermaterial fixiert sind, um homogene Nebenreaktionen und *reactor fouling* zu unterbinden. FG Dispersionen verhalten sich stabil, wenn eine Homogenisierung erfolgt, ein Waschprozess durch Abdekantieren oder Zentrifugation des Lösungsmittels ist des-

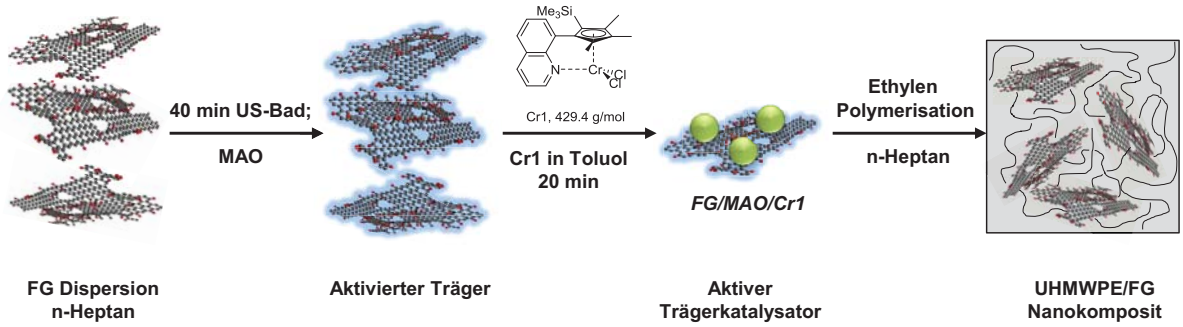
[1] Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht unter: M. Stürzel, F. Kempe, Y. Thomann, S. Mark, M. Enders, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6878-6887.

halb nicht praktikabel. Ein Kompromiss stellt die Immobilisierung in Heptan dar, da weder MAO noch der zu verwendende Katalysator löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind. Kernpunkte der Herstellung von UHMWPE liegen in der Abstimmung von Single-Site Katalysator und Cokatalysatormenge um den Einfluss auf die Aktivität und das Molekulargewicht zu bestimmen. Für molekular einheitliche Katalysatoren und auch Ziegler-Katalysatoren ist es bekannt, dass Aluminiumalkyle als Molmassenregler fungieren können und so eventuell keine hohen Molekulargewichte ($\geq 10^6$) mehr erreicht werden können. Gleichzeitig ist der Cokatalysator auch in der Funktion als *scavenger* (engl. Schmutzfänger) tätig und hat die Aufgabe Lewis-saure oder -basische Zentren zu vergiften. Als Vergleichssubstanzen sollen kommerzielle Füllstoffe für Polyolefine wie Graphit, CNTs, Carbon Black und anorganischer Böhmit verwendet werden.

Aus den erhaltenen Erkenntnissen des Katalysatorverhaltens auf den einzelnen Trägermaterialien sollen dann mittels „*polymerization filling technique*“ Nanokomposite mit definierten Füllstoffgehalten (0.5, 1, 2.5, 5 und 10 Gew.%) und analogen Molekulargewichten synthetisiert werden. Mit diesen Nanokompositen sollen die Einflüsse auf die mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften genauer untersucht werden. Unter diesen Gesichtspunkten soll auch eine Bewertung der Füllstoffgeometrie erfolgen.

4.1 Konzept zu Herstellung von UHMWPE Nanokompositen

Die Trägerung des Single-Site Komplexes Cr1 auf funktionalisierten Graphenen soll durch die Vorbehandlung des Trägermaterials mit MAO erfolgen (vgl. Schema 4.1). Diese Methode stellt eine etablierte Technik in der Verwendung von geträgerten Systemen dar und bietet sich vor allem für Trägermaterialien mit hoher Oberfläche, jedoch ohne ausreichend vorliegende Poren an. Die bestmögliche Dispergierung sollte durch eine Ultraschall-Behandlung der Graphendispersionen direkt in n-Heptan erfolgen. Dabei wurde eine maximale Feststoffkonzentration von 5 $mg \cdot mL^{-1}$ eingesetzt. Die Ultraschallzeit von 40 min wurde gewählt, dass hier stabile Dispersionen von FG resultierten, welche über mehrere Stunden kein Absetzen des Feststoffes zeigten. Zur Ermittlung des optimalen Al : Cr Verhältnisses wurden Verhältnisse von 400:1, 600:1, 900:1, 1 200:1, 1 500:1 und 2 000:1 eingesetzt.



Schema 4.1: Polymerisationskonzept für die Herstellung von UHMWPE/FG-Nanokompositen durch die Immobilisierung von Cr1 auf FG.

Um eine Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten wurden analoge Polymerisationen mit CNTs, CB und Graphit durchgeführt. Während die Dispersionen von FG stabil waren, wurde bei allen Referenzsystemen ein schnelleres Absetzen des Feststoffes beobachtet, was darauf zurückzuführen ist, dass keinerlei funktionelle Gruppen vorhanden waren. Anorganischer Böhmit zeigte die schlechteste Dispergierfähigkeit in organischen Kohlenwasserstoffen, weshalb hier zwischen der MAO Zugabe und der Katalysatorzugabe die Dispersion gewaschen wurde.

Das Referenz-UHMWPE welches mit dem System NF20/MAO/Cr1 synthetisiert wurde unterschied sich in der Herstellungsmethode. Da dieses System als ungefülltes System angesehen wurde, erfolgte keine Variation der MAO Menge (600 : 1). Stattdessen wurde die Dispersion in Toluol nach der Imprägnierung mit dem Cokatalysator zweimal gewaschen und im Anschluss der Chromkomplex Cr1 zugegeben. Abschließend wurde noch einmal mit Toluol gewaschen ehe der aktive Komplex durch einen Lösungsmittelwechsel in Heptan aufgenommen wurde.

4.2 FG als Trägermaterial für Cr1

Vor der Polymerisation wurde das FG von Feuchtigkeit durch Ausheizen im HV für 2 h bei 110°C befreit. Da FG keine Poren aufweist, war diese Temperatur ausreichend um oberflächengebundenes Wasser zu entfernen. Für die Trägerung des Single-Site-Komplexes wurden nur geringe Mengen an Toluol (2-4 mL) verwendet, um den Katalysator zum aktivierten Träger zu transferieren. Durch das Gesamtvolumen von 100 mL war der Anteil an Toluol im System unter 5%. Bei der Katalysatorpräparation auf FG wurden Ultraschallzeiten von 40 min vor und 15 min nach der MAO-Zugabe eingehalten, um eine möglichst homogene Imprägnierung des Trägers zu erzielen. Die Dispergierung erfolgte in Heptan, da sowohl Katalysator als auch Cokatalysator darin unlöslich sind und die Affinität von MAO und ÜM-Komplex zu FG erhöht wird. Nach der Zugabe der Cr1-Lösung wurde auf eine erneute Ultraschallbehandlung verzichtet, da der Träger homogen mit MAO vorbehandelt war.

Tabelle 4.1: Ergebnisse mit FG als Trägermaterial für das System FG/MAO/Cr1.

Versuch	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{mmol_{Cr}\cdot h}\right)$	Produktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{g_{Träger}}\right)$	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	$T_{m1}^{(b)}$ $(^{\circ}C)$
FG_2000	7.0	19 600	69	630	3.9	138.1
FG_1500	8.4	23 600	83	570	4.2	138.5
FG_1200	7.7	21 800	76	1 670	2.8	144.6
FG_900	6.8	19 000	67	2 300	3.6	142.4
FG_600	5.1	14 300	50	3 000	2.6	143.7
FG_400	4.3	12 000	42	2 670	3.1	142.4

(a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) DSC: -70 °C → 200 °C; 10 K/min; Weitere Bedingungen: FG = 100 mg; Cr1 = 3.5 µmol/L; T_{pol} = 40 °C; t_{Pol} = 30 min; p_{Ethen} = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol.

Aus den Polymerisationen unter der Variation der Cokatalysatormenge geht hervor, dass eine hohe Menge an MAO die Aktivität des Systems begünstigt, aber auch das Molekulargewicht entsprechend verringert. Mit sinkendem MAO-Gehalt auf 400:1 wurde ein Absinken der Aktivität auf 12 000 $g\cdot mmol^{-1}\cdot h^{-1}$ beobachtet. Begründet werden kann dieser experimentelle Befund mit der schlechteren Passivierung der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des FG (0.15 mmol OH pro Gramm FG), sodass eine partielle Vergiftung des Katalysators erfolgen kann. Durch Restanteile von TMA in MAO, bedingt durch den Herstellungsprozess[45,46] wird bei hohen Al : Cr-Verhältnissen kein UHMWPE erhalten. Das Molekulargewicht steigt in der Verhältnisreihe sukzessive an und ist bei 600:1 und 400:1 mit knapp 3×10^6 $g\cdot mol^{-1}$ am höchsten. Die Polydispersitäten der durchgeführten Polymerisationen liegen zwischen 2.8 und 4.2 und lassen auf verschiedene aktive Zentren zurückschließen. Durch die Immobilisierung auf einem Trägermaterial kann durch unterschiedliche sterische Ansprüche die Zugänglichkeit

des Monomers beeinflusst werden, sodass die kinetische Kettenlänge des Systems variiert und polydisperse Systeme erhalten wurden. Die Ergebnisse bezüglich der Aktivität und des Molekulargewichtes sind noch einmal grafisch in der Abbildung 4.1 aufgetragen.

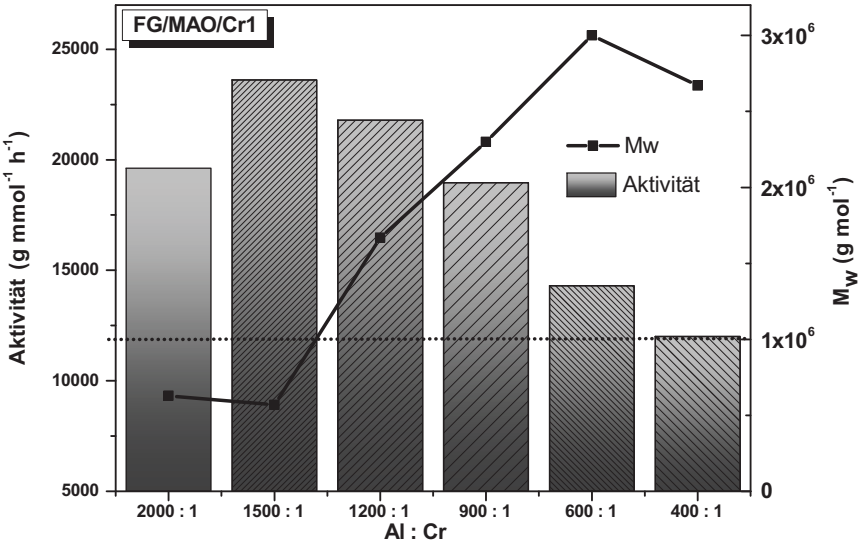


Abbildung 4.1: Ergebnisse der heterogenen Polymerisationen auf FG und Cr1 in Abhängigkeit des Al : Cr-Verhältnisses.

Bei allen Polymerisationen wurde eine sehr gute Steuerung der Partikelmorphologie beobachtet. Selbst bei einem Verhältnis von 2000:1 konnte keine Art von reactor fouling beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.11, S. 94).

4.3 CNTs als Trägermaterial für Cr1

Als erste Vergleichssubstanz für die Herstellung von UHMWPE Nanokompositen wurden CNTs verwendet. Diese mehrlagigen Kohlenstoffnanoröhren können als röhrenförmiges Analogon zu idealem Graphen gesehen werden. Durch die nahezu defektfreie Oberfläche kann der Cokatalysator nur adsorbiert werden und geht keine Reaktion mit dem Trägermaterial ein. Im Vergleich zu FG zeigten CNTs bei identischer Katalysatorkonzentration von 3.5 µmol·L^{-1} keine gute Aktivität, weshalb die Stoffmenge an Cr1 auf 7.0 µmol·L^{-1} verdoppelt wurde. Auch zeigte sich in der Morphologie der erhaltenen Komposite keine vergleichbare Homogenität mit FG. In den Pulverproben waren teilweise weiße Fäden zu beobachten, was auf eine homogene Polymerisation und schlechtere Dispergierung zurückzuführen ist. Ein völliges „*leaching*“ des Katalysators wurde dahingegen nicht beobachtet.

Tendenziell lagen die Aktivitätswerte in einem analogen Bereich, wie die Polymerisationen mit FG, bei allerdings doppelter Katalysatorkonzentration. Das Maximum der Aktivität zeige sich

Tabelle 4.2: Ergebnisse mit CNTs als Trägermaterial für das System CNT/MAO/Cr1.

Versuch	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{mmol_{Cr} \cdot h}\right)$	Produktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{g_{Träger}}\right)$	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	$T_{m1}^{(b)}$ $(^{\circ}C)$
CNT_2000	2.1	5 700	20	490	3.6	139.3
CNT_1500	2.9	8 000	28	980	3.4	142.0
CNT_1200	4.3	12 000	42	1 200	3.2	142.1
CNT_900	8.5	24 000	84	1 700	9.2	145.5
CNT_600	6.9	19 400	68	1 900	4.2	144.0
CNT_400	3.0	8 300	29	2 000	4.1	143.4

(a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) DSC: -70 °C → 200 °C; 10 K/min; Weitere Bedingungen: CNT = 100 mg; Cr1 = 7.0 µmol/L; T_{pol} = 40 °C; t_{Pol} = 30 min; p_{Ethen} = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol.

bei dem System CNT/MAO/Cr1 bei einem Verhältnis von 900:1. Bei höheren MAO-Anteilen im System wurden verstärkt Inhomogenitäten in den Polymerpulvern beobachtet. Die Molekulargewichte lagen niedriger als bei FG und erreichten ein Maximum von 2 000 kg·mol^{-1} bei dem geringsten MAO Verhältnis von 400:1. Auffallend waren die teilweise hohen Polydispersitäten bis 9.2 was auf eine Kombination aus homogener und heterogener Polymerisation schließen lässt.

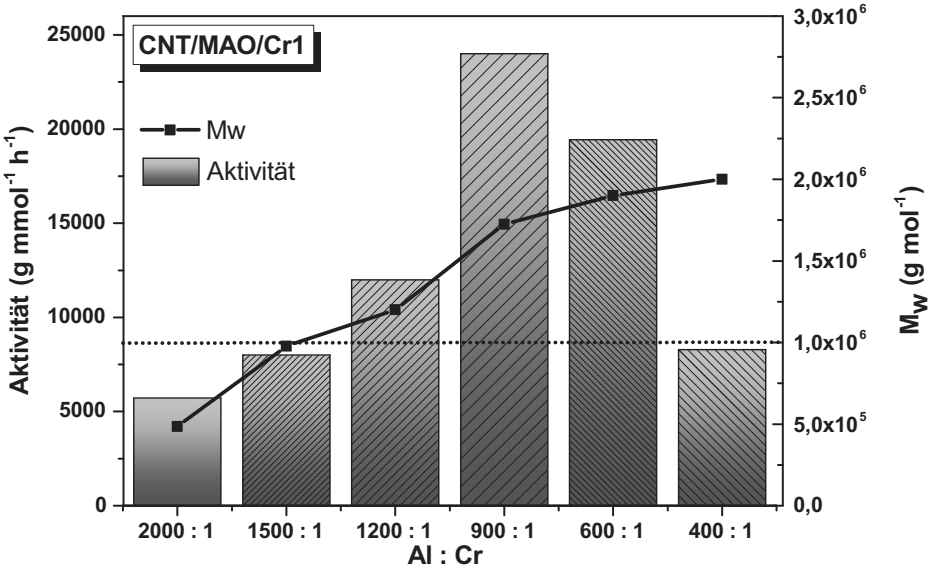


Abbildung 4.2: Ergebnisse der heterogenen Polymerisationen auf CNT (Baytubes C150P) und Cr1 in Abhängigkeit des Al : Cr-Verhältnisses.

Die thermische Analyse der Komposite ergab bei fast allen Proben einen Schmelzpunkt höher als 141°C, was als Kriterium für UHMWPE herangezogen werden kann. Nur das Experimente mit dem höchsten MAO Verhältnis von 2000:1 verfehlte deutlich den UHMW-Bereich mit einer Molmasse von 490 kg·mol^{-1}. Anhand der grafischen Auftragung lässt sich sehr gut erkennen,

dass die Molekulargewichte linear mit sinkendem Aluminiumverhältnis steigen, wodurch die These bestätigt wird, dass ein Überschuss an MAO die Kettenübertragung begünstigt.

4.4 Graphit als Trägermaterial für Cr1

Gleichermaßen wie CNTs verfügt Graphit über keine funktionellen Gruppen. Durch die verminderte Oberfläche (10 $m^2 \cdot g^{-1}$) und den deutlich größeren Partikeln (10-80 µm) sinkt zudem die Wechselwirkungsfläche mit MAO. Die Polymerisationen wurden analog zu den CNTs durchgeführt, wobei erneut 7.0 µmol·L^{-1} an Cr1 eingesetzt wurden. Die Ergebnisse der einzelnen Polymerisationen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4.3: Ergebnisse mit Graphit als Trägermaterial für das System Graphit/MAO/Cr1.

Versuch	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{mmol_{Cr} \cdot h}\right)$	Produktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{g_{Träger}}\right)$	$M^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	$T_{m1}^{(b)}$ $(^{\circ}C)$
Gra_2000	3.9	10 800	38	1 650	4.7	142.0
Gra_1500	6.2	17 400	61	1 600	4.9	143.8
Gra_1200	6.8	19 100	67	1 900	4.6	143.0
Gra_900	6.4	18 000	63	1 800	5.7	139.0
Gra_600	6.2	17 400	61	1 680	6.1	141.5
Gra_400	4.3	12 000	42	1 340	6.7	138.1

(a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) DSC: -70 °C → 200 °C; 10 K/min; Weitere Bedingungen: Graphit = 100 mg; Cr1 = 7.0 µmol/L; T_{pol} = 40 °C; t_{Pol} = 30 min; p_{Ethen} = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol.

Analog zum System CNT/MAO/Cr1 lagen auch hier die maximalen Aktivitäten bei einem Verhältnis von knapp 1200 :1 und 900:1. Sowohl höhere, als auch geringere Konzentrationen führen zu geringeren Aktivitäten. Auch wurde bei der Pulvermorphologie keine Homogenität wie bei FG beobachtet. Eine weitere Gemeinsamkeit besteht in den insgesamt niedrigen Molekulargewichten, wobei hier das Maximum mit dem Aktivitätsverlauf zusammenfällt. Alle Proben lieferten UHMWPE Komposite, was durch die thermische Analytik bestätigt werden konnte.
Anhand der Ergebnisse der Graphitpolymerisationen ist ersichtlich, wie vielseitig die „*polymerization filling technique*“ eingesetzt werden kann. Auch stellt sich der Chrom-basierte Halbsandwich Komplex als ein sehr vielseitiger Katalysator heraus.

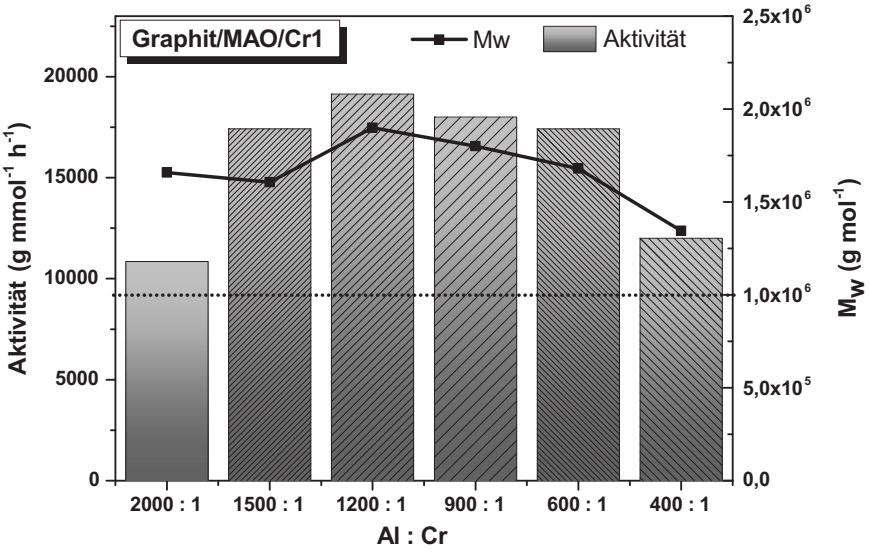


Abbildung 4.3: Ergebnisse der heterogenen Polymerisationen auf Graphit (KFL 99.5 Kropfmühl AG) und Cr1 in Abhängigkeit des Al : Cr-Verhältnisses.

4.5 Carbon Black als Trägermaterial für Cr1

Die Adsorption von MAO war bei den sphärische Rußpartikeln vom Typ Carbon Black besser ausgeprägt, als es bei den ebenfalls nicht funktionalisierten Trägermaterialien CNTs und Graphit sich gezeigt hatte. Carbon Black weist von allen eingesetzten Kohlenstoffmaterialien die höchste Oberfläche auf. Um alle Referenzmaterialien einheitlich zu behandeln wurde auch hier auf eine Cr1-Konzentration von 7.0 µmol·L^{-1} zurück gegriffen. Die durchgeführten Polymerisationen sind in der Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4: Ergebnisse mit Carbon Black als Trägermaterial.

Versuch	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{mmol_{Cr} \cdot h}\right)$	Produktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{g_{Träger}}\right)$	M$^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$	T$_{m1}^{(b)}$ ($^{\circ}C$)
CB_2000	3.0	8 300	29	1 140	2.7	142.1
CB_1500	3.2	8 900	31	1 650	3.6	142.6
CB_1200	3.7	10 300	36	1 920	3.1	142.6
CB_900	5.2	14 600	51	3 100	2.0	144.0
CB_600	6.3	17 700	62	3 200	3.5	144.2
CB_400	7.6	21 400	75	3 500	3.2	144.9

(a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) DSC: -70 °C → 200 °C; 10 K/min; Weitere Bedingungen: CB = 100 mg; Cr1 = 7.0 µmol/L; T_{pol} = 40 °C; t_{Pol} = 30 min; p_{Ethen} = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol.

Im direkten Vergleich fallen die zeitgemittelten Aktivitäten geringer aus, als es bei FG, CNT und Graphit beobachtet wurde. Dabei wurden im Gegensatz schon bei einem Verhältnis von 2000:1 UHMWPE mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 1 140 kg·mol^{-1} erhalten. Das

Molekulargewicht zeigte einen linearen Anstieg mit sinkender Menge an Aluminiumalkyl. Die höchste Molmasse von 3.5×10^6 g·mol^{-1} wurde dementsprechend bei 400:1 erhalten. Bezüglich der Polydispersitäten zeigte sich eine verbesserte Einheitlichkeit gegenüber Graphit und CNT als Trägermaterial. Die Werte lagen hier zwischen 2.0 und 3.6 womit eine geringere Abweichung vom Erwartungswert 2 erhalten wurde. Es kann hier vermutet werden, dass eine Uneinheitlichkeit der Zentren, hervorgerufen durch die Fragmentation des Trägers, für die höhere Polydispersität verantwortlich gemacht werden kann. Der lineare Verlauf der zeitgemittelten Aktivität spricht dafür, dass während der Polymerisation Diffusionsbarrieren auftreten, weshalb mit einer geringeren MAO-Menge hier bessere Werte erreicht wurden.

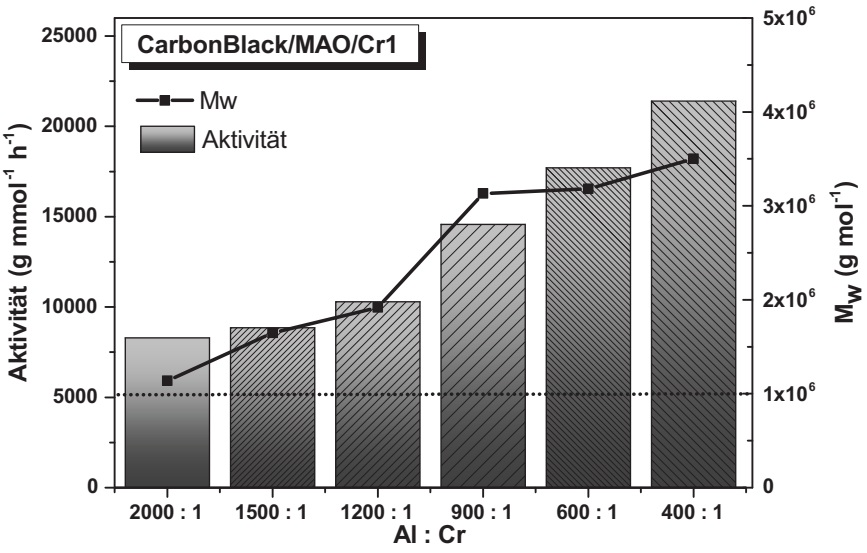


Abbildung 4.4: Ergebnisse der heterogenen Polymerisationen auf Carbon Black mit Cr1 in Abhängigkeit des Al : Cr-Verhältnisses.

4.6 Böhmit als Trägermaterial für Cr1

Im Unterschied zu den Polymerisationen mit FG, CNT und Carbon Black handelt es sich bei Böhmit um einen rein anorganischen Träger. Aus diesem Grund ist die Dispergierung des Materials in organischen Lösungsmitteln ohne eine chemische Modifizierung vergleichsweise schlecht. In dieser Versuchsreihe wurde deshalb zwischen Katalysatorzugabe und Überführung des Systems in den Autoklaven jeweils ein Waschvorgang zwischengeschaltet. Überschüssiges MAO und überschüssiger Präkatalysator wurden so vor der Polymerisation entfernt. Es galt in dieser Reihe zu untersuchen, inwiefern sich durch den Waschvorgang ein konstantes Polymerisationsergebnis erzielen ließ.

Die größten Unterschiede zu den vorangegangenen Polymerisationen ließen sich in den insge-

Tabelle 4.5: Ergebnisse mit Böhmit als Trägermaterial für das System Böhmit/MAO/Cr1.

Versuch	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{mmol_{Cr}\cdot h}\right)$	Produktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{g_{Träger}}\right)$	$M^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	$T_{m1}^{(b)}$ $(^{\circ}C)$
Boe_2000	2.5	6 900	24	2 500	3.3	145.4
Boe_1500	2.2	6 000	21	2 670	2.9	144.0
Boe_1200	4.5	12 600	44	2 580	3.0	144.4
Boe_900	2.3	6 300	22	1 970	3.1	144.0
Boe_600	4.0	11 100	39	2 910	4.2	145.1
Boe_400	2.5	6 900	24	2 890	2.9	144.4

(a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) DSC: -70 °C → 200 °C; 10 K/min; Weitere Bedingungen: Böhmit = 100 mg; Cr1 = 7.0 µmol/L; T_{pol} = 40 °C; t_{Pol} = 30 min; p_{Ethen} = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol.

samt niedrigeren Aktivitäten und den höheren Molekulargewichten finden. Die niedrigen Aktivitäten korrelieren auch mit der geringen Oberfläche des Materials. Durch die Entfernung von überschüssigem MAO wurden direkt bei einem Verhältnis von 2000:1 Molekulargewichte über $2{\cdot}10^6$ g·mol^{-1} erhalten, was auch mittels DSC bestätigt werden konnte. Die breiten Polydispersitäten bis 4.2 und die Schwankungen in der Aktivität lassen darauf schließen, dass innerhalb des Trägermaterials unterschiedliche aktive Zentren gebildet wurden. Die Morphologie der erhaltenen Pulver war im Vergleich zu FG sehr grob und es wurden größere Partikel erhalten.

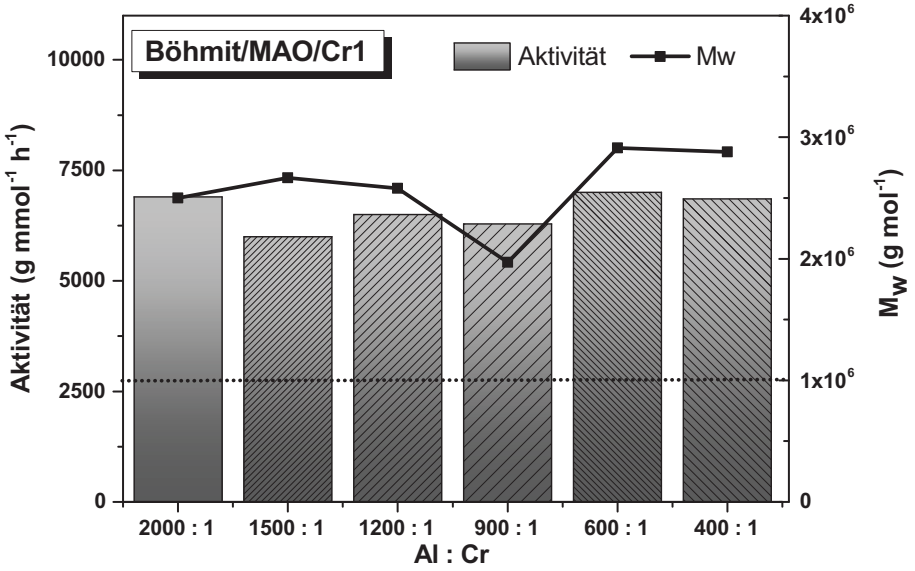


Abbildung 4.5: Ergebnisse der heterogenen Polymerisationen auf pseudokristallinem Böhmit und Cr1 in Abhängigkeit des Al : Cr-Verhältnisses.

4.7 Homogene Polymerisationen mit Cr1

Im Vergleich zu geträgerten Polymerisationen besitzen homogene Systeme industriell gesehen kaum eine Bedeutung, da das unkontrollierte Abscheiden von mikrometergroßen Polymerpartikeln an Rührer und Reaktorwand zu einem irreversiblen „*reactor fouling*“ führt. Ungeachtet dessen mussten Vergleichspolymerisationen ohne Trägermaterial durchgeführt werden, um die Immobilisierung besser bewerten und bestätigen zu können. Im Gegensatz zur klassischen homogenen Polymerisation wurde nicht Toluol als Lösungsmittel, sondern Heptan eingesetzt. Begründet werden kann dieser Schritt mit der Analogie zu den vorangegangenen Polymerisationen, wodurch ein zusätzlicher Quellungseffekt des Polymers ausgeschlossen werden sollte. Gleichermaßen wurde in vorangegangenen Arbeiten in toluolischer Phase keine Bildung von UHMWPE beobachtet.[150,413] Die Katalysatorpräparation wurde dementsprechend auch komplett in Heptan durchgeführt. Alle Vergleichspolymerisationen sind in der nachfolgenden Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.6: Ergebnisse des homogenen Systems MAO/Cr1.

Versuch	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{mmol_{Cr} \cdot h}\right)$	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	UHMWPE (%)	$T_{m1}^{(b)}$ $(^{\circ}C)$
2000:1	3.3	9 300	1 160	$3.7^{(c)}$	28	140.7
1500:1	4.6	13 100	1 130	$7.8^{(c)}$	32	139.9
1200:1	5.3	15 200	1 280	$11.2^{(c)}$	31	138.6
900:1	5.8	16 500	2 000	$5.1^{(c)}$	47	143.7
600:1	6.0	17 200	1 800	$5.7^{(c)}$	41	141.1
400:1	5.2	14 900	830	$5.2^{(c)}$	24	140.7

(a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) DSC: -70 °C → 200 °C; 10 K/min; (b) Bimodale MWD. Bedingungen: kein Trägermaterial; Cr1 = 7.0 µmol/L; T_{pol} = 40 °C; t_{Pol} = 30 min; p_{Ethen} = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol.

Die Ergebnisse der Polymerisationen erscheinen zunächst verwunderlich, da mit dem Cr1-Komplex in homogener Phase üblicherweise eine Verringerung der Molmasse beobachtet wurde. Hier hingegen waren die Molekulargewichte vergleichbar mit geträgerten Systemen und auch die Aktivitäten lagen in direkter Nachbarschaft zu den Systemen CNT/MAO/Cr1 und Graphit/MAO/Cr1. Die genauere Betrachtung der HT-GPC Ergebnisse zeigt jedoch einen anderen Verlauf der MWD. Bei allen geträgerten Systemen liegen monomodale Verteilungen vor, wohingegen im homogenen System MAO/Cr1 bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten wurden (vgl. Abbildung 4.7).

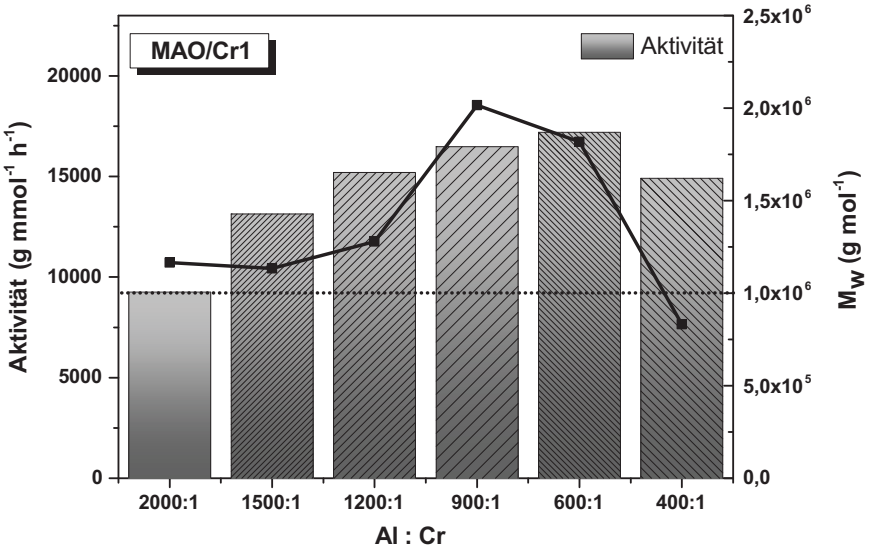


Abbildung 4.6: Ergebnisse der homogenen Polymerisationen von Cr1 in Abhängigkeit des Al : Cr-Verhältnisses in n-Heptan.

Bei dem Verlauf der MWD kann geschlossen werden, dass im Falle von Cr1 eine Immobilisierung auf dem gebildeten Polymer selbst erfolgte. Mit abnehmendem MAO-Gehalt von 2000:1 bis 900:1 wurde eine Zunahme des UHMWPE-Anteils festgestellt, welcher ab einem Verhältnis von kleiner 900:1 wieder leicht zurück ging. Somit lagen ab diesem Verhältnis zu wenige aktive Komplexe im Gleichgewicht vor.

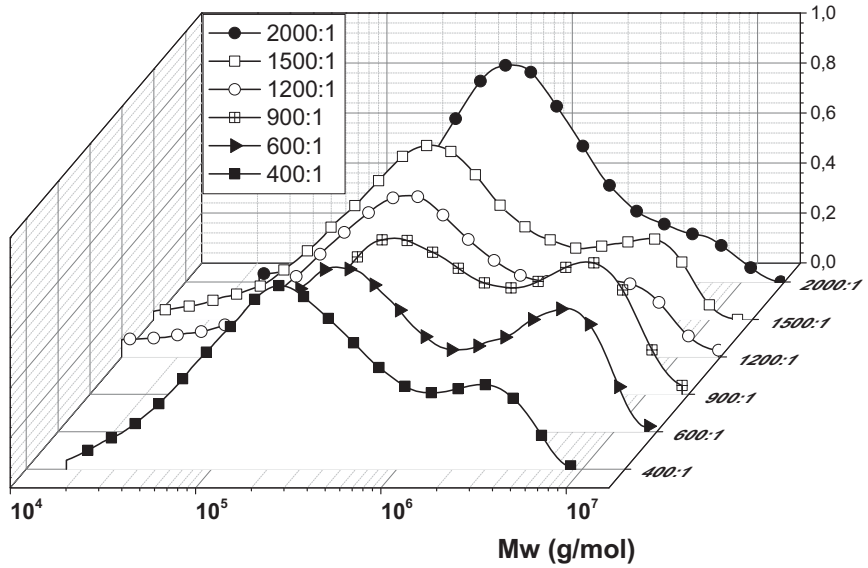


Abbildung 4.7: Darstellung der Molekulargewichtsverteilungen des Systems Cr1/MAO in homogener Phase. Aufgrund des starken Anteils an UHMWPE ist davon auszugehen, dass eine Selbstimmobilisierung des Single-Site Katalysators auf dem Polymer selbst erfolgte, da in homogener, toluolischer Phase keine Bildung von UHMWPE beobachtet werden konnte.

4.8 Betrachtung der Katalysator Kinetik

Die Kinetikmessungen der Ethylenpolymerisation auf den verschiedenen Materialien wurden am Reaktor MPPR1 durchgeführt. Für das System FG/MAO/Cr1 wurden vollständige Kinetiken aller Füllstoffkonzentrationen durchgeführt, während für die Polymerisationen mit anderen Trägersystemen lediglich Polymerisationen, die zu 5 Gew.% an Füllstoff im resultierenden Komposit führen, berücksichtigt wurden. Alle Polymerisationen wurden zu einem Umsatz von 10 g durchgeführt, um die Materialien anschließend zu verarbeiten. Bei den Polymerisationen wurde ein einheitliches Verhältnis von 1400:1 an Al : Cr eingehalten, um alle Polymerisationen miteinander vergleichen zu können.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Kinetikmessungen an geträgerten Systemen zur Herstellung von UHMWPE Nanokompositen.

	Träger	Gew.%[(a)]	t_{Pol} (min)	Aktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{mmol_{Cr} \cdot h}\right)$	M_w[(b)] $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD[(b)]
1	FG	0.5	43	20 000	2 000	3.3
2	FG	1	47	18 100	1 800	3.6
3	FG	2.5	34	25 400	2 100	3.6
4	FG	5	22	40 200	2 200	3.6
5	FG	10	28	27 600	2 400	3.7
6	CB	5	47	18 501	2 800	4.0
7	CNT	5	50	17 600	1 700	4.8
8[(c)]	Böhmit	5	72	11 700	2 700	3.9
9	Graphit	5	60	14 300	2 100	5.3
10[(d)]	NF 20	-	51	17 000	2 600	4.6

(a) Bezogen auf 10 g Auswaage an Komposit. (b) Bestimmt mittels HT-GPC.(c) Jeweils nach der MAO Zugabe und nach der Katalysatorzugabe wurde mit 10 mL Heptan gewaschen. (d) Trägerung in Toluol. Aufnahme des aktiven Katalysators in Heptan. Weitere Bedingungen: Cr1 = 2.3 µmol/L; Al : Cr = 1400 : 1; T_{pol} = 40 °C; p_{Ethen} = 5 bar; V_{Heptan} = 300 mL; TiBAl = 1.0 mmol. m_{Pol} = 10 g.

Die erhaltenen Molekulargewichte streuten zwischen 1 700 - 2 800 kg · mol^{-1}, innerhalb der FG Reihe bewegten sich alle Molekulargewichte im Bereich von 2 100 kg · mol^{-1}. Somit konnten große Einflüsse der Molmasse bei der mechanischen Charakterisierung ausgeschlossen werden. Die online-Kinetiken sind in der Abbildung 4.8 aufgeführt. Es zeigte sich, dass eine starke Abhängigkeit der Aktivität von der Füllstoffkonzentration bestand. Mit steigender Trägermenge wurde vorerst ein Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu einer Füllstoffmenge von 5 Gew.% (entspricht 500 mg FG im Ansatz) beobachtet. Bei einer weiteren Erhöhung der Trägermenge zeigte sich eine abfallende Aktivität.

Im Vergleich der Referenzmaterialien war Carbon Black, dessen mittlere Aktivitäten in der Evaluierung des Al : Cr-Verhältnisses eher gering ausgefallen waren, das beste Referenzsystem

mit einem sehr guten Gesamtverlauf der Aktivität (vgl. Abbildung 4.8). Die weiteren Kohlenstoffreferenzen zeigen einheitlich einen schnelleren Abfall in der Aktivität.

Mesoporöser Silicaschaum NF20 zeigt von den Vergleichssystemen die beste Performance in der UHMWPE-Synthese. Die Aktivitäten liegen hier im Bereich der FG Reaktionen, durch die Fragmentation des Trägers ergab sich hier ein Aktivitätsverlauf, der über einen längeren Zeitraum konstant war.

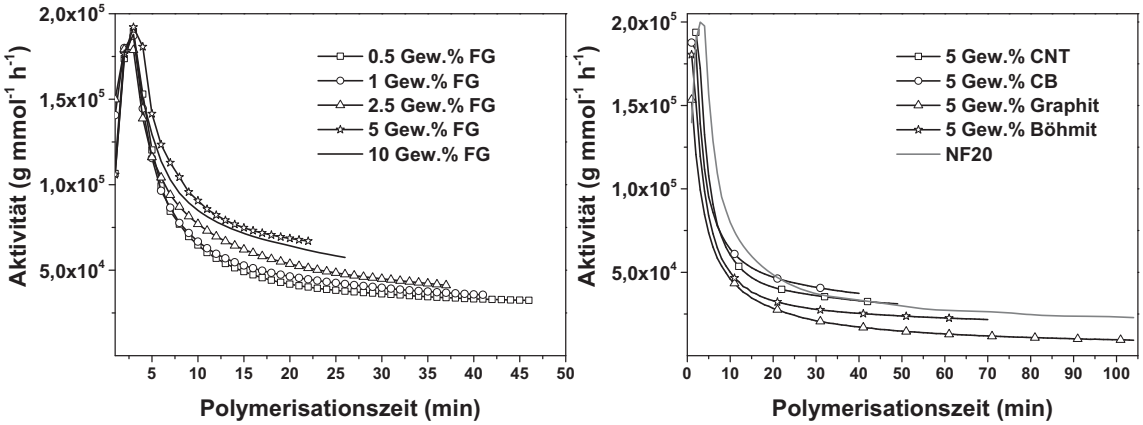


Abbildung 4.8: Ergebnisse der Kinetikmessungen am Reaktor MPPR1. Links gezeigt sind die Kinetiken der Polymerisationen mit FG als Trägermaterial. Die Polymerisationen mit den Referenzmaterialien zeigen im Vergleich erniedrigte Aktivitäten (rechts).

4.9 Thermische Charakterisierung und Nukleierungsphänomene

Hinsichtlich der thermischen Eigenschaften wurden sowohl die erste Aufheizkurve der DSC, als auch die Kristallisationskurve näher untersucht. Die erste Aufheizkurve diente der Überprüfung, ob bei der Polymerisation UHMWPE gebildet wurde, da natives UHMWPE einen charakteristischen Schmelzpunkt über 141°C aufweist.[203] Bei der Abkühlung der Polymerschmelze wurde die Fragestellung untersucht, ob die vorliegenden Füllstoffsysteme eine frühere Kristallisation der Ketten bewirken können.

FG wirkt im Vergleich zu den anderen eingesetzten Trägermaterialien am effizientesten in der Nukleierung von UHMWPE. Werden identisch gefüllte Systeme betrachtet, so liegt FG vor allen anderen Materialien mit 116.4°C. Das, abgesehen von FG, beste Additiv für die Kristallisation findet sich bei den CNTs, wo die Kristallisationstemperatur nur knapp 1°C unter der von FG liegt. Makroskopisch dispergiertes Graphit schneidet in der Reihe am schlechtesten ab, was auf die verringerte Grenzfläche im Vergleich zu allen anderen Materialien zurückzuführen ist.

Die beiden Referenzmaterialien, kommerzielles GUR 4120 und NF20-synthetisiertes UHMWPE zeigen beide eine nahezu identische Kristallisation, wobei die Kristallinität bei dem selbst

Tabelle 4.8: Ergebnisse der thermischen Charakterisierung von UHMWPE Nanokompositen.

	Probe	$T_m^{(a)}$ (°C)	$\Delta H_{m1}^{(a)}$ ($J \cdot g^{-1}$)	$X_c^{(b)}$ (%)	$T_c^{(c)}$ (°C)	$\Delta H_c^{(c)}$ ($J \cdot g^{-1}$)
1	GUR 4120	140.9	208	70.9	109.9	182
2	FG 0.5 Gew.%	143.4	254	87.1	119.5	152
3	FG 1 Gew.%	143.2	238	82.0	115.6	143
4	FG 2.5 Gew.%	144.3	233	81.6	116.0	156
5	FG 5 Gew.%	142.8	233	83.7	116.4	150
6	FG 10 Gew.%	143.0	228	86.4	116.8	133
7	CNT 5 Gew.%	140.9	257	92.3	115.5	154
8	CB 5 Gew.%	142.4	215	77.2	114.1	131
9	Graphit 5 Gew.%	139.7	210	75.4	112.3	145
10	Böhmit 5 Gew.%	143.8	258	92.6	115.3	162
11	NF20	144.0	220	75.1	109.8	165

(a) Bestimmt mittels DSC aus der ersten Aufheizkurve, 10 K/min. (b) Bezogen auf 100% kristallines PE.[414] Bei der Berechnung wurde der Füllstoff herausgerechnet.(c) Bestimmt mittels DSC aus der ersten Abkühlkurve.

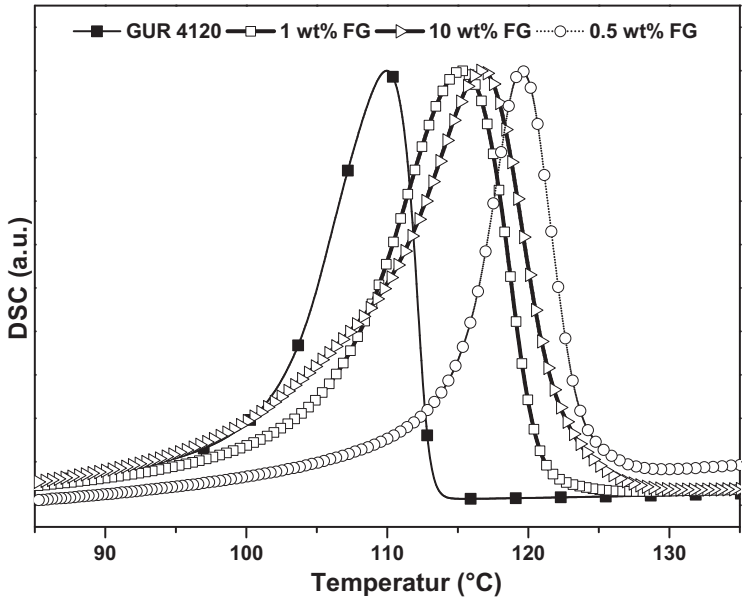


Abbildung 4.9: Abkühlungskurven von UHMWPE-FG Nanokompositen im Vergleich zu kommerziellem UHMWPE GUR 4120. Mit Ausnahme von UHMWPE-FG-0.5% steigt die Nukleierungswirkung mit steigendem Füllstoffgehalt. Abkühlrate 10 K/min.

hergestellten Material in der Abkühlung leicht verringert ist. Interessanterweise wird die beste Nukleierung mit einem Gehalt von 0.5 Gew.% an FG erhalten. Eine mögliche Erklärung könnte sich dabei finden, dass eine noch optimalere Dispergierung vorhanden ist. TEM Aufnahmen lassen hier jedoch keine eindeutigen Rückschlüsse zu (vgl. Abb. 4.10).

Böhmit und CNTs zeigten die höchsten Kristallinitäten von über 90% bei den nascenten Pulvern. Alle graphenhaltigen Proben lagen in ihrer Kristallinität über 80% und zeigten die Maximalwerte bei 0.5 Gew.% und 10 Gew.% auf. Die weiteren kohlenstoffhaltigen Füllstoffe Graphit

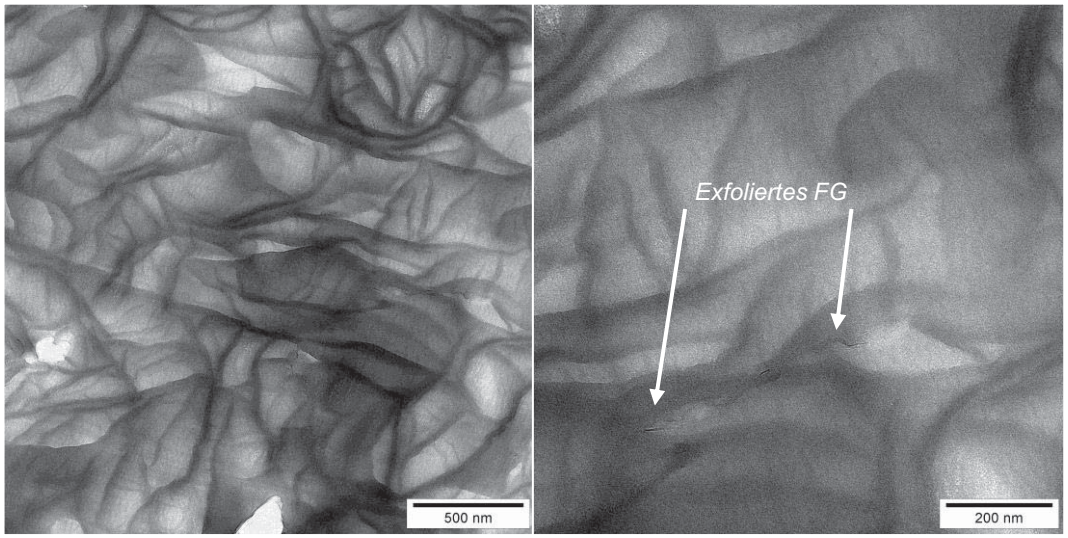


Abbildung 4.10: TEM Mikroskopie an UHMWPE Nanokompositen mit 0.5 Gew.% FG mit einem Maßstab von 500 nm (links) und 200 nm (rechts). Bei der höchsten Auflösung sind einzelne Graphene zu sehen.

und Carbon Black zeigen auch hier kaum Unterschiede zur ungefüllten Matrix. In der zweiten Aufheizkurve erreichen alle Proben nur noch typische Schmelzpunkte zwischen 135°C und 138°C, was ein klassisches Verhalten widerspiegelt.

4.10 Mechanische Charakterisierung von UHMWPE Nanokompositen

Die im Scale-Up hergestellten UHMWPE Nanokomposite wurden mittels Schmelzpressen zu Platten verarbeitet, aus denen die entsprechenden Zug-Dehnungs-Prüfkörper ausgestanzt wurden. Die Stabilisierung der Polymerproben erfolgte dabei durch eine äquivalente Mischung aus Irganox 1010 und Irgafos 168, welche in Aceton gelöst wurden und 0.2 Gew.% bezogen auf das Polymer entsprachen. Nach dem abschließenden Trocknen der Proben wurden die Pulver in eine Pressform aus Stahl (100 mm $\times$ 70 mm$\times$ 2 mm) gefüllt und mittels Heißpressen verarbeitet. Auf die Herstellung von Schlagzähigkeitsprüfkörpern wurde verzichtet, da der Pressvorgang bei der vergrößerten Dicke (4 mm im Vergleich zu 2 mm) zu Inhomogenitäten bei gleicher Pressdauer führen kann. Eine entsprechende Verlängerung des Pressprogrammes hätte die thermische Stabilität der Komposite stark in Mitleidenschaft gezogen. Bei den FG Kompositen wurde eine vollständige Konzentrationsreihe hergestellt, alle anderen Referenzmaterialien wurden mit einer mittleren Füllstoffkonzentration von 5 Gew.% untersucht. Die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung sind in der Tabelle 4.9 aufgeführt.

Sehr deutlich sind anhand der Zug-Dehnungs-Charakterisierung die verbesserten Eigenschaften von FG Nanokompositen zu erkennen. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt steigen Steifigkeit und Festigkeit der Komposite an, bis bei einem Füllstoffgehalt von 2.5 Gew.% nur noch die Stei-

Tabelle 4.9: Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung von schmelzgepressten UHMWPE Nanokompositen.

	Probe	E-Modul (MPa)	Steigerung (%)	ε-max (%)	Steigerung (%)	Fmax (MPa)	Steigerung (%)
1	GUR 4120	420 ± 27	-	100 ± 23	-	38 ± 6	-
2	FG 0.5 Gew.%	630 ± 43	$+ 50$	120 ± 9	$+ 20$	44 ± 2	$+ 15$
3	FG 1 Gew.%	727 ± 43	$+ 73$	257 ± 13	$+ 157$	96 ± 13	$+ 152$
4	FG 2.5 Gew.%	751 ± 36	$+ 78$	161 ± 22	$+ 61$	61 ± 14	$+ 60$
5	FG 5 Gew.%	819 ± 63	$+ 95$	153 ± 16	$+ 53$	58 ± 9	$+ 52$
6	FG 10 Gew.%	991 ± 28	$+ 135$	39 ± 23	$- 61$	14 ± 3	$- 63$
7	CNT 5 Gew.%	571 ± 34	$+ 35$	206 ± 20	$+ 106$	78 ± 16	$+ 105$
8	CB 5 Gew.%	592 ± 33	$+ 40$	179 ± 4	$+ 79$	68 ± 3	$+ 78$
9	Graphit 5 Gew.%	600 ± 5	$+ 42$	77 ± 5	$- 23$	34 ± 1	$- 11$
10	Böhmit 5 Gew.%	491 ± 38	$+ 16$	225 ± 16	$+ 125$	85 ± 13	$+ 123$
11	NF20	419 ± 30	± 0	81 ± 12	$- 19$	30 ± 4	$- 21$

Bestimmt mittels Zug-Dehnungsprüfung gemäß DIN EN ISO 527.

figkeit ansteigt. Bei 10 Gew.% wurde der höchste Wert des E-Moduls gemessen, jedoch wurde auf Kosten der Festigkeit und Bruchdehnung ein sprödes Material erhalten. Durch die Einarbeitung von plättchenförmigen Additiven konnte somit sehr effizient das mechanische Profil von UHMWPE verbessert werden. Unter den Referenzmaterialien treten besonders CNTs und Böhmit hervor. Diese zeigten bei 5 Gew.% keine großen Veränderungen des E-Moduls, steigerten aber deutlich die Bruchdehnung und die Festigkeit des Materials. Carbon Black bewirkte bei allen Kenngrößen eine geringe Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, während durch die Einarbeitung von Graphit die Sprödigkeit massiv ansteigt, was sich in der Bruchdehnung und der Festigkeit deutlich zeigt.

In der Reihe der gleichgefüllten Materialien zeigt FG die größte Steigerung des Moduls, während es bei der Bruchdehnung und Festigkeit nicht mit den anderen Materialien Schritt halten kann. Es ist offensichtlich, dass zu große Konzentrationen an nanoskaligem Füllstoff den „*Nanoeffekt*“ nivellieren. Anhand des Moduls kann auch die Füllstoffgeometrie diskutiert werden. Während sphärische Partikel (Carbon Black, Böhmit) und Graphit kaum eine Verbesserung zeigen, so kann FG seinen Strukturfaktor sehr gut ausspielen und zeigt die besten Ergebnisse, was auch an anderen Konzentrationen deutlich wird. Bei einem Füllstoffgehalt von nur 1 Gew.% werden simultan alle Eigenschaften deutlich verbessert. Kohlenstoffnanoröhren zeigten nur geringe Verbesserungen, was unter Umständen auf eine verringerte Dispergierungsqualität zurückzuführen ist.

4.11 Morphologie der Füllstoffdispergierung und Partikelanalyse

FG zeigte als Trägermaterial eine gute Pulvermorphologie der erhaltenen UHMWPE-Nanokomposite. Im Gegensatz dazu zeigen CNTs und Graphit zusammenklebende Pulver und große Anteile an Feinstaub. In der Abbildung 4.11 sind die Polymere gezeigt, wie sie nach dem Trocknen aus der Polymerisation erhalten wurden. FG lieferte sehr gute Pulvereigenschaften und granulat-ähnliche Partikel, während bei CNTs und Graphitkompositen die Partikel stärker aneinander hafteten. Neben der geringen Schüttdichte sind Feinstaubpartikel aufgrund der möglichen elektrischen Aufladung unerwünscht.

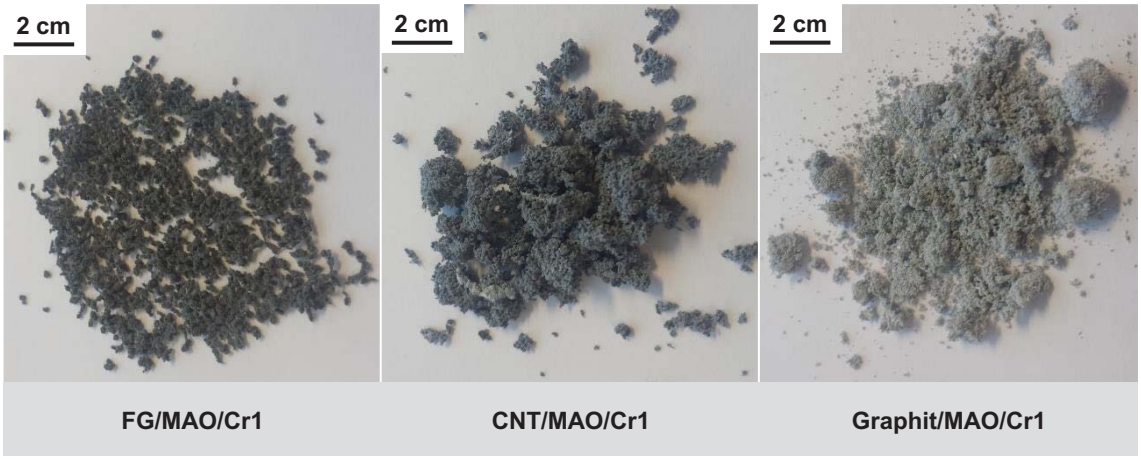


Abbildung 4.11: Vergleich der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien bezüglich der Pulvermorphologie. Während FG und CNT eine deutlich dunklere Farbe bei 1 Gew.% Träger aufweisen, so sind die Graphit Komposite nur sehr schwach eingefärbt.

Die weitere Untersuchung der Füllstoffdispergierung in UHMWPE erfolgte mittels mikroskopischer Methoden wie SEM und TEM, sowie durch XRD. Besonders bei FG kann eine Röntgenanalyse Aufschluss darüber gewähren, ob sich Graphit-analoge Strukturen bei der Polymerisation ausgebildet haben. In Abhängigkeit des Reflexes bei 26.1°, welcher Graphit zugeordnet werden kann, sollte diese Untersuchung erfolgen.

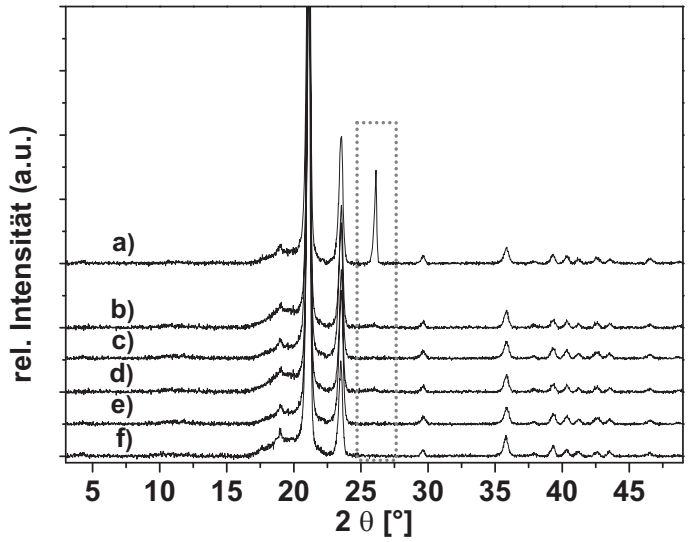


Abbildung 4.12: XRD Untersuchung von UHMWPE-FG Nanokompositen und dem UHMWPE-Graphit Komposit mit 5 Gew.% Graphit. Die Kurve a) (5 Gew.% Graphit) zeigt im Verlauf den typischen Graphitreflex bei 26.1°. Die Diffraktogramme b) bis f) zeigen die FG-UHMWPE-Nanokomposite mit ansteigender Füllstoffkonzentration, beginnend mit 0.5 Gew.%. Alle FG Nanokomposite zeigen keinen graphit-typischen Reflex.

Im Vergleich zu Graphit-gefüllten UHMWPE Kompositen mit 5 Gew.% zeigen FG-UHMWPE Nanokomposite keinen Graphitreflex, wodurch eine Agglomeration der Schichten selbst bei 10 Gew.% ausgeschlossen werden kann. Durch Analyse der Komposite mittels TEM konnte ein weiterer Einblick in die Füllstoffdispersion erhalten werden.

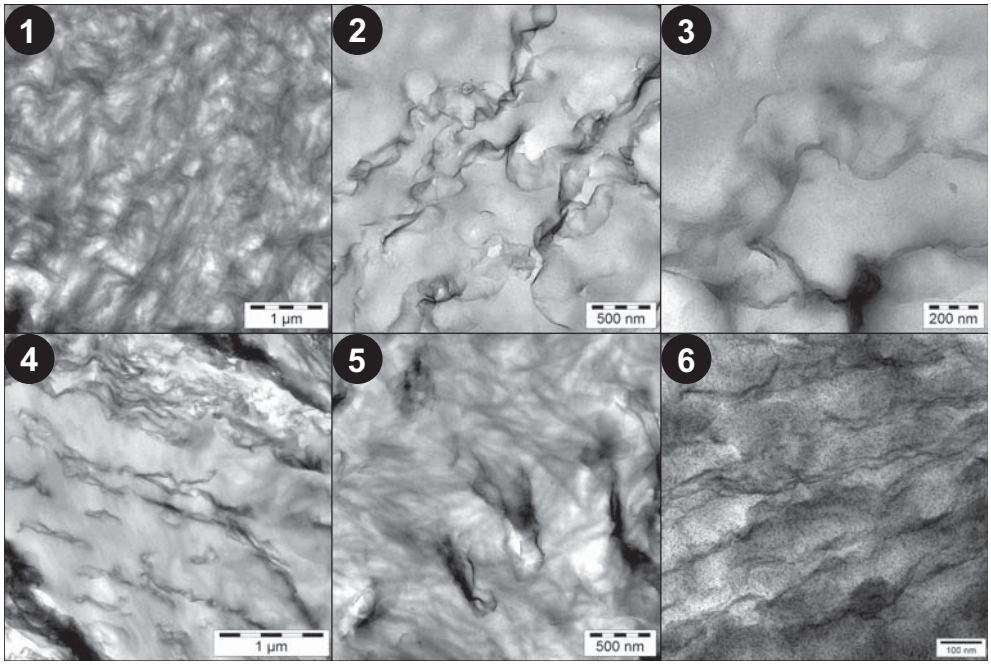


Abbildung 4.13: TEM Mikroskopie an UHMWPE FG Nanokompositen mit 1 Gew.% (**1-3**) und 10 Gew.% (**4-6**). Während bei 1 Gew.% die Dispergierung sehr gut ist, sind bei 10 Gew.% Multilagen an FG zu erkennen.

Die weiteren UHMWPE Nanokomposite wurden ebenfalls mittels TEM untersucht, außer bei graphit-haltigen Proben wurde darauf verzichtet, da die mittlere Partikelgröße zu groß war. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung 4.14 mit jeweils 5 Gew.% des Füllstoffes gezeigt.

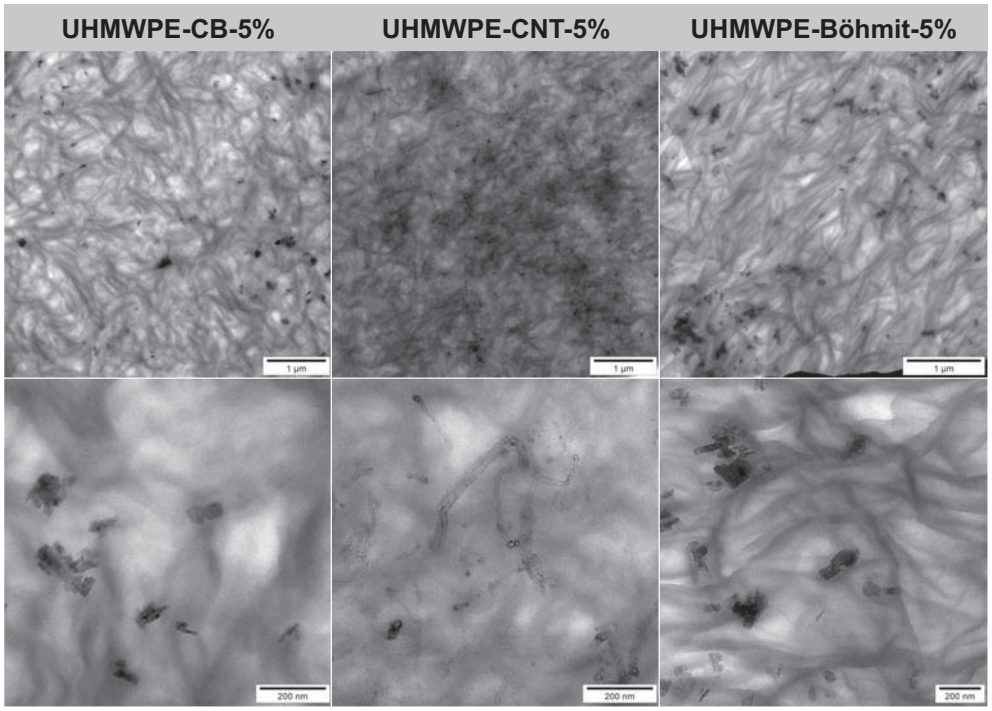


Abbildung 4.14: TEM Aufnahmen zur Untersuchung der Dispergierung von Referenzfüllstoffen: Carbon Black, CNT und anorganischer Böhmit. Von den Kompositen aus Graphit und UHMWPE wurden aufgrund der großen Partikeldimensionen keine TEM Aufnahmen angefertigt. Durch die geträgerte Polymerisation können die Primäragglomerate der Füllstoffe, welche besonders bei CNTs ausgeprägt vorliegen aufgebrochen werden und die Füllstoffe liegen homogen verteilt vor.

Alle Proben zeigten eine sehr gute Verteilung des Füllstoffes und besonders bei Carbon Black und Böhmit ein Aufbrechen der Primarpartikel unter Freisetzung der nanoskaligen, sphärischen Teilchen. Auch die als sehr große Agglomerate vorliegenden CNTs konnten durch die geträgerte Olefinpolymerisation gut in der UHMWPE-Matrix verteilt werden.

Für die Proben mit Carbon Black und FG wurden zusätzlich die Bruchflächen der Zug-Dehnungsprüfkörper mittels SEM untersucht. Anhand der Aufnahmen in Abbildung 4.15 ist ersichtlich, dass sphärische Partikel wie Carbon Black keine starke Wechselwirkung mit dem Material eingehen und die Bruchfläche dementsprechend analog zu kommerziellem, ungefüllten GUR 4120 erscheint. Funktionalisiertes Graphen erzeugt eine sehr raue Bruchfläche im Unterschied. Dementsprechend wird die Bruchenergie durch die größeren Dimensionen des Materials in der xy-Ebene über einen weiteren Bereich abgegeben.

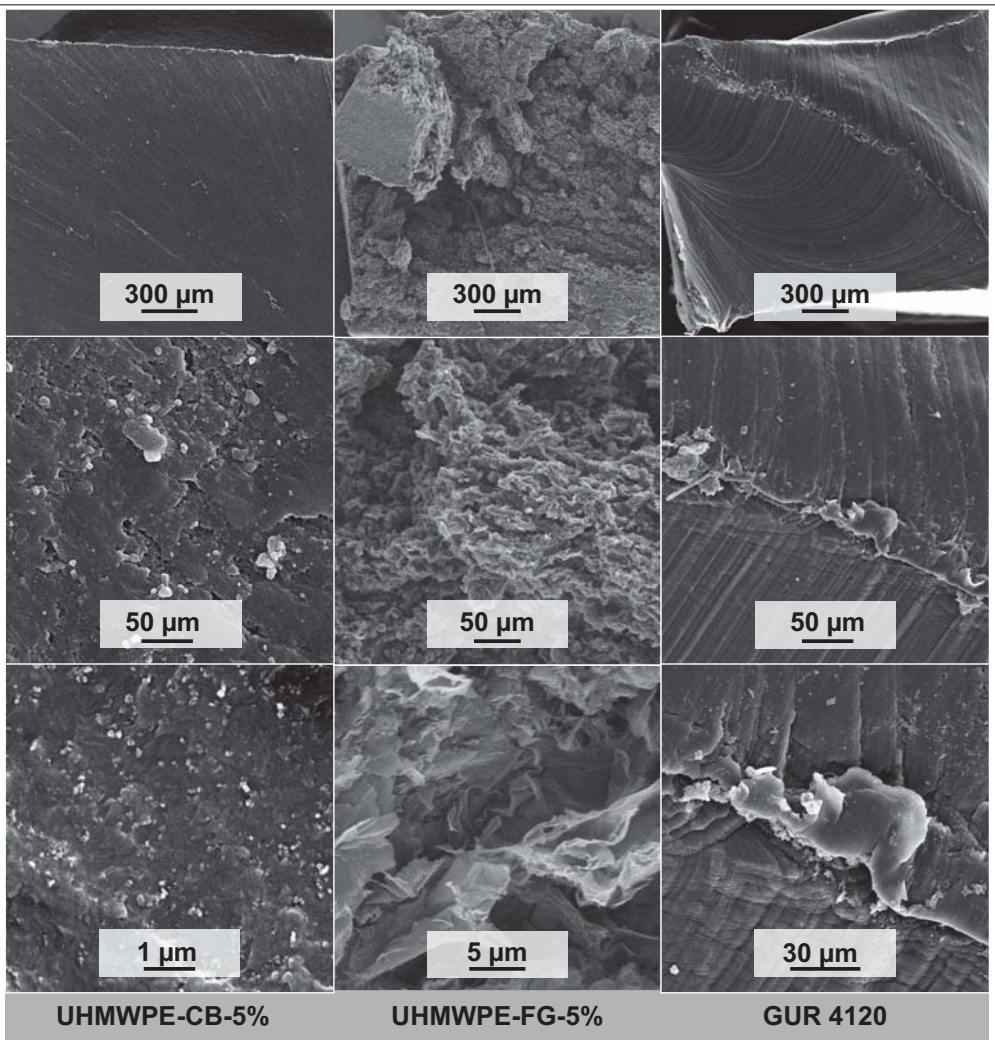


Abbildung 4.15: SEM Aufnahmen an Bruchflächen von UHMWPE-CB-5%, UHMWPE-FG-5% und reinem UHMWPE GUR 4120. Anhand der sehr glatten Bruchfläche von CB und reinem UHMWPE kann keine gute Anbindung des Füllstoffes an die Matrix erkannt werden. Dahingegen zeigt das FG Nanokomposit eine intensive Wechselwirkung mit der Matrix. Alle Proben weisen einen einheitlichen Füllstoffgehalt von 5 Gew.% auf.

Die weitere Analytik wurde mittels SEM durchgeführt, wo auch die Partikelverteilung von Graphit beobachtet werden konnte. Dazu wurde die Bruchfläche an Rheopresslingen (r = 12.5 mm, h = 1 mm) analysiert. Alle Aufnahmen zeigen eine homogene Verteilung der Füllstoffe. Selbst die makroskopischen Partikel von Graphit konnte im Verhältnis zu ihrer Größe homogen in der UHMWPE Matrix dispergiert werden. Die Aufnahme von UHMWPE-CNT-5% zeigt ein sehr diffuses Bild der Kunststoffmatrix, was sehr wahrscheinlich auf einer anteilig stattgefundenen, homogenen Polymerisation beruht. Die Bruchflächen der Böhmit und Carbon Black Nanokomposite sind sehr glatt und unterstützen die These, dass durch die „*polymerization filling technique*“ die Primäragglomerate gut aufgebrochen werden können und so die nanoskaligen Additive in der PE-Matrix verteilt werden können.

Die Partikel aus den durchgeführten Polymerisationen wurden mittels eines Camsizers (Fa.

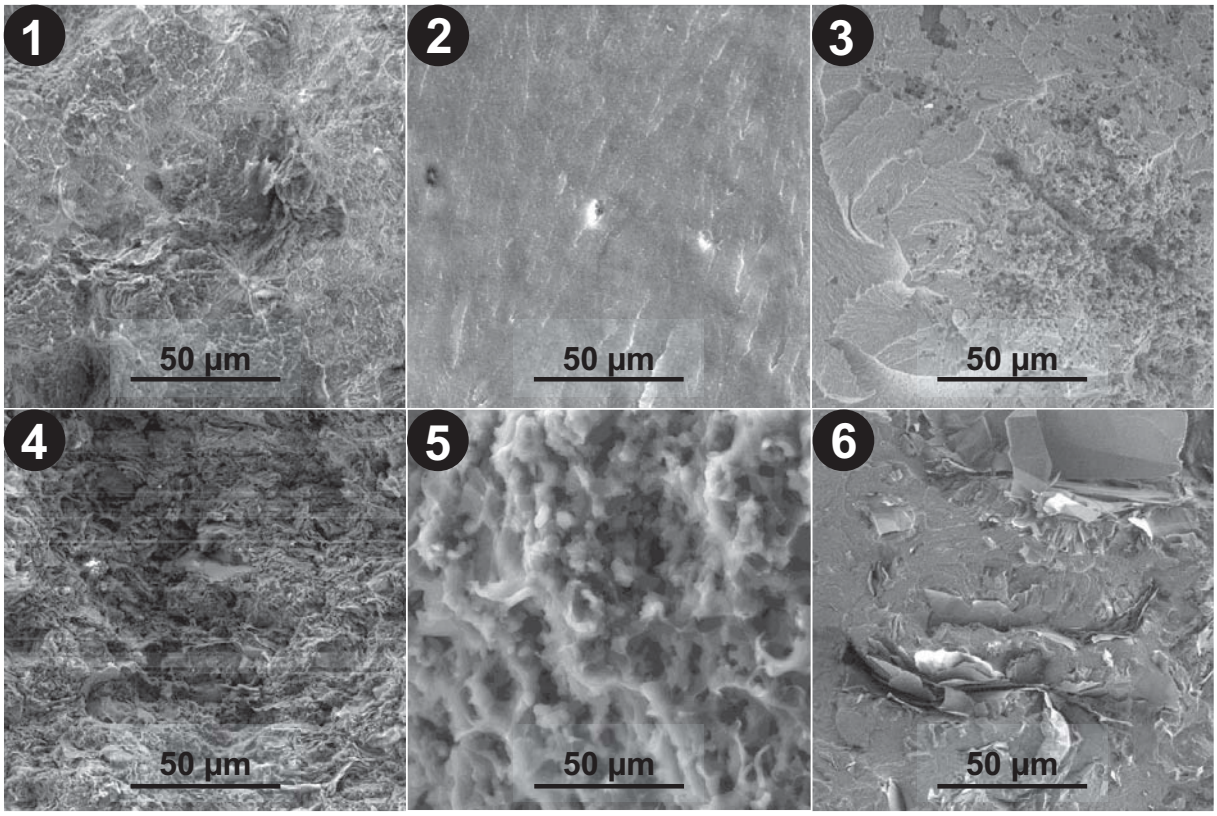


Abbildung 4.16: SEM Aufnahmen an Bruchflächen gepressten UHMWPE Nanokompositen. (1) UHMWPE-FG-0.5% und (4) UHMWPE-FG-10% zeigen im Vergleich eine sehr raue Oberfläche. Dahingegen weisen sphärische Additive wie in (2) durch UHMWPE-Böhmit-5% und (3) mit UHMWPE-CB-5% eine sehr glatte Bruchfläche auf. (5) UHMWPE-CNT-5% zeigt Anzeichen von homogenen Nebenreaktionen. (6) Auch makroskopischer Graphit in der Probe UHMWPE-Graphit-5% kann durch die vorgestellte Polymerisationstechnik gut dispergiert werden.

Retsch) analysiert. Durch die Detektion der Partikel mit zwei Kameras können die mittleren Partikelgrößen sehr gut erfasst werden. Dabei musste durch einen Vergleich der Pulver mit der Partikelgrößenverteilung ein Zusammenkleben der Partikel berücksichtigt werden. Bei den Polymerisationen mit CNTs, Graphit und anorganischem Böhmit wurde sehr oft eine Agglomeration der Pulverpartikel beobachtet.

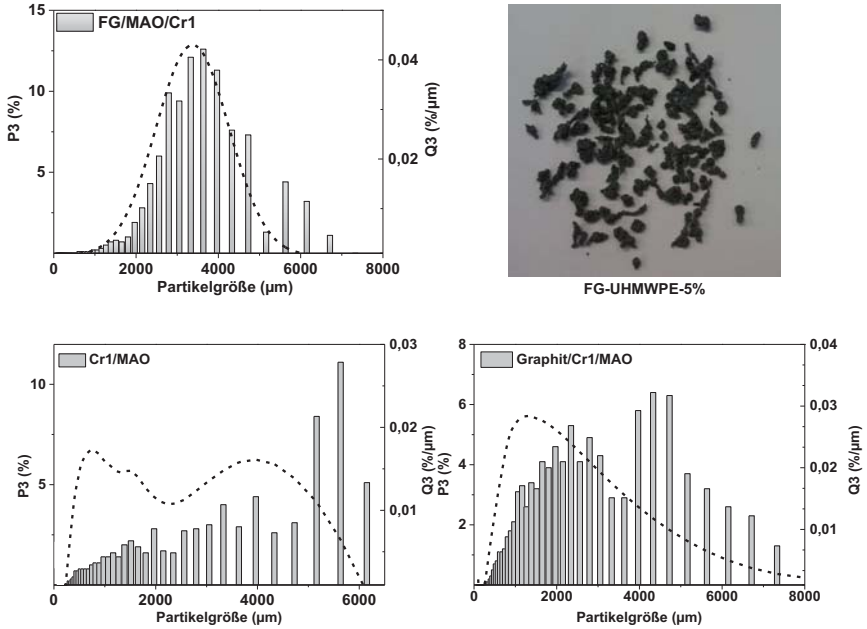


Abbildung 4.17: Bestimmung der mittleren Partikelgröße mittels Camsizer an verschiedenen UHMWPE Proben. Mit FG konnte die beste Kontrolle über das Partikelwachstum erhalten werden. Graphit und das homogene System MAO/Cr1 liefern feine Stäube, welche ein Sicherheitsrisiko durch elektrostatische Aufladung bilden. Graphit und FG, jeweils 5 Gew.% Füllstoff.

4.12 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Nanokomposite wurde auf dem Wege der 4-Punkts-Messung bestimmt. Dazu wurden zylindrische Prüfkörper mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Schichtdicke von 3 mm gepresst und vermessen. Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte durch die Messung des Widerstandes der Probe und unter Einbezug eines für die Geometrie entsprechenden Korrekturfaktors.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \tag{1}$$

σ	=	spezifische Leitfähigkeit	($S \cdot m^{-1}$)
l	=	Länge der Probe	(cm)
R	=	gemessener Widerstand	(Ω)
A	=	Querschnittfläche der Probe	(cm^2)

Bei der Messung mittels 4-Punktsmethode ist nur der spezifische Oberflächenwiderstand zugänglich. Dabei muss die Geometrie und der Elektrodenabstand berücksichtigt werden. Der Korrekturfaktor wurde nach Gleichung 2 berechnet.[415]

$$K = 4.40 - 5.48 \cdot e^{(-0.336 \cdot \frac{d}{s})} \tag{2}$$

$$R_s = \frac{U}{I} \cdot K \tag{3}$$

R_s	=	Oberflächenwiderstand	(Ω)
U	=	Spannung	(V)
I	=	Stromstärke	(A)

Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich in Kombination aus der Formel 4. Alle Prüfkörper wurden an drei verschiedenen Stellen und mit drei unterschiedlichen Spannungen vermessen. Über diese Messwerte wurde dann die gemittelte Leitfähigkeit ermittelt.

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot h} \tag{4}$$

σ	=	spezifische Leitfähigkeit	($S \cdot cm^{-1}$)
R_s	=	Oberflächenwiderstand	(Ω)
h	=	Höhe der Probe	(cm)

FG-UHMWPE Nanokomposite zeigten bis zu einer Füllstoffkonzentration von 1 Gew.% keine Leitfähigkeit. Zwischen 1 Gew.% und 2.5 Gew.% zeigt sich die Perkolation des Füllstoffnetzwerkes und eine deutliche Reduktion des Widerstandes wurde beobachtet. Bei der maximalen Konzentration von 10 Gew.% wurde eine spezifische Leitfähigkeit von $2.4 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot cm^{-1}$ gemessen. Von allen Proben wurde die höchste Leitfähigkeit bei der Probe UHMWPE-CNT-5% beobachtet (0.01 $S \cdot cm^{-1}$). Dies steht im Einklang damit, dass FG durch die funktionellen Gruppen und daraus hervorgehenden Defekten keine so gute Leitfähigkeit wie CNTs aufweist. Die Proben mit Graphit und Carbon Black zeigten keine beziehungsweise nur eine sehr geringe Leitfähigkeit. Böhmit, sowie die Referenzpolymere konnten entsprechend der Erwartung keine Leitfähigkeit zeigen.

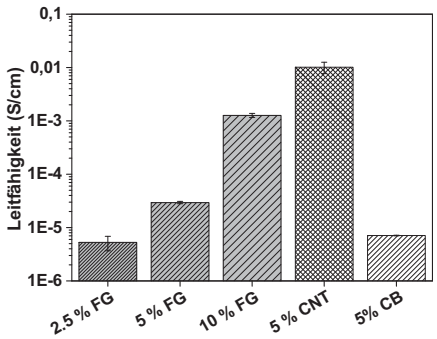


Abbildung 4.18: Spezifische Leitfähigkeiten von UHMWPE Nanokompositen gemessen nach der 4-Punktmessung. Von allen kohlenstoffhaltigen Füllstoffen zeigt das System mit 5 Gew.% CNT die höchste Leitfähigkeit.

4.13 Abriebverhalten im Sand-Slurry Verfahren

Die tribologischen Eigenschaften sind besonders in der Endoprothethik von enormer Bedeutung, da Gelenkprothesen idealerweise nicht mehr ausgewechselt werden sollten, um einen invasiven Eingriff zu vermeiden. Um die Abriebbeständigkeit zu untersuchen stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Entsprechend der DIN-Norm für lineares PE können verschiedene Verfahren, wie das Wasserstrahlverfahren oder die Abriebmessung im nassen Sand durchgeführt werden.[416] Spezielle, auch in der Prothethik angewendete Verfahren sind alle tribologischer Natur, bei der ein spezielles Formteil gegen eine entsprechende Legierung gerieben wird. Als Medium wird sogenanntes Kälberserum eingesetzt um eine humanoide Umgebung zu simulieren.

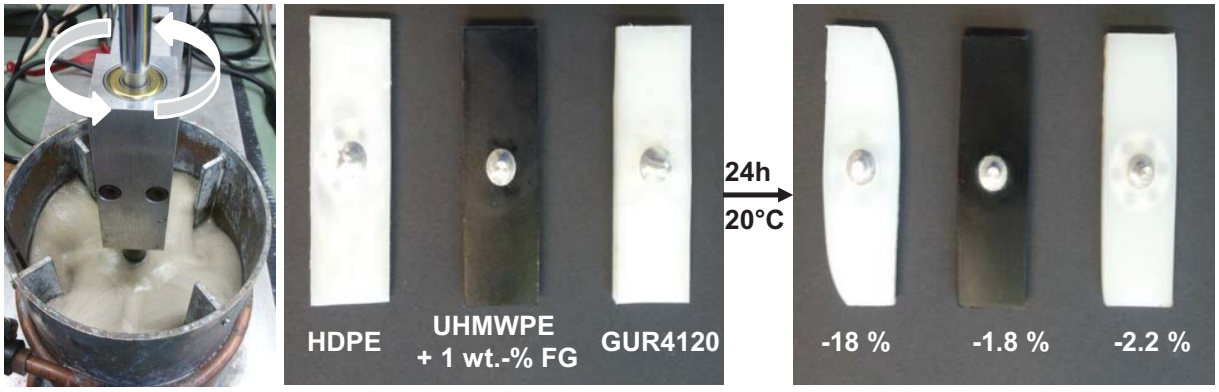


Abbildung 4.19: Ergebnisse der Abriebmessungen nach dem Sand-Slurry-Verfahren von 3 exemplarischen Vertretern. Während der Abrieb bei kommerziellem HDPE vom Typ Lupolen 4261 sehr deutlich sichtbar ist und mit knapp 18 Gew.% auch am ausgeprägtesten vorliegt, weisen kommerzielles GUR 4120 und die Probe UHMWPE-FG-1% nur sehr geringe Abriebswerte auf. Im direkten Vergleich kann durch die Inkorporation von FG das Abriebverhalten noch einmal verbessert werden.

Entsprechend der einfacheren Durchführbarkeit wurde die schon von Kurek eingesetzte „*Sand-Slurry*“-Methode eingesetzt. Dazu wurden Platten aus dem jeweiligen Nanokomposit in der Art hergestellt, dass direkt bei der Herstellung eine Schraube in den Prüfkörper eingebracht wurde (Abbildung 4.19). Die Versuchsbedingungen bei der Abriebmessung wurden so gestaltet, dass der Prüfkörper bei 20°C für 24 h mit konstanter Umdrehung (1 200 $U \cdot min^{-1}$, 1 200 g Sand, 400 mL H_2O) abgerieben wurde. Nach Ende des Tests wurde der Prüfkörper mit dest. H_2O gewaschen, getrocknet und dann erneut gewogen. Durch das Verhältnis aus Anfangsmasse und Endmasse konnte der relative Abrieb bestimmt werden.

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Abriebuntersuchungen an UHMWPE Kompositen.

Probe	M_w $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	m_0 (mg)	Δm (mg)	$\Delta\%$ (%)	rel. Abrieb (%)
Lupolen 4261	240	16	12 399.41	2157.91	17.39	796
GUR 4120	1 600	4.4	12 325.15	269.31	2.18	100
UHMWPE-FG-0.1%	2 600	3.7	12 481.76	204.54	1.63	75
UHMWPE-FG-0.5%	2 650	4.8	12 389.36	213.86	1.72	79
UHMWPE-FG-1%	1 800	5.6	12 367.71	222.24	1.80	82
UHMWPE-FG-2%	2 000	3.8	12 337.94	261.23	2.11	97
UHMWPE-FG-5%	2 200	3.5	12 321.08	349.17	2.83	130
UHMWPE-FG-10%	3 000	6.2	12 196.58	401.61	3.29	150
UHMWPE-CNT-1%	1 500	4.9	12 439.75	325.42	2.61	120
UHMWPE-CNT-5%	1 600	5.1	12 387.51	351.06	2.83	130
UHMWPE-CB-1%	2 900	3.6	12 468.69	300.68	2.41	110
UHMWPE-CB-5%	2 900	4.0	12 445.74	310.51	2.49	114
UHMWPE-Graphit-5%	2 300	5.3	12 283.67	564.49	4.59	210
UHMWPE-Böhmit-1%	2 800	3.9	12 562.1	296.47	2.36	108
UHMWPE-Böhmit-5%	2 400	4.5	7 760.57	293.13	3.77	172

Weitere Bedingungen: 20°C, 1 200 g Sand, 400 mL H_2O, 1 200 $U \cdot min^{-1}$.

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass FG in der Lage ist das ausgezeichnete Abriebverhalten von UHMWPE noch weiter zu verbessern. In der Betrachtung der FG Konzentrationsreihe wurde jedoch festgestellt, dass ein zu hoher Gehalt ($\geq$ 2 Gew.%) das Abriebverhalten merklich beeinträchtigt. Dieser Trend wird auch bei den anderen Füllstoffsystemen beobachtet. Besonders bei hohen Konzentrationen an CNTs oder Böhmit trat eine deutliche Verschlechterung des Abriebes auf. Es kann angenommen werden, dass die einzelnen FG Plättchen durch die Reibung an der Oberfläche nachträglich ausgerichtet werden und so das Material vor Abrieb bewahrt wird. Andere Füllstoffe zeigen durch ihre Morphologie tendenziell ein schlechteres Verhalten.

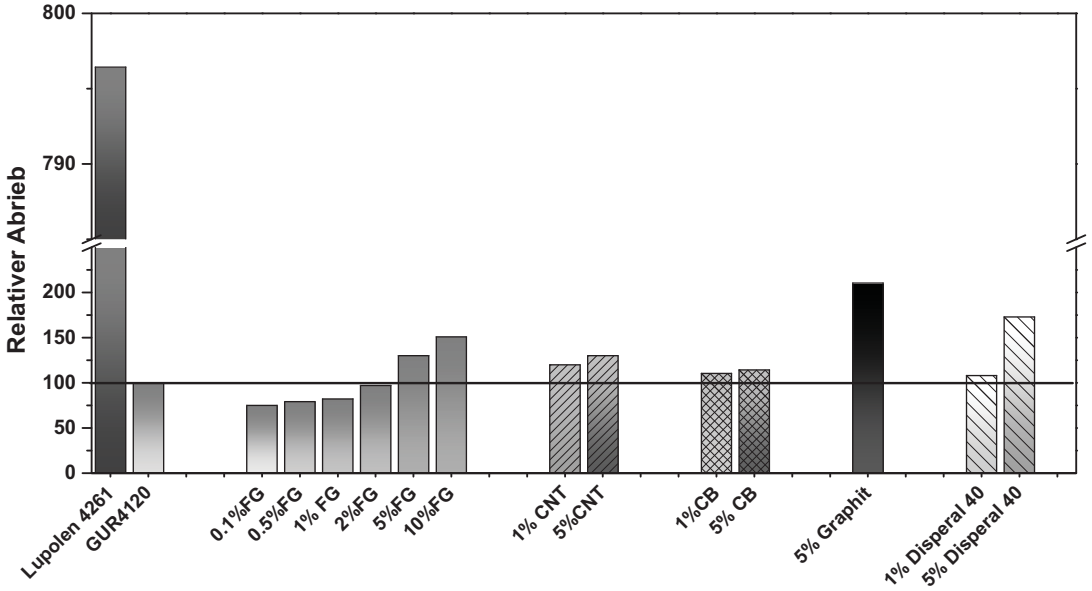


Abbildung 4.20: Auftragung des relativen Abriebs. HDPE zeigt erwartungsgemäß den höchsten Abrieb (vgl. Abb. 4.19). Die Auftragung ist so angeordnet, dass der relative Abrieb auf kommerziellen GUR 4120 normiert wurde. Dementsprechend sind Werte unter 100% als Erfolg anzusehen.

4.14 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Immobilisierung des Chrom-basierten Single-Site Katalysators Cr1 auf funktionalisiertem Graphen (FG) zur Herstellung von UHMWPE-Nanokompositen vorgestellt. Aufgrund der Ausbildung von stabilen FG-Dispersionen in organischen Lösungsmitteln wurde die Trägerung direkt mit MAO und dem Präkatalysator durchgeführt, ohne, wie klassisch üblich, die Katalysatorsuspension zu waschen. Dabei zeigte sich durch die Variation des Cokatalysators (MAO) eine Abhängigkeit bezüglich des Molekulargewichtes und der Aktivität, wobei mit hohen Anteilen an MAO eine hohe Aktivität, aber keine hohen Molekulargewichte erzeugt werden konnten.

Zum Vergleich wurden weitere Trägermaterialien wie die Kohlenstoffallotrope CNTs, Graphit und Carbon Black, sowie anorganischer Böhmit und mesoporöses Silica eingesetzt. Diese Systeme zeigten mit Cr1 und MAO eine geringere Aktivität, was auf die Oberflächenstruktur der Materialien zurückgeführt werden konnte. Während FG funktionelle Gruppen in Form von beispielsweise phenolischen Hydroxygruppen besitzt, sind die weiteren C-basierten Trägermaterialien unfunktionalisiert, wodurch die Wechselwirkung mit MAO herabgesetzt wird. Der maßgebende Einfluss wird hier durch die Oberfläche bestimmt. Eine Kombination aus hoher Oberfläche und Porenvolumen, wie sie bei kommerziellem Leitruß vorliegt, zeigte sich hier als besonders förderlich sowohl für das Molekulargewicht, als auch für die Aktivität. Beide Kenngrößen verliefen antiproportional zum Al : Cr-Verhältnis und konnten bei einem Verhältnis von

400:1 UHMWPE mit $3.5 \cdot 10^6$ g·mol^{-1} liefern. CNTs und Graphit konnten als Trägermaterial keine derart hochmolekulare PE Fraktionen erzeugen. Die maximal erreichbaren Molmassen lagen hier im Bereich bis 2 000 kg·mol^{-1} bei einer breiteren MWD, was auf homogene Nebenreaktionen zurück zu führen war. Trotz der schlechteren Wechselwirkung wurde kein Reactor fouling beobachtet.

Homogene Vergleichspolymerisationen erzeugten ebenfalls hochmolekulare Polyethylene mit UHMWPE Anteilen von knapp 47%. Aus der Betrachtung der HT-GPC Analytik wurden bimodale Polyethylene festgestellt, wodurch eine Selbstimmobilisierung des Single-Site Katalysators wahrscheinlich ist. Die Aktivitäten und Polydispersitäten bewegten sich im Bereich der Systeme Graphit/MAO/Cr1 und CNT/MAO/Cr1, was deren homogenen Anteil an der Polymerisation untermauert.

Um die Eigenschaften der verschiedenen Systeme genauer charakterisieren zu können wurden Komposite mit definierten Füllstoffgehalten synthetisiert und mechanisch charakterisiert. Hier zeigte sich, dass besonders FG die größten Verbesserungen erzeugen kann. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt von 0.5 Gew.% bis 10 Gew.% konnte die Steifigkeit um maximal 135% gesteigert werden. Mit zunehmender Inkorporation von Füllstoffen wurden spröde Materialien erhalten. Interessanterweise konnten mit 1 Gew.% an FG simultan Steifigkeit, Festigkeit und Bruchdehnung so gesteigert werden, wie es von keinem anderen Material erreicht wurde. Es kann hier gesagt werden, dass durch die plättchenförmige Anisotropie der Partikel effektiver eine Verstärkungswirkung erhalten werden kann, als mit rein sphärischen Partikeln. Faserförmige Additive zeigten durch ihre isotrope Ausrichtung keine merkenswerte Beeinflussung der Steifigkeit, konnten aber die Bruchdehnung und die Festigkeit der UHMWPE-Matrix deutlich steigern (CNT-5%: Fmax + 105%, ε-max +106%).

Die Dispergierungsqualität der hergestellten Komposite wurde durch mikroskopische Methoden analysiert. Durch die „*polymerization filling technique*“ war es möglich selbst makroskopische Partikel wie Graphit sehr homogen und einheitlich in der Kunststoffmatrix zu verteilen. Trägermaterialien, welche als Agglomerate vor der Polymerisation vorlagen konnten durch die geträgerte Polymerisation zur Fragmentation bewegt werden. Besonders deutlich kann dies an den Systemen CB/MAO/Cr1 und Böhmit/MAO/Cr1 festgemacht werden, wo mikrometergroße Partikel vor der Polymerisation beobachtet wurden und nach der Polymerisation nanoskalige Partikel in UHMWPE vorlagen. Auch die stark aggregierten Carbon Nanotubes konnten durch diese Immobilisierung des Katalysators homogen in der Matrix verteilt werden. Durch XRD Messungen konnte die homogene Dispergierung von FG zusätzlich bestätigt werden.

Da ein wesentliches Merkmal von UHMWPE in der Abriebbeständigkeit besteht, wurden ausgewählte Komposite mittels Sand-Slurry-Test untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass hohe Füllstoffkonzentrationen die hervorragende Abriebbeständigkeit von UHMWPE verschlechtern. Einzig FG konnte in geringen Konzentrationen (bis 1 Gew.%) den Abrieb verbessern. Eine Korrelation mit der plättchenförmigen Partikelgeometrie von FG legt die Vermutung nahe, dass sich FG an der Reiboberfläche anlagert und somit die Matrix schützt, wohingegen sphärische und faserförmige Additive eher aus der Matrix herausgerissen werden.

Die elektrische Leitfähigkeit der Materialien wurde mittels 4-Punkt-Messung analysiert. Dabei wurde bei den FG Kompositen eine Perkolationsschwelle zwischen 1 Gew.% und 2.5 Gew.% detektiert. Die maximale Leitfähigkeit wurde bei 10 Gew.% FG mit knapp 10^{-3} S·cm^{-1} gemessen. Nur CNTs konnten hier einen noch höheren Wert von 10^{-2} S·cm^{-1} erreichen. Durch den Vergleich mit den TEM Aufnahmen liegt es nahe, dass die Kohlenstoffnanoröhren effektiv überlappen können und so ein leitfähiges Netzwerk bilden.

Auch die Kristallisation von UHMWPE wurde durch die unterschiedlichen Füllstoffe beeinflusst. Entsprechend dem Aspektverhältnis der verschiedenen Kohlenstoff-Allotrope konnte FG die effektivste Nukleierung (+ 10 K) zeigen. Dabei wurde bei 0.5 Gew.% die größte Verschiebung der Kristallisationstemperatur beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass eine effektive Nukleierung durch eine maximierte Grenzfläche hervorgerufen wurde.

Zusammenfassend konnte durch die geträgerte Olefinpolymerisation auf FG neue UHMWPE-Nanokomposite mit gesteigerten Eigenschaftsprofilen erhalten werden. Durch die effektive Dispergierung des plättchenförmigen Additivs in der UHMWPE Matrix konnten sowohl Steifigkeit (+ 73%), Festigkeit (+ 152%) und die Bruchdehnung (+ 157%) simultan gesteigert werden.

5 Bimodale FG-Polyethylen Reaktorblends

Durch die Entwicklung molekularer Einzentrenkatalysatoren können sowohl die Mikrostruktur als auch die Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren maßgeschneidert werden. Während klassische Metallocene eine Polydispersität von 2 liefern, was der Wahrscheinlichkeitsverteilung zwischen Insertion und β-Hydrideliminierung geschuldet ist, so existieren auch Katalysatoren, welche Ethylen mit sehr großer Einheitlichkeit produzieren. Zu nennen sind hier im Besonderen die Systeme von Fujita und Mecking, welche Polydispersitäten bis nahe 1.0 erreichen können.[93, 94, 96, 97, 101, 209]

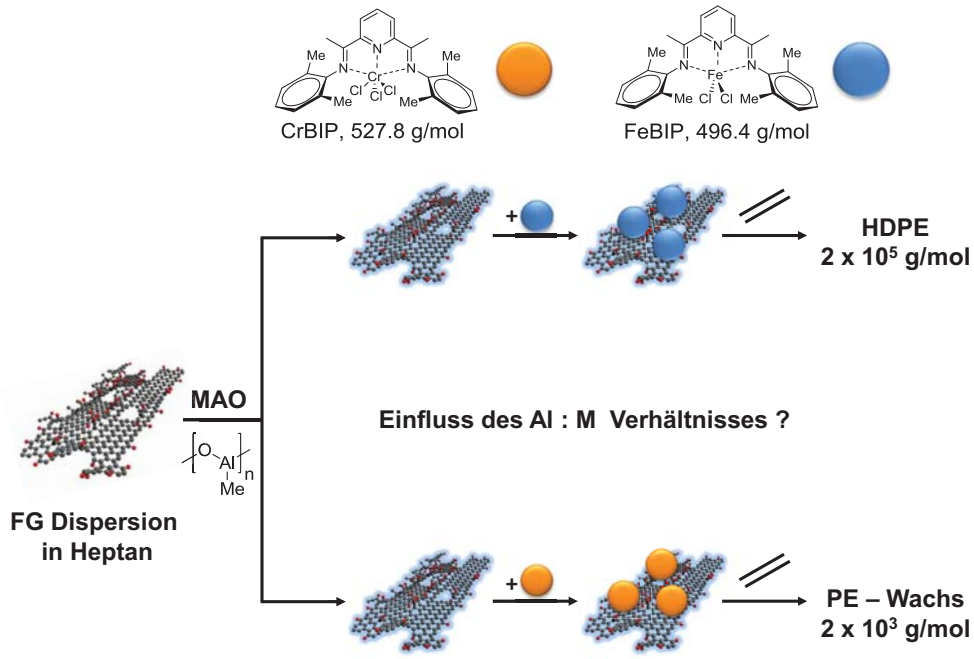
Die enge MWD der hervorgehenden Polyethylene bewirkt eine drastisch erhöhte Schmelzviskosität, gefolgt von Scherabbau bei der Verarbeitung, was diese Polymere unattraktiv für die industrielle Verwendung macht. Heterogene Ziegler-Systeme produzieren Polyethylene mit breiter MWD, deren Einstellung in verschiedenen Reaktoren und durch die Regelung mit Wasserstoff erfolgt (vgl. Kap. 1.2, Kaskadenreaktoren). Kernpunkte aktueller Forschung bestehen darin cogeträgerten Single-Site Katalysatoren zur Herstellung maßgeschneiderter Polyolefine für die Synthese in einem Reaktor zu entwickeln, um so die Effizienz weiter zu steigern.

Kurek verfolgte in seiner Arbeit die Synthese von bi- und trimodalen Polyethylenen unter der Verwendung von geträgerten Single-Site-Komplexen auf mesoporösen Nanoschäumen. Bimodale Polyethylene mit bis zu 20 Gew.% UHMWPE konnten mittels konventionellen Methoden verarbeitet werden und zeigten eine deutlich verbesserte Mechanik. Durch die Ausrichtung der homogen verteilten UHMWPE-Ketten im Spritzguss und der gerichteten Kristallisation bildeten sich verstärkende Shish-Kebab-Strukturen in Spritzgussrichtung. Durch diese all-Polyethylene konnte das Reaktorblendkonzept eindrucksvoll bestätigt werden. Vergleichssysteme mit schmelzgeblendeten Proben identischer Zusammensetzung zeigten als Bestätigung nur unwesentliche Verbesserungen in den mechanischen Eigenschaften.[150]

Ein Ziel dieser Arbeit ist es das Reaktorblendkonzept auf funktionalisiertes Graphen (FG) zu transferieren und so nanostrukturierte all-PE-Reaktorblends zu erzeugen. Das plättchenförmige FG kann als kohlenstoffhaltiges Makromolekül angesehen werden. Ausgehend von den FG-Cr1-Trägerkatalysatoren für UHMWPE-Nanokomposite sollen zunächst bimodale FG-PE-Reaktorblends erzeugt werden. Als zusätzliche Katalysatoren sollten die schon auf NF20 und NF70 untersuchten Bisiminopyridyl-Komplexe von Eisen und Chrom zum Einsatz kommen.[139–141] Von den drei binären Reaktorblends Wachs/UHMWPE; HDPE/UHMWPE und Wachs/HDPE, soll ein Transfer zu trimodalen PE-Reaktorblends vollzogen werden und deren Eigenschaften intensiv untersucht werden.

5.1 Die Systeme FG/MAO/CrBIP und FG/MAO/FeBIP

Als Vorversuche zu den Synthesen von bimodalen PE-Reaktorblends wurden zunächst die einzelnen Katalysatoren auf FG geträgert. Die Vorgehensweise war hier analog zu den vorher beschriebenen FG-UHMWPE-Nanokompositen, wobei die Bisiminopyridyl-Komplexe aufgrund der schlechteren Löslichkeit mit einer TMA Lösung (0.02 M, 10 Äquiv.) voralkyliert werden mussten. Durch die methylierte Komplexform wurde eine bessere Löslichkeit in Toluol ermöglicht. Die Vorgehensweise zur Trägerung ist in Schema 5.1 gegeben.



Schema 5.1: Vorgehensweise zur Untersuchung von FeBIP und CrBIP auf dem Trägermaterial FG.

Das System wurde lediglich unter dem Gesichtspunkt der MAO-Variation untersucht, um einen schnellen Übergang zu cogeträgerten Systemen vollziehen zu können. Die einzelnen Reaktionen mit FeBIP und CrBIP sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgeführt.

Aus der Tabelle 5.1 ist ersichtlich, dass CrBIP sehr empfindlich gegenüber der MAO-Menge ist. Außerdem konnte eine starke Abhängigkeit gegenüber der Absolutmenge an Katalysator beobachtet werden. Während die Aktivitäten bei zu niedrigen, aber auch bei zu hohen Mengen an MAO, sehr gering ausfallen, konnte das optimale Verhältnis zu 115:1 bestimmt werden. Dieser Trend blieb auch bei einer Erhöhung der Katalysatormenge um den Faktor 3.3 erhalten. In gleicher Weise wurde der zweite Katalysator, welcher für die HDPE Fraktion verantwortlich sein sollte, getestet (vgl. Tabelle 5.2).

FeBIP zeigte mit dem Cokatalysator MAO ein klassisches Verhalten. Mit höherer MAO-Menge

Tabelle 5.1: Das System FG/MAO/CrBIP unter der Variation der MAO Menge und der Absolutmenge an CrBIP

	CrBIP (μmol)	Al : M	Aktivität ($g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$)	M_w [a] ($g \cdot mol^{-1}$)	PD [a]	Auswaage (g)	FG [b] (Gew.%)	ΔH [c] ($J \cdot g^{-1}$)
1	0.57	150	300	1 200	2.1	0.18	56	47
2	0.57	100	3 100	1 200	1.9	0.98	10	74
3	0.57	50	1 000	1 300	2.3	0.41	25	58
4	1.9	150	1400	1 200	2.0	1.44	8	75
5	1.9	50	1500	1 500	2.2	1.54	7	76
6	1.9	115	5 000	1 800	2.2	4.92	2.5	81

weitere Bedingungen: FG = 50 mg; V_{Heptan}= 100 mL; T_{pol} = 40°C; t_{pol} = 30 min; p_{Ethen} = 5 bar; TiBAl = 0.5 mmol.
(a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Bestimmt durch Auswaage. (c) Bestimmt durch DSC. Der Präkatalysator wurde vor der Zugabe zum aktivierten Träger mit 10 Äquiv. TMA (0.02 M) alkyliert.

Tabelle 5.2: Das System FG/MAO/FeBIP unter der Variation der MAO Menge.

	FeBIP (μmol)	Al : M	Aktivität ($g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$)	M_w [a] ($g \cdot mol^{-1}$)	PD [a]	Auswaage (g)	FG [b] (Gew.%)
1	0.7	50	8 000	132	5.4	2.9	3.9
2	0.7	100	10 200	127	4.7	3.6	3.1
3	0.7	200	17 900	145	4.5	6.3	1.7
4	0.7	400	24 100	108	5.6	8.5	1.3

weitere Bedingungen: FG = 110 mg; V_{Heptan}= 100mL; T_{pol} = 40°C; t_{pol} = 30 min; p_{Ethen} = 5 bar; TiBAl = 0.5 mmol.
(a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Bestimmt durch Auswaage. Der Präkatalysator wurde vor der Zugabe zum aktivierten Träger mit 10 Äquiv. TMA (0.02 M) alkyliert.

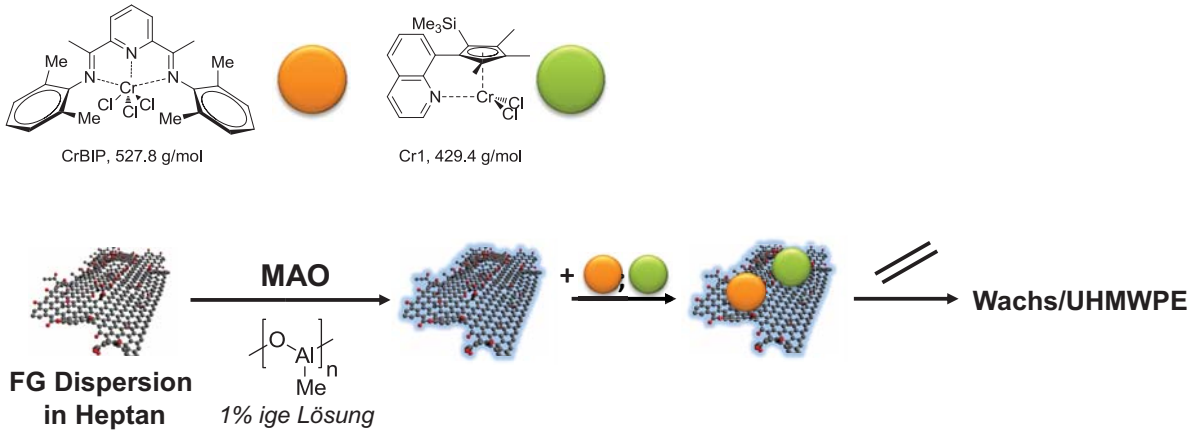
konnte eine höhere Aktivität erhalten werden. Sowohl das Molekulargewicht, als auch die Polydispersität sind nahezu unabhängig von der eingesetzten MAO Menge. Signifikant unterscheiden sich die Katalysatoren in ihrer Aktivität zueinander. Während CrBIP mit einer Gesamtkonzentration von 19 $\mu mol \cdot L^{-1}$ im optimalen Fall eine Aktivität von 5 000 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ erreicht, wird bei der Polymerisation unter Verwendung von FeBIP eine minimale Aktivität von 8 000 $g \cdot mmol^{-1} h^{-1}$ erhalten. Die Absolutmenge an Katalysator war bei FeBIP um den Faktor 27 geringer.

5.2 Bimodale Polyethylene I aus PE-Wachs, FG und UHMWPE mit sehr hoher Polydispersität

In Zusammenarbeit mit Fabian Kempe wurde das von Kurek eingesetzte System erweitert und zum System FG/MAO/(CrBIP-Cr1) adaptiert. Die verwendeten Katalysatoren wurden entsprechend den Ergebnissen der Einzelpolymerisationen eingesetzt, dabei wurde die MAO-Menge stets so gewählt, dass ein optimales Verhältnis für CrBIP von 115:1 resultierte. Ziel der hier durchgeführten Polymerisationen war eine Steuerung der Molekulargewichtsverteilung mit definiert einstellbaren UHMWPE-Anteilen. Dabei stand auch im Vordergrund, ob die Katalysatoren in der durchgeführten Coträgerung weiterhin miteinander kompatibel sind. Außerdem sollten sowohl UHMWPE, als auch FG homogen dispergiert werden. Die so hergestellten FG-Wachs-UHMWPE-Nanokomposite stellen Modellsysteme für das Blenden mit HDPE im Masterbatch dar.

5.2.1 Eingesetzte Katalysatoren und Synthesekonzept

Die Katalysatoren CrBIP und Cr1 wurden in nacheinander auf dem aktivierten Trägermaterial immobilisiert. Die Vorbereitung des Trägermaterials erfolgte in gleicher Weise wie bei der Herstellung von FG-UHMWPE Nanokompositen (40 min US-Bad, 20 min nach der MAO Zugabe). Um mit diesen geringen MAO Konzentrationen möglichst genau arbeiten zu können wurde die kommerzielle MAO Lösung (10 Gew.% MAO in Toluol) mit Toluol auf eine 1%ige Lösung verdünnt. Die Vorgehensweise ist in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.



Schema 5.2: Synthesekonzept von bimodalen Polyethylen basierend auf dem System FG/MAO/(Cr1-CrBIP) durch Coträgerung der verschiedenen Single-Site Katalysatoren auf FG.

5.2.2 Ergebnisse der Synthesen

Die Polymerisationen mit dem System FG/MAO/(CrBIP-Cr1) sind in der nachfolgenden Tabelle 5.3 aufgeführt. Bei der Zusammensetzung der binären Katalysatormischungen musste berücksichtigt werden, dass deutliche Aktivitätsunterschiede zwischen Cr1 und CrBIP vorlagen (vgl. Tabelle 4.1, S. 80 und Tabelle 5.1, S. 109). Um aussagekräftige Blends herstellen zu können wurde die Stoffmenge an Cr1 in einem verhältnismäßigen geringen Ausmaß (3.6-15.6 mol%) variiert.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Synthesen mit dem System FG/MAO/(CrBIP-Cr1).

	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	$M_w^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	UHMWPE$^{(b)}$ (Gew.%)	FG$^{(c)}$ (Gew.%)
1	0.7	19.0	3.6	4.3	2 100	449	520	10	2.34
2	2.3	19.0	10.8	11.8	5 500	782	720	22	0.85
3	3.0	19.0	13.6	14.7	6 700	1 180	1 170	28	0.68
4	3.5	19.0	15.6	5.9	2 600	1 838	1 250	48	1.70

weitere Bedingungen: FG = 100 mg, T_{Pol} = 40°C, t_{Pol} = 60 min, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, TiBAl = 0.5 mmol, V_{Heptan} = 100 mL; Al : Cr = 150 : 1. (a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Bestimmt aus der Integration der HT-GPC ab einer Molmasse von 10^6 g/mol. (c) Bestimmt durch Auswaage. Der Präkatalysator CrBIP wurde vor der Zugabe zum aktivierten Träger mit 10 Äquiv. TMA (0.02 M) alkyliert.

Wie aus den Ergebnissen zu erkennen ist, konnte durch eine Erhöhung des molaren Anteils an Cr1 der UHMWPE-Anteil vergrößert werden. Schon ein Cr1-Anteil von nur 3.6 mol% erzeugte 10 Gew.% an UHMWPE im Blend. Die Aktivitäten des Zweizentrenkatalysators stiegen zunächst mit höherem Anteil an Cr1 an, sanken dann aber bei einem Anteil von 15.6 mol% auf knapp 40% der Aktivität des besten Systems (vgl. Eintrag 3 in Tabelle 5.3) und näherte sich dem System mit 3.6 mol% Cr1 erneut an.

Es ist hier zu vermuten, dass sich durch das bildende UHMWPE sehr starke Diffusionseffekte bemerkbar machen und so die Geschwindigkeit der Polymerisation stark abfällt. Der Trend, dass die gewichtsmittlere Molmasse ansteigt, kann gleichzeitig sehr gut am steigenden Cr1-Gehalt festgemacht werden. Durch die separierten Peaks in der HT-GPC wird auch die Polydispersität sehr stark heraufgesetzt, sodass ein maximaler Wert von 1 250 erreicht wird (vgl. Abbildung 5.1).

Ausgehend von den vorangegangenen Synthesen im kleinen Maßstab wurden zusammen mit Kempe die Abhängigkeit des Polymerisationsdruckes untersucht und von dieser Serie Scale-Up-Versuche durchgeführt, um zu zeigen, dass das Konzept in einen größeren Maßstab überführt werden kann.

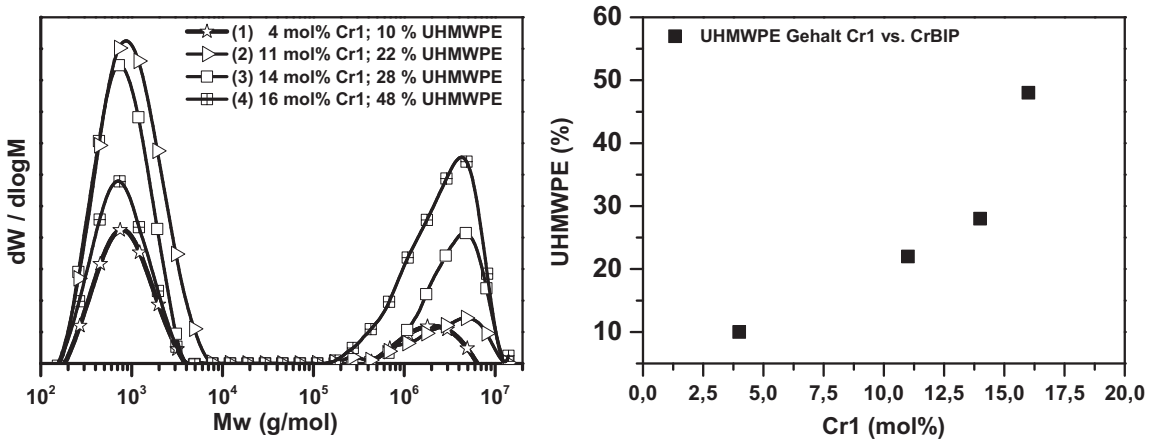


Abbildung 5.1: Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung durch HT-GPC zeigt phasenseparierte Peaks aus PE-Wachs mit einer mittleren Molmasse zwischen 1 000 und 2 000 g·mol^{-1} und UHMWPE. Aus der Auftragung des UHMWPE-Gehaltes gegen den molaren Anteil an Cr1 (rechts) ist ersichtlich, dass die Anteile der Molmassenfraktionen gesteuert werden können, aufgrund der sehr unterschiedlichen Aktivität der Katalysatoren aber große Änderungen durch geringe Konzentrationsunterschiede erzeugt werden.

Bei der Druckabhängigkeit des Systems (Tabelle 5.4) ergab sich ein analoges Bild gegenüber den Polymerisationen bei 5 bar (Tabelle 5.3). Mit steigendem Cr1-Gehalt erhöhte sich die gewichtsmittlere Molmasse und die Aktivität des Systems sankt leicht ab. Bei den Polymerisationen mit 9 bar Ethylendruck wurden im Vergleich zu den Synthesen mit 7 bar geringere Molmassen erhalten, was auf einen starken, exothermen Temperaturanstieg zu Beginn der Polymerisation (+ 15°C) zu erklären war. Im direkten Vergleich zu einer mit NF20 durchgeführten Synthese ergab sich für die FG-geträgerten Systeme eine höhere Aktivität.

Tabelle 5.4: Durchgeführte Polymerisationen zur Synthese von bimodalen UHMWPE/PE-Wachs Reaktorblends in Abhängigkeit des Druckes.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Druck (bar)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	$M_w{}^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$
RB_3_1	19.0	1.16	5.8	3	16.1	8 000	370	480
RB_3_2	19.0	2.33	10.9	3	13.1	6 150	520	650
RB_3_3	19.0	3.49	15.5	3	11.1	4 900	900	950
RB_7_1	19.0	1.16	5.8	7	24.4	12 100	630	690
RB_7_2	19.0	2.33	10.9	7	24.5	11 500	980	1 080
RB_7_3	19.0	2.79	12.8	7	19.9	9 100	1 300	1 230
RB_9_1	19.0	1.16	5.8	9	17.7	8 800	590	610
RB_9_2	19.0	2.33	10.9	9	18.8	8 800	910	940
RB_9_3	19.0	2.79	12.8	9	6.8	3 100	1 150	1 200
RB_5_NF20$^{(b)}$	19.0	1.16	5.8	5	4.1	2 000	1 050	1 090

Variation des Drucks von 3 bis 9 bar. Weitere Bedingungen: FG = 100 mg; Al : Cr = 150 : 1; T_{Pol} = 40 °C; t_{pol} = 60 min; TiBAl = 0.5 mmol; Heptan = 100 mL. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Al : Cr = 600:1, 50 mg NF20.

Ein vollkommen analoges Bild zeigt sich im Scale-Up, welcher an der MPPR2 durchgeführt wurde. Hier bestand zusätzlich die Fragestellung, wie sich eine größere Menge an Träger und MAO auf die Polymerisation auswirken.

Tabelle 5.5: Übersicht über die an der MPPR2 durchgeführten Polymerisationen zum Scale-Up.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Al : Cr	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Auswaage (g)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMW (%)
1	6.33	0.78	10.9	600	22 400	151	680	740	25
2	6.33	0.78	10.9	150	16 500	106	940	980	36
3	6.33	1.16	15.5	150	21 500	146	1 100	1 080	42

Weitere Bedingungen: FG = 250 mg; V_{Heptan} = 600 ml; T_{Pol} = 40 °C; t_{pol} = 90 min; p_{Ethen} = 5 bar; TiBAl = 2 ml.

Im Scale-Up der Synthesen mit dem System FG/MAO/(CrBIP-Cr1) konnte der Übergang zu größeren Mengen ($\geq$ 100 g) vollzogen werden. Dabei konnte im Vergleich zu den miniclave-Versuchen die höhere Menge an FG Träger gut in den Reaktor transferiert werden. Durch das größere Volumen musste die Dispersion im Gegenstrom und nicht mittels Druckbürette in den Reaktor transferiert werden. Bei den Versuchen wurde auch ein höheres Al : Cr-Verhältnis von 600 : 1 eingesetzt, wobei auch bimodale FG-PE-Reaktorblends erhalten werden konnten. Die Aktivität lag bei diesem System sogar leicht höher, als bei 150 : 1. Jedoch war die Menge an ÜM-Komplexen zu hoch, wodurch in der HT-GPC Analytik Anteile von homogenen Polymerisationen beobachtet werden konnten (vgl. Abb. 5.2, Bereiche 10^4 - 2×10^5 g $\cdot$ mol^{-1}).

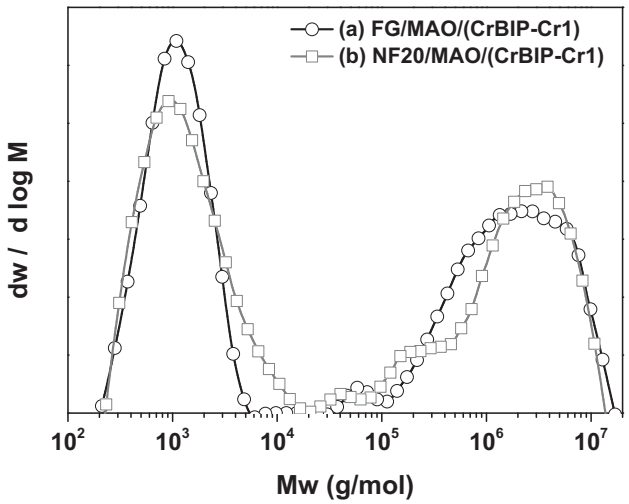


Abbildung 5.2: Auftragung der HT-GPC Messungen von bimodalen Polyethylenen auf FG und NF20. Aus dem Vergleich geht hervor, dass beide Polymerisationen analog verlaufen. Weitere Bedingungen: (a) FG = 100 mg, V_{Heptan} = 600 mL, Cr1 = 1.16 µmol/L, CrBIP = 6.33 µmol/L, Al : Cr = 150 : 1, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, T_{Pol} = 40°C, t_{Pol} = 60 min. (b) NF20 = 50 mg, Cr1 = 2.79 µmol/L, CrBIP = 19.0 µmol/L, Al : Cr = 600 : 1, V_{Heptan} = 100 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, T_{Pol} = 40°C, t_{Pol} = 60 min.

5.2.3 Messung der Polymerisationskinetik

Aufgrund der unterschiedlichen Aktivität war das Katalysatorblend aus Cr1 und CrBIP stets mengenmäßig von einer Dominanz des CrBIP-Komplexes geprägt. Im Vergleich der Einzelpolymerisationen wird klar, dass bei einem alleinigen Einsatz von CrBIP keine großen Aktivitäten erhalten werden. Um den genauen Verlauf der Polymerisation zu analysieren, wurden Kinetikmessungen am Reaktor MPPR1 durchgeführt. Anhand des Ethylenverbrauchs konnte so direkt auf die Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeschlossen werden. Die Katalysatoren wurden sowohl einzeln, als auch in Kombination miteinander eingesetzt.

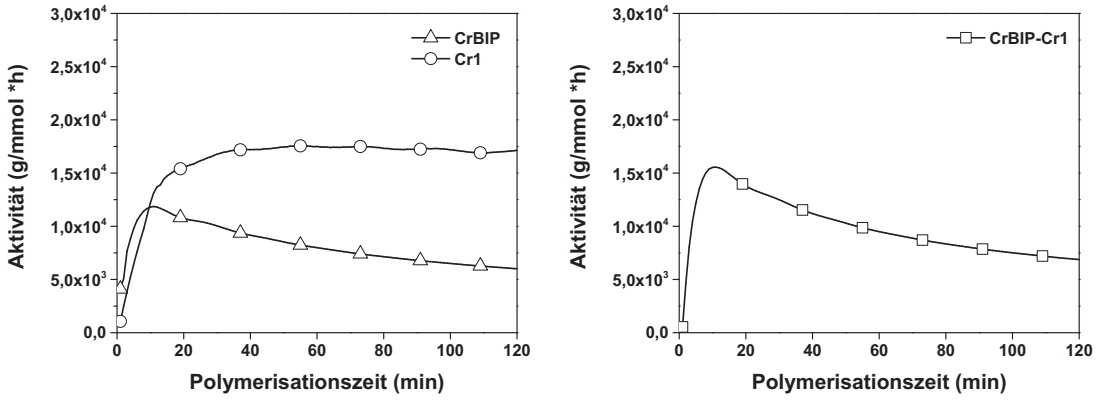


Abbildung 5.3: Kinetikmessungen von FG-geträgerten Cr1 und CrBIP Systemen (links) und rechts in der Kombination. Weitere Bedingungen: Al : M = 115:1, Heptan = 300 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, t_{Pol} = 120 min, TiBAl = 2.0 mmol. CrBIP wurde mit 10 Äquiv. TMA voralkyliert. Konzentrationen: FG/MAO/Cr1 = 0.8 µmol/L, 10 mg FG; FG/MAO/CrBIP = 6.3 µmol/L, 100 mg FG. Zweizentrenkatalysator: Cr1 = 0.8 µmol/L; CrBIP = 6.3 µmol/L; FG = 110 mg.

Aus dem Verlauf der Kinetikmessungen zeigte sich, dass Cr1 nahezu konstant auf FG bei der gewählten MAO-Menge polymerisiert. Der Verlauf von CrBIP zeigte hingegen ein Abfallen mit zunehmender Polymerisationszeit. Die Katalysatoraktivität des Zweizentrenkatalysators war im Vergleich zu den Einzelpolymerisationen höher, jedoch kann die Aktivität nicht mit einer additiven Zusammensetzung der Einzelpolymerisationen beschrieben werden, da der Kurvenverlauf unter der von Cr1 liegt. Vielmehr liegen hier kompetitive Effekte vor, wodurch die Aktivität zwar gesteigert wurde, aber nicht im gleichen Verhältnis, wie die molaren Anteile der Katalysatoren. Der Verlauf der Geschwindigkeit wird vordergründig durch den Abfall der Aktivität von CrBIP beschrieben, da die Kurvenverläufe eine identische Steigung zeigten.

5.2.4 Thermische und Kristalline Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der hergestellten Komposite wurden mittels DSC untersucht. Dabei wurde die erste Aufheizkurve verwendet, um die Homogenität der hergestellten Proben

zu bestätigen. Prinzipiell lassen sich Polymerisationsprozesse sehr gut mit der ersten Aufheizkurve charakterisieren, während entscheidend für die Materialeigenschaften die zweite Aufheizkurve ist. Durch den großen Unterschied im Molekulargewicht ergeben sich für die Reaktorblends Schmelzpunkte, die zwischen PE-Wachs ($T_{onset} \approx 70°C$) und UHMWPE ($T_{m1} = 141°C$) liegen. Das Temperaturprogramm wurde standardmäßig mit 10 K/min durchgeführt.

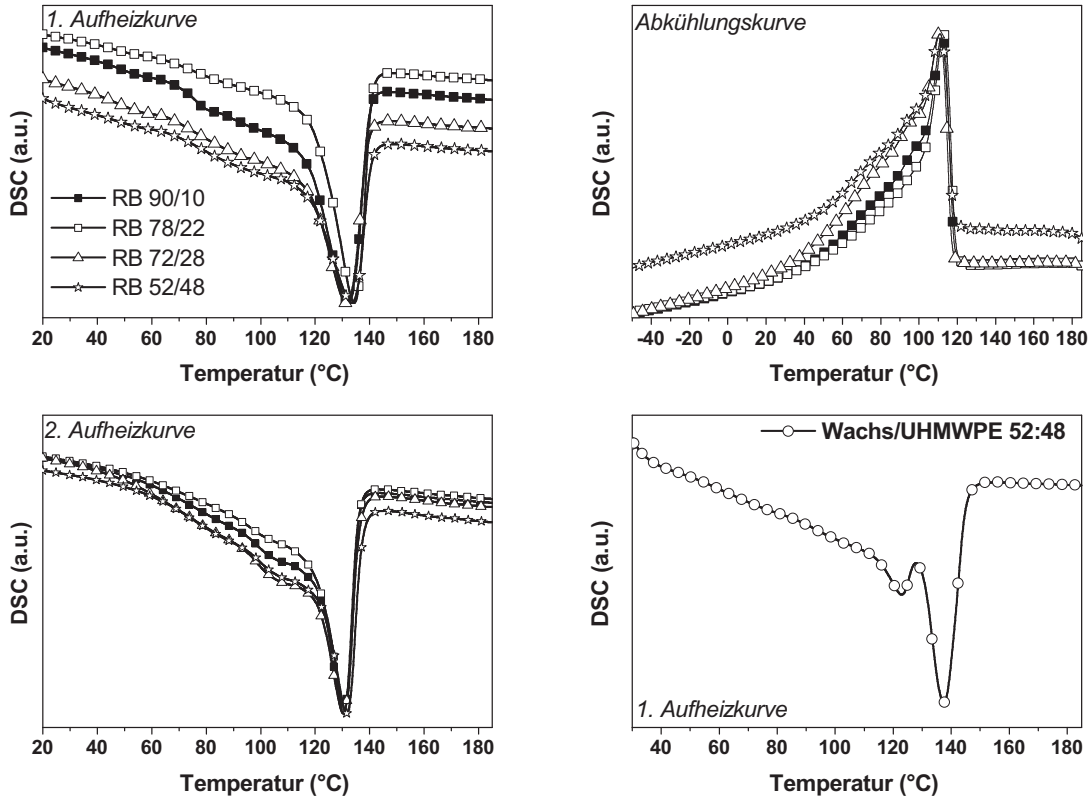


Abbildung 5.4: DSC Messungen an bimodalen PE-Wachs/UHMWPE Reaktorblends Die Benennung erfolgt nach Zusammensetzung, wobei zunächst der Wachsanteil in Prozent, gefolgt vom UHMWPE-Anteil aufgeführt ist. Die Proben sind noch einmal in Tabelle 5.3, S. 111 aufgeführt. Unten rechts ist die 1. Aufheizkurve einer Pulvermischung zum Vergleich gezeigt.

Aus der thermischen Analyse lässt sich ableiten, dass das dargelegte Reaktorblendkonzept mit der Coträgerung von Cr1 und CrBIP auf FG homogene Blends erzeugen kann. Solche einphasigen Mischungen sind durch Schmelzblenden nicht zugänglich. Der charakteristische Schmelzpunkt von UHMWPE wurde durch die effektive Dispergierung von UHMWPE und FG in der PE-Wachs-Matrix nicht beobachtet. Alle Proben zeigen einen Onset des Schmelzbereiches bei ca. 70°C. Durch diese große Differenz wirkt PE-Wachs als Lösungsmittel für die hochmolekularen Ketten und der typische Wert von 141°C wird nicht mehr erreicht. Die Kristallinitäten der Materialien bewegten sich zwischen 75% und 80%, wobei Proben mit einem höheren Wachsanteil eine höhere Enthalpie zeigten. Dies ist dadurch zu begründen, dass sich die kürzeren Ketten

prinzipiell besser aneinander anlagern können und so die Kristallinitäten erhöhen. Bei steigendem UHMWPE-Anteil wurde auch eine langsamere Rekristallisation aus der Schmelze beobachtet, was mit den längeren Relaxationszeiten korreliert werden kann.

5.2.5 Morphologie der Füllstoffdispersion

Die Pulver der erhaltenen Synthesen wurden mit Hilfe einer Schmelzpresse bei einem Druck von 5 bar und einer Temperatur von 50°C zu Stäbchen gepresst, aus denen TEM Dünnschnitte angefertigt werden konnten. Die vergleichsweise geringe Temperatur wurde gewählt, damit keine übermäßige thermische Belastung auf das Nanokomposit ausgeübt wurde (vgl. $T_{onset,Wachs}$ = 70°C) Die entsprechenden Aufnahmen eines FG-Reaktorblends mit 52% PE Wachs und 48% UHMWPE sind in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

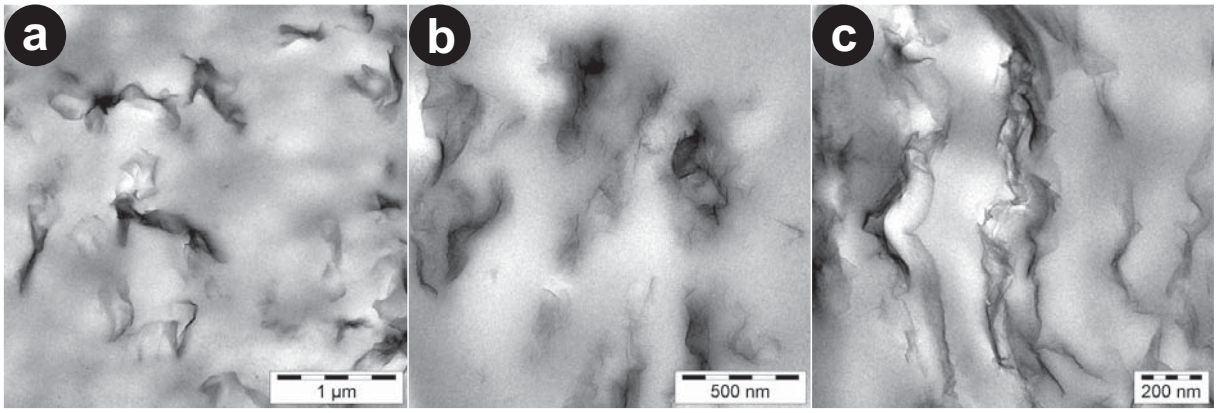


Abbildung 5.5: TEM Mikroskopie-Aufnahmen an einem schmelzgepressten Wachs-UHMWPE Reaktorblend (52/48). Zu sehen ist eine gute Dispergierung von FG in einer PE-Matrix. Aussagen über die Distribution von UHMWPE oder Wachs können nicht getroffen werden.

Anhand der TEM Aufnahmen kann beobachtet werden, dass sich FG sehr gut in der PE-Reaktorblend Matrix dispergieren lässt. Durch die Immobilisierung der Katalysatoren auf dem Trägermaterial kann der Füllstoff somit direkt bei der Polymerisation homogen eingebracht werden, was einen Vorteil gegenüber Lösungs- oder Schmelzverfahren darstellt.

5.2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden heterogene Zweizentrenkatalysatoren auf funktionalisierten Graphenen vorgestellt, welche bimodale Polyethylen Reaktorblends mit sehr hoher Polydispersität erzeugen. Durch die systematische Variation der Katalysatorzusammensetzung, bestehend aus Cr1 (UHMWPE) und CrBIP (PE-Wachs) war es möglich in Abhängigkeit der molaren Anteile die PE-Fraktionen im Blend zu steuern. Durch die großen Unterschiede bezüglich der Katalysatoraktivität, musste CrBIP in großem Überschuss eingesetzt werden. Die Reaktorblendzusammensetzungen wurden zwischen 10% und 50 Gew.% UHMWPE variiert. Die individuellen Molmassenfraktionen der Single-Site Katalysatoren wurden durch die Bildung eines Zweizentren-Systems nicht verändert, sodass in der Kombination von Cr1 und CrBIP die Herstellung von FG-PE-Reaktorblends nach einem einfachen Baukastensystem erfolgen kann. Die Kinetik des Zweizentrenkatalysators besteht dahingegen nicht in einer simplen Addition der Einzelaktivitäten, sondern obliegt auch diffusionskontrollierten Phänomenen.
Die Homogenität der Proben wurde durch DSC Messungen und TEM bestätigt. Dabei konnte gezeigt werden, dass Blends welche durch Zweizentrenkatalysatoren hergestellt wurden zwar einen breiten Schmelzbereich zeigten, im Gegensatz zu Pulvermischungen aber keine separierten Schmelzpunkte aufwiesen. Durch die sehr großen Unterschiede im Molekulargewicht wurde auch kein charakteristischer Schmelzpunkt von UHMWPE (141°C) in der ersten Aufheizkurve beobachtet, was den prinzipiell unterschiedlichen Schmelzpunkten (PE-Wachs $\approx$ 105°C) geschuldet war.
Durch die gute Einstellung der Molmassenfraktionen, der guten Dispergierung von FG und den exzellenten Fließeigenschaften von PE-Wachs in der Schmelze stehen diese Systeme als Masterbatch für HDPE oder andere Matrices zur Verfügung. Entsprechende Scale-Up Versuche zur Bereitstellung der benötigten Mengen konnten ebenfalls sehr gut durchgeführt werden.

5.3 Bimodale Polyethylene II aus HDPE (2x10^{5}g/mol), FG und UHMWPE

Während bimodale PE-Reaktorblends mit sehr hoher Polydispersität prinzipiell nur als Blendkomponente einsetzbar sind, so stellen HDPE/UHMWPE-Blends ein industriell etabliertes Material dar. Durch die Beimischung von wenigen Prozent UHMWPE (1-5%) in kaskadierten Verfahren können verbesserte Zähigkeiten und Spannungsrissbeständigkeiten erzeugt werden, sodass diese Reaktorblends als Ausgangsstoff für sogenannte „PE-100"-Rohre dienen.[12] Der Einsatz von flexiblen Zweizentrenkatalysatoren kann hier eine attraktive Alternative zur kaskadierten Herstellung dieser bimodalen Blends aufzeigen.

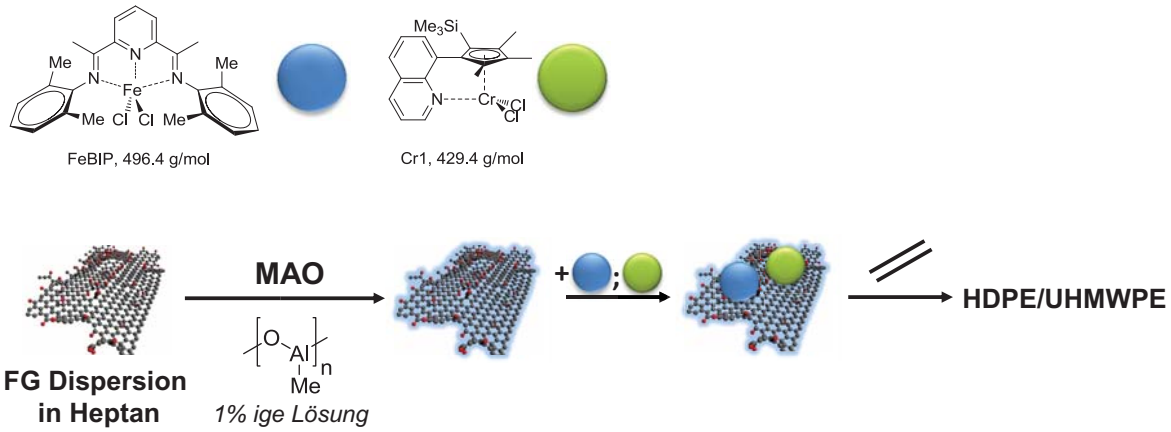
FG bietet auch hier interessante Perspektiven, da es sowohl in der Rolle als Trägermaterial als auch in der Funktion eines Füllstoffes auftritt. So können beispielsweise die Barrierewirkungen gegenüber Gasen und Flüssigkeiten verbessert werden, was für Pipelines oder Folien interessant wäre.

Im Rahmen dieses Abschnittes soll untersucht werden, ob eine Coträgerung mit den Single-Site-Katalysatoren Cr1 (UHMWPE) und FeBIP (HDPE) durchgeführt werden kann und ob die typischen Eigenschaften der Einzelkatalysatoren in den Zweizentrenkatalysator übertragen werden können. Durch die intensive, molekulare Durchmischung der Phasen soll versucht werden, diese Systeme mit konventionellen Verfahren (Extrusion/Spritzguss) zu prozessieren und so UHMWPE als Blendkomponente verfügbar zu machen. Weiter soll die Struktur des nascenten UHMWPE untersucht werden, was bei FG-Wachs-UHMWPE-Nanokompositen nicht möglich war, um Rückschlüsse auf eine Formreplikation zu erhalten.

In den Vorarbeiten konnte schon gezeigt werden, dass das System FG/MAO/FeBIP aktiv in der Polymerisation von Ethylen ist (vgl. Tabelle 5.2, S. 109). Dabei wurde auch festgestellt, dass die Aktivität des Systems ansteigt, wenn eine größere Menge an MAO verwendet wird. Im Hinblick auf eine Verträglichkeit mit CrBIP und der späteren Synthese von trimodalen FG-PE-Reaktorblends wurde allerdings das Cokatalysatorverhältnis auf 115:1 limitiert.

5.3.1 Trägerungskonzept und Synthesen

Das Konzept der bimodalen FG-HDPE/UHMWPE Reaktorblends war analog zu der Herstellung der FG-Wachs/UHMWPE Reaktorblends. Die Katalysatorreihenfolge wurde so gewählt, dass stets der HDPE Katalysator als erster Komplex zum aktivierten Trägermaterial gegeben wurde, gefolgt von Cr1. Bei der Trägerung wurde gleichermaßen auf die Heptandispersionen zurückgegriffen und keine Waschschritte zwischengeschaltet.



Schema 5.3: Vorgehensweise zur Herstellung von bimodalen FG-HDPE/UHMWPE Reaktorblends mit den Single-Site Katalysatoren FeBIP und Cr1.

Zur genaueren Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung und der Steuerung dieser wurden Versuche im kleinen Maßstab durchgeführt. Dabei wurde die Absolutmenge der Katalysatoren zwischen 7.0 µmol·L^{-1} und 7.8 µmol·L^{-1} variiert. Die Zusammensetzung des Katalysatorblends wurde zwischen den reinen Einzentrensystemen FG/MAO/Cr1 und FG/MAO/FeBIP permutiert.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der miniclave-Synthesen mit dem System FG/MAO/(FeBIP-Cr1) zur genaueren Untersuchung des Zweizentrenkatalysators.

	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	M_w $^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$	UHMWPE$^{(b)}$ (%)	FG$^{(c)}$ (Gew.%)
1	7.0	-	100	5.3	7 500	3 200	2.4	91	1.9
2	5.8	2.0	74.3	9.8	12 400	1 800	9.2	46	1.0
3	3.5	4.0	46.1	7.7	10 100	1 200	10.2	28	1.3
4	2.3	5.0	31.6	8.6	11 600	920	9.4	17	1.2
5	1.2	6.0	16.2	11.2	15 400	450	8.9	6	0.9
6	-	7.1	0	12.5	17 500	250	8.4	1	0.8

weitere Bedingungen: FG = 100 mg; T_{Pol} = 40°C; t_{Pol} = 60 min; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 115 : 1. (a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Bestimmt durch Integration der HT-GPC Kurven ab 10^6 g · mol^{-1} (c) Bestimmt durch Auswaage. Der Präkatalysator FeBIP wurde vor der Zugabe zum aktivierten Träger mit 10 Äquiv. TMA (0.02 M) alkyliert.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass FeBIP im Vergleich zu Cr1 wesentlich aktiver während der Polymerisation ist. Übergehend vom reinen Cr1-System steigt die Aktivität im Vergleich um den Faktor 2.3 auf 17 500 g $\cdot$ mmol$^{-1}\cdot$ h^{-1} an. Auch lagen die Anteile an UHMWPE, selbst bei einem Anteil von 74.3 mol% Cr1 im System, nur bei knapp 46%, während Cr1 alleine einen UHMWPE-Anteil von 91% erzeugte. Die Steuerung der MWD lässt sich auch am Verlauf des Stoffmengenanteils von Cr1 gegen den UHMWPE-Gehalt verfolgen (vgl. Abbildung 5.6).

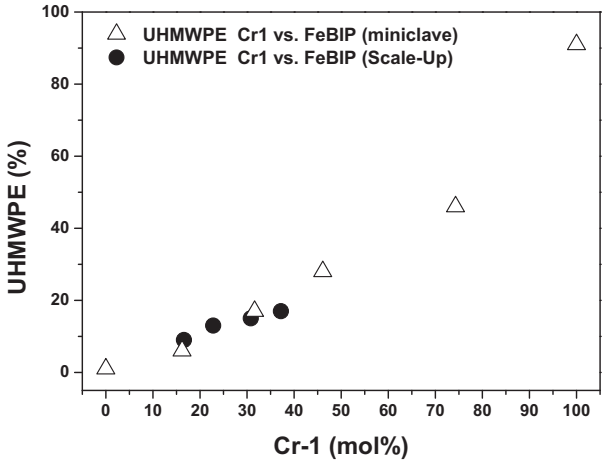


Abbildung 5.6: Auftragung des Cr1 Stoffmengenanteils am Zweizentrenkatalysator FG/MAO/(Cr1-FeBIP) Sowohl die miniclave, als auch die Scale-Up Versuche zeigen ein analoges Bild.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein Scale-Up durchgeführt, um entsprechende Mengen zur Polymerverarbeitung zu erhalten. Während die Versuche am Miniclave nur dazu genutzt wurden, um das „*proof of principle*“ zu erfüllen, sollte bei den Scale-Up Versuchen der UHMWPE-Gehalt unter 20% liegen.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Scale-Up Synthesen mit dem System FG/MAO/(FeBIP-Cr1) für die spätere mechanische Charakterisierung.

	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol\cdot h}\right)$	$M_w{}^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$	UHMWPE (%)	FG$^{(b)}$ (Gew.%)
1$^{(c)}$	0.4	2.0	16.6	27	16 300	362	9.4	9	0.21
2	0.8	2.7	22.8	151	26 200	474	6.9	13	0.19
3	1.2	2.7	30.9	190	30 400	576	8.2	15	0.16
4	1.6	2.7	37.2	172	25 550	680	10.8	17	0.17

weitere Bedingungen: FG = 300 mg; T_{Pol} = 40°C; t_{Pol} = 60 min; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; TiBAl = 2.0 mmol; V_{Heptan} = 600 mL; Al : M = 115 : 1. (a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Bestimmt durch Auswaage. (c) Reaktor MPPR1, TiBAl = 1.5 mmol, V_{Heptan} = 300 mL. Der Präkatalysator FeBIP wurde vor der Zugabe zum aktivierten Träger mit 10 Äquiv. TMA (0.02 M) alkyliert.

Auch bei dem Transfer in den größeren Maßstab blieb das charakteristische Polymerisationsverhalten des Zweizentrenkatalysators FG/MAO/(Cr1-FeBIP) erhalten. Die Limitierung des

UHMWPE-Gehaltes auf 20 Gew.% bei den Scale-Up Versuchen sollte eine Verarbeitung gewährleisten. Der durchgeführte Ansatz des Reaktorblends mit homogen dispergiertem UHMWPE steht im Gegensatz zu Lösungsblends oder Schmelzblends, bei denen eine Obergrenze von knapp 3 Gew.% UHMWPE festgestellt wurde.[243] Oberhalb dieser Grenze liegt UHMWPE als makroskopischer Füllstoff vor und bewirkt so ein früheres mechanisches Versagen.
Die Molekulargewichtsverteilungen der Synthesen sind in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

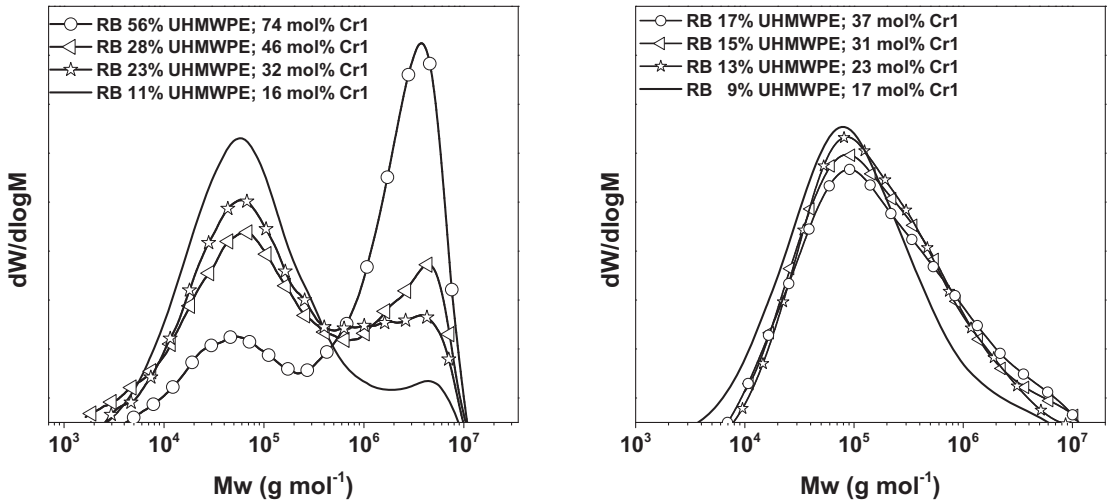


Abbildung 5.7: HT-GPC Kurven von miniclave-Vorversuchen (links) und den Scale-Up Experimenten zur mechanischen Charakterisierung (rechts). Mit steigendem Cr1 Anteil am Katalysatorblend wird ein erhöhter UHMWPE-Gehalt verzeichnet.

5.3.2 Kinetische Charakterisierung der Katalysatorkombinationen

Um den Trend bei den hergestellten Zweizentrenkatalysatoren zu bestätigen, wurden Kinetikmessungen am Reaktor MPPR1 durchgeführt. Zum Vergleich sind in der Abbildung 5.8 noch die Kinetiken der CrBIP-Systeme aufgetragen. Anhand des Verlaufes kann beobachtet werden, dass FeBIP sehr viel aktiver, als Cr1 und CrBIP in Kombination mit FG/MAO ist. Auch im Blend mit Cr1 liegt eine sehr hohe Polymerisationsgeschwindigkeit vor, jedoch wird das alleinige Niveau nicht erreicht.
Das System FG/MAO/(Cr1-FeBIP) ist im Vergleich mit dem bisher vorgestellten Zweizentrenkatalysator deutlich aktiver und erneut ist der Verlauf der Aktivität nicht geprägt von Cr1, welcher einen sehr konstanten Verlauf der Aktivität zeigt.

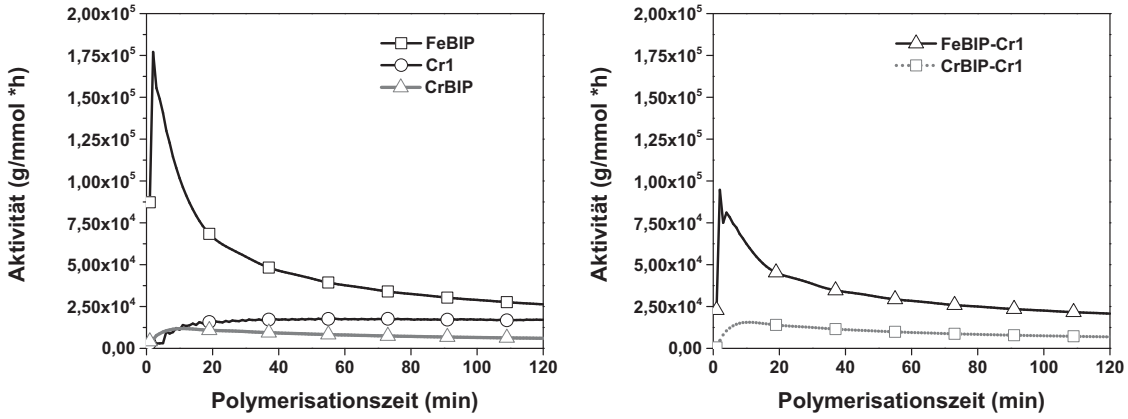


Abbildung 5.8: Kinetikmessungen von FG-geträgerten Cr1 und FeBIP Systemen (links) und rechts in der Kombination. Die Gesamtaktivität von FeBIP ist mit Abstand die Höchste im Vergleich. In grau ist als Vergleich das System FG/MAO(Cr1-CrBIP) dargestellt. Weitere Bedingungen: Al : M = 115:1, Heptan = 300 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, t_{Pol} = 120 min, TiBAl = 2.0 mmol. FeBIP wurde mit 10 Äquiv. TMA (0.02 M) voralkyliert. Konzentrationen: FG/MAO/Cr1 = 0.8 µmol/L, 10 mg FG; FG/MAO/CrBIP = 6.3 µmol/L, 100 mg FG; FG/MAO/FeBIP = 2.0 µmol/L, 30 mg FG. Für den Zweizentrenkatalysator wurde die Summe aus beiden Systemen verwendet.

5.3.3 Thermische Charakterisierung und Schmelzflussindex

Die erzeugten Reaktorblends mussten vor der Verarbeitung mittels thermischer Analyse untersucht werden. Erneut wurde das Schmelzverhalten als Homogenitätskriterium herangezogen und mit einer analogen Pulvermischung verglichen.

Tabelle 5.8: DSC Analyse der bimodalen FG-HDPE/UHMWPE Reaktorblends.

	Cr1 (mol%)	UHMWPE (%)	FG (%)	Tm1 (°C)	ΔH_m (J·g^{-1})	$\%_c{}^{(a)}$	Tc (°C)	ΔH_c (J·g^{-1})	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J·g^{-1})
1	-	1	0.80	138.1	213	73.2	113.2	180	141.2	207
2	16.2	6	0.89	138.2	202	69.5	112.8	193	140.1	188
3	16.6	9	0.21	137.6	201	68.1	116.8	206	137.4	198
4	22.8	13	0.19	138.6	196	67.0	111.4	204	140.4	196
5	30.9	15	0.16	138.5	198	67.7	113.2	230	139.8	223
6	31.6	17	1.16	138.6	206	71.1	113.8	201	138.4	208
7	37.2	17	0.17	138.9	202	68.7	112.6	207	140.0	197
8	46.1	28	1.29	139.8	195	67.4	112.1	184	139.2	174
9	74.3	46	1.02	139.4	198	68.2	114.7	194	137.9	165
10	100	91	1.88	143.4	182	63.4	115.8	128	136.2	127

DSC: RT → 200°C, 5 min; 200°C →-70°C, 3 min; -70°C → 200°C; 10 K/min. (a) Bezogen auf 100% kristallines PE und Füllstoffbereinigt.[414] Die molaren Anteile von FeBIP berechnen sich aus der Differenz von Cr1 zu 100.

Alle Reaktorblends zeigen lediglich einen einzigen Schmelzpunkt, was auf eine sehr gute Homogenität des Blends schließen lässt. Auffällig sind die hohen Schmelzpunkte, welche mit reinem FeBIP-katalysierten Polyethylen gemessen wurden. Trotz der Abwesenheit von UHMWPE und einer mittleren Molmasse von 250 kg · mol^{-1} wurden hier Schmelzpunkte von 141°C

erreicht. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund liegt darin, dass durch die breite Molekulargewichtsverteilung von 8.5 eine bessere Kristallisation der Ketten ermöglicht. Für diese These sprechen auch die hohen Enthalpien der hergestellten Polymere. Makroskopische Pulvermischungen aus HDPE und UHMWPE im Verhältnis 83 : 17 (HDPE:UHMWPE) zeigten im Vergleich zwei separierte Schmelzpunkte bei gleicher Auf- und Abkühlrate (10 K/min). Die Gegenüberstellung der beiden unterschiedlichen Materialien ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

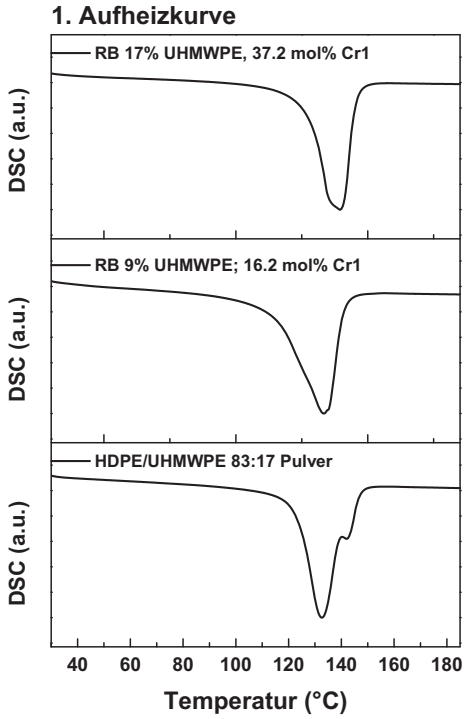


Abbildung 5.9: DSC Kurven von exemplarischen Reaktorblends im Vergleich zu einer HDPE/UHMWPE Pulvermischung. Die Reaktorblends weisen einheitlich einen Schmelzpunkt auf, während bei der Pulvermischung zwei separate Schmelzpunkte bei 132.6°C und 141.9°C auftraten.

Anhand der Tabelle 5.8 und der Auftragung 5.9 kann gefolgert werden, dass der Zweizentrenkatalysator FG/MAO/(Cr1-FeBIP) gleichermaßen eine sehr homogene Mischung aus HDPE und UHMWPE erzeugt, während Pulvermischungen nicht annähernd die gleiche Homogenität liefern. Vor der Verarbeitung mittels Spritzguss wurde der sogenannte „*melt flow index*“ (MFI) bestimmt. Mit dieser Messung wird die Fließfähigkeit der Schmelze bestimmt und es können so für eine spätere Verarbeitung Rückschlüsse gezogen werden. Die Ergebnisse sind im Vergleich zu kommerziellem Lupolen 4261 und Lupolen 5031L in der Tabelle 5.9 aufgelistet. Bei Lupolen 5031L handelt es sich um einen Spritzguss-Typ, während Lupolen 4261 für Blasformprozesse eingesetzt werden kann.

Tabelle 5.9: Messungen des Schmelzflussindex an bimodalen HDPE/UHMWPE Proben, welche mittels Spritzguss verarbeitet wurden.

Eintrag	UHMWPE (%)	FG (%)	MFI$^{(1)}$ $\left(\frac{g}{10\,min}\right)$	MFI$^{(2)}$ (%)
1	9	0.22	2.43 ± 0.33	52.0
2	13	0.20	0.82 ± 0.04	17.5
3	15	0.16	0.60 ± 0.08	9.4
4	17	0.17	0.44 ± 0.03	3.6
	Lupolen 4261		4.67 ± 0.13	100
	Lupolen 5031L		$7.82 \pm 0.52^{(3)}$	-

(1) Bestimmt bei 190°C und einer Last von 16.9 kg. Die Berechnung erfolgte anhand von 8 Durchläufen. (2) Bezogen auf Lupolen 4261. (3) Gleiche Bedingungen nur Durchführung mit 2.16 kg Last.

Anhand der erhaltenen Messergebnisse kann gesehen werden, dass die Viskosität bei 190°C mit zunehmendem UHMWPE-Gehalt ansteigt. Während ein Gehalt von 9 Gew.% im Vergleich zu reinem Lupolen 4261 zu einem Anstieg der Viskosität von 48% führt, so fällt die Reduktion des MFI bei 17 Gew.% UHMWPE noch einmal drastischer aus. Die Proben wurden dann mittels Minicompounder und Minispritzguss zu Prüfkörpern verarbeitet. Dabei wurde im Gegensatz zur MFI-Messung eine Temperatur von 200°C gewählt, um die Fließfähigkeit der Schmelze zu verbessern.

5.3.4 Mechanische Charakterisierung

Die mechanische Charakterisierung erfolgte mittels Zug-Dehnungs-Experimenten um charakteristische Größen wie E-Modul, Festigkeit und Bruchdehnung zu bestimmen. Anhand der vorangegangenen MFI-Messung wurde für die Proben mit hohem UHMWPE-Gehalt eine schlechtere Verarbeitbarkeit erwartet. Durch die angelegten Parameter bei der Verarbeitung konnten von jeder Scale-Up-Serie Prüfkörper erhalten werden (6 Prüfkörper jeweils) und vermessen werden.

Tabelle 5.10: Mechanische Eigenschaften von spritzgegossenen HDPE/UHMWPE FG-Reaktorblends.

	FG (Gew.%)	UHMWPE (Gew.%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	E-Modul (MPa)	Fmax (MPa)	ε-Bruch (%)
1	0.22	9	362	9.4	$1\,770 \pm 170$	77 ± 2	9 ± 3
2	0.2	13	474	6.9	$1\,210 \pm 80$	71 ± 3	13 ± 3
3	0.16	15	576	8.2	890 ± 40	52 ± 1	10 ± 1
4	0.17	17	680	10.9	840 ± 40	54 ± 3	11 ± 2
Lupolen 4261			210	10.1	787 ± 34	70 ± 2	14 ± 3

Durchgeführt nach DIN EN ISO 527. Verarbeitungsbedingungen: 200°C, 100 U·min^{-1}, 90 sec, 220°C Transferzylinder, 60°C Formtemperatur, Einspritzdruck 9 bar, 9 sec.

Im Vergleich zu kommerziellem Lupolen 4261 ergaben sich für die hergestellten Reaktorblends deutlich höhere Steifigkeiten. Im Besonderen das Reaktorblend mit einem UHMWPE-Gehalt von 9 Gew.% zeigt die größte Verstärkung mit einem Modul von 1.8 GPa. Der Verlauf der Steifigkeit war umgekehrt proportional zum UHMWPE-Gehalt und entsprach der Reduktion des MFI. Es ist deshalb davon auszugehen, dass zu hohe UHMWPE-Anteile die Verarbeitung zusehends erschweren, was in schlechteren Eigenschaften resultiert. Es sollte hier auch erwähnt werden, dass die Festigkeit von Lupolen 4261 einen sehr optimierten Wert darstellt. Übliche Spritzgusstypen bewegen sich hier im Bereich von 30 MPa (z.B. Hostalen GC 7260, LyondellBasell). Um die verbesserte Steifigkeit der FG-HDPE/UHMWPE Reaktorblends genauer zu verstehen, musste die Struktur der UHMWPE Dispersion im nativen Blend und die Beschaffenheit der Prüfkörper genauer analysiert werden.

5.3.5 In-situ UHMWPE Nanoplättchen und Nachweis der Nanostrukturierung

Zur Untersuchung der Morphologie und der UHMWPE Dispergierung wurden die erhaltenen Polymere schmelzgepresst (5 bar, 60°C, 30 min) und die erhaltenen Prüfkörper mit heißem Xylol (150°C) extrahiert, um die niedermolekularen HDPE Fraktionen zu entfernen. Das zurück gebliebene, kristalline UHMWPE wurde dann mittels SEM Mikroskopie untersucht. In der nachfolgenden Abbildung ist die Probe mit 15 Gew.% UHMWPE gezeigt.

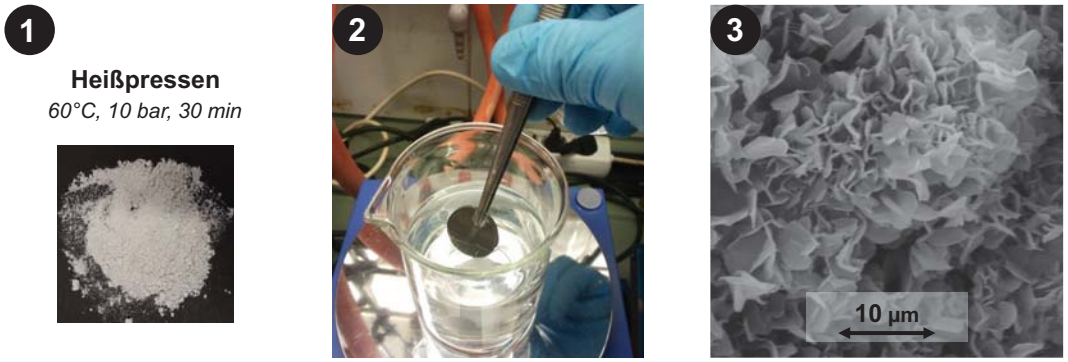


Abbildung 5.10: Vorgehensweise zur Untersuchung der Struktur des nativen UHMWPE im Reaktorblend. Die Probe FG-15% UHMWPE wurde mittels Schmelzpressen in eine stabile Form überführt (1) und dann mit heißem Xylol (150°C) durch mehrmaliges Dippen (10×) von der HDPE Matrix befreit (2). Unter dem Elektronenmikroskop konnten UHMWPE-Plättchen identifiziert werden (3).

In den Aufnahmen wird deutlich, dass sich während der Polymerisation durch mesoskopische Formreplikation der FG-Nanoplättchen UHMWPE-Plättchen bildeten. Durch den Präparationsprozess der SEM Prüfkörper kann eine thermische Beeinflussung des nativen Reaktorblends ausgeschlossen werden, sodass die Plättchenmorphologie nur durch die Polymerisation selbst hervorgerufen worden sein kann.

Die Analyse der nativen Reaktorblends mittels DSC zeigte nur einen Schmelzpunkt, wodurch eine Phasenseparation durch schlecht dispergierte Polymerfraktionen ausgeschlossen werden konnte. Die spritzgegossenen Prüfkörper wurden daraufhin mittels DSC untersucht, um einen Vergleich zwischen den nativen Pulvern und den Werkstoffeigenschaften ziehen zu können. Dazu wurde aus den Prüfkörpern am parallelen Steg eine Probe ausgeschnitten und mittels DSC (10 K/min) untersucht (vgl. Abbildung 5.11). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.11 aufgeführt.

Tabelle 5.11: DSC Analyse der spritzgegossenen Prüfkörper.

	Cr1 (mol%)	UHMWPE (%)	FG (%)	T_{m1} (°C)	ΔH_m (J·g^{-1})	Tc (°C)	T_{m2} (°C)
1	16.6	9	0.21	133.5 + 139.6	203	118.5	136.5
2	22.8	13	0.19	133.2 + 135.7	170	115.6	133.5
3	30.9	15	0.16	129.2 + 134.7	168	116.3	130.9
4	37.2	17	0.17	129.1 + 133.8	163	116.9	130.5
Lupolen 4261	-	1	-	132.7	176	113.9	131.7

DSC: RT → 200°C, 5 min; 200°C →-70°C, 3 min; -70°C → 200°C; 10 K/min.

Im Vergleich zu den erhaltenen Pulvern trat bei spritzgegossenen Prüfkörper, abgesehen von Lupolen 4261, ein zweiter Schmelzpunkt in der ersten Aufheizkurve hervor, der in der Abkühlungskurve und in der zweiten Aufheizkurve nicht mehr beobachtet wurde. Im Vergleich zu den Pulverproben (vgl. Tabelle 5.8, S. 122) lagen niedrigere Schmelzpunkte vor. Während

des Spritzgussprozesses musste sich folglich eine weitere, kristalline Spezies gebildet haben, welche auch für die verbesserten mechanischen Eigenschaften verantwortlich gemacht werden kann. Diese weitere Kristallform war außerdem thermisch nicht reversibel, sodass nach dem Auslöschen der thermischen Vorgeschichte das klassische Verhalten festgestellt wurde.

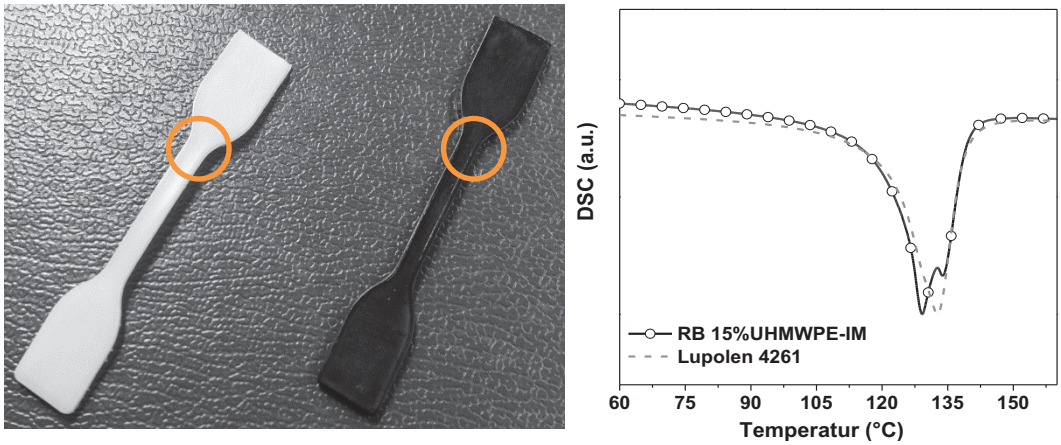


Abbildung 5.11: Thermische Untersuchung von spritzgegossenen Prüfkörpern. Aus den Prüfkörpern (ungeprüft) wurde ein Stück des Stegs entnommen (orangene Markierung) und mittels DSC analysiert. Im Gegensatz zu Lupolen 4261 zeigen die FG-Reaktorblends zwei Schmelzpunkte, was auf eine weitere kristalline Spezies schließen lässt.

Die morphologische Analyse der Prüfkörper erfolgte analog zur DSC, mit dem Unterschied, dass der ausgeschnittene Teil des Prüfkörpers noch zusätzlich durchgeschnitten wurde, um das Innere freizulegen. Die Präparation der Proben erfolgte durch Anlösen mit heißem Xylol.

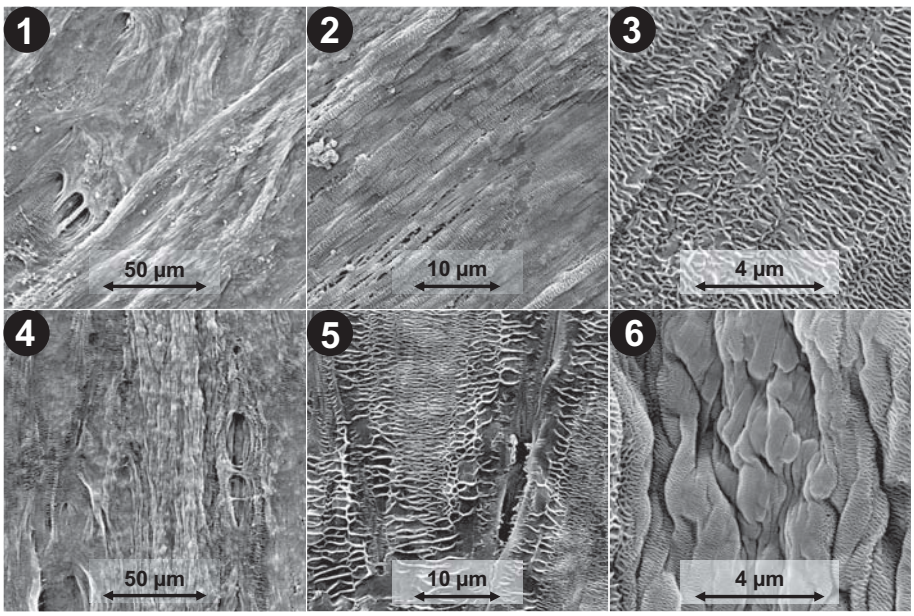


Abbildung 5.12: SEM Charakterisierung von spritzgegossenen Prüfkörpern mit 17 Gew.% UHMWPE (1-3) und 9 Gew.% UHMWPE. In der jeweils größten Vergrößerung sind die Shish-Kebab Nanostrukturen in Spritzgussrichtung sehr gut zu sehen. Die Proben wurden vor der mikroskopischen Untersuchung mit heißem Xylol behandelt, um die HDPE Fraktion zu entfernen.

Entsprechende SEM Aufnahmen (Abbildung 5.12) zeigen das Vorliegen von sogenannten Shish-Kebab-Strukturen, welche ein wesentliches Charakteristikum von selbstverstärkenden Polyethylenen sind.[223, 230] An der Oberfläche des Prüfkörpers wurden diese Strukturen nicht festgestellt, es konnte somit eine gerichtete Oberflächenkristallisation ausgeschlossen werden.

Ein direkter Vergleich der erhaltenen Strukturen zeigt, dass bei 9 Gew.% UHMWPE ein dichteres Netzwerk mit feineren Strukturen, als bei 17 Gew.% UHMWPE erzeugt wurde. Das Zusammenspiel aus Füllstoffkonzentration, Viskosität der Schmelze und Anteil an homogen verteiltem UHMWPE ist somit essentiell für eine effektive Selbstverstärkung.

5.3.6 Morphologie der Füllstoffdispersion

Die Analyse der FG Dispersion erfolgte an TEM Dünnschnitten und ist an der Probe mit den besten mechanischen Eigenschaften (9 Gew.% UHMWPE, 0.22 Gew.% FG) gezeigt.

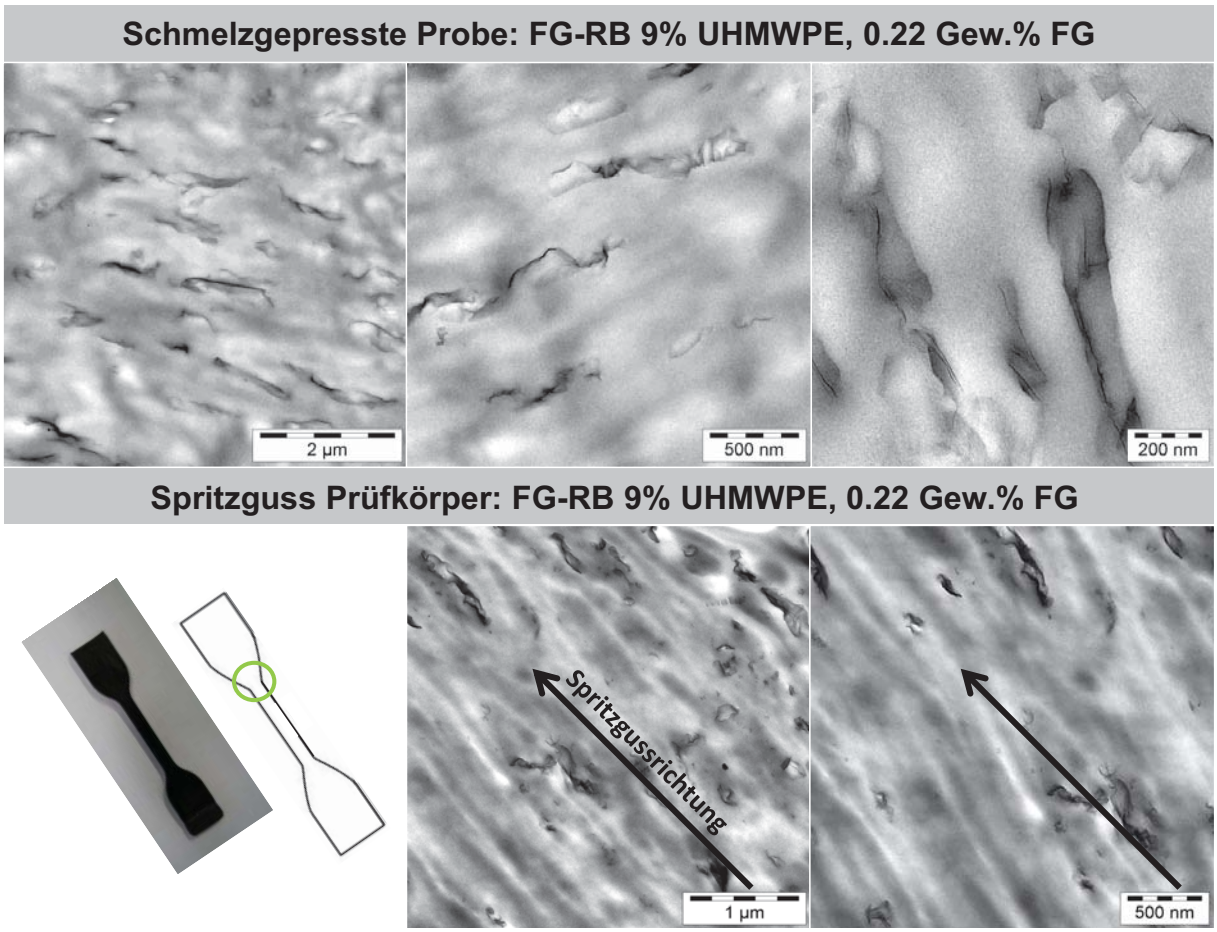


Abbildung 5.13: TEM Aufnahmen des Reaktorblends mit 9% UHMWPE und 0.22 Gew.% FG. Anhand der Bilder ist zu erkennen, dass gepressten Proben (60°C) eine homogene Verteilung des Füllstoffes aufweisen. Die Analyse der Spritzgussprüfkörper zeigt die Andeutung einer Ausrichtung der FG-Schichten entlang der Spritzgussrichtung, kann aber durch die Aufnahmen nicht bestätigt werden.

Die Verteilung von FG ist, hervorgerufen durch die effektive Dispergierung während der geträgerten Olefinpolymerisation als gut anzusehen. Jedoch lagen keine exfolierten Strukturen vor, sondern es kann hier von Mehrlagengraphenen gesprochen werden, dessen Dimensionen aber noch deutlich im Nanometerbereich liegen. Eine Ausrichtung der FG Schichten in Spritzgussrichtung, zur weiteren Verbesserung der Zugeigenschaften konnte nicht eindeutig beobachtet werden.

5.3.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Coträgerung der Komplexe Cr1 (UHMWPE) und FeBIP (HDPE) auf FG zu definierten Zweizentrenkatalysatoren beschrieben. Durch die gute Verträglichkeit der Katalysatoren untereinander konnten hohe Aktivitäten und eine Steuerung der MWD erzielt werden, ohne die charakteristischen Molmassenfraktionen zu verändern.

Es konnte sowohl im kleinen Maßstab als auch im Scale-Up gezeigt werden, dass die Steuerung des UHMWPE-Anteils in Abhängigkeit der molaren Menge an Cr1 im Katalysatorblend erfolgt. Die Reaktorblends wurden in einem Bereich von reinem HDPE bis hin zu reinem UHMWPE variiert. Dabei zeigte sich aufgrund der unterschiedlichen Aktivität der Katalysatoren auf dem Material, dass es hohe Anteile an Cr1 erfordert, um gleichzeitig hohe UHMWPE-Gehalte zu erzielen. Bei einem Anteil von knapp 74 mol% wurden 46 Gew.% UHMWPE im Blend erreicht.

Durch Kinetikmessungen konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zu den Einzelaktivitäten, der Zweizentrenkatalysator einer Diffusionsbarriere während der Polymerisation auf FG unterliegt. Dies stellt einen identischen Befund zum System FG/MAO/(Cr1-CrBIP) dar und kann auf den Aufbau des Trägermaterials zurückgeführt werden, welches keine Fragmentation während der Polymerisation zeigt.

Für den Transfer in den größeren Maßstab wurde Cr1 so eingesetzt, dass ein maximaler Anteil von 17 Gew.% UHMWPE (37.2 mol% Cr1) im Blend resultierte. Höhere Anteile wurden nicht angestrebt, da sich durch MFI Messungen eine Erhöhung der Schmelzviskosität zeigte. Bei der Verarbeitung wurde die Temperatur um 10°C im Vergleich zur MFI-Messung auf 200°C erhöht, um eine bessere Verarbeitbarkeit zu ermöglichen. Die Verarbeitung von allen Scale-Up Proben konnte erfolgreich mittels Extrusion und Spritzguss erfolgen, wodurch das Reaktorblendkonzept bestätigt werden konnte. Die entsprechenden Materialien zeigten im Vergleich zu kommerziellen Polyethylenen eine verbesserte Steifigkeit (+ 125%) und ähnliche Festigkeiten und Bruchdehnungen.

Die Homogenität der Proben wurde durch DSC anhand des Schmelzpunktskriteriums bestätigt.

In Abhängigkeit des UHMWPE-Gehaltes wurde eine Verschiebung des ersten Schmelzpunktes hin zu 141°C beobachtet, wobei die Kristallinität des FeBIP-katalysierten HDPE in der zweiten Aufheizkurve einen ähnlich hohen Schmelzpunkt zeigte. Ungeachtet dessen wurde bei allen nativen Pulvern ausschließlich ein Schmelzpunkt festgestellt, während Pulvermischungen, bestehend aus HDPE und UHMWPE separierte Schmelzpunkte aufwiesen. Eine Analyse von nativen Pulvern, nachdem die HDPE Fraktion mit heißem Xylol entfernt worden war, zeigte die Bildung von UHMWPE-Nanoplättchen während der Polymerisation durch mesoskopische Formreplikation. Dies steht im Gegensatz zu bimodalen FG-Wachs-UHMWPE-Reaktorblends, wo eine solche Bildung nicht beobachtet werden konnte. Es kann die Theorie aufgestellt werden, dass die Kristallisationsgeschwindigkeiten von HDPE und UHMWPE während der Polymerisation im Einklang mit der Polymerisationsgeschwindigkeit stehen und so diese Nanoplättchen erzeugt werden konnten.

Die mechanische Verstärkung der Reaktorblends konnte durch SEM Untersuchungen auf die in-situ Bildung von Shish-Kebab Kristalliten zurückgeführt werden. Die Ausbildung dieser Strukturen konnte zusätzlich mittels DSC, anhand eines zweiten Schmelzpunktes in der ersten Aufheizkurve, verifiziert werden. Das kommerzielle Referenzpolymer Lupolen 4261 zeigte diese Verstärkung nicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Zweizentrenkatalysator FG/MAO/(Cr1-FeBIP) in der Lage ist, extrusionsfähige, bimodale FG-HDPE/UHMWPE Reaktorblends mit sehr guter Graphendispersion und selbstverstärkenden Eigenschaften zu erzeugen. Durch die Kombination aus Reaktorblendtechnologie und optimal dispergiertem UHMWPE in Form von Nanoplättchen (mesoskopische Formreplikation) sind durch einfache und konventionelle Prozessierung selbstverstärkende Polyethylene mit verbessertem Eigenschaftsprofil zugänglich.

Dieses Konzept stellt folglich eine Verbesserung gegenüber aufwändigen Prozesstechniken wie OPIM,[233] SCORIM,[232] oder ähnlichen Verfahren dar, da diese Methoden lange Zykluszeiten und spezielle Geräte zur Verarbeitung benötigen. Im direkten Vergleich der erhaltenen Strukturen wurde festgestellt, dass bei 9 Gew.% UHMWPE ein dichteres Netzwerk mit feineren Strukturen, als bei 17 Gew.% UHMWPE erzeugt wurde. Das Zusammenspiel aus Füllstoffkonzentration, Viskosität der Schmelze und Anteil an homogen verteiltem UHMWPE ist somit essentiell für eine effektive Selbstverstärkung.

5.4 Bimodale Polyethylene III - das System FG/MAO/(CrBIP-FeBIP)

Die abschließende Serie aus bimodalen Reaktorblends, bestehend aus PE-Wachs und HDPE mit einem mittleren Molekulargewicht von 2×10^5 kg·mol^{-1}, diente dazu das Konzept der vorangegangenen Polyethylene zu bestätigen und auch eine klare Aussage über das charakteristische Polymerisationsverhalten der Single-Site Katalysatoren treffen zu können. Im Gegensatz zu den weiteren bimodalen Polyethylenen besitzt diese Serie lediglich die Aufgabe den Weg zu trimodalen Polyethylenen zu ebnen und das vollständige „*proof of principle*“ aufzuzeigen. Die Vorgehensweise war komplett analog zu den Serien FG/MAO/(CrBIP-Cr1) und FG/MAO/(FeBIP-Cr1) gehalten, mit dem Unterschied, dass bei FG/MAO/(CrBIP-FeBIP) beide Katalysatorprecursorverbindungen mit TMA voralkyliert wurden.

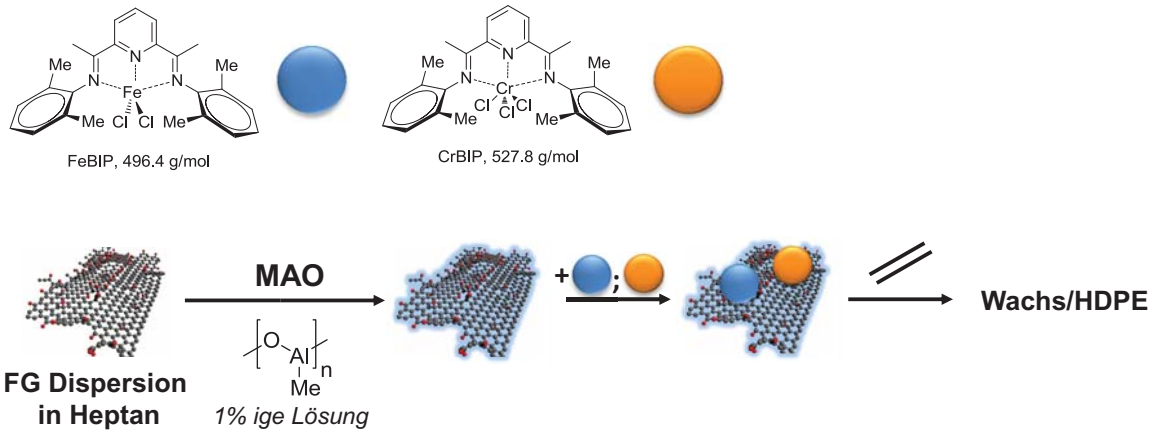


Abbildung 5.14: Vorgehensweise zur Synthese von bimodalen FG-Wachs/HDPE Reaktorblends zur vollständigen Verifizierung des Reaktorblendkonzeptes.

Während bei den vorher diskutierten Systemen die Aktivitäten sehr unterschiedlich waren, so wurden im Falle von FG/MAO/(CrBIP-FeBIP) die Extrempunkte der Aktivität miteinander kombiniert. CrBIP wurde deshalb in bewährtem Überschuss von 19.0 µmol/L eingesetzt und FeBIP nur in einem engen Bereich von 2.6 bis 13.6 mol% variiert. Die Ergebnisse der Synthesen sind in Tabelle 5.12 aufgelistet.

Dabei zeigt sich, dass selbst bei einem Anteil von lediglich 2.6 mol% schon ein HDPE Anteil von knapp einem Drittel erhalten wird. Dabei wurde PE-Wachs so definiert, dass Ketten mit einem Molekulargewicht von unter 5 000 g·mol^{-1} zu PE-Wachs gezählt wurden, während die höheren Fraktionen als HDPE bezeichnet werden.

Die Gesamtaktivität der FG/MAO/(CrBIP-FeBIP) Katalysatoren erhöhte sich mit zunehmendem Anteil an FeBIP, lag aber deutlich unter der Aktivität von FG/MAO/FeBIP. Simultan zum Aktivitätsverlauf wurde ein Anstieg der gewichtsmittleren Molmasse festgestellt. Diese lag bei einem Anteil von 58% HDPE bei 280 kg · mol^{-1}. Ausgehend von diesem Befund kann davon

Tabelle 5.12: Ergebnisse der Synthesen mit dem System FG/MAO/(CrBIP-FeBIP).

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	$M_w{}^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	HDPE (Gew.%)	$FG^{(b)}$ (Gew.%)
1	19.0	0.5	2.6	8.3	4 220	54	50	32	1.20
2	19.0	1.0	5.0	6.4	3 140	163	130	46	1.57
3	19.0	2.0	9.5	10.1	4 785	208	160	52	0.98
4	19.0	3.0	13.6	12.8	5 750	280	240	58	0.78

weitere Bedingungen: FG = 100 mg; T_{Pol} = 40°C; t_{Pol} = 60 min; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 115 : 1. (a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Bestimmt durch Auswaage.
Die Präkatalysatoren wurden vor der Zugabe zum aktivierten Träger mit 10 Äquiv. TMA (0.02 M) alkyliert.

ausgegangen werden, dass eine Steuerung der MWD erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die genaueren Zusammenhänge bezüglich der GPC Verteilungen werden noch einmal separat diskutiert.

5.4.1 Kinetikmessungen

Eine Betrachtung der Katalysatorkinetiken des Systems FG/MAO/(CrBIP-FeBIP) wurde angestrebt, um die verschiedenen Zweizentren-Systeme zu ergänzen und in den geeigneten Kontext zu stellen. In Abbildung 5.15 sind die entsprechenden Geschwindigkeitsprofile der Einzelkatalysatoren und der cogeträgerten Systeme gezeigt. Es ist ein ähnlicher Verlauf zu beobachten, welcher durch die Polymerisationseigenschaften von FG/MAO/FeBIP dominiert wird. Das Niveau des Zweizentrenkatalysators lag zwischen dem aktivsten System FG/MAO/(FeBIP-Cr1) und FG/MAO/(CrBIP-Cr1).

Der Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit ist analog zu (FeBIP-Cr1) zu sehen und wird vorwiegend durch den Eisen-Katalysator bestimmt. Der Anteil an CrBIP im Blend ist ähnlich wie bei FG/MAO/(CrBIP-Cr1) von einer untergeordneten Rolle. Durch den Vergleich der Kinetiken kann als Aktivitätsreihenfolge der Einzentrenkatalysatoren FeBIP, Cr1 und CrBIP ermittelt werden. Bei den Zweizentrenkatalysatoren ergibt sich die Reihenfolge FG/MAO/(FeBIP-Cr1), (CrBIP-FeBIP) und (CrBIP-Cr1). Auch bei diesem abschließenden System konnte die Gesamtaktivität nicht als additive Zusammensetzung der Einzelkatalysatoren gesehen werden.

5.4.2 Thermische Eigenschaften

Anhand der hohen Schmelzenthalpien und dem Vorliegen von nur einem einzigen Schmelzpunkt kann geschlussfolgert werden, dass beide Katalysatoren streng lineares Polyethylen erzeugen und dass das Reaktorblend homogen in seiner nativen Form vorliegt.

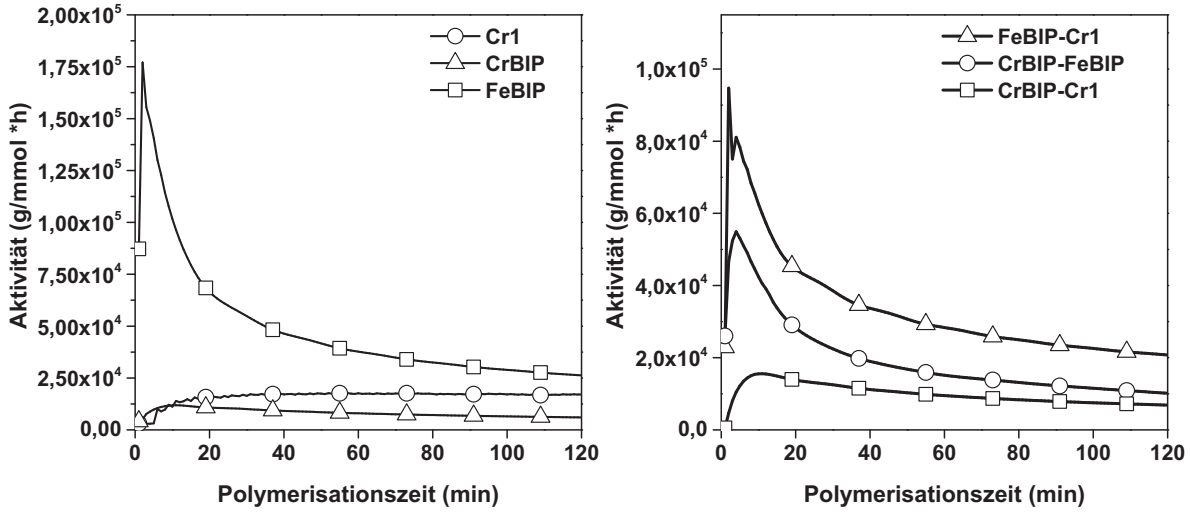


Abbildung 5.15: Kinetikmessungen des Systemes FG/MAO/(FeBIP-CrBIP). Im Vergleich liegt hier die Aktivität unter dem System FG/MAO/(Cr1-FeBIP), aber über der Kombination aus Cr1 und CrBIP. Somit kann auch hier bestätigt werden, dass CrBIP der am wenigsten aktive Single-Site Katalysator ist. Weitere Bedingungen: FG = 100 mg, Al : M = 115:1, Heptan = 300 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, t_{Pol} = 120 min, TiBAl = 2.0 mmol. FeBIP und CrBIP wurden mit 10 Äquiv. TMA voralkyliert.

Aus den sinkenden Enthalpien und somit Kristallinitäten der ersten Aufheizkurve kann ferner geschlussfolgert werden, dass mit einem zunehmenden Anteil an HDPE die Kristallisation während der Polymerisation verschlechtert wird. Dies kann sowohl mit den längeren PE-Ketten, als auch mit der höheren Aktivität von FeBIP korreliert werden. Eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit ist gleichzusetzen mit einer größeren Bildungsgeschwindigkeit der HDPE-Ketten, wodurch sich in Kombination mit PE-Wachs keine optimale Packung mehr ergeben kann. Bei der vergleichsweise langsamen Abkühlung der Schmelze in der DSC kann dies kompensiert werden.

Tabelle 5.13: DSC Analyse der bimodalen FG-Wachs/HDPE Reaktorblends.

	FeBIP (mol%)	HDPE (%)	FG (%)	T_{m1} (°C)	ΔH_m ($J \cdot g^{-1}$)	$\%_c{}^{(a)}$	T_c (°C)	ΔH_c ($J \cdot g^{-1}$)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} ($J \cdot g^{-1}$)
1	2.6	32	1.20	127.3	226	78.0	113.2	229	107.1 + 127.9	233
2	5.0	46	1.57	130.7	190	65.8	113.5	240	107.3 + 130.6	230
3	9.5	52	0.98	132.0	185	63.7	114.0	250	103.2 + 131.1	238
4	13.6	58	0.78	134.2	192	66.0	113.7	240	102.6 + 130.2	225

DSC: RT → 200°C, 5 min; 200°C →-70°C, 3 min; -70°C → 200°C; 10 K/min. (a) Bezogen auf 100% kristallines PE und Füllstoffbereinigt.[414]

In der zweiten Aufheizkurve zeigten die Wachs-HDPE-Reaktorblends zwei separierte Schmelzpunkte, was bei den Wachs/UHMWPE Proben nicht aufgetreten war. Dieser Befund legt nahe, dass es darüber hinaus zu einer Domänenbildung des PE-Wachses und zu einer Art Cokristallisation von Wachs und HDPE gekommen sein muss. Dementsprechend wurden die Schmelz-

punkte des HDPE, welche im Falle von HDPE/UHMWPE noch deutlich über 135°C lagen, zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Kristallinitäten der nativen Materialien lag zwischen 66% und 78%, während die rekristallisierten Proben Werte zwischen 76% und 81% zeigten.

5.4.3 Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen

Die vorgestellten bimodalen FG-Wachs/HDPE Reaktorblends wurden mittels HT-GPC analysiert. In den nachfolgenden Abbildungen 5.16-5.18 sind jeweils exemplarische bimodale Reaktorblends im Vergleich zu den GPC Kurven der einzelnen Single-Site Katalysatoren aufgetragen und direkt übereinander geplottet. Durch dem geometrischen Vergleich der Peakmaxima kann eindeutig festgestellt werden, dass die Molekulargewichte nicht von dem jeweiligen Katalysatorblend verschoben werden und die ursprünglichen Polymerisationseigenschaften im Blend erhalten bleiben.

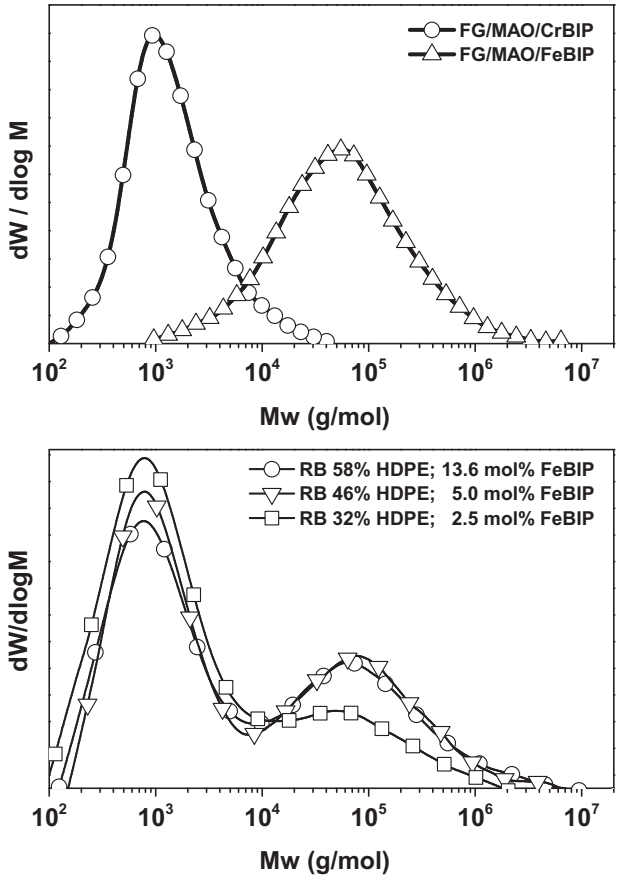


Abbildung 5.16: Vergleich der erhaltenen FG-Wachs/HDPE Reaktorblends mit den individuellen Molekulargewichten der Einzelkatalysatoren. Aus dem direkten geometrischen Vergleich wird deutlich, dass die Polymerisationseigenschaften der Single-Site Katalysatoren im Blend erhalten bleiben.

Im direkten Vergleich von PE-Wachs und HDPE sowohl in den Einzel- als auch in den Re-

aktorblendauftragungen stimmen die Molekulargewichte und die Polydispersitäten miteinander überein. Dies ist im Falle von CrBIP und FeBIP auch die Erwartungshaltung, da beide Systeme über das identische Ligandensystem verfügen. Ein gegenseitiger Austausch würde folglich die ursprünglichen Systeme generieren.

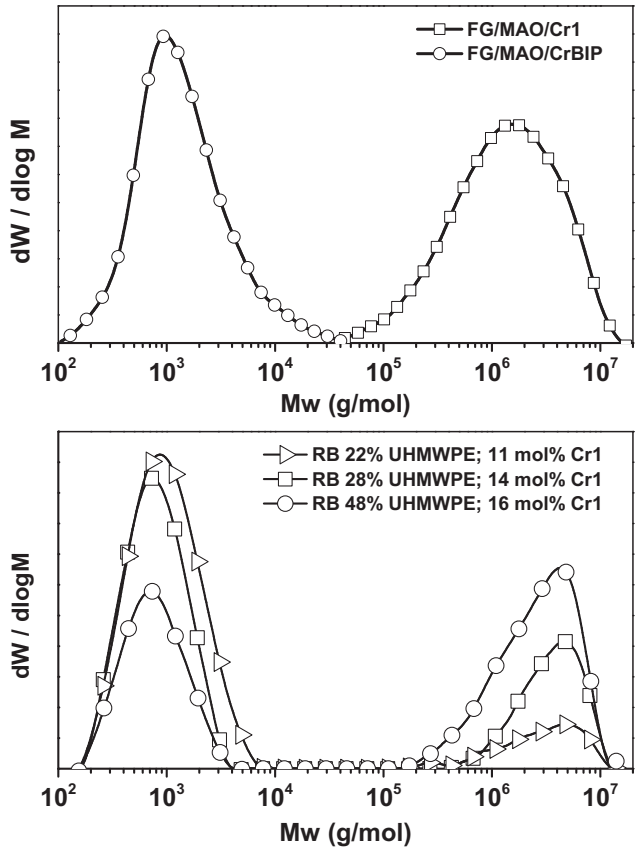


Abbildung 5.17: Vergleich der erhaltenen FG-Wachs/UHMWPE Reaktorblends mit den individuellen Molekulargewichten der Einzelkatalysatoren. Aus dem direkten Vergleich wird deutlich, dass die Polymerisationseigenschaften der Single-Site Katalysatoren im Blend erhalten bleiben.

Im Vergleich des CrBIP-Katalysators mit Cr1 und der damit einhergehenden Synthese von sehr breit verteilten, bimodalen Reaktorblends sind die Polydispersitäten im Blend kleiner, als bei den Einzelsystemen (Abbildung 5.17). Die absolute Lage der Molekulargewichte wird jedoch auch hier nicht beeinflusst. Wie in Kapitel 5.2 lässt sich der Anteil an UHMWPE mit dem molaren Anteil an Cr1 steuern, somit kann die engere Polydispersität nur durch die verminderte Aktivität zurückzuführen sein. Auch die Messungenauigkeit bei der HT-GPC kann hier eine Ursache für die verbreiterten Kurven sein. Die Absolutwerte der Polydispersität liegen für die einzelnen Peaks im Bereich von 2.1 bis 2.8.

Auch die letzte Serie mit den FG/MAO/(Cr1-FeBIP) zeigt im direkten Vergleich der HT-GPC Kurven (Abbildung 5.18), dass die Katalysatoren miteinander verträglich sind. Auch hier sind

die Molekulargewichte identisch, jedoch ist die Polydispersität von Cr1 im Zweizentrensystem enger, als im Einzentrensystem, was auch hier mit der Dominanz von FeBIP begründet werden kann. Ein gegenseitiger Ligandenaustausch kann hier ausgeschlossen werden, da dadurch in der GPC eine PE-Wachs Fraktion hätte auftreten müssen (in-situ Bildung von CrBIP).

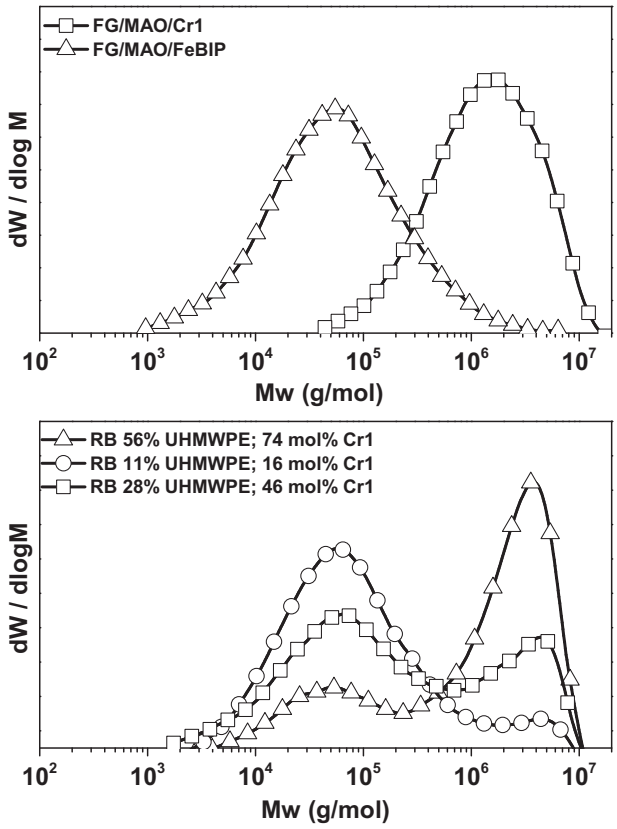


Abbildung 5.18: Vergleich der erhaltenen FG-HDPE/UHMWPE Reaktorblends mit den individuellen Molekulargewichten der Einzelkatalysatoren. Aus dem direkten Vergleich wird deutlich, dass die Polymerisationseigenschaften der Single-Site Katalysatoren im Blend erhalten bleiben.

Anhand der dargestellten Molekulargewichtsverteilungen ist es ersichtlich, dass die typischen Polymerisationseigenschaften der Single-Site Katalysatoren im Katalysatorblend erhalten bleiben. Von der Mischung der Katalysatoren wird einzig die Aktivität der Systeme beeinflusst. Durch einfache Variation der Anteile konnten gezielt Polyethylene mit definierter Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden.

5.4.4 Zusammenfassung

Durch die Synthese von bimodalen FG-Wachs/HDPE Reaktorblends durch das Vergleichssystem FG/MAO/(CrBIP-FeBIP) konnte gezeigt werden, dass auf dem Trägermaterial FG alle Katalysatorkombinationen miteinander kompatibel sind. Durch den Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen mit den individuellen Systemen konnte als Kernpunkt herausgearbeitet werden, dass die mittleren Molekulargewichte nicht durch ein Katalysatorblend beeinträchtigt werden. Im Gegenzug kann die Aktivität der Zweizentrenkatalysatoren nicht von den einzelnen Aktivitäten als Summe angesehen werden. Stattdessen unterliegen die Geschwindigkeitsprofile diffusionslimitierten Bedingungen, was typisch für Träger ohne Fragmentierungseigenschaften ist. Polymerisationen mit FG als Trägermaterial können folglich als Kombination aus heterogener und in-situ Polymerisation angesehen werden.
Sowohl im zuletzt vorgestellten System, als auch in den vorangegangenen Beispielen wird der Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit maßgeblich durch die Bisiminopyridylkatalysatoren bestimmt, während der UHMWPE-Katalysator Cr1 eher einen konstanten Beitrag zur Polymerisation liefert. Dies konnte aus dem Vergleich der Aktivitätskurven geschlossen werden.
Durch die systematische Analyse von bimodalen PE-Reaktorblends konnten wesentliche Erkenntnisse bezüglich der Molekulargewichtssteuerung gewonnen werden und so essentielle Vorarbeiten hin zu trimodalen Polyethylenen getätigt werden. Der Kernpunkt dabei war, dass die typischen Molekulargewichtsverteilungen der Einzentrenkatalysatoren im Katalysatorblend bewahrt bleiben (vgl. Abbildung 5.19).

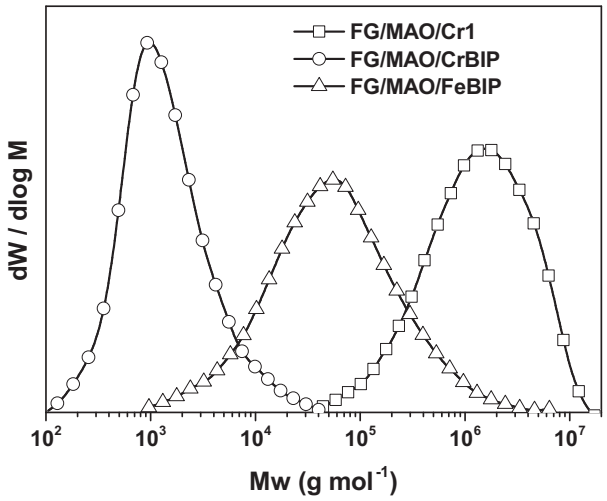


Abbildung 5.19: Anhand der Einzelauftragungen der verschiedenen Single-Site Systeme und den dargelegten Ergebnissen der verschiedenen binären Katalysatormischungen sind trimodale Polyethylen Reaktorblends mit definierter MWD auf dem Trägermaterial FG zugänglich.

6 Trimodale FG-PE Reaktorblends durch Mehrzentrenkatalysatoren

Kommerzielle Polymere weisen eine breite Molmassenverteilung auf, um gezielt Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften nehmen zu können. So bewirkt beispielsweise ein geringes zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n: 3×10^4 - 2×10^5 g·mol^{-1}) eine bessere Verarbeitbarkeit und Steifigkeit, während mit einem Anteil an hochmolekularem PE die Festigkeit und die Zähigkeit des Materials steigt.

In Kapitel 5.3 konnten durch die Synthese von bimodalen FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends selbstverstärkte PE-FG-Nanokomposite zugänglich gemacht werden. Maßgeblichen Einfluss auf die Eigenverstärkung konnte der Bildung von Shish-Kebab-Nanostrukturen durch eine gerichtete Kristallisation während des Spritzgusses zugeordnet werden. Die Steifigkeit konnte durch einen UHMWPE-Anteil von 9 Gew.% auf + 125% verbessert werden. Mit weiter steigendem UHMWPE-Gehalt wurde jedoch eine Verschlechterung beobachtet, was auf eine erhöhte Viskosität zurückgeführt wurde und durch Messungen des MFI bestätigt werden konnte. Weiterhin konnte die gegenseitige Kompatibilität der drei Single-Site-Katalysatoren Cr1 (UHMWPE), FeBIP (HDPE, 2×10^5 g/mol) und CrBIP (PE-Wachs) durch systematische Analyse bimodaler Blends bestätigt werden.

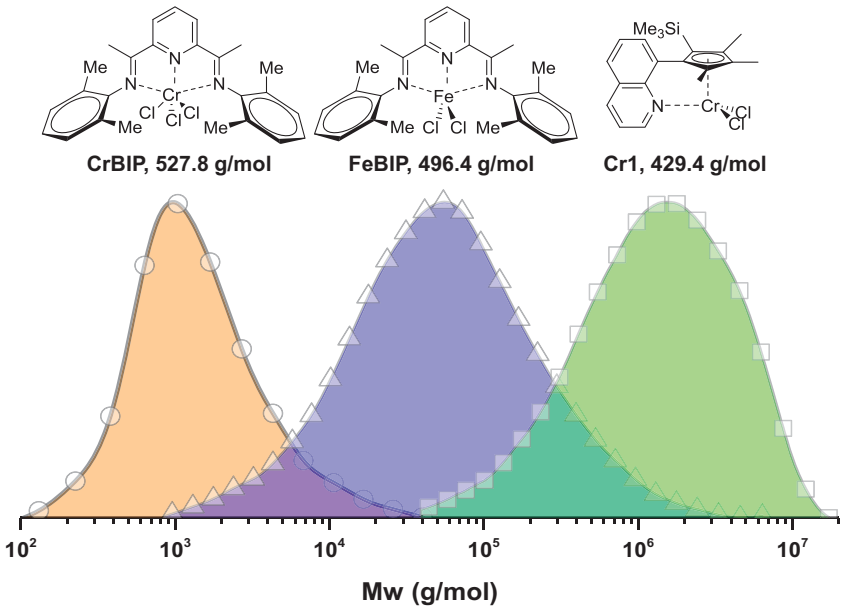


Abbildung 6.1: Mit dem System FG/MAO/(Cr1-FeBIP-CrBIP) sollen trimodale PE-Reaktorblends auf dem Trägermaterial FG erzeugt werden.

PE-Wachs ist durch sein geringes Molekulargewicht als Verarbeitungshilfsmittel verwendbar. Durch die selektive Zusteuerung von PE-Wachs durch Dreizentrenkatalysatoren soll untersucht werden, wie sich ein höherer UHMWPE-Gehalt ($\geq$ 15%) auf die mechanischen Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit auswirkt. Dabei soll durch das Zusammenspiel der drei PE-Fraktionen sowohl eine optimale Ausbildung von Shish-Kebab-Strukturen bewirkt werden als auch funktionalisiertes Graphen (FG) homogen dispergiert werden. Aus diesen Synergien soll ein Faserverbundwerkstoff mit überlegenem Eigenschaftsprofil hervorgehen.

In einer zweiten Serie soll gezielt der Einfluss der bulk-Molmasse der HDPE-Fraktion untersucht werden. Wie eingangs beschrieben, steigen mit zunehmender Kettenlänge die Festigkeit und Zähigkeit. Sterisch gehinderte Zirconocene können ohne Wasserstoffregelung hochmolekulare Polyethylene mit nicht zu vernachlässigen UHMWPE-Anteilen herstellen. Die Analyse der Katalysatorkompatibilität und die Verarbeitungsparameter stehen bei dieser Reihe im Vordergrund. Die Katalysatoren Zr1 und Zr2 und deren Molekulargewichtsverteilungen sind in Abbildung 6.2 im Vergleich zu Cr1 dargestellt.

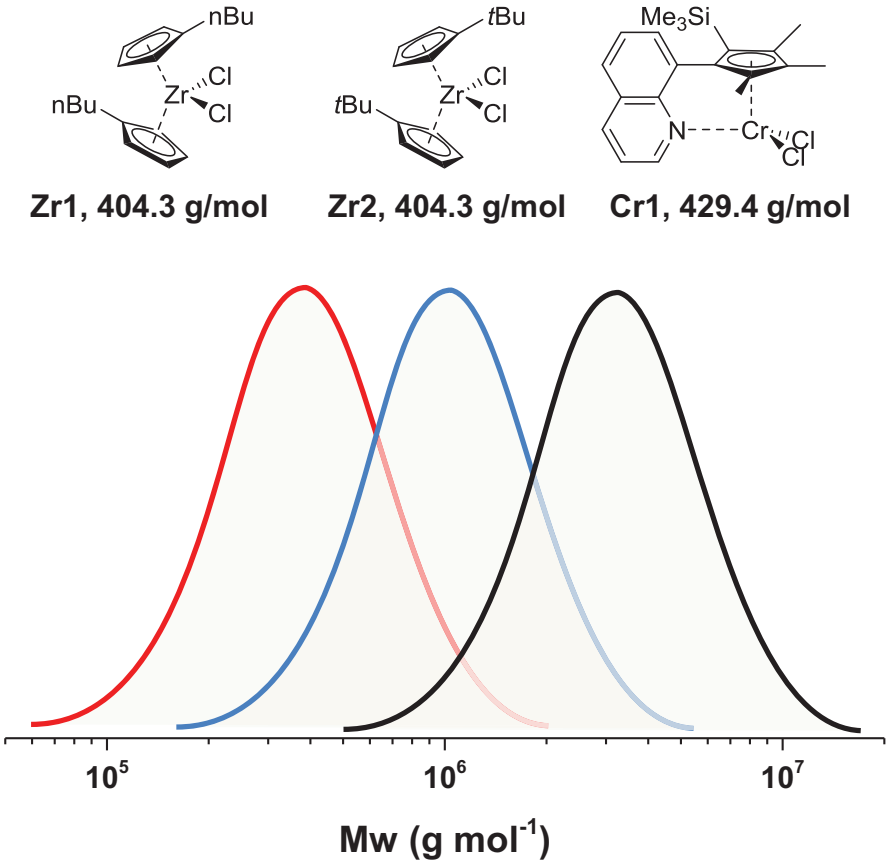
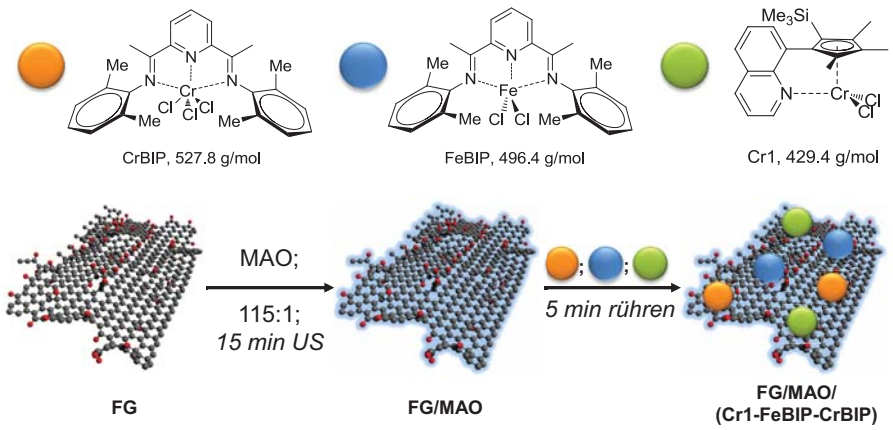


Abbildung 6.2: HT-GPC Kurven der Katalysatoren Zr1 und Zr2 im Vergleich zu Cr1. Beide Zirconocene stellen HDPE mit sehr hohem mittleren Molekulargewicht her und sollen in den Systemen FG/MAO/(Cr1-Zr1-CrBIP) sowie FG/MAO/(Cr1-Zr2-CrBIP) untersucht werden.

6.1 Trimodale FG-PE-Reaktorblends mit HDPE (2 x 10^5g/mol)

Trimodale FG-PE-Reaktorblends der ersten Serie wurden durch Coträgerung von Cr1, FeBIP und CrBIP hergestellt. Die Trägerungsreihenfolge wurde stets so gewählt, dass zunächst der HDPE-Katalysator FeBIP, gefolgt vom Wachs-Katalysator CrBIP auf das Trägermaterial aufgebracht wurde, ehe der UHMWPE-Katalysator Cr1 mit dem aktivierten Träger FG/MAO kontaktiert wurde.

Anhand der bimodalen Polymerisationen konnte davon ausgegangen werden, dass eine Verträglichkeit der Single-Site-Katalysatoren gegeben war. Auch die Abstimmung bezüglich der sehr heterogenen Aktivitäten (FeBIP $\gg$ Cr1 > CrBIP) konnte durch den Vergleich mit den vorigen Systemen sehr leicht vollzogen werden. Das Verhältnis der Cokatalysatormenge (MAO) bezüglich der molaren Konzentration an CrBIP von 115:1 konnte ebenfalls als wichtiges Zwischenergebnis festgehalten werden und wurde auch hier angewendet. Das nachfolgende Schema verdeutlicht noch einmal die Vorgehensweise.



Schema 6.1: Vorgehensweise zur Coträgerung der drei Single-Site Katalysatoren Cr1, CrBIP und FeBIP auf dem Trägermaterial FG.

6.1.1 Synthesekonzept und Abstimmung der verschiedenen Single-Site Katalysatoren

Neben den Kinetikmessungen an FG-geträgerten, binären Katalysatorblends musste nun die kinetische Charakterisierung des ternären Systems (Cr1-FeBIP-CrBIP) erfolgen. Während die Zweizentrenkatalysatoren schon durch die Ausbildung von Diffusionsbarrieren in ihrer Aktivität limitiert wurden, sollte sich dieser Trend bei den Dreizentrenkatalysatoren fortsetzen. In der nachfolgenden Tabelle 6.1 sind die gemessenen Kinetiken mit den theoretischen Aktivitäten korreliert. Diese theoretische Aktivität berechnet sich nach folgender Überlegung.

$$\text{theoret. Akt.} = \frac{mol\%_{Cr1}}{100} \cdot A_{0,Cr1} + \frac{mol\%_{FeBIP}}{100} \cdot A_{0,FeBIP} + \frac{mol\%_{CrBIP}}{100} \cdot A_{0,CrBIP} \qquad (5)$$

mol% = molarer Anteil eines Katalysators am Blend (mol%)

A_0 = Aktivität des jeweiligen Einzentrenkatalysators $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$

Tabelle 6.1: Kinetikmessungen der einzelnen, binären und ternären Katalysatorblends auf FG

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	theoret. Akt.[(a)] $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD
1	6.3	-	-	6 000	6 000	1.2	1.9
2	-	2.0	-	26 200	26 200	260	8.6
3	-	-	0.8	14 000	14 000	3 900	2.3
4	6.3	2.0	-	9 900	10 900	244	55
5	6.3	-	0.8	6 900	6 900	690	770
6	-	2.0	0.8	16 300	22 700	361	9.4
7	6.3	2.0	0.8	9 300	11 100	230	11

Weitere Bedingungen: Al : M = 115:1, Heptan = 300 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, t_{Pol} = 120 min, TiBAl = 2.0 mmol. FeBIP wurde mit 10 Äquiv. TMA voralkyliert. Konzentrationen: FG/MAO/Cr1 = 0.8 µmol/L, 10 mg FG; FG/MAO/CrBIP = 6.3 µmol/L, 100 mg FG; FG/MAO/FeBIP = 2.0 µmol/L, 30 mg FG. Für den Zweizentrenkatalysator wurde die Summe aus beiden Systemen verwendet. Dreizentrenkatalysator: V_{Heptan} = 300 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, t_{Pol} = 120 min, T_{Pol} = 40°C, FG = 150 mg, TiBAl = 2.0 mmol. (a) Bestimmt nach Formel 5.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind alle Katalysatorsysteme aktiv in der katalytischen Polymerisation von Ethylen. Die berechneten Aktivitäten liegen bei Systemen mit FeBIP deutlich über den gemessenen Aktivitäten. Dadurch kann bestätigt werden, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die kristallinen PE-Ketten an den Katalysatorzentren herabgesetzt wird. Bei den weniger aktiven Zweizentrenkatalysatoren wie FG/MAO/(Cr1-CrBIP) ist der Effekt kaum spürbar. Der Eintrag 7 aus Tabelle 6.1 wurde als Ausgangspunkt gewählt, um Vorversuche zu trimodalen PE-Reaktorblends durchzuführen (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Vorversuche am miniclave-Reaktor zur Überprüfung des Konzeptes.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	Wachs (%)	UHMW (%)
1	19.0	1.0	1.2	5.66	12.8	5 900	980	490	27	11
2	19.0	3.0	1.2	5.17	13.6	5 800	520	350	67	11
3	19.0	4.0	1.2	4.95	15.8	6 500	200	110	33	4
4	19.0	6.0	1.2	4.58	15.0	5 700	190	30	10	3

Weitere Bedingungen: FG = 150 mg; Al : M = 115 : 1; V_{Heptan} = 100 mL; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; TiBAl = 0.5 mmol; T_{Pol} = 40°C; t_{Pol} = 60 min.

Die Variation des Katalysatorblends erfolgte durch den Eisenkomplex bei gleichzeitiger Konstanz der Chromkomplexe Cr1 und CrBIP. Bei der Änderung einer Komponente in einem ternären System werden automatisch die beiden anderen Variablen verändert. Durch den großen Überschuss an CrBIP sind die Veränderungen im Bereich von Cr1 nicht sehr groß, jedoch ist ein deutlicher Trend bei der UHMWPE-Fraktion zu erkennen. CrBIP zeigte als alleiniger Katalysator kaum eine Aktivität. An Eintrag 2 kann verfolgt werden, dass die Wachs-Fraktion sehr stark zunimmt, ehe die Konzentration an FeBIP zu groß wird und so simultan UHMWPE und Wachs reduziert werden. Somit sind mit dem System FG/MAO/(Cr1-FeBIP-CrBIP) die Anteile der PE-Fraktionen steuerbar und es konnte gezeigt werden, dass trimodale Polyethylene prinzipiell zugänglich sind.

6.1.2 Scale-Up und Steuerung der Molekulargewichtsverteilung

Um die trimodalen Polyethylene charakterisieren zu können, musste der Transfer in den größeren Maßstab erfolgen. Die entsprechenden Synthesen wurden am Reaktor MPPR2 durchgeführt, welcher mit 600 mL Heptan befüllt werden konnte. Im Gegensatz zum miniclave-Reaktor wurden hier größere Mengen des Trägermaterials eingesetzt (300 mg) und gleichzeitig konnte auch die Trägermenge derart erhöht werden (1 500 mg), dass größere FG-Anteile in das Komposit eingebracht werden konnten. Durch die Anreicherung von FG konnten so die Einflüsse des funktionalen Füllstoffes genauer analysiert werden. Ziel der Synthesen war eine aussagekräftige Variation aller PE-Anteile, sowie des Füllstoffes. Die Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationen sind in der nachfolgenden Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tabelle 6.3: Scale-Up der trimodalen FG-Polyethylen Reaktorblends zur weiteren mechanischen Charakterisierung.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	t_{Pol} (min)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	Wachs (%)	UHMWPE (%)	FG (%)
1	-	2.0	-	120	26 200	270	8.6	<1	<1	0.1
2	6.3	2.0	0.8	120	9 300	230	10	4.6	4.6	0.3
3	6.3	1.3	0.8	120	15 300	650	197	23.9	12.1	0.2
4	6.3	0.7	0.8	120	16 900	400	389	78.9	8.7	0.2
5	6.3	1.0	0.8	120	14 900	470	202	37.2	10.8	0.2
6	6.3	1.0	1.6	120	16 200	570	247	30.8	15.0	0.2
7	6.3	1.0	3.2	120	14 400	1 125	780	47.9	29.5	0.2
$8^{(b)}$	12.6	2.6	3.2	240	3 100	660	212	23.4	16.4	1.1
$9^{(b)}$	7.9	1.7	1.9	180	5 000	780	195	20.8	19.8	1.4
$10^{(b)}$	6.3	1.3	1.6	110	6 800	570	147	21.3	14.1	2.1

(a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) FG = 1 500 mg. Weitere Bedingungen: Al : M = 150 : 1; FG = 300 mg; V_{Heptan} = 600 mL; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 3.0 mmol.

Bei den Synthesen wurden verschiedene Strategien verfolgt. Der erste Eintrag in der Tabelle beschreibt die Synthese des erforderlichen FG-HDPE-Nanokomposites als Referenz sowohl für die durchgeführten Synthesen als auch für die mechanische Charakterisierung. Die Aktivität dieses Systems zeigte sich entsprechend der Erwartung am höchsten, da es sich bei FeBIP um den aktivsten Katalysator in der Reihe handelt. Mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 270 kg·mol^{-1} und einer Polydispersität von knapp 9 ist dieses FG-HDPE-Nanokomposit gut mittels Spritzguss zu verarbeiten.

Die nachfolgenden Synthesen (2-5) sollten durch eine Reduktion des Eisen-Komplexes die Anteile an UHMWPE und PE-Wachs Schritt für Schritt erhöhen. Dabei wurde mit Eintrag 4 ein trimodales FG-PE-Reaktorblend mit sehr hohem Wachs-Anteil und einem HDPE-Gehalt von knapp 12 Gew.% erreicht. Es sollte hierbei untersucht werden, wie sich die sehr guten Kristallisationseigenschaften des PE-Wachses auf die mechanischen Eigenschaften auswirken würden. Während mit Eintrag 5 und einem Cr1-Anteil von knapp 10 mol% ein UHMWPE-Gehalt von 10.8% resultierte, wurde durch die sukzessive Erhöhung des Cr1-Gehaltes (5-7) die UHMWPE-Fraktion auf 30% gesteigert. Die Steuerung der MWD ist auch noch einmal in Abbildung 6.3 gezeigt. Die gewichtsmittlere Molmasse steigt bei diesen Synthesen auf über eine Million an, wobei gleichzeitig eine sehr breite Molmassenverteilung durch die sehr unterschiedlichen PE-Fraktionen erzeugt wurde. Mit einer Polydispersität von 780 ist dieses FG-PE-Reaktorblend in die Kategorie der Spezialpolymere einzuordnen.

Die letzten drei Einträge der Tabelle beschreiben die „*polymerization filling*“-Ansätze um den FG-Gehalt zu erhöhen. Im Vergleich zu den normalen Synthesen, bei denen der FG-Gehalt zwischen 0.1 - 0.3 Gew.% lag, wurde ein maximaler Anteil von 2.1 Gew.% FG erzielt, was für einen nanoskaligen Füllstoff in einem Bereich liegt, in dem sich deutliche Einflüsse zeigen (vgl. FG-UHMWPE Nanokomposite). Die Steuerung des Füllstoffgehaltes erfolgte hierbei durch Massendurchflussregler (Fa. Bronkhorst), die es gestatten eine Online-Beobachtung des Umsatzes mitzuverfolgen, wobei bei bestimmten Umsätzen die Polymerisation gestoppt wurde. Eine Erhöhung der Trägerkonzentration auf 1 500 mg führte im Vergleich zu niedrigeren Aktivitäten als bei den Synthesen mit 300 mg FG. Um hier zu verwertbaren Ausbeuten zu gelangen, musste die Katalysatormenge deutlich erhöht und auch die Polymerisationszeit auf 4 h ausgedehnt werden (vgl. Eintrag 8, Tabelle 6.3). Die Katalysatormenge bei den FG-Scale-Up Versuchen wurde an den Träger angepasst, um sowohl eine sinnvolle Aktivität, als auch eine einheitliche Zusammensetzung der Komposite zu erhalten. Aus der Tabelle 6.3 ist ersichtlich, dass die Komposite 8-10 hauptsächlich einen unterschiedlichen FG-Gehalt aufweisen.

Um die Steuerung der MWD genauer nachvollziehen zu können, sind die durchgeführten Polymerisationen noch einmal in Abhängigkeit der molaren Anteile der Katalysatoren in der folgenden Tabelle gezeigt. Hier kann deutlicher nachvollzogen werden, dass sich die Versuche 8-10 nur in der Absolutmenge an Katalysator unterscheiden.

Tabelle 6.4: Scale-Up der trimodalen FG-Polyethylen Reaktorblends in der Betrachtung der molaren Zusammensetzung des Mehrzentrenkatalysators.

	CrBIP (mol%)	FeBIP (mol%)	Cr1 (mol%)	Σ(Kat) (µmol)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw$^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$	Wachs (%)	UHMWPE (%)	FG (%)
1	0	100	0	2.0	26 200	270	8.6	<1	<1	0.1
2	69.2	22.0	8.8	9.1	9 300	230	10	4.6	4.6	0.3
3	75.0	15.5	9.5	8.4	15 300	650	197	24	12	0.2
4	80.8	9.0	10.3	7.8	16 900	400	389	79	8.7	0.2
5	77.8	12.3	9.9	8.1	14 900	470	202	37	10.8	0.2
6	70.8	11.2	18.0	8.9	16 200	570	247	31	15	0.2
7	60.0	9.5	30.5	10.5	14 400	1 125	780	48	29.5	0.2
8$^{(b)}$	68.5	14.1	17.4	18.4	3 100	660	212	23	16	1.1
9$^{(b)}$	68.7	14.8	16.5	11.5	5 000	780	195	21	20	1.4
10$^{(b)}$	68.5	14.1	17.4	9.2	6 800	570	147	21	14	2.1

(a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) FG = 1 500 mg. Weitere Bedingungen: Al : M = 150 : 1; FG = 300 mg; V_{Heptan} = 600 mL; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C.

Die Abbildung 6.3 gibt einen genaueren Aufschluss, wie sich die Molmassenfraktionen von HDPE und UHMWPE in Abhängigkeit des spezifischen Katalysators (FeBIP, HDPE; Cr1, UHMWPE) verhalten. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Absolutmengen der jeweils anderen Katalysatoren konstant gehalten wurden. Es ist bekannt, dass die Aktivität von Katalysatoren von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Dazu gehören die Konzentration, das Verhältnis zum Cokatalysator, die Temperatur und die Monomerkonzentration. Die Abhängigkeit der Kinetik kann dabei auch gebrochener Ordnung sein und muss keiner linearen Abhängigkeit gehorchen. Aus diesen Gründen und um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde bei diesen ausgewählten Beispielen nur jeweils ein Katalysator variiert.

Es wurde festgestellt, dass sowohl der HDPE-Anteil als auch der UHMWPE-Anteil gesteuert werden konnte. In Anbetracht der unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatoren erfolgte die Steuerung des HDPE-Gehaltes in einem deutlich engeren Bereich als bei Cr1. Im Bereich von 22.0 mol% bis 9.0 mol% verringerte sich der HDPE-Anteil im Blend von knapp 90 Gew.% auf 12.3%. Somit wurde in einer Spanne von 13 mol% eine Veränderung des HDPE-Gehaltes von 80% bewirkt. Bei konstanter Konzentration von CrBIP und FeBIP erfolgte die Modulation des Cr1-Anteils von 10 mol% bis 30 mol%. Dies bewirkte einen Anstieg des UHMWPE-Gehaltes von 10.8 Gew.% bis 30 Gew.% im Reaktorblend. Die Steuerung erfolgt hier wesentlich linearer

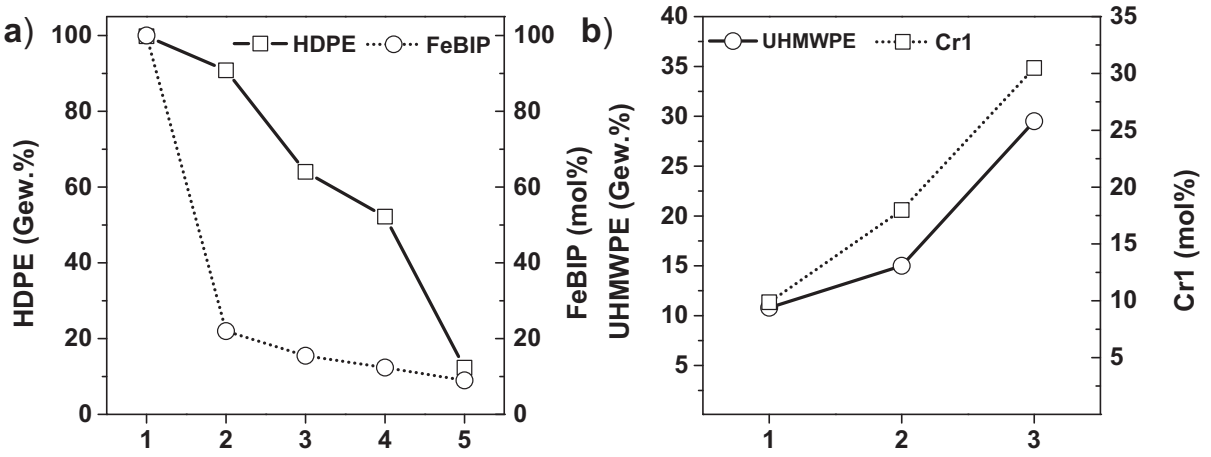


Abbildung 6.3: Steuerung der MWD in Abhängigkeit der molaren Anteile von FeBIP und Cr1. Bei den vorgestellten Beispielen wurden nur Katalysatorkombinationen verwendet, wo die absoluten Mengen der jeweils anderen beiden Single-Site Katalysatoren nicht verändert wurden, um Effekte der individuellen Katalysatoren auszuschließen. a) Cr1 = 0.8 µmol/L; CrBIP = 6.3 µmol/L. b) FeBIP = 1.0 µmol/L; CrBIP = 6.3 µmol/L. Weitere Bedingungen: Al : M = 150:1, FG = 300 mg, V_{Heptan}= 600 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, T_{Pol} = 40°C.

als mit FeBIP möglich war. Noch indifferenter war im vorliegenden System die Steuerung des Wachsanteils, bei dem exakt gegenteilige Bedingungen wie bei FeBIP erfüllt werden mussten. Aufgrund der sehr niedrigen Aktivität von CrBIP musste dieser in einem sehr großen Überschuss eingesetzt werden, damit entsprechend hohe Anteile erhalten werden konnten.

6.1.3 Molekulargewichtscharakterisierung und thermische Eigenschaften

Auch bei den trimodalen Polyethylenen musste untersucht werden, ob bei der Coträgerung dreier Single-Site-Katalysatoren die jeweils charakteristischen Molmassenbereiche erhalten blieben. Die Analyse erfolgte ausschließlich mittels HT-GPC, wobei drei exemplarische Kurven in der nachfolgenden Abbildung 6.4 gezeigt sind.

Aus dem Verlauf der GPC ist ersichtlich, weshalb die Polydispersitäten trimodaler Polyethylene sehr extrem ausfallen können. Bei einer starken Ausprägung von Wachs und UHMWPE werden eher hohe Polydispersitäten erhalten, während bei einer Dominanz des HDPE klassische, breit verteilte Polyethylene erhalten werden (PD ≈ 10 - 20).

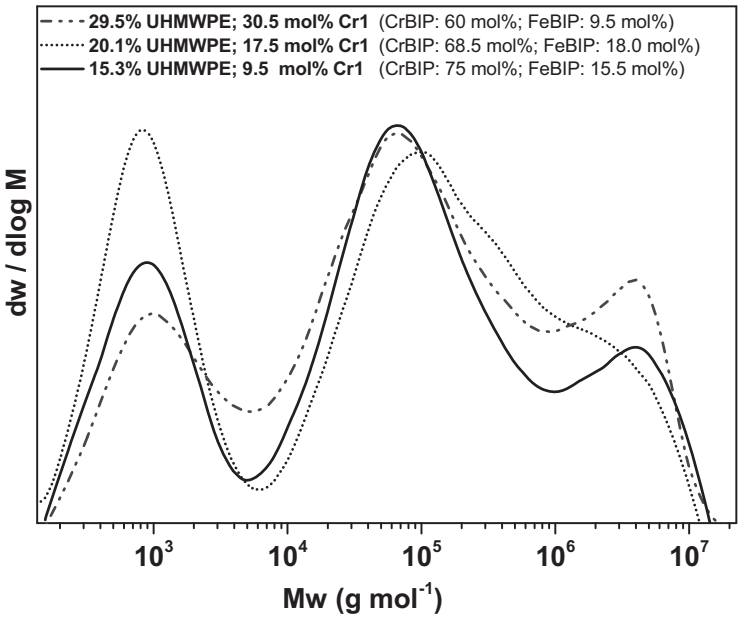


Abbildung 6.4: HT-GPC Ergebnisse der trimodalen PE-Scale-Up Versuche zur exemplarischen Darstellung der Molmassenverteilungen. Anhand der einstellbaren Katalysatorzusammensetzungen sind maßgeschneiderte, trimodale Polyethylene zugänglich.

Die thermischen Eigenschaften der trimodalen Polyethylene verdeutlichen die Homogenität der erhaltenen Reaktorblends. Anhand der ersten Aufheizkurve wurde festgestellt, dass mit einem steigenden Wachs-Anteil erneut ein starkes „*peak broadening*“ auftritt, eine Separation der Schmelzpunkte bei einer Aufheizrate von 10 $K \cdot min^{-1}$ aber nicht beobachtet wurde. Erneut wurden die für natives UHMWPE charakteristischen Schmelzpunkte nicht erreicht.

Tabelle 6.5: Thermische Analyse der hergestellten trimodalen FG-PE-Reaktorblends.

	FG (Gew.%)	Wachs (Gew.%)	UHMW (Gew.%)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} $\left(\frac{J}{g}\right)$	$\%_c$ [a] (%)	T_c (°C)	ΔH_c $\left(\frac{J}{g}\right)$	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} $\left(\frac{J}{g}\right)$
1	0.1	<1	<1	137.8	208	71.1	114.2	224	139.0	217
2	0.3	4.6	4.6	138.0	210	71.9	114.2	230	140.1	223
3	0.2	79	8.7	132.8	204	69.8	113.0	218	131.7[1]	221
4	0.2	37	10.8	133.5	201	68.7	112.5	226	133.9[1]	218
5	0.2	24	12	130.4	214	73.2	111.4	214	129.7[1]	220
6	0.2	31	15	135.6	189	64.6	112.2	199	134.4	207
7	0.2	48	29.5	132.1	220	75.2	112.7	214	130.9	207
8	1.1	23	16	136.1	201	69.3	112.3	203	136.9	205
9	1.4	21	20	135.2	200	69.2	112.5	208	136.7	210
10	2.1	21	14	134.8	196	68.3	112.1	227	136.4	211

DSC: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -70°C, 5 min halten; -70°C →200°C, alle mit 10 K/min. (1) Beobachtung einer Schulter im Bereich von 106-108°C. (a) Der Kristallinitätsgrad ($\%_c$) wurde aus dem Vergleich mit 100% kristallinem PE berechnet.[414]

Proben mit einem hohen Wachs-Anteil und einem geringen Anteil an UHMWPE weisen in der zweiten Aufheizkurve eine Schulter im Schmelzbereich auf, was in der ersten Aufheizkurve nicht beobachtet wurde.

Diese Beschreibung der unterschiedlich schnellen Kristallisation unterschiedlicher PE-Ketten bestätigt auch die Thesen von Boscoletto et. al., nach denen UHMWPE, trotz seines identischen Aufbaus aus Ethyleneinheiten nicht durch Schmelzblenden beigemischt werden kann.[243] Durch das hier vorgestellte Reaktorblendkonzept mit dem Dreizentrenkatalysator FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) konnten dagegen sowohl deutlich höhere UHMWPE-Anteile sowie gleichzeitig homogen als Blendkomponente zur Verfügung gestellt werden. Somit sind diese Katalysatoren bezüglich ihrer Effizienz kaskadierten Prozessen mit geringerer Homogenität überlegen.

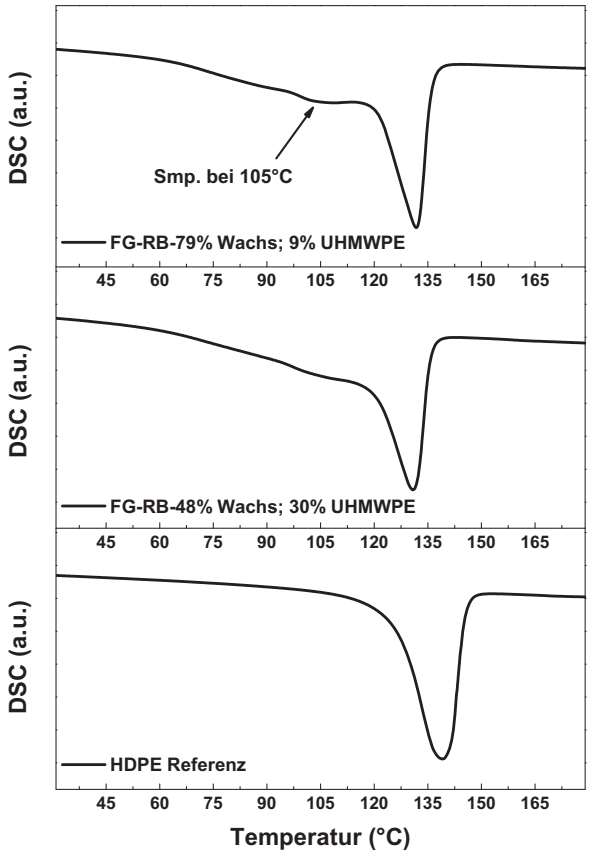


Abbildung 6.5: 2. Aufheizkurve von exemplarischen trimodalen FG-PE-Reaktorblends. Anhand der Kurven kann erkannt werden, dass es durch größere Anteile an PE-Wachs (oben) zur Ausbildung eines zweiten Schmelzpunktes beim erneuten Aufschmelzen kommen kann.

6.1.4 Mechanische Charakterisierung der trimodalen Reaktorblends

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgte bei den trimodalen Polyethylenreaktorblends an spritzgegossenen Proben. Durch diesen Verarbeitungsschritt konnten auch Prüfkörper für die Schlagzähigkeitsbestimmung nach Izod hergestellt werden. Die Verarbeitung von allen Proben konnte mit einer Prozesstemperatur von 200°C bewerkstelligt werden, wobei die Polymerschmelze in eine Form gespritzt wurde deren Temperatur auf 60°C eingestellt war. Müller konnte in seiner Arbeit zeigen, dass die mechanischen Eigenschaften auch von der Temperatur der Form abhängig sind, wobei eine höhere Temperatur zu schlechteren Steifigkeitswerten führte.[413]

Ungeachtet des teilweise geringen Füllstoffgehaltes von 0.1 Gew.% zeigten alle verarbeiteten Proben eine homogene schwarze Farbe, was ein Indiz für eine gute Dispergierung darstellt. Die mechanischen Eigenschaften sind im Vergleich zu kommerziellem Lupolen 4261, welches aufgrund seiner ähnlichen Molekulargewichtsverteilung eine ideale kommerzielle Referenz darstellte, in der Tabelle 6.6 aufgelistet.

Tabelle 6.6: Mechanische Charakterisierung von spritzgegossenen, trimodalen FG-PE Reaktorblends.

	FG (%)	UHMWPE (%)	Wachs (%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	E-Modul (%)	F_{max} (%)	ε-Bruch (%)	KSZ $\left(\frac{KJ}{m^2}\right)$
1	0.1	<1	<1	270	9	120±7	50±5	1790±9	2.9±0.1
2	0.3	4.6	4.6	230	10	170±2	70±2	160±11	4.9±0.3
3	0.2	8.7	79	400	389	150±9	100±8	90±19[(a)]	4.8±0.4
4	0.2	10.8	37.0	470	202	240±7	140±2	60±8[(a)]	3.2±0.3
5	0.2	12.0	24.0	650	197	270±7	140±2	70±50[(a)]	13.5±1.8
6	0.2	15.4	31.0	570	247	410±6	140±2	20±6[(a)]	17.4±2.0
7	0.2	29.5	48.0	1 125	780	650±13	150±9	25±8[(a)]	22.5±4.4[(b)]
8	1.1	16.1	23.8	660	212	470±7	170±10	10±7[(a)]	13.0±0.6
9	1.4	20.2	20.6	780	195	520±16	180±14	20±2[(a)]	23.9±4.2[(b)]
10	2.1	14.1	21.4	570	147	430±7	235±17	30±7[(a)]	63.6±3.9[(b)]
	Lupolen 4261			210	10	100 %	100%	100%	30.5±2.3
	Absolutwerte					790 ± 34	70 ± 2	15±3	

(a) Kein normgerechter Bruch beobachtet. Der Bruch erfolgte nicht am parallelen Steg, sondern am Backen des Prüfkörpers.
(b) Die Prüfkörper konnten unter Verwendung eines 2J-Hammers nicht komplett durchtrennt werden. Die Restbreite des Risses betrug zwischen 1.5 und 2.5 mm.

Anhand der Tabelle kann gesehen werden, dass sich deutliche Verstärkungen im Vergleich zu Lupolen 4261 und dem als weitere Referenz dienende FG-HDPE-Komposit ergaben. Bei einem maximalen UHMWPE-Gehalt von 29.5 Gew.% konnte die Steifigkeit um 550% gesteigert werden, womit ein Absolutwert von 5.1 GPa erreicht werden konnte. Auch bei der Festigkeit, welche bei Lupolen 4261 schon optimiert ist, konnten Steigerungen von 135% erzielt werden.

Ausgehend von HDPE, ohne nennenswerte Anteile an PE-Wachs und UHMWPE (Eintrag 1), wurden mit einem Modul von 800 MPa und einer Festigkeit von 35 MPa klassische Eigenschaften von Spritzguss-Polyethylen erhalten. Die Bruchdehnung des selbst synthetisierten FG-HDPE-Nanokomposites lag im Vergleich zu allen anderen Materialien deutlich höher, was darauf schließen lässt, dass es sich bei Lupolen 4261 um kein sortenreines, lineares PE handelt. Dadurch kann auch die hohe Festigkeit und Schlagzähigkeit erklärt werden. Es wird vermutet, dass bei Lupolen 4261 geringe Mengen an Comonomer vorhanden sind und so eine Verbesserung der Mechanik erreicht wird. Anhand der thermischen Untersuchung bimodaler und monomodaler FG-PE-Blends und Komposite kann davon ausgegangen werden, dass CrBIP, FeBIP und Cr1 hochlineare Polyethylene ohne Langkettenverzweigungen erzeugen.

Ein simultaner Anstieg von Wachs und UHMWPE (Eintrag 2) führte zu leichten Verbesserungen bezüglich des Moduls, der Festigkeit und der Zähigkeit, verringerte jedoch sehr stark die Bruchdehnung des Materials auf 160%. Materialien mit einem sehr hohen PE-Wachs Anteil zeigten entgegen der Erwartung keine schlechteren schlechtere Eigenschaften im Vergleich zur Referenz (Eintrag 3).

Durch sukzessive Erhöhung des UHMWPE-Anteils (Eintrag 2-7) konnte eine parallele Steigerung des E-Moduls, der Festigkeit und der Zähigkeit beobachtet werden. Hier zeigten sich auch die positiven Eigenschaften des Wachses als Verarbeitungshilfsmittel. Bimodale Polyethylene der Systeme FG/MAO/(FeBIP-Cr1) konnten bis zu einem UHMWPE-Gehalt von 17 Gew.% verarbeitet werden. Gleichzeitig wurde dadurch der MFI der Materialien drastisch abgesenkt. Durch die Beimischung von 31% Wachs wurde eine verbesserte Verarbeitbarkeit mit simultan einhergehender Steigerung der Mechanik erzielt. Bimodale FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends zeigten bezüglich des Moduls einen maximalen Wert von 1.8 GPa, während trimodale Polyethylene einen Modul von über 5 GPa erreichen können. Mit diesen Werten wird die Region von Faserverbundwerkstoffen erreicht, mit dem entscheidenden Unterschied, dass es sich bei den hier vorgestellten Materialien um nahezu sortenreine Werkstoffe handelt.

Um den Einfluss des plättchenförmigen Additivs zu untersuchen, wurde in drei separaten Versuchen der FG-Gehalt von 0.2% auf 2.1% gesteigert (Einträge 8-10). Im Bereich der Steifigkeit werden hier keine derart hohen Werte mehr erreicht (E-Modul 3.4 GPa), was auf eine weitere Erhöhung der Schmelzviskosität zurückzuführen ist. Gerade bei der Festigkeit und Zähigkeit lassen sich hier aber deutlichere Steigerungen nachverfolgen. Durch die optimale Dispergierung von FG resultiert eine vergrößerte Grenzfläche, wodurch die Zugfestigkeit verbessert und durch effektiven Energieübertrag von Matrix auf den Füllstoff die Zähigkeit gesteigert wird.

Auffällig bei allen Proben ist die gesunkene Bruchdehnung, was aber nicht auf eine Versprödung zurückzuführen war. Bei den verstärkten Prüfkörpern konnte kein normgerechter Bruch verzeichnet werden. Statt in der Mitte des parallelen Steges wiesen die Proben ihre Bruchstelle im Bereich der Backen auf. Eine mechanische Untersuchung der Prüfkörper durch Biegen der Proben zeigte, dass es sich bei den Materialien immer noch um sehr flexible und keineswegs spröde Werkstoffe handelt. Dabei wurden die Zug-Dehnungsprüfkörper bis zum Kontakt der Backen gebogen und diese Prozedur 10 mal wiederholt. Einzig die Probe mit 2.1 Gew.% FG zeigte nach 10 Wiederholungen im Biegetest einen Bruch.

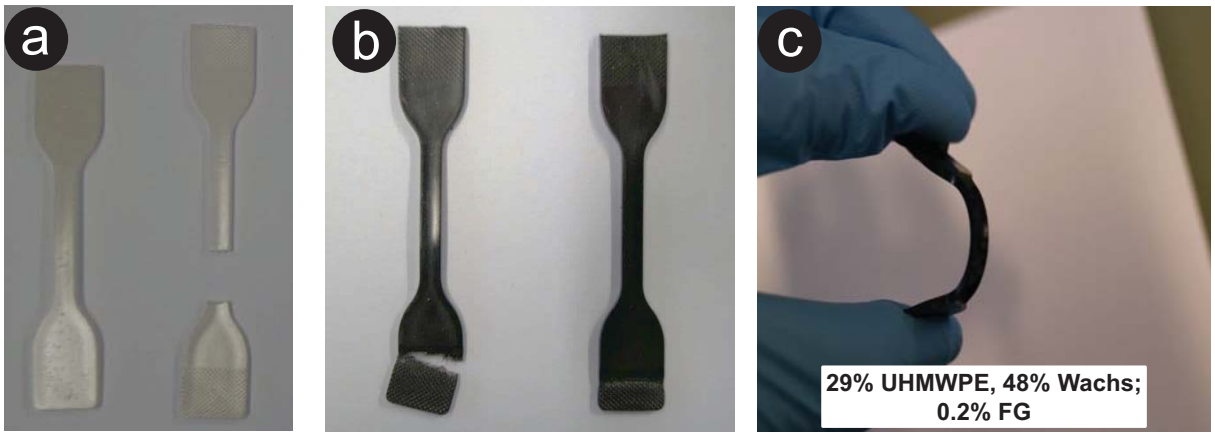


Abbildung 6.6: Darlegung der Bruchverhältnisse von a) kommerziellem Lupolen 4261, welches einen normgerechten Bruch mit geringer Bruchdehnung aufweist. b) Bruchverhalten trimodaler Polyethylene am Beispiel der Proben (links) FG-RB 37% Wachs, 10.8% UHMWPE, 0.2% FG und der Probe mit der höchsten Steifigkeit FG-RB 48% Wachs, 29.5% UHMWPE, 0.2% FG (rechts) gezeigt. Im Bild wurde der Kontrast und die Helligkeit maximiert, um den Bruch des Prüfkörpers besser darzustellen. c) Flexibilität des Prüfkörpers, sodass ein Sprödbruch im klassischen Sinne ausgeschlossen werden kann.

Anhand der grafischen Auftragung der mechanischen Kenngrößen (Abbildung 6.6) kann sehr gut nachvollzogen werden, dass die Steifigkeit, repräsentiert durch den E-Modul, exakt mit dem Verlauf des UHMWPE-Gehaltes korreliert. So folgen auch die geringen Unterschiede der Steifigkeit bei den FG-Scale-Up-Versuchen (8-10) dem UHMWPE-Anteil, welcher jeweils bei 14, 20 und 16 Gew.% liegt.

Die Steigerung der hochmolekularen Komponente bewirkt auch eine Verbesserung der Zugfestigkeit; diese pendelt sich aber in einem Plateau ein, was dadurch gezeigt werden kann, dass ein Gehalt von 30 Gew.% UHMWPE im Vergleich zu 15 Gew.% keinen großen Effekt im Wert von F_{max} zeigt (vgl. Eintrag 6 und 7 in Abbildung 6.6). Die Schlagzähigkeit wird sowohl von einem steigenden UHMWPE-Gehalt, was mit einem Anstieg in der gewichtsmittleren Molmasse verbunden ist, als auch mit steigendem FG-Gehalt verbessert. Beim maximalen Füllstoffgehalt von

2.1 Gew.% wird sogar die exzellente Zähigkeit des Lupolens übertroffen. Es sollte angemerkt werden, dass die Proben durch einen 2J-Hammer nicht komplett durchgetrennt werden konnten und stets eine Restbreite des Risses von mindestens 1.5 mm aufwiesen.
Vollkommen übereinstimmend mit der Erwartung wird die Zähigkeit durch große Mengen an PE-Wachs beeinträchtigt, was im Vergleich der Auftragungen 3 bis 5 in Abbildung 6.7 deutlich wird. Eintrag 4 weist mit knapp 79% den höchsten Wachsanteil auf, was dazu führt, dass durch die gute Kristallisation eher ein spröderes Material erhalten wurde.

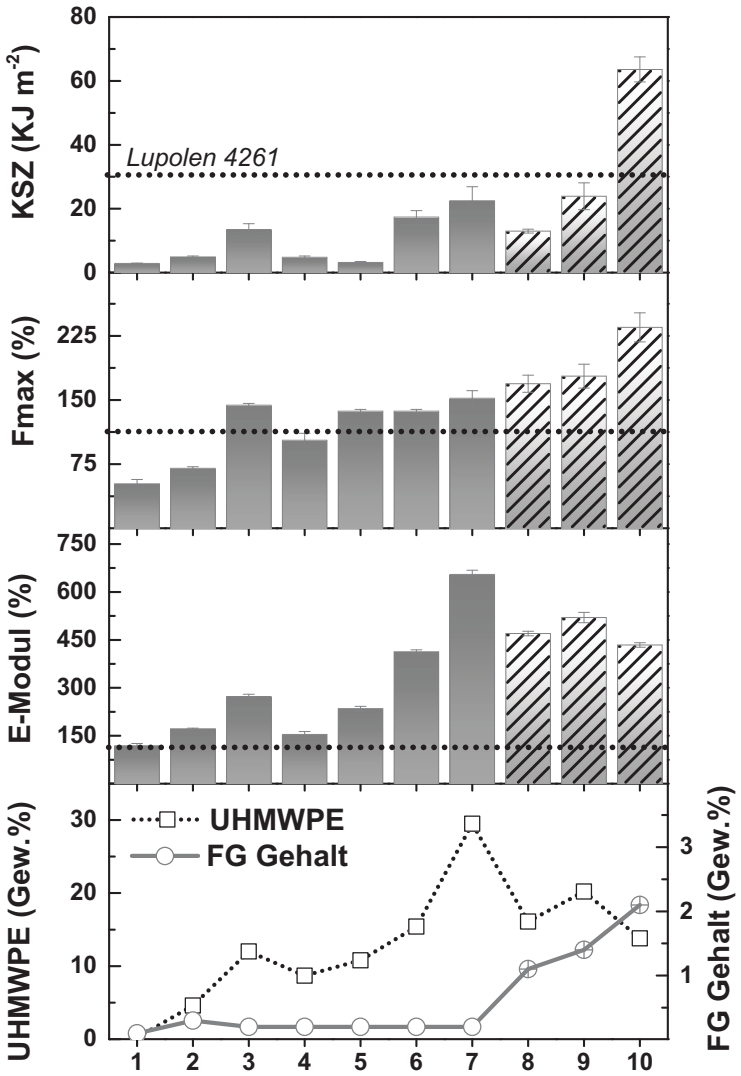


Abbildung 6.7: Auftragung der wichtigsten mechanischen Kenngrößen gegen die bestimmenden Eigenschaften UHMWPE-Gehalt und FG-Anteil der Proben in Tabelle 6.6. Durch die übereinanderliegende Anordnung ist ersichtlich, dass besonders das Zusammenspiel aus den PE-Fraktionen wichtig für die Ausbildung steifer Strukturen ist, während hohe FG-Füllstoffanteile besonders die Festigkeit und die Zähigkeit der Materialien verbessert. Die Bruchdehnung ist hier nicht aufgetragen, da sie nicht repräsentativ war.

6.1.5 Vergleich mit schmelzgepressten Proben

Um zu verdeutlichen, dass die Verstärkungswirkung wesentlich durch scher-induzierte Formgebungsprozesse hervorgerufen wurde, erfolgte eine Verarbeitung durch Schmelzpressen. Hier wurden lediglich die Proben mit den erfolgversprechendsten mechanischen Eigenschaften eingesetzt. Bei der Verarbeitung in der Schmelze treten keine anisotropen Orientierungsphänomene auf.

Die entsprechenden mechanischen Werte sind in dem nachfolgenden Diagramm aufgetragen. Auf die Herstellung von Kerbschlagzähigkeitsprüfkörpern wurde aus den gleichen Gründen wie schon bei den UHMWPE-Nanokompositen verzichtet, da nicht sichergestellt werden konnte, dass die erforderliche Probenmenge homogen thermisch belastet würde.

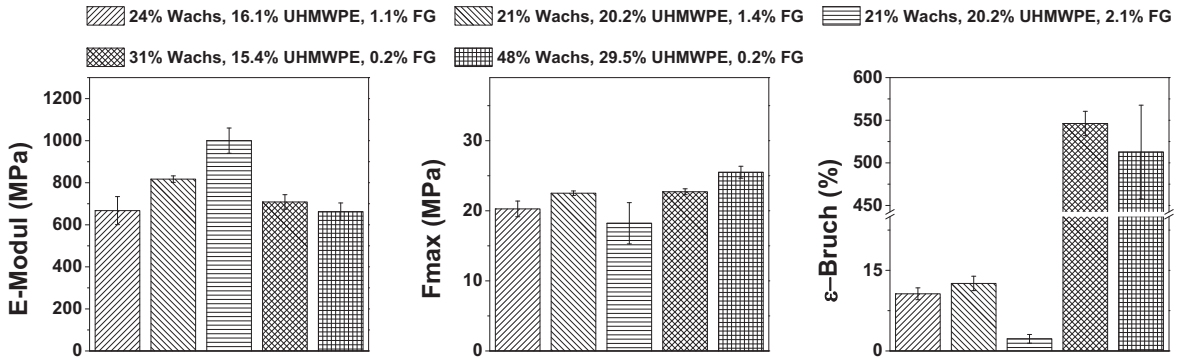


Abbildung 6.8: Mechanische Eigenschaften der schmelzgepressten Proben.

Bei den Ergebnissen wird deutlich, dass die Werte drastisch unter den spritzgegossenen Proben liegen. Die beste Steifigkeit wurde erwartungsgemäß mit dem höchsten Füllstoffgehalt beobachtet, wobei eine hohe gewichtsmittlere Molmasse und ein geringer Wachsanteil diesen Trend ebenso erfüllten. Der Modul erreichte bei 2.1 Gew.% FG einen Wert von 1 GPa, die gleiche Probe zeigte unter Spritzgussbedingungen eine Erhöhung auf 3.4 GPa.

Bei der Festigkeit und Bruchdehnung wurde mit steigendem FG-Anteil zuerst eine Steigerung und dann ein Abfallen des Wertes detektiert, was auch schon bei den FG-UHMWPE-Nanokompositen festgestellt werden konnte. Klassischerweise übernimmt der UHMWPE-Gehalt bei diesen Eigenschaften die Führungsrolle, womit die guten Werte bei dem höchsten Gehalt von 30% erklärt werden können.

Durch den Vergleich der Verarbeitungsmethoden wird deutlich, dass es sich bei der Steigerung der mechanischen Eigenschaften um sehr starke Orientierungsphänomene handeln muss. Konsequenterweise wurden im Folgenden die prozessierten Prüfkörper des Spritzgusses weiter auf ihre innere Struktur hin analysiert.

6.1.6 Untersuchung der Shish-Kebab-Nanostrukturen

Die spritzgegossenen Prüfkörper wurden morphologisch mittels SEM untersucht, um die Strukturierung der Proben genauer zu beleuchten. Dazu wurde an den Prüfkörpern kurz nach dem Anguss ein Stück entnommen, dieses mit einer Teflon-beschichteten Rasierklinge von den oberen Schichten entfernt und mit heißem Xylol behandelt, um die niedermolekularen PE-Fraktionen zu entfernen (Abbildung 6.9). Zusätzlich wurden im Anschluss die im Abzug getrockneten Proben mit einer Ätzprozedur behandelt, um den Kontrast weiter zu verbessern. Das Ätzen erfolgte mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorsäure und $KMnO_4$ bei 0°C. Die Aufreinigung erfolgte in mehreren Schritten mit H_2SO_4, H_2O_2 und Methanol.

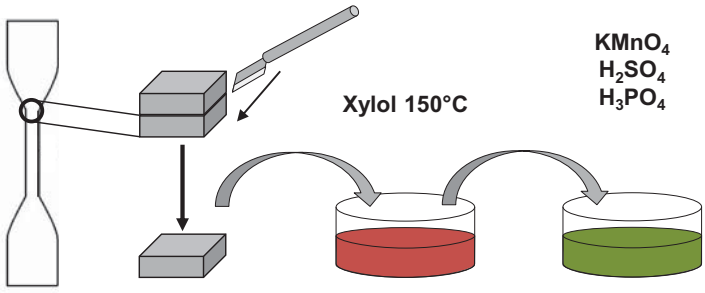


Abbildung 6.9: Probenpräparation für die SEM Analytik und dem Nachweis der Nanostrukturierung nach dem Spritzguss.

Die daraus entstandenen Bilder sind der nachfolgenden Abbildung zu entnehmen. Dabei wurde auch die Oberfläche eines Prüfkörpers nach der Behandlung mit Xylol untersucht.

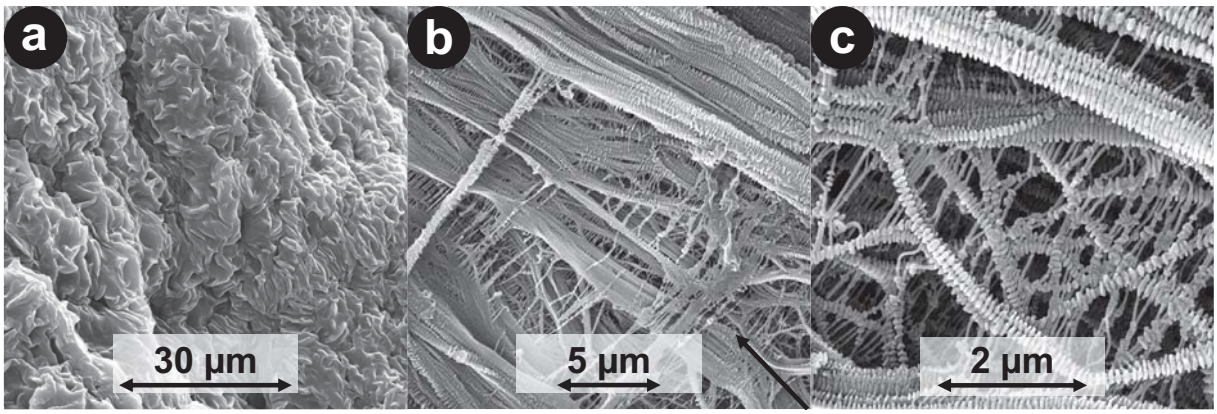


Abbildung 6.10: SEM-Untersuchungen an angeätzten Prüfkörpern mit 48% Wachs, 30% UHMWPE und 0.2 Gew.% FG. a) SEM-Untersuchungen der Oberfläche konnten keine Nanostrukturierung zeigen. b) und c) Shish-Kebab Nanostrukturen entlang der Spritzgussrichtung. Die Ausmaße liegen bei einem maximalen Durchmesser von 500 nm und darunter, wobei die Längsrichtung der Kristallite sich über mehrere Mikrometer erstreckt. Besonders in c) ist sehr gut zu erkennen, dass die einzelnen Kristallite miteinander verbunden sind und so ein dichtes Netzwerk erhalten wird.

Die SEM-Aufnahmen liefern einen sehr deutlichen Beweis für eine gerichtete Kristallisati-

on der PE-Fraktionen zu Shish-Kebab-Nanostrukturen in Spritzgussrichtung. Dabei wird das molekular durchmischte UHMWPE ausgerichtet und infolge der längeren Relaxationszeit der UHMW-Ketten dienen selbige als nadelförmige Kristallisationspunkte zum epitaxialen Kristallwachstum der kürzeren PE-Ketten. Anhand der gezeigten Bilder kann nachverfolgt werden, dass es sich um ein sehr dichtes Fasernetzwerk handelt. Im Vergleich dazu wurden die Proben des FG-Scale-Up in gleicher Weise mittels SEM-Mikroskopie untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit zunehmendem FG-Gehalt der mittlere Durchmesser der Strukturen ansteigt. Gleichzeitig kann an dieser Stelle die These aufgestellt werden, dass es sich bei dem molekular durchmischten UHMWPE um ein sogenanntes „*disentangled*“ UHMWPE handelt, was auch von Rastogi et al. in deren Arbeiten postuliert wird.[193,417,418]

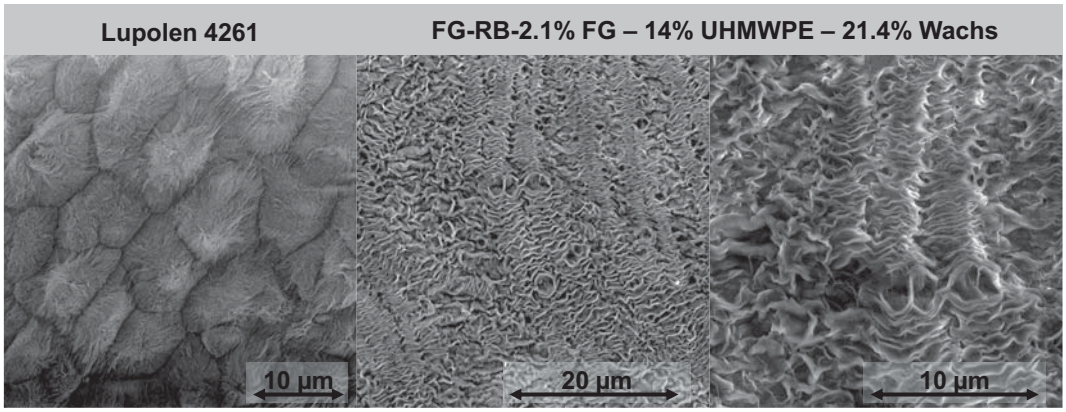


Abbildung 6.11: SEM-Untersuchungen an angeätzten Prüfkörpern der Probe mit dem höchsten FG-Gehalt von 2.1 Gew.%. Im direkten Vergleich sind die Shish-Kebab Strukturen dichter aneinander, als bei der in Abbildung 6.10 gezeigten Probe. Die Dimensionen der Shish-Kebab Strukturen in Spritzgussrichtung erinnern in ihren Dimensionen an die bimodalen FG-PE-Reaktorblends und weisen deutlich größere Durchmesser auf. Lupolen 4261 weist nur klassische Sphärolithe auf (links).

Kommerzielles Lupolen zeigte unter den durchgeführten Verarbeitungsbedingungen keine Ausbildung von Shish-Kebab Strukturen. Mit ansteigender Viskosität der Schmelze, wie es bei den Reaktorblends mit höherem FG-Gehalt beobachtet wurde, erhöht sich der mittlere Durchmesser der Shish-Kebabs deutlich und es werden mikrometerskalige Strukturen erhalten (vgl. Abbildung 6.11). Dies steht im Einklang mit den bimodalen FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends, bei denen der mittlere Durchmesser der Shish-Kebab-Strukturen im Bereich von 2 µm lag. Innerhalb der Reihe der FG-Scale-Up-Materialien zeigt die Probe mit 1.4 Gew.% den geringsten Durchmesser, was mit dem höchsten Modul korreliert werden kann.

Zusätzliche AFM Messungen des Reaktorblends mit 29.5 Gew.% UHMWPE zeigen eine Ausrichtung der Lamellen in Spritzgussrichtung, während schmelzgepresste Proben tendenziell eine isotrope Verteilung der kristallinen Lamellen zeigen.

Eine zusätzliche Analysemethode steht mit der DSC zur Verfügung. Durch die Ausbildung eines

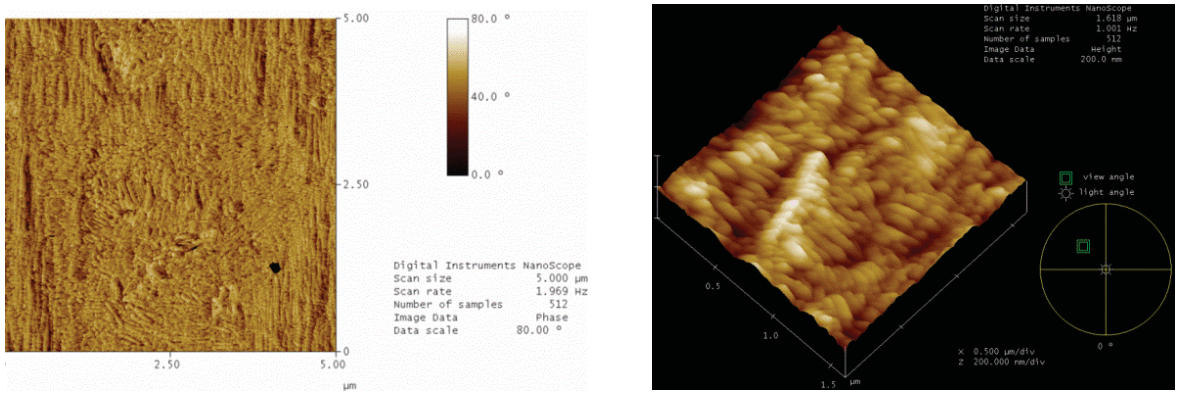


Abbildung 6.12: Die AFM Analyse der schmelzgepressten Probe (links) zeigt durch die isotrope Prozessierung keine Orientierung, während die spritzgegossenen Probe (rechts) eine Ausrichtung der Kristallite in Spritzgussrichtung aufweist.

kristallinen Shish-Kebab-Netzwerkes wurde in der thermischen Analyse eine weitere kristalline Spezies erwartet. Die charakteristischen Daten sind in der nachfolgenden Tabelle 6.7 aufgeführt.

Tabelle 6.7: Thermische Analyse der mittels Spritzguss prozessierten trimodalen FG-PE-Reaktorblends.

	FG (Gew.%)	Wachs (Gew.%)	UHMW (Gew.%)	T_{m1} (°C)	$\Delta H \left(\frac{J}{g}\right)$	$\%_c$ (%)	T_c (°C)	$\Delta H_c \left(\frac{J}{g}\right)$	T_{m2} (°C)	$\Delta H \left(\frac{J}{g}\right)$
1	0.1	<1	<1	136.5	190	64.8	114.2	178	138.2	185
2	0.3	4.6	4.6	135.2	175	59.7	112.8	143	135.3	160
3	0.2	79	8.7	128.5 + 136.2	160	54.6	113.4	171	106.0 + 129.8	165
4	0.2	37	10.8	132.5 + 138.9	139	47.4	115.6	146	129.8	150
5	0.2	24	12	134.4 + 141.8	124	42.3	117.0	151	133.4	142
6	0.2	31	15	129.9 + 141.3	111	37.8	115.8	122	131.8	125
7	0.2	48	29.5	129.5 + 141.9	134	45.7	114.9	138	130.1	135
8	1.1	23	16	135.1 + 142.1	145	49.8	116.5	145	132.9	154
9	1.4	21	20	134.9 + 141.8	161	54.9	116.1	153	134.5	150
10	2.1	21	14	134.4 + 142.4	167	56.9	117.1	163	133.4	159
	Lupolen 4261			132.8	190	64.8	111.9	183	131.2	180

Temperaturprogramm: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -70°C, 5 min halten; -70°C →200°C, alle mit 10 K/min.
$\%_c$ wurde aus dem Vergleich mit 100% kristallinem PE berechnet.[414]

Alle Proben mit einem UHMWPE-Gehalt größer als 5% zeigten in der ersten Aufheizkurve einen zweiten Schmelzpunkt oder ein Indiz für eine weitere kristalline Spezies. Verglichen mit den nativen Polymeren, die teilweise auch ein Anzeichen für eine weitere kristalline Spezies vermuten ließen, liegt der hier beobachtete zweite Schmelzpunkt in einem höheren Temperaturbereich von mehr als 135°C. In der zweiten Aufheizkurve wurde bei allen Proben ein einheitlicher Schmelzbereich beobachtet, welcher teilweise durch das Vorhandensein von großen Mengen an PE-Wachs stark verbreitert wurde. Ein Extremfall wird durch die Probe mit knapp 79% Wachs repräsentiert. Hier wurde in der gesamten Reihe der niedrigste erste Schmelzpunkt

aller nativen Pulver detektiert, wobei beim zweiten Aufheizen zusätzlich eine Phasenseparation beobachtet wurde. Der erste Schmelzpunkt lag hier im Bereich von 106°C, was auch schon bei den entsprechenden bimodalen FG-Wachs-HDPE-Reaktorblends beobachtet werden konnte.
Allgemein waren die Kristallinitäten der spritzgegossenen Proben niedriger als die der nativen Pulver nach der Polymerisation und zeigten ein Maximum einerseits bei den Proben ohne zweiten Schmelzpunkt und bei den stark FG-haltigen Proben. Diese maximalen Werte lagen bei 49-57% bezogen auf 100% kristallines PE.[414] Proben mit hohen Anteilen an HDPE zeigten ein klassisches Schmelzverhalten.
Zum besseren Verständnis wurden exemplarische Proben in Abbildung 6.13 aufgenommen. Dabei zeigte sich bei der Probe mit dem höchsten UHMWPE-Gehalt ein besonders deutlicher zweiter Schmelzpunkt. Auf die Analyse der schmelzgepressten Proben wurde verzichtet, da diese auch keine signifikanten Steigerungen bezüglich der Mechanik gezeigt hatten.

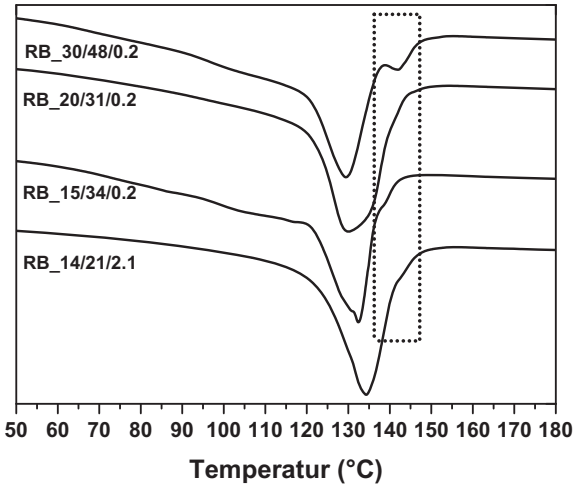


Abbildung 6.13: Nachweis der Nanostrukturierung durch die thermische Analyse der spritzgegossenen Materialien. Im Vergleich zu den nativen Pulvern sind nun weitere kristalline Strukturen in der ersten Aufheizkurve detektierbar. Somit kann in Kombination mit der mikroskopischen Analyse die gerichtete Kristallisation bestätigt werden. Der Probencode gliedert sich zunächst nach dem UHMWPE-Anteil, gefolgt vom Wachs-Anteil und dem FG-Anteil jeweils in Gewichtsprozent.

6.1.7 Morphologie und Füllstoffdispersion

Die Füllstoffdispergierung von FG in der PE-Matrix wurde mittels TEM untersucht. Dabei wurden sowohl schmelzgepresste Proben als auch Spritzgussproben analysiert um eine Ausrichtung der FG Plättchen zu untersuchen. Die TEM-Aufnahmen einer schmelzgepressten Probe sind in der nachfolgenden Abbildung zu sehen.

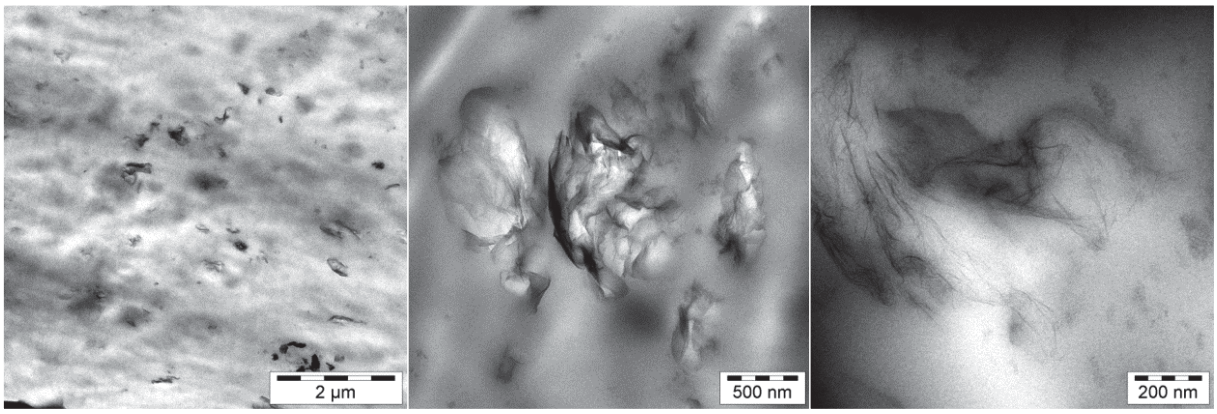


Abbildung 6.14: TEM Untersuchungen an schmelzgepressten Pulverproben der Zusammensetzung 0.2 Gew.% FG, 48% Wachs und 29.5% UHMWPE. Es kann eine gute Dispergierung der Proben beobachtet werden, wobei einzelne Schichtpakete vorliegen und nicht von einer Exfolierung der FG-Lagen gesprochen werden kann.

Die Dispergierungsqualität ist nicht so gut wie bei reinen FG-UHMWPE-Nanokompositen oder bimodalen FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends. Jedoch finden sich in den entsprechenden Aufnahmen keine Agglomerate im µm-Bereich Auch die Analyse der mittels Spritzguss prozessierten Materialien zeigt ein ähnliches Bild. Eine mögliche Ausrichtung der FG-Plättchen konnte nicht festgestellt werden.

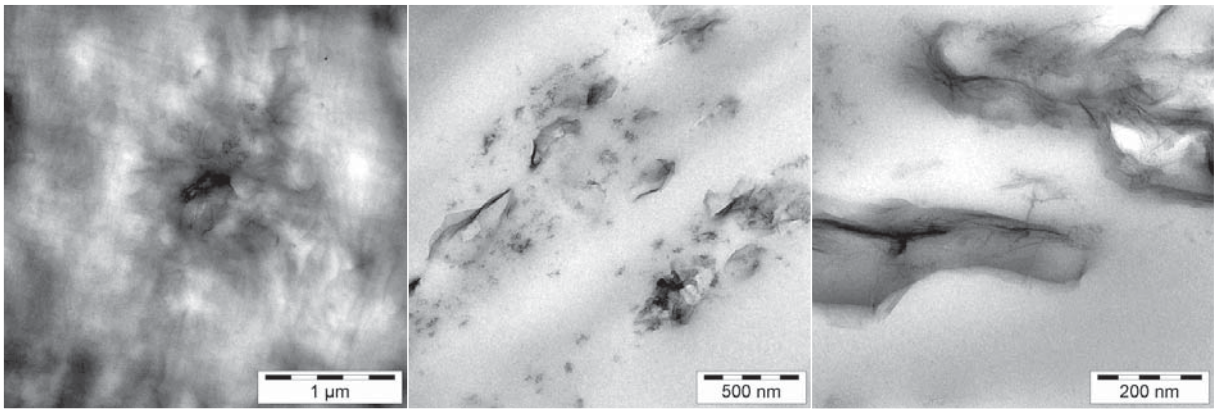


Abbildung 6.15: TEM Untersuchungen an spritzgegossenen Prüfkörpern der Zusammensetzung 0.2 Gew.% FG, 48% Wachs und 29.5% UHMWPE. Analog zum isotropen Schmelzpressen wird hier eine ähnlich gute Dispergierung beobachtet, wobei eine Ausrichtung der FG-Plättchen nicht auftritt.

6.1.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese von trimodalen Polyethylenreaktorblends mit funktionalisiertem Graphen (FG) als Trägermaterial beschrieben. Kernpunkt der durchgeführten Synthesen stellte die Verträglichkeit der drei Single-Site-Katalysatoren CrBIP, FeBIP und Cr1 auf dem Trägermaterial dar, so dass eine erfolgreiche Coträgerung durchgeführt werden konnte. Durch eine genaue Einstellung der Cokatalysatormenge war es möglich, mit hohen Aktivitäten trimodale Reaktorblends zu erzeugen, deren MWD als Summe der Einzelsysteme aufgefasst werden kann.

Dabei konnte die Molmassenverteilung einfach und direkt durch die molaren Verhältnisse der einzelnen Single-Site-Katalysatoren gesteuert werden. Eine genaue Betrachtung der Aktivitäten der durchgeführten Synthesen zeigt, dass sich während der Polymerisation Diffusionsbarrieren ausbilden, die den Insertionsschritt des Ethylens erschweren. Besonders durch die Verwendung von FeBIP, einhergehend mit der Synthese von kristallinem HDPE, zeigte sich dieses Phänomen deutlicher.

Die Steuerung des UHMWPE-Anteils erfolgte durch die Variation von Cr1 bei sonst unveränderten absoluten Mengen an FeBIP und CrBIP. Es konnte gezeigt werden, dass die Steuerung des UHMWPE-Anteils in direkter Beziehung zum molaren Anteil des UHMWPE-Katalysators stand. Auf diese Art und Weise wurden UHMWPE-Gehalte von 4 Gew.% bis 30 Gew.% im resultierenden Blend erhalten, wobei der Cr1-Anteil zwischen 8.8 und 30 mol% verändert wurde. Durch thermische Analyse konnte gezeigt werden, dass diese Blends nicht phasenseparіert vorlagen und als zweite Kernaussage, dass UHMWPE nicht in seiner üblichen agglomerierten Struktur vorlag, was an der Abwesenheit des für UHMWPE typischen Schmelzpunktes von 141°C festgemacht werden konnte.

Die Steuerung des HDPE-Anteils erfolgte durch eine geringe Variation des Eisen-Katalysators zwischen 9 und 22 mol% mit sehr drastischen Einfluss. Diese sehr sensible Steuerung der HDPE-Komponente war der im Vergleich sehr hohen Aktivität von FeBIP geschuldet, welche um den Faktor 1.9 höher ausfällt als Cr1 und sogar um den Faktor 4.3 verglichen mit dem Wachs-Katalysator. Aus diesem Grund wurde CrBIP stets in einem großen molaren Überschuss eingesetzt, wodurch Wachs-Anteile zwischen 5 und 79% erhalten wurden.

Um genaue Aussagen über die Einflüsse der verschiedenen Molmassenfraktionen und deren Beziehung untereinander zu erlangen, wurde in ausgewählten Scale-Up-Synthesen sowohl der PE-Wachs-Anteil als auch der UHMWPE-Anteil und der FG-Gewichtsanteil systematisch variiert. Die mechanischen Eigenschaften der Materialien wurden durch Zug-Dehnungsprüfung

und mittels Kerbschlagzähigkeit bestimmt. Dabei konnten Festigkeiten und Steifigkeiten erreicht werden, welche im Bereich von Faserverbundstoffen liegen. Durch das Zusammenspiel aus PE-Wachs als Fließmittel während der Extrusion und Spritzguss und der verstärkenden Wirkung der ultra-hochmolekularen Ketten waren diese Materialien nicht nur mittels konventioneller Methoden prozessierbar, sondern zeigten auch ein deutlich überlegenes Verhalten gegenüber „*state-of-the-art*“ Referenzpolymeren der Firma LyondellBasell. Es konnten mit der Zusammensetzung 48 Gew.% Wachs, 22 Gew.% HDPE und 30 Gew.% UHMWPE die besten Ergebnisse von 5.1 GPa Steifigkeit, 120 MPa Festigkeit und einer Izod-Kerbschlagzähigkeit von 23 KJ·m^{-2} erreicht werden. Somit konnten durch maßgeschneiderte Mehrzentrenkatalysatoren eine verbesserte Steifigkeits-Festigkeits-Bilanz erzielt werden.

Die Steifigkeiten der hergestellten FG-PE-Reaktorblends konnten direkt mit dem UHMWPE-Gehalt korreliert werden und es wurde der maximale Modul bei dem höchsten UHMWPE-Anteil festgestellt. Der Einfluss von funktionalisierten Graphenen wurde durch die Erhöhung des Füllstoffgehaltes von 1.1 bis 2.1 Gew.% untersucht. Diese Materialien zeigten durch eine Erhöhung der Viskosität nicht die ultra-steifen Eigenschaften, konnten aber in der Festigkeit und Zähigkeit hohe Steigerungen verzeichnen. Bei einem maximalen Gehalt von 2.1 Gew.% konnten Festigkeiten von 164 MPa und Zähigkeiten von 63 KJ·m^{-2} beobachtet werden, bei einem Modul von 3.4 GPa (vgl. Abbildung 6.16).

Bei der mechanischen Charakterisierung wurde bei den Prüfkörpern ab einem UHMWPE-Gehalt von 9% kein normgerechter Bruch beobachtet. Nahezu alle Proben zeigten den Bruch oberhalb bzw. unterhalb der parallelen Einspannlänge oder an den Backen des jeweiligen Prüfkörpers, wodurch speziell der Wert der Bruchdehnung ein falsches Bild lieferte. Anhand von Biegeversuchen konnte verdeutlicht werden, dass die Materialien keinem spröden Verhalten unterliegen und folglich die tatsächlichen mechanischen Eigenschaften eher unterschätzt wurden. Auch bei der Messung der Kerbschlagzähigkeit wurde bei den Proben mit hohen UHMWPE-Gehalten und im Besonderen hohen FG-Anteilen unter Einsatz eines 2J-Hammers kein vollständiger Bruch erreicht.

Die enorme Verstärkungswirkung wurde auf die Ausbildung von faser-ähnlichen Shish-Kebab-Strukturen in Spritzgussrichtung erklärt und nachgewiesen. Molekular durchmischtes UHMWPE kann während des Spritzgussprozesses als nadelförmiger Kristallisationskeim gesehen werden. Durch die Molmassenabhängigkeit der Relaxationszeiten ist die Bildung der resultierenden Shish-Kebab Nanostrukturen ein synergistischer Effekt aus gezielter Katalysatorzusammensetzung, molekularem Mischen von PE-Fraktionen und kinetisch kontrolliertem Kristallwachstum.

Zum Vergleich wurden auch schmelzgepresste Proben hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht. Eine Verbesserungswirkung konnte hier im Vergleich kaum detektiert werden. Somit musste die Verbesserung der Mechanik auf einem Orientierungsphänomen beruhen.

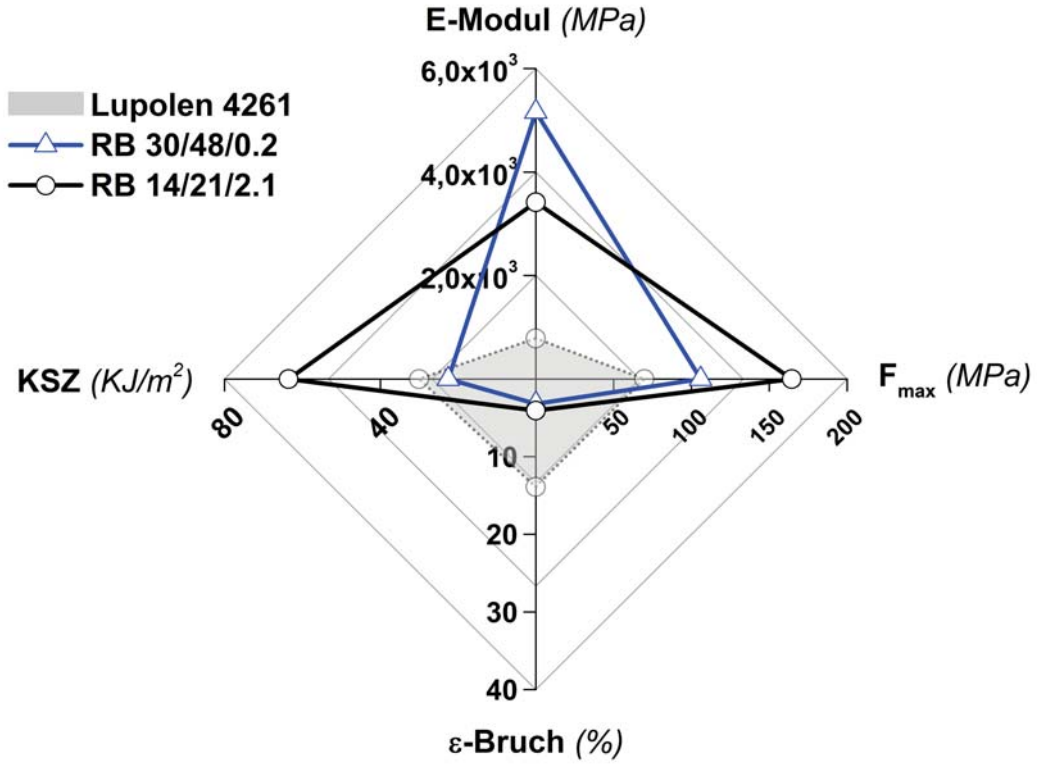


Abbildung 6.16: Vergleich der beiden Proben mit den jeweils besten mechanischen Werten und kommerzielles Lupolen 4261. Hohe UHMWPE-Gehalte verbessern besonders die Steifigkeit, während FG massiv die Festigkeit und Zähigkeit ansteigen lässt. Die Bruchdehnungswerte sind nicht repräsentativ, da es sich um nicht normgerechte Brüche handelt. Die so gemessenen mechanischen Werte unterschätzen somit eher die wahren Werte.

Die Untersuchung der Nanostrukturierung erfolgte durch die gezielte Freilegung der inneren Struktur und durch die Kombination aus mikroskopischen Methoden und der thermischen Analyse. In Abhängigkeit der Schmelzviskosität wurde ein sehr dichtes Netzwerk an faser-ähnlichen Shish-Kebab-Strukturen in Spritzgussrichtung beobachtet. Mit zunehmendem FG-Gehalt steigen die Dimensionen der faser-ähnlichen Strukturen an. An der Oberfläche der Prüfkörper oder bei monomodalen Proben konnte keine Nanostrukturierung beobachtet werden.

6.2 Trimodale FG-PE-Reaktorblends mit erhöhtem Mw

Zu Vergleichszwecken und um den Einfluss der bulk-Molmasse auf die mechanischen Eigenschaften sowie die Ausbildung von Nanostrukturen zu untersuchen, wurden die sterisch gehinderten Zirconocene (**Zr1** und **Zr2**) in Kombination mit Cr1 und CrBIP eingesetzt. Die mechanischen Eigenschaften, mit einer bulk-Molmasse von 2×10^5 g·mol^{-1} der zuvor synthetisierten Reaktorblends, zeigten einen stark erhöhten Modul von knapp 5.1 GPa mit dem höchsten Anteil an UHMWPE. Auch war eine Verarbeitung mittels Extrusion und Spritzguss möglich.

Aus den Erkenntnissen der bisherigen Entwicklung von PE können zwei bedeutende Einflüsse auf die Festigkeit und Zähigkeit eines Materials herausgearbeitet werden. Zum einen wird durch einen geringen Anteil an Kurzkettenverzweigungen im hochmolekularen Anteil die Zahl der „*tie molecules*“ erhöht, zum anderen besitzt auch schon der Anstieg von M_w diesen Einfluss. Es sollte daher untersucht werden, inwiefern Materialien mit einer deutlich erhöhten Molmasse noch mittels konventionellen Methoden verarbeitet werden können und wie sich die Eigenschaften im Vergleich zur vorher diskutierten Serie verhalten. Dabei spielt die Beimischung von PE-Wachs eine noch zentralere Rolle als bei dem System FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1).

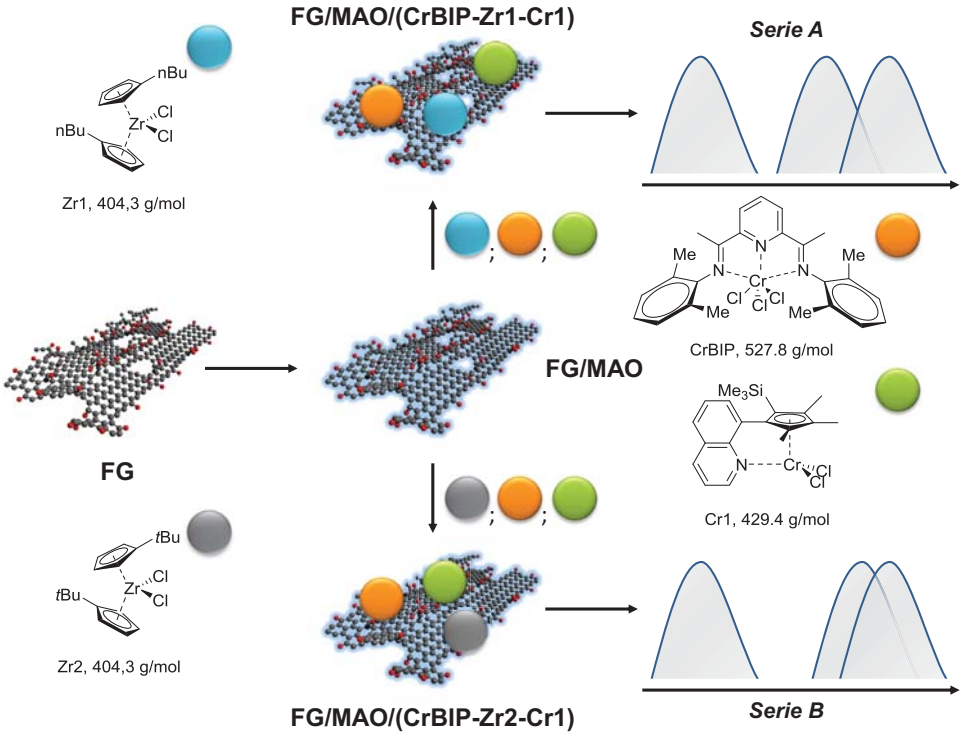


Abbildung 6.17: Mit den Mehrzentrenkatalysatoren FG/MAO/(CrBIP-Zr1-Cr1) (oben) und FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) (unten) sollen trimodale PE Reaktorblends mit erhöhtem Mw synthetisiert werden, um den Einfluss der Molmasse auf die Selbstverstärkung zu untersuchen.

6.2.1 Vergleich der HDPE Katalysatoren

Im Vergleich zu FeBIP wurde mit den Katalysatoren Zr1 und Zr2, aufgrund der größeren sterischen Hinderung am katalytischen Zentrum, ein Anstieg der Molmasse erwartet. Die Ergebnisse der homogenen Polymerisationen im Vergleich zu den auf FG geträgerten Reaktionen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 6.8: Vergleich der HDPE Single-Site Katalysatoren FeBIP, Zr1 und Zr2 in ihren Polymerisationeigenschaften in homogener Phase und geträgert auf FG.

Katalysator	c $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FG (mg)	LM (100 mL)	Al : M	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	$M_w{}^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$
MAO/FeBIP	10.1	-	Toluol	2000:1	1 000	72	36
FG/MAO/FeBIP	10.1	150	Heptan	600:1	20 000	200	8.3
MAO/Zr1	3.0	-	Toluol	2000:1	28 600	190	2.0
FG/MAO/Zr1	3.0	150	Heptan	600:1	55 000	520	2.3
MAO/Zr2	24.7	-	Toluol	2000:1	2 900	250	2.4
FG/MAO/Zr2	24.7	150	Heptan	600:1	5 800	1 600	2.6

Weitere Bedingungen: T_{Pol} = 40°C; t_{Pol} = 30 min; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; TiBAl = 0.5 mmol; V = 100 mL. (a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-TCB.

Bei allen Single-Site Systemen wurde durch die Trägerung ein enormer Anstieg der Molmasse beobachtet. FeBIP erzeugte in homogener Phase eine bimodale Molmassenverteilung. Es ist davon auszugehen, dass sehr unterschiedliche Eisen-Spezies für dieses Ergebnis verantwortlich sind oder eine Selbstimmobilisierung auf dem sich bildenden HDPE stattgefunden hat. Unter dem Einsatz der sterisch gehinderten Zirconocene wurde eine Bewahrung des typischen Single-Site Verhaltens (PD $\approx$ 2), bei einem sehr deutlichen Anstieg der gewichtsmittleren Molmasse, beobachtet. Besonders bei Zr2, welcher durch den tert-Butyl-Rest eine noch größere sterische Hinderung aufweist, wurden signifikante Anteile an UHMWPE ($\approx$ 40 Gew.%) festgestellt. Die Molmassen sind noch einmal in der nachfolgenden Auftragung 6.18 gezeigt.

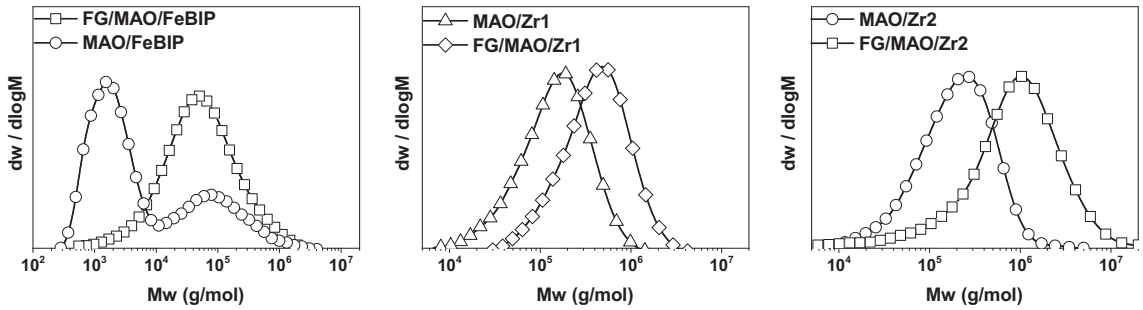


Abbildung 6.18: Vergleich der homogenen Single-Site Katalysatoren mit auf FG immobilisierten Katalysatoren. Bei allen heterogenen Polymerisationen wird ein starker Anstieg der Molmassen verzeichnet.

Auch wurde ein deutlicher Aktivitätsgewinn im Vergleich zu den homogenen Polymerisationen beobachtet, was durch die Aufbringung des Katalysators auf ein Trägermaterial mit hoher Oberfläche (FG $\approx$ 600 $m^2 \cdot g^{-1}$) begründet werden kann. Im Vergleich der beiden Zirconocene zeigt Zr1 eine sehr viel höhere Aktivität bei der Polymerisation und liegt mit 55 $kg \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ sogar noch vor FeBIP.

6.2.2 Abstimmung der verschiedenen Katalysatoren

Die Systeme FG/MAO/(CrBIP-Zr1/2-Cr1) wurden zunächst im kleinen Maßstab untersucht, um den Scale-Up der Materialien besser planen und eine Abstimmung der Katalysatoren vollziehen zu können.

Auf bimodale Polyethylene, bestehend aus Zr1 oder Zr2 in Kombination mit Cr1, wurde verzichtet, da sich schon beim System FG/MAO/(FeBIP-Cr1) eine sehr hohe Viskosität der Schmelze gezeigt hatte. Bei den Polymerisationen wurde ein konstantes Al : M Verhältnis von 150:1 eingesetzt, um die Aktivität der Zirconocene nicht weiter herabzusetzen. Dies kann als Kompromiss zwischen den Zirconocen-Single-Site Katalysatoren und dem PE-Wachs Katalysator angesehen werden, welcher sich sehr sensitiv bezüglich der Al-Alkylkonzentration zeigte.

Tabelle 6.9: Das System FG/MAO/(CrBIP-Zr1-Cr1) in der Abstimmung der Katalysatoren untereinander.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Zr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMW (%)	Wachs (%)
1	3.8	2.0	4.7	44.7	3.7	6 900	1 190	4.6	32.6	0
2	9.5	2.0	2.3	16.6	8.7	12 500	670	487	17.5	47.4
3	9.5	4.9	2.3	13.7	9.4	11 200	410	214	9.3	30.8
4	18.5	4,9	4,7	16.7	10.7	7 500	890	210	23.4	16.8
5	18.5	9.9	1.2	4.0	8.6	5 700	1 050	440	17.7	25.9
6	18.5	9,9	2,3	7.4	8.4	5 400	870	300	24.0	19.9
7	18.5	9,9	7.0	19.7	11.3	6 300	630	159	30.3	17.6

Weitere Bedingungen: Al : M = 150:1; Heptan = 100 mL; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; TiBAl = 0.5 mmol. CrBIP wurde vor dem Einsatz mit 10 Äquiv. TMA voralkyliert

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die Polymerisationsaktivität von CrBIP sehr abhängig von der Absolutkonzentration war. Mit Eintrag 1 der Tabelle ist eine Synthese beschrieben, bei der lediglich 3.8 $\mu mol \cdot L^{-1}$ an CrBIP eingesetzt wurden. Anhand der engeren Polydispersität von 4.6 kann erkannt werden, dass hier CrBIP nicht aktiv gewesen sein kann und lediglich eine bimodale MWD erhalten wurde. Eine Veranschaulichung liefert die Auftragung der HT-GPC Messungen (Abbildung 6.19).

Da Zr1 deutliche Anteile an UHMWPE erzeugte (ca. 14%), war die Steuerung der UHMW-

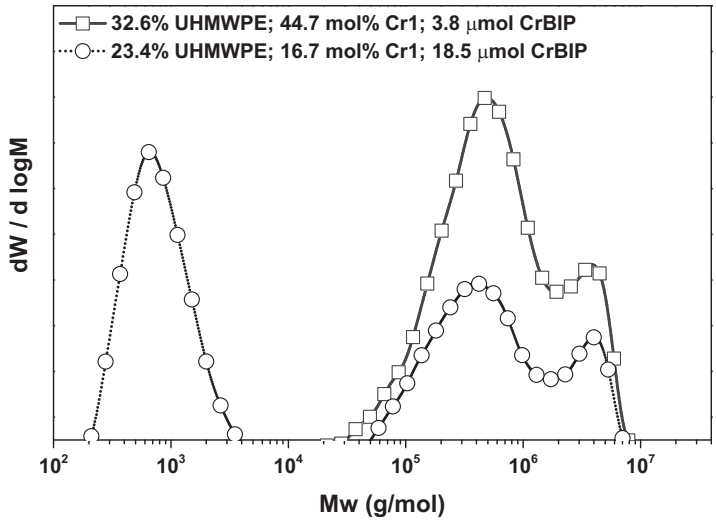


Abbildung 6.19: Abhängigkeit der Molmassensteuerung von der Absolutkonzentration an CrBIP. Während bei einer Konzentration von 3.8 μmol·L^{-1} kein Wachs beobachtet wird, kann durch eine Erhöhung von CrBIP eine trimodale MWD erhalten werden.

Fraktion nicht exklusiv von Cr1 abhängig. In der nachfolgenden Abbildung 6.20 ist zu erkennen, dass trotz einer Abnahme des Cr1-Anteils auf 4.0 mol% immer noch ein UHMWPE-Gehalt von über 17% erreicht wird. Durch die Variation des Chromkomplexes im Bereich von 4.0 mol% bis 19.7 mol% wurden UHMWPE-Anteile von 9 Gew.% bis 30 Gew.% erzielt. In den Auftragungen der HT-GPC Ergebnisse kann auch gesehen werden, dass eine diskontinuierliche Verteilung abgebildet ist. Durch die Separation des Wachs-Bereiches von den restlichen PE-Fraktionen resultieren tendenziell höhere Polydispersitäten, als bei den FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1)-Mehrzentrenkatalysatoren.

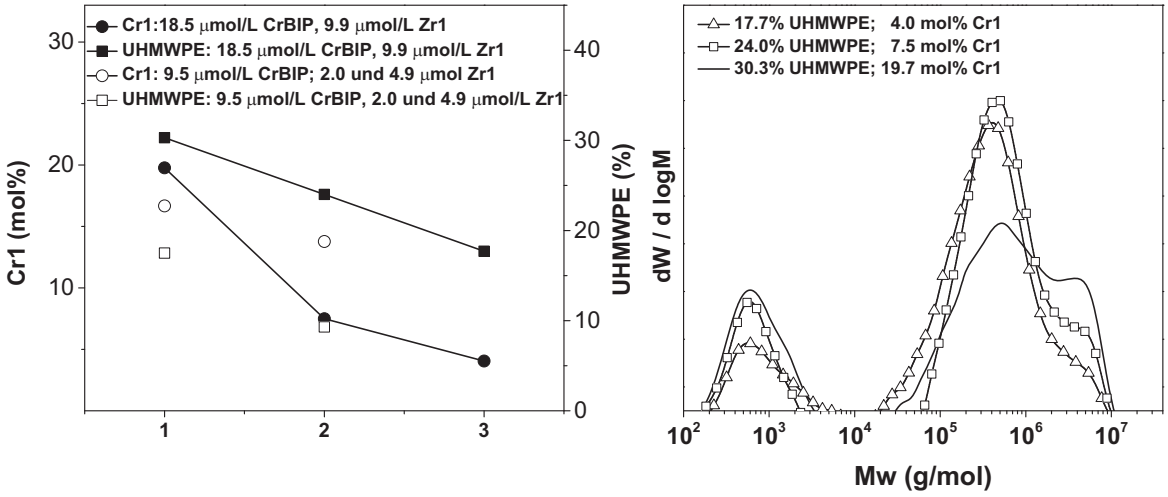


Abbildung 6.20: Auftragung des molaren Anteils an Cr1 gegen den UHMWPE-Gehalt im Reaktorblend. (rechts) Charakteristische HT-GPC Kurven des Systems FG/MAO/(CrBIP-Zr1-Cr1).

Aus den hier durchgeführten Synthesen kann geschlussfolgert werden, dass auch Zr1 eine Verträglichkeit mit den Chromkomplexen Cr1 und CrBIP aufweist.
Im Nachfolgenden wurden diese Experimente auf den Mehrzentrenkatalysator FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) angewendet. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in der Tabelle 6.10 aufgelistet.

Tabelle 6.10: Das System FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) in der Abstimmung der Katalysatoren untereinander.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Zr2 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMWPE (%)	Wachs (%)
1	0	24.7	0	5.6	4 400	1 600	2.6	43	0
2	9.2	2.3	4.7	10.5	12 800	1 750	690	43	15
3	9.2	4.9	4.7	11.8	12 400	1 240	560	28	27
4	9.2	9.9	4.7	14.4	12 000	830	60	22	4
5	9.2	9.9	2.3	4.8	4 400	640	150	19	53
6	9.2	9.9	1.6	8.2	7 800	610	144	17	29
7	18.5	2.3	4.7	10.5	8 100	710	790	25	50
8	18.5	4.9	4.7	15.6	11 000	680	740	15	58
9	18.5	9.9	4.7	22.1	13 300	450	240	18	38
10	18.5	9.9	2.3	11.3	7 300	600	110	14	30
11	18.5	9.9	1.6	14.0	9 200	400	95	9	25

Weitere Bedingungen: FG = 150 mg; Al : M = 150:1; Heptan = 100 mL; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; TiBAl = 0.5 mmol. CrBIP wurde vor dem Einsatz mit 10 Äquiv. TMA voralkyliert

Analog zu den bisher gezeigten Polymerisationen konnte auch hier eine Kontrolle über die MWD hin zu maßgeschneiderten FG-PE-Reaktorblends festgestellt werden. Da Zr2 größere Molekulargewichte durch die Trägerung auf FG lieferte, fallen tendenziell die charakteristischen Molmassen im Reaktorblend höher aus. Auch bei den Polydispersitäten wurden, durch die noch extremere Separation der Molmassenbereiche, höhere Werte erhalten. Durch die geringere Aktivität von tBuZr bei der Immobilisierung auf FG im Vergleich zu Zr1 (vgl. Tabelle 6.8) fällt bei diesen Mehrzentrenkatalysatoren die Limitierung durch Diffusionsprobleme des Monomers nicht sehr ins Gewicht, was eventuell auch mit der höheren Molmasse und dadurch verbundenen geringeren Kristallinität erklärt werden kann.
Die Molmassenbereiche der durchgeführten Synthesen erstreckten sich in einem Bereich von 400 kg·mol^{-1} bis hin zu 1 750 kg·mol^{-1}. Bei den Vorversuchen wurde zwischen zwei Serien unterschieden, welche sich an der Absolutkonzentration von CrBIP orientieren. Ausgehend von dieser Kenngröße wurden systematisch der HDPE Katalysator und der Halbsandwich-Chrom-Komplex Cr1 variiert (Abbildung 6.21).

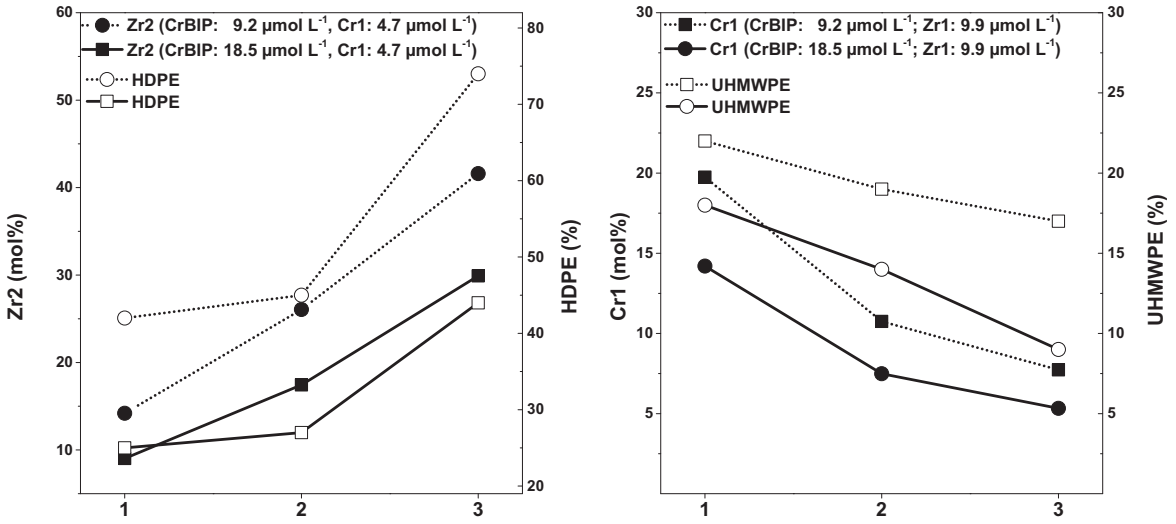


Abbildung 6.21: Steuerung des HDPE Anteils durch die molare Zusammensetzung am Beispiel der Zr2 Molprozente (links) und Auftragung des molaren Anteils an Cr1 gegen den UHMWPE-Gehalt im Reaktorblend (Rechts).

Die Ergebnisse der HT-GPC (Abbildung 6.22) zeigen hier eine analoge Auftragung zu den Zr1-Mehrzentrenkatalysatoren und weisen gleichermaßen eine diskontinuierliche MWD mit separierten Bereichen auf. Durch die große Ähnlichkeit der MWD und der einfacheren Abstimmung der Aktivitäten wurde das System mit Zr2 genauer untersucht und auf einen größeren Maßstab transferiert. Diese Arbeiten wurden zusammen mit Timo Hees im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

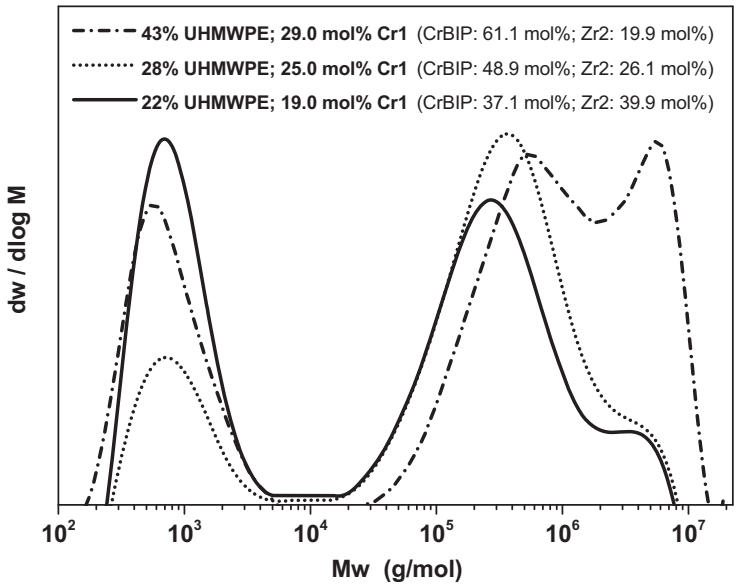


Abbildung 6.22: Trimodale Molekulargewichtsverteilung mit dem System FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1). Durch die gezielte Variation der Katalysatorzusammensetzung sind maßgeschneiderte Verteilungen zugänglich.

6.2.3 Genauere Untersuchung der Polymerisationskinetik und Scale-Up

Die Messungen der Polymerisationskinetik wurden in gleicher Weise, wie bei den anderen Systemen am Reaktor MPPR1 durchgeführt, um eine optimale Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in der nachfolgenden Tabelle zusammen mit den Ergebnissen der Einzelkatalysatoren Cr1 und CrBIP auf FG gezeigt.

Tabelle 6.11: Kinetikmessungen der einzelnen, binären und ternären Katalysatorblends auf FG

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Zr2 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	theoret. Akt.[(a)] $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD
1	6.3	-	-	6 000	6 000	1.2	1.9
2	-	8.2	-	700	700	1 600	2.6
3	-	-	1.6	15 400	15 400	3 750	2.1
4	6.3	8.2	-	2500	2 650	90	44
5	6.3	-	1.6	7300	7 900	850	790
6	-	8.2	1.6	3 000	3100	1 060	3.2
7	6.3	8.2	1.6	4 000	4 200	350	205

Weitere Bedingungen: Al : M = 115:1, Heptan = 300 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, t_{Pol} = 120 min, TiBAl = 2.0 mmol. FeBIP wurde mit 10 Äquiv. TMA voralkyliert. Konzentrationen: FG/MAO/Cr1 = 0.8 µmol/L, 10 mg FG; FG/MAO/CrBIP = 6.3 µmol/L, 100 mg FG; FG/MAO/FeBIP = 2.0 µmol/L, 30 mg FG. Für den Zweizentrenkatalysator wurde die Summe aus beiden Systemen verwendet. Dreizentrenkatalysator: V_{Heptan} = 300 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, t_{Pol} = 120 min, T_{Pol} = 40°C, FG = 150 mg, TiBAl = 2.0 mmol. (a) Bestimmt nach Formel 5, S. 142.

Im Vergleich mit den FeBIP-geträgerten Systemen zeigt sich bei Zr2 eine deutlich verringerte Aktivität und auch die theoretischen Aktivitäten weichen nicht in der Art ab, wie es sich bei der Herstellung von trimodalen FG-PE-Reaktorblends mit FeBIP gezeigt hatte. Zu begründen ist dieser experimentelle Befund damit, dass im Vergleich von FeBIP und Zr2 die gewichtsmittlere Molmasse von $2.6 \cdot 10^5$ g·mol^{-1} auf $1.6 \cdot 10^6$ g·mol^{-1} ansteigt, was einen UHMWPE-Anteil von 43% bedeutete. Durch die Auftragung der Online-Kinetiken konnte ermittelt werden, dass der Verlauf der Polymerisation sehr viel konstanter verläuft und maßgeblich von den Cr-haltigen Komplexen bestimmt wird (Abbildung 6.23).

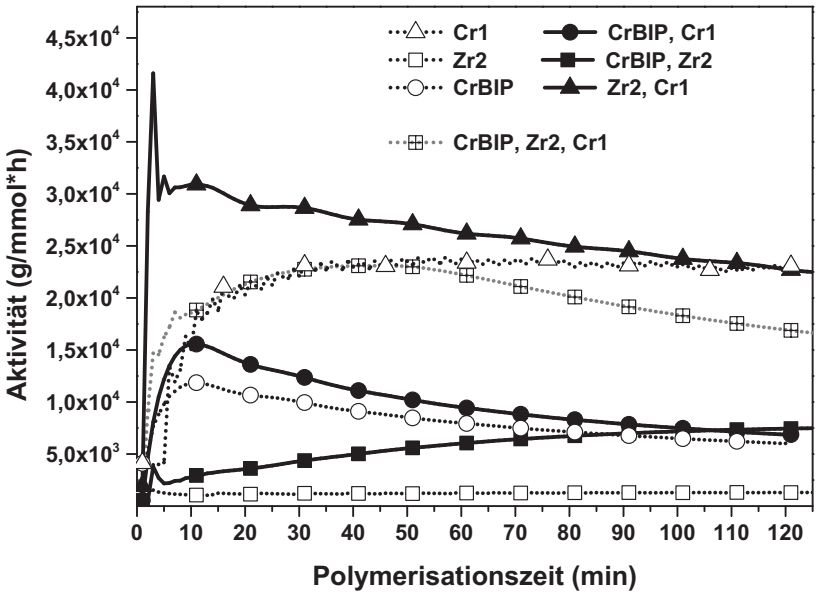


Abbildung 6.23: Kinetikmessungen an den Systemen FG/MAO/(CRBIP-Zr2-Cr1) im Vergleich zu den binären Trägerkatalysatoren und den Einzentrenkatalysatoren.

Die Systeme wurden im Anschluss in den größeren Maßstab überführt, wobei sich hier deutliche „Scale-Up"-Effekte gezeigt hatten und die Anteile an HDPE sehr gering ausfielen. In der Tabelle 6.12 kann anhand der Polymerisationszeiten gesehen werden, dass das System FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) im Vergleich nicht annähernd an die Leistung des FeBIP-Mehrzentrenkatalysators heranreichte. Auffällig ist die sehr geringe Aktivität bei dem Eintrag 3 in Tabelle 6.12, welche die geringste aller Aktivitäten repräsentiert. Da bei den Versuchen nur die Laufzeit variiert wurde ist davon auszugehen, dass Teile des Katalysators durch die funktionellen Gruppen des Trägermaterials vergiftet wurden. Bei der Herstellung der Reaktorblends wurde auch versucht eine Erhöhung des Füllstoffgehaltes analog zur vorherigen Serie durchzuführen. Der maximale Füllstoffgehalt an FG betrug bei den durchgeführten Polymerisationen 2.81 Gew.%.

Tabelle 6.12: Scale-Up Synthesen der trimodalen FG-Reaktorblends mit erhöhtem Mw.

	FG (mg)	Zr2 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Auswaage (g)	t_{Pol} (min)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	FG (Gew.%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD
1	300	1.6	6.3	3.1	132.3	150	8000	0.23	2 230	1 700
2	300	3.3	6.3	1.6	115.4	130	8100	0.26	1 060	1 060
3	1500	3.3	6.3	1.6	53.3	430	1100	2.81	1 000	900
4	1500	3.3	6.3	1.6	140.4	170	7300	1.07	1 210	1 380
5	1500	3.3	6.3	1.6	94.1	110	7800	1.59	1 170	1 200

Weitere Bedingungen: Al : M = 150:1, Heptan = 100 mL, $p_{Ethylen}$ = 5 bar, t_{Pol} = 30 min, TiBAl = 0.5 mmol. CrBIP wurde vor dem Einsatz mit 10 Äquiv. TMA voralkyliert

Im Folgenden wurde untersucht, ob die hergestellten Materialien eine entsprechende Homogenität aufwiesen und sich keine Domänen gebildet hatten. Diese Untersuchungen wurden klassisch mittels DSC untersucht. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Kenngrößen wie Schmelzpunkte, Enthalpien und Molekulargewichte aufgeführt.

Tabelle 6.13: DSC und HT-GPC Charakterisierung der Scale-Up Synthesen mit dem System FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1).

	FG (Gew.%)	UHMWPE (%)	Wachs (%)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} $\left(\frac{J}{g}\right)$	T_c (°C)	ΔH_c $\left(\frac{J}{g}\right)$	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} $\left(\frac{J}{g}\right)$
1	0.23	45.0	47.0	135.3[(c)]	222	110.9	194	130.8	212
2	0.25	20.9	74.6	129.5	226	110.4 + 97.7	222	111.8 + 127.9	231
3	2.81	24.3	72.8	137.1	180	111.9	190	133.8	198
4	1.06	21.8	76.0	130.3	202	109.7 + 97.1	209	111.2 + 129.7	214
5	1.59	19.8	75.6	131.4	206	110.2 + 98.0	219	110.8 + 130.0	232

(a) Bestimmt mittels HT-GPC. (b) DSC: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -70°C, 5 min halten; -70°C →200°C, alle mit 10 K/min. (c) Angedeuteter Schmelzpunkt bei 81°C.

Die Analytik der hergestellten Proben zeigte, dass alle Materialien nur einen einzigen Schmelzpunkt in der ersten Aufheizrate zeigen, wodurch das Reaktorblendkonzept auch unter der Verwendung von Zr2 zum Erfolg geführt werden konnte. Einzig die Probe mit 1.59 Gew.% FG und einem Wachs Gehalt von 75.6 Gew.% zeigte in der ersten Aufheizkurve eine Andeutung eines zusätzlichen Schmelzpunktes bei 81°C (vgl. Abbildung 6.28, S. 177). In der Abkühlkurve zeigte sich bei einigen Proben eine separierte Kristallisation zweier PE-Phasen, was darauf zurückzuführen ist, dass das kürzerkettige PE-Wachs eine schnellere Kristallisation im Vergleich zu den hochmolekularen und höher viskosen Fraktionen zeigte. Alle Proben mit einer Cokristallisation weisen sehr hohe Wachs-Anteile von 75% auf, somit liegen bei den hier hergestellten Proben tendenziell trimodale Reaktorblends mit bimodalem UHMWPE-Anteil vor (vgl. Abbildung 6.22). Bei einem hohen FG-Gehalt und Wachs-Anteilen von 73% wurde dennoch nur jeweils ein Schmelzpunkt festgestellt, was auf die Gegenwart des Füllstoffes zurückgeführt wurde.

Die Steuerung der verschiedenen PE-Fraktionen ist separat durch die Aufschlüsselung der Mehrzentrenkatalysatoren nach ihren molaren Anteilen in Tabelle 6.14 beschrieben.

Tabelle 6.14: Molare Zusammensetzung der Mehrzentrenkatalysatoren mit dem System FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) und die Einflüsse auf die Molekulargewichtsverteilung.

	FG (Gew.%)	UHMWPE (%)	Wachs (%)	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Zr2 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	CrBIP (mol%)	Zr2 (mol%)	Cr1 (mol%)
1	0.23	45.0	47.0	6.3	1.6	3.1	57.27	14.54	28.18
2	0.25	20.9	74.6	6.3	3.3	1.6	56.25	29.46	14.28
3	2.81	24.3	72.8	6.3	3.3	1.6	56.25	29.46	14.28
4	1.06	21.8	76.0	6.3	3.3	1.6	56.25	29.46	14.28
5	1.59	19.8	75.6	6.3	3.3	1.6	56.25	29.46	14.28

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass aus der molaren Zusammensetzung zwei verschiedene Typen an FG-PE-Reaktorblends resultieren müssen. Eintrag 1 in der Tabelle verfügt über den höchsten Gehalt des UHMWPE-Katalysators Cr1 und besitzt demzufolge auch den höchsten Anteil an UHMWPE. Die folgenden Versuche verringern zwar den Cr1-Anteil, bei gleichzeitigem Anstieg der molaren Konzentration an Zr2, erzeugen aber nur einen sehr geringen Anteil an HDPE mit einer Molmasse zwischen 5×10^3 und 10^6 g·mol^{-1}. Es ist zu vermuten, dass entweder Zr2 in diesen Polymerisationen nicht aktiv genug war oder es einen erneuten Shift in der Molmasse gegeben hat. Die entsprechenden HT-GPC Kurven sind in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

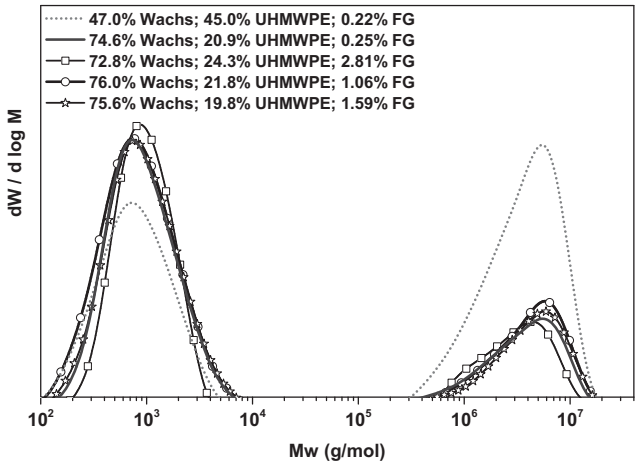


Abbildung 6.24: Die HT-GPC Analytik der Scale-Up Versuche zur weiteren Charakterisierung. Dabei unterscheiden sich 4 Kurven kaum voneinander, was eine Vergleichbarkeit bezüglich des Füllstoffgehaltes vereinfacht.

Entsprechend der HT-GPC Charakterisierung konnten die Proben ideal miteinander verglichen werden, da bei den Scale-Up Versuchen 2-5 (vgl. Tabelle 6.14) sich nur der Füllstoffgehalt der Proben unterscheidet. Die Verarbeitung der Proben erfolgte ausschließlich mittels Minicom-

pounder und Minispritzguss. Auf einen Vergleich zu schmelzgepressten Proben wurde aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 6.1.5 verzichtet. Dort zeigte sich, dass nur durch die gerichtete Kristallisation während des Formgebungsprozesses eine effektive Selbstverstärkung möglich war.

6.2.4 Mechanische Charakterisierung

Die Verarbeitung der Polymerproben zu Prüfkörpern für die Zugprüfung und die Kerbschlagzähigkeit mit dem höchsten UHMWPE-Gehalt von 45% erwies sich als schwer, wobei dennoch Prüfkörper bei den klassischen Verarbeitungsbedingungen von 200°C erhalten werden konnten. Die Ergebnisse der Zug-Dehnungsprüfung und der Kerbschlagzähigkeit sind in der Tabelle 6.15 aufgelistet. Im Vergleich zu Lupolen 4261, welches bei der vorherigen Serie als Referenz eingesetzt wurde, konnte eine Verbesserung der Steifigkeit beobachtet werden, wobei die Steigerungen mit + 220% zwar sehr gut ausfallen, im Vergleich zur vorherigen Serie aber geringer waren.

Tabelle 6.15: Mechanische Eigenschaften der trimodalen Reaktorblends mit erhöhter Molmasse.

	FG (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	E-Modul (MPa)	Fmax (MPa)	ε-Bruch (%)	KSZ $\left(\frac{KJ}{m^2}\right)$
1	0.2	8	45	2230	1 700	1 240 ± 90	104 ± 4	12 ± 1	30.6 ± 2.0
2	0.3	4	21	1060	1 060	1 810 ± 180	99 ± 2	15 ± 1	3.5 ± 0.1
3	2.8	3	24	1000	900	1 670 ± 90	94 ± 4	15 ± 1	4.6 ± 0.7
4	1.1	3	21	1210	1 380	3 000 ± 320	132 ± 14	9 ± 1	14.5 ± 1.6
5	1.6	4	20	1170	1 200	2 500 ± 570	112 ± 12	13 ± 2	4.5 ± 0.5
A	-	100	0	210	10	930 ± 40	73 ± 3	14 ± 1	30.6 ± 2.4
B	-	100	0	77	5.1	924 ± 77	28 ± 1	703 ± 106	3.2 ± 0.2

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden gemäß DIN EN ISO 527 durchgeführt. A: Lupolen 4261.
B: Hostalen GC 7260.

Im direkten Gegensatz dazu wurden die Festigkeit und Zähigkeit signifikant gesteigert. So wurde mit dem maximalen UHMWPE-Gehalt auch eine sehr gute Zähigkeit von 30.6 KJ·m^{-2} erreicht, bei einer Festigkeitszunahme auf über 100 MPa. Der spezifische Einfluss von FG auf die mechanischen Eigenschaften konnte durch die Einträge 2-5 in der Tabelle 6.15 genauer untersucht werden, da die MWD sehr ähnlich waren und nur der FG Gehalt deutlich variierte. Die Steifigkeit der Materialien wurde durch einen Anstieg in der Schmelzviskosität mit steigendem FG-Gehalt verschlechtert, wobei bei 1.1 Gew.% ein lokales Maximum beobachtet wurde. Der Einfluss der hohen Viskosität wirkte sich auch negativ auf die weiteren Eigenschaften wie Zähigkeit und Festigkeit aus. Die Bruchdehnung war analog zu trimodalen Polyethylenen mit FeBIP gering, repräsentierte aber nicht die tatsächlichen mechanischen Eigenschaften, da auch

hier eine Flexibilität bei gleichzeitig nicht konformen Bruchverhalten zu beobachten war. Als weitere Referenzsubstanz wurde mit Hostalen GC 7260 ein speziell für den Spritzguss ausgelegtes HDPE mit einem MFI von 8.0 g/10 min (190°C/2.16 kg) verwendet. Die mechanischen Eigenschaften liegen im Vergleich unter denen von Lupolen, weisen jedoch eine signifikant höhere Bruchdehnung auf. Der Vergleich der KSZ Werte zeigt auch, dass Lupolen eine um den Faktor 8 höhere Zähigkeit aufweist, was die im vorigen Kapitel aufgestellte These eines Comonomereinbaus weiter erhärtet.

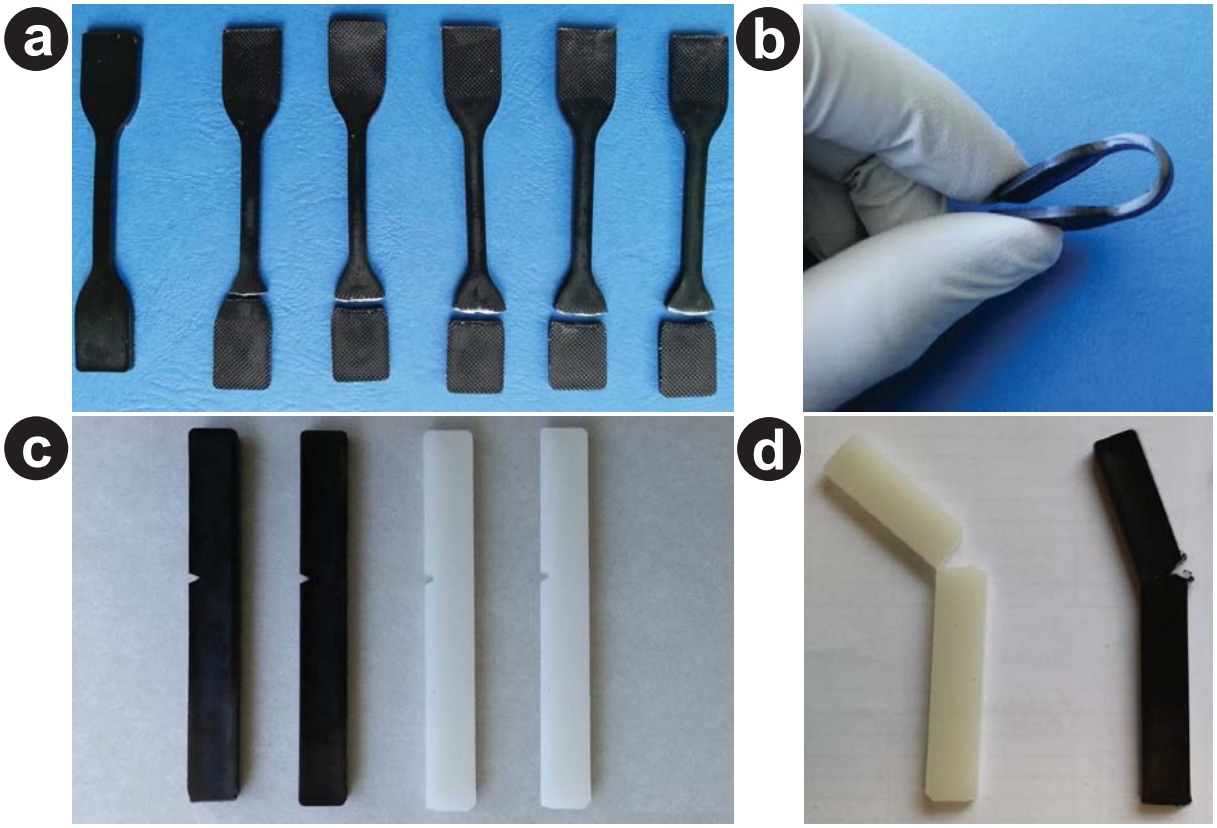


Abbildung 6.25: (a) Spritzgegossene Knochen der Zusammensetzung 1.1 Gew.% FG; 4% HDPE und 21% UHMWPE vor und nach der Zug-Dehnungsprüfung. Zu sehen ist der nicht normgerechte Bruch am Backen des Prüfkörpers. (b) Die Proben sind trotz ihres hohen Wachsanteils immer noch flexibel. (c) Gekerbte Prüfkörper für die Schlagzähigkeitsmessung nach Izod und (d) „*no break*“ Verhalten der FG-haltigen Prüfkörper.

Die Prüfkörper zeigten sich sehr flexibel und wiesen keinen Sprödbruch auf, wie in der Abbildung 6.25 verdeutlicht wird. Insgesamt konnte bei den vorliegenden Prüfkörpern kein normgerechter Bruch, sowohl bei der Zug-Dehnungs-Messung, als auch bei der KSZ-Prüfung beobachtet werden. Lupolen 4261 zeigte im Schlagpendel einen normgerechten Bruch, während bei den Proben mit 1.1 Gew.% FG und bei der Probe mit dem höchsten UHMWPE-Gehalt ein „*no break*“ verzeichnet wurde. Die Restbreite des Risses betrug bei diesen Proben ca. 2 mm. Diese bemerkenswerten Eigenschaften sollten hinsichtlich ihres Ursprungs weiter analysiert werden.

6.2.5 Shish-Kebab Nanostrukturierung und Morphologie

Die Untersuchung der Partikelmorphologie an nativen Pulvern vor der Polymerverarbeitung zeigte bei den vorliegenden PE-Reaktorblends eine sphärische, leicht oblate Form der Polymerpartikel, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Geometrie der Trägerpartikel während der Polymerisation fortpflanzt und so eine mesoskopische Formreplikation eintritt.

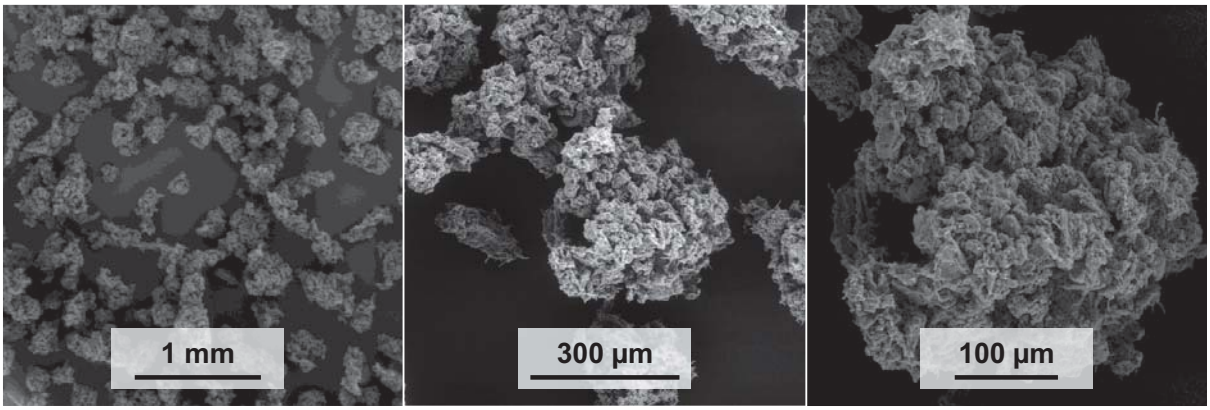


Abbildung 6.26: SEM Untersuchungen an nativen FG-PE-Reaktorblends mit erhöhtem Molekulargewicht. In den Aufnahmen kann eine starke Rauigkeit der Partikel nachverfolgt werden.

Im direkten Kontrast zu den reinen UHMWPE Nanokompositen waren die Partikel deutlich kleiner, besaßen hingegen eine größere Schüttdichte von 0.23 bis 0.30 g·cm^{-3} (FG-UHMWPE Nanokomposite $\leq$ 0.20 g·cm^{-3}).

Die Analyse der vorliegenden Prüfkörper wurde durch das Entfernen der niedermolekularen Fraktionen mit heißem Xylol durchgeführt. Durch den hohen Wachsanteil der Proben wurde die Probe nur jeweils 3 sec. in das heiße Xylol getaucht, damit eine Formstabilität weiterhin gewährleistet war. Nach dem Anlösevorgang wurden die Proben im Luftstrom des Abzuges getrocknet, gefolgt von einer Ätzprozedur mit H_3PO_4, H_2SO_4 und $KMnO_4$. TEM-Dünnschnitte wurden an schmelzgepressten Proben angefertigt und untersucht.

Die morphologische Untersuchung der Proben zeigt, dass in Spritzgussrichtung eine Bildung von Shish-Kebab-Strukturen bei der Prozessierung stattgefunden hat. Auch hier wurde eine Netzwerkbildung festgestellt, wobei der mittlere Durchmesser zu 1 µm bestimmt werden konnte. Durch die großen Dimensionen der vorliegenden faser-ähnlichen Strukturen kann auf die Viskosität während der Verarbeitung zurück geschlossen werden. Der Einfluss der höheren Molmasse besteht darin, dass sich die Dimension der anisotropen Shish-Kebab-Kristallite deutlich vergrößert und so die Zähigkeit und Festigkeit verbessert wird. Im Vergleich zu den trimodalen PE-Reaktorblends mit verringertem Molekulargewicht kann die Dimension der Shish-Kebabs sowohl durch eine höhere Molmasse, als auch durch die Inkorporation von plättchenförmigen

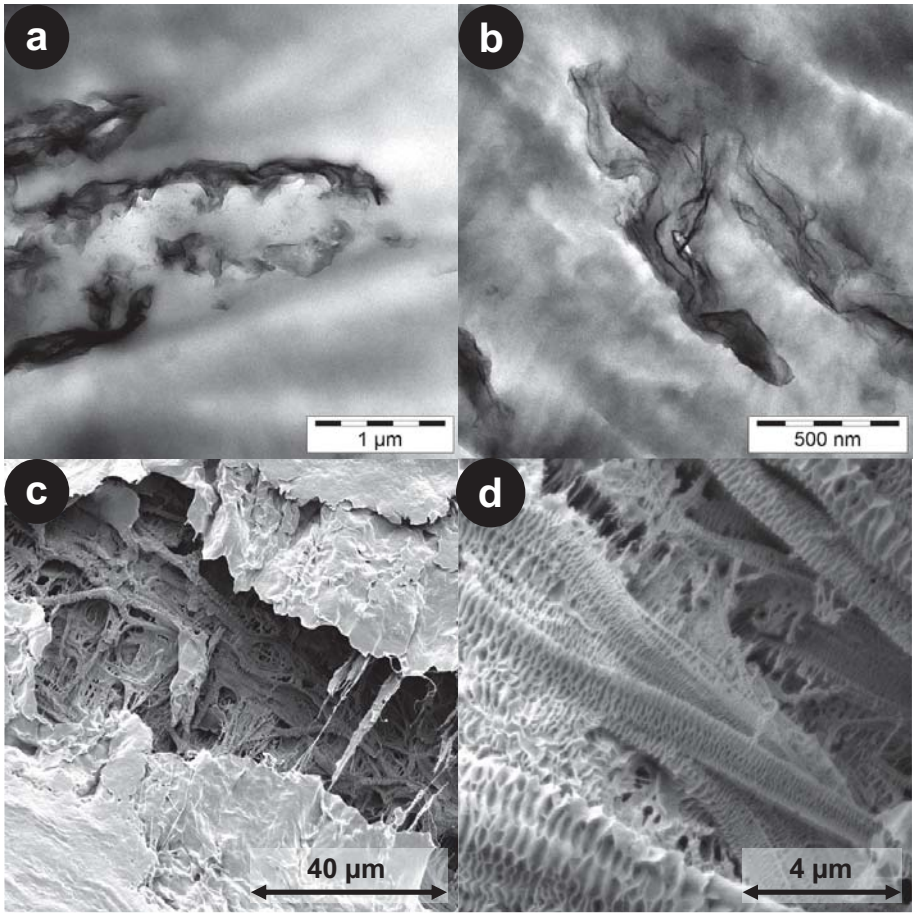


Abbildung 6.27: (a und b) TEM Mikroskopie Bilder von schmelzgepressten Proben mit dem höchsten E-Modul (1.1 Gew.% FG). Die SEM Aufnahmen von spritzgegossenen Prüfkörpern zeigen eine klare Ausbildung von Shish-Kebab-Strukturen in Spritzgussrichtung (c und d). Die niedermolekulare Fraktion wurde vorher mit heißem Xylol entfernt.

Additiven gesteuert werden. Beide Komponenten sind in der Lage die Schmelzviskosität zu erhöhen. Die TEM Untersuchungen zeigen, dass FG gut in der Matrix verteilt ist, allgemein wurde jedoch eine schlechtere Dispergierungsqualität bemerkt, wenn große Anteile an niedermolekularen Komponenten im System vorhanden waren.

Die thermische Analytik mittels DSC wurde sowohl an den Pulvern und an den Prüfkörpern mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Auch wurde die erste Aufheizkurve als Kriterium für eine Nanostrukturierung der Proben herangezogen. Durch die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der spritzgegossenen Prüfkörper konnten zwei verschiedene kristalline Spezies innerhalb des Prüfkörpers detektiert werden, wobei in der ersten Aufheizkurve teilweise sehr hohe Schmelzpunkte von über 150°C zu verzeichnen waren. Dieser Wert ist für HDPE sehr hoch und muss mit der vorliegenden, sehr dichten Struktur der Shish-Kebab-Kristallite korreliert werden.

Die entsprechenden Kurven sind noch einmal in der nachfolgenden Abbildungen 6.28 überein-

Tabelle 6.16: DSC Analyse der spritzgegossenen Prüfkörper.

	FG (%)	Wachs (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)	T_{m1a} (°C)	T_{m1b} (°C)	T_{m2} (°C)
1	0.2	47	8	45	127.2	152.0	135.0
2	0.3	75	4	21	126.9	138.0	136.1
3	2.8	73	3	24	124.9	138.0	134.9
4	1.1	76	3	21	130.5	153.0	134.5
5	1.6	76	4	20	125.4	140.0	135.8
Lupolen 4261	-	-	100	-	132.6	-	131.7

DSC: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -70°C, 5 min halten; -70°C →200°C, alle mit 10 K/min.

ander projiziert und zeigen deutlich die Homogenität der nativen PE-Pulver. Dennoch wurde bei einer einzigen Probe ein Anzeichen für einen zweiten Schmelzpunkt in der ersten Aufheizkurve (75.6% Wachs) festgestellt. Kommerzielle Proben zeigten nach dem erfolgten Spritzguss keine anisotropen Strukturen und dementsprechend auch keine außergewöhnliche mechanische Verstärkung.

Durch die Kombination aus mikroskopischer Analyse konnte somit die scherinduzierte Kristallisation der hier vorgestellten trimodalen FG-PE-Reaktorblends eindeutig bewiesen werden. Die Einflüsse auf den Durchmesser der vorliegenden Shish-Kebab-Strukturen konnten durch die unterschiedlichen Molekulargewichte und Füllstoffgehalte genauer untersucht werden.

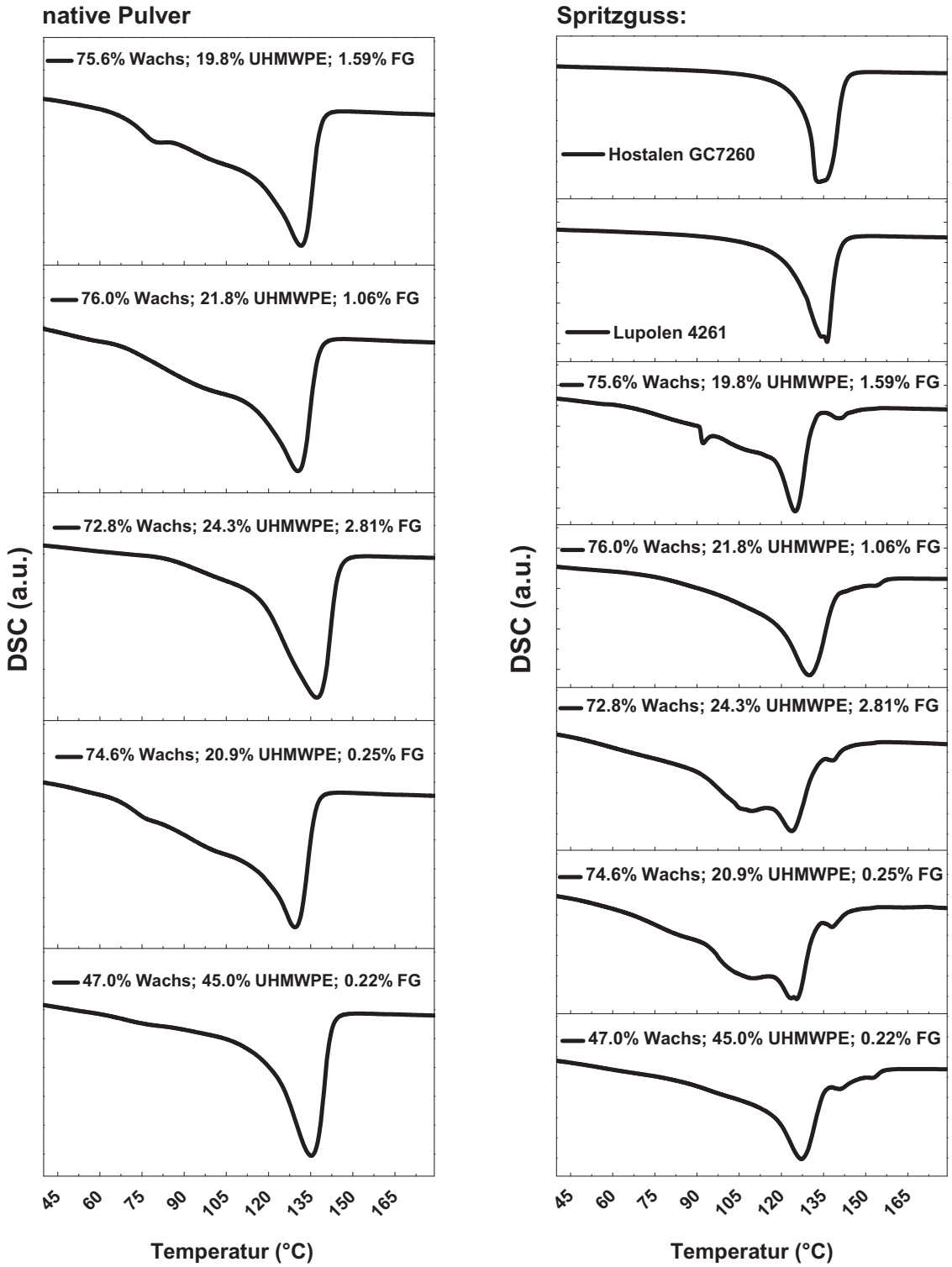


Abbildung 6.28: (links) DSC Auftragungen der jeweils 1. Aufheizkurve der nativen trimodalen FG-PE-Reaktorblends welche im Scale-Up hergestellt wurden. Alle Proben zeigen einen einzigen Hauptschmelzpunkt, wobei bei der Probe mit 75.6% Wachs ein zweiter Schmelzpunkt bei 80°C vermutet werden kann. (rechts) 1. Aufheizkurve von spritzgegossenen Prüfkörpern mit trimodaler MWD im Vergleich zu den kommerziellen Polymeren Hostalen GC7260 und Lupolen 4261. Alle Kurven besitzen die einheitliche Aufheizrate von 10 K/min.

6.2.6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurde der Einfluss einer höheren HDPE-Molmasse auf die Eigenschaften von trimodalen FG-PE-Reaktorblends untersucht. Durch die Verwendung von sterisch gehinderten Zirconocenen in Kombination mit den Chrom-basierten Single-Site Katalysatoren CrBIP und Cr1, konnten Blends mit einem sehr hohen Mw und separierten HT-GPC Fraktionen zugänglich gemacht werden. Auch zeigte sich durch die Verwendung von Zr1 und Zr2 erneut eine Steuerung der Molekulargewichtsverteilung im Blend und eine Verträglichkeit der Katalysatoren untereinander.

Im Gegensatz zu den homogenen Polymerisationen, zeigten die geträgerten Systeme der jeweiligen HDPE Katalysatoren FG/MAO/Zr1, FG/MAO/Zr2 und FG/MAO/FeBIP einen deutlichen Anstieg in der gewichtsmittleren Molmasse, wobei bei Zirconocenen die Einheitlichkeit der Zentren bewahrt werden konnte. Dabei wurden mit 43% deutliche Anteile an UHMWPE schon bei den Einzelkatalysatoren beobachtet (FG/MAO/Zr2).

Zur weiteren Charakterisierung des Dreizentrenkatalysators FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) wurden Scale-Up Versuche durchgeführt, wobei hier bimodale Polyethylene resultierten. Durch den Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen konnte gezeigt werden, dass das Zirconocen nur eine unwesentliche Aktivität gezeigt hatte. Da die synthetisierten Materialien aber eine interessante Molmassenverteilung mit teilweise sehr hohen PE-Wachs- (bis zu 76%) und hohen UHMWPE-Anteilen (45%) zeigten, wurden die Materialien konventionell verarbeitet.

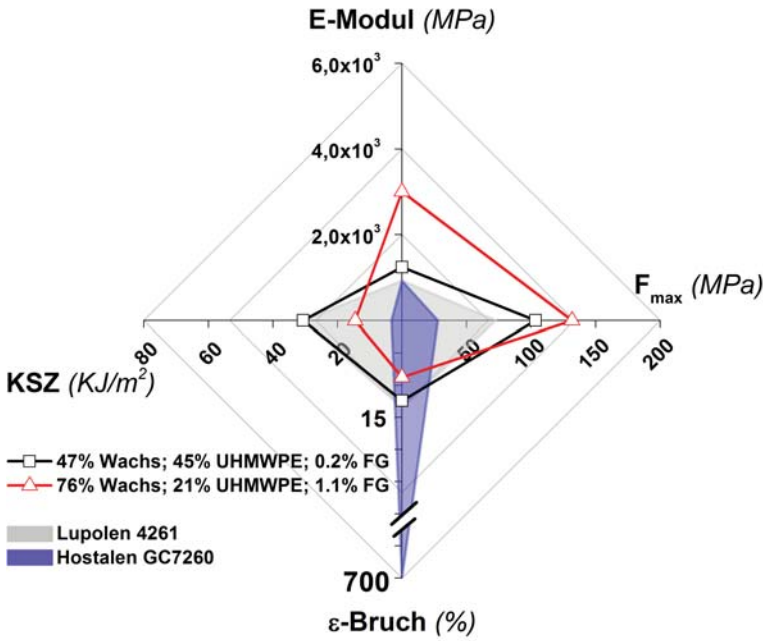


Abbildung 6.29: Auftragung der wichtigsten mechanischen Kenngrößen in Abhängigkeit der molekularen Zusammensetzung der Materialien und im Vergleich zu kommerziellen Systemen der Firma LyondellBasell.

Anhand der Auftragung im Spinnendiagramm (Abbildung 6.29) kann gesehen werden, wie die unterschiedlichen Molmassenfraktionen und Füllstoffgehalte die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Eine Erhöhung der Molmasse bewirkte einen Übergang zu weniger steifen, aber deutlich zäheren und festeren Materialien. Die Rolle von FG liegt darin die Steifigkeit und Festigkeit zu verbessern. Die Steifigkeiten der Reaktorblends konnten jeweils relativ zur Referenz gesteigert werden, jedoch zeigten sich bei dieser Serie keine extremen Anstiege, wie sie bei den FeBIP-Mehrzentrensystemen beobachtet wurden. Somit stellt der Anstieg der Viskosität und der damit verbundene Einfluss auf die Nanostrukturbildung eine zentrale Rolle in diesen Systemen.

Die morphologische Charakterisierung konnte eine gerichtete Kristallisation zu Shish-Kebab Strukturen zeigen, wobei in Abhängigkeit der Viskosität eine Veränderung des Durchmessers beobachtet werden konnte. Sowohl durch einen hohen Anteil an UHMWPE, aber auch durch eine größere Menge an FG ($\geq$ 1.1 Gew.%) wurde ein deutlicher Anstieg der Schmelzviskosität bei der Verarbeitung beobachtet, wodurch sich der Durchmesser der Strukturen auf ca. 1 µm erhöhte. Durch die nicht normgerechten Brüche bei der Zug-Dehnungs-Prüfung und der KSZ-Messung wurden die tatsächlichen mechanischen Eigenschaften unterschätzt, da alle Proben kein sprödes Verhalten, sondern eine sehr gute Flexibilität gezeigt hatten.

6.3 Vergleich der beiden Dreizentrenkatalysatoren und Reaktorblends

Zusammenfassend konnten in diesen Abschnitten 6.1 und 6.2 zwei verschiedene Serien an trimodalen FG-PE-Reaktorblends erfolgreich synthetisiert werden. Die grundlegenden Katalysatorsysteme (CrBIP-FeBIP-Cr1) und (CrBIP-Zr2-Cr1) zeigten jeweils eine Steuerung der MWD in Abhängigkeit der molaren Katalysatorzusammensetzungen. Dabei konnten gezielt aus den Aktivitäten der einzelnen geträgerten Single-Site Katalysatoren Richtwerte für die Zusammensetzungen der Mehrzentrensysteme gewonnen werden.

Alle Systeme konnten sehr gut in den größeren Maßstab überführt werden, wobei sich bei dem System FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) gezeigt hatte, dass Zr2 in zu geringer Konzentration eingesetzt wurde, um eine trimodale MWD zu erreichen. Diese eher bimodalen Reaktorblends wurden als Modellsysteme für die mechanische Charakterisierung herangezogen. Im Besonderen konnte so der Einfluss der HDPE Fraktion und des UHMWPE-Anteils auf die Steifigkeits-Zähigkeitsbilanz geklärt werden.

Der geträgerte FeBIP-Komplex erzeugte hochlineares HDPE mit einer mittleren Molmasse von 2.6×10^5 g·mol^{-1}. Der Einfluss dieser Fraktion im Zusammenspiel mit Wachs und UHMWPE zeigte sich besonders bei den Steifigkeiten (5.1 GPa). Durch die vergleichsweise geringe Schmelzviskosität konnten ultra-steife, ultra-feste und ultra-zähe Materialien durch die in-situ Bildung von kristallinen Shish-Kebab-Strukturen erzeugt werden, wodurch ein all-PE-Verbundwerkstoff erhalten werden konnte. Der Durchmesser der faser-ähnlichen Strukturen lag hierbei im Nanometerbereich ($\leq$ 500 nm).

Bei der Abwesenheit der HDPE Fraktion wurden ebenfalls in Spritzgussrichtung ausgerichtete Kristallite erhalten, was folglich auf eine sehr gute und homogene Dispergierung des UHMWPE zurückzuführen sein musste. Es sollte an dieser Stelle noch einmal erwähnt werden, dass UHMWPE, trotz des identischen chemischen Aufbaus aus CH_2-Einheiten nicht als konventionelle Blendkomponente zur Verfügung steht. Die Steifigkeiten dieser Proben lagen aufgrund der Abwesenheit von gut kristallisierfähigem HDPE vergleichsweise niedriger, es wurden jedoch beachtliche Werte für die Festigkeit und Zähigkeit erhalten, wodurch klar gesagt werden kann, dass die hochmolekulare Fraktion für diese Eigenschaften verantwortlich gemacht werden können.

Die Rolle des Graphens in den Reihen konnte durch eine systematische Variation des Füllstoffgehaltes bei beiden Serien entschlüsselt werden. Durch die homogene Inkorporation des Füllstoffes resultierte jeweils eine höhere Schmelzviskosität bei der Verarbeitung, dadurch zeigte sich ein Anstieg im mittleren Durchmesser der Shish-Kebab-Strukturen und die Steifigkeit wur-

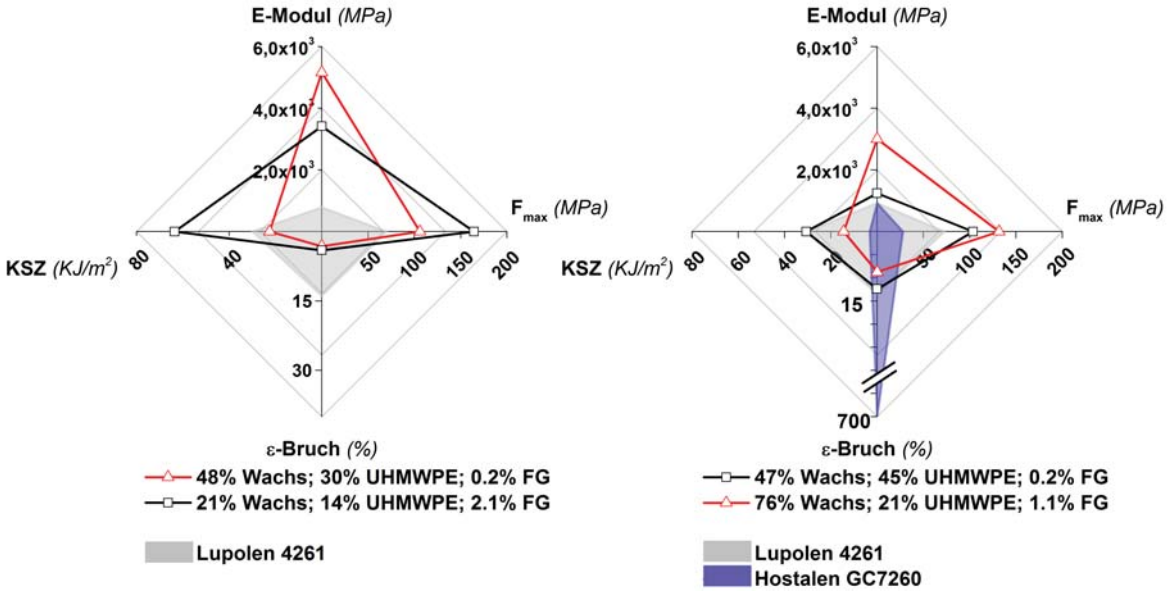


Abbildung 6.30: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der jeweils besten Zusammensetzungen beider Serien. (links) Trimodale FG-PE-Reaktorblends, welche mit FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) synthetisiert wurden und (rechts) die Systeme FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1).

de leicht herabgesetzt. Im Gegenzug konnten Festigkeit und Zähigkeit simultan gesteigert werden, obwohl die UHMWPE-Fraktion weniger stark vertreten war (vgl. Abbildung 6.30; links). Die Tatsache, dass die Viskosität der Systeme eine sehr zentrale Rolle übernimmt wird auch in der Serie mit Zr2 verdeutlicht. Bei einem UHMWPE-Anteil von 45% war die Viskosität hoch und eine Verarbeitung durch Spritzguss nur noch schwer durchführbar. Die Reduktion des UHMW-Anteils und im Gegenzug die Erhöhung des FG-Anteiles bewirkten hier signifikante Verbesserungen in der Steifigkeit und Festigkeit (Abbildung 6.30; rechts). Aus der direkten Gegenüberstellung der Proben ist auch ersichtlich, dass der UHMWPE-Anteil einen größeren Einfluss auf die Kerbschlagzähigkeit besitzt als FG.

In der nachfolgenden Abbildung 6.31 sind die beiden Reaktorblendkonzepte direkt einander gegenübergestellt und ihr Einfluss auf die Nanostrukturierung verdeutlicht.

Werden die SEM Aufnahmen mit identischem Maßstab der Shish-Kebab Strukturen betrachtet, so fällt beim System FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) der Durchmesser der Kristallite in den Bereich von 500 nm. Durch die Erhöhung des UHMW-Anteils oder des FG-Gehaltes steigt der mittlere Durchmesser an und findet sich im Bereich von einigen Mikrometern.

Eine elektrische Leitfähigkeit konnte bei keiner Probe der trimodalen Serien gemessen werden. Zu begründen ist dieser Befund einerseits mit den geringen Füllstoffgehalten und andererseits mit der im Vergleich zu monomodalen FG-UHMWPE-Nanokompositen schlechteren Dispergierung (vgl. Kapitel 4). Auch konnte keine Ausrichtung des plättchenförmigen Additivs in der mikroskopischen Analyse festgestellt werden. Es gilt hier zu untersuchen, wie sich eine

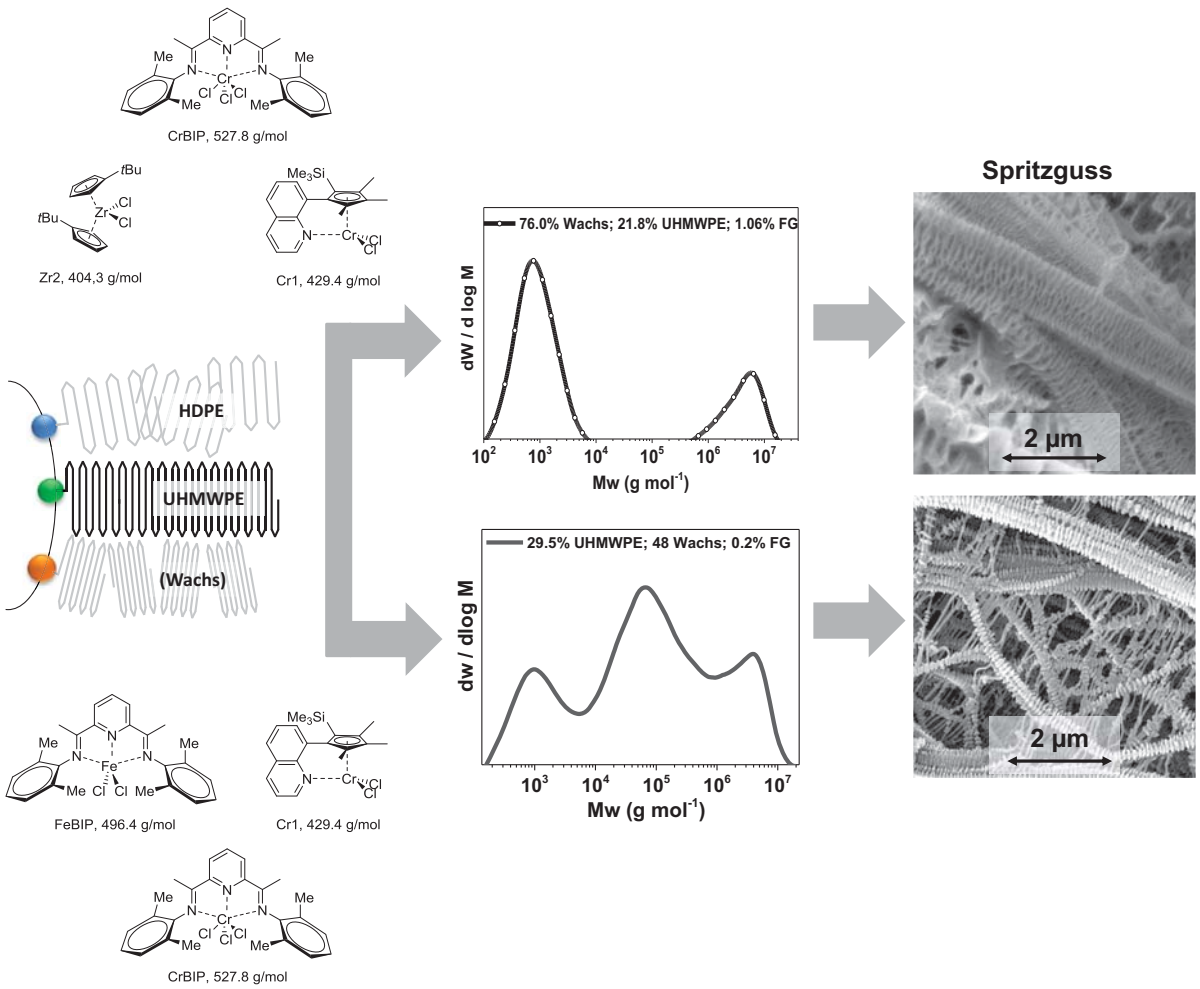


Abbildung 6.31: Konzeptioneller Vergleich der beiden FG-PE-Reaktorblendserien. Die SEM Aufnahmen wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf einen identischen Maßstab skaliert.

Ausrichtung in Abhängigkeit unterschiedlicher Scherraten und Schmelzviskositäten unter Umständen realisieren lassen könnte.

Die Partikelmorphologien der nativen Pulver bewegten sich im Gegensatz zu FG-UHMWPE-Nanokompositen in einem deutlich feineren Bereich, was auf die sehr diversen Polymerisationseigenschaften der unterschiedlichen Single-Site Systeme zurückzuführen ist.

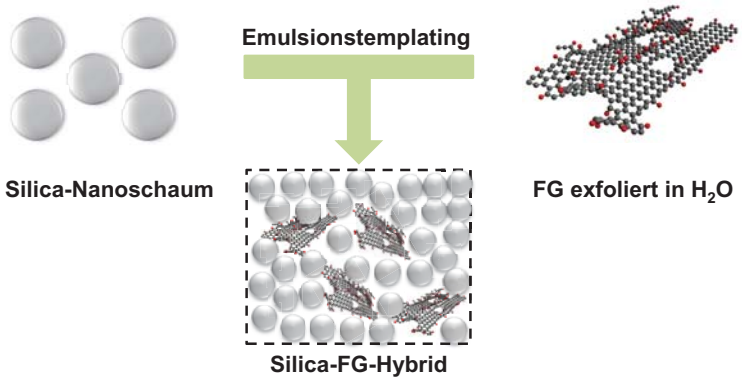
Im Folgenden sollte untersucht werden, wie sich durch die Kombination zweier Trägersysteme, bestehend aus einem isotropen Silica- und einem anisotropen 2D-Plättchen-Anteil, analoge Ergebnisse bei einer verbesserten Dispergierungsqualität und Morphologiekontrolle realisieren lassen.

7 Multimodale, selbstverstärkende PE-Reaktorblends durch Hybridträger-immobilisierte Mehrzentrenkatalysatoren

Silicaträgermaterialien sind aufgrund ihrer gut einstellbaren Eigenschaften die am meisten eingesetzten Stoffe für die Immobilisierung von Single-Site Katalysatoren.[31] Durch den sphärischen Aufbau der porösen SiO_2-Partikel lassen sich sehr gute Aktivitäten und, hervorgerufen durch die Fragmentation während der Polymerisation, hohe Produktivitäten erzielen. Eine mechanische Verstärkung wird durch die fragmentierten, runden Partikel im Nanometerbereich nicht erzeugt. Nanokomposite besitzen im Vergleich zu konventionell gefüllten Kompositen die Eigenschaft, dass schon bei geringen Gewichtsanteilen ein wirkungsvoll verstärkter Grenzflächenwerkstoff erhalten werden kann. Hierbei spielen besonders anisotrope Eigenschaften, wie ein hohes Aspektverhältnis eine Schlüsselrolle.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde vorgestellt, wie sich FG in der katalytischen Olefinpolymerisation als Trägermaterial eignet. Dabei wurden stabile Dispersionen von FG in Heptan eingesetzt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass eine sehr genaue Zusammensetzung aus Cokatalysatormenge und Präkatalysatoren gefunden werden muss, damit eine optimale Aktivität mit der entsprechenden Trägermenge erreicht wird.

In diesem Kapitel wird die Herstellung von maßgeschneiderten PE-Reaktorblends durch Trägerung auf Silica-FG-Hybridmaterialien beschrieben. Die Synthese und Charakterisierung der verschiedenen Trägermaterialien wurde schon in Kapitel 3.4 genauer beschrieben. Vorteile des diskutierten Emulsionstemplating war die Verwendung hochdruckhomogenisierter, wässriger FG-Dispersionen womit die exfolierte FG-Struktur in Silica eingebettet werden konnte (vgl. Schema 7.1).



Schema 7.1: Symbiose aus mesoporösen Silica-Nanoschäumen und exfoliertem funktionalisiertem Graphen zu funktionalen Hybridträgermaterialien.

7.1 Monomodale Polyethylene auf Silica-Hybridmaterialien

Um die neu synthetisierten Trägermaterialien genauer zu untersuchen, wurden zunächst monomodale Systeme realisiert. Die Untersuchung der Morphologiekontrolle erfolgte dabei an HDPE- und UHMWPE-Kompositen. In der nachfolgenden Tabelle sind noch einmal die Eigenschaften der, mittels Emulsionstemplating hergestellten, Hybride gezeigt. Der Probencode beinhaltet dabei den mittleren Porendurchmesser (NFXX in nm), den FG-Gehalt (FG-X in $\approx$ 10% Schritten) und die Dispergiermethode (Ultraschall vs. Hochdruckhomogenisator).

Tabelle 7.1: Übersicht über die synthetisierten Silica-FG Hybridmaterialien zum Einsatz in der geträgerten Olefinpolymerisation.

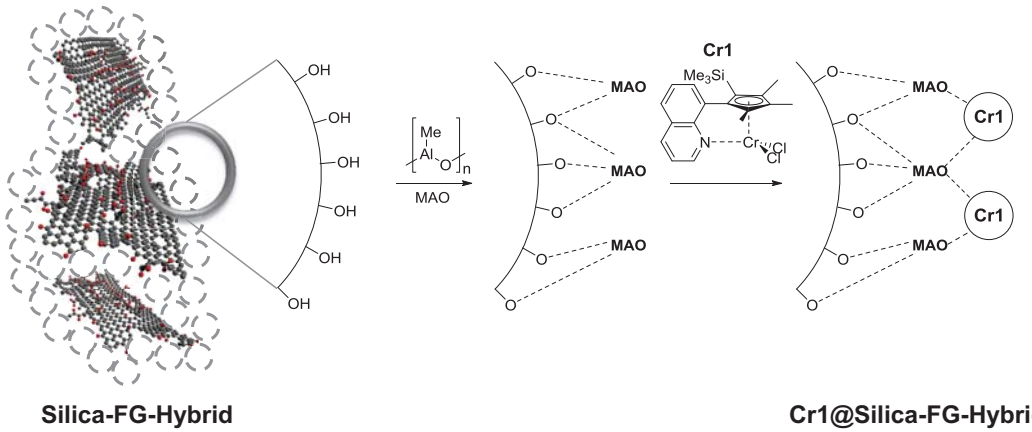
Trägermaterial	Porendurchmesser (nm)	Ausbeute[(a)] (%)	Oberfläche[(b)] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Porenvolumen[(b)] (mL)	FG[(c)] (%)
NF20-FG-1-US	20	17	940	1.92	12.3
NF20-FG-1-HH	20	21	890	1.72	14.9
NF20-FG-5-HH[(d)]	20	20	700	1.29	53.8
NF40-FG-4-HH[(d)]	40	22	1 000	1.58	40.1
NF70-FG-4-HH[(e)]	70	15	530	1.09	41.0
XPO 2326	-	-	*330*	*1.47*	0

(a) Bestimmt aus der Einwaage im Rohrofen und gemittelt über 4 Calcinierungsreaktionen.
(b) Bestimmt mittels Stickstoffphysisorption, BET. (c) Bestimmt mittels TGA unter N_2 als Gasatmosphäre.
(d) Doppelte Ansatzgröße. (e) Dreifacher Ansatz an Styrol.

Da sich um die FG-Schichten eine „Haut“ aus porösem Silica befand zeigten die Hybride ein rasches Absetzen (max. 15 min) in Toluol. Dementsprechend konnte auf eine der klassischen Trägerungsmethoden, wie sie schon in den Arbeiten von Kurek,[150] Müller[413] und Anselm[404] durchgeführt wurden, zurückgegriffen werden.

7.1.1 Herstellung von UHMWPE durch Cr1-geträgerte Systeme

Um die Dispergierungsqualität der FG-Plättchen in der Silica Matrix genauer bewerten zu können, wurden zunächst mit Cr1 UHMWPE-Nanokomposite synthetisiert (Schema 7.2). Dabei stand vorerst die Unterscheidung von US-dispergiertem FG (NF20-FG-1-US) und hochdruckhomogenisiertem FG (NF20-FG-1-HH) im Vordergrund. Diese beiden Materialien mit einer mittleren Porengröße von 20 nm wiesen beide eine sehr ähnliche Oberfläche und einen vergleichbaren FG-Gehalt auf.



Schema 7.2: Trägerung von Cr1 auf Silica-FG-Hybridmaterialien.

Die Trägerung des Komplexes konnte aufgrund der schlechteren Dispergierfähigkeit in organischen Lösungsmitteln in Toluol durchgeführt werden. Zwischen den einzelnen Schritten, wie MAO-Zugabe und Zugabe der Cr1-Lösung, wurden durch das rasche Absetzen des Trägermaterials Waschschritte zwischengeschaltet. Dadurch konnten durch Abdekantieren überschüssige Al-Alkyle und eventuelle Komplexrückstände aus der homogenen Phase entfernt werden.

Die Synthesen mit Cr1 sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Dabei wurden die Einflüsse von Temperatur und Druck auf die Reaktion in Abhängigkeit des Trägermaterials untersucht.

Tabelle 7.2: Polymerisationen mit Cr1 zu monomodalen UHMWPE Nanokompositen auf Silica-Hybridmaterialien.

Trägermaterial	T_{Pol} (°C)	$p_{Ethylen}$ (bar)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{kg}{mol \cdot h}\right)$	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$
NF20-FG-1-US	25	3	2.9	4 800	n.b.	n.b.
NF20-FG-1-US	25	5	4.2	7 100	n.b.	n.b.
NF20-FG-1-US	25	7	18.2	31 200	n.b.	n.b.
NF20-FG-1-US	40	3	2.4	4 000	2 500	2.2
NF20-FG-1-US	40	5	5.7	9 700	2.700	2.5
NF20-FG-1-US	40	7	10.8	18 500	2 800	2.2
NF20-FG-1-US	60	3	6.8	11 600	n.b.	n.b.
NF20-FG-1-US	60	5	10.8	18 500	n.b.	n.b.
NF20-FG-1-US	60	7	-$^{(b)}$	n.d.	n.b.	n.b.
NF20-FG-1-HH	25	3	0.9	3 500	2 100	2.11
NF20-FG-1-HH	25	5	4.0	16 700	2 700	2.71
NF20-FG-1-HH	25	7	5.9	25 000	3 000	2.06
NF20-FG-1-HH	40	3	4.0	6 800	2 900	1.52
NF20-FG-1-HH	40	5	6.7	11 500	2 800	2.06
NF20-FG-1-HH	40	7	12.4	21 300	2 500	2.05

Weitere Bedingungen: miniclave; 50 mg Träger; Cr1 = 1.16 µmol; Al : M = 1 500 :1; V_{Heptan} = 100 mL; t_{Pol} = 30 min.
(a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Reactor fouling beobachtet.

Die Molekulargewichte der hergestellten Proben wurden nicht vollständig bestimmt, da es sich um monomodale UHMWPE Materialien handelte und gleichermaßen das DSC-Kriterium der ersten Aufheizrate herangezogen werden konnte (vgl. Kapitel 4). Alle Proben zeigten hier ausnahmslos einen Schmelzpunkt zwischen 143°C und 145°C, womit im Einklang mit den vermessenen Proben von einer einheitlichen Bildung von UHMWPE ausgegangen werden kann. Innerhalb jeder Reihe wurde mit ansteigendem Reaktionsdruck höhere Aktivitäten und Molekulargewichte festgestellt. Folglich wiesen die vorliegenden Trägermaterialien eine sehr gute Eignung für die Synthese von UHMWPE-Nanokompositen auf. Lediglich bei 60°C als Reaktionstemperatur wurde ein Fouling im Reaktor beobachtet, was mit einer nicht mehr zu bewältigenden Wärmeabfuhr zu erklären war. Bei den Synthesen wurde eine sehr gute Partikelbildung beobachtet (vgl. Abbildung 7.1), die im Folgenden genauer untersucht wurde.

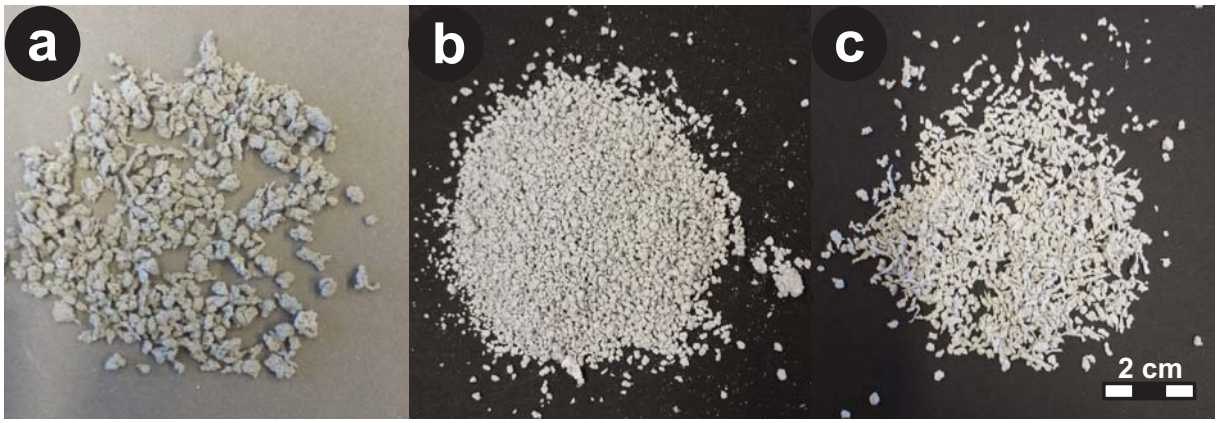


Abbildung 7.1: Vergleich von reinen FG-UHMWPE-Partikeln (0.5 Gew.% FG) (a) mit den erhaltenen Partikelmorphologien von Polymerisationen mit (b) NF20-FG-1-HH und NF20-FG-1-US (c).

7.1.2 Partikelgrößenbestimmung und Fragmentierungsverhalten

Die Ergebnisse der Partikelbestimmung im Camsizer sind der nachfolgenden Tabelle 7.3 zu entnehmen. Augenscheinlich bilden sich durch den Einsatz beider Trägermaterialien sehr große Partikel mit einem mittleren Durchmesser von mehreren Millimetern.

Tabelle 7.3: Bestimmung der mittleren Partikelgröße von UHMWPE Nanokompositen.

Trägermaterial	T_{Pol} (°C)	$p_{Ethylen}$ (bar)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	Partikeldurchmesser (µm)
NF20-FG-1-US	25	3	2.9	4 800	1300± 630
NF20-FG-1-US	25	5	4.2	7 100	1500 ± 930
NF20-FG-1-US	25	7	18.2	31 200	4100 ± 1820
NF20-FG-1-US	40	3	2.4	4 000	700 ± 450
NF20-FG-1-US	40	5	5.7	9 700	1000 ± 360
NF20-FG-1-US	40	7	10.8	18 500	2300 ± 1040
NF20-FG-1-US	60	3	6.8	11 600	400 ± 310
NF20-FG-1-US	60	5	10.8	18 500	500 ± 350
NF20-FG-1-US	60	7	-[b]	n.d.	n.b.
NF20-FG-1-HH	25	3	0.9	3 500	2700 ± 1500
NF20-FG-1-HH	25	5	4.0	16 700	2800 ± 850
NF20-FG-1-HH	25	7	5.9	25 000	3200 ± 930
NF20-FG-1-HH	40	3	4.0	6 800	2762 ± 1543
NF20-FG-1-HH	40	5	6.7	11 500	2946 ± 1358
NF20-FG-1-HH	40	7	12.4	21 300	3162 ± 1806

Weitere Bedingungen: miniclave; 50 mg Träger; Cr1 = 1.16 µmol; Al : M = 1 500 :1; V_{Heptan} = 100 mL; t_{Pol} = 30 min.
(a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Reactor fouling beobachtet.

Im direkten Vergleich der Trägermaterialien ließ sich optisch keinerlei Unterscheidung treffen. Beide Materialien erzeugten bei einer Temperatur- und Druckerhöhung und einer Reaktionszeit von 30 min größere Partikel, als bei milderen Bedingungen (vgl. Abbildung 7.2). Innerhalb der jeweiligen Reihen steigt der Partikeldurchmesser mit steigendem Druck. Bei der Temperaturabhängigkeit der Partikelbildung kann die Aussage getroffen werden, dass eine niedrigere Polymerisationstemperatur förderlicher für eine Bildung von großen Partikeln ist.

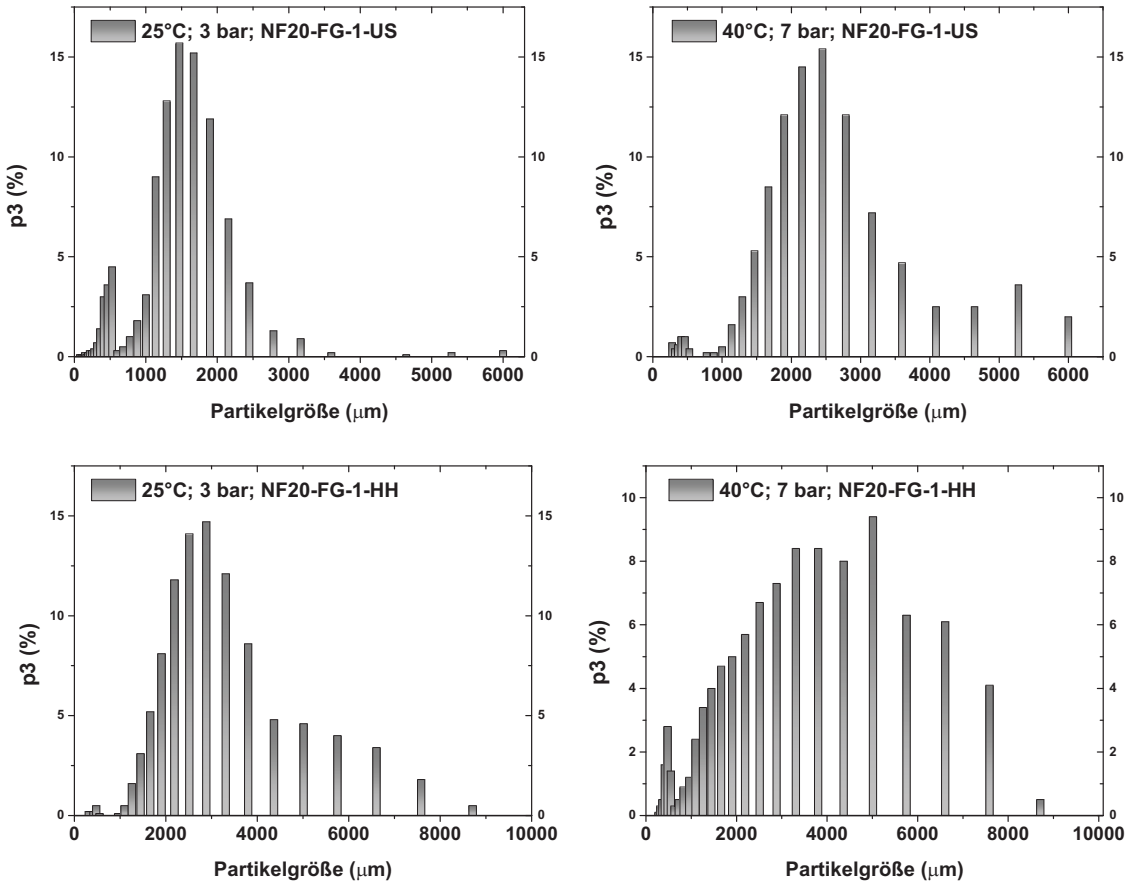


Abbildung 7.2: Vergleich der Camsizer Untersuchungen an NF20-FG-1-US und NF20-FG-1-HH. Bei den Proben wurden jeweils milde Reaktionsbedingungen (3 bar; 25°C) und harschere Parameter (40°C; 7 bar) eingesetzt.

Zur weiteren Untersuchung der Dispergierungsqualität wurden SEM Aufnahmen angefertigt. Prinzipiell gestattet nur die TEM Analyse eine genauere Untersuchung der Füllstoffverteilung im Polymer, jedoch kann bei großen Partikeln auch eine qualitative Aussage durch SEM getroffen werden.

Anhand der mikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 7.3) wird deutlich, dass im Falle des mittels US-Bad vordispergiertem FG eine inhomogene Verteilung des Trägermaterials vorlag. Auch konnte durch die Analyse gezeigt werden, dass der Träger während der Polymerisation kaum eine Fragmentation gezeigt hatte. Im Falle von hochdruckhomogenisierten FG-Hybriden war die Dispergierung deutlich verbessert, es kann allerdings auch gesehen werden, dass die Fragmentation noch nicht vollkommen abgeschlossen war. Der Abbildung 7.3 (d), kann entnommen werden, dass kleine Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 4 μm unfragmentiert vorlagen.

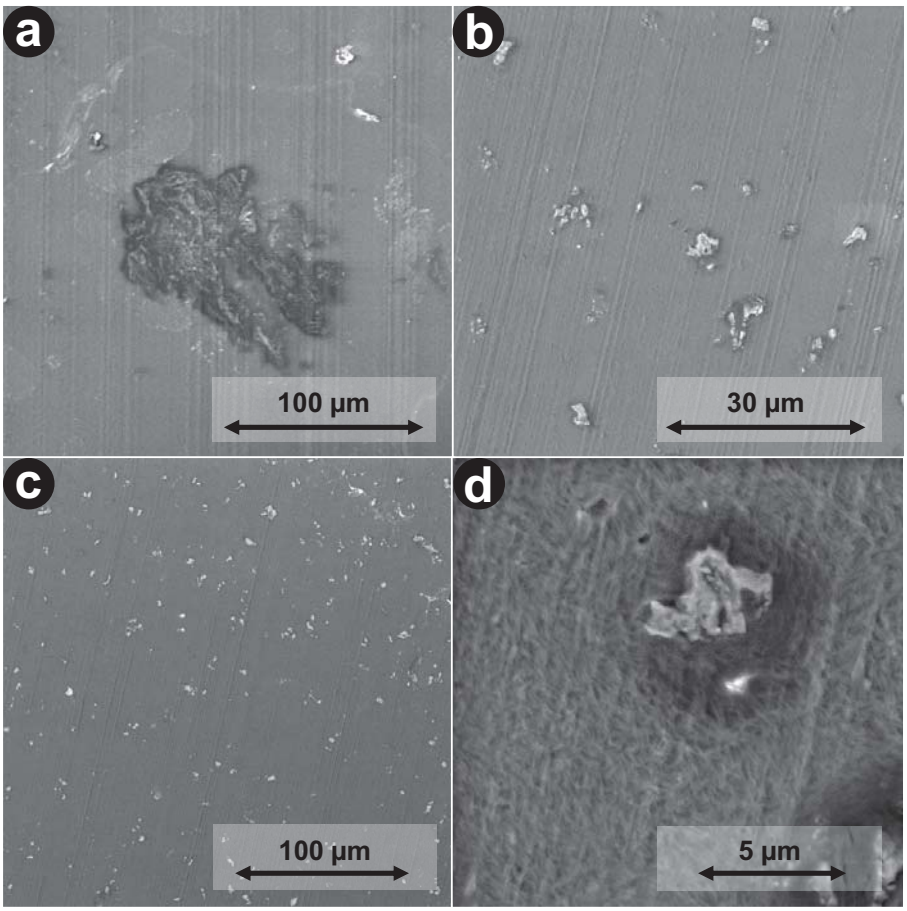


Abbildung 7.3: SEM Untersuchungen an schmelzgepressten Pulverproben. (a) Unter der Verwendung von NF20-FG-1-US ergeben sich große Agglomerate von FG im Bereich von 30 µm. Im direkten Vergleich (b) unter der Verwendung des identischen Maßstabes zeigt das Trägermaterial NF20-FG-1-HH eine sehr viel feinere Dispergierung, was auch in der Übersicht (c) verdeutlicht wird. Auch dieses Trägermaterial zeigte Optimierungsbedarf, was an den 4 µm-großen Silica-Aggregaten (d) verdeutlicht wird.

Anhand der hier dargelegten Ergebnisse wurde die Synthese der Hybridträger weiter entwickelt. Da sich gezeigt hatte, dass hochdruckhomogenisiertes FG eine bessere Verteilung in der Silica-Matrix zeigte. Das Hauptaugenmerk bei der weiteren Trägersynthese wurde auf eine Anreicherung des Graphens, sowie auf eine Vergrößerung der Porenradien gelegt, um die Fragmentierungseigenschaften weiter zu optimieren.

7.1.3 Immobilisierung von weiteren Single-Site Katalysatoren auf mesoporösen Silica-Hybridmaterialien

Neben dem gezeigten Cr1-Komplex wurden weitere Katalysatoren (Abbildung 7.4) auf dem Material NF20-FG-1-HH und einem Träger mit einem höheren FG-Gehalt immobilisiert, um Kompatibilität der Träger mit weiteren Komplexen zu überprüfen. Während bei NF20-FG-1-HH 14% FG in der Silica-Matrix dispergiert waren, so wies NF20-FG-5-HH, als weiteres Hybridsystem, einen FG-Gehalt von 53% auf. Hinsichtlich eines höheren Füllstoffgehaltes war dieses Material besser geeignet, da nur FG durch hohes Aspektverhältnis die mechanischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen kann.

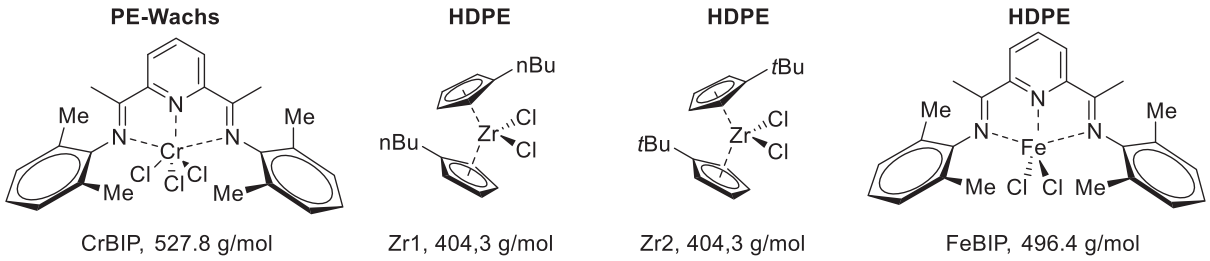


Abbildung 7.4: Weitere Single-Site Katalysatoren für die Immobilisierung auf Silica-FG-Hybridmaterialien.

Das MAO-Verhältnis für CrBIP wurde bei Silica-Systemen auf 600 : 1 erhöht, da in Vorarbeiten von Kurek, dies als optimale Menge für mesoporöse Silica-Materialien ermittelt wurde.[150] Als weitere Komplexe sollten die HDPE Katalysatoren FeBIP, Zr1 und Zr2 untersucht werden, um Bausteine für spätere trimodale Polyethylene zu liefern.

Tabelle 7.4: Trägerung von weiteren Single-Site Katalysatoren auf NF20-FG-1-HH und NF20-FG-5-HH.

Katalysator	c $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Al : M	Druck (bar)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw$^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$
CrBIP	18.5	600 : 1	5	9.7	10 400	1 300	1.9
CrBIP	9.2	600 : 1	5	7.9	16 900	1 200	2.0
CrBIP$^{(b)}$	9.2	600 : 1	5	4.7	9 800	1 400	2.1
Zr1	12.4	600 : 1	5	12.6	20 300	990	4.2
Zr1	3.0	600 : 1	5	6.0	39 700	570	2.2
FeBIP$^{(b)}$	5.0	600 : 1	5	3.2	2 000	170	7.1
Zr2$^{(b)}$	4.9	600 : 1	5	1.1	4 200	930	2.6
Zr2$^{(b)}$	4.9	1 200 : 1	5	2.5	9 800	1 500	4.8
Zr2$^{(b)}$	4.9	1 200 : 1	3	1.9	7 400	1 000	2.2
Zr2$^{(b)}$	4.9	1 200 : 1	1	0.9	1 700	390	2.1

Weitere Bedingungen: Trägermaterial NF20-FG-1-HH jeweils 50 mg; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Verwendung des Trägermaterials NF20-FG-5-HH, jeweils 50 mg.

Wie aus der Tabelle hervorgeht zeigten alle Trägerkatalysatoren eine gute Aktivität. Bei den HDPE-Katalysatoren wurde eine Verschiebung der charakteristischen Molmassenbereiche auf den unterschiedlichen Trägermaterialien festgestellt. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung wurde durch die Träger nicht beeinflusst. Im Kontrast zu CrBIP, welcher eine identische Molekulargewichtsverteilung und einheitliche PD zeigte, wurde mit $(nBuCp)_2ZrCl_2$ (Zr1) eine große Abhängigkeit gegenüber der Konzentration festgestellt. Eine Vervierfachung der molaren Konzentration zeigte hier einen starken Anstieg in Mw bei einer breiteren MWD. Eventuell lagen hier unterschiedliche Zentren, mit verschiedenen sterischen Ansprüchen vor. Auch bei FeBIP, welcher im geträgerten Zustand auf FG eine mittlere Molmasse von 2.0-2.6 $\times 10^5$ g·mol^{-1} zeigte (vgl. Kapitel 6.2.1, 163), wurde ein Absinken des Molekulargewichtes auf 170 kg·mol^{-1} beobachtet. Unter der Verwendung von Zr2 als aktivem Katalysator zeigte sich, dass eine Verdoppelung des MAO-Verhältnisses eine drastische Aktivitätssteigerung mit sich brachte, wobei mit sinkendem Druck eine niedrigere Molmasse festgestellt wurde. Dies stellt das gleiche Prinzip, wie bei dem System Cr1 auf FG oder NF20-FG-1-HH dar.

7.1.4 Partikelmorphologie

Die hergestellten Polymere wurden ebenfalls mittels Camsizer untersucht, um zu sehen, ob sich Einflüsse des Katalysators und der Katalysatoraktivität auf die Formbildung der Pulverpartikel ergaben.

Tabelle 7.5: Partikelgrößenbestimmung von polymeren Nanokompositen auf Basis von NF20-FG-1-HH und NF20-FG-5-HH.

Katalysator	c_{Kat} $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Druck (bar)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	Partikelgröße (µm)
CrBIP	18.5	5	9.7	10 400	1 300	1.9	n.b.
CrBIP	9.2	5	7.9	16 900	1 200	2.0	n.b.
CrBIP$^{(b)}$	9.2	5	4.7	9 800	1 400	2.1	1 200 ± 1 200$^{(c)}$
Zr1	12.4	5	12.6	20 300	990	4.2	2 000 ± 1 400
Zr1	3.0	5	6.0	39 700	570	2.2	4 590 ± 1 850
FeBIP$^{(b)}$	5.0	5	3.2	2 000	170	7.1	700 ± 350
Zr2$^{(b)}$	4.9	5	1.1	4 200	930	2.6	1 920 ± 900
Zr2$^{(b,d)}$	4.9	5	2.5	9 800	1 500	4.8	4 970 ± 1 730
Zr2$^{(b,d)}$	4.9	3	1.9	7 400	1 000	2.2	2 010 ± 590
Zr2$^{(b,d)}$	4.9	1	0.9	1 700	390	2.1	5 550 ± 1 450

Weitere Bedingungen: Trägermaterial NF20-FG-1-HH jeweils 50 mg; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Verwendung des Trägermaterials NF20-FG-5-HH jeweils 50 mg. (c) Bei PE-Wachs zeigten die weichen Partikel ein Zusammenkleben. (d) Al : M = 1 200 : 1.

Aus den Camsizer Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Partikel eine mittlere Größe von über einem Millimeter aufweisen, was für eine spätere Verarbeitung oder allgemein dem Transport und Handling der Polymere sehr von Vorteil ist, da sich so elektrostatische Aufladungsphänomene über die verringerte Oberfläche minimieren lassen.
Die Partikelgrößen der HDPE-Systeme unter der Verwendung der Silica-Hybridsysteme ($\approx$ 0.7-5.5 mm) lagen über denen der FG-basierten Systeme ($\approx$ 0.4 mm). Das Anwachsen des mittleren Partikeldurchmessers musste somit dem Fragmentationsverhalten der Silica-Matrix zuzuschreiben sein.
Auffällig sind die sehr kleinen Partikelgrößen unter der Verwendung von FeBIP als Katalysator. Diese Beobachtung wurde auch schon bei der Verwendung von reinem FG als Trägermaterial gemacht.
Im Folgenden wurden die Einzelsysteme in trimodale Polyethylene überführt und untersucht, ob sich in Abhängigkeit der molaren Zusammensetzungen eine Kontrolle über die MWD erhalten ließ.

7.2 Trimodale Polyethylene mit HDPE (2×10^5 g/mol)

Bei der Synthese von trimodalen Polyethylenen wurde die stets konstante Trägerungsreihenfolge beibehalten. Somit wurde für alle Versuche die Reihenfolge: 1. HDPE-Katalysator (FeBIP oder Zr2); 2. PE-Wachs Katalysator (CrBIP) und abschließend der Chromkomplex Cr1 für die Synthese des UHMW-Anteils, eingehalten. Die Ergebnisse der Versuche im Miniclave-Maßstab ($\leq$ 20 g) sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7.6: Trägerung von Dreizentrenkatalysatoren auf NF20-FG-1-HH und NF20-FG-5-HH.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Druck (bar)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$
1	9.5	6.0	1.2	3	9.7	5 800	435	321
2	9.5	6.0	2.3	3	12.9	7 200	880	90
3	9.5	6.0	4.7	3	10.8	5 300	1 300	180
$4^{(b)}$	3.7	2.0	4.7	5	0.5	780	3 400	830
$5^{(b)}$	9.5	2.0	2.3	5	2.2	3 100	660	360
$6^{(b)}$	9.5	5.0	2.3	5	10.8	2 100	310	30
$7^{(b)}$	9.5	5.0	4.7	5	11.3	2 000	420	80

Weitere Bedingungen: Trägermaterial NF20-FG-1-HH; T_{Pol40C}; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 600 : 1; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) NF20-FG-5-HH, jeweils 50 mg.

Aus den Experimenten geht hervor, dass hinsichtlich der Mehrzentrenkatalysatoren NF20-FG-1-HH eine höhere Aktivität als das Pendant mit einem höheren FG Anteil zeigte. Die Steuerung

der Molekulargewichtsverteilung ist in der Tabelle 7.7 gezeigt.

Tabelle 7.7: Steuerung der Molekulargewichtsverteilung auf NF20-FG-1-HH und NF20-FG-5-HH, dargestellt in Abhängigkeit der Katalysatorblend-Zusammensetzung.

	CrBIP (mol%)	FeBIP (mol%)	Cr1 (mol%)	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	Wachs (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)
1	56.89	35.93	7.19	435	321	39.2	54.3	6.5
2	53.37	33.71	12.92	880	90	10.0	74.3	15.7
3	47.03	29.70	23.27	1 300	180	21.0	58.8	20.2
$4^{(b)}$	35.58	19.23	45.19	3 400	830	14.6	36.2	49.2
$5^{(b)}$	68.84	14.49	16.67	660	360	22.1	56.1	21.8
$6^{(b)}$	56.55	29.76	13.69	310	30	8.3	84.8	6.9
$7^{(b)}$	49.84	26.04	24.48	420	80	6.6	69.2	24.2

Weitere Bedingungen: Trägermaterial NF20-FG-1-HH; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 600 : 1; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) NF20-FG-5-HH, jeweils 50 mg.

Aus den Einträgen 1-3, welche unter identischen Mengen von CrBIP und FeBIP auf dem Trägermaterial NF20-FG-1-HH durchgeführt wurden, kann in Abhängigkeit des Cr1-Anteils sehr gut nachverfolgt werden, dass der UHMWPE-Gehalt mit Cr1 anstieg. Die Steigerung des UHMW-Anteils verläuft hier von knapp 6.5% bei 7.2 mol% Cr1 hin zu 20 Gew.% an UHMWPE bei 23.3 mol% Cr1.

Die Steuerung des UHMWPE-Gehaltes bei den Versuchen mit NF20-FG-5-HH kann hier nur als Indiz gesehen werden, da sich die Absolutkonzentrationen unterscheiden. Im direkten Vergleich von Eintrag 6 und 7 in Tabelle 7.7 (vgl. auch Tabelle 7.6) kann gesehen werden, dass eine Steigerung des Cr1-Anteils um 10 mol% die UHMWPE-Fraktion von 6.9% auf 24.2% ansteigen ließ. Die sukzessive Steigerung von Cr1 bis auf einen Anteil von 45 mol% (Eintrag 4) resultierte in einem UHMWPE-Anteil von 49%.

Eintrag 4 und 5 beschreiben die direkte Konkurrenz von Cr1 und FeBIP mit CrBIP. Eine Verdoppelung des Anteils an CrBIP, bei gleichzeitiger Reduktion des Cr1-Anteils führte zu einer Verringerung des UHMWPE-Anteils um 60%, aber nur zu einer Steigerung der Wachs-Fraktion um 50%. Stattdessen zeigte der Fe-Komplex eine höhere Aktivität und der HDPE-Anteil stieg auf 56% an. Die Steuerung des HDPE war aufgrund der höheren Aktivität von FeBIP einfacher. Aus dem Vergleich von Eintrag 5 und 6 geht hervor, dass eine Erhöhung des FeBIP-Anteils exklusiv die HDPE-Fraktion fördert und sowohl die Wachs- als auch UHMWPE-Anteile sinken. So kann aus der Kombination dieser drei Experimente geschlussfolgert werden, dass auch auf Silica-Hybriden FeBIP maßgeblich die Aktivität und somit die MWD dominiert. Das wird auch an den Einträgen 6 und 7 verdeutlicht. Zur weiteren Veranschaulichung sind die experimentellen Befunde in der Abbildung 7.5 dargelegt.

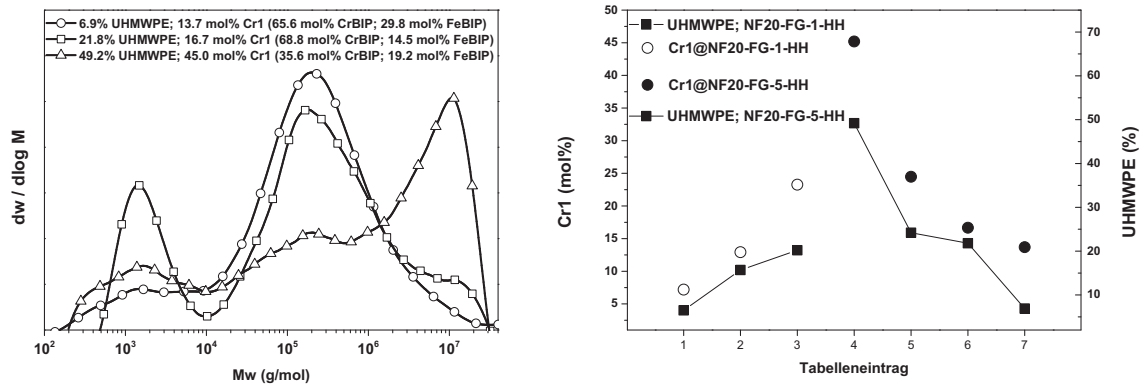


Abbildung 7.5: Charakteristische Molekulargewichtsverteilungen durch Mehrzentrenkatalyse auf mesoporösen Silica-FG-Hybridträgern und Steuerung der Molmassenfraktionen durch die molare Zusammensetzung am Beispiel von Cr1 (molarer Anteil am Dreizentrenkatalysator).

Anhand der grafischen Auftragung ist ersichtlich, dass sich auch auf diesen Hybridmaterialien erfolgreich trimodale Polyethylenreaktorblends gezielt synthetisieren und maßschneidern lassen. Im Vergleich mit reinem FG zeigen die Hybridmaterialien ein ähnliches Abstimmungsverhalten.

Interessant war auch der Vergleich des Peakmaximums, wenn die beiden diskutierten Hybridmaterialien direkt miteinander verglichen werden. Bei der Verwendung des Hybridträgers mit geringerem FG-Anteil wurde eine reduzierte Molmasse des HDPE durch den Eisenkomplex festgestellt. Durch die Erhöhung des FG-Anteils im Trägermaterial steigt die charakteristische Molmasse erneut an und es wurde ein analoges Molekulargewicht, wie bei FG/MAO/FeBIP erhalten.

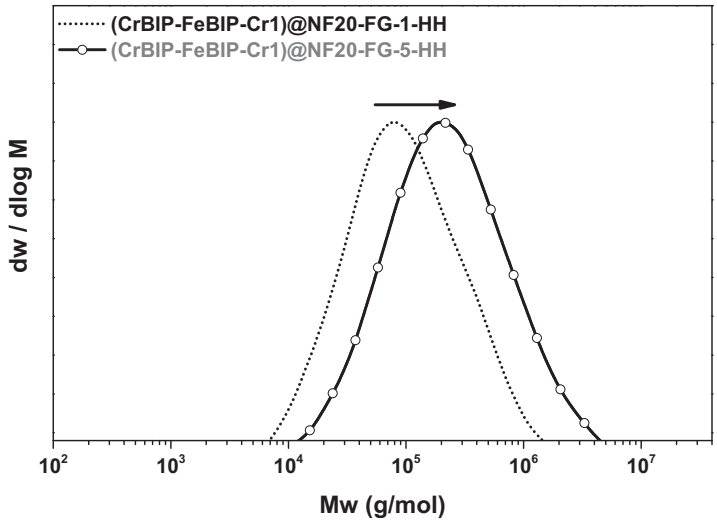


Abbildung 7.6: Verschiebung der charakteristischen bulk-Molmasse durch die Verwendung eines unterschiedlichen Silica-FG-Hybridmaterials. Die Kurven wurden hier normiert, um den Effekt deutlicher zu zeigen.

Diese Molmassenverschiebung wurde schon im Vergleich zur homogenen Polymerisation von Single-Site-Katalysatoren und bei der Immobilisierung auf FG beobachtet (vgl. Kapitel 6.2.1). Es kann vermutet werden, dass sowohl die Natur des Trägermaterials (Oberfläche, Porenvolumen, FG-Gehalt), als auch die Geometrie des Trägers (sphärisch vs. plättchenförmig) hier eine maßgebliche Rolle auf die Polymerisationscharakteristika ausüben. Eine vollständige Klärung über die Lokalisierung der aktiven Single-Site Zentren innerhalb des Trägers war jedoch nicht möglich.

Die Partikelgrößen der hergestellten Proben wurden ebenfalls untersucht, um festzustellen, ob sich hier Trends in Abhängigkeit des Hybridmaterials zeigten. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammen mit den Ergebnissen der thermischen Analyse aufgeführt.

Tabelle 7.8: Thermische Eigenschaften der hergestellten trimodalen PE-Reaktorblends und Partikelgrößenbestimmung.

	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	HDPE (%)	UHMWPE (%)	T_{m1} (°C)	ΔH_m $\left(\frac{J}{g}\right)$	Tc (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} $\left(\frac{J}{g}\right)$	Partikelgröße (µm)
1	435	321	54.3	6.5	133.5	197	114.3	131.5	186	347 ± 182
2	880	90	74.3	15.7	139.6	189	112.9	140.2	206	692 ± 168
3	1 300	180	58.8	20.2	136.6	177	112.2	136.4	180	330 ± 205
$4^{(b)}$	3 400	830	36.2	49.2	144.2	178	115.9	136.8	140	3804 ± 1550
$5^{(b)}$	420	80	69.2	24.2	140.1	182	113.8	137.2	154	383 ± 190
$6^{(b)}$	660	360	56.1	21.8	138.8	185	114.1	137.5	166	4497 ± 1987
$7^{(b)}$	310	30	84.8	6.9	142.6	198	112.8	138.3	178	375 ± 185

Weitere Bedingungen: Trägermaterial NF20-FG-1-HH; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 600 : 1; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) NF20-FG-5-HH, jeweils 50 mg. DSC: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -70°C, 5 min halten; -70°C →200°C, alle mit 10 K/min.

Auffällig bei der Partikelgrößenbestimmung sind die sehr hohen Werte bei den Proben 4 und 6 mit jeweils über 3.5 mm Durchmesser der Partikel. Bei genauerer Betrachtung fällt hier auf, dass diese Proben geringere Anteile an HDPE besitzen. Auch schon bei reinen PE-Wachs-Partikeln wurde beobachtet, dass sich durch das Zusammenkleben der Partikel größere Partikeldurchmesser ergaben. Die weiteren Partikelgrößen lassen sich aus dem Zusammenspiel aus HDPE und UHMWPE erklären, wobei höhere UHMWPE-Gehalte zu größeren Partikeln führen.

Bei den thermischen Eigenschaften zeigte sich lediglich ein Schmelz- und Kristallisationspunkt. Im Einklang mit vorangegangenen Kapiteln bewirkte ein höherer Wachs-Gehalt eine Verbreiterung des Schmelzbereichs und mit einer Zunahme der UHMWPE-Fraktion wurde eine langsamere Rekristallisation festgestellt.

Durch die thermische Analyse konnte bestätigt werden, dass diese Hybridträgermaterialien keine mikrophasen-separierte PE-Reaktorblends erzeugten, was aus den einheitlichen Schmelz-

bereiche hervorgeht. Die nanoskalige Vermischung aus silicatischen und kohlenstoffhaltigen Komponenten zu einem Hybridträger führte demzufolge zu molekular durchmischten PE-Reaktorblends mit steuerbaren Gewichtsfraktionen.

Die Dispergierungsqualität und damit die Homogenität des Hybridmaterials mit knapp 50 Gew.% FG wurde im Folgenden durch TEM Mikroskopie genauer untersucht.

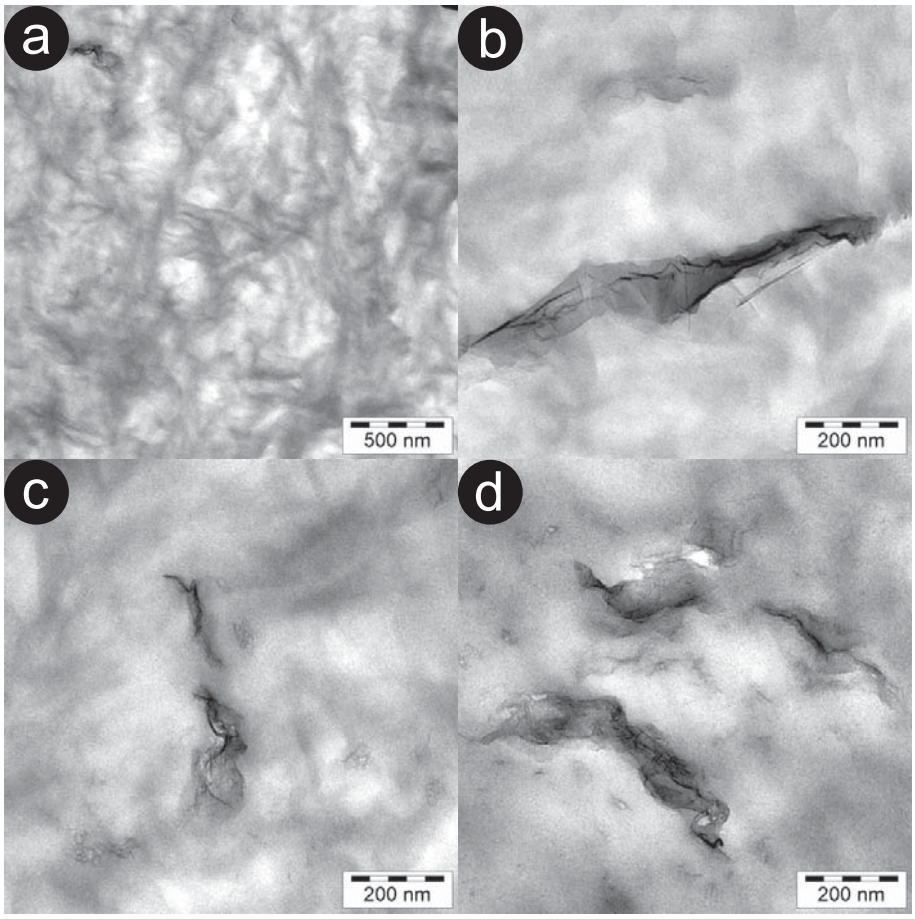


Abbildung 7.7: TEM Mikroskopie Aufnahmen von trimodalen Polyethylenen mit dem Mehrzentrenkatalysator NF20-FG-5-HH und den Single-Site Katalysatoren CrBIP, FeBIP und Cr1. Die vorliegende Probe besitzt einen FG-Gehalt von 0.22 Gew.%; UHMWPE 24.2%; HDPE 69.2% und Wachs 6.6%.

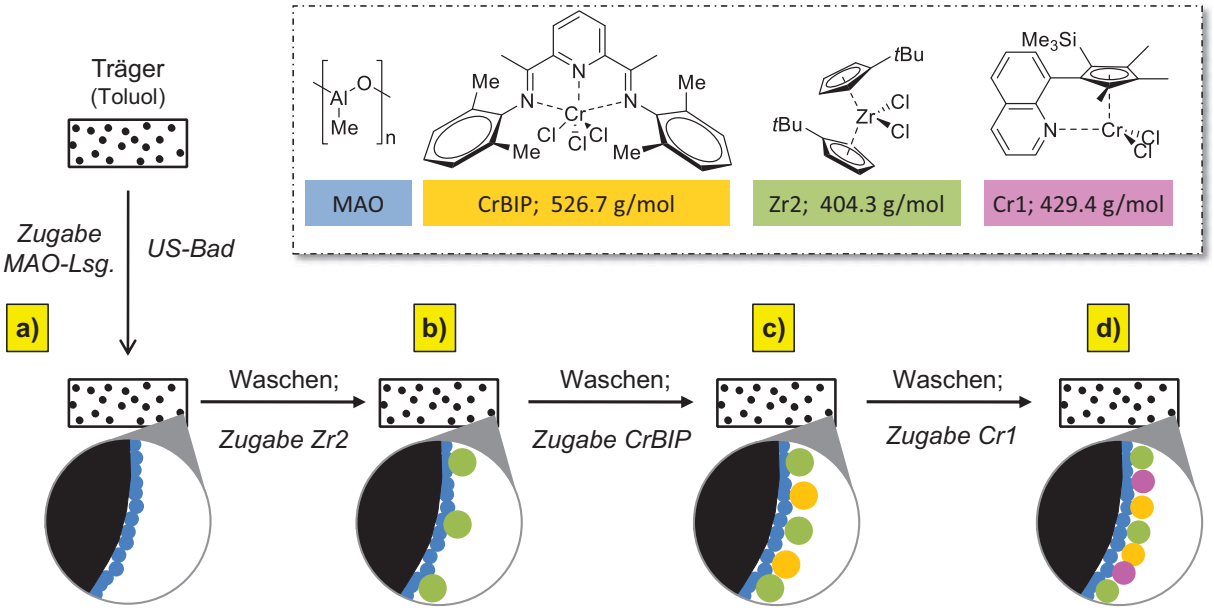
Aus den TEM Aufnahmen kann gefolgert werden, dass das Konzept des Hybridträgers zum Erfolg geführt werden konnte. Im resultierenden, schmelzgepressten Komposit sind zwar nur sehr wenige FG Schichten zu sehen, jedoch sind die Silica-Schichten um die exfolierten FG-Plättchen nahezu vollständig während der Polymerisation einer Fragmentation unterzogen worden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der Fokus auf die Immobilisierung von weiteren Zirconocenen in Kombination mit den etablierten Chromkomplexen für PE-Wachs und UHMWPE gelegt.

7.3 Nanostrukturierte trimodale Polyethylene mit sehr hohem Mw

Die vorliegenden Hybridmaterialien wurden hinsichtlich ihres Porendurchmessers weiter modifiziert, wodurch die mesoporösen Materialien NF40-FG-4-HH und NF70-FG-4-HH zur Verfügung standen. Der maßgebliche Unterschied bei der Herstellung der Materialien im Vergleich zu den NF20'er Serien bestand in den Äquivalenten des Tensides (0.25 Äquiv.) bzw. in der Wahl einer anderen oberflächenaktiven Substanz ((ar-Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid) (vgl. Kapitel 3.4). Im Rahmen der Bachelorarbeit von Timo Hees sollten diese Trägermaterialien in der PE-Synthese genauer untersucht und die mechanischen Eigenschaften eingehender charakterisiert werden. Besonders die Verarbeitung mittels konventioneller Verfahren sollte an diesen Systemen untersucht werden.

Folgende Single-Site Katalysatoren wurden durch die etablierte Trägerungsmethode (Dispersion in Toluol - MAO Zugabe - Sukzessive ÜM-Komplexzugabe) auf den beiden Hybridträgern immobilisiert (Schema 7.3).



Schema 7.3: Immobilisierung von 3 Single-Site Katalysatoren, welche zuvor schon erfolgreich auf FG geträgert werden konnten. Nach der erfolgten Zugabe des Cokatalysators MAO (a) wird in durch sukzessive Zugabe der verschiedenen Präkatalysatoren (b-d) der finale Dreizentrenkatalysator erhalten. Zwischen den einzelnen Zugabeschritten können freie Al-Alkyle und ÜM-Komplexe durch Waschen entfernt werden.

Dies sollte einen weiteren Einblick bringen, um die Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften von den ultra-steifen, ultra-festen und ultra-zähen FG-PE-Reaktorblends eingehender zu klären, die in Kapitel 6.1 vorgestellt wurden. Auf die Synthese von PE-Reaktorblends mit dem Mehrzentrenkatalysator (CrBIP-FeBIP-Cr1) im Scale-Up wurde verzichtet.

7.3.1 Immobilisierung auf NF40-FG-4-HH im Miniclave Maßstab

Um zunächst Einflüsse durch die genaueren Katalysatorzusammensetzungen auf die MWD zu gewinnen, wurden die Synthesen im Miniclave-Maßstab durchgeführt. Die Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7.9: Ergebnisse des Dreizentrenkatalysators (CrBIP-Zr2-Cr1)@NF40-FG-4-HH.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Zr2 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	ΣKat $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$
1	9.2	7.4	2.3	18.9	12.2	7.9	8 300
2	9.2	2.0	2.3	13.5	17.0	6.9	10 200
3	9.2	4.9	2.3	16.4	14.0	10.6	12 900
4	9.2	4.9	4.7	18.8	25.0	12.5	13 300
5	4.6	4.9	4.7	14.2	33.1	10.5	14 800

Weitere Bedingungen: NF40-FG-4-HH = 50 mg; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 600 : 1; TiBAl = 0.5 mmol.

Aus dem direkten Vergleich mit den Polymerisationen auf FG (vgl. Kapitel 6.2, Tabelle 6.10, S. 166) kann gesehen werden, dass die Aktivitäten des hier vorgestellten Dreizentrenkatalysators sehr vielversprechend sind und vergleichbar mit dem System FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) sind. Mit dem höchsten Cr1-Anteil wurden gleichzeitig die größten Aktivitäten beobachtet. Die gesamten Aktivitäten folgen diesem Trend, bis auf die Einträge zwei und drei in der Tabelle 7.9, bei denen sich der Verlauf umkehrt. Bei den ersten drei Einträgen in der Tabelle wurden jeweils CrBIP und Cr1 konstant gehalten und nur Zr2 in seiner Absolutmenge variiert. Es ist davon auszugehen, dass sowohl zu hohe Konzentrationen die Aktivität durch das Auftreten von Diffusionsbarrieren mindern aber auch, dass Zr2 eine deutliche Initialkonzentration benötigt, um ausreichend aktiv zu sein. Cr1 zeigte von allen drei Katalysatoren den größten Einfluss auf die Polymerisationseigenschaften des Mehrzentrenkatalysators.

Erwartungsgemäß wurden die geringsten Gesamtaktivitäten bei der höchsten Konzentration aller drei Katalysatoren erhalten (Eintrag 1), wobei der geringste Anteil an Cr1 und eine Diffusionslimitierung durch das direkt gebildete PE die plausibelste Erklärung lieferte. Der direkte Vergleich aus den beiden Einträgen mit 18.8 μmol·L^{-1} (4) und 18.9 μmol·L^{-1} (1) zeigt, dass besonders hohe Konzentrationen an Zr2 die Performance des Systems schmälern. Im Folgenden wurden die erhaltenen Reaktorblends genauer analysiert.

7.3.2 Thermisches Verhalten und Molekulargewichtsbestimmung

Die erhaltenen PE-Reaktorblends auf dem NF40-Hybridmaterial wurden mittels DSC und HT-GPC charakterisiert. Im Vordergrund stand dabei, ob sich die Molmassen im Vergleich zu reinem FG anders steuern ließen und ob die Molekulargewichtsverteilungen einen bimodalen Charakter aufwiesen (vgl. Scale-Up des Systems FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1), S. 170). Die thermische Analyse diente dazu sowohl die Kristallinitäten als auch die Homogenität der Proben nachzuweisen. Indirekt sollte so eine Fragmentation bewiesen werden. Kurek konnte in seinen Arbeiten zeigen, dass Nanohybridkatalysatoren homogene Blends erzeugten, welche sich stippenfrei zu Folien verarbeiten ließen.[150]

Tabelle 7.10: Molekulargewichtsbestimmung in Abhängigkeit der molaren Zusammensetzung der Dreizentrenkatalysatoren, geträgert auf NF40-FG-4-HH.

	Cr1 (mol%)	Zr2 (mol%)	CrBIP (mol%)	Σ(Kat) $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Mw$^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$	UHMWPE (%)	Wachs (%)	FG (%)
1	12.2	39.2	48.6	18.9	1170	1056	17	71	0.16
2	17.0	14.8	68.2	13.5	447	136	12	29	0.19
3	14.0	29.9	56.1	16.4	722	125	9	23	0.19
4	25.0	26.1	48.9	18.8	876	1037	25	50	0.25
5	33.1	34.5	32.4	14.2	490	188	18	13	0.29

Weitere Bedingungen: Trägermaterial NF40-FG-4-HH; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 600 : 1; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB.

Aus den Daten der HT-GPC kann abgeleitet werden, dass bei diesem Material durch die einfache Variation des Katalysatorblends keine Steuerung der Molekulargewichtsverteilung möglich war. Die UHMWPE-Anteile waren sehr stark von den Absolutkonzentrationen an Cr1 und Zr2 abhängig und konnten so nicht direkt mit den molaren Anteilen korreliert werden. Die entsprechenden HT-GPC Kurven sind in der nachfolgenden Abbildung gezeigt und verdeutlichen die separierten Peaks von PE-Wachs und HDPE/UHMWPE.

Tabelle 7.11: Thermische Eigenschaften der nativen Reaktorblends durch Dreizentrenkatalysatoren, geträgert auf NF40-FG-4-HH.

	Wachs (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)	Cr1 (mol%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	T_{onset} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_m $\left(\frac{J}{g}\right)$
1	71	11	17	12.2	876	1037	68	136	190
2	29	58	12	17.0	490	188	66	135	177
3	23	68	9	14.0	447	136	68	135	179
4	50	25	25	25.0	1170	1056	70	134	174
5	13	69	18	33.1	722	125	65	136	188

DSC: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -50°C, 5 min halten; -50°C → 200°C, alle mit 10 K/min.

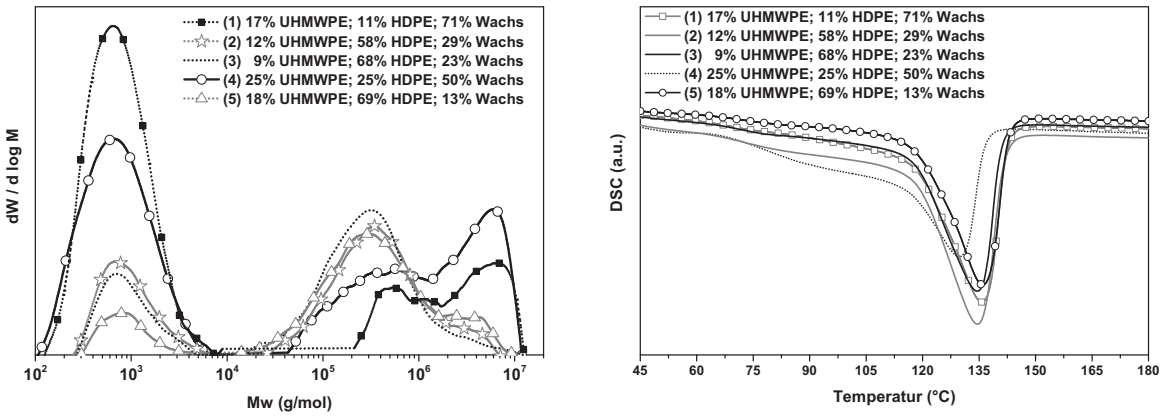


Abbildung 7.8: HT-GPC Auftragungen der hergestellten Reaktorblends mit eindeutigem trimodalen Charakter und dazugehörige DSC Kurven in der ersten Aufheizkurve.

Die thermischen Eigenschaften der untersuchten Proben wiesen nur einen einzigen Schmelzbereich in der ersten Aufheizkurve auf, was hinsichtlich der Homogenität der Polymerfraktionen von großer Bedeutung war. Anhand der gemessenen DSC-Kurven ist zu erkennen, dass die Reaktorblends mit hohem Wachs-Anteil eine Onset-Temperatur im Bereich von 65-70°C aufwiesen. Die Kristallinitäten der hier hergestellten Polymere lagen alle im Bereich von 59% bis 65%, was geringer ist, als die der vorangegangenen Synthesen der Systeme FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) ($\approx$ 69%).

7.3.3 Morphologische Charakterisierung und Fragmentationsverhalten

Um die Morphologie genauer betrachten zu können wurde eine ausgewählte Probe mittels TEM untersucht. Die Aufnahmen sind in der nachfolgenden Abbildung 7.9 gezeigt und belegen, dass der Träger während der Polymerisation nur unzureichend fragmentierte.

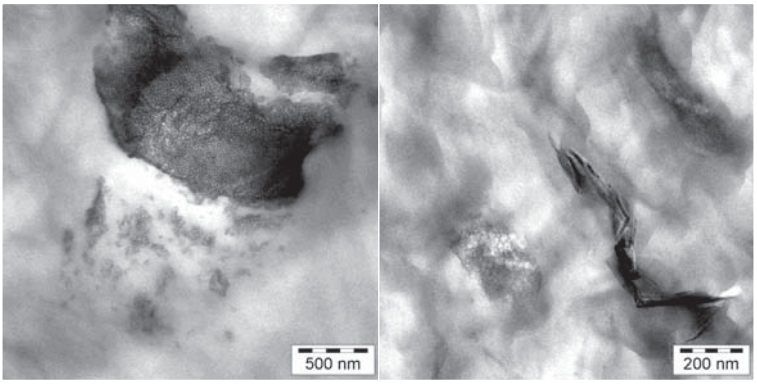


Abbildung 7.9: TEM-Mikroskopie Aufnahmen an einem Reaktorblend, welches mit NF40-FG-4-HH als Trägermaterial hergestellt wurde.(Füllstoffgehalt 0.4 Gew.%; 50% Wachs, 25% HDPE, 25% UHMWPE).

Die genauere Betrachtung des Trägermaterials zeigte das Vorliegen eines Gradienten des Poren-

durchmessers. In der äußeren Sphäre lagen kleinere Poren, als im Inneren des Materials vor. Es ist daher möglich, dass diese Inhomogenität eine genauere Steuerung der Molekulargewichtsverteilung behinderte. Von vergleichbaren Trägermaterialien ist bekannt, dass die Porengröße großen Einfluss auf das Molekulargewicht besitzt.[139]

Aufgrund der starken Ähnlichkeit mit dem Hybridträger NF70-FG-4-HH wurde bei diesem System auf den Transfer in einen größeren Maßstab verzichtet. Bei dem vorliegenden Trägermaterial könnte unter Umständen durch eine verbesserte Immobilisierungstechnik, beispielsweise durch die direkte Ausnutzung des Porenvolumens ein besseres Ergebnis erzielt werden (*incipient wetness impregnation*).

7.3.4 Zusammenfassung der Systeme auf NF40-FG-4-HH

Durch die Verwendung von NF40-FG-4-HH als Trägermaterial konnten trimodale PE-Reaktorblends mit den Katalysatoren CrBIP, Zr2 und Cr1 erfolgreich synthetisiert werden. Die Katalysatoraktivität war dabei im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen mit FG tendenziell erhöht und befand sich auf einem vergleichbaren Niveau, wie die zuvor diskutierten Hybridträgersysteme. Mit den Ergebnissen der HT-GPC konnte gezeigt werden, dass trimodale PE-Reaktorblends zugänglich gemacht werden konnten, die Steuerung der MWD allerdings keinen einfachen Gesetzmäßigkeiten, wie bei FG als Träger, gehorcht. Die geringe Anzahl an Polymerisationen mit NF40-FG-4-HH als Trägermaterial lag darin begründet, dass mittels TEM-Analyse des nativen Polymerpulvers eine nicht ausreichende Fragmentierung des Trägermaterials nachgewiesen werden konnte. Durch schlecht dispergierte mikrometer-große Partikel kann ein früheres mechanisches Versagen verursacht werden.

7.3.5 Immobilisierung auf NF70-FG-4-HH im Miniclave-Maßstab

Das in diesem Kapitel vorgestellte Material NF70-FG-4-HH verfügte über einen größeren Porendurchmesser von 70 nm und zählte zu den makroporösen Trägermaterialien. Die Oberfläche des hergestellten Hybridmaterials lag mit 530 $m^2 \cdot g^{-1}$ bei der Hälfte von NF40-FG-4-HH, wobei auch das Porenvolumen verringert war (1.09 mL vs. 1.58 mL). Im Vergleich zu kommerziellen Trägermaterialien waren diese charakteristischen Werte dennoch akzeptabel. Besonders durch den vergrößerten Porendurchmesser sollte eine verbesserte Fragmentation während der Polymerisation ermöglicht werden. Die FG-Gehalte lagen auch hier bei knapp 40 Gew.%.
Die Immobilisierung der drei verschiedenen Single-Site Katalysatoren wurde auf identische Art und Weise durchgeführt, um genau zu untersuchen, ob hier eine Steuerung der verschiedenen Fraktionen ermöglicht werden konnte. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 7.12: Ergebnisse des Dreizentrenkatalysators (CrBIP-Zr2-Cr1)@NF70-FG-4-HH.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Zr2 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Zr2 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$
1	0	24.7	0	0	100	7.4	6 000
2	9.2	7.4	2.3	12.2	48.7	10.1	10 700
3	9.2	7.4	4.7	22.1	43.2	7.7	7 200
4	9.2	7.4	7.0	29.7	38.9	5.8	4 900
5	9.2	2.5	4.7	28.7	56.1	9.1	11 000
6	9.2	4.9	4.7	25.0	48.9	6.4	6 700
7	9.2	7.4	4.7	22.1	43.2	7.7	7 200
8	9.2	14.8	4.7	16.3	32.1	13.0	9 000

Weitere Bedingungen: Trägermaterial NF70-FG-4-HH = 50 mg; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 600 : 1; TiBAl = 0.5 mmol.

Die erhaltenen Aktivitäten lagen auf einem leicht verringerten Niveau verglichen mit dem NF40-Hybridmaterial. Aus den Versuchen mit Permutation der Cr1-Konzentration konnte gezeigt werden, dass Cr1 sowohl der aktivste Katalysator auf dem Material als auch gleichzeitig die Aktivität des Gesamtsystems mit steigender Konzentration sinkt. So ist die Aktivität bei der geringsten Konzentration an Cr1 um 118% höher, als bei der höchsten Konzentration von Cr1.
Ein anderer Trend wurde durch die Variation von Zr2 (Einträge 5-8) erhalten. Hier zeigte der Mehrzentrenkatalysator bei einer Gesamtkonzentration von 16.4 $\mu mol \cdot L^{-1}$ eine hohe Aktivität, welche dann bei steigender Konzentration von Zr2 zunächst sank. Mit schrittweiser Erhöhung von Zr2 wurde dann erneut eine höhere Aktivität beobachtet. Vermutlich traten bei höheren Konzentrationen die Single-Site Katalysatoren für die hochmolekularen Fraktionen untereinander mehr in Konkurrenz. Es galt nun zu überprüfen, ob der größere Porendurchmesser die

Synthese von UHMW-Polymeren besonders förderte. Dazu wurden die Blends durch HT-GPC-Messungen genauer charakterisiert.

7.3.6 Charakterisierung der erhaltenen Reaktorblends

Gemäß ihrer Katalysatorblendzusammensetzung erfolgte die Einteilung der hergestellten Reaktorblends in zwei Unterserien. In der nachfolgenden Tabelle sind die Experimente nach ihren molaren Anteilen aufgelistet, wobei die Einträge 2-4 Polymerisationen mit konstanten Absolutmengen an CrBIP und Zr2 und die Einträge 5-8 Synthesen mit konstanten Mengen an CrBIP und Cr1 beschreiben. Variiert wurde jeweils der dritte Katalysator. Der Eintrag 3 wurde doppelt in die Tabelle aufgenommen (Eintrag 6), da sich hier die Konzentrationen überschnitten und der entsprechende Versuch zu beiden Reihen gezählt werden konnte.

Tabelle 7.13: Molekulargewichtsbestimmung in Abhängigkeit der molaren Zusammensetzung der Dreizentrenkatalysatoren geträgert auf NF70-FG-4-HH.

	Cr1 (mol%)	Zr2 (mol%)	CrBIP (mol%)	Σ(Kat) $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Mw$^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$	UHMWPE (%)	Wachs (%)	FG (%)
1	0	100	0	24.7	1 800	2.1	44	0	0.27
2	12.2	39.2	48.6	18.9	341	316	16	77	0.20
3	22.1	34.7	43.2	21.3	560	490	25	65	0.27
4	29.7	31.4	38.9	23.6	1560	1819	32	60	0.35
5	28.7	15.2	56.1	16.4	390	268	16	75	0.16
6	25.0	26.1	48.9	18.8	560	490	25	65	0.27
7	22.1	34.7	43.2	21.3	1682	1013	43	24	0.32
8	16.4	51.6	32.1	28.7	3257	930	68	16	0.23

Weitere Bedingungen: Trägermaterial NF70-FG-4-HH = 50 mg; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 600 : 1; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB.

Aus der Betrachtung der Eigenschaften von Zr2 auf dem Hybridmaterial konnte festgestellt werden, dass durch die Immobilisierung deutliche Anteile an UHMWPE durch den alleinigen Einsatz dieses Zirconocens erreicht werden konnten. Der UHMWPE-Anteil wurde durch Integration zu 44% bestimmt. Im Vergleich zur homogenen Polymerisation wurde durch die Immobilisierung ebenfalls ein Anstieg im Molekulargewicht erreicht. Die entsprechenden HT-GPC Auftragungen sind in der nachfolgenden Abbildung gezeigt. Durch den direkten Vergleich kann gezeigt werden, dass sich das Silica-Hybridmaterial NF70-FG-4-HH kaum vom plättchenförmigen Trägermaterial FG unterscheidet (vgl. Tabelle 6.10, S. 166). Die ausgeführte Immobilisierungsmethode mit der Imprägnierung des Trägers mit dem Cokatalysator MAO nivellierte folglich die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit.

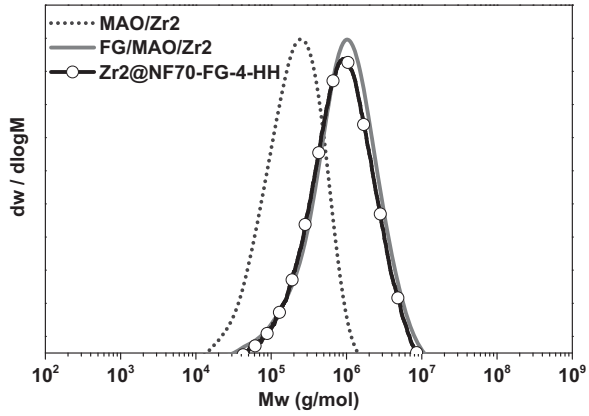


Abbildung 7.10: HT-GPC Auftragungen von den Systemen MAO/Zr2 (homogene Polymerisation) und den geträgerten Systemen FG/MAO/Zr2 und Zr2@NF70-FG-4-HH. Bei der heterogenen Polymerisation wird ein sehr deutlicher Anstieg von Mw beobachtet.

Die Analyse der Reaktorblends zeigte durch diese hohen Molekulargewichte von Zr2 deutlich separierte Peaks in der HT-GPC. In der nachfolgenden Abbildung ist gezeigt, wie sich die molaren Einflüsse auf die Molekulargewichtsverteilung dreier verschiedener Reaktorblends auswirkt. Während mit einem Anteil von nur 12.2 mol% des Cr1-Komplexes lediglich 16% UHMWPE im Blend bestimmt wurden, so konnte dieser Wert mit einem Cr1-Anteil von 29.9 mol% auf 32% erhöht werden. Auffällig ist bei diesen Versuchen, dass jeweils hohe Anteile an PE-Wachs ($\geq$ 60%) gebildet wurden.

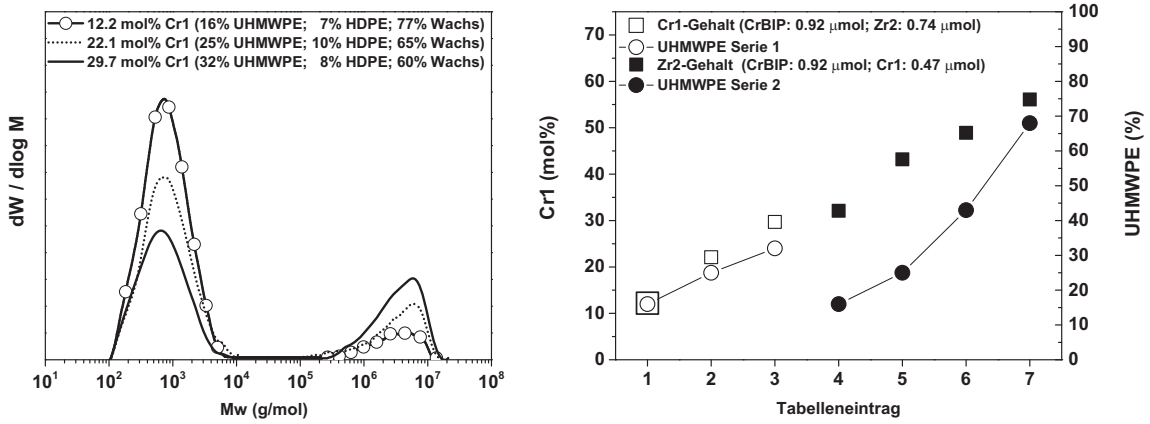


Abbildung 7.11: Charakteristische HT-GPC Auftragungen der ersten Serie mit konstanten CrBIP- und Zr2-Anteilen. Die Steuerung der MWD ist insofern möglich, dass sich der UHMWPE-Gehalt mit dem molaren Anteil an Cr1 einstellen lässt. (rechts) Steuerung des UHMWPE-Gehaltes in Abhängigkeit von Cr1.

Verglichen mit den Versuchen der Serie 2 (Tabelle 7.13, Einträge 5-8) wurde der Wachs-Gehalt erst herabgesetzt, wenn die Polymerisationskatalysatoren Cr1 und Zr2 eine entsprechende Absolutkonzentration erreichten (Übergang Eintrag 6 zu 7). Anhand des simultanen Sinkens von Wachs-Gehalt und CrBIP-Anteil kann dieser Trend mitverfolgt werden, wobei zwischen 48.9

und 43.2 mol% ein großer Sprung im Wachs-Gehalt beobachtet wurde (65% → 24%).

Die thermischen Eigenschaften der Polymerisationen sind in der Tabelle 7.14 im Zusammenhang mit den Ergebnissen der HT-GPC aufgetragen. Zusätzlich sind die vollständigen DSC-Thermogramme in der Abbildung 7.12 gezeigt.

Tabelle 7.14: Thermische Eigenschaften der nativen Reaktorblends durch Dreizentrenkatalysatoren geträgert auf NF70-FG-4-HH.

	Wachs (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)	Cr1 (mol%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	T_{onset} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_m $\left(\frac{J}{g}\right)$
1	77	7	16	12.2	341	316	68	132	215
2	65	10	25	22.1	560	490	131	142	189
3	60	8	32	29.7	1560	1819	62	134	174
4	16	16	68	16.4	3257	930	132	144	186
5	24	33	43	22.1	1682	1013	67	139	196
6	75	9	16	28.7	390	268	60	133	200

DSC: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -50°C, 5 min halten; -50°C → 200°C, alle mit 10 K/min.

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist und in Abbildung 7.12 verdeutlicht wird, liegen alle hergestellten PE-Reaktorblends homogen, ohne Phasenseparation der PE-Fraktionen vor. Lediglich bei dem höchsten PE-Wachs Gehalt von 77% kann vermutet werden, dass eine Separation bei noch höheren Anteilen eintreten könnte. Der höchste Schmelzpunkt in der Reihe wurde beim höchsten UHMWPE-Gehalt von knapp 68% beobachtet. Entsprechend des Anteils an hochmolekularem PE verschiebt sich auch der Schmelzpunkt des Blends. Simultan geht auch eine Reduktion der Enthalpie, aufgrund des geringeren Wachs-Anteils einher.

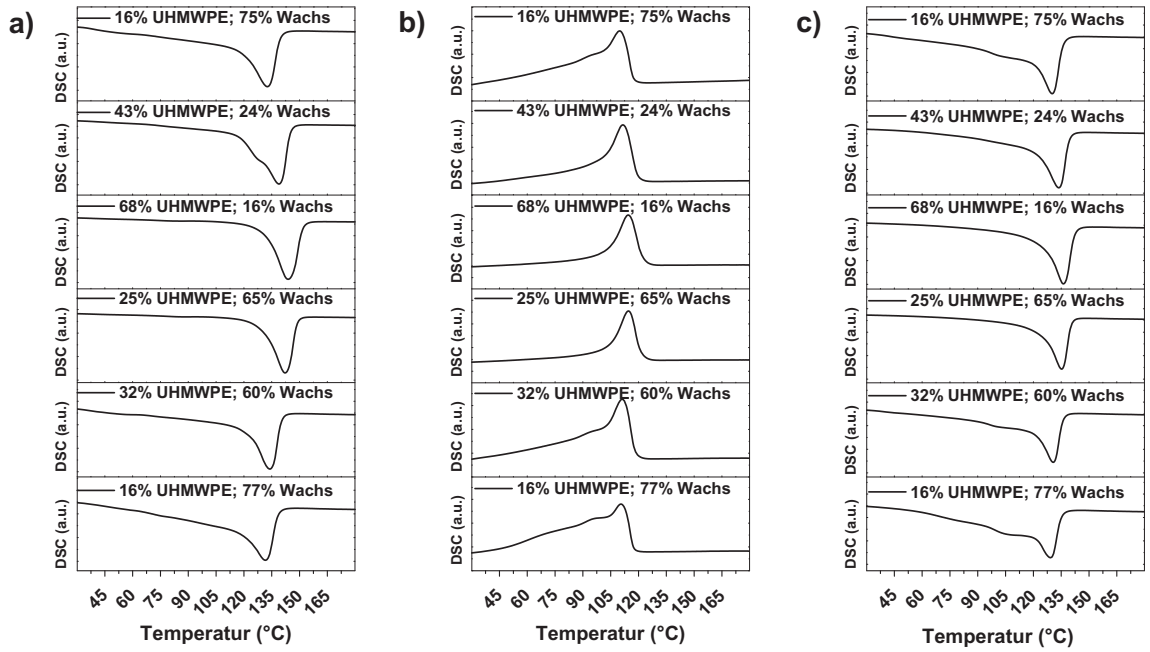


Abbildung 7.12: DSC Kurven der hergestellten Reaktorblends. a) erste Aufheizkurve b) Abkühlkurve c) 2. Aufheizkurve. Alle Proben zeigen das für ein homogenes PE typische thermische Verhalten.

Entsprechend der Hypothese, dass größere Geometrien bei den Trägermaterialien auch größere Partikel bei der Polymerisation hervorbringen, wurden die Partikelmorphologien der erhaltenen Polymere mit denen von FG-geträgerten und NF40-Hybrid-geträgerten Polymerisationen verglichen.

Aus den SEM Aufnahmen in Abbildung 7.13 kann dieser Sachverhalt bestätigt werden. Das NF40-Hybridmaterial zeigt hier die kleinsten Partikeldimensionen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 200 μm. Die Partikeldurchmesser von FG-PE-Reaktorblends und den NF70-geträgerten Blends weisen zusammen einen größeren Durchmesser auf. So liegt der mittlere Durchmesser der FG-Pulverpartikel zwischen 200 und 300 μm und bei knapp 420 μm bei NF70-basierten Polymeren.

Betrachtet man die Geometrie der vorliegenden Partikel, so kann bei FG auf der Oberfläche eine Plättchenform festgestellt werden, während die sphärischen Trägermaterialien eine kugelförmige Partikeloberfläche erzeugen. Bei der Aufbringung der Proben auf den SEM Halter musste aufgrund des hohen Wachsanteils darauf geachtet werden, dass keine Krafteinwirkung auf die Partikel ausgeübt wurde, da dies die Partikelgeometrie beeinflusst hätte. Somit kann durch die Verwendung von Silica-FG-Hybridmaterialien eine bessere mesoskopische Formreplikation erzielt werden, als es mit reinem FG der Fall ist.

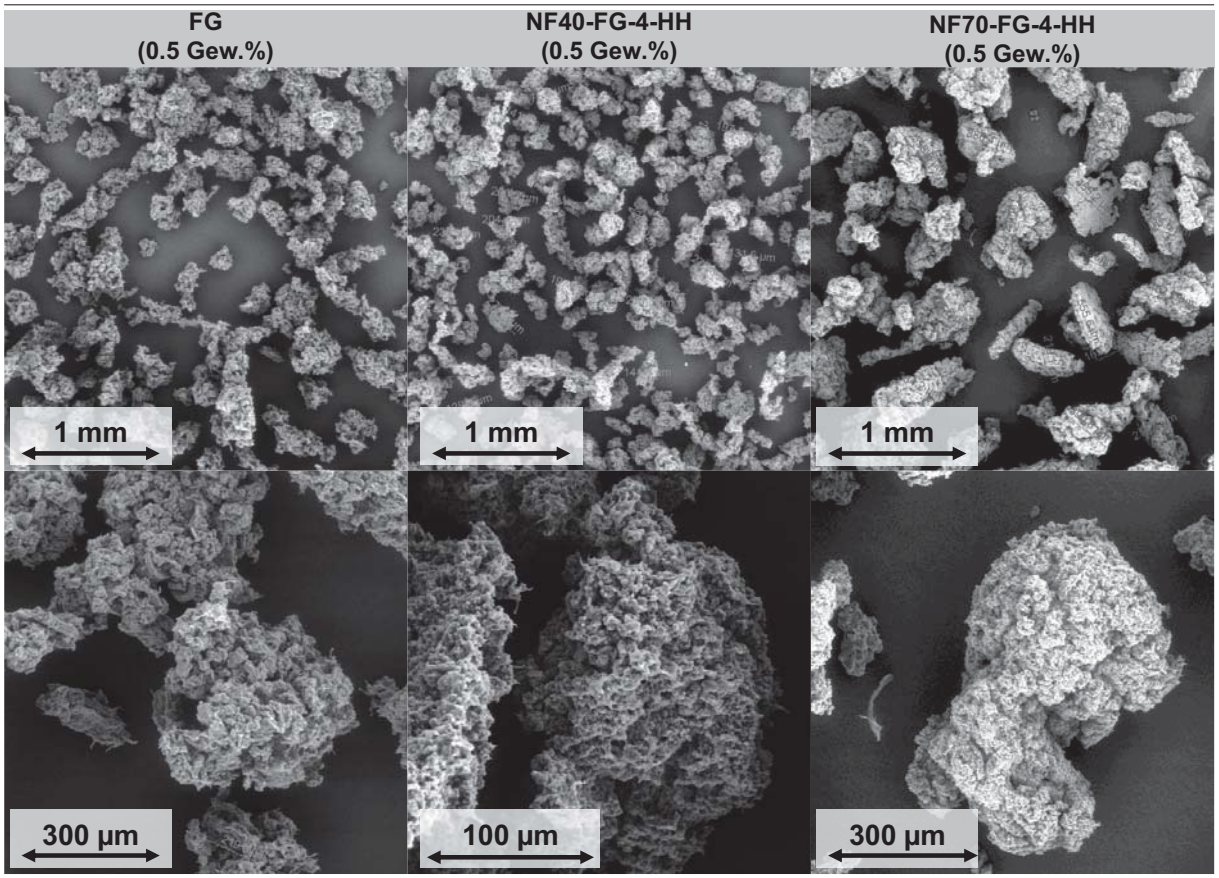


Abbildung 7.13: Vergleich der Pulvermorphologien von reinen PE-FG-Reaktorblends (links) mit den PE-Reaktorblends, welche durch NF40-FG-4-HH (mitte) und NF70-FG-4-HH-geträgerte Systeme hergestellt wurden. Der Gehalt an Träger beträgt bei allen Materialien 0.5 Gew.%.

7.3.7 Zusammenfassung der Systeme auf NF70-FG-4-HH

In diesem Kapitel wurden die Synthesen zu trimodalen PE-Reaktorblends auf einem Silica-Hybridmaterial mit einer mittleren Porengröße von 70 nm beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität im Vergleich mit NF40-FG-4-HH geringer ausfällt, was auf die geringere Oberfläche zurückgeführt wurde. Gleichermaßen wurde beobachtet, dass sich die Molekulargewichtsverteilung bei diesem System gezielter steuern lässt und ähnliche Werte wie bei reinem FG erhalten werden. Wurde Zr2 alleine auf dem Hybridmaterial immobilisiert, so wurde im Vergleich zu FG/MAO/Zr2 eine nahezu identische Molekulargewichtsverteilung, bei einem ähnlichen UHMWPE-Gehalt von 44% beobachtet. Durch die geringen HDPE-Anteile in der Zr2-Molmassenverteilung ist davon auszugehen, dass Zr2 auf NF70-Hybriden eine ähnliche Umgebung, wie auf FG besitzt. Durch die größere Porenstruktur war gleichzeitig die Bildung von UHMWPE, aber auch die Aktivität von CrBIP vergleichsweise hoch. CrBIP alleine auf FG erzeugte nur sehr geringe Aktivitäten und zeigte eher in Kombination mit weiteren Katalysatoren eine gute Aktivität.

Aus dem Vergleich der Molmassen gegen den Cr1-Gehalt konnte geschlossen werden, dass auf diesem Trägermaterial die Aktivitätsreihenfolge Cr1 > Zr2 ≈ CrBIP ist.
Durch die thermische Analyse konnte bei den hergestellten Proben eine homogene Durchmischung der verschiedenen PE-Fraktionen hergestellt werden. Dabei wurde bei allen Reaktorblends ein einheitlicher Schmelzbereich und hohe Kristallinitäten (59% - 73%) beobachtet. Im Vergleich zu reinem FG konnte durch die Verwendung von silicatischen Hybridträgermaterialien eine bessere Partikelmorphologie erhalten werden, wobei die Partikel mit steigendem UHMWPE-Gehalt einen größeren Durchmesser besaßen. Somit vereinen Silica-FG Hybridmaterialien die sehr guten Trägerungseigenschaften und Partikelformprozesse mit der hohen Aktivität von FG und können durch ihre Hybridstruktur exfolierte funktionalisierte Graphene in-situ in die gebildeten Polymermatrices einbringen.
Die entsprechenden Synthesen mit den NF70-FG-4-HH Trägern wurden im Folgenden in den Scale-Up überführt, was in Kapitel 7.3.12 genauer beschrieben wird.

7.3.8 Vergleich der Molekulargewichtssteuerung auf Hybridträgern mit makroporösem Silica XPO 2326

Kommerzielles XPO 2326 wurde als Referenzmaterial zu den bisher verwendeten Trägermaterialien gewählt, um die Eigenschaften der synthetisierten Träger mit einem „*state-of-the-art*“ Material vergleichen zu können. Das Trägermaterial wurde schon eingehender in Kapitel 3.3 vorgestellt und zählt zu der Klasse der makroporösen Silica-Materialien mit einer spezifischen Oberfläche von 330 $m^2 \cdot g^{-1}$ und einem Porenvolumen von 1.47 $mL \cdot g^{-1}$. Die Oberfläche von XPO 2326 wurde bei 600°C calciniert, damit nur eine geringe Zahl an OH-Gruppen auf der Oberfläche vorhanden war. Bei einer vollständigen Fragmentation des porösen Trägers können die so hergestellten Polymere als ungefüllt angesehen werden. Die Ergebnisse der Vorversuche sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Die Trägerung wurde in identischer Weise zu den vorherigen Hybridträgermaterialien durchgeführt.

Tabelle 7.15: Ergebnisse des Dreizentrenkatalysators (CrBIP-Zr2-Cr1)@XPO 2326, sowie der Einzelkatalysatoren.

	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Zr2 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	ΣKat $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Zr2 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$
1	4.6	9.9	1.2	15.7	7.6	63.1	3.2	4 000
2	4.6	9.9	3.5	18.0	19.4	55.0	1.7	1 800
3	4.6	9.9	7.0	21.5	32.6	46.0	3.1	2 800
4	4.6	4.9	3.5	13.0	26.9	37.7	2.7	4 000
5[(a)]	4.6	9.9	3.5	18.0	19.4	55.0	1.7	1 800
6	4.6	14.8	3.5	22.9	15.3	64.6	2.4	2 100
7	0	18.5	0	18.5	0	100	13.2	14 200
8	0	0	17.5	17.5	100	0	8.1	9 100
9	13.9	0	0	13.9	0	0	6.9	9 900

Weitere Bedingungen: Trägermaterial XPO 2326 = 50 mg; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 800 : 1; 30%ig; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Aus Gründen der Übersicht wurde dieser Versuch zweimal aufgelistet.

Während die Dreizentrenkatalysatoren auf XPO 2326 eine geringe Polymerisationsleistung mit Aktivitäten von 1 800 bis 4 000 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ zeigten, wurden bei den Trägerungen der Einzelkatalysatoren sehr gute Ergebnisse erzielt. Hier zeigte sich Zr2 unter optimalen Bedingungen als sehr aktiver Katalysator mit höheren Aktivitäten, als auf FG oder den Silica-Hybridmaterialien. In der Reihe der vergleichbaren Polymerisationen lassen sich 2 verschiedene Serien, analog zu NF70 finden. Die ersten drei Einträge beschreiben die Variation von Cr1 in Abhängigkeit der HDPE- und Wachs-Katalysatoren Zr2 und CrBIP. Bei XPO 2326 lässt sich wie bei NF40-Hybriden kein einheitlicher Trend bei der Aktivität festmachen. Zunächst findet sich bei der

jeweils niedrigsten Gesamtkonzentration ein Aktivitätsmaximum, welches bei Erhöhung eines Katalysators stark abfällt.

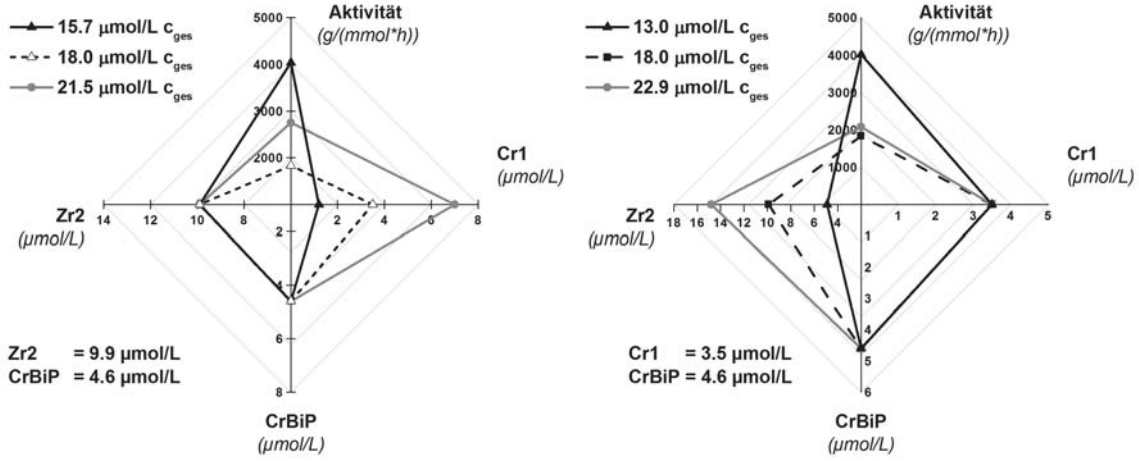


Abbildung 7.14: Auftragung der mittleren Aktivitäten bei Variation von Cr1 (links) und Zr2 (rechts) bei konstanten Konzentrationen der jeweils anderen Single-Site Katalysatoren. Auffällig ist der Trend, dass zunächst die Aktivität bei steigender Konzentration sinkt und dann erneut wieder ansteigt.

Die insgesamt niedrigeren Aktivitäten lassen sich unter Umständen der niedrigeren Oberfläche zuschreiben, die nur bei 63% von NF70-FG-4-HH liegt. Auch ist es denkbar, dass die sogenannte Induktionsphase des Trägermaterials noch nicht durchschritten wurde und so nur eine unzureichende Fragmentation des Trägers erzielt wurde. Die Induktionsphase einer Polymerisation bezeichnet die Zeitspanne zwischen der anfänglichen Polymerisation und dem Zeitpunkt, ab dem die Fragmentation des Katalysatorprimärpartikels einsetzt.[40] Hervorgerufen durch die große Dichte an aktiven Zentren ergaben sich dadurch auf die Zeitspanne von 30 min verringerte Aktivitäten.

7.3.9 Steuerung der Molekulargewichtsverteilung

Anhand der Charakterisierung durch HT-GPC-Messungen sollten die zuvor vorgestellten Dreizentrenkatalysatoren auf ihre Steuerungsmöglichkeit der Gewichtsanteile an Wachs, HDPE und UHMWPE überprüft werden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt und zeigen die Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Katalysatorzusammensetzungen. Entsprechend der Tabelle 7.15 sind die Versuche nach ihrer Katalysatorvariation angeordnet.

Tabelle 7.16: Molekulargewichtsbestimmung in Abhängigkeit der molaren Zusammensetzung der Dreizentrenkatalysatoren geträgert auf XPO 2326.

	Cr1 (mol%)	Zr2 (mol%)	CrBIP (mol%)	Σ(Kat) $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Mw$^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$	UHMWPE (%)	HDPE (%)	Wachs (%)
1	7.6	63.1	35.3	13.0	474	469	10	27	63
2	19.4	55.0	25.6	18.0	1217	632	25	25	50
3	32.6	46.0	21.4	21.5	2630	1003	49	21	30
4	26.9	37.7	35.4	13.0	808	1187	21	9	70
5$^{(b)}$	19.4	55.0	25.6	18.0	1217	632	25	25	50
6	15.3	64.6	20.1	22.9	1583	647	34	30	36

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 50 mg; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 30 min; V_{Heptan} = 100 mL; Al : M = 800 : 1; TiBAl = 0.5 mmol. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Aus Gründen der Übersicht wurde dieser Versuch zweimal aufgelistet.

Durch die Einträge 1-3 in der Tabelle wird verdeutlicht, dass die Steuerung der MWD im Falle von XPO-geträgerten Systemen sehr gut möglich ist. Mit steigendem Cr1-Gehalt lassen sich höhere UHMWPE-Anteile im Blend erzeugen, während die HDPE und Wachs Fraktionen simultan abnehmen. So wird bei 7.6 mol% des Cr1-Komplexes ein UHMWPE-Gehalt von knapp 10% erreicht, während die Erhöhung von Cr1 im Blend auf 32.6 mol% den höchsten UHMWPE-Anteil von 49% erzielte (Abbildung 7.15). Dieser Trend ist sehr eindeutig nachzuvollziehen, weil Cr1 nahezu ausschließlich UHMWPE erzeugt. Bei der Steuerung der anderen Fraktionen durch Zr2 oder CrBIP zeigte sich die Kontrolle minimal komplexer.

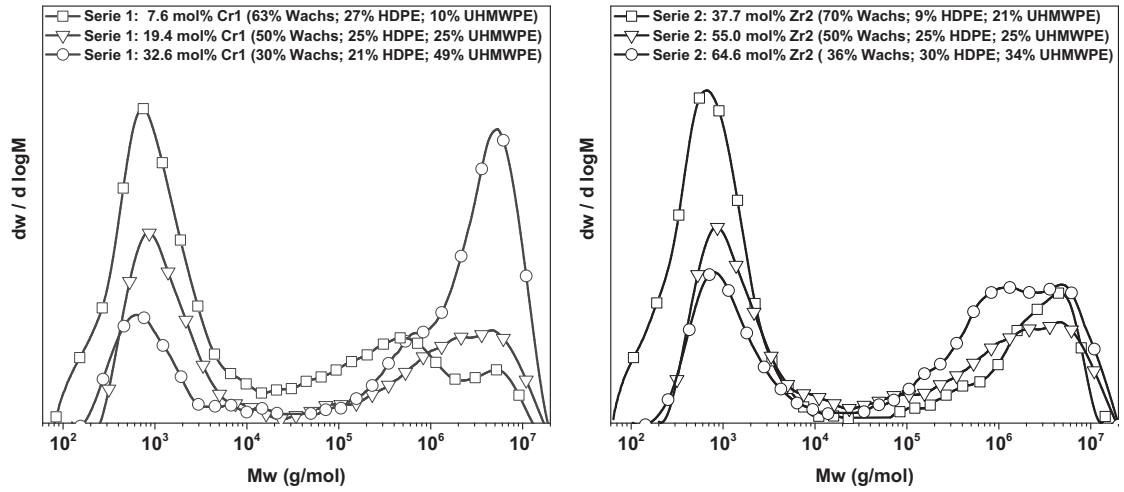


Abbildung 7.15: HT-GPC Auftragungen der verschiedenen Serien aus Tabelle 7.16. (Links) Steuerung der UHMWPE-Fraktion durch Erhöhung des molaren Anteils an Cr1. (Rechts) Simultaner Anstieg von HDPE und UHMWPE durch steigende molare Anteile von Zr2 im Katalysatorblend.

Aus den Einträgen 4-6 wird deutlich, dass Zr2 hohe Anteile an UHMWPE erzeugen kann. Dies steht im Gegensatz zu dem Ergebnis der Einzelpolymerisation (vgl. Abbildung 7.16, links), da

hier nur Anteile von 25% im UHMWPE-Bereich liegen. Durch die stetige Zunahme von Zr2 im Blend nimmt nicht nur der HDPE-Gehalt, sondern auch signifikant der UHMWPE-Anteil zu. Der Vergleich der HT-GPC Kurven zeigt hier ein genaueres Bild (Abbildung 7.16, links). Mit steigendem Zr2-Gehalt wird mehr UHMWPE in einem Bereich von 10^6 bis ca. 2×10^6 g·mol^{-1} gebildet, während die Fraktion von Cr1 noch höher liegt. Bei Serie 1 kann klar erkannt werden, dass sich bei Erhöhung von Cr1 auch direkt die Molmassenfraktion erhöht, die ausschließlich dem Chromkomplex zugehörig ist.

Die Steuerung der PE-Fraktionen durch die Zusammensetzung des Dreizentrenkatalysators ist in der Abbildung 7.16 (rechts) verdeutlicht. Hier können auch die Unterscheidungen bei der Molmassenentwicklung von Zr2, als alleinigem Katalysator und im Mehrzentrenkatalysator (Abb. 7.15) getroffen werden (links). Die verschiedenen Steigungen des UHMWPE-Gehaltes bei Cr1 und Zr2 verdeutlichen auch, dass Zr2 keine vergleichbar hohen Molmassen, wie Cr1 erzeugt. So wurde der maximale UHMWPE-Anteil von 34% bei 64.6 mol% Zr2 (15.3 mol% Cr1) erhalten.

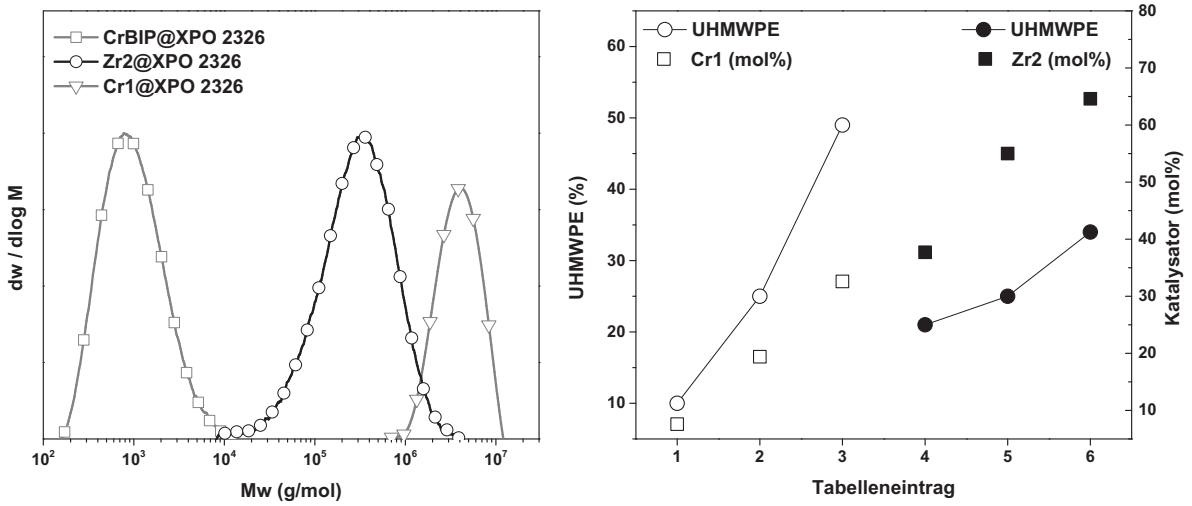


Abbildung 7.16: Charakteristische Molekulargewichtsverteilungen der einzelnen Single-Site Katalysatoren auf MAO/XPO 2326. (rechts) Steuerung der Gewichtsfraktionen durch die Katalysatorblendzusammensetzung.

Abschließend wurden die thermischen Eigenschaften der hergestellten Polymere untersucht, um eventuelle Inhomogenitäten, welche durch den makroporösen Träger initiiert werden könnten, auszuschließen.

7.3.10 Thermische Eigenschaften der hergestellten PE-Reaktorblends

Die DSC Analytik der zuvor diskutierten Proben ist in der nachfolgenden Tabelle 7.17 aufgeführt. Zur genaueren Bewertung der dargelegten Ergebnisse wurde die Aufschlüsselung der Proben nach ihrer Zusammensetzung der PE-Fraktionen aufgelistet. Es kann erwartet werden, dass hohe PE-Wachs-Anteile sowohl zu einer starken Verbreiterung des Schmelzbereiches, als auch zu einem Absinken der Schmelzpunkte führen, da die kurzen Ketten als Lösungsmittel für die hochmolekularen Fraktionen fungieren können.

Tabelle 7.17: Thermische Eigenschaften der synthetisierten PE-Reaktorblends durch Trägerung auf XPO 2326.

	Wachs (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)	T_{onset} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} $\left(\frac{J}{g}\right)$	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} $\left(\frac{J}{g}\right)$
1	50	25	25	71	138	198	111.2	134.0	201
2	36	30	34	69	137	190	111.7	133.6	194
3	30	22	49	131	143	193	114.4	136.1	159
4	63	27	10	66	129	196	110.2	130.2	224
5	70	9	21	68	139	204	111.6	133.8	208

DSC: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -50°C, 5 min halten; -50°C → 200°C, alle mit 10 K/min.

Die thermischen Eigenschaften entsprachen der Erwartungshaltung und zeigten im Einklang mit hohen PE-Wachs-Anteilen einen breiten Schmelzbereich, was durch den T_{onset} beschrieben wird. Einzig die Probe mit dem höchsten UHMWPE-Anteil von 49% und dem gleichzeitig niedrigsten Wachs-Gehalt zeigte ein anderes Verhalten. Der Schmelzbereich dieser Probe erstreckte sich nur über einen Bereich von 12°C, verglichen mit 71°C beim höchsten PE-Wachs-Anteil (Eintrag 5 in Tabelle 7.17). In allen Thermogrammen konnte stets ein einziger Schmelzpunkt beobachtet werden, wodurch die homogene Durchmischung der verschiedenen Fraktionen bestätigt werden konnte.

7.3.11 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Dreizentrenkatalysator XPO 2326/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) vorgestellt. Durch repräsentative Versuche und die systematische Variation des Dreizentrenkatalysators konnten definierte, trimodale Polyethylene erfolgreich hergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Mengen an UHMWPE im Reaktorblend in Abhängigkeit zum Cr1-Katalysator einstellen ließen. Auf gleiche Weise erfolgte die Steuerung des HDPE-Gehalts durch analoge Konzentrationsänderungen des sterisch gehinderten Zirconocens Zr2. Die Kontrolle der MWD verlief bei allen Katalysatoren im Einklang mit den entsprechenden Einzelaktivitäten, wobei sich im Katalysatorblend verringerte, effektive Aktivitäten ergaben. Bei der

Betrachtung des spezifischen Molmassenbereichs von Zr2 konnte ferner festgestellt werden, dass es in Abhängigkeit der Konzentration zu einem Shift hin zu höheren Molmassen kam.
Die Homogenität der erhaltenen Polymere konnte durch die thermische Analyse bestätigt werden. Dabei zeigten die Proben mit einem höheren Wachs-Anteil einen breiteren Schmelzbereich, aber keine separierten Schmelzpunkte. Somit konnte das Reaktorblendkonzept auch auf reine makroporöse Silica-Träger angewendet werden.
Im Folgenden wurden die Systeme mit den Trägermaterialien XPO 2326 und NF70-FG-4-HH in den größeren Maßstab überführt, um die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

7.3.12 Scale-Up der Systeme und Prozessierung im Spritzguss

Um die erforderlichen Mengen für die mechanische Charakterisierung zu erhalten, wurden die Mehrzentrenkatalysatoren (CrBIP-Zr2-Cr1) auf NF70-FG-4-HH und XPO 2326 im größeren Maßstab eingesetzt. Auf den Scale-Up von NF40-FG-4-HH-basierten Trägerkatalysatoren wurde verzichtet, da die Steuerung der Molekulargewichtsverteilung nicht linear verlief und, wie in den entsprechenden TEM Aufnahmen gezeigt, keine guten Fragmentierungseigenschaften des Trägers vorlagen. Eine weitere Optimierung der Trägerung und der Polymerisationsbedingungen wurde nicht durchgeführt. Mit den Trägermaterialien NF70-FG-4-HH und XPO 2326 konnten jeweils Steuerungen der MWD erreicht werden und auch die Fragmentation während der Polymerisation zeigte sich vollständiger.

Die durchgeführten Scale-Up Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet und zeigen die Polymerisationen am Reaktor MPPR2 (600 mL Lösungsmittelvolumen)

Tabelle 7.18: Scale-Up Polymerisationen auf den Trägermaterialien NF70-FG-4-HH und XPO 2326 mit den Single-Site Katalysatoren CrBIP, Zr2 und Cr1.

	Träger	$m_{Träger}$ (mg)	Zr2 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	CrBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Auswaage (g)	t_{Pol} (min)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	FG (%)
2	NF70-FG-4-HH	150	1.4	4.7	0.4	96.4	180	4 900	0.06
3	NF70-FG-4-HH	150	1.4	4.7	0.8	63.6	121	4 500	0.10
4	NF70-FG-4-HH	150	1.4	4.7	1.6	102.0	180	4 400	0.06
1	NF70-FG-4-HH	150	1.4	4.7	2.3	139.5	174	5 700	0.04
5	NF70-FG-4-HH	150	2.5	4.7	0.8	95.0	180	3 900	0.06
6	XPO 2326	400	4.1	2.5	0.8	120.0	122	13 300	-
7	XPO 2326	400	5.2	2.2	0.4	85.8	155	7 100	-
8	XPO 2326	400	5.2	1.5	1.9	73.1	122	6 900	-
9	XPO 2326	400	6.2	1.5	1.9	84.7	240	3 700	-
10	XPO 2326	400	6.6	2.3	2.3	77.0	210	3 200	-

weitere Bedingungen: Al : M = 600 : 1 (NF70-FG-4-HH); Al : M = 800 : 1 (XPO 2326); V_{Heptan} = 600 mL; TiBAl = 3.0 mmol; T_{Pol} = 40°C.

Durch einen Vergleich der Katalysatoraktivitäten am Miniclave-Reaktor (vgl. Tabellen 7.12, S. 202 und 7.15, S. 209) und denjenigen an der MPPR2 fällt auf, dass die Aktivität der XPO-Systeme höher ausfällt. Dahingegen zeigen die FG-Hybrid-Trägerkatalysatoren teilweise eine geringere Aktivität. Die jeweils niedrigste Aktivität wurde bei der höchsten Katalysatorkonzentration beobachtet, wodurch der Trend bei den Polymerisationen im kleinen Maßstab auch auf die Scale-Up-Reaktionen zutrifft.

In den Einträgen 1-4 wurde schrittweise der Anteil an Cr1 erhöht, um einen höheren UHMWPE-Anteil zu erzeugen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit sank zunächst ab und stieg mit der

Maximalkonzentration von Cr1 erneut an. Es wird vermutet, dass zunächst ein kompetitiver Effekt zwischen Zr2 und Cr1 die Aktivität negativ beeinflusste.

Bei XPO 2326 wurde teilweise eine Steigerung der Aktivität im Vergleich zu den Miniclave-Versuchen beobachtet, was darauf zurückzuführen ist, dass der Träger besser fragmentierte und die Induktionsphase erfolgreich durchschritten werden konnte. Bei den Polymerisationen zeigte sich einheitlich der Trend, dass mit steigender Konzentration aller drei Katalysatoren eine geringere Aktivität aus den Versuchen resultierte. So wurde beispielsweise mit einer Gesamtkonzentration von 7.4 μmol·L^{-1} eine um 4.2-fach höhere Aktivität (Eintrag 6), als bei der höchsten Konzentration von 11.2 μmol·L^{-1} (Eintrag 10) erreicht.

Vor der Verarbeitung der Polymerpulver erfolgte eine Charakterisierung mittels HT-GPC und DSC.

Tabelle 7.19: Charakterisierung der nativen Reaktorblends vor der Verarbeitung.

	Trägermaterial	FG (%)	Wachs (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)	Zr2 (mol%)	Cr1 (mol%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD
1	NF70-FG-4-HH	0.06	96	0	4	21.5	6.2	190	310
2	NF70-FG-4-HH	0.10	91	1	8	20.3	11.6	400	550
3	NF70-FG-4-HH	0.06	58	7	35	18.2	20.8	1460	1670
4	NF70-FG-4-HH	0.04	44	12	44	16.6	27.4	2420	2080
5	NF70-FG-4-HH	0.06	87	3	10	31.2	10.0	380	640
6	XPO 2326	-	82	4	14	55.4	10.8	550	940
7	XPO 2326	-	66	14	20	66.6	5.1	760	710
8	XPO 2326	-	21	19	60	60.5	22.1	2460	910
9	XPO 2326	-	35	18	46	64.5	19.8	1920	600
10	XPO 2326	-	30	17	53	58.9	20.5	2470	1070

weitere Bedingungen: Al : M = 600 : 1 (NF70-FG-4-HH); Al : M = 800 : 1 (XPO 2326); V_{Heptan} = 600 mL; TiBAl = 3.0 mmol; T_{Pol} = 40°C.

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung zeigen bei den hergestellten Proben einen nur sehr geringen HDPE-Anteil. Bei Verwendung von NF70-FG-4-HH konnte ein maximaler Gehalt von 12% bei 16 mol% Zr2 erreicht werden. Die Steuerung der UHMWPE-Fraktion kann anhand von Cr1 verfolgt werden. Der Verlauf des Cr1-Anteils in Tabelle 7.19 korreliert exakt mit der UHMWPE-Komponente im Reaktorblend. CrBIP zeigte im Scale-Up eine deutlich bessere Performance, als bei den Versuchen im kleinen Maßstab.

Bezüglich der XPO 2326-geträgerten Systeme können folgende Aussagen getroffen werden. Obgleich der Zr2-Anteil im Katalysatorblend über 55 mol% liegt sind die Anteile an HDPE mit einer Molmasse kleiner 10^6 g·mol^{-1} mengenmäßig kaum vertreten. Stattdessen kann aus dem Verlauf von Zr2 und Cr1 der UHMWPE-Anteil sehr gut vorhergesagt werden. Die Do-

minanz des Chromkomplexes Cr1 bezüglich der UHMWPE-Steuerung kann an den Einträgen 8-10 verfolgt werden. Kleine Variationen der Katalysatormenge beeinflussten hier stark den UHMWPE-Gehalt bis auf einen maximalen Anteil von 60%.
Die so erhaltenen Polymere wurden einer Stabilisierung mit Irganox 1010 und Irgafos 168 (1:1, 0.2 Gew.%) in Aceton unterzogen und zu Prüfkörpern verarbeitet.

7.3.13 Mechanische Charakterisierung

Die Verarbeitung der Polymere erfolgte unter den normalen Bedingungen bei 200°C am DSM Minicompounder. Prüfkörper wurden für die Zug-Dehnungs-Prüfung (DIN EN ISO 527) und für die Kerbschlagzähigkeitsprüfung durch Spritzguss hergestellt. Die Verarbeitung der Polymere, basierend auf NF70-FG-4-HH konnte aufgrund der sehr hohen PE-Wachs Anteile ohne Probleme erfolgen. Einzig bei der Zusammensetzung von 44% Wachs, 12% HDPE und 44% UHMWPE wurde ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet.
Bei den Materialien der XPO 2326 Serie konnten drei Proben nicht mittels Spritzguss zu Prüfkörpern verarbeitet werden. Davon betroffen waren die Einträge 8-10 in Tabelle 7.19, welche alle einen UHMWPE-Gehalt größer als 45 Gew.% aufwiesen. Selbst eine Erhöhung der Verarbeitungsparameter auf 220°C und die Erhöhung der Formtemperatur auf 80°C konnte nicht genutzt werden, um normgerechte Prüfkörper zu erzeugen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur hätte das Verarbeitungsfenster des thermoplastischen Werkstoffes zu sehr belastet. Die Problematik ist in der nachfolgenden Abbildung noch einmal verdeutlicht.



Abbildung 7.17: Prüfkörper der Zusammensetzung 53% UHMWPE, 17% HDPE und 30% Wachs, welche nicht zu prozessieren waren (Links). Im Gegensatz dazu konnten Proben bis zu einem UHMWPE-Gehalt von 44% bei 44% Wachs (Trägerung auf NF70-Hybriden) (1) und Proben mit 20% UHMWPE (Trägerung auf XPO 2326) (2) erfolgreich spritzgegossen werden.

Als Referenzsysteme wurden hier die kommerziellen Polymere Lupolen 4261 und Hostalen GC 7260 verwendet, die Verarbeitung erfolgte dabei unter identischen Bedingungen.

Tabelle 7.20: Mechanische Eigenschaften der hergestellten Prüfkörperserien von XPO 2326- und NF70-FG-4-HH-geträgerten Systemen im Vergleich zu Hostalen GC 7260 und Lupolen 4261.

	Träger	FG (%)	Wachs (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	E-Modul (MPa)	F_{max} (MPa)	ε-Bruch (%)	KSZ $\left(\frac{KJ}{m^2}\right)$
1	NF70-FG-4-HH	0.06	96	0	4	190	310	1258 ± 176	45 ± 3	15 ± 2	1.3 ± 0.4
2	NF70-FG-4-HH	0.10	91	1	8	400	550	2756 ± 1061	103 ± 3	14 ± 1	11.0 ± 1.5
3	NF70-FG-4-HH	0.06	58	7	35	1460	1670	1720 ± 320	99 ± 10	10 ± 0.4	24.1 ± 2.6
4	NF70-FG-4-HH	0.04	44	12	44	2420	2080	964 ± 63	63 ± 3	11 ± 1	45.9 ± 1.9
5	NF70-FG-4-HH	0.06	87	3	10	380	640	2848 ± 327	116 ± 3	13 ± 0.2	11.0 ± 1.6
6	XPO 2326	-	82	4	14	550	940	2215 ± 304	106 ± 2	14 ± 2	15.0 ± 1.3
7	XPO 2326	-	66	14	20	760	710	2521 ± 474	110 ± 3	14 ± 2	13.1 ± 2.0
8	XPO 2326	-	21	19	60	2460	910	-	-	-	-
9	XPO 2326	-	35	18	46	1920	600	-	-	-	-
10	XPO 2326	-	30	17	53	2470	1070	-	-	-	-
	Lupolen 4261		0	100	0	210	10.1	928 ± 38	73 ± 3	14 ± 1	30.6 ± 2.4
	Hostalen GC 7260		0	100	0	77	4.6	924 ± 77	28 ± 1	703 ± 106	3.2 ± 0.2

weitere Bedingungen: Al : M = 600 : 1 (NF70-FG-4-HH); Al : M = 800 : 1 (XPO 2326); V_{Heptan} = 600 mL;
TiBAl = 3.0 mmol; T_{Pol} = 40°C. Bestimmt nach DIN EN ISO 527.

Aus den mechanischen Eigenschaften der Tabelle 7.20 geht hervor, dass im Vergleich zu kommerziellen Systemen verbesserte Steifig-, Festig- und Zähigkeitsbilanzen erreicht wurden. Separat betrachtet, können aus den beiden Serien die Einflüsse der verschiedenen PE-Fraktionen auf die mechanischen Eigenschaften herausgearbeitet werden.

Das System NF70-FG-4-HH/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) zeigte die besten Steifigkeiten von 2.8 GPa bei einem UHMWPE-Gehalt von 10 Gew.%. Bei dieser Probe, bestehend aus 87% Wachs und nur 3% HDPE, wurde zusätzlich die maximale Zugfestigkeit von 116 MPa beobachtet. Bezüglich der Zähigkeit wurden die besten Werte bei den Proben mit den höchsten UHMWPE-Gehalten von 35% und 44% gemessen. Dabei wurden in der Kerbschlagzähigkeitsprüfung Werte bis 45.9 $KJ \cdot m^{-2}$ erhalten. Da die Systeme bezüglich FG als ungefüllt angesehen werden konnten, mussten die mechanischen Verstärkungswirkungen erneut auf einer Nanostrukturierung beruhen. Auch der Befund, dass eine höhere Schmelzviskosität der Reaktorblends die Steifigkeit erniedrigt, die Zähigkeit aber erhöht (vgl. Kapitel 5.3, FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends), wurde auch bei dieser Serie bestätigt.

Die reinen Silica-Systeme konnten nur teilweise konventionell prozessiert werden (vgl. Abbildung 7.17). Die mechanischen Eigenschaften der zu verarbeitenden Proben zeigten entsprechend des Reaktorblendkonzeptes simultane Steigerungen der Steifigkeiten und Zähigkeiten. Die besten Werte wurden bei einem UHMWPE-Gehalt von 20 Gew.% erzielt. Somit geht aus der Gegenüberstellung der Materialien hervor, dass XPO-geträgerte Systeme tendenziell mehr UHMWPE benötigen, um vergleichbare Eigenschaften zu erzeugen. Dies wird aus dem direkten Vergleich der Einträge 5 und 6 in Tabelle 7.20 deutlich. Die Struktur des makroporösen Trägermaterials erlaubt schlussfolgernd eine sehr feine molekulare Durchmischung, unterliegt in der mechanischen Verstärkung jedoch den Nanohybridmaterialien NF70-FG-4-HH und auch reinem FG.

Die Bruchdehnung lag bei allen Materialien, abgesehen vom Spritzgusstyp Hostalen unter 15%, kann aber durch die nicht normgerechten Brüche der Reaktorblends als nicht repräsentiert aufgefasst werden (vgl. Abbildung 7.18). Demzufolge wurden auch bei diesen Materialien mit erhöhter bulk-Molmasse die tatsächlichen mechanischen Eigenschaften eher unterschätzt.

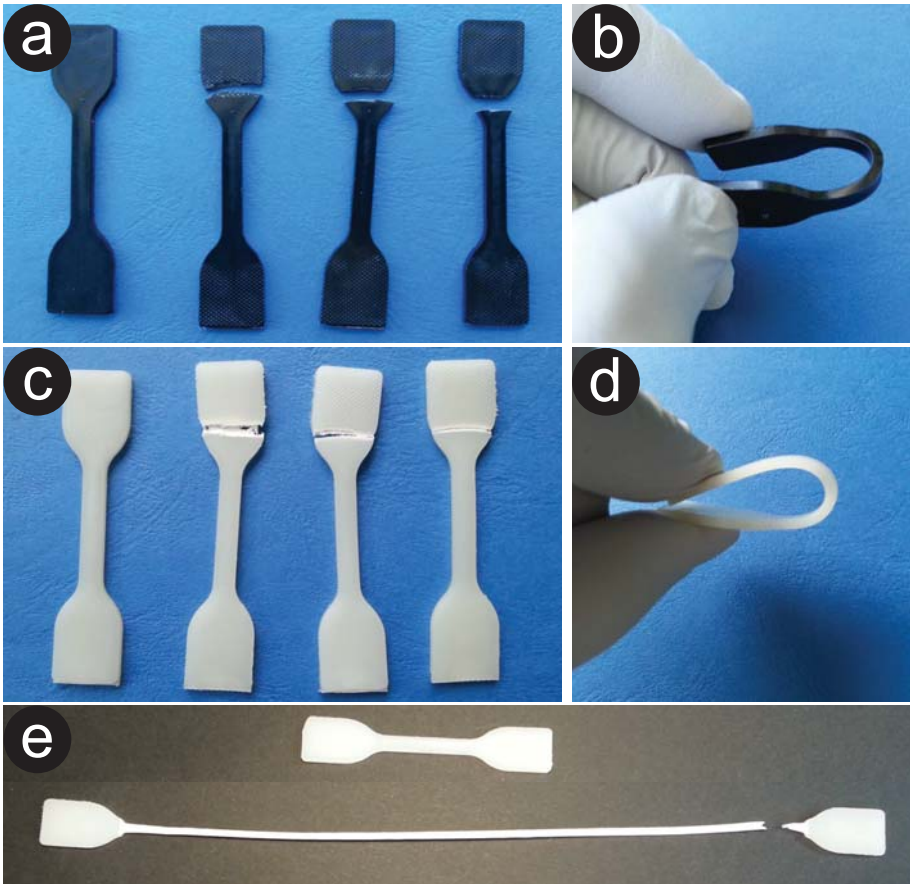


Abbildung 7.18: Darstellung von Prüfkörpern nach der Zug-Dehnungsprüfung. (a) Bruchverhalten von Prüfkörpern mit 10 Gew.% UHMWPE, 3% HDPE und 87% Wachs mit dem höchsten E-Modul. (b) Flexibilität der gleichen Probe vor der Prüfung. (c) Bruchverhalten der XPO 2326 Reihe mit dem höchsten Modul und einem UHMWPE-Gehalt von 20%. (d) Flexibilität der identischen Probe. (e) Klassisches Bruchverhalten mit großer Bruchdehnung von Hostalen GC 7260.

7.3.14 Morphologische, thermische und Untersuchungen

Gemäß zu den in Kapitel 6.1 und in Kapitel 6.2 beschriebenen FG-PE-Reaktorblends, erfolgte die Analyse der vorliegenden Werkstoffe mittels SEM, TEM und thermischer Analyse. Die entsprechenden thermischen Eigenschaften in Bezug auf die Referenzsysteme Hostalen und Lupolen sind in der Tabelle 7.21 aufgeführt.

Aus dem direkten Vergleich der nativen Reaktorblends mit den spritzgegossenen Prüfkörpern können zwei Eigenschaften abgeleitet werden. Native Reaktorblends weisen stets eine hohe Kristallinität und nur einen einzigen Schmelzpunkt auf, wodurch die Homogenität bestätigt werden konnte. In Anbetracht des Eintrags 1 in der Tabelle 7.21 wird jedoch auch ersichtlich, dass zu hohe Wachs-Anteile, im Beispiel 96% zu einer Phasenseparation führen können, was auch schon bei den trimodalen PE-Reaktorblends mit Zr2 (Kapitel 6.2) festgestellt wurde. Gleichmäßigere Anteile an UHMWPE und HDPE erzeugen homogenere Mischungen, bei denen die hochmolekularen Ketten in das kurzkettige Wachs eingebettet sind.

Tabelle 7.21: Nachweis der Nanostrukturierung an spritzgegossenen Proben der beiden Serien durch DSC-Analytik.

	Trägermaterial	Wachs (%)	HDPE (%)	UHMWPE (%)	T_{m1} (°C)	$T_{m,Shish}$ (°C)	ΔH_m $\left(\frac{J}{g}\right)$	T_c (°C)	T_{m2} (°C)
1	NF70-FG-4-HH	96	0	4	125.3	-	208	109.4	126.0
1S	NF70-FG-4-HH	96	0	4	124.9[(c)]	135.4	214	111.2	123.4[(d)]
2	NF70-FG-4-HH	91	1	8	133.7	-	192	111.1	132.3
2S	NF70-FG-4-HH	91	1	8	127.1	143.5	224	112.5	129.3
3	NF70-FG-4-HH	58	7	35	138.2	-	179	112.0	131.8
3S	NF70-FG-4-HH	58	7	35	131.2	152.5	169	113.1	130.3
4	NF70-FG-4-HH	44	12	44	139.2	-	180	113.2	132.0
4S	NF70-FG-4-HH	44	12	44	133.5	154.4	165	110.9	134.2
5	NF70-FG-4-HH	87	3	10	133.2	-	171	111.0	130.0
5S	NF70-FG-4-HH	87	3	10	124.9	142.8	186	111.9	127.9
6	XPO 2326	82	4	14	128.9	-	199	112.9	129.1
6S	XPO 2326	82	4	14	127.7	139.3	204	111.1	126.6
7	XPO 2326	66	14	20	128.8	-	198	111.3	127.6
7S	XPO 2326	66	14	20	129.9	139.3	204	112.8	126.6
8	XPO 2326	21	19	60	142.4	-	177	113.9	133.4
8S[(a)]	XPO 2326	21	19	60	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
9	XPO 2326	35	18	46	140.6	-	192	113.6	132.1
9S[(a)]	XPO 2326	35	18	46	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
10	XPO 2326	30	17	53	139.4	-	190	110.7	132.3
10S[(a)]	XPO 2326	30	17	53	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Lupolen 4261		0	100	0	136.3	-	181	114.9	131.0
Hostalen GC7260		0	100	0	134.4	-	138	117.3	134.2

Der Zusatz „S“ steht für eine **S**pritzguss-Probe mit potentieller Nanostrukturierung.

DSC: RT → 200°C, 5 min Haltezeit; 200°C → -50°C, 5 min halten; -50°C → 200°C, alle mit 10 K/min.

(a) Proben konnten nicht prozessiert werden. (c) Früherer Smp. bei 109.4°C. (d) Früherer Smp. bei 103.0°C

Im Gegensatz dazu kommt es beim Aufschmelzen und der Formgebung durch Spritzguss zur Bildung von weiteren kristallinen Spezies, deren Schmelzpunkte nicht in den nativen Pulvern beobachtet werden konnten und teilweise sehr hoch lagen (Maximalwert 154.4°C bei 44% UHMWPE). Dieser zweite Schmelzpunkt zeigte in der Reihe der NF70-Hybrid-geträgerten Systeme eine Verschiebung zu höheren Temperaturen mit steigendem UHMWPE-Gehalt (Proben 1S - 5S). Beim Vorliegen von hohen, gut kristallisierfähigen Anteilen von PE-Wachs wurde auch die Gesamtkristallinität im Spritzguss erhöht. Steigt der UHMWPE-Anteil an, so ist der Kristallinitätsgrad der nativen Pulver im jeweiligen Vergleich höher (vgl. Einträge 3 und 4 in Tabelle 7.19). Somit können die langen Ketten während der Polymerisation besser kristallisieren, als im Spritzguss. Gleichzeitig wird beim Vorliegen von nahezu reinen Wachs-UHMWPE Mischungen ein zusätzlicher kristalliner Betrag durch die Bildung von anisotropen Shish-Kebab-Strukturen zu der üblichen Kristallisation der kurzen PE-Ketten frei.

Im Vergleich lagen die Schmelzpunkte nativer Pulver der XPO 2326-Reihe in einem identischen Temperaturbereich. Bei den spritzgegossenen Proben wurden jedoch keine derart hohen Schmelzpunkte beobachtet, wie bei vergleichbaren Proben der NF70-Hybrid-Serie. Es kann vermutet werden, dass die molekulare Durchmischung der PE-Fraktionen weniger homogen, als bei dem Nanohybridträger vorliegt.

Kommerzielle Proben weisen weder nach dem Spritzguss, noch in nativer Form ein Indiz für eine Überstrukturbildung auf. Die Bildung eines zweiten Schmelzpunktes ist auch in der Abbildung 7.19 gezeigt.

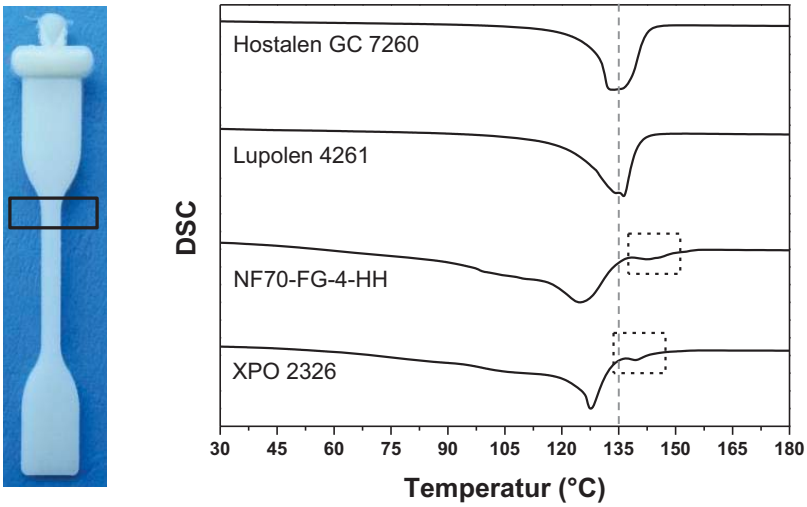


Abbildung 7.19: DSC Messungen an der Verjüngungszone von spritzgegossenen Prüfkörpern. Bei den Hybridträgern (135.4°C-154°C) und durch XPO 2326 (≈ 139°C) hergestellten trimodalen PE-Reaktorblends wurde jeweils ein weiterer Schmelzpunkt, oberhalb des klassischen Schmelzbereichs von HDPE (128-135°C), festgestellt.

Durch das Anlösen der Prüfkörper an der Verjüngungsstelle mit heißem Xylol konnte die innere Struktur der Prüfkörper und die dort vorliegende Nanostrukturierung erfolgreich nachgewiesen werden.

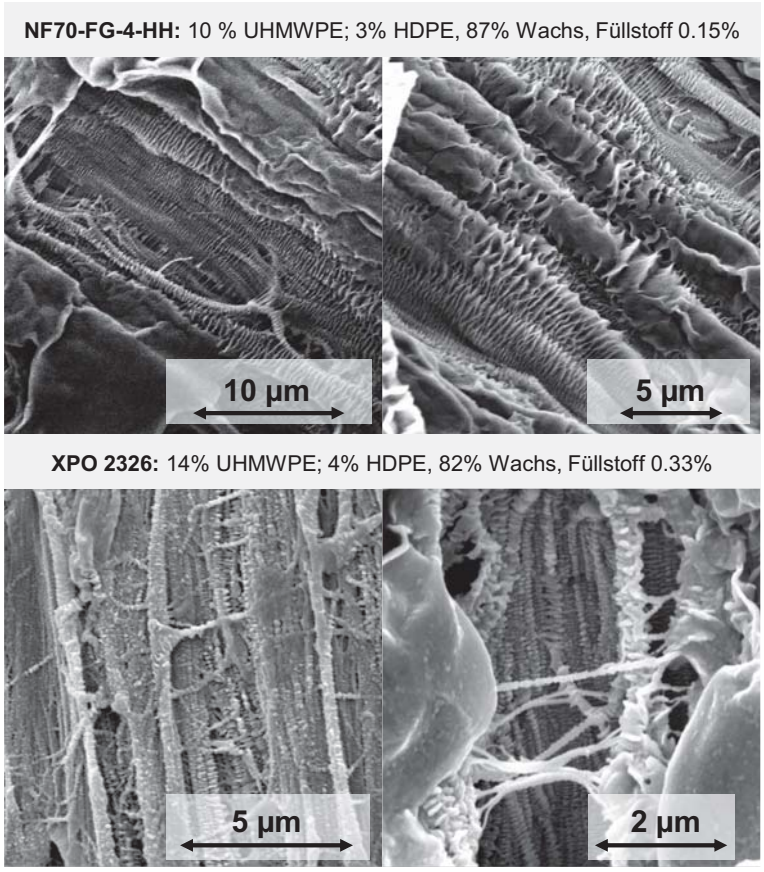


Abbildung 7.20: SEM Aufnahmen von angelösten Proben mit den jeweils besten Werten für die Steifigkeit. Den Bildern kann klar die Bildung von Shish-Kebab Strukturen in Spritzgussrichtung entnommen werden.

Im Vergleich konnte bei beiden Proben mit der jeweils höchsten Steifigkeit ihrer Serie eine Bildung von Shish-Kebab-Strukturen in Spritzgussrichtung nachgewiesen werden. Der Hauptunterschied lag in den Dimensionen der vorliegenden Strukturen. Der Shish-Kebab-Durchmesser wurde bei dem XPO 2326-basierten System zu ca. 1 µm bestimmt, während der Durchmesser der Hybridträger-Probe einen doppelt so großen Werte zeigte. Der individuelle Aufbau der faser-ähnlichen Strukturen wirkte bei der XPO-Probe allerdings weniger fein, als bei der NF70-Hybrid-basierten Probe.

Die Dispergierung des Füllstoffes, hinsichtlich der beiden Komponenten des Trägermaterials FG und fragmentiertem Silica, wurde mittels TEM eingehender untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachfolgenden Abbildung 7.21 dargelegt. Dabei zeigte sich besonders bei den Hybridträgern, dass FG sehr fein in der PE-Matrix verteilt werden konnte, jedoch war die Fragmentation des Trägermaterials teilweise noch nicht vollständig abgeschlossen. In der

Abbildung lässt sich besonders gut am Bild oben rechts festmachen, dass offensichtlich an dieser Stelle kein katalytisch aktives Zentrum positioniert war. Dies kann anhand der intakten Poren gesehen werden. Der nicht fragmentierte Partikel war dabei in einer Größenordnung von 400 nm. Es gilt hier zu überlegen, wie die Trägerung der Single-Site Katalysatoren noch effizienter gestaltet werden kann. Auch bei XPO 2326 zeigt sich das Bild, dass der Träger nicht vollständig während der Polymerisation fragmentiert war.

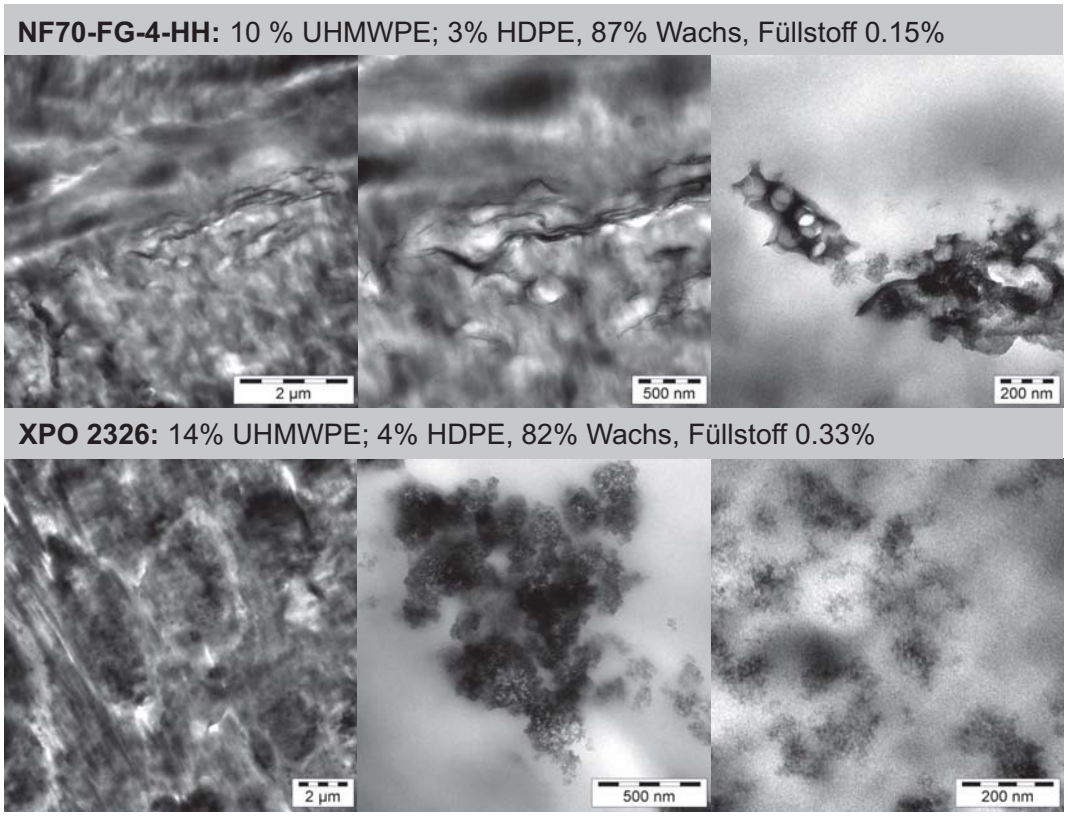


Abbildung 7.21: TEM Mikroskopie Untersuchungen der spritzgegossenen Prüfkörper. Bei beiden Trägermaterialien kann eine nicht vollständige Fragmentation festgestellt werden, wodurch Optimierungsbedarf vorliegt.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde vorgestellt, wie sich die verschiedenen Trägersysteme XPO 2326 und NF70-FG-4-HH mit den Single-Site Katalysatoren CrBIP, Zr2 und Cr1 in den Scale-Up überführen ließen. Der Verlauf der Aktivitäten bei den vorliegenden Systemen konnten mit den ansteigenden Katalysatormengen korreliert werden.

Die Molmassensteuerung erfolgt hauptsächlich über den Anteil an Cr1 im Katalysatorblend, aber auch Zr2, welcher eine Konzentrationsabhängigkeit bezüglich Mw zeigte, konnte simultan den HDPE-Anteil und den UHMWPE-Gehalt erhöhen. Durch die niedrigere Aktivität war diese Steuerung bei Zr2 kleiner ausgefallen als bei Cr1.

Die mechanischen Eigenschaften der PE-Reaktorblends zeigten auch bei diesen Serien simultane Steigerungen bei Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit. Dabei schnitten die NF70-Hybridsysteme bezüglich Steifigkeit (+210%) und Festigkeit (+310%) besser ab (10% UHMWPE), als die spritzgussfähigen Vertreter der XPO 2326 Reihen (+ 170% und 290%) (20 Gew.% UHMWPE). Bei der Zähigkeit konnte die These bestätigt werden, dass hochmolekulare Ketten diese verbessern können.

Die konventionelle Prozessierung konnte nicht für alle Proben durchgeführt werden, ab einer UHMWPE Konzentration von 45% konnten keine Prüfkörper mehr erhalten werden.

Die morphologische Analyse der spritzgegossenen Proben offenbarte eine Nanostrukturierung in Form von Shish-Kebab Kristalliten in Verarbeitungsrichtung. Diese Strukturen wurden sowohl durch die mikroskopische als auch durch die thermische Analyse bestätigt. Die Dimensionen der Shish-Kebab-Strukturen lagen bei rein silicatischen Trägermaterialien im Bereich $\leq$ 1 µm und bei Nanohybridträgersystemen im Bereich zwischen 1 und 5µm.

8 Mesoporöse Hybdridmaterialien mit plättchenförmigem Alumina und Al-Flakes

8.1 Hybridträgermaterialien aus Silica und plättchenförmigem γ-Al_2O_3

Neben der Verwendung von kohlenstoff-basierten, anisotropen Partikeln wie CNTs oder FG existiert noch eine Vielzahl an anderen, anorganischen Nanofüllstoffen für die Verstärkung von Polymeren. Prominentestes Beispiel sind sicherlich die Klasse der Schichtsilikate. Aber auch Aluminiumoxidhydroxide, wie etwa der Böhmit wurden schon zahlreich eingesetzt. Eng verwandt mit den Böhmiten sind die sogenannten Gibbsite, welche zu den Aluminiumhydroxiden zählen. Industriell wird Gibbsit im sogenannten Bayer Verfahren hergestellt, als Zwischenprodukt bei der Aufreinigung von Bauxit zu Aluminiumoxid (Al_2O_3).[419]
Durch Hydrothermalkristallisation von wässrigen, ammoniakalischen $Al(NO_3)_3$-Lösungen konnte Schwabe in Anlehnung an eine Syntheseroute von Shen et al.[411] hexagonale Gibbsit-Einkristalle erzeugen. Im wässrigen Milieu liegen diese Plättchen exfoliert vor, durch das Entfernen des Lösungsmittels tendieren die nicht-funktionalisierten Partikel jedoch zur Agglomeration. Aus diesem Grund sollten die einzeln vorliegenden Plättchen komplementär zu FG in einer Silica-Matrix bewahrt werden und so besser für die katalytische Olefinpolymerisation zugänglich gemacht werden. Die Synthese des Precursormaterials ist in Kapitel 3.5 beschrieben.
Nach erfolgter Calcinierung unter N_2 und O_2 standen zwei Trägermaterialien mit vielversprechenden Eigenschaften zur Verfügung.

Tabelle 8.1: Vergleich der SiO_2-Al_2O_3-Hybride in Abhängigkeit des Trägergases bei der Calcinierung.

		SiO_2-Al_2O_3-N_2	SiO_2-Al_2O_3-O_2
Oberfläche[(a)]	($m^2 \cdot g^{-1}$)	550	580
Porenvolumen[(a)]	$mL \cdot g^{-1}$	1.37	1.37
Farbe		schwarz	farblos, weiß
Al_2O_3-Gehalt[(b)]	(%)	26	27
Ausbeute	(%)	23	22

(a) Bestimmt mittels BET. (b) Bestimmt mittels TGA.

Beide Trägermaterialien wurden mit dem Zirconocen Zr1 hinsichtlich der heterogenen Polymerisation von Ethylen untersucht (Tabelle 8.2). Hintergrund der Synthesen war die Überprüfung der beiden Hybridträger bezüglich ihrer Fragmentierungseigenschaften und ob die exfolierte Plättchenstruktur in die PE-Matrix überführt werden konnte.

Tabelle 8.2: Durchgeführte Polymerisationen mit dem Katalysator Zr1 auf Silica-Alumina-Hybridmaterialien.

	Träger	t_{Pol} (min)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Produktivität $\left(\frac{g_{Pol}}{g_{Kat}}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD
1	SiO_2-Al_2O_3-N_2	15	5.1	8 100	100	447	2.54
2	SiO_2-Al_2O_3-N_2	30	15.4	12 500	300	458	2.50
3	SiO_2-Al_2O_3-N_2	60	19.9	8000	400	437	2.56
4	SiO_2-Al_2O_3-O_2	15	2.2	3 400	40	505	2.71
5	SiO_2-Al_2O_3-O_2	30	12.8	10 300	250	424	2.57
6	SiO_2-Al_2O_3-O_2	60	15.4	6 200	300	435	2.42

weitere Bedingungen: Zr1 = 2.47 µmol; m_{Trger} = 50 mg; Al : Zr = 600 : 1; T_{Pol} = 40°C; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol.

Aus der Variation der Polymerisationszeit ist es ersichtlich, dass zwischen 30 und 60 Minuten die Aktivität maßgeblich durch die Fragmentation des Trägermaterials bestimmt wurde. Zunächst zeigte sich jeweils ein Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit, was auf die Freilegung neuer Zentren zurückzuführen ist. Nach 60 min wurde jeweils eine geringere Aktivität beobachtet, was bestätigt, dass die Partikelbildung diffusionskontrolliert und nicht mehr durch Fragmentation bestimmt war. Das Trägermaterial, welches unter N_2 calciniert wurde, zeigte die höheren Aktivitäten. Es ist somit davon auszugehen, dass die carbonisierten PS-Reste (ca. 1%) die Oberfläche des Materials passivieren, sodass effektiv weniger protische Gruppen zur Verfügung stehen.

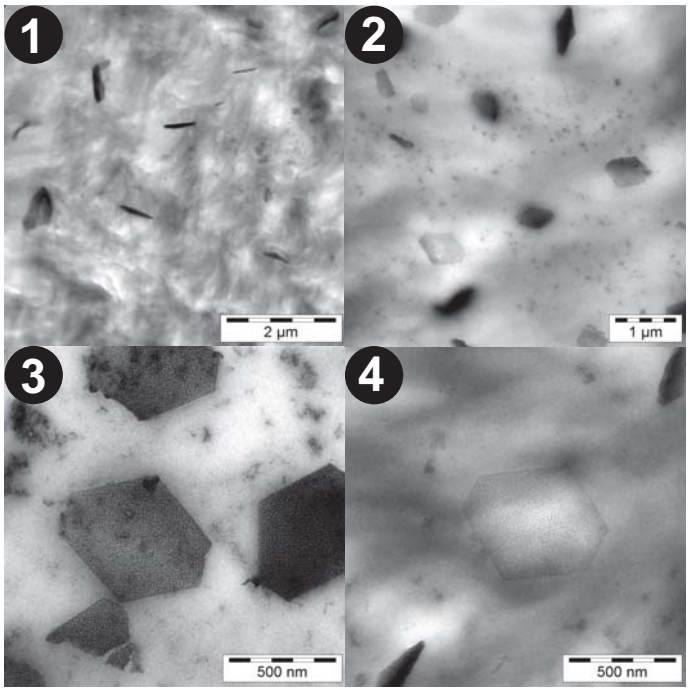


Abbildung 8.1: TEM Mikroskopie Aufnahmen von Zr1@SiO_2-Al_2O_3-N_2. Sichtbar sind die erhaltenen hexagonalen Plättchen von γ-Al_2O_3.

Durch die dargelegten TEM Aufnahmen kann auch gesehen werden, dass durch die geträgerte Polymerisation auf mesoporösen Silica-Alumina-Hybridmaterialien isotrop verteilte und intakte γ-Al_2O_3 Plättchen in einer HDPE-Matrix dispergiert werden können. Hinsichtlich der Fragmentation konnten bei der Verwendung von Zr1 bessere Ergebnisse verzeichnet werden, da in den TEM Aufnahmen keine unvollständig fragmentierten Silica-Partikel zu beobachten waren.

8.2 Beschichtete Al-Flakes als Trägermaterial für die PE-Synthese

Als prinzipielles Vergleichsmaterial für makroskopische Füllstoffe diente kommerzielles PCS 1000, ein Aluminium-Effektpigment der Firma Eckart. Das vorliegende Aluminium war mit Siliciumdioxid beschichtet, um die Dispergierfähigkeit in wässrigen Lösungsmitteln zu verbessern. Durch diese Materialkombination konnte dieses Trägermaterial im Kontext der schon untersuchten Hybridsysteme gesehen werden. Hintergrund der Verwendung von Aluminium als Füllstoffsystem für Polyolefine oder Kunststoffe allgemein, ist die attraktive Wärmeleitfähigkeit.

Zur Überprüfung der Eignung als Trägermaterial wurden ausgewählte Single-Site Katalysatoren auf dem makroskopischen Trägermaterial immobilisiert. Die Oberfläche des Materials war mit 6.4 $m^2 \cdot g^{-1}$ sehr gering. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 8.3: Durchgeführte Polymerisationen mit verschiedenen Single-Site Katalysatoren auf beschichteten Al-Flakes.

Katalysator	c $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Träger (mg)	T_{Pol} (°C)	t_{Pol} (min)	p_{Pol} (bar)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD
Cr1	2.3	150	25	30	3	0.84	6 000	3 200	1.75
FeBIP	2.4	150	25	30	3	5.11	41 300	210	4.23
CrBIP	18.5	150	25	30	3	2.90	3 000	1.3	2.63
Zr1	24.7	50	40	15	5	0.85	1 200	840	2.01
Zr1	24.7	50	40	30	5	2.26	1 800	650	2.44
Zr1	24.7	50	40	60	5	10.59	4 300	490	2.68

weitere Bedingungen: Al : M = 600 : 1; V_{Heptan} = 100 mL; TiBAl = 0.5 mmol; CrBIP und FeBIP wurden mit TMA (0.02 M, 20 Äquiv.) voralkyliert.

Aufgrund der kleinen Oberfläche zeigen die Katalysatoren hauptsächlich geringe Aktivitäten bezüglich der Ethylenpolymerisation. Einzig der sehr robuste Eisenkomplex FeBIP zeigte eine bemerkenswerte Polymerisationsaktivität. Die typischen Molmassen der individuellen Single-Site Katalysatoren CrBIP, Cr1 und FeBIP mit den zugehörigen Polydispersitäten wurden bei der Trägerung beibehalten, wobei starke Ähnlichkeiten mit FG festgestellt wurden.

Bei der heterogenen Polymerisation mit Zr1 auf den beschichteten PCS 1000 Plättchen wurde mit zunehmender Polymerisationszeit eine kontinuierliche Abnahme des Molekulargewichtes festgestellt. Gleichermaßen waren auch bei der Polydispersität leichte Zuwächse zu beobachten. Unter Umständen befanden sich hier auch homogene Zentren in der Reaktionsmischung, wobei ein „*reactor fouling*“ bei keiner Polymerisation festgestellt wurde.
Die Charakterisierung der Füllstoffdispersion erfolgte mittels TEM, wobei durch die großen Partikel nicht auf die höchste Auflösung zurück gegriffen werden musste.

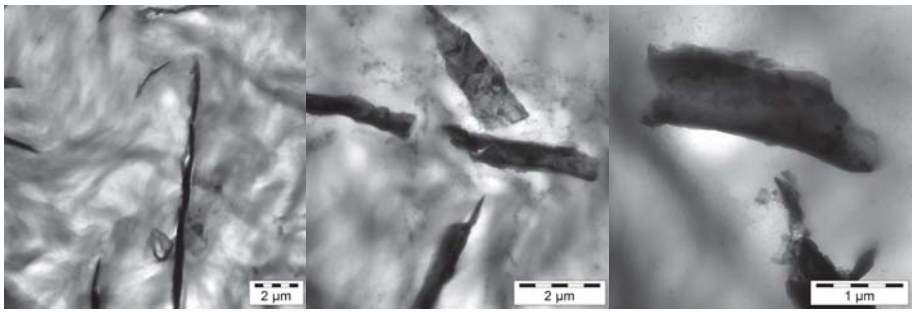


Abbildung 8.2: TEM Mikroskopie Aufnahmen der PE-Probe, welche durch den immobilisierten FeBIP Katalysator hergestellt wurde. Der Füllstoffgehalt dieser Probe beträgt 2.9%.

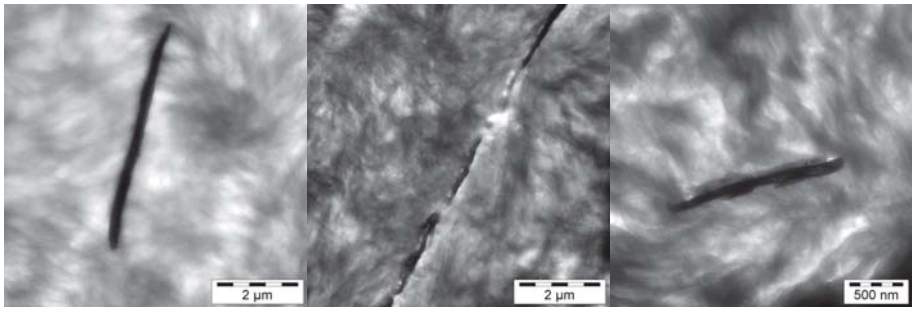


Abbildung 8.3: TEM Mikroskopie Aufnahmen der PE-Probe, welche durch den immobilisierten Zr1 Katalysator hergestellt wurde. Der Füllstoffgehalt dieser Probe beträgt 0.5%.

Anhand der Aufnahmen kann sehr gut das Potential der geträgerten Polymerisation zur homogenen Einbringung von Füllstoffen gesehen werden. Trotz der extremen makroskopischen Dimensionen der PCS 1000 Plättchen gelingt auf diesem Weg eine gute Dispergierung, wodurch auch hier das „*proof of principle*“ erbracht werden konnte.

8.3 Zusammenfassung

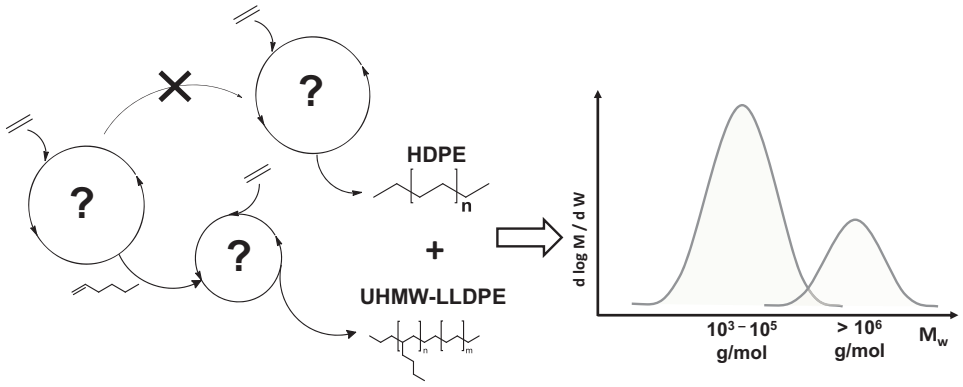
In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Eignung zweier neuer Trägermaterialien für die heterogene PE-Synthese vorgestellt. Zum Einen konnte durch die Verwendung des Emulsionstemplating in Kombination mit wässrigen Gibbsitdispersionen mesoporöse SiO_2-Al_2O_3-Trägermaterialien mit hoher Oberfläche (540-580 $m^2 \cdot g^{-1}$) hergestellt werden. Bei der Trägerung des sterisch gehinderten Zirconocens (Zr1) auf den Materialien konnte auf die Erfahrungswerte von anderen Silica-Systemen zurückgegriffen werden und so ein Transfer erfolgreich geschlossen werden.
Zum Vergleich wurde eine analoge Technik auf silica-beschichtete Al-Flakes angewandt, wobei sich auch hier, trotz der geringen Oberfläche des Materials, sehr gute Aktivitäten ergaben.
Sowohl bei den SiO_2-Al_2O_3-, als auch bei den SiO_2-Al-Materialien konnte durch TEM Analyse eine sehr gute Dispergierung der Partikel nachgewiesen werden, wobei jeweils die ursprüngliche Morphologie der plättchenartigen Füllstoffe erhalten blieb.
Auf diesem Weg konnten prinzipielle Vorarbeiten für den Einsatz solcher Trägermaterialien in der Ethylenpolymerisation geleistet werden. Auch die Synthese von multi-modalen PE-Reaktorblends ist mit diesen Materialien denkbar.

9 Tandem-Katalyse zu all-Polyethylen Reaktorblends mit selektiver Kurzkettenverzweigung von UHMWPE

Polyolefine sind durch ihre Vielseitigkeit und kontrollierte Herstellung ein ausgezeichnetes Beispiel für Ressourcen- und Energieeffizienz. Maßgeschneiderte Katalysatoren sind in der Lage die Molmassenverteilung, sowie die Mikrostruktur genau zu steuern. Zu den wichtigen Anwendungen zählen Materialien für Pipelines oder Kraftstofftanks, welche über eine hohe Schadenstoleranz und Festigkeit verfügen müssen. In der Industrie werden diese Eigenschaften durch die Reaktorkaskadentechnologie realisiert, bei der in verschiedenen Reaktoren die unterschiedlichen Phasen gebildet werden (vgl. Kapitel 1.2, Abbildung 1.4, S. 8).

Eine Effizienzsteigerung kann durch den Einsatz von Reaktorblendtechnologie ermöglicht werden. Die Synthese von multimodalen PE-Reaktorblends wurde in den vorigen Kapiteln eingehender vorgestellt. Kernpunkt dieser Synthesen war die homogene Verteilung von UHMW-PE in Wachs/HDPE, wodurch sehr hohe Anteile (max. 44% UHMWPE) mit konventionellen Schmelz- und Formgebungsverfahren verarbeitet werden konnten.

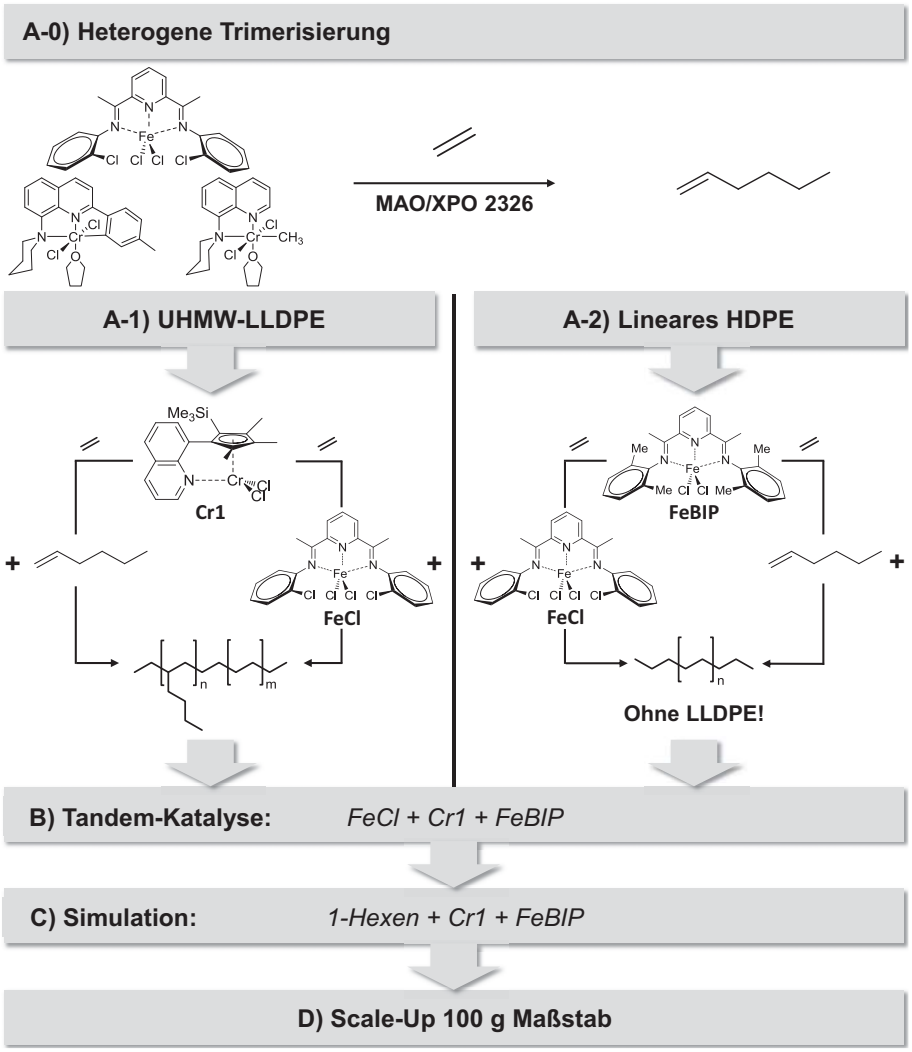
Durch Tandem-Katalyse sollen Reaktorblends mit linearem HDPE ohne Comonomereinbau und ultra-hochmolekulare Copolymere aus Ethylen und in-situ gebildetem 1-Hexen synthetisiert werden. Der exklusive Einbau des Comonomers in die UHMW-Phase ist die Kernvoraussetzung für die mechanischen Eigenschaften dieser Reaktorblends. Lineares HDPE soll durch seine schnelle Kristallisation und gute Verarbeitbarkeit für die Steifigkeit der hervorgehenden Materialien sorgen. Der Einbau eines Comonomers in diese Fraktion würde die Steifigkeit vermindern. Simultan soll das gebildete UHMW-LLDPE die Zähigkeit, Festigkeit und Kriecheigenschaften durch eine forcierte Bildung von „*tie molecules*“ verbessern. Dabei reichen schon sehr geringe Anteile des Comonomers (1-5%) um deutliche Verbesserungen zu erzielen.[12]



Schema 9.1: Schema zur Realisierung von tandem-katalysierten PE-Reaktorblends mit definiertem Comonomereinbau.

9.1 Zielsetzung

Seitenketten beeinflussen maßgeblich die Kristallisations- und Kriecheigenschaften von Polymeren. Durch diese „chemischen Widerhaken“ wird die Entschlaufung von Polymerketten in der Schmelze und bei Zugbelastung erschwert, da die Kettenbeweglichkeit herabgesetzt wird. Dabei treten besonders die Kettenlängen C_4 bis C_8 hervor, da die darauf basierenden Comonomere 1-Hexen bis 1-Decen aufgrund ihres Aggregatzustandes geeignet sind in einem Polymerisationsprozess eingesetzt zu werden. Für die Ausbildung von „*tie molecules*“ ist die Anzahl der Verzweigungen wichtiger als die Länge der Kurzkettenverzweigungen.[200] Da die heterogene Oligomerisierung von Ethylen meist in einem anderen Druck- und Temperaturbereich (60-100 bar, 100°C),[420] als die eigentliche Polymerisation erfolgt, müssen zunächst Bedingungen gefunden werden, unter denen die verfügbaren Komplexe eine ausreichende Aktivität und Selektivität bezüglich 1-Hexen zeigen (vgl. A-0 in Schema 9.2).



Schema 9.2: Fließschema zur Verdeutlichung der Vorgehensweise zur Tandem-Katalyse.

In darauffolgenden Arbeiten sollen die Katalysatoren Cr1 und FeBIP, sowohl in Gegenwart des Oligomerisierungskatalysators, als auch mit 1-Hexen zur Überprüfung der Ergebnisse eingesetzt werden. Bei der Trägerung verlieren viele Katalysatoren ihre Fähigkeit zum Einbau oder verringern drastisch ihre typischen Molmassenbereiche. Ziel dieser Synthesen (A-1) ist ein UHMW-LLDPE mit messbaren Anteilen an Comonomer. Bei der Kombination der Eisenkomplexe soll lineares HDPE in Gegenwart von 1-Hexen oder eines Trimerisierungskatalysators gebildet werden (A-2). Die Synthese von LLDPE ist nicht gewünscht. Die Untersuchungen sollen zunächst mittels DSC und HT-GPC erfolgen. An ausgewählten Proben soll durch IR-Spektroskopie der Anteil der C_4-Seitenketten und die Dichte bestimmt werden.
Aus den gewonnen Erkenntnissen soll die tandem-katalysierte Herstellung von HDPE/UHMW-LLDPE Reaktorblends durch definierte Dreizentrenkatalysatoren erfolgen (B). Die daraus erhaltenen Ergebnisse sollen durch eine simulierte Tandem-Katalyse mit zudosiertem 1-Hexen zum Zweizentrenkatalysator FeBIP-Cr1 bestätigt werden (C). Abschließend soll der Transfer in den Scale-Up erfolgen (D).

9.2 Heterogene Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen

Die zur Verfügung stehenden Komplexe sind in der Abbildung 9.1 gezeigt. Die Vorgehensweise zur Immobilisierung orientierte sich an der bisherigen Prozedur, bei der zuerst MAO zur toluolischen Trägersuspension gegeben wurde, gefolgt von der Katalysatorzugabe.

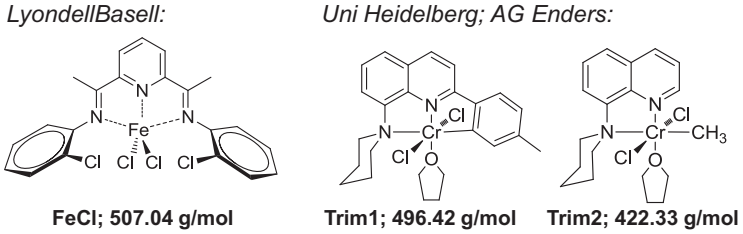


Abbildung 9.1: Zur Verfügung gestellter Katalysator der Firma LyondellBasell (FeCl) und experimentelle Katalysatoren der AG Enders (Trim1 und Trim2), welche von Mathias Ronellenfitsch synthetisiert wurden.

Da besonders die Temperatur und der Ethylendruck wichtig für die Geschwindigkeit der Trimerisierung sind, wurden ausschließlich diese Parameter variiert. Der Eisenkomplex FeCl wurde intensiver untersucht, da das Zentralatom identisch zum HDPE-Katalysator FeBIP war. Ein gegenseitiger Ligandenaustausch würde demnach die Ausgangssituation nicht verändern. Die experimentellen Komplexe aus der Gruppe Enders wurden zunächst nur verwendet um die Möglichkeiten anderer Katalysatoren aufzuzeigen (Tabelle 9.1).

Tabelle 9.1: Heterogene Trimerisierungen mit ausgewählten Single-Site Katalysatoren auf makroporösem Silica XPO 2326.

	Katalysator	c $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	T_{Rxn} (°C)	p (bar)	% 1-Hexen$^{(a)}$ (Vol%)	C_8-$C_x$$^{(b)}$ (%)
1	FeCl	19,7	25	3	3	23
2	FeCl	19,7	25	5	4	25
3	FeCl	19,7	25	7	10	18
4	FeCl	19,7	40	3	5	20
5	FeCl	19,7	40	5	11	21
6	FeCl	19,7	40	7	5	12
7	FeCl	19,7	60	3	4	27
8	FeCl	19,7	60	5	3	34
9	FeCl	19,7	60	7	7	42
10	Trim1	20,1	60	6	0.1	10
11	Trim2	20.1	60	6	4	9

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 100 mg; Al : M = 800 :1; t_{Pol} = 60 min; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL.
(a) Bestimmt mittels GC. (b) Nebenfraktionen außer die Zielverbindung 1-Hexen.

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass FeCl in der Lage ist Ethylen zu trimerisieren, dabei ist die Selektivität nicht ausgeprägt. Mit steigender Temperatur und steigendem Druck wurde sowohl eine höhere Aktivität als auch die vermehrte Bildung von höheren Nebenprodukten festgestellt. Der Katalysator Trim1 wurde aufgrund der geringen 1-Hexen-Bildung nicht weiter eingesetzt. Der zweite Trimerisierungskatalysator Trim2, welcher im Vergleich zu Trim1 eine geringere sterische Hinderung aufwies (Methylgruppe vs. p-Tolyl), zeigte hinsichtlich einer entsprechenden 1-Hexenausbeute vielversprechende Ergebnisse. Besonders die Selektivität für 1-Hexen war bei diesem Katalysator sehr ausgeprägt.

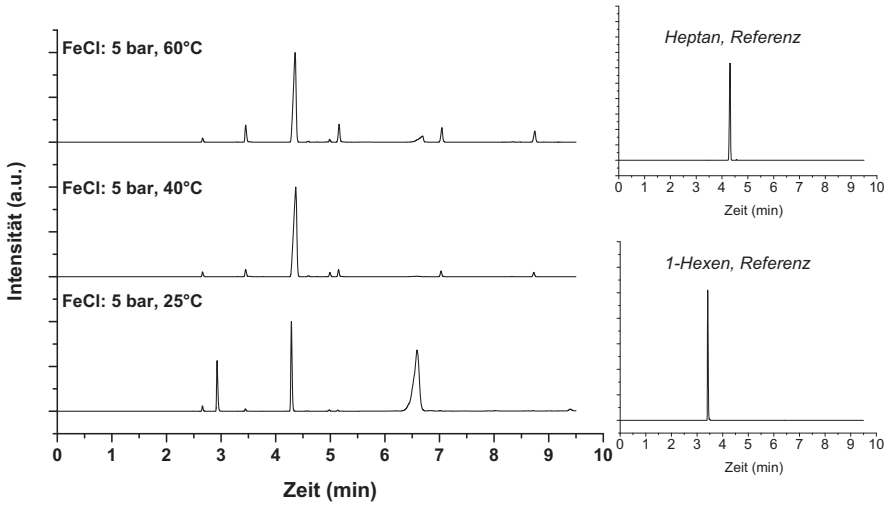


Abbildung 9.2: Exemplarische Darstellung der GC Ergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Druck von 5 bar im Vergleich zu den Referenzmessungen 1-Hexen und Heptan.

Aus dem Vergleich der GC Analytik bei 5 und 7 bar wird ferner deutlich, dass neben 1-Hexen (3.4 min) bei niedrigen Temperaturen auch Produkte mit kürzeren Ketten gebildet werden. Beide GC Chromatogramme bei 25°C zeigen bei ca. 3 min Retentionszeit einen Ausschlag, was eventuell auf die Bildung eines verzweigten Hexens zurückgeführt werden kann. Dominant ist in allen Chromatogrammen der Heptan-Peak bei 4.29-4.36 min, da n-Heptan das Lösungsmittel während der Oligomerisierung war und nicht abgetrennt werden konnte. Entsprechend des bekannten Volumens an Heptan konnte auf 1-Hexen zurückgerechnet werden.

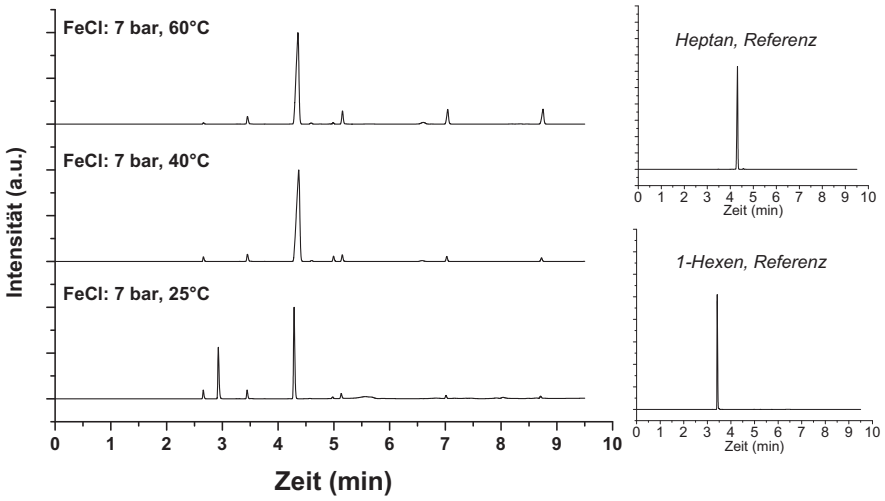
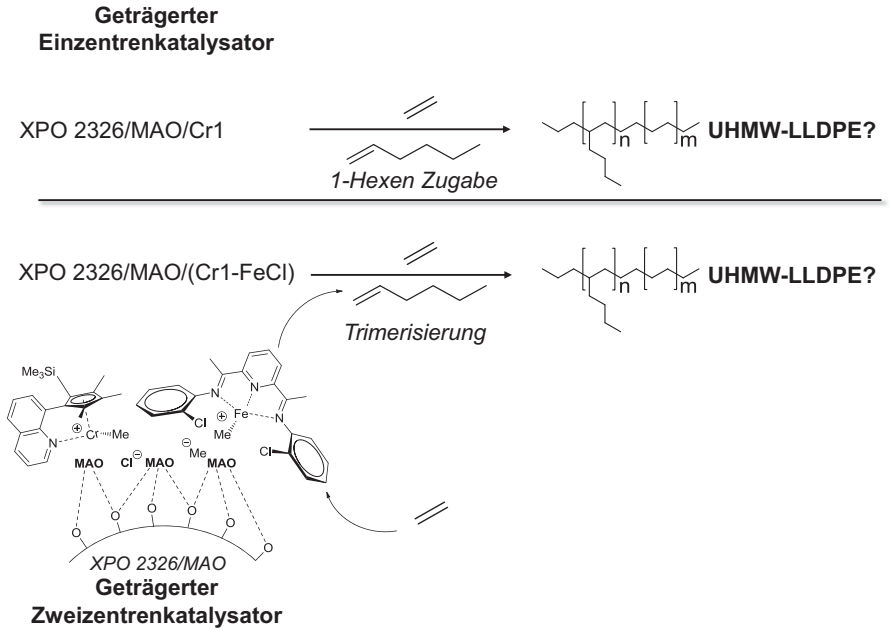


Abbildung 9.3: Exemplarische Darstellung der GC Ergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Druck von 7 bar im Vergleich zu den Referenzmessungen 1-Hexen und Heptan.

Durch die Bewertung der Abbildungen 9.2 und 9.3 und aus den Ergebnissen aus Tabelle 9.1, wurden als Referenzbedingungen für die Polymerisation 40°C und 5 bar Ethylendruck gewählt.

9.3 Untersuchungen des Comonomereinbaus von Cr1 in Gegenwart von 1-Hexen oder eines Trimerisierungskatalysators

Nach der erfolgten heterogenen Trimerisierung musste im Folgenden untersucht werden, ob UHMW-LLDPE durch Cr1 hergestellt werden konnte. Dazu wurde Cr1 sowohl in Gegenwart von FeCl in Form eines heterogenen Zweizentrenkatalysators als auch mit 1-Hexen eingesetzt. Zunächst wurde das System XPO 2326/MAO/(Cr1-FeCl) untersucht. Die Trägerungsreihenfolge wurde stets so beibehalten, dass zunächst der UHMWPE-Katalysator und abschließend der Oligomerisierungskatalysator zum aktivierten Träger (XPO 2326/MAO) gegeben wurden.



Schema 9.3: Vergleich der Vorgehensweisen zur Untersuchung des Einbauverhaltens von Cr1 mit vorgelegtem 1-Hexen (oben) und in-situ Synthese von UHMW-LLDPE durch Tandem-Katalyse.

Die Analytik der hergestellten Polymere erfolgte mittels DSC, HT-GPC und an ausgewählten Proben durch IR-Spektroskopie. Die Ergebnisse des Tandem-Katalysators sind in der nachfolgenden Tabelle 9.2 aufgeführt.

Aus den erhaltenen Daten können zwei Ergebnisse abgeleitet werden. Die Einträge 1 und 4 mit den höchsten Konzentrationen von FeCl weisen die geringste Aktivität auf, wodurch die Anwesenheit eines 1-Olefins nahe gelegt werden kann. Gleichzeitig traten bei den Polymerisationen 2 und 3 typische Aktivitäten auf, wie sie von Cr1 als Einzentrenkatalysator zu erwarten waren. Bei der Betrachtung der HT-GPC Ergebnisse fällt auf, dass in Korrelation zu den Aktivitäten, enge Polydispersitäten mit typischen hohen Molmassen von 2.4 $\times 10^6$ g·mol^{-1} bei den Einträgen 2 und 3, sowie geringe Molmassen und eher breit verteilte Polymere bei den Einträgen 1

Tabelle 9.2: Polymerisationsergebnisse von Cr1 in Gegenwart des Oligomerisierungskatalysators FeCl.

	FeCl $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMWPE (%)
1	10.5	11,6	52.4	8.12	3 600	700	20.5	25
2	2.1	11,6	84.6	9.32	6 700	2 400	4.4	71
3	5.2	11,6	69.0	12.74	7 500	2 440	5.1	64
4	10.5	23,3	68.9	7.35	2 150	360	16.1	20

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 50 mg; Al : M = 600 :1; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 60 min; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL.

und 4 hervorgehen (vgl. Abbildung 9.4). Aus dem sehr ähnlichen Molverhältnis der Einträge 3 und 4 kann geschlussfolgert werden, dass FeCl eine Konzentration von 10 µmol·L^{-1} benötigte, um einen deutlichen Einfluss auf Cr1 zu zeigen.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Polymerisationseigenschaften von Cr1 sehr sensitiv gegenüber der Gegenwart eines Comonomers sind. Es musste nun untersucht werden, ob es sich bei den erzeugten Materialien um Copolymere oder molmassengeregelte, lineare Polyethylene handelte. Die Untersuchung erfolgte anhand der thermischen Analyse, da LLDPE-Copolymere einen verringerten Schmelzpunkt und eine geringere Kristallinität zeigen sollten (Abbildung 9.5).

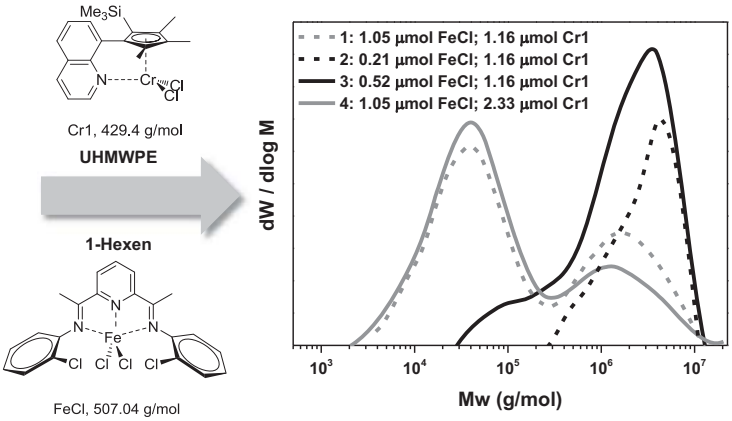


Abbildung 9.4: HT-GPC Messungen der durchgeführten Tandem-Reaktionen von Cr1 mit FeCl, cogeträgert auf XPO 2326.

Aus den Aufheizkurven mit einer jeweiligen Heizrate von 10 K/min können die vorher angesprochenen Paare erneut identifiziert werden. Hohe Konzentrationen des FeCl-Katalysators führen zu einer Verringerung des Schmelzbereiches und zu einer Ausbildung von separierten Schmelzpunkten, was in der ersten Aufheizkurve von Probe 1 angedeutet ist. Im Gegenzug zeigen die engverteilten UHMWPE-Polymere der Tabelleneinträge 2 und 3 das klassische Schmelzverhalten von reinem UHMWPE.

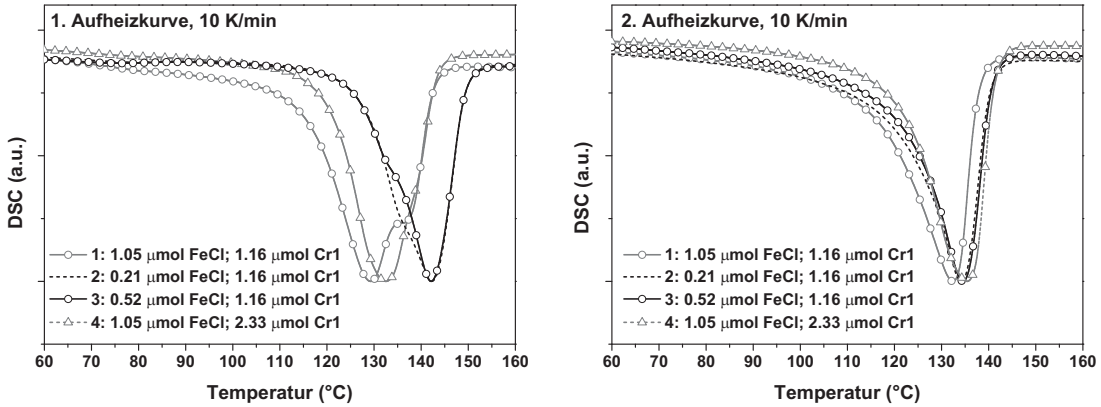


Abbildung 9.5: DSC Messungen an den hergestellten Polymeren (vgl. Tabelle 9.2 mit einer Heirate von 10 K/min). Gezeigt sind die erste (links) und zweite Aufheizkurve (rechts).

Trimodale PE-Reaktorblends auf XPO 2326 zeigten in nativer Form bei identischer Heizrate zwar eine Verbreiterung des Schmelzbereiches, jedoch keine separierten Schmelzpunkte (vgl. Tabelle 7.20, S. 218). Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei einer identischen Vorgehensweise zur Trägerung der Katalysatoren Cr1 und FeCl nicht um eine Mischung zweier HDPE-Sorten handeln konnte. Eine Andeutung eines zweiten Schmelzpunktes ist ein Indiz für eine weitere kristalline Spezies, welche sich von linearem PE unterscheidet. In der zweiten Aufheizkurve zeigten alle Proben einen Schmelzpunkt im Bereich von 131 - 135°C. LLDPE und lineare Polyethylene können zusammen homogene Kristallite bilden, wodurch nach dem Aufschmelzen keine Unterscheidung mehr möglich ist.

Die Proben wurden dementsprechend mit einer geringeren Heizrate (1 K/min) untersucht, um zu sehen, ob alle nativen Proben zwei kristalline Spezies zeigten (Abbildung 9.6).

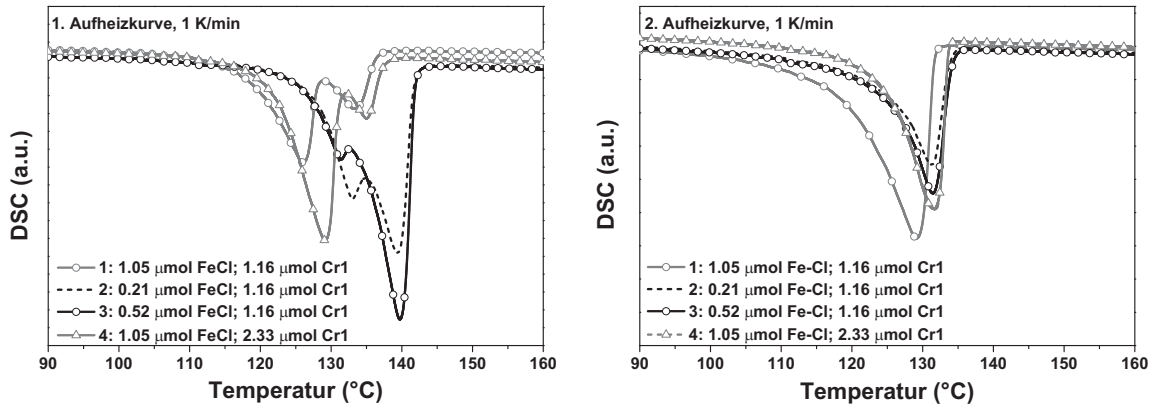


Abbildung 9.6: DSC Messungen an den hergestellten Polymeren (vgl. Tabelle 9.2 mit einer Heizrate von 1 K/min). Gezeigt sind die erste (links) und zweite Aufheizkurve (rechts).

Aus den abgebildeten Kurven lässt sich erkennen, dass die Probe 1, welche bei einer Heizrate von 10 K/min schon zwei kristalline Spezies verzeichnete, auch hier deutlich separier-

te Schmelzpunkte bei 126.1°C und 133.1°C aufwies. Alle Proben zeigten bei der Messung mit 1 K/min zwei Schmelzpunkte, wobei mit steigendem UHMW-Gehalt ein höherer, zweiter Schmelzpunkt beobachtet wurde. Aus dem Vergleich der HT-GPC (Abbildung 9.4) kann nun bestätigt werden, dass es zu einem in-situ-Comonomereinbau gekommen sein muss und keine Molmassenregelung stattgefunden hatte. Eine breite Verteilung von linearen Polyethylenen hätte Pulver mit lediglich einem Schmelzpunkt zur Folge gehabt. Die Molmassenregelung mit 1-Olefinen würde über eine Blockade des katalytisch aktiven Zentrums, gefolgt von häufigerer β-Hydrideliminierung ablaufen, wodurch lineare Polymere mit niedrigeren Molmassen hervorgehen würden. Diese These wird auch durch die zweite Aufheizkurve erhärtet, bei der nur ein einziger, gemeinsamer Schmelzpunkt beobachtet werden konnte. Auch in der hier nicht gezeigten Abkühlungskurve wurde stets ein gemeinsamer Kristallisationspunkt festgestellt.
Unter der Voraussetzung, dass Metallocene ein molmassenunabhängiges Einbauverhalten zeigen, kann somit bestätigt werden, dass neben einem LLDPE-Anteil (Schmelzbereich 126.1°C - 132.9°C) auch UHMW-LLDPE mit Schmelzpunkten von 133.3°C bis 139.8°C vorlag. Alle experimentellen Daten der DSC Analytik sind in der Tabelle 9.3 aufgelistet.

Tabelle 9.3: DSC Ergebnisse der mittels Coträgerung von Cr1 und FeCl hergestellten Polymere.

	FeCl $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMWPE (%)	Smp1 (°C)	ΔH_{m1} $\left(\frac{J}{g}\right)$	Smp2 (°C)	ΔH_{m2} $\left(\frac{J}{g}\right)$
10 K/min Messungen[a]									
1	10.5	11.6	700	20.5	25	129.1 + 136.2	191	131.6	173
2	2.1	11.6	2 400	4.4	71	142.2	186	134.1	141
3	5.2	11.6	2 440	5.1	64	142.0	187	134.6	143
4	10.5	23.3	360	16.1	20	132.3	187	135.4	176
1 K/min Messungen[b]									
1	10.5	11.6	700	20.5	25	126.1 + 133.3	152	129.0	151
2	2.1	11.6	2 400	4.4	71	132.9 + 139.3	168	131.3	125
3	5.2	11.6	2 440	5.1	64	131.3 + 139.8	186	131.4	133
4	10.5	23.3	360	16.1	20	129.1 + 135.0	180	131.6	178

(a) DSC: RT → 200°C, 10 K/min, 5 min Haltezeit; 200°C → -50°C, 10 K/min, 5 min Haltezeit; -50°C → 200°C, 10 K/min.
(b) DSC: RT → 180°C, 1 K/min; 180°C → -10°C, 1 K/min; -10°C → 180°C, 1 K/min.

Zur Überprüfung der experimentellen Befunde wurde Cr1 in Gegenwart von 1-Hexen eingesetzt. Es wurde sowohl die Polymerisationszeit in Abhängigkeit von einer konstanten Menge 1-Hexen als auch die Dosierung des Comonomers variiert, um eine kontinuierliche 1-Hexen-Synthese des Oligomerisierungskatalysators zu simulieren. Durch die automatisierten Polymerisationsanlagen MPPR1 und MPPR2 konnte das Comonomer über eine Druckbürette während der Polymerisation zugegeben werden. Um Verunreinigungen auszuschließen, wurde eine

Stammlösung aus 1-Hexen (10 mL) und Heptan (19 mL) mit TiBAl (1.0 mL) versetzt.

Tabelle 9.4: Simulierte Tandem-Katalyse mit 1-Hexen und Cr1.

	1-Hexen (mL)	t_{Pol} (min)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw$^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(a)}$	Smp1$^{(b)}$ (°C)	Smp2$^{(b)}$ (°C)	UHMWPE (%)
1	5	1	30 000	730	4.4	129.3 + 135.4	124.2	23
2	5	5	22 300	1 290	5.0	131.3 + 138.9	124.5	25
3	5	15	12 600	1 450	3.8	132.9 + 139.4	125.4	28
4	5	60	8 700	1 520	5.3	130.3 + 139.5	124.4	45
5$^{(c)}$	6 × 1	60	2 100	1 200	4.5	138.1	129.9	34
6$^{(d)}$	6 × 1	60	6 400	1 380	2.4	140.1	131.5	44

Weitere Bedingungen: (1-4) Cr1 = 11.6 µmol/L; XPO 2326 = 50 mg; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol; 1-Hexen wurde vorgelegt. (a) Bestimmt mittels HT-GPC. (b) Bestimmt mittels DSC. 10 K/min. (c) MPPR1; Cr1 = 7.8 µmol/L; V_{Heptan} = 300 mL, TiBAl = 2.0 mmol. Zudosierung von 1-Hexen alle 10 min. (d) MPPR2; Cr1 = 5.8 µmol/L; V_{Heptan} = 600 mL, TiBAl = 3.0 mmol. Zudosierung von 1-Hexen alle 10 min.

Der Verlauf der Aktivitäten bei einer Initialkonzentration von 5 Vol.% zeigte sich erwartungsgemäß abfallend, da auch bei einer normalen Polymerisation die Aktivität mit der Zeit abnimmt. Im Vergleich zum Zweizentrenkatalysator Cr1-FeCl lagen die absoluten Aktivitäten nach 60 min höher. Folglich kann 1-Hexen die Aktivität des Systems steigern, in dem die Kristallinität des Polymers zu Beginn der Polymerisation herabgesetzt wird.[40] Mit zunehmender Polymerisationsdauer wurde auch ein systematischer Anstieg im Molekulargewicht beobachtet, wobei sich die Polydispersitäten im Bereich zwischen 3.8 und 5.4 bewegten. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür ist der Verbrauch des 1-Hexens mit fortschreitender Reaktionsdauer. Bestätigt wird dies durch den zweiten Schmelzpunkt in der ersten Aufheizkurve, welcher sowohl mit längerer Polymerisationsdauer als auch mit sinkender 1-Hexenkonzentration zu höheren Temperaturen verschoben wurde (vgl. auch Einträge 5 und 6 in Tabelle 9.4).

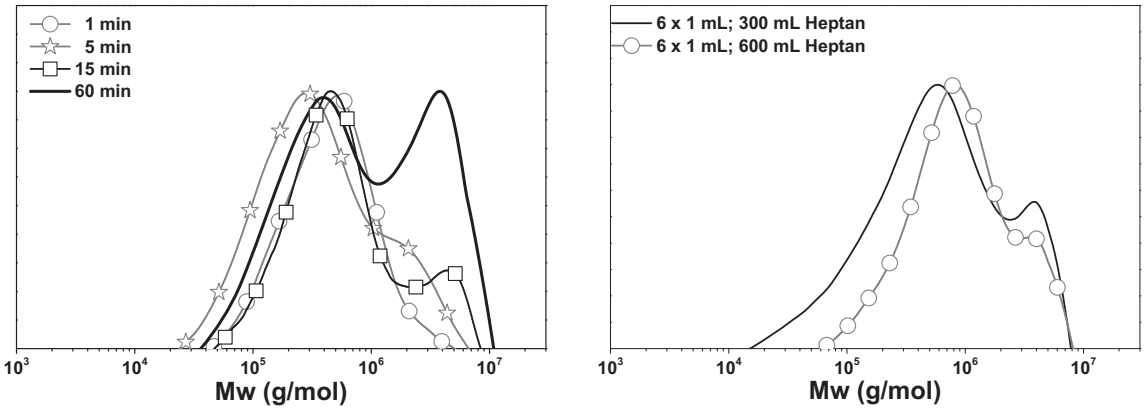


Abbildung 9.7: HT-GPC Messungen der durchgeführten Polymerisationen von Cr1 in Gegenwart von 1-Hexen. (links) Variation der Polymerisationszeit in Gegenwart von 5 Vol.% 1-Hexen. (rechts) Kontinuierliche Zudosierung des 1-Hexens.

Aus den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung wird deutlich, dass vermehrt Anteile an UHMW-LLDPE, besonders bei geringen 1-Hexen Konzentrationen erhalten wurden. Auch im Vergleich der beiden Polymerisationen mit kontinuierlicher Zugabe wurden höhere Molmassen bei einer Verringerung der 1-Hexen-Zugabemenge, bezogen auf das Reaktionsvolumen erhalten. Auch lag die Polydispersität mit 2.4 nahezu beim idealen Single-Site-Verhalten, wodurch eine kontinuierliche Zugabe von 1-Hexen deutliche Vorteile zeigte. Somit konnten auch UHMW-LLDPE Copolymere erhalten werden, was im Gegensatz zu den Arbeiten von Anselm steht, bei der keine derart hohen Molmassen möglich waren.[404]

Die Betrachtung der thermischen Eigenschaften erfolgte in analoger Art und Weise. Dabei wurde ein identisches Verhalten wie beim Einsatz des Tandem-Katalysators XPO 2326/MAO/(Cr1-FeCl) beobachtet.

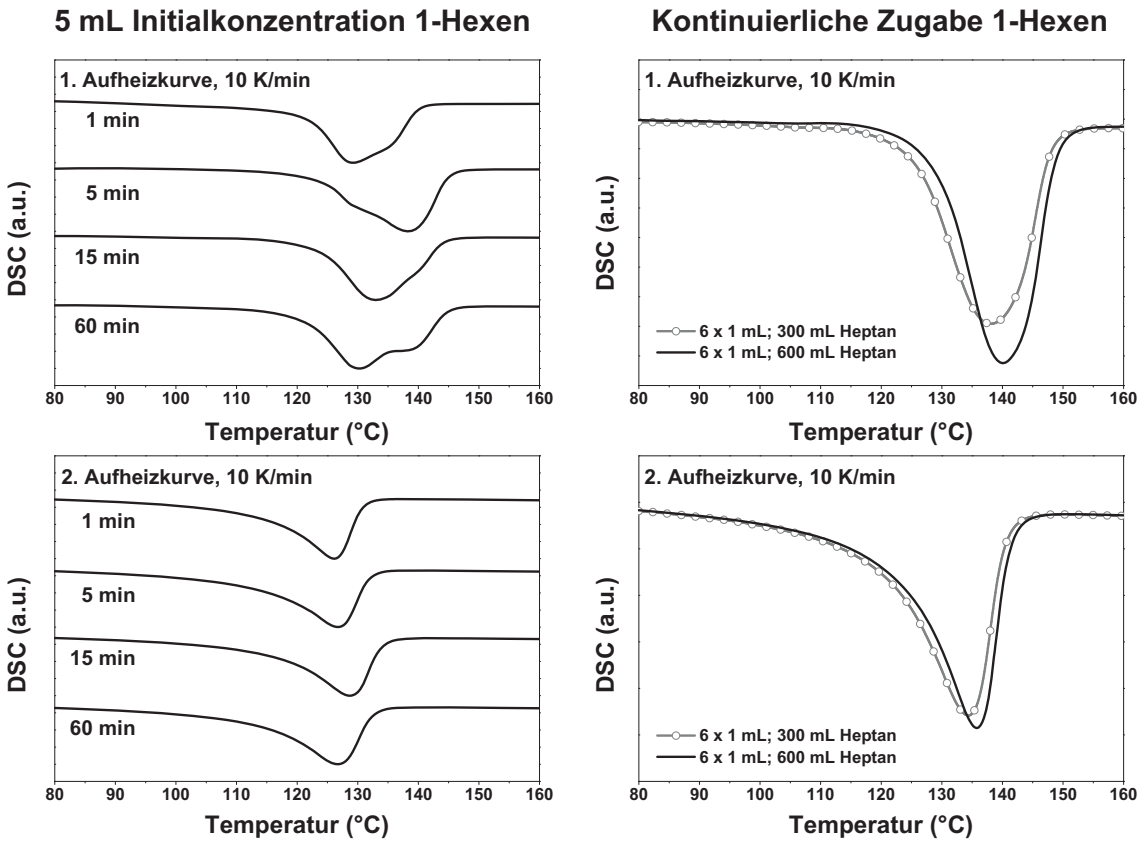


Abbildung 9.8: DSC Messungen mit 10 K/min der Polymerisationen von Cr1 in Gegenwart von 1-Hexen. (links) Initialkonzentration von 1-Hexen bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten. (rechts) Kontinuierliche Dosierung von 1-Hexen zur Simulation eines Oligomerisierungskatalysators. Für Werte siehe Tabelle 9.4

Die Messungen mit 10 K/min (Abbildung 9.8) zeigten in der ersten Aufheizkurve ein sehr diffuses Verhalten mit Andeutungen auf zwei Schmelzpunkte. Die erste Aufheizkurve der Proben mit kontinuierlicher Zugabe weisen dagegen nur einen Schmelzpunkt bei der gewählten Aufheiz-

rate auf. Beide Serien zeigten in der zweiten Aufheizkurve einen einheitlichen Schmelzpunkt, was ein identisches Verhalten im Vergleich zu den Zweizentrenkatalysatoren bedeutete (vgl. Abbildung 9.5). Um einen genaueren Einblick in das Schmelzverhalten zu erhalten, wurden die Proben mit einer Aufheizrate von 1 K/min vermessen (Abbildung 9.9).

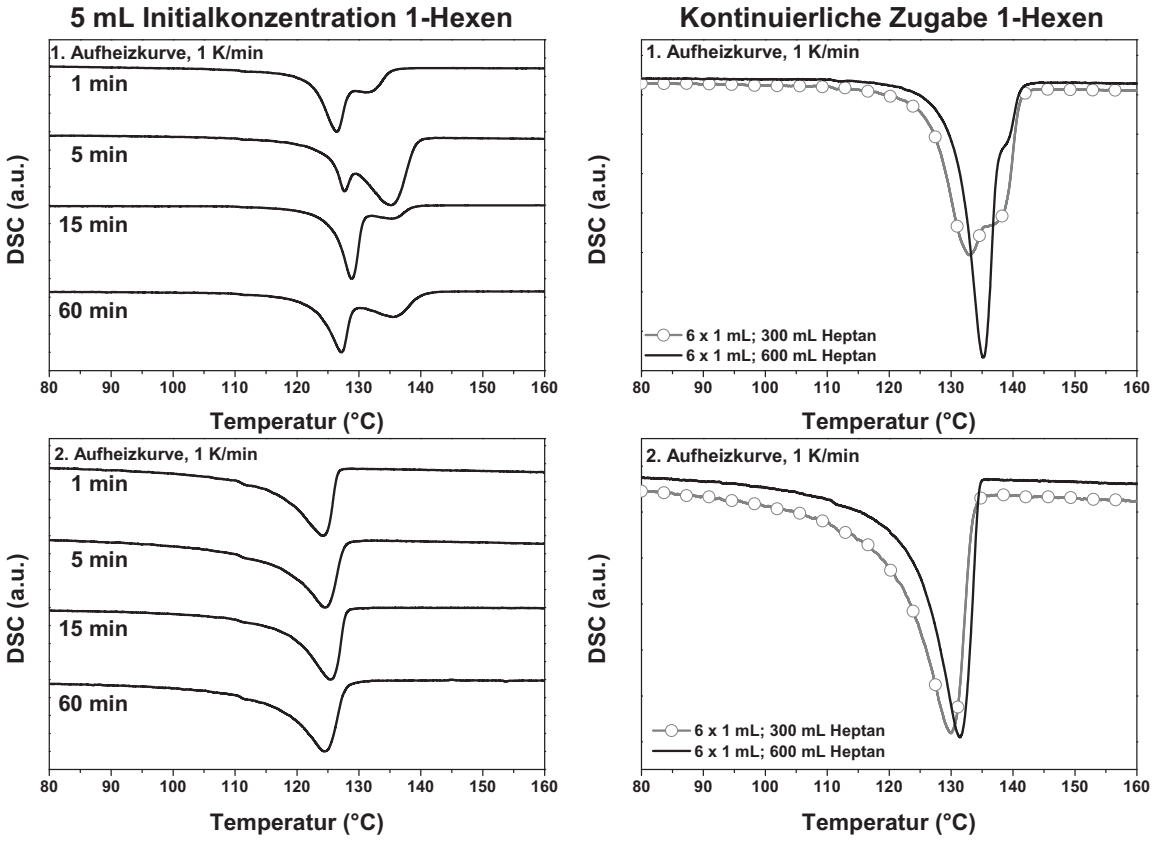


Abbildung 9.9: DSC Messungen mit 1 K/min der Polymerisationen von Cr1 in Gegenwart von 1-Hexen.

Aus den Messungen geht hervor, dass sowohl in der Serie mit Initialkonzentration als auch bei der kontinuierlichen Zugabe Copolymere erhalten wurden. Zu erkennen ist dies an den separierten Schmelzpunkten der ersten Aufheizkurve, welche sich beim erneuten Aufschmelzen in einem einzigen Schmelzpunkt vereinigten. Einzig die Probe mit der geringsten 1-Hexenkonzentration im System zeigte nahezu einen einheitlichen Schmelzbereich (Abbildung 9.9, rechts oben). Die gesammelten Daten der DSC sind in der Tabelle 9.5 zusammengefasst.

Die Enthalpiewerte der untersuchten Proben zeigen sowohl eine verringerte Kristallinität als auch eine schlechtere Rekristallisation. Die Standardanalytik für LLDPE-Polymere wäre die NMR-Spektroskopie und besonders die ^{13}C-NMR-Spektroskopie. Diese Methode konnte aus Gründen der Löslichkeit nicht angewendet werden. Um eine erfolgreiche ^{13}C-Messung durchführen zu können, wäre eine 10 Gew.% Lösung des Polymers in $C_2D_2Cl_4$ erforderlich gewesen, was einer Menge von knapp 50 mg in 1 mL Lösungsmittel entsprochen hätte. Selbst nach einer

Tabelle 9.5: DSC Ergebnisse der mittels Copolymerisation hergestellten Polymere.

	1-Hexen (Vol.%)	t_{Pol} (min)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMWPE (%)	Smp1 (°C)	ΔH_{m1} $\left(\frac{J}{g}\right)$	Smp2 (°C)	ΔH_{m2} $\left(\frac{J}{g}\right)$
10 K/min Messungen[(a)]									
1	5	1	700	20.5	23	129.3 + 135.4	127	126.2	88
2	5	5	2 400	4.4	25	131.3 + 138.9	149	126.6	98
3	5	15	2 440	5.1	28	132.9 + 139.4	163	128.6	108
4	5	60	360	16.1	45	130.3 + 139.5	159	126.5	112
5[(a)]	6×0.33	60	1 200	4.47	34	138.1	181	134.2	123
6[(b)]	6×0.17	60	1 380	2.39	44	140.1	194	135.7	126
1 K/min Messungen[(b)]									
1	5	1	700	20.5	23	126.4 + 131.1	135	124.2	98
2	5	5	2 400	4.4	25	127.7 + 135.3	159	124.5	105
3	5	15	2 440	5.1	28	128.8 + 135.5	173	125.4	123
4	5	60	360	16.1	45	127.2 + 135.6	170	124.4	120
5[(a)]	6×0.33	60	1 200	4.47	34	132.8 + 136.1	175	129.9	113
6[(b)]	6×0.17	60	1 380	2.39	44	135.2 + 138.4	195	131.5	128

Weitere Bed.: Cr1 = 1.16 µmol; XPO 2326 = 50 mg; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol;V_{Heptan} = 100 mL.
(a) DSC: RT → 200°C, 10 K/min, 5 min Haltezeit; 200°C → -50°C, 10 K/min, 5 min Haltezeit; -50°C → 200°C, 10 K/min.
(b) DSC: RT → 180°C, 1 K/min; 180°C → -10°C, 1 K/min; -10°C → 180°C, 1 K/min.
(a)Cr1 = 2.33 µmol; XPO 2326 = 100 mg; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol;V_{Heptan} = 300 mL.
(b)Cr1 = 3.49 µmol; XPO 2326 = 150 mg; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol;V_{Heptan} = 300 mL.

Anlösezeit von 72h in 130°C heißem $C_2Cl_4D_2$ konnte weder eine Lösung, noch ein homogenes Gel erzeugt werden. Auch die ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht durchgeführt werden. Zusätzlich wäre eine spezifische Auswertung, aufgrund der unterschiedlichen Oligomerisierungsprodukte, nicht möglich gewesen. Ausgewählte Proben wurden von unserem Industriepartner LyondellBasell mittels IR-Spektroskopie untersucht. Durch die sehr große Spektrenbibliothek konnten die Proben hinsichtlich ihrer C_4-Seitenketten und ihrer Dichte analysiert werden (Tabelle 9.6).

Die Proben mit kurzen Polymerisationszeiten wurden nicht analysiert, da die Probenmenge nicht ausreichend für eine aussagekräftige Analytik war. Interessanterweise liegen alle Polymere in einem engen Dichtebereich, welcher sowohl für UHMWPE (vgl. Tabelle 1.2, S. 29) als auch für LLDPE gilt (0.87-0.94 g·cm^{-3}). Vielmehr besaßen die Proben einen C_4-Seitenkettenanteil zwischen 1.2 und 3.2%. Durch die enge Molekulargewichtsverteilung und den deutlichen Anteil an UHMWPE kann daraus geschlossen werden, dass UHMW-LLDPE Copolymere, sowohl durch eine kontinuierliche Zugabe an Comonomer als auch durch Tandem-Katalyse erhalten wurden.

Tabelle 9.6: IR-Ergebnisse der mittels Copolymerisation hergestellten Polymere.

	1-Hexen (Vol.%)	t_{Pol} (min)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMWPE (%)	1-Hexen-Einbau (%)	Dichte $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$
1	5	1	700	20.5	23	n.a.	n.a.
2	5	5	2 400	4.4	25	n.a.	n.a.
3	5	15	2 440	5.1	28	3.2	0.9257
4	5	60	360	16.1	45	-	0.927
$5^{(a)}$	6×0.33	60	1 200	4.47	34	2.0	0.9314
$6^{(b)}$	6×0.17	60	1 380	2.39	44	1.2	0.9284

Weitere Bed.: Cr1 = 1.16 µmol; XPO 2326 = 50 mg; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol;V_{Heptan} = 100 mL.
(a)Cr1 = 2.33 µmol; XPO 2326 = 100 mg; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol;V_{Heptan} = 300 mL.
(b)Cr1 = 3.49 µmol; XPO 2326 = 150 mg; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol;V_{Heptan} = 300 mL.

9.4 Synthese von linearem HDPE in Gegenwart eines Comonomers

Damit das Reaktorblendkonzept zur Synthese von HDPE/UHMW-LLDPE Polymeren zum Erfolg geführt werden kann, muss ein geeigneter Katalysator gefunden werden, welcher trotz der Gegenwart eines Comonomers ausschließlich Ethylen polymerisiert. Mit dem Eisenkomplex FeBIP steht ein Vertreter der Brookhart-Katalysatoren zur Verfügung, welche dafür bekannt sind, dass sie hochlineare Polyethylene erzeugen.[114] Dies sollte bestätigt werden, in dem FeBIP in Kombination mit FeCl cogeträgert wurde (vgl. Tabelle 9.7) und andererseits zusammen mit 1-Hexen in der Ethylenpolymerisation untersucht wurde (vgl. Tabelle 9.8).

Tabelle 9.7: Hybridträgersystem bestehend aus Oligomerisierungskatalysator und dem HDPE-Katalysator FeBIP.

	FeCl $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	Smp1 (°C)
1	2.1	10.1	82.7	14.2	11 600	242	6.3	138.4
2	5.2	10.1	66.0	8.2	5 300	224	4.9	138.4
3	1.5	13.7	90.1	6.7	4 350	254	5.1	138.8
4	3.8	11.5	75.2	15.1	9 800	238	5.1	137.1
5	7.6	7.7	50.3	16.1	10 500	226	4.8	136.4
6	11.5	3.8	24.8	18.5	12 000	204	7.6	135.8
7	-	10.1	100	7.9	7 700	220	4.9	137.4

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 100 mg; Al : M = 600 :1; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 60 min; T_{Pol} = 40°C;
TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL.

Anhand der thermischen Analyse und der Molmassenbestimmung wurde darauf geschlossen, dass kein Einbau eines Comonomers erfolgte, da jeweils ein Schmelzpunkt größer als 135°C erhalten wurde, welcher typisch für lineares PE ist. Weiter bestätigt wird diese These durch die gleichbleibenden Molekulargewichte, welche nur einer minimalen Streuung unterliegen und deren Form auch nahezu identisch ist (vgl. Abbildung 9.10, links). Einzig bei Eintrag 6 in Tabel-

le 9.7 macht sich ein stärkeres Absinken und eine leichte Verbreiterung der MWD bemerkbar. Um vollkommen auszuschließen, dass FeBIP bei hohen 1-Hexen Konzentrationen einen Einbau zeigt, wurden Referenzpolymerisationen in Gegenwart von 1-Hexen durchgeführt. Auf eine kontinuierliche Zudosierung wurde verzichtet, stattdessen wurde die 1-Hexen-Menge auf 10 mL erhöht. Die Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen sind in der nachfolgenden Tabelle dargelegt.

Tabelle 9.8: Simulierte Tandem Katalyse mit 1-Hexen und FeBIP zur Untersuchung der Eignung von FeBIP für lineares PE, ohne Comonomereinbau. Variiert wurde die Polymerisationszeit.

	1-Hexen (mL)	t_{Pol} (min)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	$Mw^{(a)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(a)}$	$Smp1^{(b)}$ (°C)	Kristallinität$^{(b)}$ (%)
1	10	15	14 900	144	29	136.4	63.3
2	10	30	8 200	116	18	135.7	64.3
3	10	60	4 300	123	20	136.8	64.9
4	-	60	7 700	220	4.9	137.4	60.5

Weitere Bedingungen: FeBIP = 10.1 µmol/L; XPO 2326 = 100 mg; Al : M = 800 :1; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 90 mL. (a) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (b) Bestimmt mittels DSC und Lit.[414]

In Abhängigkeit der Polymerisationszeit zeigte sich ein starkes Absinken von Mw im Vergleich zur Homopolymerisation ohne 1-Hexen. Dabei wurden auch hohe Polydispersitäten von bis zu 29 mit einer bimodalen MWD beobachtet. Die entsprechenden HT-GPC Kurven sind in der Abbildung 9.10 (rechts) gezeigt.

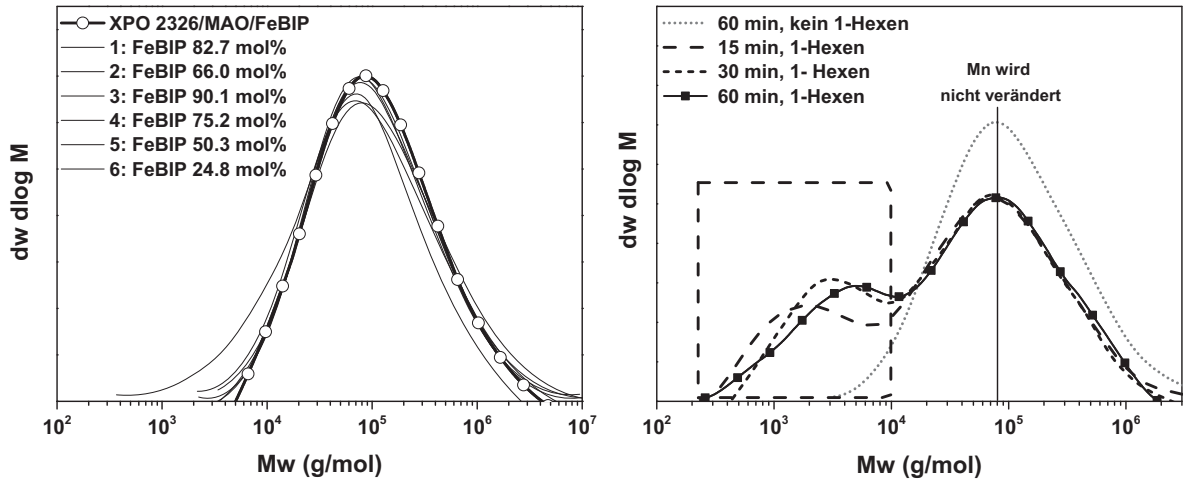


Abbildung 9.10: HT-GPC Messungen der erhaltenen Polymere von FeBIP in Gegenwart von FeCl (links) und in Gegenwart von 1-Hexen. 1-6: XPO 2326/MAO/(FeBIP-FeCl)

Aus den Ergebnissen ergab sich die Möglichkeit, dass der Eisenkomplex bei hohen Konzentrationen an 1-Hexen entgegen der Erwartung einen Einbau zeigte. Um dies auszuschließen wurden DSC Messungen durchgeführt. Entsprechende Copolymere müssten demnach, analog

zu den Polymeren in Kapitel 9.3, ein Absinken des Schmelzpunktes und unter Umständen eine Verringerung der Kristallinität zeigen. Die entsprechenden Schmelzpunkte lagen unverändert hoch mit Werten über 135°C und Kristallinitäten im Bereich des FeBIP-HDPE-Homopolymers. Die entsprechenden DSC Kurven sind in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

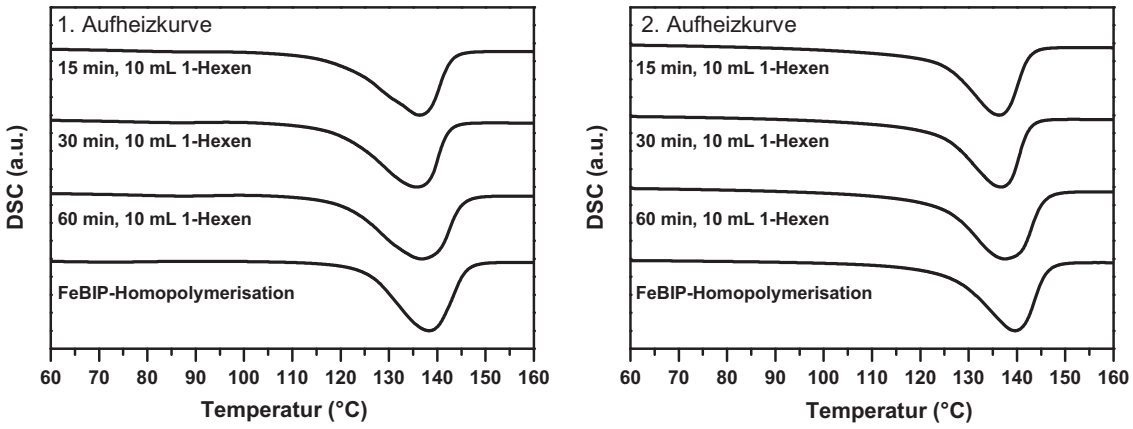


Abbildung 9.11: DSC Messungen (10 K/min) an den Referenzpolymerisationen von geträgertem FeBIP mit 1-Hexen. (links) Die erste Aufheizkurve zeigt in allen Fällen keine Unterscheidung zur reinen Homopolymerisation. Auch in der zweiten Aufheizkurve wird nur das klassische Schmelzverhalten von linearem PE beobachtet (rechts). Werte, siehe Tabelle 9.8.

Somit kann aus der Kombination aus Molmassencharakterisierung und thermischer Analyse geschlussfolgert werden, dass FeBIP in Gegenwart eines 1-Olefins exklusiv lineares HDPE bildet. Hohe 1-Hexenkonzentrationen bewirkten nur eine Verringerung der Molmasse, jedoch keinen Einbau. Ausgehend von der Tatsache, dass alle drei Komponenten für die erforderliche Tandem-Katalyse zur Verfügung standen, wurden nun ternäre Katalysatorzusammensetzungen entwickelt.

9.5 Tandem-Katalyse zu ultra-hochmolekularen Olefincopolymeren

Mit den Erkenntnissen, dass FeBIP auch in Gegenwart großer 1-Hexenkonzentrationen lineares HDPE ohne Verzweigungen herstellen kann und Cr1 mit geringen 1-Hexenkonzentrationen immer noch in der Lage ist UHMW-Polymere zu erzeugen, wurden ternäre Katalysatorsysteme hergestellt und in der Ethylenpolymerisation untersucht. Darüber hinaus wurden Versuche in den größeren Maßstab überführt. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in der Tabelle 9.9 dargelegt.

Die Variation der Katalysatorzusammensetzung orientierte sich an den Ergebnissen der Voruntersuchungen. Die Variation des UHMW-Katalysators Cr1 erfolgte zwischen 10.3 mol% (Eintrag 2) und 36.7 mol% (Eintrag 1). Es zeigte sich in den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung, dass das Verhältnis zwischen FeCl und Cr1 maßgeblich für die Produktzusammen-

Tabelle 9.9: Ternäre Tandem-Katalysatoren und deren Eigenschaften in der Ethylenpolymerisation.

	FeCl $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 (mol%)	Auswaage (g)	Aktivität$^{(a)}$ $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw$^{(b)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD$^{(b)}$	UHMW (%)
1	9.9	10.1	11.6	36.7	8.9	2 800	1 290	9.4	39.7
2	9.9	10.1	2.3	10.3	12.6	5 600	200	4.9	4.1
3	9.9	10.1	4.7	19.0	11.4	4 550	260	12.6	6.5
4	19.7	10.1	4.7	13.6	12.1	3 450	240	7.4	4.2
5	29.6	10.1	4.7	10.6	10.3	2 300	308	6.8	4.8
6$^{(d)}$	6.6	2.2	2.6	22.8	120	21 900	268	10.1	6.6
7$^{(d)}$	7.0	4.3	2.7	19.3	150	22 900	194	10.8	3.9
8$^{(d)}$	7.7	4.5	5.2	29.9	150	14 300	210	11.4	4.4
9$^{(d)}$	5.6	3.5	5.0	35.5	150	7 600	248	10.6	6.6

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 100 mg; Al : M = 800 :1; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL. (a) Berechnung mit allen drei Katalysatoren. (b) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. (c) Bestimmt mittels DSC. (d) Scale-Up Zang; $p_{Ethylen}$ = 10 bar; TiBAl = 3.0 mmol; V_{Heptan} = 700 mL.

setzung verantwortlich war. So wurde bei Eintrag 1 in der Tabelle eine bimodale Verteilung mit deutlichem UHMWPE Anteil erhalten. Bei allen anderen Polymerisationen wurden geringere UHMWPE-Anteile von unter 10% festgestellt. Es ist davon auszugehen, dass durch eine hohe Aktivität von FeCl zu große Mengen an 1-Hexen entstanden sind. In der direkten Folge wurden die charakteristischen Polymerisationseigenschaften von Cr1 zu niedrigeren Molmassen verschoben.

Dieser Effekt wurde mittels DSC genauer analysiert. Erneut wurden die Proben zwei verschiedenen Heizraten (1 K/min und 10 K/min) ausgesetzt, um verschiedene kristalline Spezies zu ermitteln (vgl. Tabelle 9.10). Im Vergleich zeigte sich bei den verschiedenen Heizraten jeweils ein Schmelzpunkt, mit Ausnahme der Probe mit dem höchsten UHMWPE-Anteil von 36.7%. Hier wurden mit der langsameren Heizrate zwei Schmelzpunkte von 130.3°C und 135.5°C detektiert. Gemäß den Schmelzpunkten von HDPE und UHMWPE wurde hier ein Reaktorblend aus UHMW-LLDPE und linearem HDPE erhalten. Eine Schmelzpunkterniedrigung wurde besonders bei Erhöhung des FeCl-Katalysators bemerkt. Beim maximalen Gehalt von 66.7 mol% wurde ein Absinken des Schmelzpunktes auf 132.0°C, bei gleichzeitiger Verringerung der Enthalpie (37.5% Kristallinität) beobachtet. Somit wurden hier große Anteile von LLDPE, ohne hochmolekulare Fraktion gebildet, was auch an der verschlechterten Rekristallisation erkannt werden kann.

Die entsprechenden Materialien wurden dann hinsichtlich ihres 1-Hexengehaltes durch IR-Analytik untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 9.11. Die Probe mit dem höchsten Anteil an FeCl (Eintrag 5) zeigt im Blend einen Gehalt von 5.8%. Auch anhand der Dichten

Tabelle 9.10: Thermische Analyse der erhaltenen Polymere aus der Tandem-Katalyse mit 10 K/min und 1 K/min.

	FeCl (mol%)	FeBIP (mol%)	Cr1 (mol%)	$Mw^{(b)}$ $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	$PD^{(b)}$	UHMW (%)	Smp1 (°C)	ΔH_{m1} $\left(\frac{J}{g}\right)$	Smp2 (°C)	ΔH_{m2} $\left(\frac{J}{g}\right)$
10 K/min Messungen										
1	31.3	32.0	36.7	1 290	9.4	39.7	138.3	186	135.7	180
2	44.4	45.3	10.3	200	4.9	4.1	137.2	166	139.5	178
3	40.1	40.9	19.0	260	12.6	6.5	137.5	170	140.2	182
4	57.1	29.3	13.6	240	7.4	4.2	140.9	137	141.8	139
5	66.7	22.7	10.6	308	6.8	4.8	132.0	110	129.8	98
$6^{(d)}$	57.9	19.3	22.8	268	10.1	6.6	134.2	155	137.6	157
$7^{(d)}$	50.0	30.7	19.3	194	10.8	3.9	136.6	149	138.9	170
$8^{(d)}$	44.2	25.9	29.9	210	11.4	4.4	133.5	145	135.1	164
$9^{(d)}$	39.7	24.8	35.5	248	10.6	6.6	133.9	142	133.7	159
1 K/min Messungen										
1	31.3	32.0	36.7	1 290	9.4	39.7	$130.3^{(e)}$	184	132.1	178
2	44.4	45.3	10.3	200	4.9	4.1	133.4	167	134.3	188
3	40.1	40.9	19.0	260	12.6	6.5	133.5	174	134.1	190
4	57.1	29.3	13.6	240	7.4	4.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5	66.7	22.7	10.6	308	6.8	4.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$6^{(d)}$	57.9	19.3	22.8	268	10.1	6.6	130.7	160	133.6	166
$7^{(d)}$	50.0	30.7	19.3	194	10.8	3.9	127.1	151	130.6	168
$8^{(d)}$	44.2	25.9	29.9	210	11.4	4.4	128.0	145	130.6	161
$9^{(d)}$	39.7	24.8	35.5	248	10.6	6.6	127.8	151	130.5	162

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 100 mg; Al : M = 800 :1; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL. (a) Berechnung mit allen drei Katalysatoren. (b) Bestimmt mittels HT-GPC in 1,2,4-TCB. c) Bestimmt mittels DSC. (d) Scale-Up Zang; $p_{Ethylen}$ = 10 bar; TiBAl = 3.0 mmol; V_{Heptan} = 700 mL. (e) Zweiter Smp. bei 135.5°C.

der Polymere können die Ergebnisse nachvollzogen werden. Bei einer zu hohen Dominanz an LLDPE und UHMWPE sinkt die Dichte, entsprechend der schlechteren Kristallisationsfähigkeit und der Erhöhung der „*tie molecules*“ ab. So wird die Dichte in Eintrag 5 deutlich auf 0.933 g·cm^{-3} reduziert. Lineare HDPE-Homopolymere besitzen eine Dichte von 0.952-0.965 g·cm^{-3}. Ein entsprechender Zusatz von niedermolekularen Verbindungen reduziert diesen Wert.

Bei den Scale-Up Versuchen (Einträge 6-9 jeweils) wurden lediglich UHMWPE-Anteile von 3.9% - 6.6% erhalten. Da Cr1 in den bisherigen Polymerisationen stets eine Polydispersität größer als 2 gezeigt hatte, ist davon auszugehen, dass Anteile an LLDPE mit Molmassen kleiner als 10^6 g·mol^{-1} vorliegen. Besonders der letzte Eintrag in Tabelle 9.11 legt dies nahe, da der Comonomeranteil mit 2.0% und der UHMWPE-Anteil von 6.6% zwar in den gewünschten Bereichen liegen, die Dichte jedoch bei 0.93 g·cm^3 liegt. Somit müssen größere Mengen an LLDPE mit niederer Molmasse neben linearem HDPE vorliegen.

Tabelle 9.11: IR-Analytik der durchgeführten Tandemreaktionen.

	FeCl (mol%)	FeBIP (mol%)	Cr1 (mol%)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	1-Hexen (%)	Dichte $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$
1	31.3	32.0	36.7	1 290	9.4	0.8	0.9448
2	44.4	45.3	10.3	200	4.9	1.2	0.9570
3	40.1	40.9	19.0	260	12.6	-	0.9544
4	57.1	29.3	13.6	240	7.4	0.8	0.9512
5	66.7	22.7	10.6	308	6.8	5.8	0.9330
6	57.9	19.3	22.8	268	10.1	0.8	0.9516
7	50.0	30.7	19.3	194	10.8	2.3	0.9581
8	44.2	25.9	29.9	210	11.4	2.6	0.9553
9	39.7	24.8	35.5	248	10.6	2.0	0.9314

Aus den Ergebnissen wird somit deutlich, dass die Feinabstimmung des Systems sehr sensitiv gegenüber allen Parametern ist. Dennoch kann aus diesen repräsentativen Reaktionen geschlossen werden, dass das Tandem-Reaktorblendkonzept mit den hier dargelegten Synthesemethoden zum Erfolg geführt werden konnte.

9.6 Bestätigung der Tandem-Katalyse durch 1-Hexen Zugabe

Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden Synthesen mit reinem 1-Hexen durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Experimente aufgenommen. Zum Vergleich wurde eine Polymerisation ohne Comonomer durchgeführt, um das Verhalten des reinen Zweizentrenkatalysators XPO 2326/MAO/(FeBIP-Cr1) zu zeigen.

Tabelle 9.12: Referenzpolymerisationen zu den ternären Tandem-Katalysatorsystemen durch die Zugabe von 1-Hexen.

	1-Hexen (mL)	FeBIP $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Cr1 $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMWPE (%)	Smp1 (°C)	Smp2 (°C)
1	1.0	10.1	11.6	4 000	660	10.8	14	140.0	139.7
2	2.5	10.1	11.6	5 640	580	13.9	16	137.4	139.5
3	5.0	10.1	11.6	7 890	520	10.3	18	137.5	139.3
4[(a)]	10	10.1	11.6	5 300	640	29.7	13	125.6	133.9
5	-	10.1	11.6	4 880	1 720	16.6	50	142.6	138.3

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 100 mg; Al : M = 800 :1; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 60 min; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL. DSC: 10 K/min, RT → 200°C; 200°C → -50°C; -50°C → 200 °C.
(a) Zweiter Schmelzpunkt bei 136.8°C.

Im Vergleich liegen die Aktivitäten mit reinem 1-Hexen höher, als bei den durchgeführten Tandem-Reaktionen, was auch daran liegt, dass FeCl mit der 1-Hexen-Synthese in die Berechnung der Aktivität mit einfließt. Mit der sukzessiven Erhöhung der 1-Hexenkonzentration

verbreitert sich die Polydispersität der erzeugten Polymere, bis beim höchsten 1-Hexen-Gehalt ein Wert von knapp 30 erreicht wurde. Die Vergleichspolymerisation ohne Comonomer zeigt auch eine breite MWD, jedoch sind die Molekulargewichte deutlich höher und es wurde ein UHMWPE-Anteil von 50% erhalten. Die Ergebnisse der HT-GPC sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

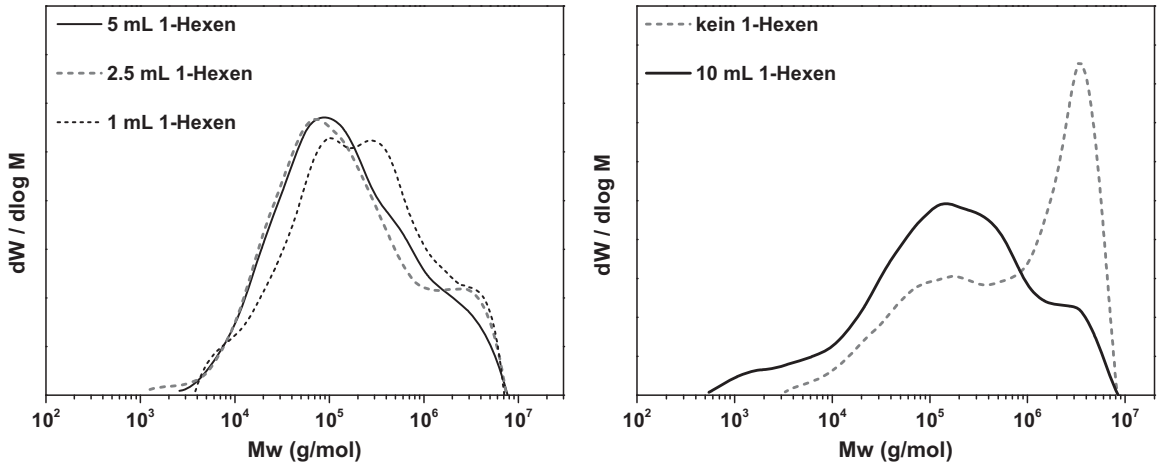


Abbildung 9.12: HT-GPC Messungen an den dargestellten Polymerisationen des Zweizentrenkatalysators Cr1-FeBIP in Gegenwart von 1-Hexen. (rechts) Ergebnisse ohne den Einfluss eines Comonomers und mit der höchsten Konzentration im Vergleich.

Aus dem Verlauf der HT-GPC Kurve von Eintrag 4 wird deutlich, dass 10 Vol.% 1-Hexen einen Anteil an niedermolekularen PE-Fraktionen im Bereich von 1 000 - 10 000 g·mol^{-1} erzeugte. Derart hohe Konzentrationen bewirken demnach eine starke Verminderung der kinetischen Kettenlängen von FeBIP und Cr1.

Die thermische Analyse mittels DSC zeigte bei einer Aufheizrate von 10 K/min durchweg hohe Schmelzpunkte und nur bei der höchsten 1-Hexen Konzentration eine Andeutung einer Separation der Schmelzpunkte, wie sie schon bei den Systemen 1-Hexen - Cr1 und FeCl - Cr1 aufgetreten waren. Die Verringerung der Heizrate auf 1 K/min (vgl. Abbildung 9.13) konnte auch hier das Vorliegen von mehreren Fraktionen bestätigen, wobei nach dem Aufschmelzen keine Unterscheidung mehr getroffen werden konnte. Besonders das Material mit 10 mL 1-Hexen im Ansatz zeigte mit drei Schmelzpunkten (122.9°C, 130.0°C und 133.4°C) die größte Heterogenität. Die gesammelten Werte der thermischen Analyse sind in der Tabelle 9.13 aufgeführt.

Dabei wird deutlich, dass sowohl die Kristallinitäten, als auch die Schmelzpunkte mit steigendem 1-Hexengehalt absinken, was auch schon bei der Tandem-Katalyse unter Verwendung des Oligomerisierungskatalysators FeCl beobachtet wurde.

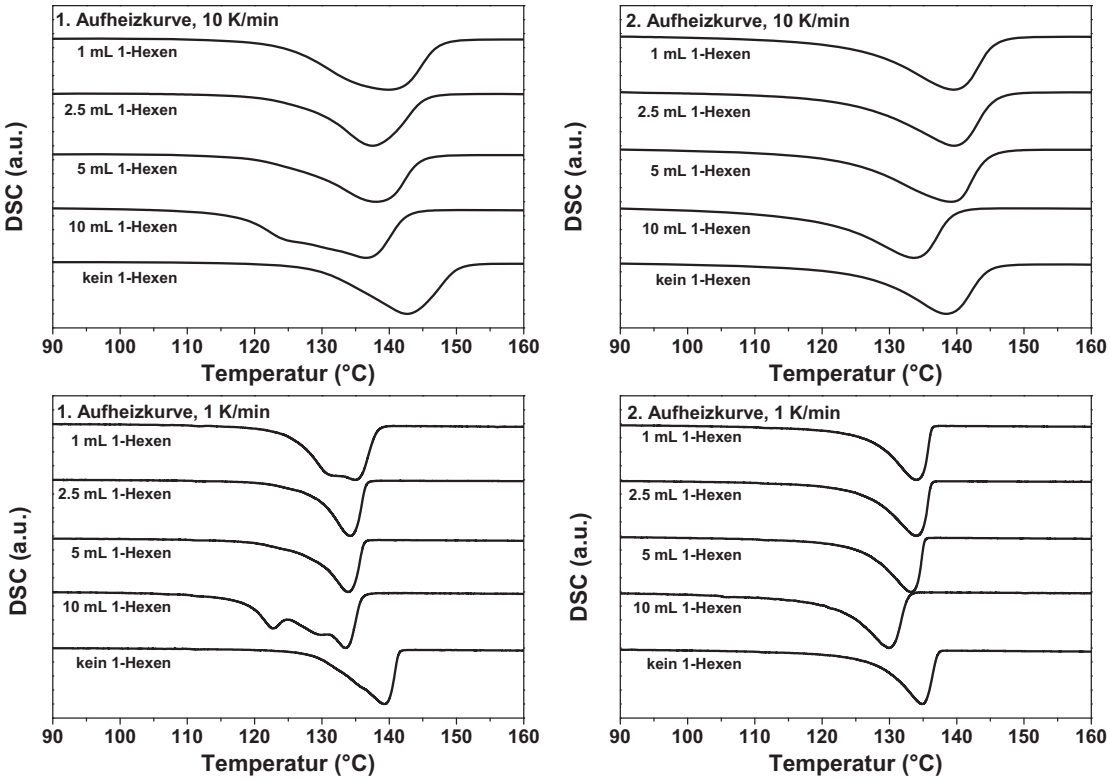


Abbildung 9.13: DSC Untersuchungen der Polymerisation des Zweizentrenkatalysators Cr1-FeBIP in Gegenwart von 1-Hexen. (a) Messungen mit 10 K/min. (b) Messungen mit 1 K/min. Werte, siehe Tabelle 9.13

Tabelle 9.13: Thermische Eigenschaften der verschiedenen Referenzsysteme zur Überprüfung des Tandem-Konzeptes.

	1-Hexen (mL)	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMWPE (%)	Smp1 (°C)	ΔH_{m1} $\left(\frac{J}{g}\right)$	Smp2 (°C)	ΔH_{m2} $\left(\frac{J}{g}\right)$
10 K/min Messungen								
1	1.0	660	10.8	14	140.0	181	139.7	178
2	2.5	580	13.9	16	137.4	168	139.5	176
3	5.0	520	10.3	18	137.5	176	139.3	182
4	10	640	29.7	13	136.6$^{(a)}$	161	133.9	165
5	-	1 720	16.6	50	142.6	194	138.3	189
1 K/min Messungen								
1	1.0	660	10.8	14	132.1 + 135.0	197	134.0	194
2	2.5	580	13.9	16	134.3	179	134.0	189
3	5.0	520	10.3	18	133.9	181	133.1	190
4	10	640	29.7	13	122.9 + 130.0 + 133.4	170	129.9	165
5	-	1 720	16.6	50	139.5	198	134.5	197

Weitere Bedingungen: FeBIP = 1.01 µmol; Cr1 = 1.16 µmol; XPO 2326 = 100 mg; Al : M = 800 :1; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; t_{Pol} = 60 min; T_{Pol} = 40°C; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL. DSC: 10 K/min, RT → 200°C; 200°C → -50°C; -50°C → 200°C. DSC: 1 K/min, RT → 180°C; 180°C → -30°C; -30°C → 180°C. (a) Zweiter Schmelzpunkt bei 125.6°C.

Durch die vorliegenden Ergebnisse der simulierten Tandem-Reaktion kann gesagt werden, dass mit den Dreizentren-Trägerkatalysatoren (FeBIP - Cr1 - FeCl) die Synthese von HDPE/UHMW-LLDPE Reaktorblends möglich ist. Aufgrund der breiter werdenden Molekulargewichtsverteilung von Cr1 in Gegenwart eines Comonomers ist es jedoch nur bedingt möglich exklusiv UHMW-LLDPE herzustellen. Anteile an hochmolekularen Fraktionen an LLDPE sind sehr wahrscheinlich zugegen, können aber aufgrund der übereinander liegenden Fraktionen in der HT-GPC kaum voneinander unterschieden werden.
Eine Fraktionierung mittels CRYSTAF (*crystallization analysis fractionation*) wurde versucht, aufgrund der sehr geringen Unterschiede der Molmassenfraktionen konnte jedoch keine sinnvolle Aussage getroffen werden.
Um die Möglichkeiten des Trägermaterials voll auszuschöpfen, wurde im Folgenden noch eine andere Trägerungsmethode untersucht, bei der die Immobilisierung im Porenvolumen des makroporösen Trägermaterials erfolgt.

9.7 Variation der Trägerungsmethode

Das makroporöse Trägermaterial XPO 2326 verfügt mit 1.47 $mL \cdot g^{-1}$ über ein großes Porenvolumen. Gleichzeitig liegen durch die Calcinierung bei 600°C nur noch sehr wenige Silanolgruppen vor, welche als Katalysatorgifte wirken können.[40] Aus diesem Grund wurde als Trägerungsmethode die „*Incipient wetness impregnation*“ durchgeführt. Dabei wurde eine gekühlte Lösung der aktivierten Katalysatoren, bestehend aus MAO (30%ig) und den gesammelten Einwaagen der Komplexe, zum Träger gegeben.[84,421] Die Menge an MAO wurde so gewählt, dass exakt 1.05× das Porenvolumen und ein Al : M Verhältnis von 600:1 resultierte. Aufgrund der höheren Reaktivität des 30%-igen MAO wurden Träger und Katalysatoren vor der MAO-Zugabe auf eine Temperatur von -30°C gekühlt.



Abbildung 9.14: Vorbereitung des aktiven, geträgerten Katalysators auf XPO 2326.

Nachdem die Katalysatorlösung zum Trägermaterial gegeben wurde, musste so lange gerührt werden, bis ein homogenes und rieselfähiges Pulver erhalten wurde. Der polymerisationsaktive Träger wurde dann in Heptan aufgenommen und die entsprechende Menge an Dispersion für die Polymerisation entnommen. Folgende Katalysatoren wurden in dieser Trägerungsmethode genauer untersucht.

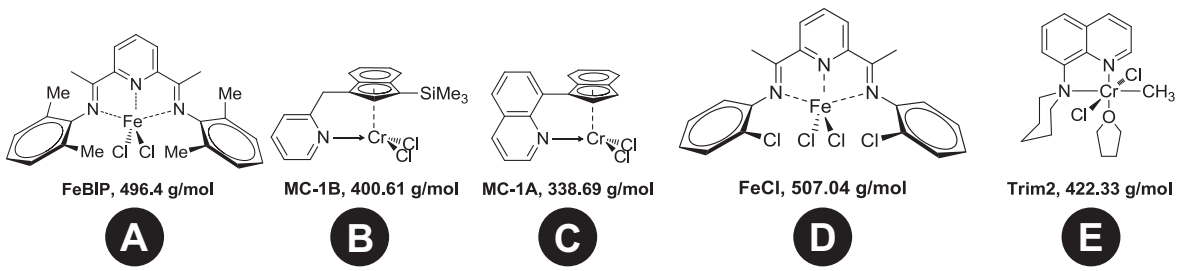


Abbildung 9.15: Katalysatoren, welche durch die Imprägnierung des Porenvolumens auf XPO 2326 geträgert wurden. MC-1A und MC-1B verhalten sich in ihren Polymerisationseigenschaften ähnlich zu Cr1. Die Katalysatoren A) - D) wurden von LyondellBasell zur Verfügung gestellt. Der Komplex E wurde aus Heidelberg (AG Enders, M. Ronellenfitsch) erhalten.

Neben den Tandem-Reaktionen zu den HDPE/UHMW-LLDPE Reaktorblends wurden zusätzlich noch die Katalysatoren FeCl und Trim2 bei höheren Drücken von 10 bar untersucht. Es sollte hier untersucht werden, wie sich die Katalysatoren in Abhängigkeit ihrer Trägerung unterscheiden. Zum besseren Vergleich wurden parallel Versuche im kleinen Maßstab bei 5 bar durchgeführt, um zu sehen, wie sich die Katalysatoren in Abhängigkeit des Druckes verhalten. Die Ergebnisse der Oligomerisierung sind in der nachfolgenden Tabelle 9.14 aufgeführt.

Tabelle 9.14: Heterogene Trimerisierungen mit FeCl und Trim2 auf makroporösem Silica XPO 2326 bei 10 bar.

	Katalysator	c $\left(\frac{\mu mol}{L}\right)$	T_{Rxn} (°C)	p (bar)	t_{Rxn} (min)	% 1-Hexen$^{(a)}$ /100 mL Heptan	C_8-$C_x$$^{(b)}$ (%)
1	FeCl	3.30	40	10	240	85	330
1$^{(c)}$	FeCl	3.96	40	5	60	4.8	270
2	Trim2	3.90	40	10	250	16	60
2$^{(c)}$	Trim2	4.68	40	5	60	2	170

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 200 mg; Al : M = 600 :1; TiBAl = 3.0 mmol; V_{Heptan} = 600 mL. (a) Bestimmt mittels GC. (b) Meint alle Nebenfraktionen außer die Zielverbindung 1-Hexen. (c) XPO 2326 = 50 mg; TiBAl = 0.5 mmol; V_{Heptan} = 100 mL.

Mit den durchgeführten Experimenten wird bestätigt, dass die Trägerungsmethode gleichermaßen zum Erfolg führte (vgl. Tab. 9.1) und dass eine heterogene Trimerisierung zu 1-Hexen erfolgte. In Abbildung 9.16 kann der Erfolg der Trimerisierung qualitativ mit bloßem Auge nachverfolgt werden. Mit dem System XPO 2326/MAO/FeCl konnte eine mehr als deutliche Volumenzunahme im Reaktionsgefäß beobachtet werden. Aus dem jeweils direkten Vergleich kann abgeleitet werden, dass eine Druckerhöhung deutliche Auswirkungen sowohl auf die Aktivität als auch auf die Selektivität des Katalysators besitzt.

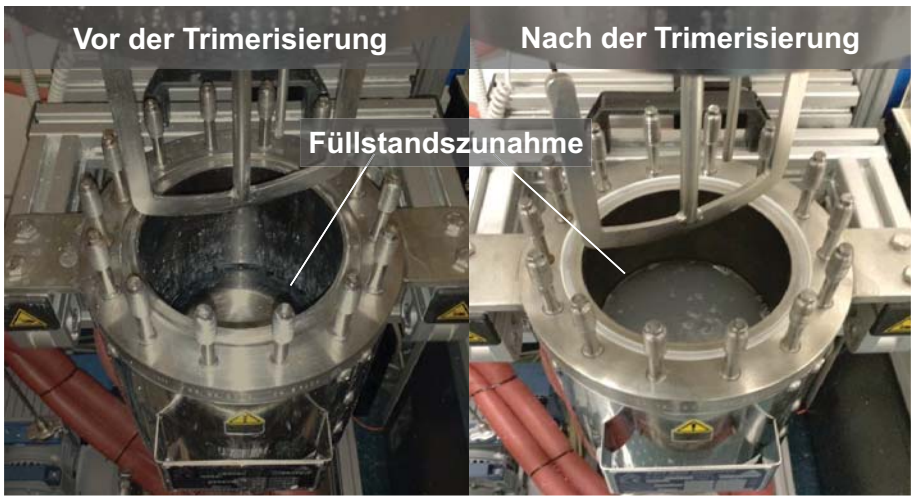


Abbildung 9.16: Vergleich des Füllstandes im Reaktor vor der durchgeführten Trimerisierung am Füllstand von 600 mL n-Heptan (links) und nach der Oligomerisierung (rechts). Die Zunahme des Volumens ist sehr deutlich zu erkennen, was auf eine erfolgreiche 1-Olefinbildung schließen lässt.

Aus den abgebildeten Gaschromatogrammen wird diese These für den FeCl-Katalysator bestätigt. Bei der genaueren Betrachtung der Oligomerisierungsprodukte des Chromkomplexes Trim2 wird ein anderer Trend beobachtet. Hier bilden sich bei der Reaktionsführung mit 5 bar auch Produkte mit kürzerer Retentionszeit als 1-Hexen. Insgesamt zeigte Trim2 eine höhere Selektivität bezüglich der Trimerisierung als der Eisenkomplex.

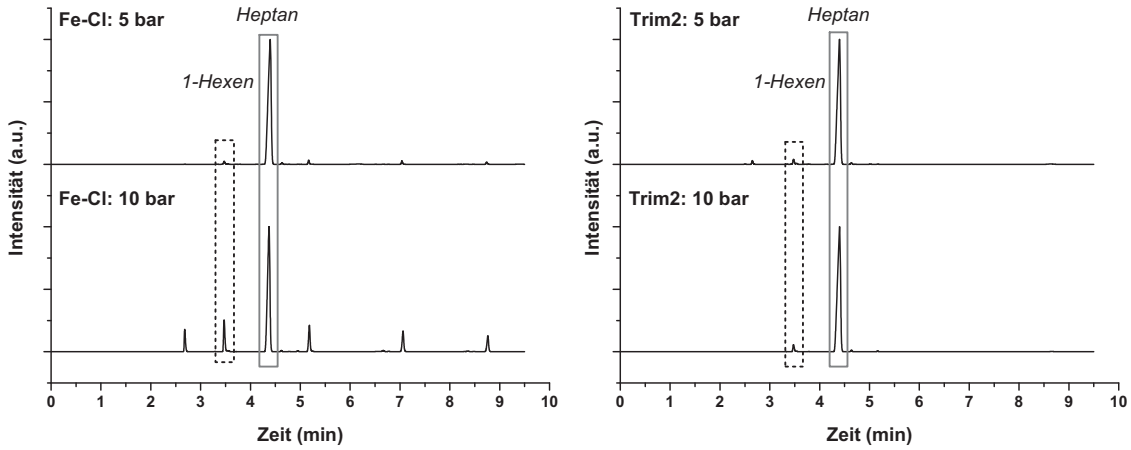


Abbildung 9.17: GC-Analytik der durchgeführten heterogenen Trimerisierungen mit FeCl und Trim2. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass FeCl aktiver, aber auch unselektiver als Trim2 ist.

Bei der Betrachtung des Aktivitätsverlaufes, welcher durch eine Ethylenverbrauchsmessung während des Experimentes aufgenommen wurde, wird die unterschiedliche Reaktivität verdeutlicht (vgl. Abbildung 9.18). Bei annähernd gleicher Konzentration (3.3 µmol·L^{-1}, FeCl; 3.9 µmol·L^{-1}, Trim2) zeigt sich der geträgerte Eisenkomplex um ein Vielfaches aktiver.

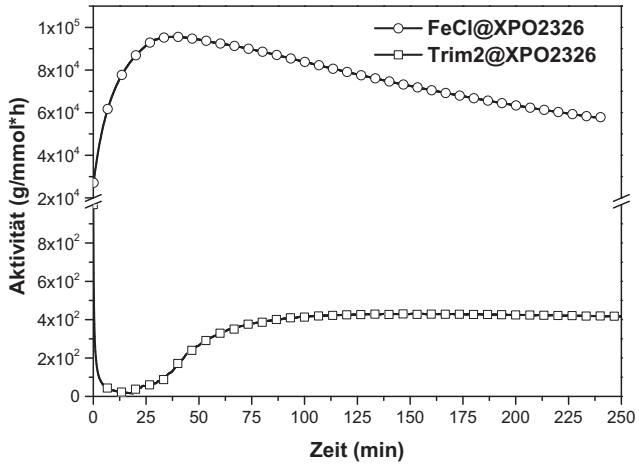


Abbildung 9.18: Kinetikprofile der geträgerten Katalysatoren FeCl und Trim2 auf XPO2326 und 10 bar Ethylendruck.

Dabei ist die Proliferation der Oligomere von Trim2 über einen längeren Zeitraum konstanter, als bei FeCl. Somit erinnert der Verlauf von FeCl mehr an das Aktivitätsprofil von klassischen

Single-Site Katalysatoren, während Trim2 einen ähnlichen Aktivitätsverlauf wie Cr1 in der Polymerisation zeigte (vgl. Abbildung 5.3, S. 114). Aus dem Verlauf von Trim2 kann ferner abgeleitet werden, dass direkt bei der Kontaktierung mit Ethylen noch keine nennenswerte Aktivität zu beobachten war. Erst nach knapp 25 min zeigt sich eine geringe Aktivität, welche nach 75 min ihr Maximum erreicht. Abgeleitet von diesem Verhalten spricht vieles dafür, dass der mit MAO aktivierte Komplex erst durch Ethylen selbst in seine finale Form überführt wird. Genauere Untersuchungen wurden an dieser Stelle aber nicht mehr durchgeführt.

Im Weiteren wurden mit der Porenträgerung weitere Single-Site Kombinationen immobilisiert. Die Polymerisationskatalysatoren MC-1A und MC-1B (Abbildung 9.15, B und C) leiten sich von Cr1 ab und besitzen jeweils stickstoffhaltige Liganden. Der sterische Anspruch beider Single-Site Komplexe ist im Hinblick auf Cr1 verringert, wodurch ein Einbau von 1-Hexen besser erfolgen könnte. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 9.15: Heterogene Trimerisierungen mit FeCl und Trim2 in Kombination mit weiteren Katalysatoren auf makroporösem Silica XPO 2326 bei 5 bar.

	Katalysator	c_1 (µmol)	c_2 (µmol)	c_3 (µmol)	Aktivität $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	Mw $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	PD	UHMW (%)	$C_4{}^{(a)}$ (%)	$\rho^{(a)}$ $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$
1	A,C,E	0.6	0.8	2.37	12 600	352	15.5	10.8	0.8	0.9476
2	A,B,E	0.3	0.7	2.96	11 700	776	21.4	29.4	1.2	0.9477
3	A,B,D	0.8	1.25	0.98	5 000	465	12.2	14.6	2.6	0.9481

Weitere Bedingungen: XPO 2326 = 100 mg; Al : M = 800 :1; t_{Pol} = 60 min; TiBAl = 0.5 mmol; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL. (a) Bestimmt mittels IR.

Es zeigte sich bei den durchgeführten Experimenten, dass die Trägerungsmethode sehr aktive Mehrzentrenkatalysatoren generieren kann. Alle Reaktionen zeigten einen deutlichen Anteil an UHMWPE zwischen 10.8% und 29.4% UHMWPE. In allen Fällen zeigte sich auch, dass die Oligomerisierungskatalysatoren auch in Gegenwart der veränderten Komplexe eine Aktivität zeigen. Anhand der IR-Ergebnisse kann gesehen werden, dass trotz der verringerten Aktivität des Trimerisierungskatalysators Trim2 (vgl. Abbildung 9.18) ein messbarer Anteil an 1-Hexen eingebaut wurde. So zeigen die Systeme mit Trim2 (Einträge 1 und 2) einen Anteil der Butylseitenketten von 0.8% bis 1.2% bei einer geringfügig reduzierten Dichte von 0.947 $g \cdot cm^{-3}$. FeCl wurde entsprechend seiner höheren Aktivität in geringeren Anteilen eingesetzt. Bei dieser Art der Trägerung zeigte sich bei FeCl keine Problematik der Initialkonzentration (vgl. Tabelle 9.2) und auch der Einbau an 1-Hexen war mit 2.6% höher.

Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte in allen Fällen eine bimodale Molmassenverteilung

mit gut sichtbaren Anteilen an UHMWPE. Bei der genaueren Betrachtung der Dichten und den vorherigen Erkenntnissen, dass FeBIP keinen Comonomereinbau zeigt, kann geschlossen werden, dass in diesem Fall besonders hochmolekulare und große Anteile an UHMW-LLDPE im Reaktorblend vorliegen.

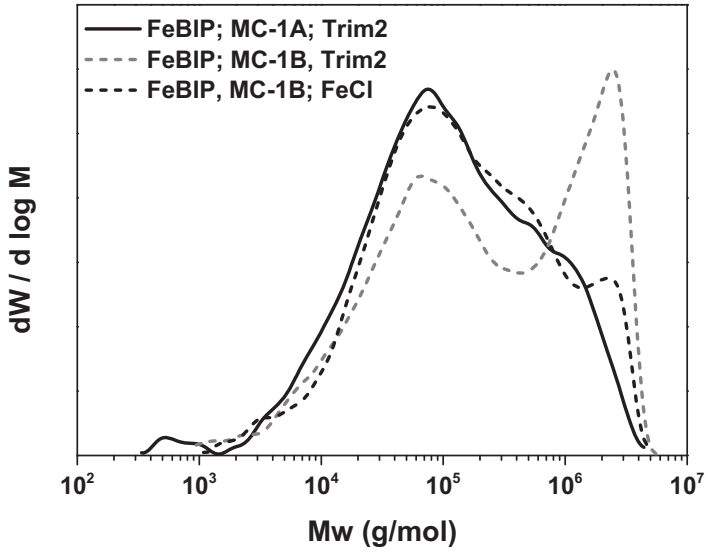


Abbildung 9.19: HT-GPC Kurven der durchgeführten Polymerisationen mit verschiedenen Oligomerisierungskatalysatoren.

9.8 Zusammenfassung

Dieses Kapitel veranschaulicht, wie durch eine systematische Analyse und Vorgehensweise eine erfolgreiche Tandem-Katalyse durchgeführt werden konnte. Dabei wurde zunächst untersucht, wie eine möglichst gute Ausbeute an in-situ gebildetem Comonomer erhalten werden kann. Allgemein zeigte sich, dass eine höhere Temperatur und ein höherer Ethendruck die Geschwindigkeit der 1-Hexenbildung förderte, aber gleichzeitig auch die Selektivität verringert wurde. Durch den Eisenkomplex FeCl und den Chromkomplex Trim2 standen zwei potentielle Katalysatoren für die Tandem-Reaktion zur Verfügung. Dabei zeigte sich Trim2 weniger aktiv, aber selektiver bezüglich 1-Hexen.

Die Vorarbeiten für die Tandem-Katalyse erfolgte zunächst an binären Katalysatorblends, bestehend aus XPO 2326/MAO/(Cr1-FeCl) und XPO 2326/MAO/(FeBIP-FeCl). Durch die komplementäre Analyse aus HT-GPC, DSC und IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass lediglich Cr1 einen Comonomereinbau zeigt und bei geringen Konzentrationen UHMW-LLDPE erzeugt werden konnte. FeBIP zeigt dahingegen keinen Einbau des Comonomers, was durch die gleichbleibende Molmassen und die hohen Schmelzpunkte bestätigt werden konnte.

Referenzpolymerisationen in Gegenwart von reinem 1-Hexen führten zu einer Molmassenerniedrigung mit steigendem Comonomergehalt. Im Falle von Cr1 kommt es zu einem verstärkten Einbau von 1-Hexen, was durch eine kontinuierliche Zudosierung verhindert und kontrollierter durchgeführt werden konnte. Gleichzeitig wurde so auch die in-situ Synthese des Comonomers durch einen Trimerisierungskatalysator simuliert. Das Bisiminopyridin-Eisen-System zeigte bei hohen 1-Hexenkonzentrationen eine Verringerung der Molmasse bei bimodaler Molekulargewichtsverteilung. Mit Hilfe der thermischen Analyse konnte auch hier ein Einbau ausgeschlossen werden.

Der Übergang zu ternären Tandem-Reaktionen wurde sowohl im kleinen als auch im Scale-Up Maßstab durchgeführt. Hier zeigte sich durch geringe Anteile an UHMWPE und dem Vergleich der Dichten, dass größere Mengen an hochmolekularem LLDPE und nicht exklusiv UHMW-LLDPE gebildet wurden. Entsprechend der Überprüfung des Reaktorblendkonzeptes mit in-situ-Tandem-Katalyse wurden Polymerisationen des Zweizentrenkatalysators XPO 2326/MAO/(FeBIP-Cr1) in Gegenwart von 1-Hexen durchgeführt.

Es zeigten sich hier analoge Ergebnisse in der thermischen Analyse, wodurch indirekt der Beweis der erfolgreichen Tandem-Katalyse erbracht werden konnte. Mit steigender Initialkonzentration des Comonomers wurde ein Absinken der Kristallinität und des Schmelzpunktes der ersten Aufheizkurve detektiert.

Die Aktivität der heterogenen Katalysatoren konnte durch eine weitere Trägerungsmethode optimiert werden. Die sogenannte *incipient wetness impregnation* nutze ausschließlich das Porenvolumen des calcinierten Trägermaterials aus. Durch die Verwendung des makroporösen Silica stand hier ein ausreichendes Volumen zur Verfügung. Die reinen Trimerisierungskatalysatoren FeCl und Trim2 wurden auf diese Weise mit Ethylen kontaktiert, wobei sich bei beiden eine gesteigerte Aktivität zeigte.

Auch in der Tandem-Katalyse konnten durch die andere Trägerungsmethode und der Verwendung des Chinolin-Indenyl-Chromkomplexes (MC-1A) und des Pyridyl-Methyl-Indenyl-Chromkomplexes (MC-1B) höhere UHMW-Anteile erreicht werden, als bei der Verwendung von Cr1.

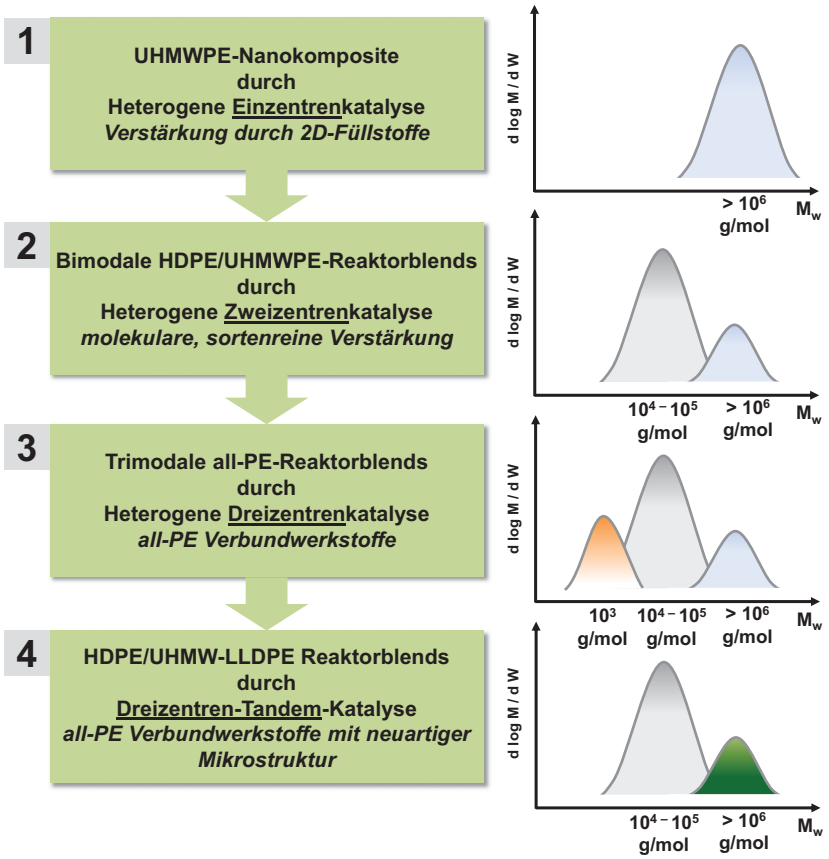
10 Zusammenfassende Diskussion

Die Entwicklung der Polyolefine ist eng mit den Fortschritten aus Katalyse und Technik verknüpft. Durch eine beispielhafte Dynamik in den jeweiligen Sektoren stehen heute Materialien für den Leichtbau, Verpackungen, Energieversorgung oder medizinische Produkte zur Verfügung. Darüber hinaus stehen Polyolefine durch ihre atomökonomische Herstellung für nachhaltige Entwicklung und besitzen gleichzeitig ein attraktives Preis/Leistungsverhältnis mit hoher Ressourcen-, Öko- und Energieeffizienz.

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Herstellung neuer Trägerkatalysatoren für die Synthese von leistungsfähigeren UHMWPE-Nanokompositen und selbstverstärkten PE-Reaktorblends als sortenreine, molekulare Verbundwerkstoffe, die zu 100% recyclefähig sind.

Ermöglicht wurde dies durch die Verwendung neuer 2D-plättchenförmiger (Graphen) sowie nanostrukturierten Trägermaterialien (Silica-Graphen-Hybride) in Verbindung mit leistungsfähigen Katalysatoren. So konnten aus einem einzigen Monomer (Ethylen) neue, attraktive Materialien mit ungewöhnlichen Eigenschaft-Kombinationen erzeugt werden. Die Verknüpfung des einfachen Aufbaus aus CH_2-Einheiten mit überlegenen mechanischen Eigenschaften, erfolgte sowohl durch die homogene Dispersion von Füllstoffen während der Polymerisation als auch durch die Steuerung der Molekulargewichtsverteilung sowie der Mikrostruktur in der UHMWPE-Fraktion.

In Schema 10.1 sind die entsprechenden Arbeitskonzepte anhand der typischen Molekulargewichtsverteilung verdeutlicht. Dabei stand es im Vordergrund unter (1) die Verstärkungswirkung von Graphen im Vergleich zu isotropen und 1D-Füllstoffen in einer monomodalen UHMWPE-Matrix zu untersuchen. Um UHMWPE wirkungsvoll als Blendkomponente einsetzen zu können, sollten mit Zweizentrenkatalysatoren auf Graphen molekulare und nanostrukturierte HDPE/UHMWPE-Reaktorblends erzeugt werden (2). Weiterführend wurde PE-Wachs als dritte Komponente zur unterstützenden Bildung von faserähnlichen Strukturen in trimodalen PE-Reaktorblends eingebaut. Die dazu erforderlichen Dreizentrenkatalysatoren auf Graphen und Silica-Graphen-Hybridmaterialien dienten dazu den Einfluss auf die Nanostrukturbildung genauer zu untersuchen. Abschließend sollten durch die exklusive Steuerung der Mikrostruktur in der UHMWPE-Phase neuartige all-Polyethylene mittels Tandem-Katalyse hergestellt werden (4).



Schema 10.1: Zielsetzungen dieser Arbeit exemplarisch anhand der Steuerung der Molekulargewichtsverteilung durch heterogene Ein- und Mehrzentrenkatalysatoren.

Zum besseren Verständnis der Arbeit und der durchgeführten heterogenen Polymerisationen sollen zunächst die verwendeten Trägermaterialien kurz vorgestellt und ihre prinzipiellen Unterschiede herausgearbeitet werden.

10.1 Trägermaterialien für die heterogene Polymerisation

Die industrielle Polyolefinproduktion ist ohne Trägerkatalysatoren undenkbar. Durch die heterogenen Katalysatoren wird eine gute Morphologiesteuerung mit hoher Schüttdichte und die Vermeidung von Reactor Fouling ermöglicht. Kernpunkt aktueller Forschung ist die Trägerung von Single-Site Katalysatoren, welche eine exakte Steuerung der Mikrostruktur erlauben.[40] Das Trägermaterial an sich spielt ebenso, wie der Cokatalysator und der ÜM-Komplex selbst eine zentrale Rolle, weshalb Severn und Chadwick diese drei Materialien als „*the holy trinity*“ bezeichnet hatten.[52] Gegenstand dieser Arbeit war die Immobilisierung von Komplexen auf neuen Nanomaterialien mit hohem Aspektverhältnis und anisotroper Ausrichtung, was einen Fortschritt im Gegensatz zu bisherigen isotropen Trägermaterialien (Silica) mit sich bringt.

Die unterschiedlichen eingesetzten Trägermaterialien sollten nicht nur die Fixierung des Kata-

lysators gewährleisten, sondern auch die elektrischen und mechanischen Eigenschaften (Steifigkeit, Festigkeit, Zähigkeit) durch eine gute Dispergierung verbessern.

Aufgrund der Funktionalität der Trägermaterialien wurde auch der Begriff Füllstoff verwendet, da dies im Falle dieser Arbeit gleichzusetzen ist. Üblicherweise besitzt ein Trägermaterial nicht die Aufgabe die mechanischen Eigenschaften zu verändern, sondern wird in der Art verwendet, dass nur minimale Rückstände im Polymer vorliegen. Folglich sind industrielle Katalysatoren so optimiert, dass sehr hohe Produktivitäten ($\geq 100\ kg_{PE} \cdot g_{Kat}{}^{-1}$) mit minimalen Katalysatorrückständen im Polymer erhalten werden.[12]

In dieser Arbeit wurden sowohl nanoskalige als auch makroskopische Trägermaterialien eingesetzt, die nahezu die komplette Bandbreite an Geometrien abdecken (vgl. Abbildung 3.13, S. 74). Ein Überblick über die sortenreinen Trägermaterialien ist in der Abbildung 10.1 gezeigt. Dort sind die Träger nach ihrer geometrischen Ausdehnung angeordnet, da über das Aspektverhältnis der größte Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausgeübt wird. Ebenso sind charakteristische Größen, wie Oberfläche ($m^2 \cdot g^{-1}$), Porenvolumen ($mL \cdot g^{-1}$) und Aussagen über die Partikelgröße oder den Porendurchmesser zu finden.

Geometrie	Herstellung		Eigenschaften
2D	Graphit → Graphitoxid → Funkt. Graphen	**FG**	600 m^2/g 80% C, 18.8% O Org. Dispersionen
1D	*Methan: CVD-Verfahren*	**CNT**	270 m^2/g 97% C Primäragglomerate
3D	*Bergmännischer Abbau*	**Graphit**	10 m^2/g 99.5% C Schichtstruktur
3D	*Erdöl-Pyrolyse*	**Carbon Black**	1 050 m^2/g 99.9% C 1.37 mL/g Poröse Struktur
3D	*Sasol-Verfahren*	**Böhmit**	55 m^2/g AlO(OH) Kristallin, 40 nm
3D	*Sol-Gel-Verfahren*	**Silica-XPO 2326**	330 m^2/g 1.47 mL/g poröses SiO_2 Fragmentation
3D	*Emulsionstemplating; Mineralisierung; Calcinierung*	**Nanoschaum NF20**	980 m^2/g 2.0 mL/g 20 nm Poren Fragmentation

Abbildung 10.1: Übersicht über die sortenreinen Trägermaterialien nach ihrer Geometrie, chemischen Zusammensetzung, Oberfläche und besonderen Charakteristika.

Die entsprechenden Hybridsysteme, die sowohl isotropes Silica als auch Nanoplättchen aufweisen sind in der Abbildung 10.2 dargestellt. Durch Emulsionstemplating waren Trägermaterialien mit steuerbarer Porengröße (20 - 70 nm) und Graphen-Anteilen zugänglich. Zusätzlich konnten auf diesem Weg auch Gibbsit-Einkristalle optimal in einer Silica-Matrix dispergiert werden, was die Vielseitigkeit dieser Methode unterstreicht.

Hybridträgermaterialien

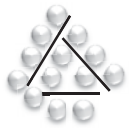
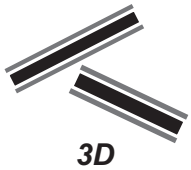
Geometrie	Herstellung		Eigenschaften
 *3D*	*Emulsionstemplating; Zugabe FG; Mineralisierung; Calcinierung*	**NF-FG-Hybride**	500 – 1 000 m^2/g 1.0 – 1.9 mL/g FG: 10 – 20 Gew.% Exfoliertes FG
 *3D*	*Emulsionstemplating; Zugabe Gibbsit; Mineralisierung; Calcinierung*	**NF-Al_2O_3-Hybride**	550 - 580 m^2/g 1.37 mL/g Al_2O_3: 26 Gew.% Al_2O_3-Einkristalle
 *3D*	*Sol-Gel-Verfahren: Al + SiO_2*	**PCS 1000**	6.4 m^2/g 30 – 80 µm Ø

Abbildung 10.2: Übersicht über die eingesetzten Hybridträgermaterialien, welche sowohl Plättchen als auch isotropes Silica beinhalten.

10.1.1 Trägermaterialien für die UHMWPE-Synthese

UHMWPE-Komposite sind durch die hohe Schmelzviskosität von UHMWPE in der Regel nicht durch Schmelzcompoundieren zugänglich und unterliegen oft einer Anreicherung des Füllstoffes an den Korngrenzen. Aus diesem Grund sollten Füllstoffe direkt bei der Synthese des Matrixpolymers eingebracht werden. Durch seine hohe Abriebbeständigkeit wird UHMWPE besonders in medizinischen Prothesen oder in Einsatzgebieten mit hoher mechanischer Beanspruchung eingesetzt. Nanokomposite aus UHMWPE und FG sollten deshalb auf dem Weg der „*polymerization filling technique*“ erzeugt werden. Besonders der 2D-Nanokohlenstoff FG sollte dazu genutzt werden die Steifigkeit, Festigkeit und Abriebbeständigkeit von UHMWPE zu verbessern.

FG wurde durch die Oxidation von Graphit und anschließender thermischer Reduktion bei 750°C in größerem Maßstab und ohne Verunreinigen, wie etwa Metallsalze oder Schwefelverbindungen hergestellt.[405] Dieses Material wies eine hohe Oberfläche von 600 $m^2 \cdot g^{-1}$,

einen Kohlenstoff-Gehalt von 80% und eine OH-Zahl von 0.15 mmol $\cdot$ g^{-1} auf. Durch eine Behandlung mit Ultraschall mit einer FG-Konzentration von 5 mg $\cdot$ mL^{-1} wurden Dispersionen erhalten, die über mehrere Stunden keine Sedimentation zeigten.

Die Trägerung des Single-Site-Katalysators Cr1 auf FG wurde in Heptan durchgeführt. In Abwesenheit von Poren wurde die FG-Oberfläche mit dem Cokatalysator MAO imprägniert. Dabei wurde das FG in Dispersion mit MAO versetzt, bevor der Komplex zugegeben wurde.

Als weitere Referenzen zu FG als Trägermaterial wurden andere Kohlenstoff-Allotrope eingesetzt, wie zum Beispiel CNTs (1D), Graphit (schichtartig, 3D) und Carbon Black (sphärisch, 3D). Die Eigenschaften aller Kohlenstoffträgermaterialien sind in der Tabelle 10.1 aufgeführt.

Tabelle 10.1: Kohlenstoff-Trägermaterialien für die UHMWPE-Synthese.

	Oberfläche ($m^2 \cdot g^{-1}$)	C-Gehalt$^{(a)}$ (%)	O-Gehalt$^{(b)}$ (%)	Porenvolumen ($mL \cdot g^{-1}$)	Morphologie
FG	600	80	18.8	-	2D
CNT	270	97	-	0.38	1D
Carbon Black	1 050	99.9	-	1.37	3D
Graphit	10	99.5	-	-	3D

(a) Bestimmt mittels Elementaranalyse. (b) Berechnet aus der Differenz zu 100%.

Nur das hochfunktionalisierte FG mit einem Sauerstoffgehalt von 18.8% kann eine Reaktion mit MAO eingehen. Carbon Black besitzt von allen Materialien die höchste Oberfläche und einen Kohlenstoffgehalt von nahezu 100%. Durch das große Porenvolumen bietet es dem Cokatalysator nicht nur in der äußeren Sphäre, wie es der Fall bei FG und CNTs ist, sondern auch im Inneren des Primärpartikels eine Adsorptionsmöglichkeit. Da die Herstellung von FG-UHMWPE-Nanokompositen in dieser Arbeit im Vordergrund stand, wurde die Trägerungsmethode für FG-Träger auf alle anderen Trägermaterialien adaptiert.

Neben den Allotropen des Kohlenstoffs wurde zum Vergleich ein synthetischer Böhmit (Disperal 40), welcher zu den Aluminiumoxidhydroxiden zählt und von der Firma Sasol durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden hergestellt wird, eingesetzt. Die Kristallitgröße des sphärischen Böhmits lag bei 40 nm, die als größere, sphärische Agglomerate vorlagen. Die Oberfläche war mit 55 $m^2 \cdot g^{-1}$ vergleichsweise niedrig. Der anorganisch-polare Aufbau der Partikel zeigte sich sehr deutlich im Dispergierverhalten. Ein vollständiges Absetzen war innerhalb einer Minute zu beobachten. Aus diesem Grund wurde zwischen der Katalysatorzugabe und dem Transfer in den Reaktor die überstehende Lösung abdekantiert und mit neuem Lösungsmittel ein Waschschritt zwischengeschaltet. Auch bei dem letzten Vergleichsmaterial einem silicatischen, mesoporösen Silica NF20 (engl. *nanofoam*, Porendurchmesser 20 nm) wurde zwischen den einzelnen

Zugabeschritten gewaschen, ehe die Dispersion in Heptan erzeugt wurde.

In der nachfolgenden Abbildung 10.3 sind alle Trägermaterialien für die UHMWPE-Synthese in repräsentativen Maßstäben gezeigt, um den sehr individuellen Aufbau zu verdeutlichen. Aus den Aufnahmen kann entnommen werden, dass es bei Graphit keine Möglichkeit gibt durch die Polymerisation eine Exfolierung der Schichten zu erreichen und so eine Graphenbildung zu beobachten.

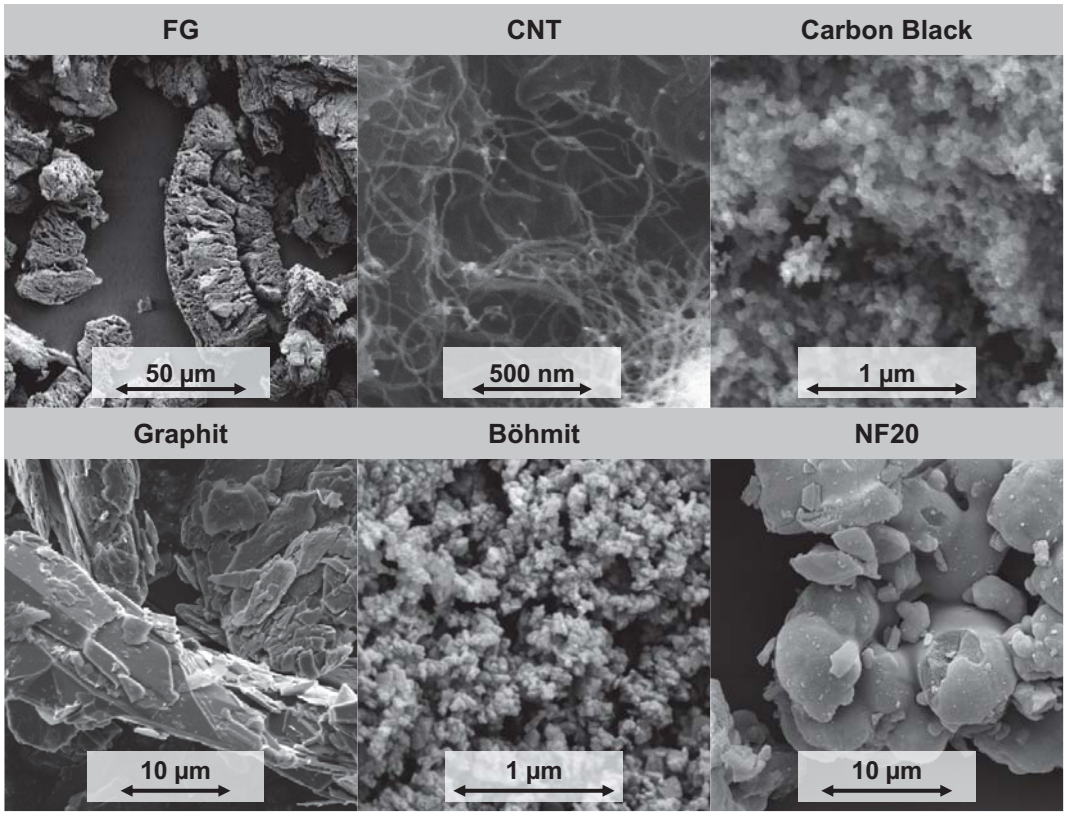


Abbildung 10.3: Repräsentative SEM-Aufnahmen der Trägermaterialien, die für die UHMWPE-Synthese eingesetzt wurden.

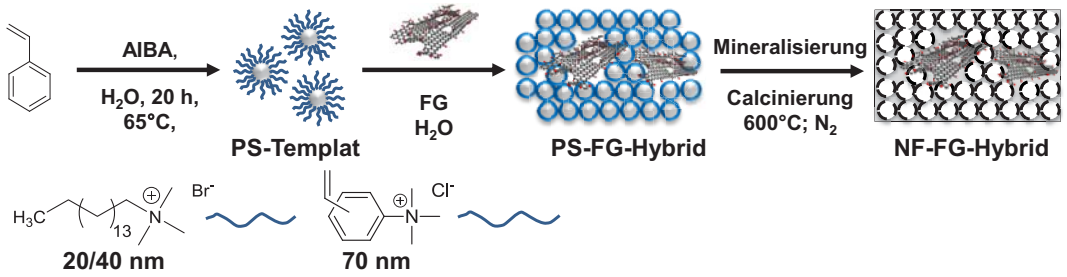
10.1.2 Synthese von nanostrukturierten Silica-Hybridträgermaterialien

Für die Synthese von Polyethylenen mit breiter Molekulargewichtsverteilung mussten mehrere Single-Site-Katalysatoren auf einem einzigen Träger immobilisiert werden. Neben reinem FG, sollten für die Synthese auch andere Träger eingesetzt werden, um eine bessere Kontrolle über die Morphologie und die Aktivität zu erlangen. Weiterhin war mit reinem FG eine klassische Trägerungsrezeptur aufgrund der Dispersionstabilität nicht möglich. Um die Vorzüge von etablierten Trägermaterialien mit den anisotropen Eigenschaften von FG-Plättchen zu vereinen, wurden FG-Silica-Hybridträger, bei denen FG in einem Silicaschaum eingebettet war hergestellt.

Grundlage dafür waren die von Kurek und Scheuermann hergestellten Silica/Montmorillonit-Hybridsysteme.[150] In dieser Arbeit wurde dieses Prinzip erfolgreich auf die Herstellung von FG/Silica-Hybriden übertragen. Durch die Templatsynthese von kugelförmigem PS-Latex, gefolgt von der Zugabe der FG-Dispersionen konnte eine anschließende Mineralisierung die Fixierung von exfoliertem FG ermöglichen (vgl. Schema 10.2).

Die Steuerung des Porendurchmessers erfolgte durch die Wahl des Tensides bei der PS-Latex-Herstellung. Mit Cetyltrimethylammoniumbromid als oberflächen-aktives Tensid wurden sowohl offene Poren mit einem mittleren Durchmesser von 20 als auch von 40 nm erhalten (NF20-Hybride und NF40-Hybride). Die Porengröße konnte dabei durch den Tensidanteil bei der Emulsionspolymerisation eingestellt werden. Ein Porendurchmesser von 70 nm wurde durch die Verwendung des Comonomers (ar-Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid erreicht.

Zu diesem Templat wurden FG-Dispersionen zugegeben, wodurch eine homogene Mischung aus FG und PS resultierte. Nach der Mineralisierung und Calcinierung konnte so die exfolierte Struktur von FG beobachtet werden. Die unterschiedliche thermische Stabilität von FG und PS unter inerten Bedingungen war dabei der Schlüsselschritt für die Synthese dieser Hybridmaterialien. Während FG bei 600°C keinen Abbau unter N_2 zeigte, wurde das PS-Templat komplett abgebaut.



Schema 10.2: Synthese von Silica-FG-Hybridmaterialien mit variablem Porendurchmesser und FG-Gehalt.

Hinsichtlich der FG-Dispersion wurden sowohl hochdruckhomogenisiertes FG als auch mittels Ultraschall dispergiertes FG (jeweils in Wasser) eingesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass nur die Hochdruckhomogenisierung eine optimale Verteilung des 2D-Nanokohlenstoffs in der Silica-Matrix gewährleistet (vgl. Abbildung 10.4, rechts). Im Falle der US-Behandlung wurde eine starke Domänenbildung beobachtet (vgl. Abbildung 10.4, links). Aus diesem Grund wurden die weiteren Ansätze mit hochdruckhomogenisiertem FG durchgeführt. Diese stabilen Dispersionen (10 $g \cdot L^{-1}$) wurden in verschiedenen Anteilen zum PS-Templat gegeben, bevor die Mineralisierung durch TEOS im salzsaueren Milieu erfolgte.

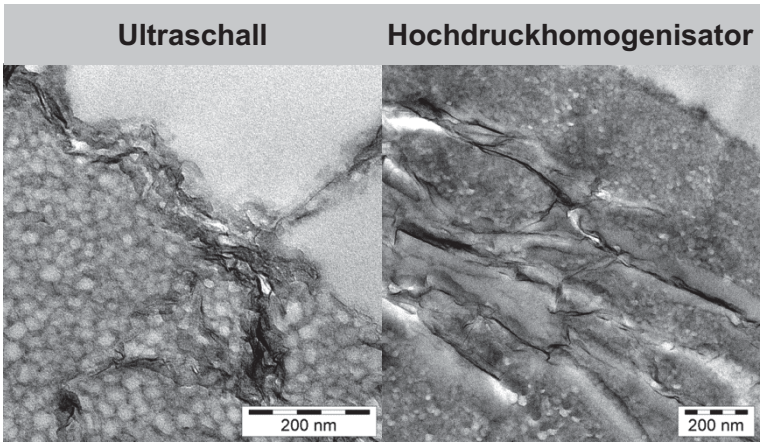


Abbildung 10.4: Vergleich der FG-Dispergiermethoden in Silica-FG-Hybridmaterialien.

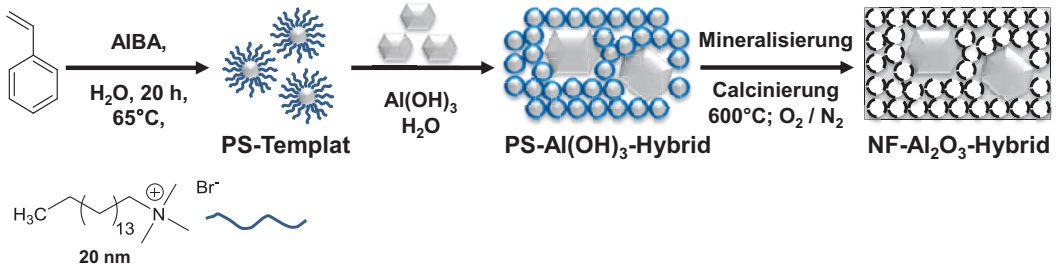
Durch die Thermolyse von PS bei 600°C unter Schutzgas (N_2), konnten FG/Silica-Hybridmaterialien mit einer Oberfläche zwischen 500 und 1000 $m^2 \cdot g^{-1}$ erhalten werden. Eine Vergrößerung des Porendurchmessers verringerte erwartungsgemäß das Porenvolumen, welches für eine Immobilisierung zur Verfügung steht. Durch TEM-Analyse konnte gezeigt werden, dass FG keinerlei Auswirkungen auf die Porengrößen besaß, wodurch diese Synthese sehr variabel gestaltet werden kann. Die FG-Anteile wurden zwischen 10 und 50 Gew.% variiert. Dies wurde durch TGA Messungen bestätigt. Die synthetisierten Trägermaterialien vom Typ Silica-FG-Hybridmaterial sind in der nachfolgenden Tabelle einander gegenübergestellt. Der Probencode bezeichnet die mittlere Porengröße, den FG-Gehalt ($\times$ 10 Gew.%) und die Dispergiermethode.

Tabelle 10.2: Erhaltene Silica-FG-Hybridmaterialien für die Herstellung von PE-Reaktorblends.

Probencode	Porenradius[(a)] (nm)	FG-Gehalt[(b)] (%)	Methode	Oberfläche[(c)] ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Porenvolumen[(c)] ($mL \cdot g^{-1}$)
NF20-FG-1-US	19 ± 3	12.3	Ultraschall	940	1.92
NF20-FG-1-HH	22 ± 2	14.9	Homogenisator	890	1.72
NF20-FG-5-HH	21 ± 2	53.8	Homogenisator	700	1.29
NF40-FG-4-HH	38 ± 7	40.1	Homogenisator	1 000	1.58
NF70-FG-4-HH	68 ± 5	41.0	Homogenisator	530	1.09

(a) Bestimmt mittels TEM. (b) Bestimmt mittels TGA. (c) Bestimmt mittels BET.

Neben den beschriebenen FG-Silica-Hybriden wurden Gibbsit-Einkristallplättchen untersucht. Wässrige $Al(OH)_3$-Dispersionen waren durch Hydrothermalkristallisation von $Al(NO_3)_3$ im ammoniakalischen Milieu nach der Aufreinigung zugänglich. Ein Trocknen der Partikel für den Einsatz in der Polyinsertion führte ohne Funktionalisierung der Partikel zu einer Agglomeration. Dementsprechend wurde eine Synthese zu Silica-Al_2O_3-Hybridmaterialien durchgeführt.
Das organisch-anorganische Precursormaterial wurde sowohl unter Sauerstoff, als auch unter Stickstoff bei 600°C calciniert. Dabei wurde unter O_2-Atmosphäre ein farbloses, weißes Mate-



Schema 10.3: Synthese von Silica-Al_2O_3-Hybridmaterialien ausgehend von PS-Templaten und wässrigen Gibbsit-Einkristall-Dispersionen.

rial und unter N_2 ein schwarzes Produkt isoliert, da es in Abwesenheit von O_2 zur Verkokung der PS-Phase kam. Bei der Thermolyse der PS-Matrix wandelte sich Gibbsit in γ-Al_2O_3 um. Dies wurde durch XRD-Messungen nachgewiesen. Die Eigenschaften dieser zwei entstandenen Materialien sind in Tabelle 10.3 aufgeführt. Die Kern/Schale-Struktur mit Al_2O_3-Plättchen als Kern und mesoporöser Silica-Schale wurde anhand von TEM-Aufnahmen (Abbildung 10.5) bestätigt.

Tabelle 10.3: Vergleich der SiO_2-Al_2O_3-Hybride in Abhängigkeit des Trägergases bei der Calcinierung.

		SiO_2-Al_2O_3-N_2	SiO_2-Al_2O_3-O_2
Oberfläche[(a)]	($m^2 \cdot g^{-1}$)	550	580
Porenvolumen[(a)]	($mL \cdot g^{-1}$)	1.37	1.37
Farbe		schwarz	farblos, weiß
Al_2O_3-Gehalt[(b)]	(%)	26	27
Ausbeute	(%)	23	22

(a) Bestimmt mittels BET. (b) Bestimmt mittels TGA.

Um zu zeigen, dass sich diese Aluminiumoxid/Silica-Hybride in gleichem Maße in der Polymerisation von Olefinen eignen, wurden Referenzversuche mit ausgewählten Single-Site-Katalysatoren durchgeführt.

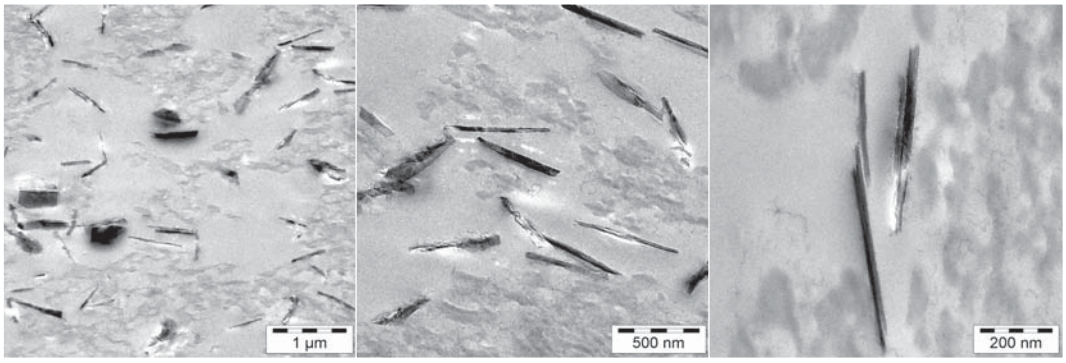


Abbildung 10.5: TEM-Aufnahmen von Al_2O_3/Silica-Hybridmaterialien.

Das Konzept der Hybridträgermaterialien konnte durch die Verwendung zweier grundsätz-

lich verschiedener, plättchenförmiger Materialien (FG und $Al(OH)_3$) in beiden Fällen zum Erfolg geführt werden. Alle so erhaltenen Trägermaterialien weisen eine sehr hohe Oberfläche ($\geq 500\ m^2 \cdot g^{-1}$) auf und können auf klassischem Weg mit Cokatalysatoren und ÜM-Komplexen beladen werden. Somit konnte eine interessante Methode weiterentwickelt werden, um Nanofüllstoffe in exfolierter Form in eine Polymermatrix zu übertragen.

10.1.3 Silica-Träger für die Tandem-Katalyse

Bei der Tandem-Katalyse wurden Trimerisierungskomplexe und Polymerisationskatalysatoren auf einem kommerziellen Trägermaterial XPO 2326 cogeträgert. Dieser bei 600°C calcinierte kugelförmige Silica-Träger wurde von LyondellBasell zur Verfügung gestellt und wies eine hohe Oberfläche von $330\ m^2 \cdot g^{-1}$ sowie ein Porenvolumen von $1.47\ mL \cdot g^{-1}$ auf.

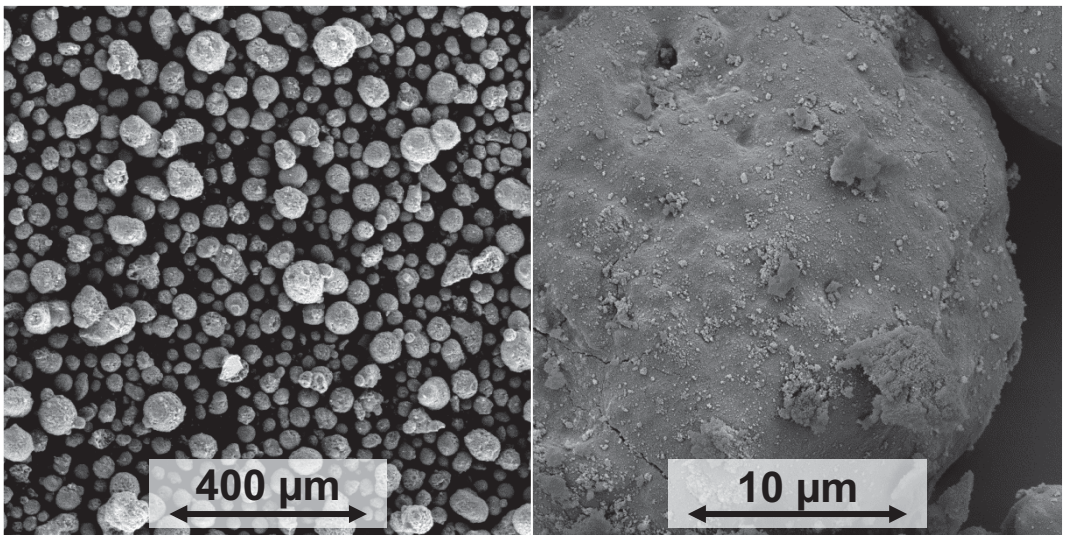


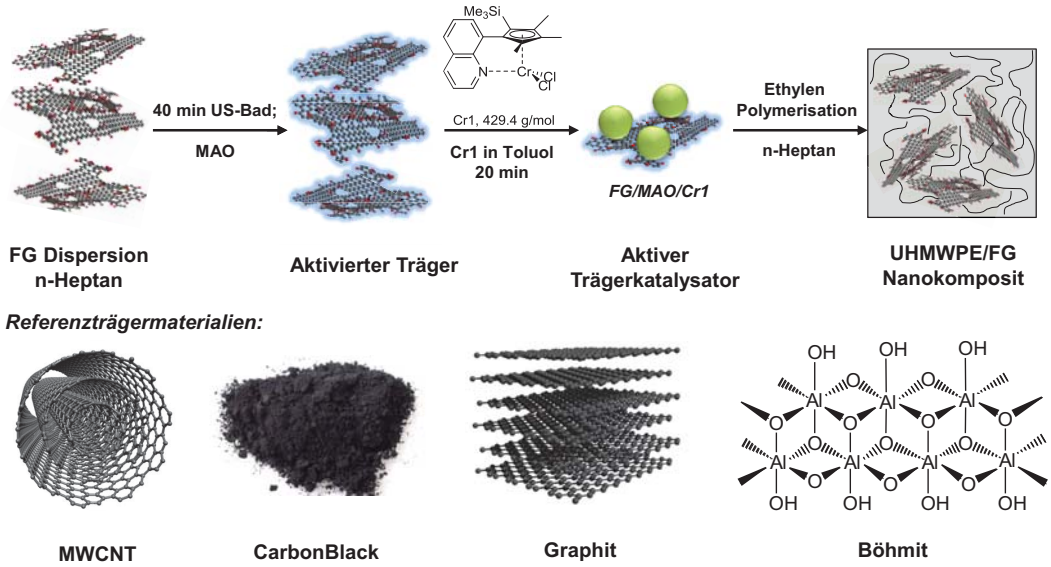
Abbildung 10.6: SEM-Aufnahmen von XPO 2326-Partikeln.

Die Immobilisierung von Komplexen auf XPO 2326 wurde sowohl auf dem Weg der MAO-Imprägnierung in Toluol als auch durch die Porenimprägnierung mit einer aktivierten Komplex-MAO-Lösung (*incipient wetness impregnation*-Methode) durchgeführt.

10.2 UHMWPE-Nanokomposite

FG, sowie andere Kohlenstoffmodifikationen (CNT, CB, Graphit) und Böhmit wurden als Träger in der katalytischen Polymerisation zu UHMWPE-Nanokompositen eingesetzt. Ziel war es durch die „*polymerization filling technique*“ von 2D-Graphenen verbesserte Eigenschaften wie Steifigkeit und Abriebbeständigkeit zu erzielen, was hinsichtlich einer medizinischen Anwendung von großer Bedeutung ist.

Das Schema 10.4 zeigt, wie der Chromkomplex Cr1 auf den verschiedenen Trägermaterialien mithilfe des Cokatalysators MAO immobilisiert wurde. Da FG in organischen Lösungsmitteln eine hohe Dispersionsstabilität gezeigt hatte, wurde die klassische Trägerung des Chromkomplexes Cr1 abgewandelt und die komplette Immobilisierung direkt in Heptan durchgeführt, in welchem sowohl der Cr1 als auch der Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) unlöslich waren.



Schema 10.4: Strategie zur Herstellung von FG-UHMWPE-Nanokompositen durch „*polymerization filling technique*“ und dem Einzentrenkatalysator FG/MAO/Cr1. NF20 diente als Träger für die Synthese von „ungefülltem“ UHMWPE und wurde in diesem Schema nicht berücksichtigt.

Zunächst wurde das Katalysatorverhalten von Cr1 in Abhängigkeit des Al : Cr-Verhältnisses auf den verschiedenen Materialien untersucht. Dabei wurde bei konstanten Mengen an Cr1 und einer festgelegten Menge an Träger das Verhältnis von 2000 : 1 bis 400 : 1 variiert.

Im Vergleich zu den anderen Trägermaterialien war das System FG/MAO/Cr1 am aktivsten, mit Aktivitäten von 12 bis 24 $kg \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ bei einer Konzentration von 3.5 $\mu mol \cdot L^{-1}$. Alle anderen Trägermaterialien zeigten bei dieser Cr1-Menge eine geringe Aktivität, weshalb die doppelte Menge des Chromkomplexes eingesetzt wurde.

In Abhängigkeit der Oberfläche und der funktionellen Gruppen ergaben sich bei den Träger-

materialien unterschiedliche Maximalwerte und Molmassen. In Tabelle 10.4 sind die jeweils höchsten Molmassen und Aktivitäten mit dem Al : Cr-Verhältnis korreliert.

Tabelle 10.4: Zusammenfassung der optimalen Systeme auf den jeweiligen Trägermaterialien in der UHMWPE-Synthese.

Trägermaterial	M_w (max.) $\left(\frac{kg}{mol}\right)$	erreicht bei Al : Cr	Aktivität (max.) $\left(\frac{g}{mmol \cdot h}\right)$	erreicht bei Al : Cr
FG [a]	3 000	600 : 1	23 600	1 500 : 1
CNT[b]	2 000	400 : 1	24 000	900 : 1
Carbon Black[b]	3 500	400 : 1	21 400	400 : 1
Graphit[b]	1 900	1 200 : 1	19 100	1 200 : 1
Böhmit[b]	2 900	600 : 1	7 000	600 : 1
homogen[c]	1 800	600 : 1	17 200	600 : 1

(a) Cr1 = 3.5 µmol·L^{-1}; FG = 100 mg; T_{Pol} = 40°C; t_{Pol} = 30 min; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL.

(b) Cr1 = 7.0 µmol·L^{-1}; Träger = 100 mg; T_{Pol} = 40°C; t_{Pol} = 30 min; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL.

(c) Cr1 = 7.0 µmol·L^{-1}; kein Träger; T_{Pol} = 40°C; t_{Pol} = 30 min; $p_{Ethylen}$ = 5 bar; V_{Heptan} = 100 mL.

Aus der Tabelle 10.4 geht hervor, dass die maximale Molmasse von 3 500 kg·mol^{-1} bei Carbon Black erhalten wurde. FG und Böhmit zeigten mit jeweils 3 000 kg·mol^{-1} eine ähnlich hohe Molmasse. Hier kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine hohe spezifische Oberfläche oder funktionelle Gruppen vorhanden sein müssen, damit ein hohes Molekulargewicht mit Cr1 erhalten wird. Im Einklang mit dieser These wurden bei CNT, Graphit und auch in der homogenen Polymerisation, bei denen weder eine hohe Oberfläche vorlag, noch eine hohe Wechselwirkung mit dem Cokatalysator vorhanden ist, geringere Molmassen bis maximal 2×10^6 g·mol^{-1} erreicht. Bei den Polymerisationen ohne Träger wurden ausnahmslos bimodale Molekulargewichtsverteilungen beobachtet, was auf mindestens zwei verschiedene Chromspezies zurückgeführt werden musste (vgl. Abbildung 4.7, S. 88). Böhmit zeigte als Trägermaterial für UHMWPE die geringsten Aktivitäten, was aus der geringen Oberfläche des Trägers geschlussfolgert werden kann.

Das jeweils optimale MAO-Verhältnis konnte aus den durchgeführten Polymerisationen so ermittelt werden, dass sowohl die funktionellen Gruppen passiviert als auch die komplette Oberfläche mit MAO imprägniert war. Da die maximale Molmasse tendenziell bei niedrigen MAO-Anteilen erreicht wurde, wird bestätigt, dass freies TMA, welches in MAO enthalten ist, auch im Falle des Chrom-Halbsandwichkomplexes Übertragungsreaktionen fördert.

Durch „*polymerization filling technique*“ wurden die Trägermaterialien als Nanofüllstoff in der UHMWPE-Matrix bei der Polymerisation eingebracht. Durch die Variation des Umsatzes wurden Nanokomposite mit 0.5%, 1%, 2.5%, 5% und 10% hergestellt. Bei den Referenzträgern wurden nur die Komposite mit 5 Gew.% Füllstoff berücksichtigt. Über den jeweiligen Ethylen-

zufluss während der Polymerisation wurden on-line die Polymerisationskinetiken aufgenommen (vgl. Abbildung 4.7 , S. 89). Im Unterschied zu traditionellen Katalysatorträgern erfolgte bei den kohlenstoff-basierten Füllstoffen keine Fragmentation, was am fallenden Geschwindigkeitsprofil festgestellt wurde. FG zeigte bei den Polymerisationen unter identischen Bedingungen die höchste Aktivität bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew.%. Alle anderen Trägermaterialien, im Besonderen Böhmit, zeigten nur eine geringe Aktivität von 12 - 18 $kg \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ (FG: 40 $kg \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$). Die erhaltenen Nanokomposite wurden durch Schmelzpressen verarbeitet und mechanisch charakterisiert. Die Ergebnisse der Zug-Dehnung-Prüfung zeigten, dass FG durch sein hohes Aspektverhältnis die Steifigkeit und die Festigkeit von UHMWPE erheblich verbessert.

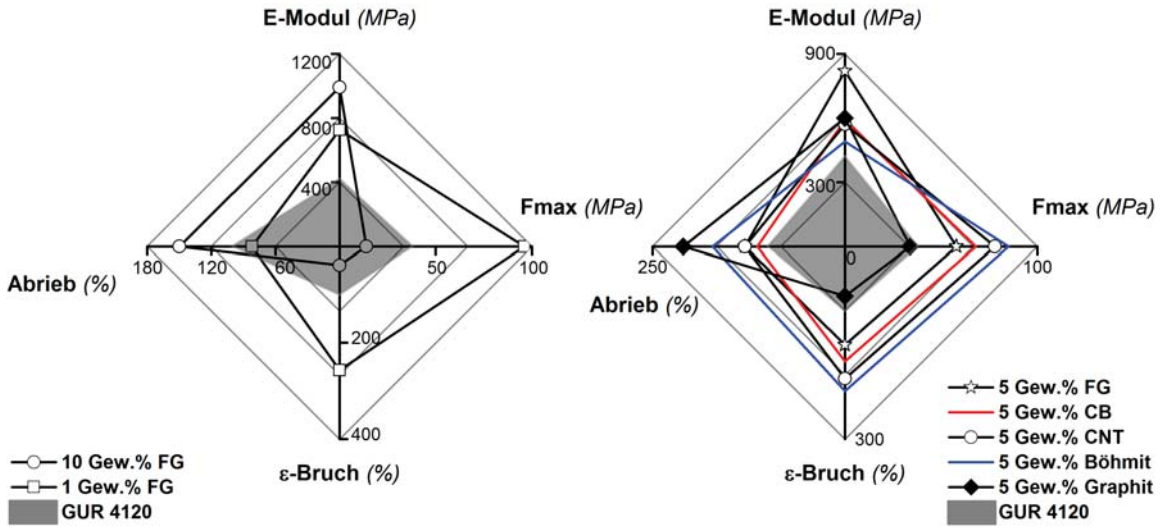


Abbildung 10.7: Auftragung der wichtigsten Kenngrößen der hergestellten UHMWPE Nanokomposite. (links) Die Proben mit 1 Gew.% FG und 10 Gew.% FG im Vergleich zu GUR 4120. (rechts) Nanokomposite mit jeweils 5 Gew.% Füllstoffgehalt. Die Prüfkörper wurden durch Schmelzpressen hergestellt.

Wie der Abbildung 10.7 zu entnehmen ist, konnte im Vergleich zu kommerziellem UHMWPE eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden. FG zeigte sich hier den anderen kohlenstoff-basierten Füllstoffen, sowohl bei der Aktivität/Produktivität als auch bezüglich der mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Steifigkeit (E-Modul +150%) deutlich überlegen. Die Perkolationsschwelle der elektrischen Leitfähigkeit konnte durch Messung des spezifischen Widerstandes zwischen 2.5 Gew.% und 5 Gew.% bestimmt werden. Die Leitfähigkeit der Systeme zeigte einen kontinuierlichen Anstieg bis zu 10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$ bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew.%. Dies entspricht einer Steigerung um 11 Dekaden im Vergleich zu ungefülltem PE. Durch die Verwendung von CNTs als Füllstoff konnte die Leit-

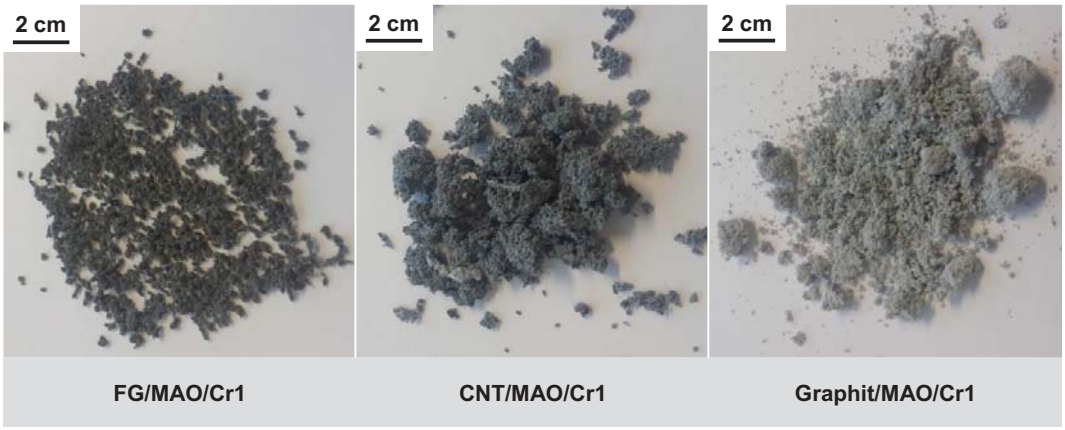


Abbildung 10.8: Pulvermorphologien von erhaltenem FG-UHMWPE-Nanokompositen im Vergleich zu CNT- und Graphit-gefüllten UHMWPE-Proben.

fähigkeit um eine weitere Größenordnung gesteigert werden. Bei den hergestellten Kompositen mit FG wurde eine Nukleierung beobachtet, welche bei 0.5 Gew.% FG besonders ausgeprägt war. Die Kristallisationstemperatur wurde dabei um 10K erhöht. Innerhalb der FG-Konzentrationsreihe wurde von 1 Gew.% bis 10 Gew.% ein Anstieg der Kristallisationstemperatur mit steigendem FG-Gehalt beobachtet (vgl. Abbildung 4.9, S. 91).

Mit FG/MAO/Cr1 wurden granulat-ähnliche UHMWPE-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 4 mm bei 5 Gew.% FG erhalten. Im Unterschied dazu wurde bei den Katalysatoren CNT/MAO/Cr1 und Graphit/MAO/Cr1 Tendenzen zu Reactor Fouling und ein Zusammenkleben der UHMWPE-Partikel beobachtet (Abbildung 10.8).

Durch die Polymerisation auf dem jeweiligen Füllstoff konnten bei allen Kompositen eine wirkungsvolle Dispergierung erzielt werden (vgl. Abbildung 10.9). Selbst Graphit, welcher als makroskopischer Füllstoff angesehen werden kann, zeigte eine gute Verteilung im Komposit.

Untersuchungen des Abriebverhaltens durch die „*sand slurry*“-Methode zeigten, dass die Abriebeigenschaften durch die homogene Inkorporation von FG in die UHMWPE-Matrix bis zu einem Füllstoffgehalt von 2 Gew.% verbessert werden konnten. Alle anderen Füllstoffe und höhere Gewichtsanteile zeigten eine Verschlechterung des Abriebs. Der geringste Abrieb wurde bei einem Gehalt von 0.1 Gew.% FG beobachtet und lag dabei bei 25% unter dem Abriebswert der Referenz (GUR 4120).

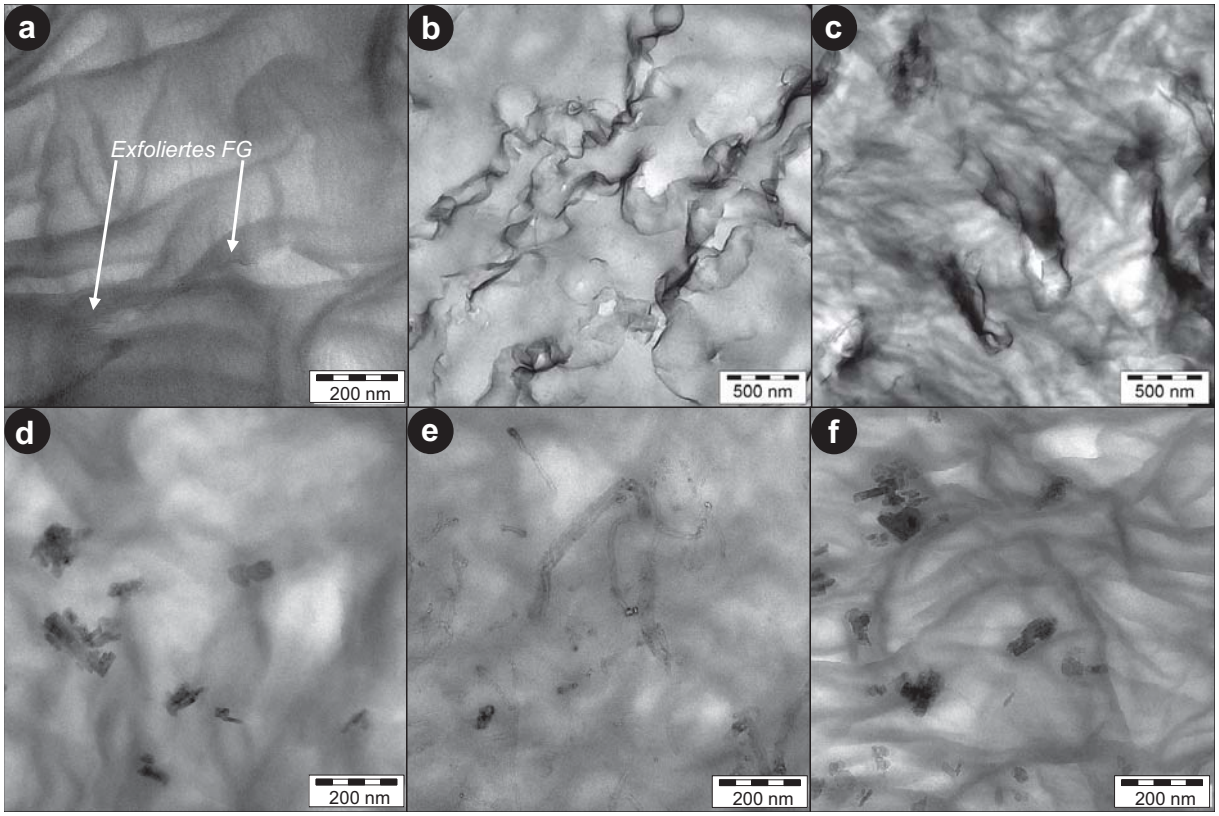


Abbildung 10.9: TEM-Aufnahmen von UHMWPE-Nanokompositen. a) FG-UHMWPE-0.5% b) FG-UHMWPE-1% c) FG-UHMWPE-10% d) Carbon Black-UHMWPE-5% e) CNT-UHMWPE-5% f) Böhmit-UHMWPE-5%. Alle Füllstoffe sind homogen in der UHMWPE-Matrix verteilt.

Bei Füllstoffgehalten >1 Gew.% verschlechterten sich die Eigenschaften der Nanokomposite und es wurden zusehends spröde Werkstoffe erhalten. Als besonders interessant erwies sich das FG-Nanokomposit mit einem Füllstoffgehalt von 1 Gew.%. Hier wurden simultan die Steifigkeit, Festigkeit, Bruchdehnung und das Abriebverhalten verbessert, was mit keinem anderen Vergleichsfüllstoff erreicht werden konnte. Somit konnten durch effiziente Trägerkatalysatoren und der *polymerization filling technique* FG-UHMWPE-Nanokomposite mit erheblich verbesserter Bilanz von Steifigkeit/Bruchdehnung/Abriebbeständigkeit zugänglich gemacht werden.

10.3 Zweizentrenkatalysatoren für die Synthese von bimodalen FG-PE-Reaktorblends

Bimodale FG-PE-Reaktorblends wurden in dieser Arbeit sowohl hinsichtlich einer Steuerung der Molekulargewichtsverteilung durch cogeträgerte Single-Site-Katalysatoren, als auch bezüglich der mechanischen Eigenschaften und Nanostrukturierung untersucht. Um bimodale Molmassenverteilungen zu erhalten wurde Cr1, der auf FG UHMWPE erzeugen kann, zusammen mit Bisiminopyridyl-Komplexen auf FG cogeträgert. Über die Zusammensetzung der Zweizentrenkatalysatoren wurden die Molmassen von 10^3 g·mol^{-1} bis $>10^6$ g·mol^{-1} variiert (Abbildung 10.10).

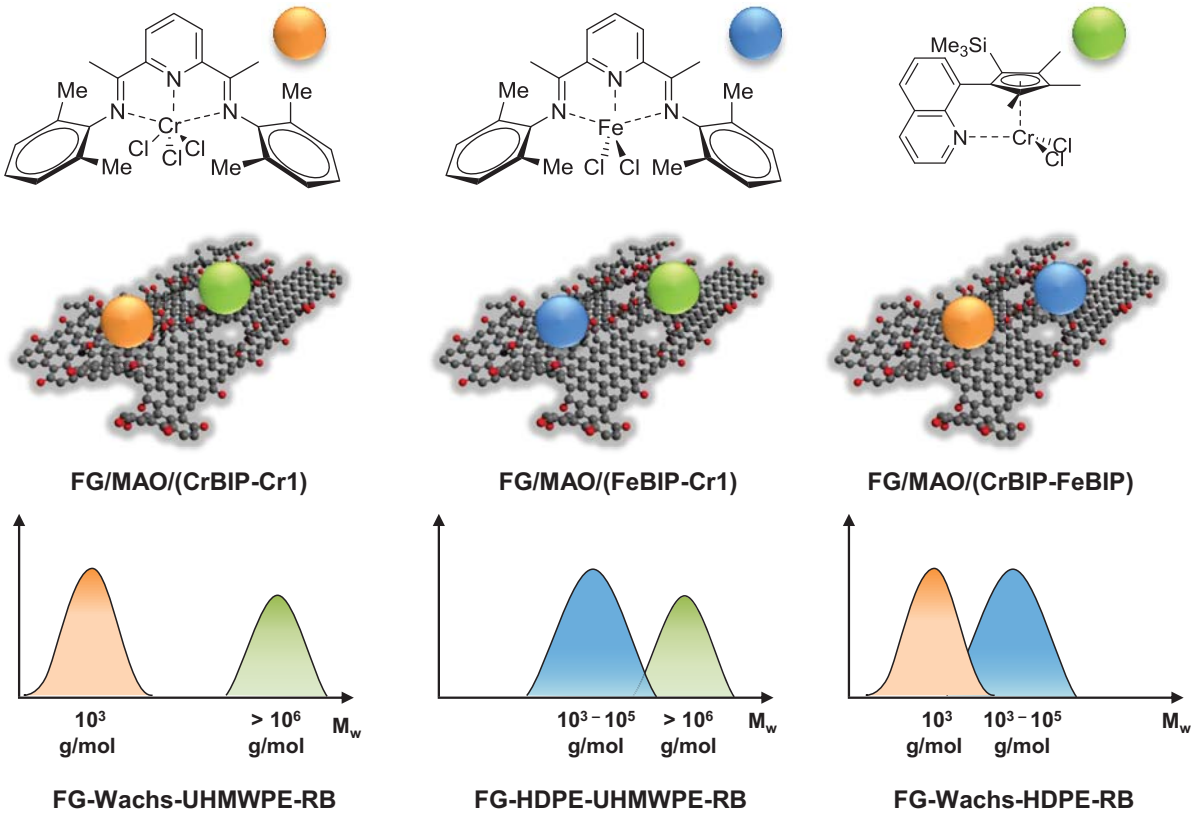


Abbildung 10.10: Zweizentrenkatalysatoren auf FG/MAO für die Herstellung von bimodalen FG-PE-Reaktorblends.

Für die erfolgreiche Coträgerung von Cr1 mit FeBIP oder CrBIP wurden zunächst die Einzentrenkatalysatoren untersucht. Bei der Trägerung von CrBIP und FeBIP auf FG wurde die Aktivität in Abhängigkeit des MAO-Verhältnisses untersucht. FeBIP zeigte mit steigendem Al : Fe-Verhältnis eine steigende Aktivität, während sich für CrBIP ein Maximum der Aktivität zwischen 100 : 1 und 150 : 1 ergab (Tabellen 5.1 und 5.2, S. 109). Dementsprechend wurden für die Coträgerungen, auch hinsichtlich einer Synthese von trimodalen Polyethylenen, ein

MAO-Verhältnis von 150:1 konsequent für alle FG-PE-Reaktorblends beibehalten. Die Trägerungsreihenfolge wurde stets so gewählt, dass zunächst die HDPE-Katalysatoren, gefolgt vom PE-Wachs-Katalysator auf dem Trägermaterial immobilisiert wurden. CrBIP kann in geträgerter Form PE-Wachs ($\approx 2\,000$ g·mol^{-1}) synthetisieren, während FeBIP lineares HDPE mit einer Molmasse von 2×10^5 g·mol^{-1} erzeugt. Cr1, als UHMWPE-Katalysator wurde konsequent als letzter Katalysator geträgert.

Bei allen drei möglichen Zweizentrenkatalysatoren wurde in Abhängigkeit der Einzelaktivitäten eine Steuerung der Molekulargewichtsverteilung beobachtet. So ließen sich über das Molverhältnis der Katalysatoren auf dem Träger die Anteile für Wachs, HDPE und UHMWPE steuern, ohne die mittleren Molmassen zu beeinflussen (vgl. Abbildung 10.11).

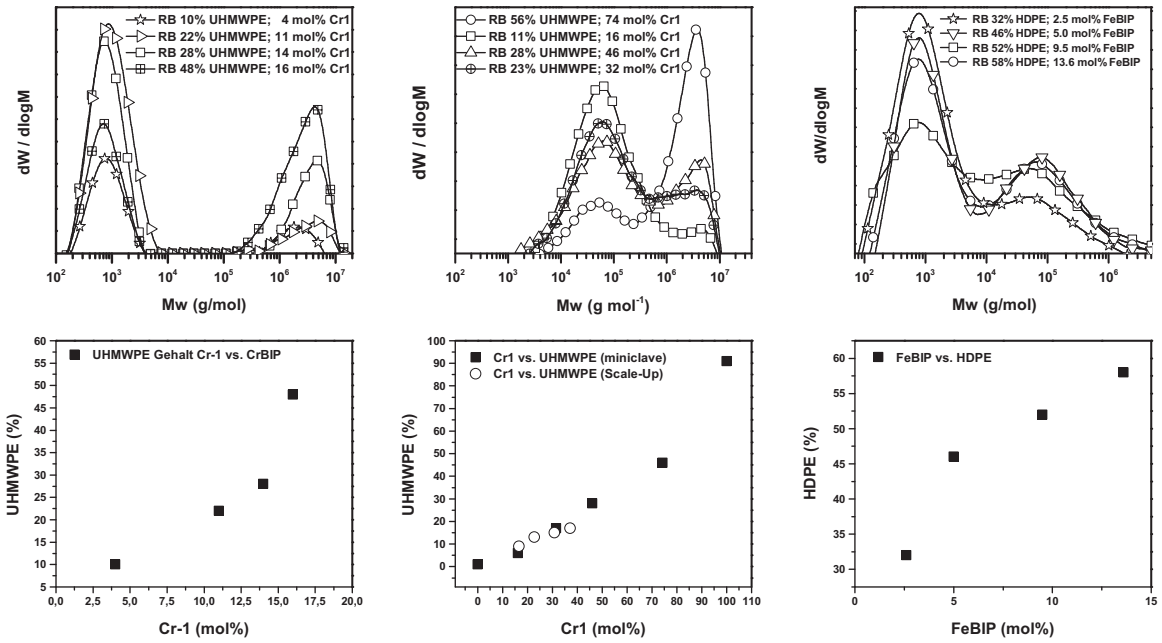


Abbildung 10.11: Steuerung des UHMWPE-Anteils über den Gehalt von Cr1. Für die detaillierten Ergebnisse siehe Tabelle 5.3, S. 111; Tabelle 5.6 und 5.7, S. 119 und 120, sowie Tabelle 5.12, S. 132.

Aus der Abbildung 10.11 geht hervor, dass besonders der Eisenkomplex im Vergleich zu CrBIP aktiver ist, was an den schnellen Anstiegen der HDPE-Fraktion verfolgt werden kann (siehe Abbildung 10.11, rechts). Der Vergleich zwischen CrBIP und Cr1 zeigte ein analoges Bild. Schon bei geringen Anteilen von Cr1 (3.6 mol%) am Zweizentrenkatalysator wurde ein UHMWPE-Gehalt von 10% erreicht. Bei einem Anstieg auf 16 mol% erhöhte sich der UHMWPE-Anteil auf 48%. Aufgrund der ähnlichen Aktivität von Cr1 und FeBIP auf FG ergibt sich bei diesem Zweizentrenkatalysator ein linearer Zusammenhang zwischen dem Molanteil von Cr1 und dem zugehörigen UHMWPE-Gehalt (Abbildung 10.11, Mitte).

In Abbildung 10.12 ist der Erhalt der jeweiligen mittleren Molmasse gezeigt. Aus dem Vergleich

zwischen den HT-GPC-Kurven der Einzentrenkatalysatoren (jeweils oben) und den HT-GPC-Kurven der cogeträgerten Katalysatoren (unten) kann dieser Befund abgeleitet werden.

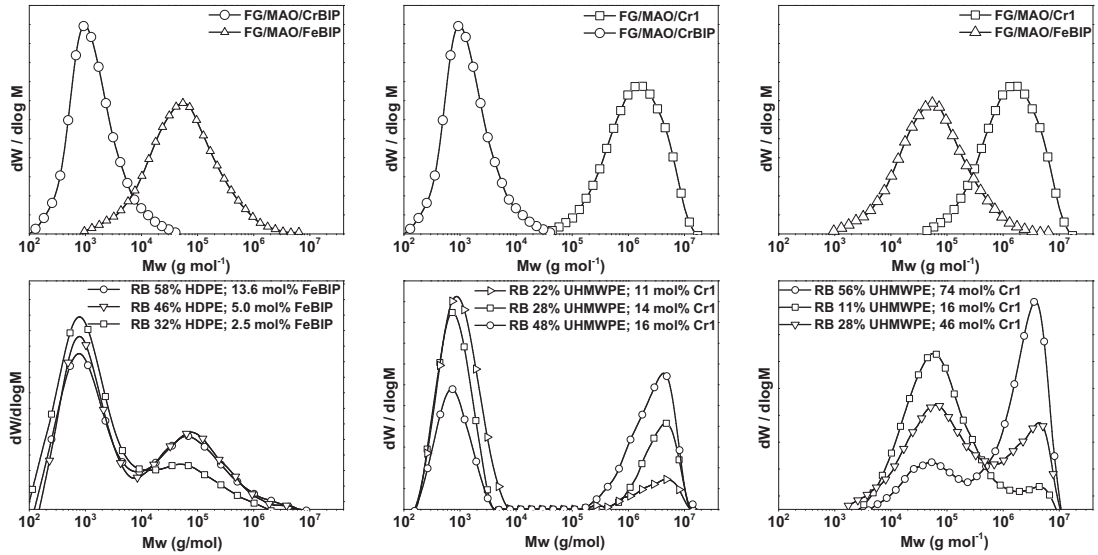


Abbildung 10.12: Direkter Vergleich der Einzelpolymerisationen mit den jeweiligen bimodalen Blends. Aus dem Vergleich des Peakmaximums kann beobachtet werden, dass die individuellen Molmassenfraktionen im Blend bewahrt bleiben.

Durch die Coträgerung von CrBIP, FeBIP und Cr1 konnten definiert einstellbare, bimodale FG-PE-Reaktorblends hergestellt werden. Durch den Erhalt der mittleren Molmasse konnte die Molekulargewichtsverteilung durch das Molverhältnis gezielt gesteuert werden. Darüber hinaus wurden durch Kinetikmessungen der Einzentrenkatalysatoren Rückschlüsse für die Zusammensetzungen im Zweizentrenkatalysator gewonnen. Dementsprechend wurde CrBIP, als Katalysator mit der geringsten Aktivität stets mit der höchsten Konzentration eingesetzt. FG-Wachs/UHMWPE-Reaktorblends zeigten eine sehr hohe Polydispersität (520 - 1 250) mit UHMWPE-Anteilen von 10 bis 48%. Bei den HDPE-UHMWPE-Reaktorblends konnte die UHMWPE-Fraktion sowohl im kleinen Maßstab als auch im Scale-Up gesteuert werden und so Anteile von 1% bis 91% erzielt werden. Die Polydispersitäten waren bei diesen Blends aufgrund der höheren Molmasse der HDPE-Fraktion ($\approx 2.6\times10^5$ g·mol^{-1}) geringer (max. 11). Durch die verschiedenen binären Zweizentrenkatalysatoren wurden elementare Vorarbeiten geleistet, um Dreizentrenkatalysatoren auf FG zu synthetisieren und so trimodale FG-PE-Reaktorblends zu ermöglichen.

Die bimodalen FG-PE-Reaktorblends mit variablem UHMWPE- und Wachs-Gehalt wurden charakterisiert, wobei besonderes Augenmerk auf der Homogenität der Blends, der Dispergierung des funktionalen Füllstoffes in der Matrix und Verarbeitbarkeit durch Spritzguss lag. Reines UHMWPE steht durch seine hohe Schmelzviskosität, hervorgerufen durch die große Zahl

an Verschlaufungen, nicht als Blendkomponente oberhalb von 3% zur Verfügung.[243] Darüber hinaus liegt UHMWPE als mikrophasenseparierter Füllstoff vor. Durch die Coträgerung von Single-Site-Katalysatoren auf FG wurden hier neue Wege beschritten.

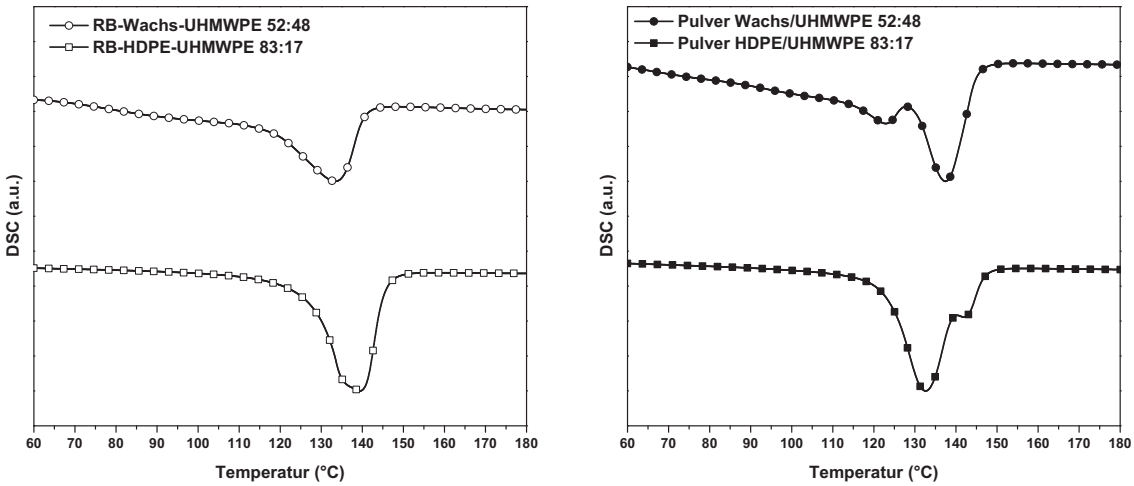
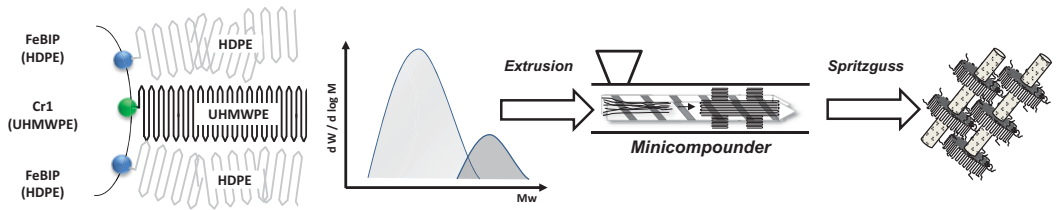


Abbildung 10.13: DSC-Vergleich von bimodalen FG-PE-Reaktorblends mit HDPE/UHMWPE und Wachs-UHMWPE zu Pulvermischungen der beiden PE-Fraktionen.

Die Homogenität der Blends wurde durch DSC (Abbildung 10.13) bestätigt. Dabei wurden die nativen Reaktorblends mit Pulvermischungen verglichen. Es zeigte sich, dass alle FG-PE-Reaktorblends eine sehr intensive Durchmischung der verschiedenen Phasen vorwiesen, da in beiden Aufheizkurven und der Kristallisationskurve nur ein Peak auftrat. Im Gegensatz dazu wurden bei Pulvermischungen separierte Schmelzpunkte bei ansonsten identischen Heizraten beobachtet. Der Wachs-Anteil in den Reaktorblends bewirkte lediglich beim Aufheizen eine Verbreiterung des Schmelzbereichs mit einem Beginn bei ca. 80°C. Das durchgeführte Reaktorblendkonzept erzeugte somit molekular durchmischte PE-Fraktionen.



Schema 10.5: Herstellung von molekular und FG-verstärkten all-Polyethylenen durch Extrusion und Spritzguss von bimodalen HDPE-UHMWPE Reaktorblends.

Die FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends konnten durch konventionelle Extrusion und Formgebung durch Spritzguss mit einem UHMWPE-Gehalt von bis zu 17 Gew.% verarbeitet werden (vgl. Schema 10.5). Durch simultane Dispersion von FG und UHMWPE wurde so eine neue Art von Nanokomposit erhalten. Bei konventionellen Reaktorblends (Lupolen 4261) lag der maxi-

male UHMWPE-Gehalt bei 3 Gew.%. Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Materialien sind in der Abbildung 10.14 gezeigt. Im Vergleich zu Lupolen 4261, was als kommerzielle Referenz aufgrund seiner ähnlichen Molekulargewichtsverteilung wie FG/MAO/FeBIP zum Einsatz kam, zeigten die hergestellten Prüfkörper in der mechanischen Charakterisierung einen höheren Modul. Der maximale Wert dieser Serie (1.8 GPa) wurde beim geringsten UHMWPE-Anteil von 9% erhalten. Mit zunehmendem UHMWPE-Gehalt nahmen die Steifigkeit und die Festigkeit ab. In gleichem Maß nahm auch der Schmelzflussindex in dieser Reihe ab. Die Festigkeit von Lupolen mit 70 MPa konnte mit keiner Probe erreicht werden.

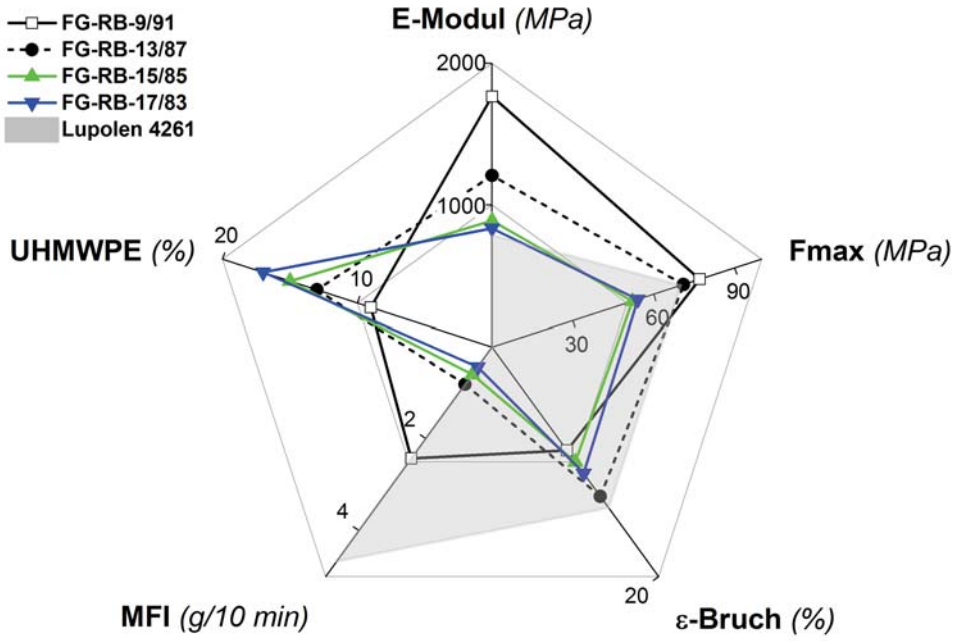


Abbildung 10.14: Mechanische Kenngrößen, sowie UHMWPE-Gehalt und MFI der erhaltenen bimodalen FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends.

Die Steigerung in der Steifigkeit wurde durch die Analyse der Prüfkörper genauer untersucht. Durch das Entfernen der niedermolekulareren HDPE-Fraktion mit heißem Xylol konnten Shish-Kebab-Strukturen freigelegt werden (vgl. Abbildung 10.15). Diese in Spritzgussrichtung vorliegenden Strukturen konnten durch die Ausrichtung der langkettigen UHMWPE-Moleküle und der epitaxialen Kristallisation von kürzeren Ketten erreicht werden. Die maßgebliche Struktureinheit in selbstverstärkten all-Polyethylenen sind Shish-Kebab-Kristallite.[223]

Neben dem Nachweis der Strukturen durch mikroskopische Methoden erfolgte die Analyse der Spritzgussprüfkörper mittels DSC. Dabei zeigte sich bei den bimodalen Reaktorblends ein zweiter Schmelzpunkt in der ersten Aufheizkurve, was auf die scherinduzierte Bildung von kristallinen, faser-ähnlichen Shish-Kebab-Strukturen zurückgeführt werden konnte. Kommerzielle Reaktorblends mit geringerem UHMWPE-Anteil zeigten in ihren Aufheizkurven nur ein

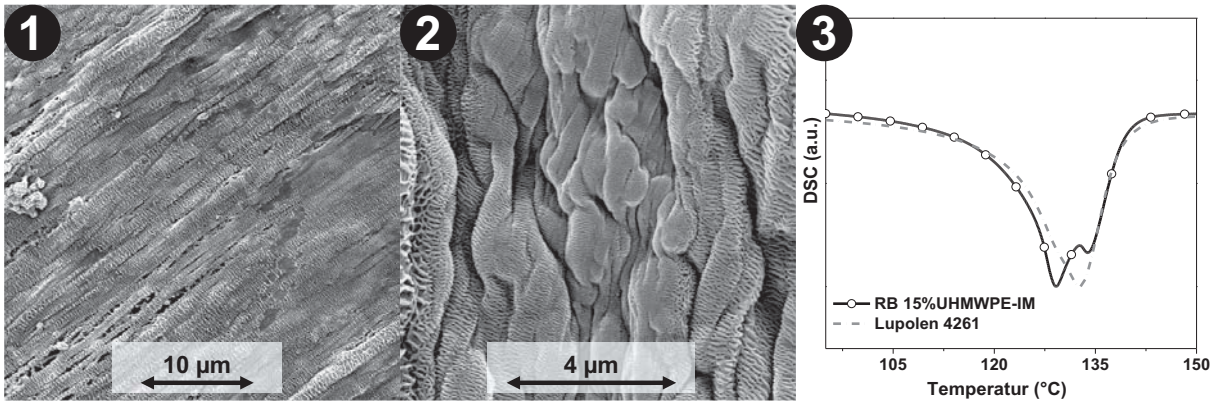


Abbildung 10.15: SEM-Aufnahmen von angelösten Spritzguss-Prüfkörpern mit 17 Gew.% (1) und 9 Gew.% UHMWPE (2) zeigten das Vorliegen von Shish-Kebab-Fasern in Spritzgussrichtung. DSC-Messungen zeigten bei den hergestellten Reaktorblends im Kontrast zu kommerziellen Systemen das Vorliegen einer weiteren kristallinen Spezies (3).

klassisches Verhalten und auch die mikroskopische Analyse zeigte kein Vorliegen einer Nanostrukturierung.

Nanostrukturierte Polyethylene können durch aufwändige Verfahren mit langen Zykluszeiten erhalten werden.[223, 230] In dieser Arbeit konnten durch cogeträgerte Single-Site-Katalysatoren diese verstärkenden Strukturen durch konventionelle Verfahren erzeugt werden, was eine signifikante Effizienzsteigerung mit sich bringt.

Die Verteilung von FG in der PE-Matrix wurde durch TEM-Mikroskopie genauer untersucht (Abbildung 10.16, Bild 1 und 2). Dabei zeigte sich bei den bimodalen Wachs/UHMWPE- und HDPE/UHMWPE-Reaktorblends eine gute Dispergierung der FG-Plättchen, wobei teilweise eine Exfolierung der Schichten stattgefunden hatte. Die UHMWPE-Struktur der nativen Pulver, welche als Ausgangspunkt für die nanostrukturierten, selbstverstärkten Polyethylene diente, wurde ebenfalls mittels SEM genauer analysiert. Um eine thermische Beeinflussung der direkt aus der Polymerisation erhaltenen Pulver zu vermeiden, wurde nur ein Heißpressen bei 60°C durchgeführt, ehe die Presslinge mit heißem Xylol extrahiert wurden. Durch die SEM-Aufnahme in Abbildung 10.16 (Bild 4) wird verdeutlicht, dass sich während der Polymerisation UHMWPE-Plättchen bilden, die bei der Verarbeitung aufschmelzen können und so die in-situ-Bildung von Shish-Kebab-Strukturen ermöglichen (vgl. auch Schema 10.5). Die Plättchenbildung wurde auf eine mesoskopische Formreplikation der FG-Trägerstruktur zurückgeführt.

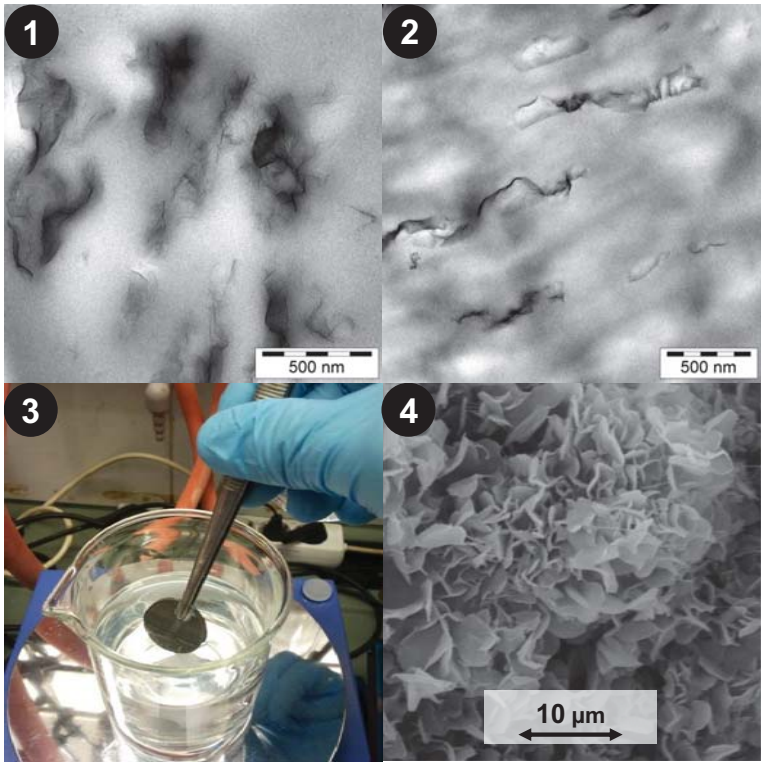


Abbildung 10.16: Morphologie der Füllstoffdispersion von (1) FG-PE-Wachs-UHMWPE-Reaktorblends (52% Wachs, 48% UHMWPE, 1.7% FG) und (2) FG-PE-HDPE-UHMWPE-Reaktorblends (9% UHMWPE, 81% HDPE, 0.22% FG). Durch das Anlösen von schmelzgepressten Proben mit heißem Xylol (3) konnten UHMWPE-Nanoplättchen (4) identifiziert werden (15% UHMWPE; 85% HDPE, 0.2% FG).

Zusammenfassend konnten durch maßgeschneiderte Zweizentrenkatalysatoren auf FG bimodale FG-PE-Reaktorblends mit steuerbaren Gewichtsanteilen hergestellt werden. Dabei konnte UHMWPE erfolgreich als Blendkomponente mit Gewichtsanteilen bis 17% zur Verfügung gestellt werden. Die cogeträgerten Single-Site-Katalysatoren konnten im Blend ihr typisches Polymerisationsverhalten beibehalten, wodurch eine Steuerung der Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit molaren Katalysatorzusammensetzung erfolgen konnte. Die Komposite zeigten durch das homogen dispergierte UHMWPE selbstverstärkende Eigenschaften, was auf die molekulare, sortenreine Verstärkungswirkung von in-situ gebildeten Shish-Kebab-Strukturen während der Verarbeitung dieser all-Polyethylene zurückgeführt werden konnte.

10.4 Trimodale FG-PE-Reaktorblends als ultra-steife, ultra-feste all-Polyethylene

Aufbauend auf den Ergebnissen der bimodalen Polyethylene wurden im Folgenden Dreizentrenkatalysatoren auf FG immobilisiert. Da sich bei den FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends mit steigendem UHMWPE-Anteil eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften gezeigt hatte, wurde PE-Wachs gezielt als Verarbeitungshilfsmittel in das Blend durch Coträgerung von CrBIP eingefügt. Neben dem Dreizentrenkatalysator FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) wurden die Katalysatoren FG/MAO/(CrBIP-Zr1-Cr1) und FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) untersucht, um neben den Einflüssen des plättchenförmigen Additivs FG auch den Einfluss von hohen Molmassen zu klären (vgl. Schema 10.17).

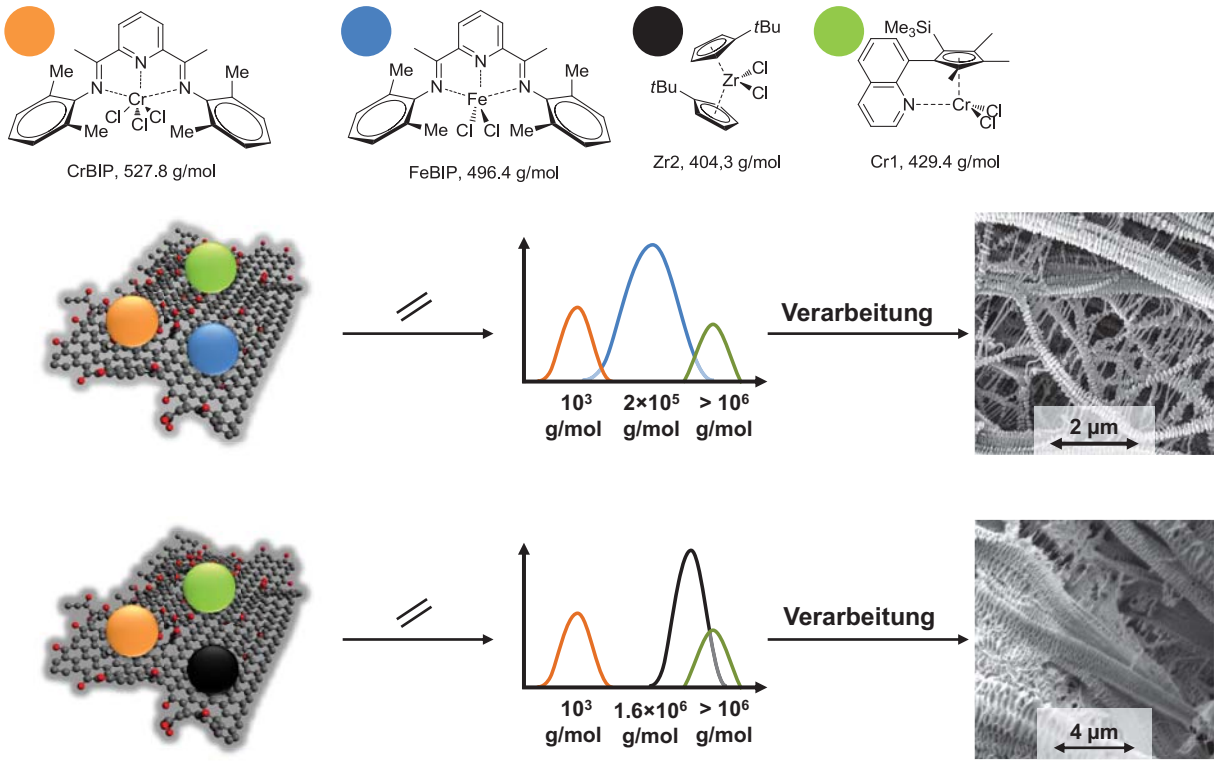


Abbildung 10.17: Schematische Darstellung der Dreizentrenkatalysatoren FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) und FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) mit der Zielsetzung nanostrukturierte, selbstverstärkte Polyethylenreaktorblends zu erzeugen. Der Dreizentrenkatalysator FG/MAO/(CrBIP-Zr1-Cr1) ist hier nicht gezeigt, da er nicht im Scale-Up eingesetzt wurde.

Bei den Versuchen im kleinen Maßstab wurde beobachtet, dass in Abhängigkeit der Katalysatormengen die Anteile an UHMWPE gezielt gesteuert werden konnten (vgl. Tabelle 6.2, S. 142 , Abb. 6.20, S. 165 sowie Abb. 6.21, S. 167). Der Transfer in den größeren Maßstab wurde für die Dreizentrenkatalysatoren mit dem Eisenkomplex FeBIP und dem sterisch gehinderten Zirconocen Zr2 durchgeführt. Dabei wurden für die Serie mit einer bulk-Molmasse von 2×10^5 g $\cdot$ mol^{-1} extreme Steigerungen in den mechanischen Eigenschaften festgestellt. So konnten simultan die Steifigkeit (+550%) und Festigkeit (+50%) der Materialien mit einem

UHMWPE-Gehalt von knapp 30% gesteigert werden (Abbildung 10.18). Der E-Modul konnte mit dem UHMWPE-Gehalt korreliert werden. Die Proben zeigten zusätzlich eine Flexibilität, so dass selbst bei reduzierten Bruchdehnungen keine spröden Materialien erzeugt wurden. Die Rolle des 2D-Plättchens FG wurde durch die Erhöhung des Anteils auf bis zu 2.1 Gew.% im Komposit ermittelt. FG bewirkte bei der Steifigkeit keine derart hohen Steigerungen, wie es die molekulare Verstärkung (Shish-Kebab-Strukturen) ermöglichte, konnte aber die Festigkeit des Materials im Vergleich zu Lupolen massiv steigern (+135%). Durch das Zusammenspiel aller drei PE-Fraktionen konnten so deutliche Steigerungen im Vergleich zu bimodalen FG-HDPE/UHMWPE-Reaktorblends erreicht werden. Als Grund der hohen Verstärkung konnte die Bildung von Shish-Kebab-Fasernetzwerken in Spritzgussrichtung nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 10.20, oben).

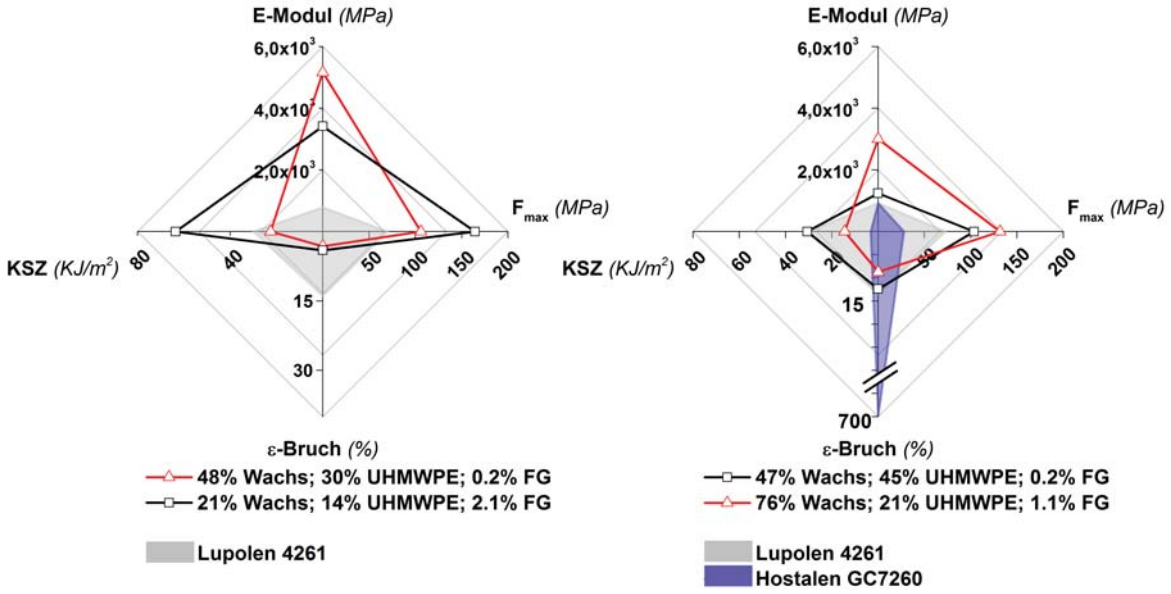


Abbildung 10.18: Mechanische Eigenschaften von trimodalen FG-PE-Reaktorblends, welche aus den Mehrzentrenkatalysatoren FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) (links) und FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1) hervorgegangen waren. Jeweils die Probe mit dem höchsten Modul und dem höchsten FG-Gehalt sind gezeigt.

Die zweite Serie mit Zr2 als HDPE-Katalysator zeigte in der Molekulargewichtsverteilung separierte Peaks von Wachs und der hochmolekularen Fraktion. Im Vergleich zur homogenen Polymerisation erzeugte das sterisch gehinderte Zirconocen eine gewichtsmittlere Molmasse von 1.6×10^6 g·mol^{-1} mit einem UHMWPE-Anteil von 43%. Aufgrund des hohen UHMWPE-Anteils zeigten die Proben eher eine bimodale Molekulargewichtsverteilung mit einer erneuten Aufspaltung im UHMWPE-Bereich (Abbildung 10.19, rechts).

Eine Erhöhung der gewichtsmittleren Molmasse bis maximal 2 230 g·mol^{-1} (PD = 1 700) wurde angestrebt, um den Einfluss der Schmelzviskosität auf die Ausbildung von Shish-Kebab-

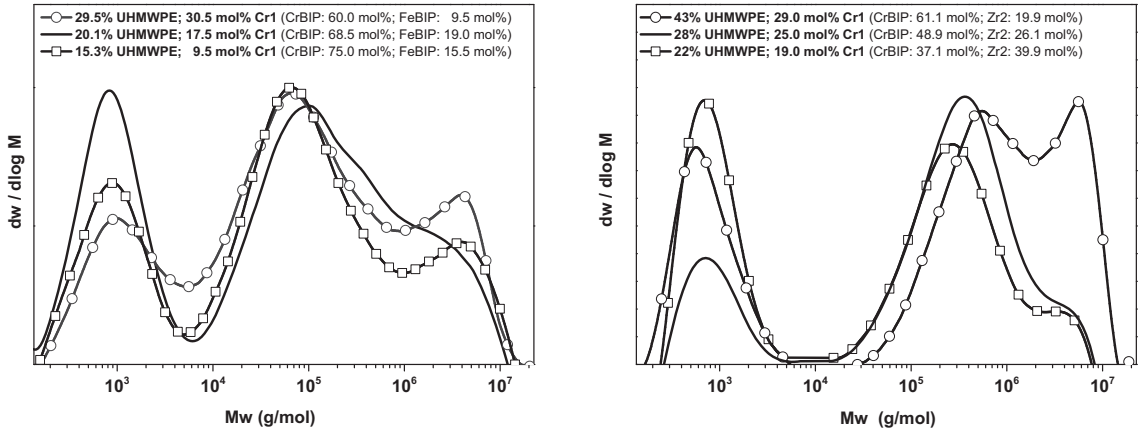


Abbildung 10.19: Vergleich charakteristischer HT-GPC-Kurven der beiden Serien. (links) Trimodale FG-PE-Reaktorblends mit dem Dreizentrenkatalysator FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1). (rechts) Molekulargewichtsverteilungen von Zr2-basierten Mehrzentrenkatalysatoren.

Strukturen zu untersuchen. Dabei konnten Proben mit maximal 45 Gew.% UHMWPE mittels Spritzguss verarbeitet werden, was mit ausgeprägter Verbesserung bei den Festigkeiten und Zähigkeiten einherging (vgl. Abbildung 10.18, rechts). Die analysierten Shish-Kebab-Strukturen zeigten einen größeren Durchmesser als bei Reaktorblends mit FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) (1-2 μm vs. 500 nm; Abbildung 10.20 (b) vs. (d)).

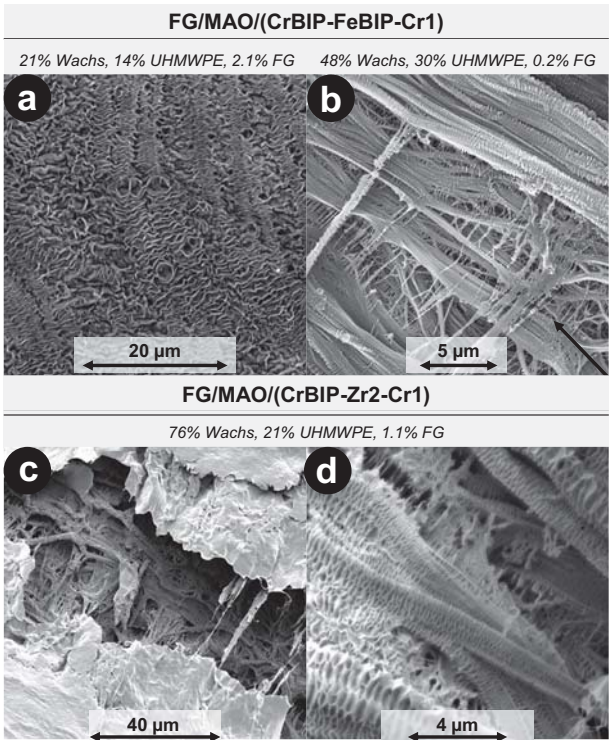


Abbildung 10.20: Nanostrukturierung der spritzgegossenen Prüfkörper. (oben) Trimodale PE-Reaktorblends durch den Dreizentrenkatalysator FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) und das Reaktorblend mit dem höchsten Modul hervorgegangen aus dem Mehrzentrenkatalysator FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1).

Zu erklären sind diese größeren Strukturen mit einer Zunahme der Schmelzviskosität durch den

höheren Anteil an UHMWPE und FG. Im Einklang mit den bimodalen Polyethylenen wurde auch bei diesen trimodalen FG-PE-Reaktorblends die Nanostrukturierung mittels DSC nachgewiesen. In den entsprechenden Thermogrammen wurde ein zweiter Schmelzpunkt (136-152°C) festgestellt, welcher über dem normalen HDPE-Schmelzpunkt (129-135°C) lag.

Die vorliegenden Shish-Kebab-Strukturen waren die Ursache für die selbstverstärkenden Eigenschaften der vorliegenden Nanokomposite und dafür verantwortlich, dass in der mechanischen Prüfung keine normgerechten Brüche verzeichnet werden konnten (Abbildung 10.21). Durch das mechanische Versagen der Prüfkörper im Bereich der Backen und dem Vorliegen von „*no break*“ in der Kerbschlagzähigkeit konnte die Nanostrukturierung eindrucksvoll bestätigt werden. Durch die Flexibilität der Prüfkörper wird auch deutlich, dass die gemessenen Werte der Bruchdehnung nicht die Realität wiedergeben.

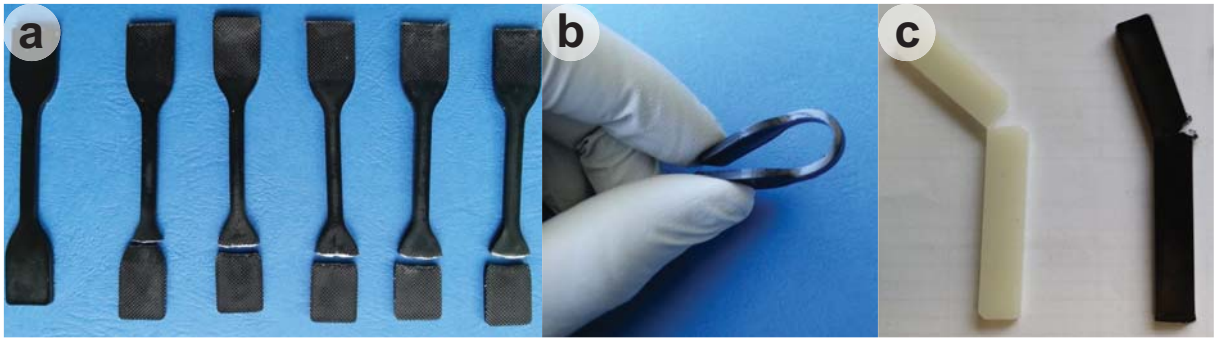


Abbildung 10.21: Exemplarische Darstellung des nicht-normgerechten Bruchverhaltens der trimodalen FG-PE-Reaktorblends in der Zugprüfung (a). Alle Proben zeigen eine Flexibilität, sodass kein sprödes Verhalten beobachtet wurde (b). Die Kerbschlagprüfung zeigte ebenfalls das Vorliegen von *no break* (c). Gezeigt sind Proben mit 1.1 Gew.% FG, 21 Gew.% UHMWPE und 4 Gew.% HDPE.

Die homogene Verteilung von FG in der PE-Matrix konnte durch TEM-Analyse (Abbildung 10.22) bestätigt werden. Im Vergleich zu monomodalen UHMWPE-Nanokompositen wurden teilweise Agglomerate des Füllstoffes beobachtet.

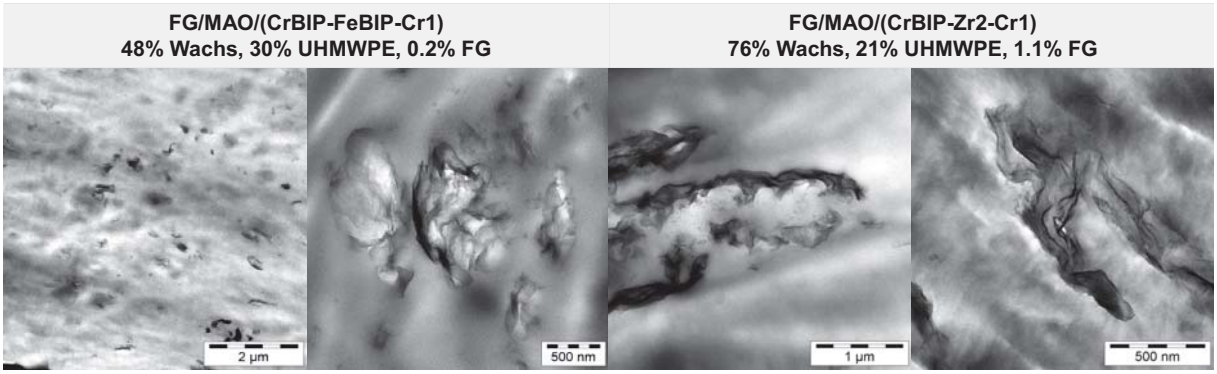


Abbildung 10.22: TEM-Aufnahmen von trimodalen PE-Reaktorblends zeigen eine gute, aber nicht optimale Dispergierung des Füllstoffes in der Matrix.

Die Einflüsse der verschiedenen PE-Fraktionen und des Füllstoffes konnten durch eine systematische Variation analysiert werden (Abbildung 10.23). Durch das synergistische Zusammenspiel der drei PE-Fraktionen im Einklang mit dem funktionalen Füllstoffsystem FG konnten Werkstoffe erzeugt werden, die in ihrem Eigenschaftsprofil in direkter Konkurrenz zu Faserverbundwerkstoffen stehen. Dabei bewirken kürzere HDPE-Ketten und Wachs eine bessere Kristallisation und Verarbeitung, während die hochmolekularen Ketten bevorzugt die Festigkeit und Zähigkeiten positiv beeinflussen. Durch den chemischen Aufbau von sortenreinen Kohlenwasserstoffen und 2D-Graphen, benötigen diese Materialien keine Haftvermittler oder aufwändige Prozessierungstechniken. Auch in der Rezyklierfähigkeit sind diese Materialien Werkstoffen wie CFK oder GFK überlegen. Durch maßgeschneiderte geträgerte Mehrzentrenkatalysatoren sind diese Materialien zudem in einer „*one pot*“ Synthese zugänglich und benötigen keine aufwändigen kaskadierten Reaktoren.

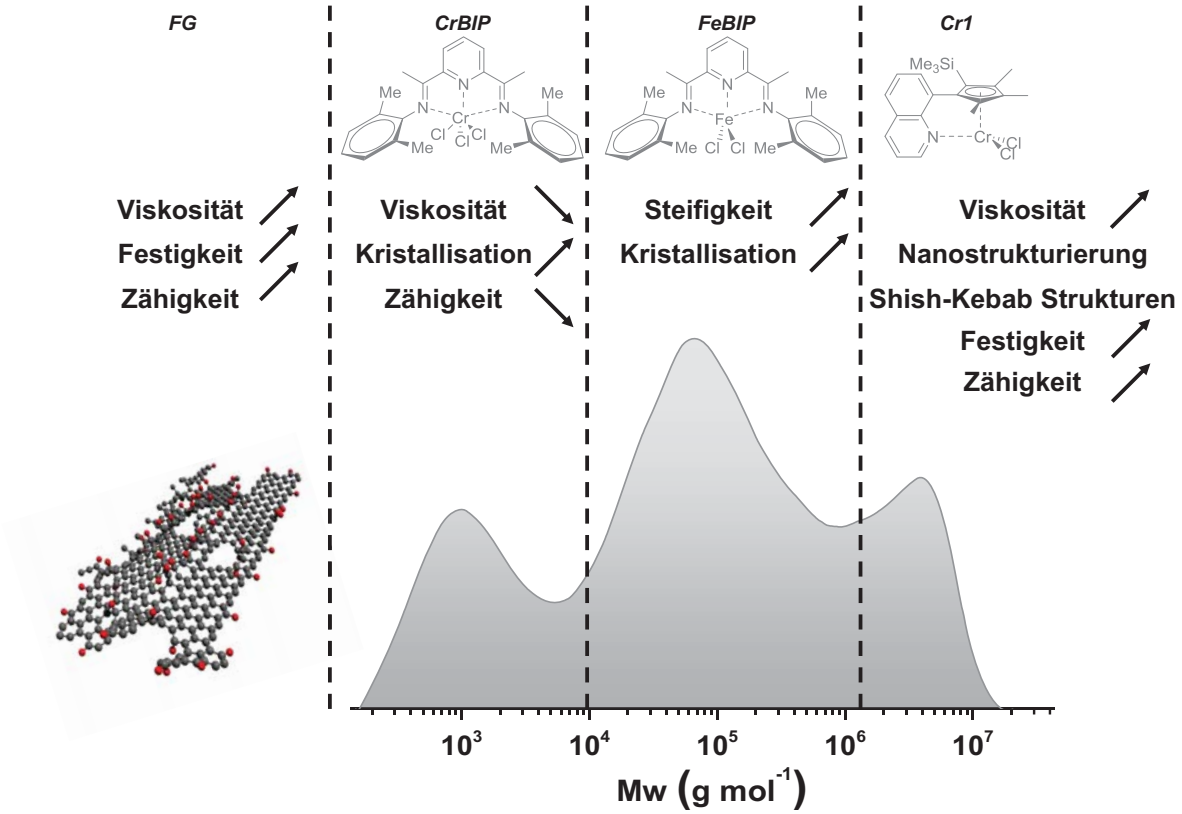


Abbildung 10.23: Einflussfaktoren bei trimodalen FG-PE-Reaktorblends auf die mechanischen Eigenschaften und in-situ Nanostrukturierung durch konventionelle Prozessierung.

10.5 Hybridträger für maßgeschneiderte, selbstverstärkende PE-Reaktorblends

Mit der Synthese von trimodalen FG-PE-Reaktorblends wurde festgestellt, dass FG-geträgerte Katalysatoren nicht fragmentieren. Deshalb wurde FG durch eine Templatsynthese in mesoporöses Silica eingebettet, welches fragmentieren kann. Durch die Arbeiten von Tölle konnten stabile FG-Dispersionen im wässrigen, basischen Milieu oder in Isopropanol durch eine Hochdruckhomogenisierung erzeugt werden.[338,405] Motivation dieser Arbeit war es nun, diese exfolierten FG-Schichten der Katalyse mit empfindlichen ÜM-Komplexen und Cokatalysatoren zugänglich zu machen (vgl. Kapitel 10.1.2, Abbildung 10.2, S. 267).

Auf den hergestellten Silica-FG-Hybridmaterialien wurden CrBIP, FeBIP, Zr1, Zr2 und Cr1 immobilisiert und so neue Ein- und Mehrzentrenkatalysatoren synthetisiert (Abbildung 10.24).

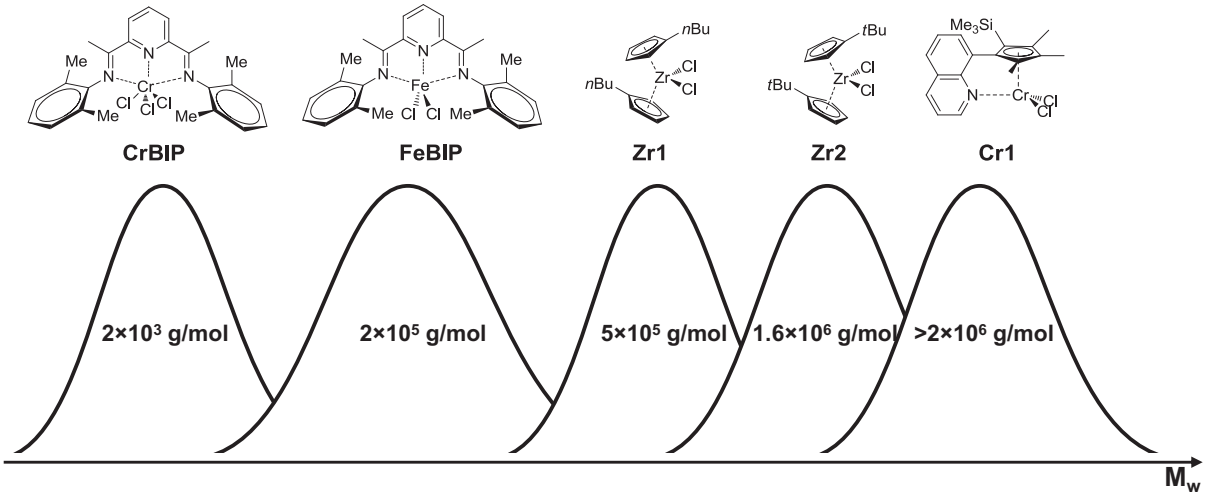


Abbildung 10.24: Auf Hybridmaterialien und reinem Silica immobilisierte Katalysatoren mit typischen schematischen Molekulargewichtsverteilungen.

Bei der ersten Untersuchung der hergestellten Hybride konnte zwischen den Materialien NF20-FG-1-US und NF20-FG-1-HH festgestellt werden, dass die Vordispergierung des FG durch die Hochdruckhomogenisierung essentiell für eine feine Verteilung des funktionalen Füllstoffes ist. Anhand von UHMWPE-Nanokompositen konnten die Unterschiede herausgearbeitet werden (vgl. Tabelle 7.2, S. 185). Im Vergleich zu reinem FG zeigte sich bei den Hybridträgermaterialien eine deutlich bessere Partikelbildung während der Polymerisation (Abbildung 10.25).

Eine Erhöhung des FG-Gehaltes auf über 50 Gew.% im Hybridmaterial NF20-FG-5-HH näherte die Molmassenbereiche bei Polymerisationen mit FeBIP zusehends den von reinen FG-Trägermaterialien an (vgl. Abbildung 7.6, S. 194). Im Unterschied zu FG wurde bei der Verwendung des Hybridträgers eine größere HDPE-Partikelgröße erreicht .

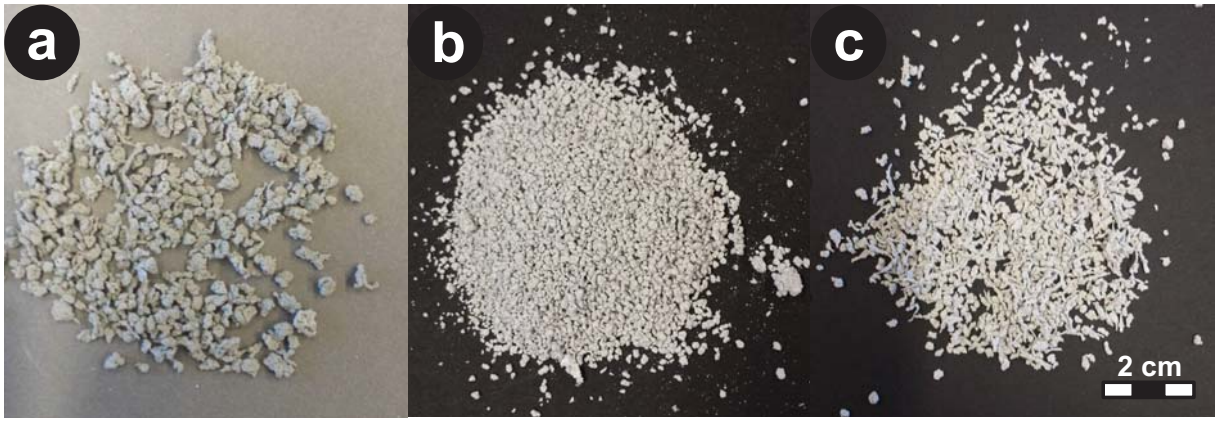


Abbildung 10.25: Vergleich von FG-UHMWPE-Partikeln (0.5 Gew.% FG) (a) mit den erhaltenen Partikelmorphologien von Polymerisationen mit (b) NF20-FG-1-HH und NF20-FG-1-US (c) (vgl. Tabelle 7.3, S. 187).

Im Weiteren wurde der Fokus auf trimodale PE-Reaktorblends mit den Hybridmaterialien NF40-FG-4-HH, NF70-FG-4-HH und dem kommerziellen Vergleichsmaterial XPO 2326 gelegt. Mit dem NF40-Hybridmaterial konnte keine Steuerung der Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit des eingesetzten Dreizentrenkatalysators erreicht werden. Durch die mikroskopische Analyse wurde festgestellt, dass das Trägermaterial einen Porengradienten aufwies, wobei die äußeren Poren einen geringeren Durchmesser als die inneren Poren aufwiesen. Dementsprechend besaß das Trägermaterial selbst einen Einfluss auf die Steuerung der PE-Anteile, wodurch nicht die Katalysatorzusammensetzung alleine entscheidend war (vgl. Tabelle 7.9, S. 198).

Bei den makroporösen Trägermaterialien NF70-FG-4-HH und XPO 2326 wurde eine Steuerung der MWD in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentrationen erreicht. Die Variation der molaren Anteile von Zr2 und Cr1 beeinflusste direkt die Gewichtsanteile der PE-Fraktionen (vgl. Tabelle 7.12, S. 202, Tabelle 7.15, S. 209 und Abbildungen 7.11, S. 204 und 7.16, S. 212). Weiter konnten die Aktivitäten der individuellen Single-Site Katalysatoren mit der Molmassenkontrolle korreliert werden.

Die Überführung der Mehrzentrenkatalysatoren auf NF70-FG-4-HH und XPO 2326 in den Scale-Up bewirkte im Fall von Zr2 einen Anstieg im Molekulargewicht (vgl. Tabelle 7.18 und 7.19, S. 215 und 216). Der maximale UHMWPE-Gehalt, der mit den Reaktorblends durch Extrusion und Spritzguss verarbeitet werden konnte, lag bei 45%. Darüber hinaus war die Viskosität der Schmelze zu hoch und es wurden keine normgerechten Prüfkörper erhalten (Abbildung 7.17, S. 217). Die mechanischen Eigenschaften der vorliegenden Materialien wurden durch Zug-Dehnungs-Prüfung und Kerbschlagzähigkeitstests erhalten und zeigten im Vergleich zu kommerziellen Reaktorblends massiv verbesserte Eigenschaften.

Aus Abbildung 10.26 ist es ersichtlich, wie die UHMWPE-Fraktion die Zähigkeit positiv be-

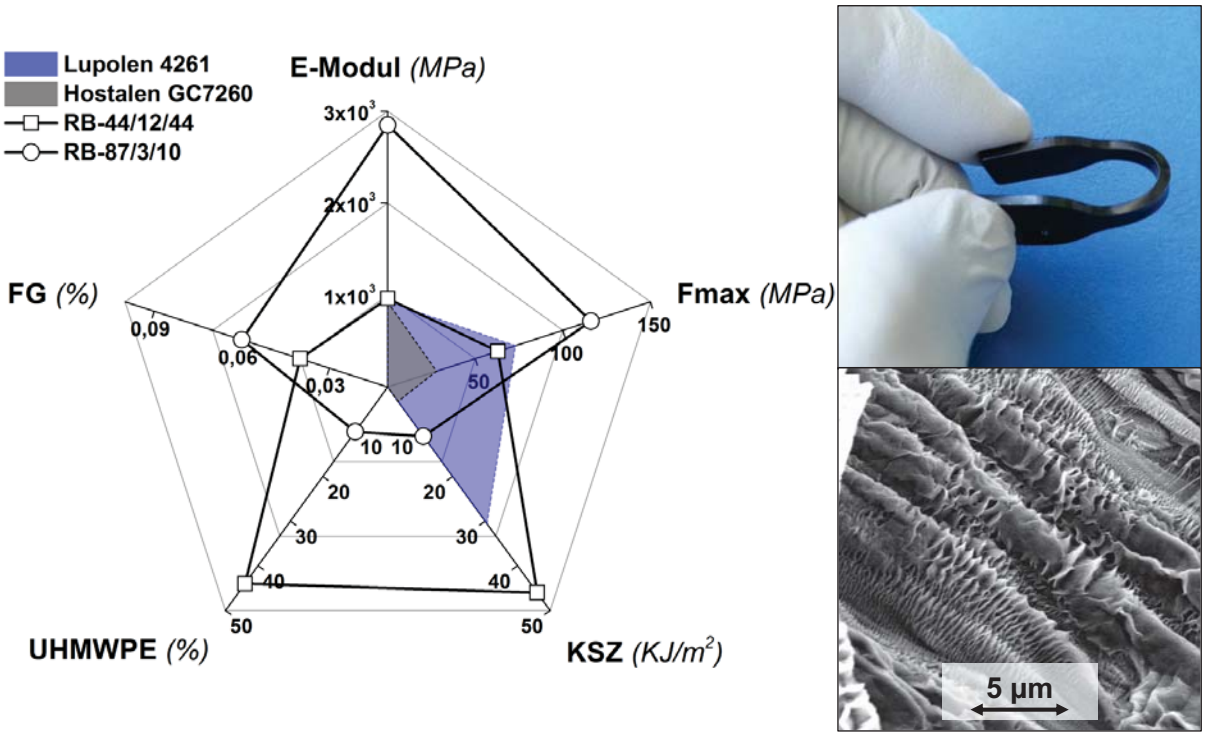


Abbildung 10.26: Auftragung der mechanischen Eigenschaften von NF70-FG-4-HH-basierten PE-Reaktorblends und Darstellung der Nanostrukturierung und Flexibilität der Probe mit 10 Gew.% UHMWPE (rechts).

einflusst, gleichzeitig aber, hervorgerufen durch die hohe Schmelzviskosität, die Steifigkeit und die Festigkeit negativ beeinträchtigt werden. Durch die Zusammensetzung von 10% UHMWPE und 87% Wachs wurden sowohl in der Steifigkeit als auch in der Zugfestigkeit große Zugewinne verzeichnet. Somit wird deutlich, dass PE-Wachs eine zentrale Rolle durch seine gute Kristallisation besitzt. Durch die in-situ-Nanostrukturierung blieb die typische Flexibilität von PE erhalten und es wurden keine spröden Werkstoffe erzeugt.

Das gleiche Bild zeigte sich bei der Trägerung auf XPO 2326. Durch die Fragmentierung während der Polymerisation und der Abwesenheit von anisotropen Partikeln können diese Materialien als „ungefüllt“ angesehen werden und dienen als Vergleichsmaterialien für die synthetisierten FG-PE- und NF70-FG-Reaktorblends. Die Verbesserungen zeigten sich besonders bei der Steifigkeit und Festigkeit, die Kerbschlagzähigkeit von Lupolen 4261 konnte nicht übertroffen werden (Abbildung 10.27). Mit den hergestellten Reaktorblends konnte somit gezeigt werden, dass geringe Mengen an UHMWPE (10-30 Gew.%) die Steifigkeit und Festigkeit signifikant verbessern. Darüber hinaus (>30 Gew.% UHMWPE) werden zähere Komposite erhalten, welche geringere Steigerungen der Steifigkeit und Festigkeit aufweisen (vgl. Abbildung 10.26).

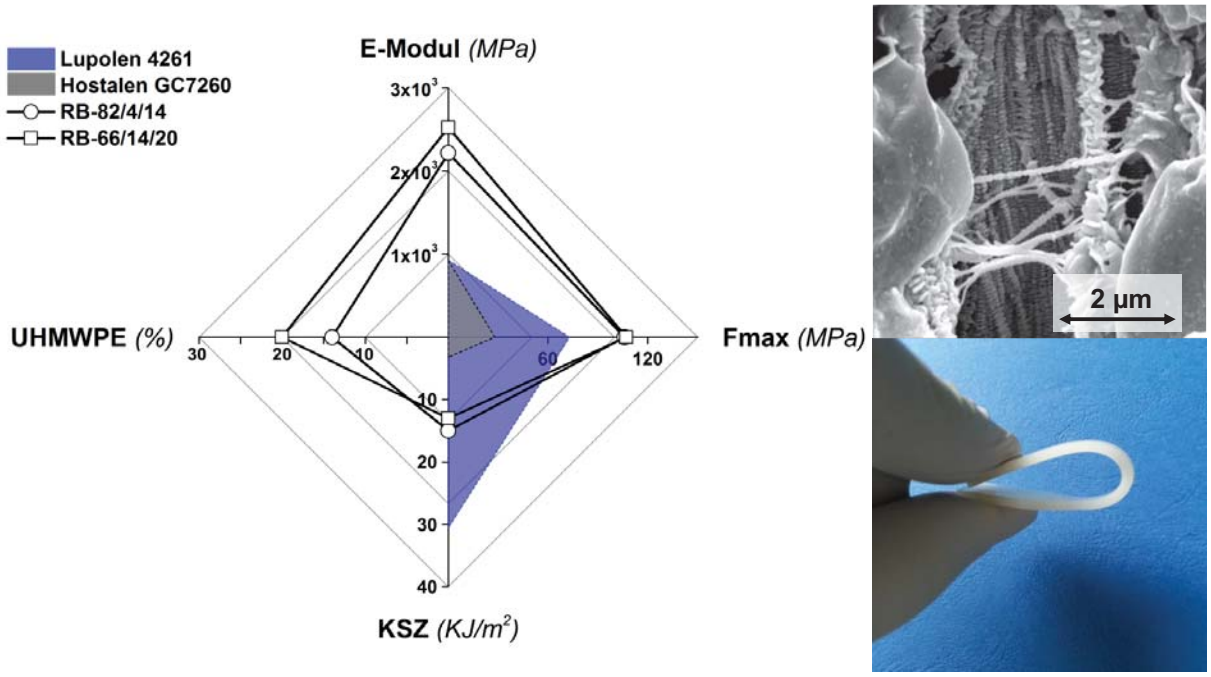


Abbildung 10.27: Auftragung der mechanischen Eigenschaften und Darstellung der Nanostrukturierung und Flexibilität der Probe mit 20 Gew.% UHMWPE (rechts).

Ein Vergleich der Pulvermorphologie (Abbildung 10.28) von erhaltenen Reaktorblends mit den verschiedenen Trägermaterialien zeigt bei den nanoskaligen Trägermaterialien FG, NF40-FG-4-HH sowie dem NF70-Hybridmaterial feine Partikel, wobei FG und das makroporöse Hybridmaterial die größeren Partikel erzeugten.

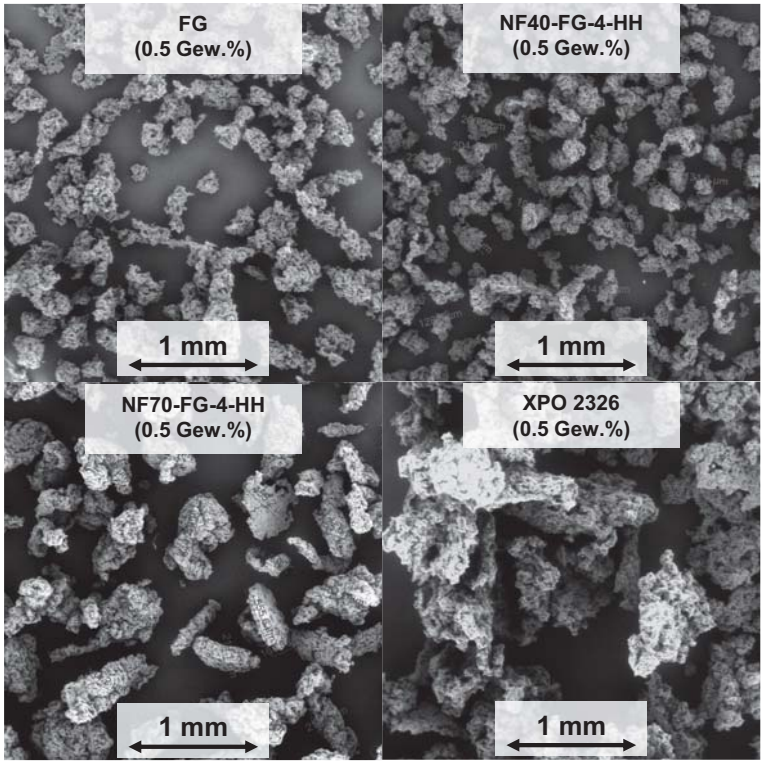


Abbildung 10.28: Vergleich der Pulvermorphologien von verschiedenen Trägermaterialien.

Dementsprechend konnte durch die Verwendung der Hybride eine bessere Kontrolle über die Morphologie erhalten werden. Makroporöses XPO 2326 konnte als Trägermaterial die größten Partikel erzeugen, wobei hier auch eine starke Aggregation beobachtet wurde.

Auch bezüglich der Füllstoffdispergierung konnten die Hybridmaterialien die Dispergierung von FG verbessern. In Abbildung 10.29 sind die Verteilungen von NF70-FG-4-HH im Vergleich zu XPO 2326 gezeigt. Bei beiden Materialien konnte so eine Fragmentierung des Trägers während der Polymerisation nachgewiesen werden. Auch ist die Verteilung von FG in der PE-Matrix besser, als bei der Verwendung von reinem FG als Trägermaterial für Mehrzentrenkatalysatoren.

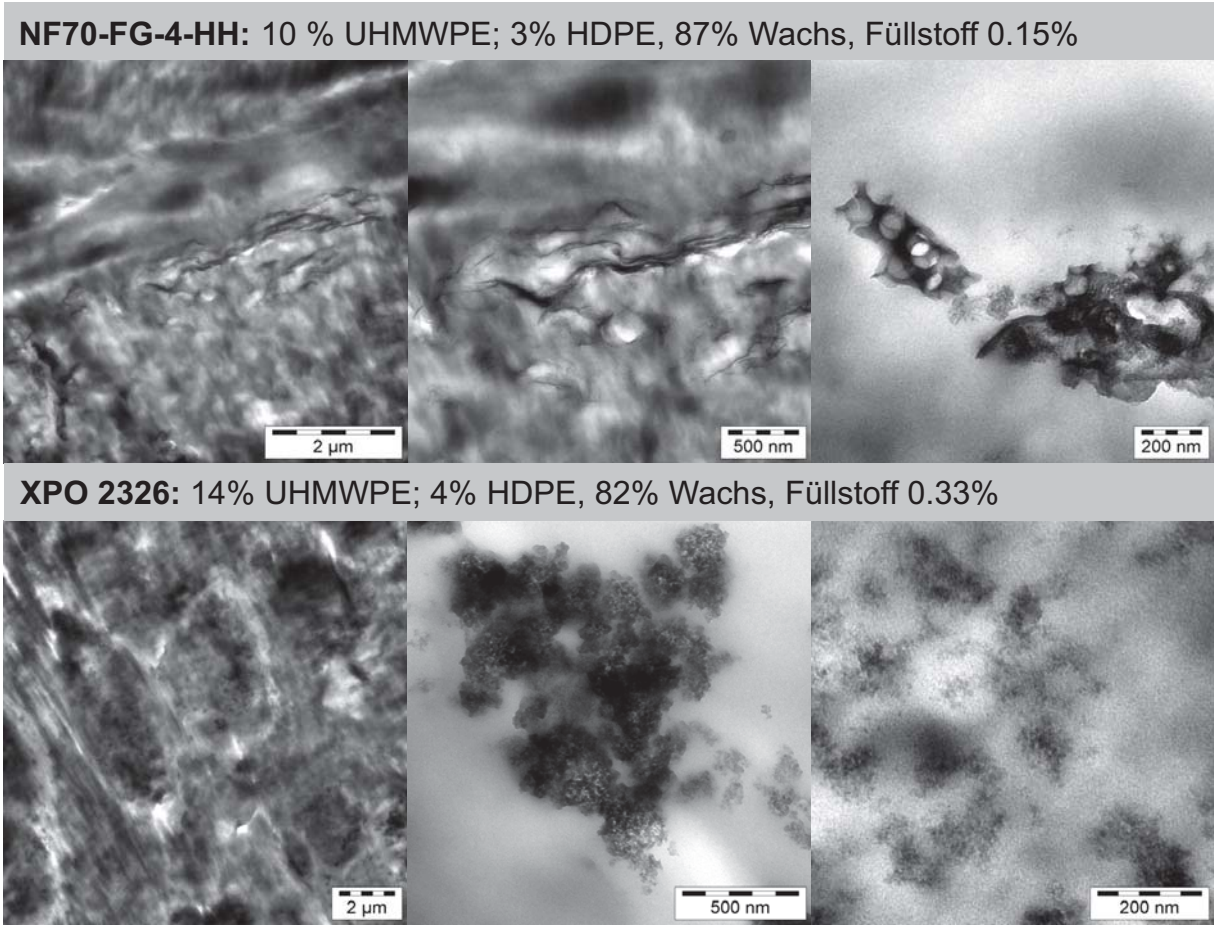


Abbildung 10.29: TEM-Aufnahmen zur Bestätigung der Dispergierungsqualität von XPO 2326 und NF70-FG-4-HH-basierten Reaktorblends.

10.5.1 Vergleich der Reaktorblends und Fazit

Die Anteile von Wachs, HDPE, UHMWPE und FG besitzen alle einen Einfluss auf die Ausbildung der in-situ Faser- und Plättchenverstärkung der vorgestellten Reaktorblends. In Abbildung 10.23 (S. 287) wurde der individuelle Einfluss des Füllstoffes und der drei PE-Fraktionen auf die Mechanik und Verarbeitbarkeit dargestellt. Aus den synthetisierten Proben wurden 4 Materialien ausgewählt, welche sich nur gering unterscheiden. In der nachfolgenden Tabelle 10.5 sind in Abhängigkeit der PE-Fraktionen die verschiedenen Systeme aufgelistet. Bei allen Proben wurde die molekulare Verstärkung in Form von Shish-Kebab-Strukturen in Spritzgussrichtung durch SEM nachgewiesen.

Tabelle 10.5: Vergleich der verschiedenen Reaktorblends, welche annähernd ähnliche Molekulargewichtsverteilungen aufweisen.

Katalysator	Wachs (%)	UHMWPE (%)	E-Modul (MPa)	F_{max} (MPa)	KSZ $\left(\frac{KJ}{m^2}\right)$	FG (%)	Tabelle
FG-1	21	20	$4\,100 \pm 80$	126 ± 25	23.9 ± 4.2	1.4	6.6, S. 149
FG-2	76	21	$3\,000 \pm 320$	132 ± 14	14.5 ± 1.6	1.1	6.15, S. 172
NF70-1	87	10	$2\,850 \pm 330$	116 ± 3	11.0 ± 1.6	0.06	7.20, S. 218
XPO-1	66	20	$2\,520 \pm 470$	110 ± 3	13.1 ± 2.0	-	7.20, S. 218

FG-1 = FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1); FG-2 = FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1);
NF70-1 = NF70-FG-4-HH/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1); XPO-1 = XPO 2326/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1).

Anhand der Daten kann gezeigt werden, dass bei Proben mit vergleichbarer MWD (FG-2 und XPO-1) funktionalisiertes Graphen die besseren Eigenschaften erzeugt. Die genaue Ursache kann nicht exakt bestimmt werden. Einerseits ist es möglich, dass die Verstärkungswirkung durch den nanoskaligen Füllstoff selbst hervorgerufen wurde, andererseits kann auch die Erhöhung der Schmelzviskosität durch FG eine Bildung von selbstverstärkenden Shish-Kebab-Strukturen gefördert haben. Bei allen Reaktorblendkompositen hatte sich die Viskosität, neben der molekularen Durchmischung der PE-Fraktionen als zentrale Komponente für die Ausbildung von Shish-Kebab-Strukturen gezeigt. Verdeutlicht wurde dies durch den experimentellen Befund, dass Blends mit einem höheren FG-Gehalt Shish-Kebab-Strukturen mit einem größeren Durchmesser zeigten. Aber auch das konkrete Verhältnis zwischen gut kristallisierfähigen Ketten und UHMWPE beeinflusste die resultierenden Strukturen (vgl. Abbildung 10.23).
Dass die Ausbildung von selbstverstärkten Strukturen maßgeblich der molekularen Durchmischung der UHMWPE-Phase, der Schmelzviskosität und dem Verhältnis der PE-Fraktionen geschuldet ist, kann sehr gut an der Probe NF70-1 nachverfolgt werden. Mit einem verhältnismäßig geringen Anteil von 10% UHMWPE, aber 87% Wachs konnten Steifigkeiten von 2.8 GPa und sehr gute Zugfestigkeiten ermöglicht werden. Im Vergleich zu bimodalen HDPE/UHMWPE-

Reaktorblends ergaben sich somit drastische Steigerungen (vgl. Abbildung 10.14). Die analoge Zusammensetzung mit 9% UHMWPE und 81% HDPE konnte nur eine geringere Steigerungen des Moduls auf 1.8 GPa erzielen.

Die besten Eigenschaften aller hergestellten Komposite wurden bei den Reaktorblends durch den Mehrzentrenkatalysator FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1) erhalten. Beim höchsten UHMWPE-Gehalt von 29.5% konnte die beste Steifigkeit von 5.1 GPa erzielt werden, mit gleichzeitigen Anstiegen bei der Festigkeit und Zähigkeit. Bezüglich der Zugfestigkeit und Zähigkeit konnten mit einem FG-Anteil von 2.1% ultra-feste (164 MPa) und ultra-zähe (63.6 $KJ \cdot m^{-2}$) Werkstoffe hergestellt werden, bei gleichzeitiger Erhöhung des Moduls auf 3.4 GPa.

Silica-FG-Hybride nutzen sowohl die guten Trägerungseigenschaften des Silica als auch die hervorragenden Eigenschaften von FG aus. Dadurch konnte durch ein gezieltes Einstellen der Porengröße (20, 40 und 70 nm) die Partikelgröße erhöht werden (vgl. Abbildung 10.28, S. 291). Die Dispergierung von FG in der Matrix konnte durch die Hybridträger deutlich verbessert werden. Hinsichtlich einer Barrierewirkung ist die homogene Verteilung von plättchenförmigen Additiven von besonderem Interesse.

Gegenüber kommerziellem Silica zeigten die nanoskaligen Trägermaterialien (FG und Silica-FG-Hybride) eine höhere Aktivität und eine bessere Steuerung der MWD. Auch konnten Blends mit gleicher Zusammensetzung besser verarbeitet werden, was im Umkehrschluss eine schlechtere Homogenität der XPO 2326-basierten Reaktorblends bedeutet.

Durch das hier vorgestellte Reaktorblendkonzept konnten leistungsfähigere, sortenreine all-PE-Werkstoffe mit überlegenen mechanischen Eigenschaften durch molekulare (Shish-Kebab) und 2D-Plättchen-Verstärkung hergestellt werden. Von zentraler Bedeutung war dabei die Inkorporation von UHMWPE in eine Matrix aus HDPE und Wachs damit eine Selbstagglomeration der hochmolekularen Ketten verhindert werden konnte. Auf diesem Weg gelang es bis zu 45% UHMWPE konventionell zu verarbeiten. Dies war bislang selbst mit den fortgeschrittensten Reaktorblends oder Lösungsblends nicht möglich.

Schlüsseltechnologie war die Coträgerung von katalytischen Zentren, mit deren Molverhältnis die Steuerung der Molekulargewichtsverteilung ermöglicht werden konnte. Erst durch diese definierten Mehrzentrenkatalysatoren war es möglich die Zusammensetzungen von Polyethylen-Reaktorblends derart zu steuern, dass molekulare Verbundwerkstoffe mit selbstverstärkenden Eigenschaften zugänglich wurden.

10.6 Neue Alumina-Hybridmaterialien in der PE-Synthese

Neben den Silica-FG-Hybridmaterialien wurden auch Trägermaterialien unter Verwendung hexagonaler Gibbsit-Einkristallplättchen eingesetzt. Die Problemstellung bei der Synthese dieser Plättchen und dem Einsatz in der Katalyse bestand in der Agglomeration der $Al(OH)_3$-Einkristalle nach dem Trocknen aus wässriger Phase. Aus diesem Grund wurde die wässrige Hydrothermalkristallisation, die von Schwabe im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt wurde, mit der Templatsynthese zu ungeordneten Nanoschaum-Hybriden kombiniert.
Nach der Calcinierung bei 600°C wurden die beiden erhaltenen Trägermaterialien mit verschiedenen Single-Site Katalysatoren eingesetzt, um die Möglichkeiten dieser Materialien aufzuzeigen. Durch die Calcinierung erfolgte die Phasenumwandlung von Gibbsit-Einkristallen zu γ-Al_2O_3, unter einem Erhalt der hexagonalen Plättchenstruktur (vgl. Abb. 10.5, S. 269).
Als kommerzielles Gegenstück wurde für die Synthesen ein Effektpigment (PCS 1000), bestehend aus reinem Aluminium, welches mit SiO_2 ummantelt war, gewählt. Durch die sehr großen Dimensionen ergaben sich bei diesem Material keine guten Aktivitäten, jedoch gelang es ähnlich wie bei Graphit-UHMWPE-Kompositen eine effektive Dispergierung in der Matrix zu ermöglichen.
Die erhaltenen Trägermaterialien waren entsprechend ihrer Silica-Komponente geeignet Single-Site-Katalysatoren auf ihrer Oberfläche zu fixieren, wobei entsprechend des Oberflächenunterschiedes große Gegensätze zwischen den Aktivitäten auftraten. Untersucht wurde dabei hauptsächlich, ob das durchgeführte Templatverfahren die isolierte Struktur der Gibbsit-Einkristalle bewahren konnte und ob eine homogene Dispergierung erreicht wurde (Abbildung 10.30).

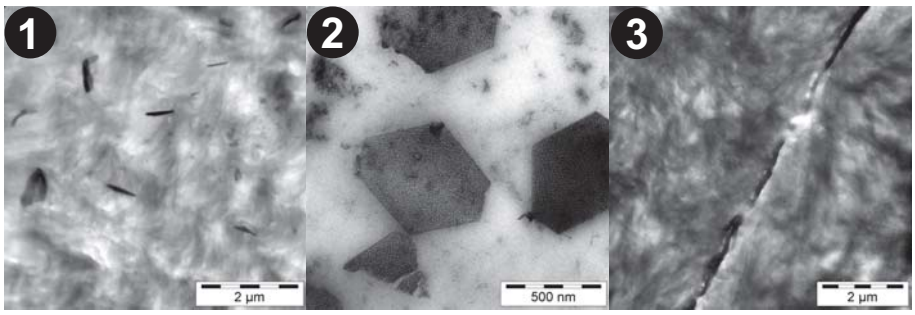
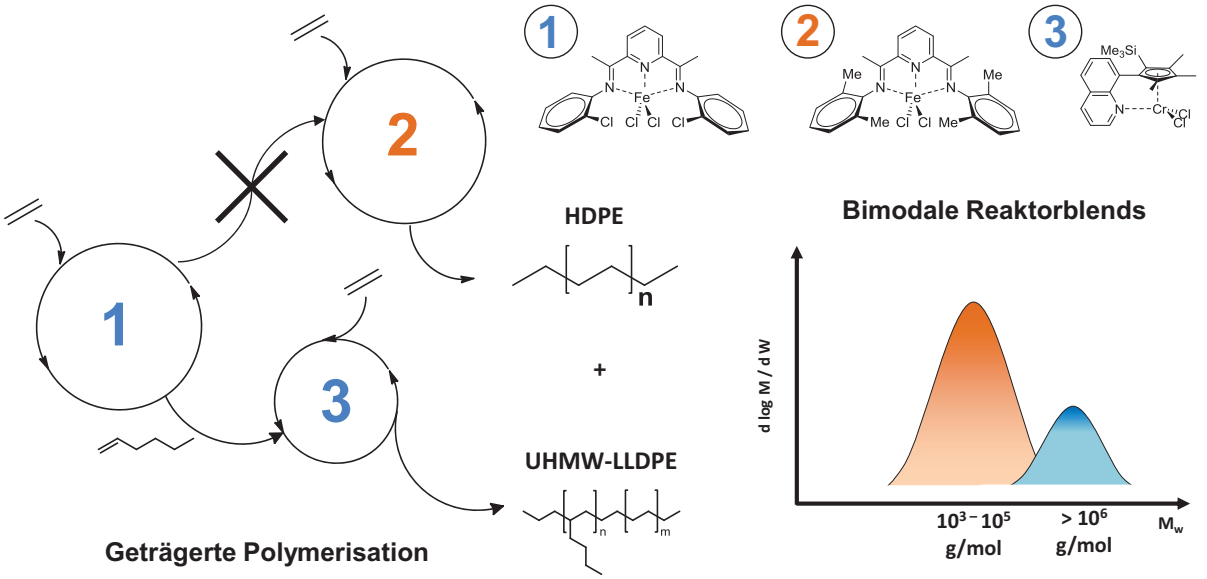


Abbildung 10.30: TEM-Aufnahmen von (1,2) Silica-Al_2O_3-basierten HDPE-Nanokompositen und Kompositen mit PCS 1000 (3). Als Katalysator wurde jeweils das Zirconocen Zr1 eingesetzt.

Die gezeigten Bilder verdeutlichen, dass diese Materialien prinzipiell auch für die Synthesen von trimodalen Polyethylenen zur Verfügung stehen. Besonders die homogene Verteilung der großen Plättchen in PE kann die Barriereeigenschaften sinnvoll verbessern. Auch die thermische Leitfähigkeit von Aluminiumkompositen könnte mit diesen Systemen weiter verbessert werden.

10.7 Tandem-Katalyse zu all-PE Reaktorblends mit definiertem Comonomereinbau

Um die Bildung der UHMWPE „*tie molecules*“ zu steuern, wurden Kurzkettenverzweigungen durch in-situ gebildetes 1-Hexen exklusiv in die UHMWPE-Fraktion eines HDPE-UHMWPE-Reaktorblends eingebaut. Kernpunkte dieses Vorhabens waren entsprechend dem Schema 10.6, dass neben der in-situ UHMW-LLDPE-Synthese, kein LLDPE mit einer geringeren Molmasse gebildet werden sollte, was die Steifigkeit durch eine schlechtere Kristallisation beeinträchtigt.



Schema 10.6: Konzept der durchgeführten heterogenen Tandem-Katalyse zu bimodalen HDPE/UHMW-LLDPE Reaktorblends. (1) FeCl - Oligomerisierung (2) FeBIP - HDPE (3) Cr1 - UHMW-LLDPE.

In dieser Arbeit wurden zunächst Single-Site-Komplexe in der heterogenen Trimerisierung in Abhängigkeit des Drucks (3-7 bar) und Temperatur (25-60°C) untersucht. Dabei zeigte sich besonders der Trimerisierungskatalysator FeCl geeignet in der Kombination mit XPO 2326/MAO eingesetzt zu werden. Sowohl mit steigendem Druck als auch höherer Temperatur wurde eine vermehrte 1-Hexen-Bildung beobachtet, wobei die Selektivität entsprechend dem Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip abnahm. Da die Polymerisationskatalysatoren FeBIP und Cr1 ebenfalls gute Ergebnisse bei 40°C und 5 bar gezeigt hatten, wurden diese Bedingungen auch für die Tandem-Katalyse gewählt. Bei diesen Bedingungen betrug die Selektivität 34% bezüglich 1-Hexen.

In einem ausgewählten Versuch wurde FeCl unter einem Ethylendruck von 10 bar eingesetzt. Dabei zeigte sich optisch der Erfolg der Reaktion durch eine starke Volumenzunahme bei der Polymerisation (Abbildung 10.31). Entsprechend der geringeren Selektivität wurde bei diesen Bedingungen pro Milliliter 1-Hexen 3.3 Milliliter an Nebenprodukten gebildet.

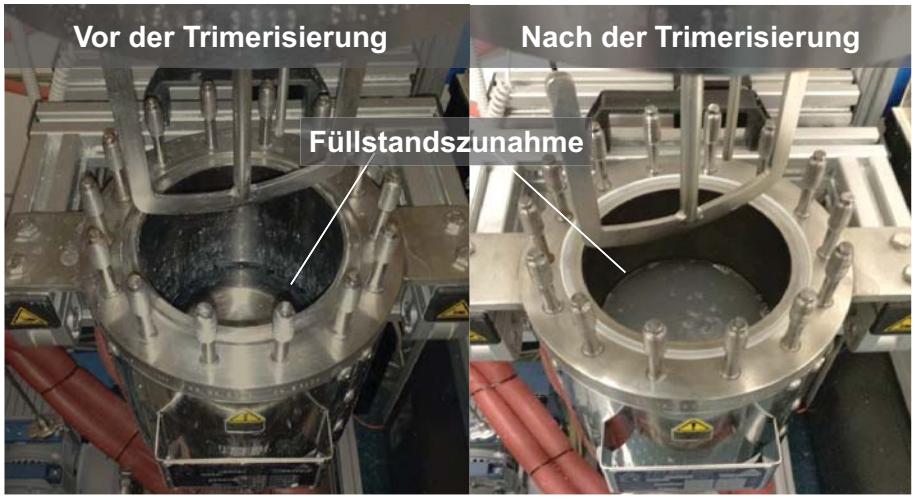


Abbildung 10.31: Verdeutlichung der erfolgreichen heterogenen Oligomerisierung von Ethylen zu 1-Hexen mit XPO 2326/MAO/FeCl. Zu Vergleichszwecken wurde der Reaktor mit 600 mL technischem Heptan (links) befüllt um den Volumenzuwachs nach der Reaktion (rechts) zu verdeutlichen.

Durch Coträgerung von Cr1 (UHMWPE) und FeBIP (HDPE) jeweils mit FeCl konnte gezeigt werden, dass der Zweizentrenkatalysator XPO 2326/MAO/(FeCl-Cr1) in Abhängigkeit der Molverhältnisse und der Absolutkonzentrationen UHMW-LLDPE synthetisieren kann (Abbildung 10.32, links). Die Erkenntnisse wurden durch die Copolymerisation von 1-Hexen am Katalysator XPO 2326/MAO/Cr1 bestätigt (Abbildung 10.32, rechts), da sich hier vergleichbare Ergebnisse in der Molekulargewichtsbestimmung und in den DSC Ergebnissen zeigten.

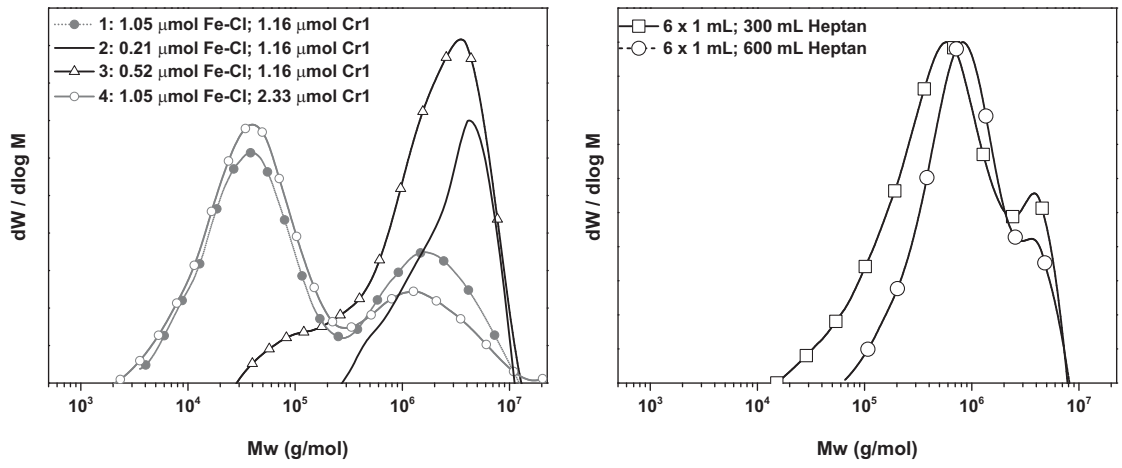


Abbildung 10.32: HT-GPC-Messungen an dem Zweizentrenkatalysator XPO 2326/MAO/(FeCl-Cr1) (links) und Vergleichspolymerisationen mit einer kontinuierlichen Zudosierung des Comonomers 1-Hexen (rechts).

Die Ergebnisse der Polymerisationen wurden anhand von DSC-Messungen miteinander verglichen und zeigten jeweils zwei Schmelzpunkten in der ersten Aufheizkurve. Die Lage der Schmelzpunkte verschob sich mit zunehmender FeCl-Konzentration oder 1-Hexen-Anteilen zu niedrigeren Temperaturen (vgl. Tabellen 9.3, S. 245 und 9.5, S. 245). Zur Bestätigung des Co-

monomereinbaus konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Polymere nicht auf die NMR-Spektroskopie zurückgegriffen werden.

Im Gegensatz dazu erzeugt der Katalysator FeBIP weder cogeträgert mit FeCl noch in Gegenwart von 1-Hexen LLDPE. Dabei zeigten sich in Gegenwart von FeCl keinerlei Veränderungen der spezifischen Molmasse oder der Polydispersität (Abbildung 10.33, links). Die Reaktionen mit 1-Hexen und FeBIP erzeugten hingegen bimodale Molekulargewichtsverteilungen, wie es in der Abbildung 10.33 rechts verdeutlicht wird.

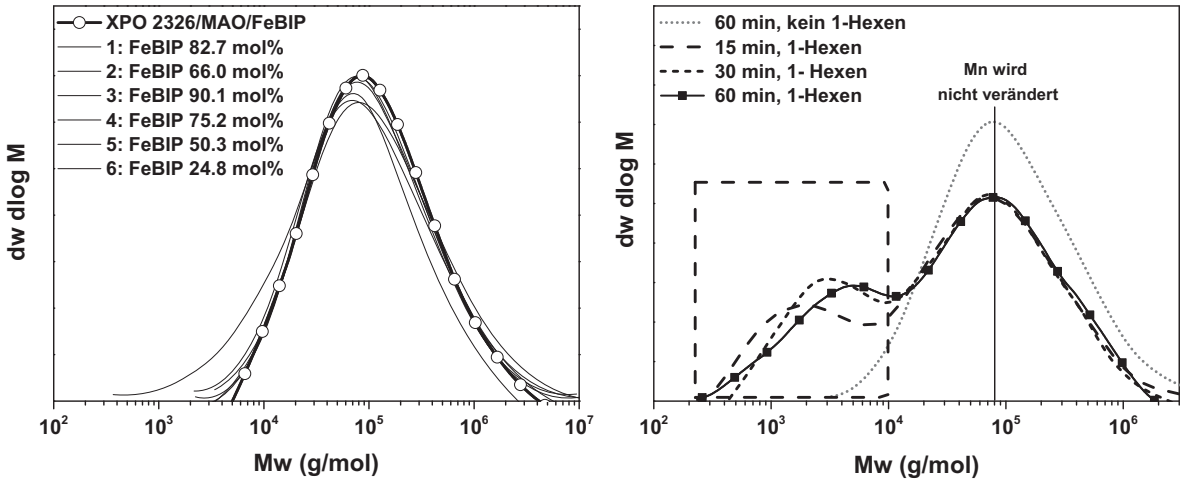


Abbildung 10.33: Der direkte Vergleich zwischen den HT-GPC Ergebnissen des Zweizentrenkatalysators XPO 2326/MAO/(FeCl-FeBIP) mit den Polymerisationen von FeBIP in Gegenwart von 1-Hexen zeigt, dass erst bei hohen Comonomerkonzentrationen eine Veränderung der Molmasse auftrat.

Die Untersuchungen der thermischen Eigenschaften konnten anhand der hohen Schmelzpunkte und Kristallinitäten beweisen, dass es nicht zu einem Einbau des 1-Hexens und der Bildung von LLDPE gekommen war. Stattdessen lag bei hohen 1-Hexenkonzentrationen eine Molmassenregelung vor, welche diese Verbreiterung der MWD bewirkte.

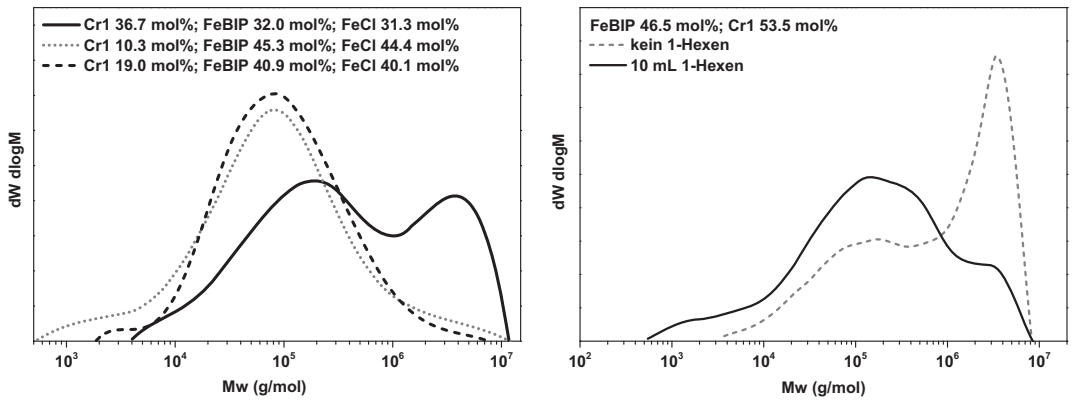


Abbildung 10.34: HT-GPC-Messungen von HDPE/UHMW-LLDPE Reaktorblends durch den Dreizentrenkatalysator XPO 2326/FG/MAO/(FeCl-FeBIP-Cr1) (links) im Vergleich zu den Polymerisationen des Zweizentrenkatalysators XPO 2326/MAO/(FeBIP-Cr1) in Gegenwart von 1-Hexen.

Anhand exemplarischer Ergebnisse (Abbildungen 10.34) wird verdeutlicht, dass eine Coträgerung zu ternären Katalysatorblends analoge Ergebnisse liefert, wie die Zudosierung von 1-Hexen zum Zweizentrenkatalysator XPO 2326/MAO/(FeBIP-Cr1) (Abbildung 10.34, rechts).
Die IR-Analyse der durch Tandem-Katalyse hergestellten Reaktorblends zeigte einen 1-Hexen-Gehalt von 0.8% - 5.8%. Beim Transfer in den größeren Maßstab wurden geringe UHMW-Anteile (3.9% - 6.6%) erhalten (vgl. Tabelle 9.9, S. 249), was mit einer sehr hohen Aktivität des Trimerisierungskatalysators FeCl zu begründen ist. Das Konzept der Tandem-Katalyse wurde durch die kombinatorische Analyse aus DSC, HT-GPC und Vergleichspolymerisationen mit 1-Hexen am Zweizentrenkatalysator XPO 2326/MAO/(FeBIP-Cr1) bestätigt, da analoge Ergebnisse erhalten wurden. Somit wurden bei der Polymerisation mit diesen ternären Katalysatorzusammensetzungen lineare, sowie kurzkettenverzweigte Polyethylene aus nur einem einzigen Rohstoff gewonnen.
Da XPO 2326 neben seiner makroporösen Struktur ein großes Porenvolumen (1.54 $mL \cdot g^{-1}$) aufweist, wurde neben der klassischen Imprägnierung des Trägermaterials mit MAO in Toluol auch die sogenannte „*incipient wetness impregnation*"-Trägerung mit ausgewählten Katalysatoren durchgeführt. Die Aktivität der Mehrzentrenkatalysatoren war dabei höher als bei den vorangegangenen Trägerungen. Auch zeigte sich, dass das Konzept auch mit einem weiteren Trimerisierungskomplex auf Chrom-Basis (Trim2) zum Erfolg geführt werden konnte (vgl. Abbildung 10.35).

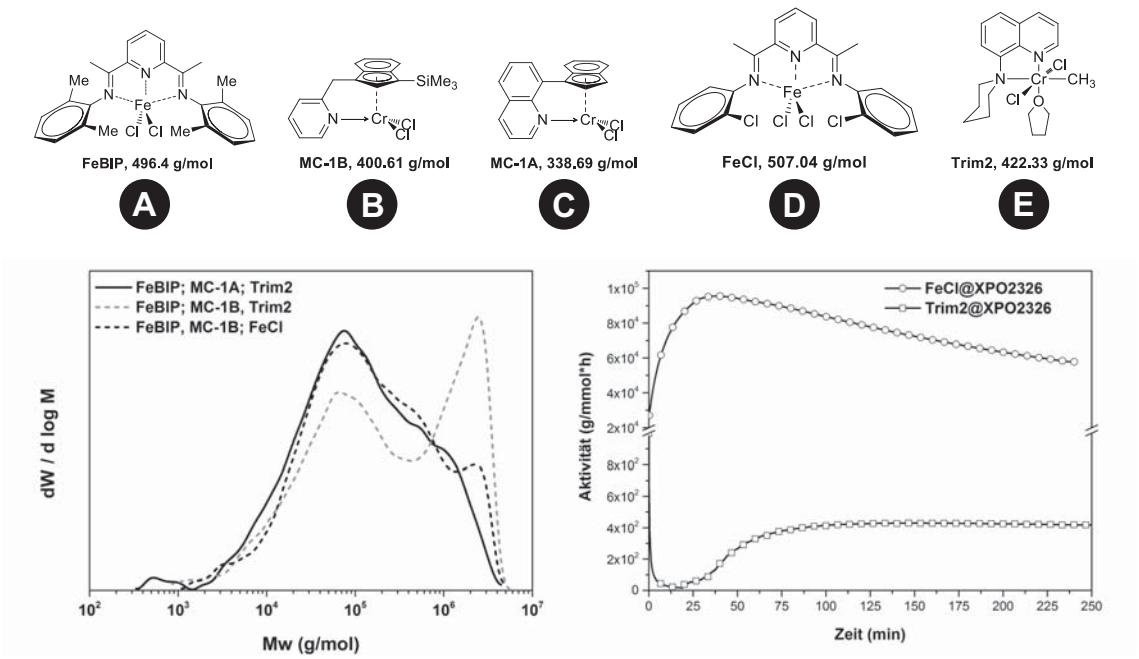


Abbildung 10.35: Verschiedene Single-Site-Komplexe, welche in Kombination durch die „*incipient wetness impregnation*" auf XPO 2326 immobilisiert wurden. Die entsprechenden HT-GPC-Kurven zeigen, dass auch hier deutliche UHMW-Anteile erzeugt werden konnten.

Aus dem Vergleich der Trimerisierungskatalysatoren wird verdeutlicht, dass eine hohe Aktivität nicht zwingend erforderlich für einen guten Einbau durch den UHMWPE-Katalysator war, da sich die 1-Hexengehalte in einem identischen Bereich bewegten (vgl. Abbildung 10.35).
Somit konnte auf zwei unterschiedlichen Wegen eine Steuerung der Mikrostruktur erhalten werden. In beiden Fällen, der Trägerung der Katalysatoren FeCl, FeBIP und Cr1, sowie der Trägerung von MC-1B, FeBIP und Trim2 konnten HDPE/UHMW-LLDPE Reaktorblends ohne die separate Zudosierung eines Comonomers erhalten werden. Die erhaltene inverse Comonomerverteilung der Reaktorblends, mit exklusiven 1-Hexen-Anteilen in der UHMW-Fraktion ist hinsichtlich einer Kriechbeständigkeit von großem Interesse.

11 Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die erfolgreiche Herstellung von UHMWPE-Graphen Nanokompositen, multimodalen, selbstverstärkten PE-Reaktorblends und sortenreinen, mittels Tandem-Katalyse hergestellten all-Polyethylenen mit inverser Comonomerverteilung beschrieben. Diese Materialien erfüllen in einzigartiger Weise die Anforderungen an eine nachhaltige Entwicklung durch ihre hohe Öko- und Sozioeffizienz.

Weiterführende Arbeiten im Bereich der UHMWPE-Nanokomposite könnten eine detailliertere Betrachtung der Füllstoffmorphologie durch 3D-Mikroskopie oder HR-TEM bieten. Der Einsatz von idealem, defektfreiem Graphen oder ein Hybridfüllstoff, bestehend aus funktionalisiertem Graphen und idealem Graphen könnte die elektrische und thermischen Leitfähigkeiten weiter verbessern.

Im Bereich der multimodalen FG-Reaktorblends wurden unter anderem bimodale PE-Wachs/ UHMWPE Reaktorblends mit sehr hohen Polydispersitäten synthetisiert. Die Verwendung dieser Materialien als Masterbatch für HDPE wäre denkbar und könnte weitere Einblicke in die scherinduzierte Bildung von Shish-Kebab-Strukturen liefern. Eine genaue Untersuchung der Systeme hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften könnte einen wertvollen Einblick in die Struktur dieser Materialien geben. Auch der genaue Einfluss auf die Nanostrukturbildung in Abhängigkeit der Schmelzviskosität könnte einen weiteren Baustein zum Verständnis von selbstverstärkenden Materialien geben. Die hier erhaltenen Shish-Kebab Strukturen wurden primär mit mikroskopischen Methoden und der DSC analysiert. Eine Untersuchung mittels Kleinwinkelröntgenstreuung könnte eine noch detailliertere Aussage über das Netzwerk der Strukturen und deren radialen Ausdehnungen geben und so Rückschlüsse beispielsweise auf die Schlagzähigkeitsmechanismen liefern.

Im Bereich der Hybridmaterialien wäre es möglich durch die Regelung mit Wasserstoff eine gegenüber dem FeBIP-HDPE verringerte bulk-Molmasse zu erzielen. Gerade durch den bimodalen Charakter in der Kombination aus PE-Wachs und sehr hochmolekularem PE wäre hier der Einfluss von Molmassen zwischen 30 000 und 100 000 $g \cdot mol^{-1}$ interessant. Die Einflüsse auf die Ausbildung und die Dimension von Shish-Kebab-Fasern bei einer niedrigeren Schmelzviskosität („verdünnte UHMWPE Lösung“) könnten so weiter untersucht werden.

Da sich bei dem Trägermaterial NF40-FG-4-HH nur eine unzureichende Fragmentation gezeigt hatte, dieses Material aber über ein großes Porenvolumen verfügt, wäre eine Immobilisierung im Sinne der „*incipient wetness impregnation*“ zu bedenken. Da sich diese Methode beim makroporösen Silica XPO 2326 als sehr potent und erfolgreich gezeigt hatte und die Poren der

Nanoschäume offener Natur sind, könnte auf diesem Wege eine höhere Produktivität durch eine vollständige Fragmentation erreicht werden.

Während eine erfolgreiche Synthese und Charakterisierung der tandem-katalysierten HDPE/UHMW-LLDPE Reaktorblends in dieser Arbeit erfolgte, so war es nicht mehr möglich eine mechanische Charakterisierung durchzuführen. Besonders der Einfluss der Kurzkettenverzweigungen in Form von Butyl-Seitenketten auf die Kriecheigenschaften und die Tieftemperatur-Schlagzähigkeit wären hier von besonderem Interesse. Durch Transfer des Konzeptes auf funktionale Füllstoffsysteme sind Abhängigkeiten bezüglich der Gaspermeabilität zu testen, sodass das Konzept der Selbstverstärkung auf einen erweiterten Bereich der Funktionspolymere übertragen werden kann.

Der Transfer des trimodalen PE-Reaktorblends könnte auch auf ein entsprechendes PP-Reaktorblend adaptiert werden. Inzwischen ist ultra-hochmolekulares PP durch Metallocentechnologie zugänglich.[422] Eine Kombination aus stereoselektivem ansa-Metallocen, achiralen Metallocen für PP-Wachs und dem von Rieger eingesetzten C_1-symmetrischen Hafnocen könnte, bei entsprechender Verträglichkeit der Komplexe, ein homogenes Blend erzeugen. Durch die Verarbeitung könnte dann eine analoge selbstverstärkende Struktur erzeugt werden. Durch die Ausbildung dieser kristallinen Nanostrukturen könnte auch der Hauptnachteil der hochmolekularen „Plastomeren“ umgangen werden.

12 Experimenteller Teil

12.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen wurden unter Inertbedingungen durchgeführt. Glasgefäße und Edelstahlkanülen wurden vor ihrer Benutzung in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C aufbewahrt. Alle Reaktionsgefäße wurden vor ihrer Benutzung im Hochvakuum (10^{-3} mbar) zusätzlich mit einem Heißluftfön (650°C) ausgeheizt. Flüssigkeiten wurden transferiert, in dem die Standard-Schlenktechnik angewendet wurde. Feststoffe wurden im Argongegenstrom eingefüllt, während Flüssigkeiten mit Edelstahlkanülen und Spritzen überführt wurden. Alle Präkatalysatoren wurden in einer Glovebox der Firma *MBraun* gelagert. In der Glovebox selbst wurden Bedingungen von $O_2 \leq 1$ ppm und $H_2O \leq$ 1-3 ppm eingehalten. Die Aluminiumalkyle (MAO, TMA) wurden vor ihrer Verwendung in Glasvials innerhalb der Glovebox transferiert und im Argongegenstrom zum Trägermaterial gegeben. MAO mit der Konzentration von 30 Gew.% MAO in Toluol wurde in einem gesicherten Stahl-„Tainer“ aufbewahrt und zur besseren Haltbarkeit im Kühlschrank gelagert. Im Vergleich zu den verdünnteren MAO-Lösungen musste bei der 30%igen Lösung mit großer Vorsicht gearbeitet werden, da die Reaktivität gegenüber Luft und protischen Lösungsmitteln deutlich ausgeprägter ist.

12.2 Verwendete Chemikalien, Gase und Lösungsmittel

12.2.1 Gase

Argon: Für die Arbeiten mit den Katalysatoren und Lösungsmitteln sowie für die durchgeführten Synthesen wurde Argon 5.0 (99.999%, *Air Liquide*, später *Messer Griesheim*) verwendet.
Ethen: Ethen in der Reinheitstufe 2.5 (*Air Liquide* im späteren Verlauf (2012) *Messer Griesheim*) wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle Druckgasflaschen wurden in dafür vorgesehenen Gaskabinetten der Firma *Düperthal GmbH* gelagert.

12.2.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Die in der Polymerisation verwendeten Lösungsmittel Toluol und Heptan wurden vor ihrer Benutzung mittels eines *VAC*-Säulensystems der Firma *Vacuum Atmospheres Company* von Verunreinigungen und Restfeuchte befreit (Karl-Fischer: Toluol 0.02% H_2O; Heptan 0.05% H_2O). Die Entnahme erfolgte mittels evakuierten Schlenkgefäßen. Bei Polymerisationen mit der *multi purpose polymerization reactor II*; MPPR2 und Zang-Anlage (*HiTec Zang, Herzogenrath*) wurde das Lösungsmittel direkt in ein Vorratsgefäß an der Anlage mittels Feinvakuum entnommen

und mit Argon nachgespült. Das Befüllen der MPPR1-Anlage zur Untersuchung der Katalysatorkinetiken erfolgte durch einen Lösungsmittelbehälter und einer Dosierpumpe (Modell: gamma/L, *ProMinent*). Toluol wurde zusätzlich mit saurem Aluminiumoxid versetzt (Stufe A0) und nach 24 h über basisches Al_2O_3 mit Hilfe einer Filternutsche filtriert (Reinigungsstufe A1).

Tabelle 12.1: Übersicht über die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel

Chemikalie	Hersteller	Reinheitsgrad
AIBA	Nako Chemicals	k.A.
(ar-Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid	Sigma Aldrich	$\geq$ 98%
BHT	Fluka	p.A.
CarbonBlack (Printex® XE 2B)	Evonik Industries	99.9% C
CarbonNanotubes *C150P*	Bayer Material Science	95%
Cetyltetramethylammoniumbromid	Sigma Aldrich	$\geq$ 98 %
2,6-Diacetylpyridin	Acros Organics	99% pure
2,6-Dimethylanilin	Sigma Aldrich	p.A.
Disperal 40 (Böhmit)	Sasol Germany GmbH	*experimental product*
Divinylbenzol	Sigma Aldrich	mixture of isomers; 98%
Essigsäureethylester	Sigma Aldrich	p.A.
Graphit KFL 99.5	Kropfmühl AG	technisch
Heptan	Carl Roth GmbH + Co. KG	p.A.
1-Hexen	Sigma Aldrich	97%
Irganox 1010	Ciba Geigy	k.A.
Irgafos 168	Ciba Geigy	k. A.
Kaliumpermanganat	Sigma Aldrich	98%
Methanol	Magazin Makro	technisch
Methylaluminoxan (MAO)	Crompton/Chemtura	10 Gew.% MAO in Toluol
Methylaluminoxan (MAO)	Chemtura	30 Gew.% in Toluol
$NaNO_3$	Sigma Aldrich	96%
NaOH	Merck KGaA	technisch
PCS 1000 Alumina	Eckard Effect Pigments	k.A.
Salzsäure	Sigma Aldrich	37%
Schwefelsäure	Sigma Aldrich	95%
Styrol	Sigma Aldrich	$\geq$ 99%
Toluol	Carl Roth GmbH + Co. KG	p.A.
Tetraethylorthosilicat	Sigma Aldrich	98%
1,2,4-Trichlorbenzol	Merck KGaA	99%
Triisobutylaluminium (TiBAl)	Sigma-Aldrich	1 M in Toluol
Trimethylaluminium (TMA)	Sigma-Aldrich	2 M Lösung in Toluol
Wasserstoffperoxid	Sigma Aldrich	30 Gew.% in H_2O
Xylol (Isomerengemisch)	Sigma Aldrich	technisch

12.2.3 Single-Site Katalysatoren

Eine Übersicht über die verwendeten Single-Site Katalysatoren ist in in der nachfolgenden Tabelle gegeben. Die Strukturen der Präkatalysatoren sind in der Abbildung 12.1 zu sehen.

Tabelle 12.3: Übersicht über die verwendeten Single-Site Katalysatoren

Katalysator	Quelle	Eigenschaft
Cr1	Stefan Mark; Univ. Heidelberg	UHMWPE
CrBIP	G. Scheuermann	PE-Wachs
FeBIP	Rainer Xalter	HDPE
FeCl	Basell Polyolefine GmbH	Oligomerisierung
MC-1A	Basell Polyolefine GmbH	UHMWPE
MC-1B	Basell Polyolefine GmbH	UHMWPE
Zr1	MCAT	HDPE
Zr2	MCAT	HDPE
Trim1	Mathias Ronellenfitsch; Univ. Heidelberg	Oligomerisierung
Trim2	Mathias Ronellenfitsch; Univ. Heidelberg	Oligomerisierung

Alle Single-Site-Katalysatoren wurden in der Glovebox gelagert. Vor ihrem Einsatz wurden die Komplexe in separate Schlenkrohre durch Differenzwägung abgefüllt. Die Einstellung der genauen Mengen erfolgte über das Toluol-Volumen.

Bei der *incipient wetness impregnation* wurden alle Komplexe in ein Gefäß (Faktor 1.1) eingewogen. Durch den 10%-igen Überschuss konnten die gewünschten Mengen zum Trägermaterial XPO 2326 gegeben werden.

Bei Polymerisationen mit reinen kohlenstoff-basierten Trägermaterialien und Trägermaterialien, bei denen auf einen Waschprozess zur Entfernung von freien Al-Alkylen verzichtet wurde, kam bei CrBIP und FeBIP nur eine TMA Menge entsprechend von 10 Äquiv. zum Einsatz. Bei Polymerisationen mit silicatischen und mineralischen Trägern wurde diese Menge auf 20 Äquiv. erhöht, da die Alkylierung dadurch deutlich schneller erreicht werden konnte. Für die Chrom-basierten Oligomerisierungssysteme musste in Toluol stets die Unterstützung von Ultraschall herangezogen werden, da diese Katalysatoren eine schlechte Löslichkeit aufwiesen. Bezüglich der optimalen MAO Menge zu einer ausreichenden Aktivierung zeigten alle Katalysatoren eine steigende Aktivität mit steigendem Al : M Verhältnis. Einzig CrBIP zeigte ein lokales Maximum auf FG und konnte durch zu große MAO Mengen desaktiviert werden.

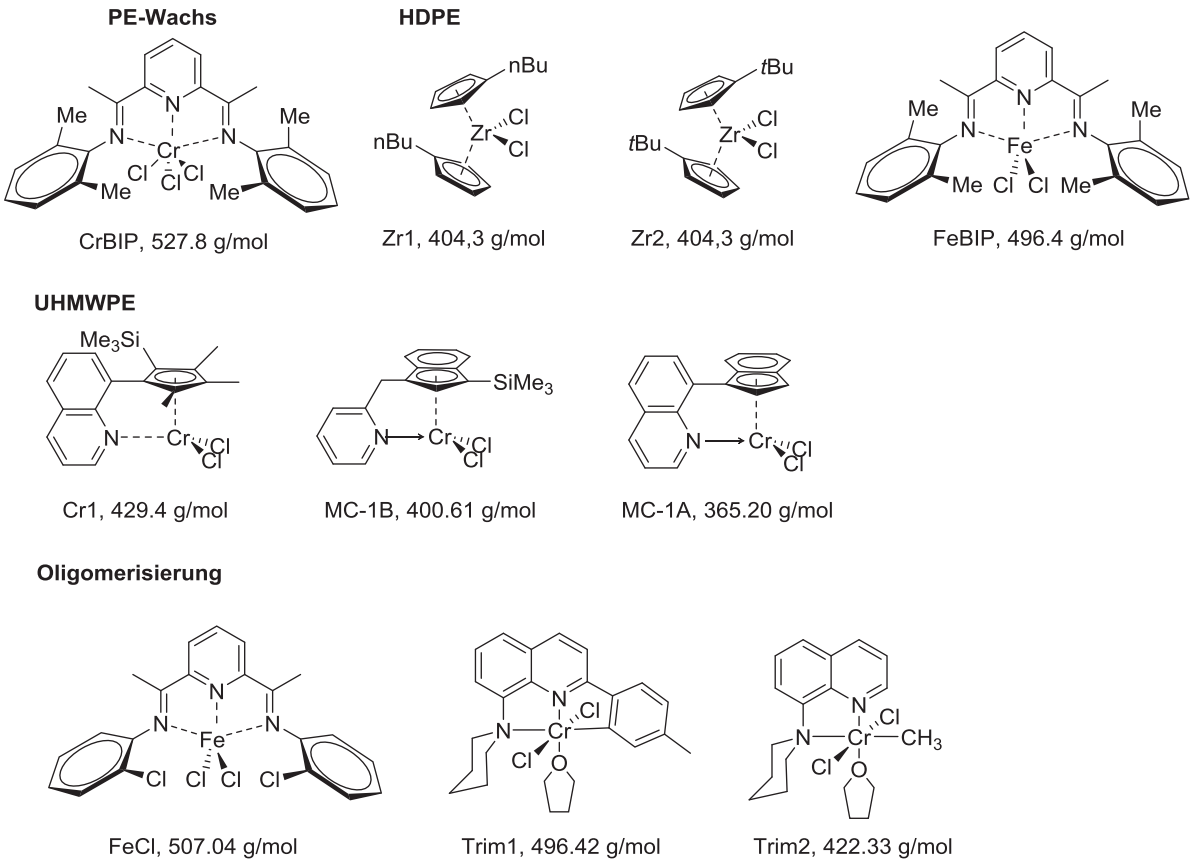


Abbildung 12.1: Verwendete Single-Site Katalysatoren nach ihren Polymerisationseigenschaften.

12.2.4 Referenzpolymere

Folgende Polymere wurden als Referenzsysteme zur mechanischen Charakterisierung eingesetzt. UHMWPE GUR 4120 wurde als Referenzpolymer von Ticona/Celanese bezogen und diente als Referenz für die UHMWPE Nanokomposite und die Abriebuntersuchungen mittels *sand-slurry* Methode. Die Verarbeitung erfolgte ausschließlich durch Sinterverfahren.

Mit Hostalen GC7260 und den Lupolen 4261 sowie 5031L standen drei *state-of-the-art* HDPE-Matrixpolymere zur Verfügung, welche speziell auf den Spritzguss (GC7260 und 5031L) optimiert waren. Lupolen 4261 stellt aufgrund seiner Molekulargewichtsverteilung einen klassischen Blasformtyp dar, kann aber auch mittels Spritzguss prozessiert werden. Es stellt im Wesentlichen das kommerzielle Gegenstück zu den selbst synthetisierten HDPE Nanokompositen mit FeBIP als Katalysator dar, da es über eine vergleichbare MWD verfügt. Lupolen 5031L wurde als Vergleich für die MFI-Messungen verwendet, da Hostalen GC7260 zu diesem Zeitpunkt noch nicht verfügbar war.

Tabelle 12.4: Verwendete kommerzielle Referenzpolymere zum Vergleich der mechanischen Eigenschaften und des Abriebverhaltens

Name	Hersteller	$Mw^{(a)}$ ($kg \cdot mol^{-1}$)	$PD^{(a)}$	Verarbeitung
GUR 4120	Ticona/Celanse	1 600	4.4	Schmelzpressen
Hostalen 7260	LyondellBasell	77	5.1	Spritzguss
Lupolen 4261	LyondellBasell	210	10.1	Spritzguss
Lupolen 5031L	LyondellBasell	80	3.4	Spritzguss

(a) Bestimmt durch HT-GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol

12.3 Apparativer Aufbau

Alle Polymerisationen im kleinen Maßstab wurden in einem Stahlautoklaven der Firma *Büchi AG* durchgeführt. Dieser Reaktor vom Typ *miniclave steel* (V = 200 ml) mit Rührereinheit *cyclone 075* verfügte über eine externe Temperierung durch einen luftgekühlten Thermostaten vom Typ *Julabo HE-25*. Dabei wurde vor dem Befüllen des Reaktors der Mantel für eine Stunde auf 70°C im HV erhitzt und anschließend auf die erforderliche Reaktionstemperatur temperiert. Die Umdrehungszahl des Rührers wurde für alle Reaktionen auf 1000 $U \cdot min^{-1}$ eingestellt, wobei das Füllvolumen immer auf 100 mL begrenzt wurde. Der maximale Arbeitsdruck betrug 9 Atmosphären an Ethylen. Nach dem Befüllen des Reaktors wurde im Gegenstrom und unter Rühren zuerst TiBAl (0.5 mmol) und dann die Katalysatorsuspension in den Reaktor transferiert. Unmittelbar danach wurde die Verbindung zur Schlenklinie getrennt und die Monomerzufuhr geöffnet. Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch das Stoppen von Rührer und Gaszufuhr. Nach dem Ablassen des Druckes und Spülen mit Argon wurde das Polymer in eine Lösung aus MeOH und BHT gegeben und über Nacht rühren gelassen. Unter der Verwendung von silicatischen Trägermaterialien oder homogenen Polymerisationen wurde der Fällungslösung zusätzlich HCl (3 mL) zugesetzt.

Reaktionen zur Kinetikbestimmung wurden am Reaktor MPPR1 (V = 600 ml) durchgeführt. Die Messung des Ethenverbrauchs erfolgte mit *EL Flow* Massendurchflussmessern der Firma *Bronkhorst* im Bereich von 20 bis 200 g/h. Das Füllvolumen wurde auf 300 mL begrenzt und die Temperierung erfolgte über einen Thermostaten der Firma Julabo (FP50), wobei ein externer Krystat (Lauda WK 500) während der Polymerisation zugeschaltet wurde um eine verbesserte Temperaturkonstanz zu erhalten. Vor der Zugabe der Katalysatordispersion wurde ein Gasaustausch des Argons durch dreimaliges Aufpressen und Entspannen mit dem Reaktionsgas erreicht. Der aktive Trägerkatalysator wurde dann über eine Druckbürette (20 mL und 100 mL) in den Reaktor transferiert und die Kinetikmessung gestartet.

Scale-Up Versuche wurden sowohl an einem 2L-Reaktor (MPPR2) mit externer Temperierung (*Julabo FP 50*) und Softwareinterface (Camille, Argonaut), als auch an einer Polymerisationsanlage „Zang“ der Firma Hitec Zang (Temperierung: Unistat Tango, Fa. Huber und Kryostat WK 500, Fa. Lauda) durchgeführt. Alle Reaktoren wurden vor Gebrauch bei 80°C im HV für 2 h ausgeheizt, auf die Reaktionstemperatur temperiert und mit Lösungsmittel und *scavenger* befüllt. Vor der Zugabe der Katalysatordispersion wurde ein Gasaustausch des Argons durch dreimaliges Aufpressen und Entspannen mit dem Reaktionsgas erreicht. Der aktive Trägerkatalysator wurde dann über eine Druckbürette (20 mL und 100 mL) in den Reaktor transferiert und die Kinetikmessung gestartet. Bei hohen Füllstoffgehalten wurde auf eine Absättigung verzichtet. Um eine Kontrolle über die Auswaage zu erhalten, musste unter den vorgegeben Reaktionsbedingungen ein Blindversuch durchgeführt werden, um die Menge an Ethylen, welche für eine komplette Absättigung benötigt wurde, gegenzurechnen.

Die Scale-Up Versuche für die Reaktorblendreihe mit FG und graphenhaltigen Materialien wurden ausschließlich am *multi purpose polymerisation reactor II*; MPPR2 (V = 2 L) durchgeführt. Tandem-katalysierte Reaktionen und Oligomerisierungsreaktionen wurden an der Zang-Anlage durchgeführt. Die verwendeten Reaktoren sind noch einmal in der folgenden Abbildungen zu sehen.

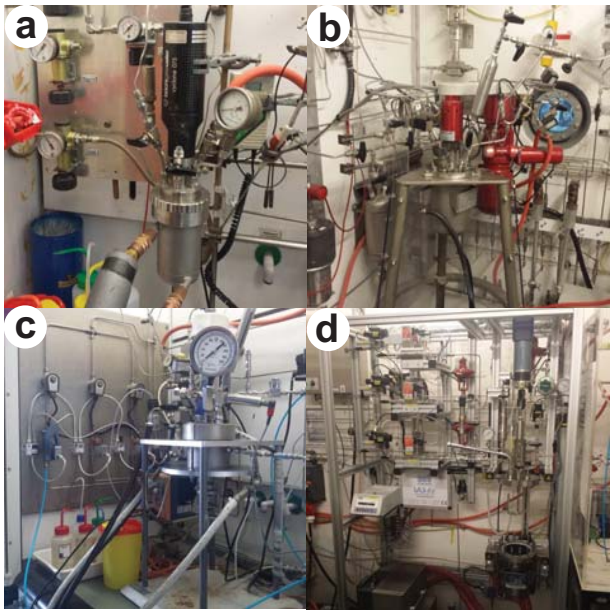
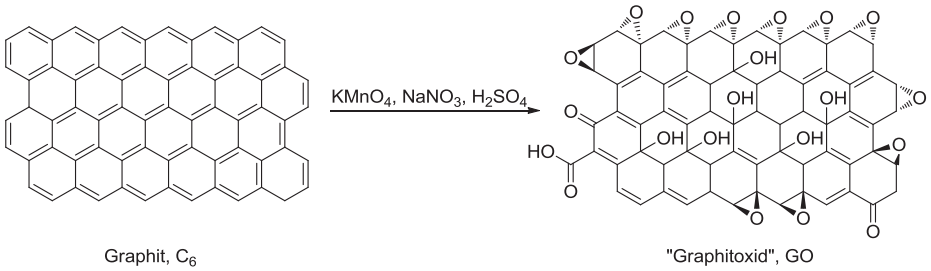


Abbildung 12.2: Die in dieser Arbeit verwendeten Reaktoren für (a) Polymerisationen bis 15 g PE an einem miniclave-Reaktor (b) Kinetikbestimmungen zur Bestimmung der Katalysatoraktivität am Reaktorsystem MPPR1. (c) Scale-Up-Reaktor MPPR2 zur Synthese von UHMWPE Nanokompositen und maßgeschneiderten PE-Reaktorblends. (d) Polymerisationanlage von HiTec Zang zur Durchführung von Oligomerisierungs- und Tandemreaktionen.

12.4 Synthese der Trägermaterialien

12.4.1 Synthese von Graphitoxid und FG



Schema 12.1: Oxidation von Graphit nach der Methode von Hummers und Offeman.

Graphitoxid wurde nach der Methode von Hummers und Offeman hergestellt. In einem typischen Ansatz wurde Graphit (KFL 99.5, 60 g) mit H_2SO_4 (1.4 L, 96%) versetzt. Es erfolgte die Zugabe von $NaNO_3$ (30 g, 0.21 mol) unter Rühren, worauf sich eine Grünfärbung zeigte. Die Reaktionsmischung wurde nach 14 h Rühren bei Raumtemp. auf 0°C gekühlt, dann gab man bei dieser Temperatur gemörsertes $KMnO_4$ (180 g, 0.2 mol) binnen 2 h in kleinen Portionen hinzu, wobei sich eine rötliche Färbung bildete. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen gelassen und für zusätzliche 2 h gerührt. Die so erhaltene Mischung wurde dann in Eiswasser gegossen, wobei die Temperatur nicht über 60°C anstieg. Dann wurde H_2O_2 (200 mL, 5%ig) zugegeben. Das so erhaltene Graphitoxid wurde dann in einer Querstromfiltration über 4 Tage von Salzen befreit und getrocknet (7 Tage, 40°C). Es wurden 90 g GO erhalten.

Das GO wurde in einer Kryomühle mit einem definierten Mahlprogramm bei konstanter Temperatur zu einem feinen Pulver gemahlen, was nach erneutem Trocknen (40°C, HV) in einem Drehrohrofen der Firma Nabertherm bei 750°C umgesetzt wurde. Das so erhaltene FG wurde dann in Plastikbehältern gelagert und vor Verwendung in der Polymerisation für 2 h bei 110°C im HV ausgeheizt.

12.4.2 Hochdruckhomogenisierung von wässrigen FG Dispersionen

Für die Herstellung von wässrigen, stabilen Dispersionen wurde FG in Wasser dispergiert und die Dispersion mit NaOH (1 M) auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Die Feststoffkonzentration der Dispersion betrug 10 $g \cdot L^{-1}$. Im Anschluss wurde die Dispersion für 60 min im US-Bad behandelt und dann mit einem Hochdruckhomogenisator (Fa. Gea Niro Soavi, Modell Panda NS1001) behandelt. Alle verwendeten Dispersionen wurden bei einem Druck von 1100-1200

bar homogenisiert und die erhaltenen stabilen Dispersionen gelagert, dabei wurde eine maximale Lagerungszeit von 4 Wochen nicht überschritten.

12.4.3 Synthese von Silica-Nanoschäumen mit 20 nm Porendurchmesser

Die Synthese von allen Hybridmaterialien wurde in Analogie zu einer von Kurek beschriebenen Synthese durchgeführt. Zu VE-Wasser (300 mL) wurden Hexadecyltrimethylammoniumbromid (7.4 g, 12.6 mmol), Styrol (28.3 mL, 247.3 mmol) und Divinylbenzol (*mixture of isomers*, 0.27 mL, 1.9 mmol) gegeben. Die im Anschluss dreimal unter Vakuum entgaste Emulsion wurde unter Inertgasatmosphäre und starkem Rühren auf 65°C erhitzt. Nach der Zugabe von AIBA (0.34 g, 1.3 mmol) in VE-Wasser (10 mL) wurde für 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurden zu der Emulsion Salzsäure (37%ig in Wasser, 10.5 mL) und TEOS (45 mL, 203.1 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 20 h bei 65°C gerührt.
Der entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Es wurden 34.1 g des Hybridmaterials, bestehend aus Silica und PS, erhalten, was einer Ausbeute von 75% bezogen auf die eingesetzten Materialien entspricht. Das Material wurde dann in einem Muffelofen bei 600°C für 6 h (Heizrate: 100°C / h) calciniert. Nach dem Calcinieren wurden 8.3 g eines porösen, farblosen Materials erhalten, was einer Ausbeute von 24% bezogen auf das eingesetzte Material entsprach. Das Material wurde vor der Nutzung als Trägermaterial gesiebt (Maschenweite 125 µm). Vor der eigentlichen Polymerisation wurde das Material bei 165°C im HV für 14 h ausgeheizt.

12.4.4 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF20-FG-1-US)

Zu VE-Wasser (300 mL) wurden Hexadecyltrimethylammoniumbromid (7.4 g, 12.6 mmol), Styrol (frisch destilliert, 28.3 mL, 247.3 mmol) und Divinylbenzol (0.27 mL, 1.9 mmol) gegeben. Die im Anschluss dreimal unter Vakuum entgaste Emulsion wurde unter Inertgasatmosphäre und starkem Rühren auf 65°C erhitzt. Nach der Zugabe von AIBA (0.34 g, 1.3 mmol) in VE-Wasser (10 mL) wurde für 20 h bei dieser Temperatur gerührt.
Im Anschluss daran wurde eine FG Dispersion (300 mL, 1.0 g FG), welche zuvor für 120 min im US-Bad behandelt wurde zu der Reaktionsmischung gegeben und für 4 h gerührt. Dann wurden HCl (9.6 mL, 37%ig) und TEOS (56 mL, 252 mmol) zu der Reaktionsmischung gegeben und für weitere 48 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurden 22.9 g eines gräulichen Feststoffes erhalten.
Die Calcinierungsreaktion wurde in einem Schutzgas-Rohrofen mit N_2-Anschluss bei 600°C

für 6 h durchgeführt. In einem typischen Ansatz wurden 10 g des PS-Templates eingesetzt und 2.6 g isoliert, was einer Ausbeute von 26% entspricht. Der Anteil an FG wurde durch thermogravimetrische Analyse bestimmt. Dazu wurde aus dem unterschiedlichen Abbau, in Abhängigkeit der Ofenatmosphäre (O_2 vs. N_2) der FG-Gehalt bestimmt. In dieser Synthese betrug der FG-Anteil 12.3%. Dementsprechend erfolgte die Benennung nach Porendurchmesser (NF20), FG-Gehalt $\approx$ 10% (FG-1-) und der Dispergiermethode (US-Bad) zu NF20-FG-1-US.

12.4.5 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF20-FG-1-HH)

Das Silica-FG-Hybridmaterial mit einer analogen FG Menge, wie oben beschrieben wurde in einem kleineren Ansatz hergestellt. Frisch destilliertes Styrol (17.6 mL, 153.6 mmol) wurden zu einer Lösung aus Cetyltrimethylammoniumbromid (4.6 g, 12.6 mmol), Divinylbenzol (0.17 mL, 1.2 mmol) in VE-Wasser (186 mL) gegeben. Diese Emulsion wurde dreimal im Vakuum entgast, unter Inertgasatmosphäre gesetzt und unter starkem Rühren auf 65°C erhitzt. Dann wurde eine Lösung von AIBA (0.60 g, 2.2 mmol) in VE-Wasser zugegeben und für 20 h bei dieser Temperatur gerührt.
Dann wurde eine Lösung aus FG in Wasser (hochdruckhomogenisiert, 10 $g{\cdot}L^{-1}$, 100 mL) zugegeben und für 4 h bei 65°C gerührt. Im Anschluss daran wurde eine analoge Mineralisierung mit HCl (9.6 mL, 37%ig) und TEOS (56 mL, 252 mmol) durchgeführt. Nach 72 h rühren wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Es wurden 25.4 g der Precursorverbindung erhalten. Nach der thermischen Behandlung im Rohrofen wurden bei typischen Ansatzgrößen von 12 g (Wechsel der Verbrennungsschiffchen) knapp 2.7 g der porösen Zielverbindung erhalten, was einer Ausbeute von 22% entsprach. Der FG-Gehalt wurde zu 14.9% bestimmt, somit ähneln sich die Materialien NF20-FG-1-HH und NF20-FG-1-US sehr deutlich.

12.4.6 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF20-FG-5-HH)

Mesoporöser Nanoschaum NF20 mit einem höheren FG Gehalt wurde erhalten, in dem Styrol (35.2 mL, 307.5 mmol) zu Cetyltrimethylammoniumbromid (9.2 g, 25.2 mmol) und Divinylbenzol (0.34 mL, 2.4 mmol) in VE-Wasser (380 mL) gegeben wurde. Die entstandene Emulsion wurde identisch behandelt und auf 65°C temperiert. Die radikalische Polymerisation wurde durch die Zugabe von AIBA (1.2 g, 4.4 mmol) initiert und für 20 h unter Argon gerührt.
Dann wurde eine FG Dispersion (500 mL, 10 $g{\cdot}L^{-1}$) zugegeben und für weitere 4 h gerührt. Die Mineralisierung erfolgte analog mit HCl (9.6 mL) und TEOS (56 mL) zur Precusorverbindung für 72 h, ehe der Niederschlag isoliert wurde. Beide Stoffe, HCl und TEOS wurden hier

nicht in der doppelten Ansatzgröße eingesetzt, da hier ohnehin schon mit einem Überschuss der Reagenzien gearbeitet wurde.
Es wurden bei diesem Ansatz 53.5 g eines dunkleren Materials erhalten, dessen thermischer Abbau im Rohrofen 82% betrug. Somit konnten insgesamt 9.6 g (18%) des Trägermaterials erhalten werden. Durch den größeren Einsatz von FG konnte der FG-Gehalt auf 53.8 % eingestellt werden.

12.4.7 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF40-FG-4-HH)

Mesoporöser Nanoschaum NF40 wurde durch eine leichte Modifizierung der Synthese erhalten. Dabei wurde Styrol (35.2 mL, 307.5 mmol) mit weniger Cetyltrimethylammoniumbromid (1.0 g, 2.7 mmol) versetzt. Durch die geringere Konzentration des Tensides konnte eine größere Partikelgröße erhalten werden. Die weiteren Komponenten waren komplett analog zu den bisher durchgeführten Synthesen. Die resultierende Emulsion aus Styrol, Tensid, VE-Wasser (380 mL), Divinylbenzol (0.34 mL, 2.4 mmol) wurde entgast und unter Rühren auf 65°C erhitzt. auch hier wurde AIBA als Initiator (1.2 g, 4.4 mmol) eingesetzt.
Entsprechend des Probencodes wurden 400 mL der FG Dipersion eingesetzt und für 4 h gerührt, ehe die Mineralisierung mit HCl (9.6 mL) und TEOS (56 mL) durchgeführt wurde. Nach dem Trocknen des erhaltenen gräulich-schwarzen Feststoffes wurden 50.6 g des organisch-anorganischen Hybridmaterials erhalten.
In einem typischen Ansatz konnten 12 g des Hybridmaterials in den Rohrofen transferiert werden. Auf alle Calcinierungen gemittelt betrug die Gesamtausbeute 10.1 g (22%) mit einem Kohlenstoffgehalt von knapp 41 Gew.%.

12.4.8 Synthese von Silica-FG Hybridmaterialien (NF70-FG-4-HH)

Es wurden Styrol (50.0 mL, 437.2 mmol), Divinylbenzol (0.50 mL, 3.6 mmol) und (ar-Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid (1.00 g, 4.8 mmol) zu VE-Wasser (660 mL) gegeben. Diese Emulsion wurde dreimal im Vakuum entgast, unter Inertgasatmosphäre gesetzt und unter starkem Rühren auf 65°C erhitzt. Schließlich wurde eine Lösung von AIBA (0.60 g, 2.2 mmol) in VE-Wasser (10 mL) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 20 h bei 65°C wurde eine stabile Dispersion aus FG in Wasser (300 mL, 3 g FG) zu dem Reaktionsgemischzugegeben und für weitere 4 h gerührt. Im Anschluss wurden TEOS (56 mL, 252 mmol) und Salzsäure (12.8 mL)zugegeben und die Mischung für 20 h bei 65°C weiter gerührt. Anschließend wurde der gebildete, gräulich-schwarze Niederschlag abfiltriert und über Nacht bei 65°C im Vakuum

getrocknet. Die Auswaage des organisch-anorganischen Hybridmaterials betrug hier 70.3 g.

Die Precursorverbindung wurde dann in einem Schutzgasofen bei 600°C (Aufheizrate 100 K/h) unter konstantem N_2-Strom für 6 h von der organischen PS-Matrix befreit und calciniert. Die Ausbeute des hier erhaltenen Hybridmaterials betrug knapp 15 % bezogen auf die eingesetzte Precursorverbindung. Der Kohlenstoffgehalt des Materials betrug knapp 40 Gew.% und wurde durch TGA bestimmt.

12.4.9 Synthese von Silica-Gibbsit Hybridmaterialien

Die Herstellung eines Silica-Gibbsit Trägermaterials mit exfolierter Plättchenstruktur wurde analog zu der Synthese der Silica-FG Materialien durchgeführt. In einem typischen Ansatz wurde frisch destilliertes Styrol (60 mL, 436.4 mmol) zu einer Lösung aus Hexadecyltrimethylammoniumbromid (1.0 g, 4.8 mmol), Divinylbenzol (0.5 mL, 3.6 mmol) in VE-Wasser (660 mL) gegeben. Die entstandene Emulsion wurde unter Rühren dreimal unter Vakuum entgast und unter eine inerte Atmosphäre gesetzt. Nach dem Temperieren auf 65°C wurde eine ebenfalls entgaste Lösung aus AIBA (0.6 g, 3.6 mmol) in VE-Wasser (10 mL) zugegeben und die Polymerisation gestartet.

Nach 20 h wurde zur resultierenden Emulsion eine wässrige Dispersion aus Gibbsit Nanoplättchen ($Al(OH)_3$, 11.0 g) in VE-Wasser (250 mL) zugegeben und für 5 h gerührt. Im Anschluss daran wurde der pH Wert der Dispersion mit Salzsäure auf einen pH Wert von 6 eingestellt und TEOS (56 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 48 h bei 65°C gerührt.

Der entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit VE-Wasser (3×300 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 65 g des Trägermaterials erhalten. Anhand der Zusammensetzung, bestehend aus 70% C, 24% O, 3% Al, 1.8 % Si konnte ein $Al(OH)_3$ Gehalt von 9.6% bestimmt werden. Das Material wurde dann in einem Schutzgasofen getempert, um die organische Matrix zu entfernen und eine Porenstruktur zu erhalten. Dabei wurde sowohl mit N_2 als Trägergas, als auch mit Sauerstoff gearbeitet. Bei der Aufheizrate von jeweils 1.3 K/min von Raumtemp. auf 600°C wurde unter inerter Atmosphäre ein schwarzer Feststoff isoliert (23 % Ausbeute, 26% Al_2O_3), bei der Verwendung von O_2 wurde ein farbloser Feststoff erhalten (22 % Ausbeute, 28% Al_2O_3). Vor dem Einsatz in der katalytischen Olefinpolymerisation wurde der Träger gesiebt (125 μm Maschenweite) und im HV bei 160°C getrocknet. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte γ-Al_2O_3 identifiziert werden.

12.4.10 Herstellung von calcinierten Hybridträgern unter Schutzgas

Trägermaterialien auf der Basis von Silica-Graphen Hybridmaterialien konnten aufgrund der thermischen Instabilität nicht unter Sauerstoff calciniert werden (wie bei reinen silicatischen Trägermaterialien). Aus diesem Grund wurde die Synthese von einem unter Luft betriebenen Muffelofen auf einen Rohrofen mit N_2-Anschluss übertragen. Der Rohrofen der Firma Carbolite Typ CTF 12/75/700 verfügt über ein einsetzbares Glasrohr mit Schliffansatz und Stickstoffauslass. Für die Synthese wurden zwischen 4 und 12 g in beschichtete Verbrennungsschalen eingewogen und in den Ofen eingebracht. Vor Beginn der Synthese wurde über einen Blasenzähler der Stickstoffstrom überprüft.

Das Temperaturprogramm wurde von Raumtemp. mit einer Aufheizrate von 1.3 K/min auf 600°C eingestellt, mit einer Haltezeit von ebenfalls 6 h.

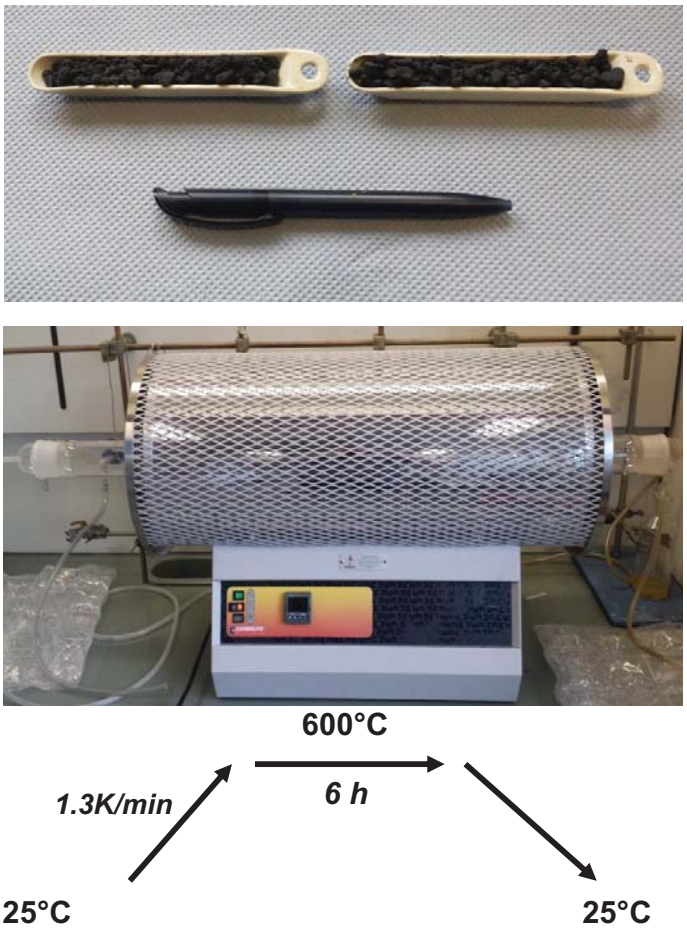


Abbildung 12.3: Für die Herstellung von Hybridmaterialien verwendeter Rohrofen der Firma Carbolite (unten) mit entsprechendem Temperaturprogramm. (Oben) Vorbereitung der Precursorverbindungen für die Calcinierungsreaktion in glasierten Verbrennungsschiffchen.

12.5 Heterogene Polymerisationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Trägermaterialien eingesetzt, welche sich teilweise elementar voneinander unterschieden. Entsprechend der Dispergierfähigkeit, des Porenvolumens und der Oberflächenbeschaffenheit wurden unterschiedliche Trägerungsmethoden durchgeführt. Dazu gehörten die direkte Imprägnierung des Trägermaterials in einem aliphatischen Lösungsmittel (Heptan) und das Arbeiten mit optimalen Mengen an Cokatalysator und ÜM-Komplexen. Weiter die direkte Imprägnierung des Trägermaterials in aromatischen Lösungsmitteln (Toluol) unter Zwischenschaltung von Waschprozessen und der abschließenden Aufnahme in Heptan. Darüber hinaus wurde für makroporöse Trägermaterialien (XPO 2326) zum einen die Voraktivierung des Trägermaterials mit MAO und zum anderen die Imprägnierung mit einer aktiven Katalysatorlösung unter genauer Berücksichtigung des Porenvolumens durchgeführt.

12.5.1 Polymerisationen mit FG zu UHMWPE Nanokompositen

In einer typischen Polymerisation wurde FG (100 mg) bei 110°C für 2 h im HV ausgeheizt. Aufgrund der sehr geringen Schüttdichte des Materials wurde zwischen Vakuum und Reaktionsgefäß ein Staubschutz dazwischen geschaltet. Der Träger wurde dann in Heptan (20 mL, 5 mg·mL^{-1}) dispergiert und für 40 min im US-Bad behandelt. Im Anschluss darauf wurde MAO zugegeben, 15 min gerührt und abschließend 20 min im US-Bad behandelt. Dann wurde der Präkatalysator Cr1 in Toluol gelöst (0.1 - 0.3 mg·mL^{-1}) und zum aktivierten Träger gegeben. Nach 20 min Rühren wurde der nun aktive Katalysator in den mit Heptan und TiBAl befüllten Reaktor überführt. Unmittelbar nach der Katalysatorzugabe wurde die Polymerisation durch Öffnen der Gaszufuhr gestartet. Nach Ablauf der entsprechenden Polymerisationszeit wurde der Monomerstrom unterbrochen, der Rührer gestoppt (1000 U·min^{-1}), die Temperierung ausgeschaltet und der Überdruck durch Öffnen des Ablassventils abgelassen. Das Polymer wurde dann in MeOH, was mit BHT versetzt war gefällt und über Nacht rühren gelassen. Nach dem Absaugen wurde das Polymer bei 65°C und vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

12.5.2 Polymerisationen mit FG zu PE-Reaktorblends

In einer typischen Polymerisation wurde FG (150 mg) bei 110°C für 2 h ausgeheizt. Der Träger wurde dann in Heptan (20 mL, 5 mg·mL^{-1}) dispergiert und für 30 min im US-Bad behandelt. Im Anschluss darauf wurde die entsprechende Menge MAO (Al : M = 115 : 1, **1%-10%** MAO

in Toluol, variabel nach der eingesetzten Katalysatormenge) zum Trägermaterial gegeben und für 5 min gerührt. Im Anschluss daran wurde der Träger für weitere 20 min im US-Bad homogenisiert. Dann wurden die Katalysatoren nacheinander in Toluol zum aktivierten Träger gegeben, wobei zwischen den einzelnen Zugabeschritten für jeweils 5 min gerührt wurde. Präkatalysatoren mit BIP-Ligand mussten vor der Zugabe mit TMA (0.02 M in Toluol) alkyliert werden und kurz mit Ultraschall behandelt werden, da sie in ihrer halogenierten Form schlechte Löslichkeiten zeigten. Die Reihenfolge wurde stets so eingehalten, dass zunächst die HDPE-Katalysatoren (FeBIP, Zr1, Zr2) zugegeben wurden, gefolgt von CrBIP und als letzten Katalysator Cr1 für die UHMW-Fraktion. Nach der letzten Zugabe einer Katalysatorlösung wurde abschließend für 5 min gerührt und dann der aktive Trägerkatalysator in den Reaktor überführt.

Nach Ablauf der entsprechenden Polymerisationszeit wurde der Monomerstrom unterbrochen, der Rührer gestoppt (1000 $U \cdot min^{-1}$), die Temperierung ausgeschaltet und der Überdruck durch Öffnen des Ablassventils abgelassen. Das Polymer wurde dann in MeOH, was mit BHT versetzt war gefällt und über Nacht rühren gelassen. Nach dem Absaugen wurde das Polymer bei 65°C und vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

12.5.3 Polymerisationen unter der Verwendung von Silica-FG Hybridmaterialien und Silica-Alumina-Hybridmaterialien

Alle eingesetzten Silica-Hybridmaterialien zeigten keine gute Dispergierfähigkeit in Heptan und Toluol. Dementsprechend konnte bei diesen Systemen Waschprozesse in die Katalysatorrezeptur eingebaut werden. Vor der Polymerisation wurden die Trägermaterialien für 14 h bei 165°C im HV ausgeheizt.

In einer typischen Polymerisation wurde das ausgeheizte Trägermaterial (50 mg) in 10 mL Toluol dispergiert und nach 5 min US mit der Cokatalysatorlösung (600 : 1; Al : M) versetzt. Nach 15 min Rühren und einer Ultraschallbehandlung von 5 min wurde der Träger absetzen gelassen, der Überstand abdekantiert und frisches Toluol zugegeben. Nach 2 min Rühren wurde erneut absetzen gelassen und die Waschlösung abdekantiert. Ehe mit der weiteren Zugabe der Präkatalysatoren begonnen wurde, wurde das Volumen der Trägerdispersion einheitlich eingestellt, damit inklusive Katalysatorlösung stets ein Volumen von 15 mL beibehalten wurde. Nach jeder Katalysatorzugabe wurde der Träger absetzen gelassen und der Überstand entfernt. Der Rückstand wurde dann in Heptan aufgenommen und in den vorbereiteten Reaktor überführt und die Polymerisation gestartet.

Nach Ende der Polymerisationszeit wurde der Druck abgelassen und das Polymer in eine Lö-

sung aus 100 mL MeOH, HCl (1-3 mL) und BHT gegeben und über Nacht gerührt, ehe das Pulver abgesaugt und getrocknet wurde. Bei der Verwendung von HCl als Fällungsreagenz musste das frisch abgesaugte Polymer mit MeOH ($\approx 3 \times 100$ mL) gewaschen werden.

12.5.4 Polymerisationen mit Silicatischen Trägermaterialien

NF20

NF 20 diente maßgeblich als Referenzmaterial bezüglich der Immobilisierung von Single-Site Systemen, da es schon von Kurek in der katalytischen Olefinpolymerisation eingesetzt wurde. Die entsprechende Menge an Träger wurde eingewogen und für 14 h bei 165°C von Feuchtigkeit befreit. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Träger in Toluol aufgenommen (10 mL) und für 5 min im US-Bad behandelt. Im Anschluss wurde MAO zugegeben, um die an der Oberfläche befindlichen OH-Gruppen zu desaktivieren. Nach 30 min Rühren wurde der Träger durch zweimaliges Abdekantieren des überstehenden Toluols von freien Al-Alkylen befreit. Zu diesem aktivierten Träger wurde dann der Single-Site-Komplex in Toluol zugegeben. Nach 15 min Rühren wurde das nun gefärbte Trägermaterial absetzen gelassen und der Überstand entfernt. Nach einem Waschschritt mit Toluol wurde dann erneut der Überstand abgenommen und der aktive Katalysator in Heptan dispergiert. Die Dispersion wurde dann in den vorbereiteten Reaktor überführt und einmal mit Heptan (10 mL) nachgespült um einen kompletten Transfer des Komplexes sicher zu stellen. Nach Ablauf der Polymerisation wurde das Polymer in eine Lösung aus MeOH, HCl und BHT gefällt und über Nacht rühren gelassen.

Um eine komplette Immobilisierung des Katalysators zu bestätigen wurde in einer exemplarischen Reaktion der Überstand erneut mit MAO versetzt und in einen vorbereiteten Reaktor übertragen. Bei den üblichen Reaktionsbedingungen (5 bar Ethylen, 40°C, 0.5 mmol TiBAl, 100 mL Heptan) konnte keine katalytische Aktivität festgestellt werden.

XPO 2326

Markoporöses Silica XPO 2326 wurde von LyondellBasell zur Verfügung gestellt. Bei diesem Material wurden drei verschiedene Methoden der Immobilisierung getestet.

Lösungs-imprägniertes XPO 2326

Die entsprechende Menge an Trägermaterial wurde eingewogen und für 14 h bei 160°C im HV ausgeheizt. Dann wurde das Material in Toluol (10 mL) dispergiert und unter Rühren mit MAO (10%-ig) versetzt. Nach 15 min rühren erfolgte die Entfernung des freien Al-Alkyls durch zweimaliges Waschen mit frischem Toluol. Im Anschluss wurden die ÜM-Komplexe nacheinander in Toluol zugegeben und abschließend einmal mit frischem Toluol gewaschen. Die dann

überstehende Lösung wurde weitestgehend abdekantiert und der Trägerkatalysator in Heptan aufgenommen und in den Reaktor transferiert.

Prä-aktiviertes XPO 2326

In einem typischen Ansatz wurde XPO 2326 (6 g) in Toluol (50 mL) dispergiert und mit MAO (20 mL, 30%-ig) bei 0°C versetzt. Die Dispersion wurde für 2 h bei dieser Temperatur gerührt, auf Raumtemp. unter Rühren erwärmen gelassen und für weitere 60 min gerührt. Der Träger wurde dann zweimal mit frischem Toluol gewaschen und dann das Lösungsmittel entfernt. Der am HV getrocknete Träger wurde dann in der Glovebox zur weiteren Verwendung gelagert.

Imprägnierung des Porenvolumens von XPO 2326

Die letzte Methode wurde aufgrund des großen Porenvolumens von 1.54 $mL \cdot g^{-1}$ ausgewählt. Dabei wurde die entsprechende Menge an XPO 2326 in einem 25 mL Schlenkkolben in der Glovebox eingewogen und auf -30°C gekühlt. Alle Präkatalysatoren wurden in ein gemeinsames Schlenkrohr eingewogen und ebenfalls auf -30°C gekühlt. Dann wurden die Katalysatoren mit MAO (30 Gew.% MAO in Toluol; Al : M = 600 : 1, 0°C) aktiviert, wobei die Kühlung direkt nach der Zugabe entfernt wurde. Nach 5 min Rühren wurden die aktivierten Komplexe zu dem gekühlten Trägermaterial gegeben. Dabei wurde die Menge an MAO so abgestimmt, dass zum einen ein Verhältnis von 600 : 1 zu den Single-Site-Komplexen, als auch ein 1.05-fache des vorhandene Porenvolumens der eingewogenen Trägermenge vorlag. Nach 5 min wurde die Kühlung des Trägermaterials beendet und das Trägermaterial wurde unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Nach 60 min wurde ein gefärbtes, rieselfähiges und homogenes Pulver erhalten. Der aktive Trägerkatalysator wurde dann in Heptan (10 - 15 mL) dispergiert und die entsprechende Menge für die Polymerisation entnommen.

12.6 Polymerverarbeitung

12.6.1 Stabilisierung von Polymerproben

Um selbst synthetisierte Polymerproben und kommerzielle Referenzpolymere zu verarbeiten wurden die Pulver bzw. gemahlenen Granulate mit Irganox 1010 und Irgafos 168 (0.2 Gew.%; 1:1) stabilisiert. Dazu wurde die entsprechende Menge an Stabilisator in Aceton (100 - 500 mL) gelöst und das Polymer (10 - 100 g) zugegeben und die Suspension für 15 min im US-Bad behandelt. Das Lösungsmittel wurde dann unter vermindertem Druck entfernt und das Pulver abschließend bei 65°C im Vakuum getrocknet. Das Polymer wurde dann in Portionen von jeweils 2.8 g (Minicompounder) bzw. 1 - 15 g (Schmelzpressen) aufgeteilt und verarbeitet.

12.6.2 Schmelzpressen

Die Methode des Schmelzpressens zur Herstellung von Prüfkörpern wurde besonders für die reinen UHMWPE Nanokomposite benötigt, da diese Materialien ausschließlich durch Sinterverfahren in Form gebracht werden können. Zur Verfügung stand eine Schmelzpresse vom Typ *200P* der Firma Dr. Collin GmbH mit beheizbaren Platten und der Möglichkeit unter Vakuum zu Pressen. Durch die isotrope Formgebung wurde diese Methode auch zur Herstellung von kleinen Presslingen eingesetzt, um entsprechende TEM Dünnschnitte erhalten zu können.

Tabelle 12.5: Verarbeitung von UHMWPE Nanokompositen mittels Schmelzpressen.

Parameter \ Phasen		1	2	3	4	5
Druck	(bar)	0	10	10	10	20
Temperatur	(°C)	200	200	200	200	20
Zeit	(min)	20	10	10	4	30

Die verwendetet Pressform für die Herstellung von UHMWPE Platten wies die Dimensionen 110 × 80 × 2 mm (L × B × H) auf und wurde mit dem entsprechend stabilisierten Pulver befüllt. Entsprechend der Höhe wurden Abstandshalter verwendet, um ein Durchdrücken der Schmelze zu unterbinden.

Bei der Herstellung von HDPE Presslingen wurde das Pressprogramm entsprechend modifiziert, da aufgrund des Wachsanteiles keine so drastischen Bedingungen eingesetzt werden mussten. Das entsprechende Vorgehen ist in der nachfolgende Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 12.6: Verarbeitung von PE-Reaktorblends und HDPE-Nanokompositen mittels Schmelzpressen zur mechanischen Charakterisierung und weiteren Analyse.

Parameter \ Phasen		1	2	3	4	5
Druck	(bar)	0	5	5	10	10
Temperatur	(°C)	190	190	190	190	20
Zeit	(min)	15	5	4	1	30

Zur Analyse der nativen Pulvern hinsichtlich ihrer Strukturierung durfte der thermische Einfluss nur minimal auf das Pulver sein. Aus diesem Grund wurden durch „Kaltpressen“ zylindrische Rheopresslinge (25 × 1 mm) bei 60°C hergestellt. Die weiteren Parameter wurden identisch zu den Pressvorgängen der PE-Reaktorblends (vgl. Tabelle 12.6) beibehalten. Prüfkörper für die Abriebsmessungen wurden zunächst in Anlehnung an die Pressvorschrift von Kurek durchgeführt.[150] Bei hohen Füllstoffgehalten von FG und CNT konnte dies auch beibehalten werden. Bei ungefüllten Proben oder anorganischen Trägermaterialien konnte jedoch kein zufriedenstel-

lendes Ergebnis erhalten werden. Aus diesem Grund wurden alle Prüfkörper mit dem nachfolgenden Temperaturprogramm gepresst.

Tabelle 12.7: Parameter zur Herstellung von Prüfkörpern zur Abriebsbestimmung.

Parameter \ Phasen		1	2	3	4	5
Druck	(bar)	0	10	15	20	30
Temperatur	(°C)	200	210	210	210	30
Zeit	(min)	20	20	10	10	30

12.6.3 Verarbeitung am DSM Minicompounder

Die im Scale-up-Verfahren hergestellten Proben an PE-Reaktorblends wurden mit einem DSM Minicompounder Xplore, welcher über einen Miniextruder in Kombination mit einem DSM Minispritzguss-Device verfügt, zu Prüfkörpern für die Zugprüfung und Kerbschlagzähigkeitsmessung verarbeitet. Der Miniextruder verfügt über drei verschiedene Heizzonen, welche einzeln (*individually controlled*) oder zusammen (*collectively controlled*) geregelt werden können. Bei der Verarbeitung von stabilisierten PE-Reaktorblends aus den Scale-up-Versuchen wurden diese Heizzonen zusammen geregelt und auf eine Temperatur von 200°C eingestellt. Die Drehzahl der gleichläufigen Schnecken betrug 100 U/min. Die Auslassdüse des Compounders wurde nach Zugabe von jeweils 2.8 g des Polymers geschlossen gehalten. Hierbei zirkuliert die Polymerschmelze im Extruder mit einer Verweilzeit von 1.5 min. Anschließend wurde die Polymerschmelze mittels eines Transferzylinders in die Spritzgussanlage überführt und unter der in Tabelle 12.8 gezeigten Bedingungen zu einem Prüfkörper verarbeitet.

Tabelle 12.8: Parameter zur Herstellung von Prüfkörpern mittels Extrusion/Spritzguss.

Parameter	Wert	Einheit
Microcompounder		
Temperatur	200	(°C)
Drehzahl	100	($U \cdot min^{-1}$)
Zeit	90	(sec)
Spritzguss		
$T_{Transferzylinder}$	220	(°C)
T_{Form}	60	(°C)
t_1/p_1	1/9	(sec/bar)
t_2/p_2	3/9	(sec/bar)
t_3/p_3	5/9	(sec/bar)

12.7 Charakterisierungsmethoden

12.7.1 Abriebmessungen

Die Abriebmessungen an schmelzgepressten PE-Platten mit eingelassener Schraube wurden an einem von der mechanischen Werkstatt angefertigten Versuchs-Setup durchgeführt. Für eine Messung wurden 1 200 g Sand, Korngröße (800 - 1 000 μm) in 400 mL VE-Wasser durchgeführt. Während der Abriebmessung wurde die Apparatur auf 20°C temperiert. Zusätzlich wurde auf den Topf eine Abdeckung angelegt, um ein Spritzen zu vermeiden. Alle Messungen wurden bei einer Geschwindigkeit von 1 200 $U \cdot min^{-1}$ und einer Dauer von 24 h durchgeführt. Vor und nach der Messung wurden die getrockneten Proben an einer Mikrowaage vermessen und aus der Differenz den prozentualen Abrieb bestimmt.

12.7.2 Atomic Force Microscopy, AFM

Zur Untersuchung der kristallinen Lamellen in spritzgegossenen Proben wurde eine AFM Untersuchung durchgeführt. Bei der AFM wird die Oberfläche der Probe durch einen sog. *Cantilever* durchgeführt, in dem ein Tunnelstrom zwischen der Probe und der Messspitze detektiert wird. Dieses Signal wird dann simultan in ein Höhen- und in ein Phasenbild verarbeitet, bei dem nach harten und weichen Segmenten differenziert wird. Die Messungen wurden an einem AFM Typ Multimode der Firma Veeco durchgeführt. Bilder wurden sowohl im Phasenmodus, als auch im Höhenmodus aufgenommen.
Zur Probenvorbereitung wurde ein Teil des Spritzgußprüfkörpers entfernt und unter einem Lichtmikroskop zu einem Pyramidenstumpf geformt. Dieser Pyramidenstumpf wurde dann mit einer Ätzlösung vorbehandelt, um eine bessere Struktur der Oberfläche zu erhalten.

12.7.3 Ätzen von Polymerproben

Die geschnittenen Proben wurden jeweils ein Rollrandgläschen, in dem sich Orthophosphorsäure, (H_3PO_4 , 10.0 g, 5.35 ml), Schwefelsäure (H_2SO_4, 4 ml) und Kaliumpermanganat ($KMnO_4$, 0.02 g) befanden, gegeben und für 2 h angeätzt. Die Ätzlösung musste eine intensiv grüne Farbe aufweisen und während der Prozedur mit NaCl/Eis gekühlt werden. Um den Ätzvorgang zu unterstützen wurden die Proben während dieser Zeit viermal für 1 min im US-Bad behandelt.
Im Anschluss darauf wurden die Proben mit einer Keramikpinzette für eine Minute in eine eisgekühlte Lösung aus verd. H_2SO_4 (18 Gew.%) getaucht. Dann wurde die Probe in eine ebenfalls gekühlte Lösung aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2, 30 %ig) getaucht, ehe abschließend dreimal

mit kaltem MeOH (p.A.) gewaschen wurde. Nachdem die Probe im Luftstrom des Abzuges getrocknet war wurde die Probe weiter analysiert.

12.7.4 Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Die Differential Scanning Calorimetry ist eine Methode zur Bestimmung von thermischen Eigenschaften einer Substanz, wie Schmelztemperatur (T_m), Glasübergang (T_G) - i.A. Phasenübergänge. Die Messung erfolgt in isothermer Durchführung, wobei die Probe und eine Referenzsubstanz (Leertiegel) mit einer kontinuierlichen Heizrate erhitzt werden. Bei einem Phasenübergang ändert sich die Wärmekapazität der Probe und es wird eine Differenz der aufgenommenen, bzw. bei einer Abkühlung abgegebenen Wärmemenge zwischen Referenz und Probe detektiert. Anhand dieser Differenz können Aussagen zur Schmelzenthalpie (ΔH_m) getroffen werden und dadurch Rückschlüsse auf die Kristallinität einer Probe gezogen werden. Zur Messung der Proben wurden 5-7 mg in einem Aluminiumtiegel eingewogen. Die Messungen erfolgten an einer *DSC 6200* der Firma *Seiko* mit automatischem Probenwechsler. Das Temperaturprogramm für UHMWPE Nanokomposite und PE-Reaktorblends ist in Tabelle 12.9 aufgeführt.

Tabelle 12.9: DSC-Temperaturprogramm für die hergestellten Komposite

	Temperatur [°C]	Heizrate [K]	Haltezeit [min]
1	RT $\rightarrow$ 200	10	5
2	200 $\rightarrow$ -70	10	5
3	-70 $\rightarrow$ 200	10	-

Im späteren Verlauf wurde das Temperaturprogramm für die PE-Reaktorblends, welche auf den Hybridträgern NF40-FG-4-HH und NF70-FG-4-HH basierten leicht modifiziert, sodass nur noch bis -50°C herunter gekühlt wurde, bei ansonsten unveränderten Haltezeiten und Temperaturraten. Zur Untersuchung von tandem-katalysierten Reaktorblends wurde die Heizrate des Temperaturprogramms auf 1 K/min herabgesetzt, um eine verbesserte Auflösung zu erhalten. Insbesondere die erste Aufheizrate wurde verwendet, um Heterogenitäten in Form von unterschiedlichen Polymerfraktionen zu detektieren. Die Abkühlungskurve und die zweite Aufheizrate wurden konventionell behandelt.

Tabelle 12.10: DSC-Temperaturprogramm für tandem-katalysierte PE Reaktorblends

	Temperatur [°C]	Heizrate [K]	Haltezeit [min]
1	RT $\rightarrow$ 180	1	-
2	180 $\rightarrow$ 0	1	-
3	0 $\rightarrow$ 180	1	-

Die daraus resultierenden Messdateien konnten nicht mehr mit dem dafür vorgesehenen Programm exportiert werden, stattdessen mussten hier die Rohdateien mit einem Hexviewer ausgelesen werden.

12.7.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ist eine Bestimmungsmethode um den Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in organischen und anorganischen Verbindungen zu ermitteln. Die Methode ermittelt sowohl die qualitative, als auch die quantitative Zusammensetzung der Probe. Die Probe wird bei hoher Temperatur (>1800°C) und in Gegenwart von reinem Sauerstoff verbrannt. Die dabei entstehenden Gase werden über Kupfer- und Wolframspäne geleitet um definierte Verbrennungsgase zu erhalten. An speziellen Trennungssäulen werden dann die entstandenen Gase aufgetrennt und können quantifiziert werden. Mittels einer genauen Einwaage der zu untersuchenden Substanz kann die prozentuale Zusammensetzung der Probe ermittelt werden.
Alle Analysen wurden im Analytikzentrum Organische Chemie und Biochemie der Albert-Ludwigs-Universität an einem *CHNS-Analysator Vario EL* der Firma *Elementar* durchgeführt. Simultan dazu wurde an Trägermaterialien mittels EDX die elementare Zusammensetzung untersucht. Die Durchführung erfolgte hier an dem für SEM Messungen verwendeten Quanta 250 FEG.

12.7.6 Environmental Scanning Electron Microscopy

Bei der Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) wird eine elektrisch leitende Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgetastet. Der ganze Vorgang findet unter vermindertem Druck (*low vac*) und in Gegenwart eines Gases, wie z.B. Wasser statt. Die Präparation der Probe, sofern sie elektrisch nicht leitend ist, erfolgt durch das „Sputtern"mit Gold. Ein auf diese Art erzeugter dünner Film auf der Probe ist in der Lage den elektrischen Strom zu leiten. Trägermaterialien wie Carbon Black, CNT's, Graphit und FG wurden ohne das Abscheiden von Gold vermessen. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, so entstehen energetisch niedrige

Sekundärelektronen, d.h. langsame Elektronen, diese werden durch eine angelegte Hochspannung zwischen Probe und Detektor zum Detektor beschleunigt. Diese beschleunigte Elektronen stoßen dann mit dem Gas zusammen und erzeugen so Ionen und neue Elektronen, die auf den Detektor auftreffen. So können topologische Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Probe gezogen werden.
Zur Untersuchung der Proben wurde das *Modell 2020* der Firma *Electroscan* verwendet, sowie Messungen an einem Quanta 250 FEG durchgeführt. An letzterem konnten auch elementspezifische EDX Messungen durchgeführt werden.

12.7.7 Gaschromatographie

Zur Analyse der Oligomerisierungsprodukte wurde direkt nach der Synthese im Reaktor eine Probe von 5 mL entnommen und mit 3 Tropfen Wasser versetzt, um Al-Alkyle und Katalysatorreste zu eliminieren. Die Probe wurde in gasdichten Vials, die auch für die HT-GPC verwendet wurden kurz gelagert. Die Gaschromatographie dient der Stofftrennung von leicht verdampfbaren Substanzen durch Wechselwirkung zwischen einer stationären Phase (Säulenmaterial) und einer mobilen Phase (Wasserstoff). Die Messung erfolgte an einem *GC-2010 Plus* der Firma Shimadzu. Dabei war das Gerät mit einem Autosampler ausgestattet, welcher das Messen von mehreren Proben direkt hintereinander gestattete. Vor der Messung mussten die Proben mit einem 0.45 μm Cellulosefilter von Partikeln befreit werden. Die Identifizierung des 1-Hexens und Heptans erfolgte mit Messungen der Reinsubstanzen.

12.7.8 Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Die Gelpermeationschromatographie oder auch Größenausschlusschromatographie ist eine Relativmethode zur Bestimmung der Molmassenverteilung eines Polymers. Polyolefine und besonders ultra-hochmolekulare Polyolefine können nicht mittels normaler GPC vermessen werden, da sie sich nicht lösen und dies für die Messung ein unerlässliches Kriterium darstellt. Die erhaltenen Polymerproben (ca. 2.5-3.0 mg; c = 0.25 mg/ml) wurden mit 1,2,4-Trichlorbenzol (stabilisiert mit 0,2 wt-% BHT zur Vermeidung von Abbaureaktionen) versetzt, mit Argon gespült (8 min), luftdicht verschlossen und über Nacht in einem eigens angefertigten Drehrohrofen bei 160°C angelöst, wobei die eigentliche Drehzeit 3h betrug. Die so gelösten Polymerproben wurden mittels einer Filtriereinheit mit Stahlfilter (Porengröße 10 μm) vom Trägermaterial, Katalysator- und Aluminiumoxidresten befreit, da diese Verunreinigungen das Säulenmaterial unbrauchbar machen können. Bei Proben mit Carbon Black als Trägermaterial musste zusätz-

lich eine Vorfiltration stattfinden, da Carbon Black-Partikel zu klein für eine Abtrennung mit den Stahlsinterfiltern war. Die filtrierten Lösungen wurden in 1,5 ml Probenvials aufgefangen und mit einer Aluminiumkappe verschlossen. Vor der eigentlichen Messung werden die Proben noch für eine Stunde in der GPC Anlage auf 150°C getempert. Die Messung der Proben erfolgte an einer *PL-220 HT-GPC* mit RI- und Viskosimetriedetektion der Firma Agilent. Die Kalibration erfolgte mittels 12 monodispersen Polystyrolstandards (*PL High EasyVials*) und speziell für die PE-Reaktorblends mit 12 engverteilten Polyethylenstandards, welche von der Universität Konstanz (AG Mecking) freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. Die Flussrate betrug 1 ml/min bei einem Injektionsvolumen von 302 µL.

12.7.9 Kerbschlagzähigkeitsprüfung

Die Kerbschlagzähigkeiten wurden nach der Izod-Methode mit Hilfe des Pendelschlagwerks der Firma Zwick bestimmt. Dafür wurden die Prüfkörper unsymmetrisch mit einer Kerbe versehen und mit dem entsprechenden Hammer vermessen. Die unsymmetrische Kerbung beruhte darauf, dass zur Herstellung des Prüfkörpers zwei Compounderfüllungen benötigt wurden. Dementsprechend wurde die obere Hälfte stärker belastet und die Kerbe entsprechend nach unter versetzt. Beim Vorliegen von „*no break*“ wurde die Restbreite der Kerbe angegeben.

12.7.10 Partikelgrößenbestimmung

Um eine mesoskopische Formreplikation auf die Partikelmorphologie zu analysieren wurden die erhaltenen Polymerpulver optisch durch einen *Camsizer* der Firma Retsch analysiert. Dabei wurde die Probe auf einer Rinne platziert und durch eine Rüttelbewegung in die Probenkammer transportiert. Die Detektion der Pulver erfolgte mittels zwei Kameras. Dabei wurde zuerst jeweils ein Probedurchlauf gemessen, damit die entsprechenden Kornklassen genauer definiert werden konnten.

12.7.11 Röntgendiffraktometrie

Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) zur Untersuchung der Dispergierungsqualität wurden an einem Siemens *D 500* durchgeführt. Dabei wurde das Polymerpulver in sog. *Markröhrchen* aus Sodaglas mit einem Innendurchmesser von 0.7 mm eingebracht und in einem Winkel von 1.5° bis 40° (Schrittweite 0.0156°) vermessen. Bei Graphen-haltigen Proben wurde als Merkmal für eine vollständige Exfolierung eine Abwesenheit des Reflexes bei 26.5° als Kriterium gewählt.

12.7.12 MFI Bestimmung

Die Messung des Schmelzflussindexes erfolgte an einem *Meltflixer* der Firma Coesfeld Materialtest in Anlehnung an die DIN EN ISO 1133. Polyethylene wurden bei 190°C und einer Last von 16.9 kg vermessen. Dabei wurden sowohl 2 Durchgänge mit 10 min, als auch 6 Durchgänge mit 5 min durchlaufen. Aus der Auswaaage wurde der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt. Kommerzielle Systeme wurden gemäß der Norm mit 2.16 kg belastet.

12.7.13 Thermogravimetrische Untersuchung (TGA)

TGA-Messungen wurden an einer Netsch *STA 409* durchgeführt. Dazu wurden jeweils 10-15 mg Probe in einen Korundtiegel eingewogen. Alle Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 50-650°C und von 50-1500°C mit einer Heizrate von 10 K/min. Als Trägergas wurden sowohl Luft (O_2-Atmosphäre), als auch Stickstoff (Flussrate jeweils 75 $mL \cdot min^{-1}$) eingesetzt. Die Messungen wurden mit Hilfe der Netsch Proteus Analysis Software (Version 4.6) ausgewertet.

12.7.14 Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM)

Die Transmissions Elektronen Mikroskopie (TEM) ist eine Methode bei der ein Elektronenstrahl die Probe durchstrahlt. Je nach Beschaffenheit oder Zusammensetzung der Probe wird dieser Strahl gestreut und trifft in einem veränderten Winkel auf einem Detektor auf. Eine wichtige Gerätekonstante ist die Beschleunigungsspannung mit der die Elektronen auf die Probe auftreffen, sie ist im Wesentlichen für die Auflösung verantwortlich. Da der Elektronenstrahl die Probe durchstrahlt muss die Probe entsprechend dünn ($\approx$ 100-150 nm) sein. Die Probenpräparation erfolgte an einem *Leica Ultracut* Ultramikrotom bei -140°C zu 50 nm bis 150 nm dicken Ultradünnschnitten. Die Messungen wurden von Frau Dr. Yi Thomann und Dr. Ralf Thomann an einem *LEO EM 912 Omega* welches mit einer Beschleunigungsspannung von 120 KV arbeitet. Anorganische Trägermaterialien wurden vor dem Präparieren der Ultradünnschnitten in eine Epoxidharzmatrix eingebettet und konnten so bei Raumtemp. geschnitten werden.

12.7.15 Zug-Dehnungs Prüfung

Die mechanische Charakterisierung der Proben bezüglich der Kenngrößen E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Materialien wurde anhand der Zugprüfung mit Hilfe einer Zugprüfmaschine des Typs *Z005* der Firma Zwick durchgeführt. Hierbei wurde der Prüfkörper mit definierter Querschnittsfläche senkrecht eingespannt und bis zum Bruch gedehnt. Aus dem als

Resultat erhaltenen Spannungs-Dehnungs-Diagramm wurden die spezifischen Kenngrößen ermitteln. Die Vermessung der Knochen erfolgte gemäß DIN EN ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min. Die Bestimmung der Steifigkeit nach der Sekantenmethode erfolgte bei einer Zuggeschwindigkeit von 1mm/min.

13 Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige heterogene Ein- und Mehrzentrenkatalysatoren durch Trägerung auf funktionalisiertem Graphen und nanometerskaligen Plättchen hergestellt und für die katalytische Ethylenpolymerisation sowie die Synthese von nanostrukturierten Reaktorblends und sortenreinen, molekularen Verbundwerkstoffen genutzt, bei denen Matrix und Verstärkungsphase aus Polyethylen bestehen. Über das Mischungsverhältnis von Einzentrenkatalysatoren auf dem gleichen Träger wurden die Reaktorblendzusammensetzung und die Molmassenverteilung von Polyethylen gesteuert. Da Nanoplättchen und Graphen in die Trägersynthese integriert wurden, gelang es diese bei der Polymerisation wirkungsvoll in der Polyethylenmatrix zu dispergieren. Durch das Zusammenwirken von Matrixverstärkung durch gerichtete Kristallisation mit Bildung faser-ähnlicher Shish-Kebab-Strukturen von hoch orientiertem ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) und das Einbringen von Nanoplättchenfüllstoffen gelang es die Materialeigenschaften dieser vollständig rezyklierfähigen, molekularen Verbundstoffe erheblich zu steigern und in Dimensionen vorzustoßen, die bisher den Glasfaser-Verbundwerkstoffen vorbehalten waren. Zudem gelang es durch Tandemkatalyse direkt während der Polymerisation 1-Hexen zu erzeugen und so erstmals durch hochselektive Copolymerisation ausschließlich UHMWPE zu verzweigen, ohne die HDPE-Mikrostruktur zu verändern. Dies war bislang nur in mehrstufigen Polymerisationen in Reaktorkaskaden möglich.

Mit FG verstärkte UHMWPE-Nanokomposite zeigten im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen (Ruß, Graphit, Kohlenstoffnanoröhrchen CNT, Böhmit) erheblich verbesserte Steifigkeiten und Festigkeiten, bei simultanem Erhalt der Bruchdehnung. Auch konnte eine elektrische Leitfähigkeit von 10^{-3} S/cm und ein verbessertes Abriebverhalten festgestellt werden. Mit dem Ziel molekulare Verstärkungswirkungen in Reaktorblends zu ermöglichen, wurden Zwei- und Dreizentrenkatalysatoren auf FG synthetisiert. Dadurch konnten homogene und nanostrukturierte bi- und trimodale Polyethylene zugänglich gemacht werden. Die jeweiligen Molekulargewichtsverteilung konnten direkt mit den molaren Zusammensetzungen der Katalysatoren korreliert werden. Es konnten durch die Verwendung von Single-Site-Katalysatoren auf Eisen- und Chrombasis nanostrukturierte, bimodale FG-HDPE/UHMWPE Nanokomposite mit einer nativen UHMWPE-Plättchenstruktur hergestellt werden. Durch konventionelle Prozessierung gelang es die Nanoplättchen durch gerichtete Kristallisation in faserähnliche Shish-Kebab-Strukturen zu transferieren Dadurch konnten im Vergleich zu kommerziellen Polyethylenen verbesserte mechanische Eigenschaften erzielt werden.

Durch den Einsatz von Dreizentrenkatalysatoren und der damit verbundenen in-situ Implementierung von PE-Wachs als Verarbeitungshilfe gelang es die Bilanz von Steifigkeit, Festigkeit und Schlagzähigkeit massiv zu steigern und in die bisher den konventionellen Glasfaserverbunden vorbehaltenen Dimensionen vorzudringen. Gleichzeitig stellte die homogene Einbindung von UHMWPE und FG einen Schlüsselschritt für die Erhöhung der Festigkeiten und Zähigkeiten dieser all-PE-Nanokomposite dar. Im Gegensatz zu bekannten Materialien konnten hohe UHMWPE-Anteile bis 45% als Blendkomponente zur Verfügung gestellt werden ohne die konventionelle Prozessierung zu opfern. Die Zusammenhänge von Katalysatorsynthese, Polymerisationsbedingungen, Nanostrukturbildung und Polyethyleneigenschaften wurden aufgeklärt. Weiterhin wurde das dargelegte Reaktorblendkonzept auf Hybridträger, bestehend aus SiO_2-FG oder SiO_2-Al_2O_3 adaptiert. Durch eine einfache Templatsynthese standen ungeordnete Nanoschäume mit hoher Oberfläche und exfolierter Plättchenstruktur zur Verfügung.

Im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes *"multiKAT"* wurden zur Herstellung von tandem-katalysierten HDPE/UHMW-LLDPE Reaktorblends systematisch Coträgerungen von Cr1 und FeBIP in Gegenwart eines Oligomerisierungskatalysators durchgeführt. Durch die Analyse der einzelnen Single-Site Katalysatoren in Gegenwart von 1-Hexen oder des Oligomerisierungskatalysators FeCl konnte ermittelt werden, dass es möglich ist lineares HDPE in Gegenwart des Comonomers herzustellen und gleichzeitig UHMW-LLDPE zu erhalten. Die 1-Hexen-Gehalte konnten durch die kombinatorische Analyse aus IR und DSC exklusiv der hochmolekularen Fraktion zugeschrieben werden und bewegten sich im Bereich zwischen 0.8% und 5.8%.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist aufgrund persönlicher Daten nicht Bestandteil der Online Veröffentlichung.

14 Literatur

[1] N. Pasquini, A. Addeo, E. Albizzati, *Polypropylene Handbook*, 2. Aufl., Hanser Publishers Munich, **2005**.

[2] www.plasticseurope.de, „plastics - the facts 2013; abgerufen am 04.03.2014“.

[3] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*(23), 1001–1012.

[4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*(16), 426–426.

[5] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*(1), 80–88.

[6] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*(1), 99–104.

[7] E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, *3*(1), 89–98.

[8] L. L. Böhm, *Adv. Polym. Sci* **2013**, *257*, 59–80.

[9] V. Busico, *Adv. Polym. Sci.* **2013**, *257*, 37–58.

[10] P. Galli, G. Vecellio, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*(8), 1287–1336.

[11] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, E. Danusso, P. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710.

[12] L. L. Böhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(41), 5010–5030.

[13] J. P. Hermans, P. Henrioulle (Solvay & CIE), DE-2213086, **1972**.

[14] M. P. McDaniel, *Adv. Catal.* **2010**, *53*, 123–606.

[15] P. L. Galli, G. L., Cecchin, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 63–90.

[16] M. Ferraris, F. Rosati, S. Parodi, E. Giannetti, G. Montroni, E. Albizzati (Montedison S.p.A.), DE-2933997, **1980**.

[17] G. Thum (Höchst AG), DE-3620060, **1987**.

[18] W. Breuers, R. Lecht, L. Böhm (Höchst AG), EP-0613909, **1994**.

[19] L. Böhm (Höchst AG), DE-4017661, **1990**.

[20] G. Morini, G. Balbontin, J. Chadwick, A. Cristofori, E. Albizzati (Montell Technology), WO-1998/056 830, **1998**.

[21] G. Morini, G. Balbontin (Basell Technology), WO-2000/055215, **2000**.

[22] G. Morini, G. Balbontin, Y. V. Gulevich, G. Vitale (Basell Polyolefin Italia), WO-2003/022894, **2003**.

[23] Y. Gulevich, G. Balbontin, G. Morini, I. Nifant'ev (Basell Polyolefin Italia), WO-2005/097841, **2005**.

[24] G. Morini, G. Balbontin, Y. V. Gulevich, R. T. Kelder, H. P. B. Duijghuisen, P. A. A. Klusener, F. M. Kondorfer (Basell Technology), WO-2000/063261, **2000**.

[25] L. L. Böhm, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 53–64.

[26] D. S. McGuiness, N. W. Davies, J. Horne, I. Ivanov, *Organomet.* **2010**, *29*, 6111–6116.

[27] B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catal. Today* **1999**, *51*, 215–221.

[28] P. J. DesLauriers, M. P. McDaniel, D. C. Rohlfing, R. K. Krishnaswamy, S. J. Secora, E. A. Benham, P. L. Maeger, A. R. Wolfe, A. M. Sukhadia, B. B. Beaulieu, *Polym. Eng. Sci.* **2005**, *45*, 1203–1213.

[29] B. Liu, P. Sindelar, Y. Fang, K. Hasebe, M. Terano, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 142–150.

[30] K. B. Triebel, B. E. Hauger, D. E. Parsons, L. H. Carver, K. M. Powell, F. K. Wood-Black, *Discovery of Polypropylene and the Developement of a new high-density Polyethylene*, 2. Aufl., ACS, **1999**.

[31] J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*(11), 4073–4147.

[32] W. C. O. Environment, Developement, C. G. H. Brundtland, *Our Common Future*, 1. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1987**.

[33] M. Covezzi, G. Mei, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4059–4067.

[34] N. M. Ghasem, W. L. Ang, M. A. Hussain, *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 603–611.

[35] G. Mei, P. Herben, C. Cagnani, A. Mazzucco, *Macromol. Symp.* **2006**, *245-246*, 677–680.

[36] P. Galli, J. C. Haylock, *Macromol. Symp.* **1992**, *63*, 19–54.

[37] P. Galli, *Macromol. Symp.* **1994**, *78*(1), 269–284.

[38] P. Galli, G. Collina, P. Sgarzi, G. Baruzzi, E. Marchetti, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*(9), 1831–1837.

[39] P. Galli, *J. Macromol. Sci.: Pure & Appl. Chem.* **1999**, *36*(11), 1561.

[40] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377–1390.

[41] M. Bartke, *Polymer Particle Growth and Process Engineering Aspects in Tailor Made Polymers*, John R. Severn and John C. Chadwick (Ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.

[42] J. Herwig, W. Kaminsky, *Polym. Bull.* **1983**, *9*, 464–469.

[43] J. Bliemeister, W. Hagendorf, A. Harder, B. Heitmann, I. Schimmel, E. Schmedt, W. Schnuchel, H. Sinn, L. Tikwe, N. v. Thienen, K. Urlass, H. Winter, O. Zarncke, *Ziegler Catal.* **1983**, *9*, 464–469.

[44] H. Sinn, I. Schimmel, M. Ott, N. V. Thienen, A. Harder, W. Hagendorf, B. Heitmann, E. Haupt, *Metalorganic catalysts for synthesis and polymerization*, W. Kaminsky (Ed.), Springer, Berlin, **1999**.

[45] H. G. Alt, A. Koppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1222.

[46] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.

[47] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283.

[48] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247.

[49] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252.

[50] M. J. Schneider, J. Suhm, R. Mülhaupt, M.-H. Prosenc, H.-H. Brintzinger, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3164–3168.

[51] G. Schweier, H.-H. Brintzinger, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 89–104.

[52] *Tailor-Made Polymers: Via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts*, J. R. Severn, J. C. Chadwick (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.

[53] A. Sayari, M. Kruk, M. Jaroniec, I. L. Moudrakovski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*(16), 1376–1379.

[54] G. Chai, I. Shin, J.-S. Yu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*(22), 2057–2061.

[55] M. Harada, M. Adachi, *Adv. Mater.* **2000**, *12*(11), 839–841.

[56] M. Adachi, T. Harada, M. Harada, *Langmuir* **1999**, *15*(21), 7097–7100.

[57] H. Nishihara, S. R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon, *Chem. Mater.* **2005**, *17*(3), 683–689.

[58] J. M. Campos, J. P. Lourenco, H. Cramail, M. R. Ribeiro, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*(12), 1764 – 1804.

[59] P. Lehmus, B. Rieger, *Science* **1999**, *285*(5436), 2081–2082.

[60] G. F. J. Müller, M. Stürzel, R. Mülhaupt, *Polymer* **2014**, *55*(2), 465 – 470.

[61] G. F. J. Müller, M. Stürzel, R. Mülhaupt, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2860–2864.

[62] M. Stürzel, F. Kempe, Y. Thomann, S. Mark, M. Enders, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2012**, *45*(17), 6878–6887.

[63] M. Stürzel, Y. Thomann, M. Enders, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2014**, *47*(15), 4979 – 4986.

[64] J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*(8), 423–430.

[65] S. Ray, G. Galgali, A. Lele, S. Sivaram, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*(2), 304–318.

[66] S.-Y. A. Shin, L. C. Simon, J. B. P. Soares, G. Scholz, T. F. L. McKenna, *Macromol. Symp.* **2009**, *285*(1), 64–73.

[67] P. Dubois, M. Alexandre, R. Jérôme, *Macromol. Symp.* **2003**, *194*(1), 13–26.

[68] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*(12), 3907–3945.

[69] E. G. Howard, B. L. Glazar, J. W. Collette, *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*(3), 421–428.

[70] E. G. Howard, R. D. Lipscomb, R. N. MacDonald, B. L. Glazar, C. W. Tullock, J. W. Collette, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 429–433.

[71] K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3347–3360.

[72] K. Soga, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 249–258.

[73] K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 139–143.

[74] J. Jin, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 317–322.

[75] E. I. Iiskola, S. Timonen, T. T. Pakkanen, O. Härkki, P. Lehmus, J. V. Seppälä, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2853–2859.

[76] E. I. Iiskola, S. Timonen, T. T. Pakkanen, O. Härkki, J. Seppälä, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *121-122*, 372 – 377.

[77] A.-M. Uusitalo, T. T. Pakkanen, E. I. Iskola, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *156*, 181 – 193.

[78] A.-M. Uusitalo, T. T. Pakkanen, E. I. Iskola, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *177*, 179 – 194.

[79] N. Suzuki, H. Asami, T. Nakamura, T. Huhn, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Saburi, Y. Wakatsuki, *Chem. Lett.* **1999**, *28*(4), 341–342.

[80] E. G. J. Howard, W. Mahler (du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA), US-4304685A, **1981**.

[81] E. G. Howard (du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA), WO-9303072A1, **1993**.

[82] L. Kölling, S. Mihan (Basell Polyolefine GmbH), WO-2008/132059A1, **2008**.

[83] K. Schuhen, L. Lukesova, S. Mihan (Basell Polyolefine GmbH), US-2013/0023631A1, **2013**.

[84] G. Mannebach, H. Schmitz, S. Mihan, R. Karer, M. Hecker, G. Funk, A. Popa (Basell Polyolefine GmbH), US-2011/0217499A1, **2011**.

[85] V. Monteil, J. Stumbaum, R. Thomann, S. Mecking, *Macromolecules* **2006**, *39*(6), 2056–2062.

[86] T. F. L. McKenna, A. Di Martino, G. Weickert, J. B. P. Soares, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*(1), 40–64.

[87] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*(1), 283–316.

[88] Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, *283*(5410), 2059–2062.

[89] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*(4), 1169–1204.

[90] C. Ruiz-Orta, J. P. Fernandez-Blazquez, A. M. Anderson-Wile, G. W. Coates, R. G. Alamo, *Macromolecules* **2011**, *44*(9), 3436–3451.

[91] J. M. Rose, A. E. Cherian, J. H. Lee, L. A. Archer, G. W. Coates, L. J. Fetters, *Macromolecules* **2007**, *40*(19), 6807–6813.

[92] J. M. Rose, A. E. Cherian, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(13), 4186–4187.

[93] J. Saito, M. Mitani, J.-I. Mohri, Y. Yoshida, S. Matsui, S.-I. Ishii, S.-I. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*(15), 2918–2920.

[94] S. Matsui, T. Fujita, *Catal. Today* **2001**, *66*(1), 63 – 73.

[95] J. Saito, M. Mitani, S. Matsui, Y. Tohi, H. Makio, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*(1), 59–65.

[96] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. & Catal.* **2002**, *344*(5), 477–493.

[97] H. Makio, T. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*(10), 1532–1544.

[98] K. Kawai, T. Fujita, „Discovery and Development of FI Catalysts for Olefin Polymerization: Unique Catalysis and Distinctive Polymer Formation“ in *Metal Catalysts in Olefin Polymerization*, *Bd. 26 von* Topics in Organometallic Chemistry (Hrsg.: Z. Guan), Springer Berlin, Heidelberg, **2009**, S. 3–46.

[99] J. B. Edson, G. J. Domski, J. M. Rose, A. D. Bolig, M. Brookhart, G. W. Coates, „Living Transition Metal-Catalyzed Alkene Polymerization: Polyolefin Synthesis and New Polymer Architectures“ in *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, S. 167–239.

[100] M. C. Baier, M. A. Zuideveld, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*(37), 9722–9744.

[101] S.-M. Yu, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(40), 13204–13205.

[102] M.-S. Weiser, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2006**.

[103] J. A. M. Canich, H. W. Turner (Exxon), WO-A-92/12162, **1992**.

[104] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai (Dow Chemical Co.), EP-0416815, **1990**.

[105] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649–3657.

[106] P. S. Chum, K. W. Swogger, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 797–819.

[107] S. B. Amin, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(33), 10102–10103.

[108] R. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*(4893), 907–915.

[109] S. Amin, T. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(11), 2006–2025.

[110] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*(2), 289–327.

[111] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*(2), 663–682.

[112] R. Soula, B. Saillard, R. Spitz, J. Claverie, M. F. Llaurro, C. Monnet, *Macromolecules* **2002**, *35*(5), 1513–1523.

[113] A. Held, L. Kolb, M. A. Zuideveld, R. Thomann, S. Mecking, M. Schmid, R. Pietruschka, E. Lindner, M. Khanfar, M. Sunjuk, *Macromolecules* **2002**, *35*(9), 3342–3347.

[114] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(16), 4049–4050.

[115] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*(5), 1745–1776.

[116] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, G. J. P. Britovsek, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.

[117] L. Li, Q. Wang, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2004**, *42*(22), 5662–5669.

[118] S. Wang, D. Liu, R. Huang, Y. Zhang, B. Mao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *245*(1-2), 122–131.

[119] N. Semikolenova, V. Zakharov, E. Paukshtis, I. Danilova, *Topics in Catalysis* **2005**, *32*(1-2), 77–82.

[120] R. Huang, D. Liu, S. Wang, B. Mao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *233*(1-2), 91 – 97.

[121] S. Ray, S. Sivaram, *Polym. Inter.* **2006**, *55*(8), 854–861.

[122] R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*(10), 2764–2773.

[123] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714–719.

[124] D. Zhang, J. Huang, Y. Qian, A. S. Chan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*(1-2), 131–133.

[125] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*(1), 39 – 45.

[126] R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z. J. A. Komon, R. S. Mauler, G. B. Galland, *Macromolecules* **2001**, *34*(8), 2411–2417.

[127] B. Jiang, Y. Yang, L. Du, J. Wang, Y. Yang, S. Stapf, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*(7), 2501–2509.

[128] J. Moreno, R. van Grieken, A. Carrero, B. Paredes, *Polymer* **2011**, *52*(9), 1891–1899.

[129] S. Kheirandish, P. Doshev, P. Leskinen, B. Malm (BOREALIS AG), EP-2012/059319, **2012**.

[130] F. AlObaidi, S. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*(6), 2212–2217.

[131] C. Guo, Z. Ma, M. Zhang, Y. Ke, Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*(6), 1515–1518.

[132] J. B. P. Soares, J. D. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*(9), 1408–1416.

[133] J. D. Kim, J. B. P. Soares, *J.Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*(9), 1417–1426.

[134] J. D. Kim, J. B. P. Soares, *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*(9), 1427–1432.

[135] N. Kukalyekar, R. Huang, S. Rastogi, J. C. Chadwick, *Macromolecules* **2007**, *40*(26), 9443–9450.

[136] N. Kukalyekar, L. Balzano, Peters, Gerrit W. M., S. Rastogi, J. C. Chadwick, *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*(8), 448–454.

[137] F. A. Kunrath, R. F. de Souza, J. O. L. Casagrande, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*(6), 277–280.

[138] F. F. Mota, R. S. Mauler, R. F. de Souza, J. O. L. Casagrande, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*(7), 1016–1020.

[139] A. Kurek, R. Xalter, M. Stürzel, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2013**, *46*(23), 9197–9201.

[140] A. Kurek, S. Mark, M. Enders, M. Stürzel, R. Mülhaupt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *383-384*, 53–57.

[141] A. Kurek, S. Mark, M. Enders, M. O. Kristen, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*(15), 1359–1363.

[142] C. L. P. Shan, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Polymer* **2002**, *43*(26), 7345–7365.

[143] C. L. P. Shan, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Polymer* **2003**, *44*(1), 177–185.

[144] W. Liu, S. Guo, Z. Bu, H. Fan, W.-J. Wang, B.-G. Li, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*(7), 1823–1831.

[145] S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*(3), 139–143.

[146] J. R. Severn, J. C. Chadwick, *Dalton Trans.* **2013**, *42*(25), 8979–8987.

[147] Y. Tohi, H. Makio, S. Matsui, M. Onda, T. Fujita, *Macromolecules* **2003**, *36*(3), 523–525.

[148] S. Mehdiabadi, Y. Choi, J. B. P. Soares, *Macromol. Symp.* **2012**, *313-314*(1), 8–18.

[149] S. Mark, A. Kurek, R. Mülhaupt, R. Xu, G. Klatt, H. Köppel, M. Enders, *Angew. Chem.* **2010**, *122*(46), 8933–8936.

[150] A. Kurek, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2009**.

[151] W.-H. Sun, D. Zhang, S. Zhang, S. Jie, J. Hou, *Kinet. Catal.* **2006**, *47*(2), 278–283.

[152] M. E. Dry, *Catal. Today* **1990**, *6*(3), 183 – 206.

[153] A. Boudier, P.-A. R. Breuil, L. Magna, C. Rangheard, J. Ponthus, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, *Organometallics* **2011**, *30*(10), 2640–2642.

[154] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(28), 7143–7144.

[155] Y. Chen, C. Qian, J. Sun, *Organometallics* **2003**, *22*(6), 1231–1236.

[156] Y. Chen, R. Chen, C. Qian, X. Dong, J. Sun, *Organometallics* **2003**, *22*(21), 4312–4321.

[157] C. Bianchini, G. Giambastiani, I. G. Rios, G. Mantovani, A. Meli, A. M. Segarra, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*(11-12), 1391–1418.

[158] C. Bianchini, G. Giambastiani, I. G. Rios, A. Meli, W. Oberhauser, L. Sorace, A. Toti, *Organometallics* **2007**, *26*(20), 5066–5078.

[159] S. Tobisch, T. Ziegler, *Organometallics* **2003**, *22*(26), 5392–5405.

[160] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*(23), 5122–5135.

[161] C. Bianchini, G. Giambastiani, L. Luconi, A. Meli, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*(5-6), 431–455.

[162] D. S. McGuiness, P. Wasserscheid, W. Keim, D. Morgan, J. T. Dixon, A. Bollmann, H. Maumela, F. Hess, U. Englert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(18), 5272–5273.

[163] L. J. Ackerman, X. Bei, T. R. Boussie, G. M. Diamond, K. A. Hall, A. M. Lapointe, J. M. Longmire, V. J. Murphy, P. Sun, D. Verdugo, S. Schofer, E. Dias, D. H. Mcconville, R. T. Li, J. Walzer, F. Rix, M. Kuchta (Exxonmobil Chemical Patents Inc., USA), WO-2006/096881A1, **2006**.

[164] T. Agapie, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*(7-8), 861–880.

[165] C. Klemps, E. Payet, L. Magna, L. Saussine, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*(33), 8259–8268.

[166] I. Vidyaratne, G. Nikiforov, S. Gorelsky, S. Gambarotta, R. Duchateau, I. Korobkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*(35), 6552–6556.

[167] A. Jabri, C. Mason, Y. Sim, S. Gambarotta, T. Burchell, R. Duchateau, *Angew. Chem.* **2008**, *120*(50), 9863–9867.

[168] J.-C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*(3), 1001–1020.

[169] C. Bianchini, M. Frediani, G. Giambastiani, W. Kaminsky, A. Meli, E. Passaglia, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*(15), 1218–1223.

[170] Z. Ye, F. AlObaidi, S. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*(5), 647–652.

[171] Z. J. A. Komon, G. M. Diamond, M. K. Leclerc, V. Murphy, M. Okazaki, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(51), 15280–15285.

[172] Z. J. A. Komon, X. Bu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(8), 1830–1831.

[173] Z. Ye, F. AlObaidi, S. Zhu, R. Subramanian, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*(20), 2096–2105.

[174] F. AlObaidi, Z. Ye, S. Zhu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2004**, *42*(17), 4327–4336.

[175] E. D. Schwerdtfeger, C. J. Price, J. Chai, S. A. Miller, *Macromolecules* **2010**, *43*(11), 4838–4842.

[176] R. W. Barnhart, G. C. Bazan, T. Mourey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(5), 1082–1083.

[177] T. Jiang, Z. Huang, M. Luo, H. Chen, Y. Ning, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*(5), 3071–3075.

[178] G. Xie, G. Liu, L. Li, T. Li, A. Zhang, J. Feng, *Catal. Commun.* **2014**, *45*(0), 7 – 10.

[179] M. Frediani, C. Bianchini, W. Kaminsky, *Kinet. Catal.* **2006**, *47*(2), 207–212.

[180] L. G. Furlan, F. A. Kunrath, R. S. Mauler, R. F. de Souza, O. L. Casagrande, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*(2), 207 – 211.

[181] K. Overett, A. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, D. Haasbroek, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuiness, D. H. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(30), 10723–10730.

[182] D. D. Wet-Roos, A. D. Toit, D. J. Joubert, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2006**, *44*(23), 6847–6856.

[183] K. Musikabhumma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Pol. Sci. A: Pol. Chem.* **2003**, *41*(4), 528–544.

[184] D. L. Beach, Y. V. Kissin, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1984**, *22*(11), 3027–3042.

[185] E. A. Benham, P. D. Smith, M. P. McDaniel, *Polym. Eng. Sci.* **1988**, *28*(22), 1469–1472.

[186] Z. Zhang, C. Guo, Y. Ke, Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 1690–1696.

[187] Z. Zhang, Z. Lu, S. Chen, H. Li, X. Zhang, Y. Lu, Y. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *236*(1-2), 87– 93.

[188] Z. Lu, Z. Zhang, Y. Li, C. Wu, Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*(6), 2898–2903.

[189] L. L. Böhm, H.-F. Enderle, M. Fleissner, F. Kloos, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *244*(1), 93–120.

[190] C. Denger, U. Haase, G. Fink, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*(12), 697–701.

[191] K.-H. A. Ostoja-Starzewski, J. Witte, H. Bartl, K.-H. Reichert, G. Vasiliou (Exxon), US-5616529, **1986**.

[192] A. Toti, G. Giambastiani, C. Bianchini, A. Meli, S. Bredeau, P. Dubois, D. Bonduel, M. Claes, *Chem. Mater.* **2008**, *20*(9), 3092–3098.

[193] W. Li, C. Guan, J. Xu, Z. Chen, B. Jiang, J. Wang, Y. Yang, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*(3), 1088–1096.

[194] M. Schilling, R. Bal, C. Görl, H. G. Alt, *Polymer* **2007**, *48*(26), 7461 – 7475.

[195] www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/reaktionstechnik/temperaturkontrolle/temperaturkontrolle.vlu.html, „abgerufen am: 25.7.2014“.

[196] P. Smith, P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*(2), 505–514.

[197] J. Wang, K. Smith, *Polymer* **1999**, *40*(26), 7261–7274.

[198] K. Furuhata, T. Yokokawa, K. Miyasaka, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1984**, *22*(1), 133–138.

[199] S. M. Kurtz, *UHMWPE biomaterials handbook: Ultra high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices*, 2. Aufl., Academic, London, **2009**.

[200] M. F. Butler, A. M. Donald, A. J. Ryan, *Polymer* **1997**, *38*, 5521–5538.

[201] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University, New York, **1979**.

[202] R. L. Jones, M. Z. Armoush, T. Harjati, M. Elder, A. A. Hummel, J. Sullivan, *Inorg. Chim. Act.* **2010**, *364*(1), 275 – 281.

[203] Y. M. T. Tervoort-Engelen, P. J. Lemstra, *Polym. Commun.* **1991**, *32*(11), 343–5.

[204] S. Rastogi, A. B. Spoelstra, J. G. P. Goossens, P. J. Lemstra, *Macromolecules* **1997**, *30*(25), 7880–7889.

[205] R. Jones, M. Armoush, *Macromol. Symp.* **2009**, *283-284*(1), 88–95.

[206] M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *Organometallics* **2004**, *23*(16), 3832–3839.

[207] M. Enders, P. Fernández, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*(24), 5005–5007.

[208] D. Sieb, R. W. Baker, H. Wadepohl, M. Enders, *Organometallics* **2012**, *31*(21), 7368–7374.

[209] A. Amgoune, M. Krumova, S. Mecking, *Macromolecules* **2008**, *41*(22), 8388–8396.

[210] J. Chirinos, J. Arévalo, T. Rajmankina, A. Morillo, D. Ibarra, A. Bahsas, A. Parada, *Polym. Bull.* **2004**, *51*(5-6), 381–387.

[211] A. Jabri, I. Korobkov, S. Gambarotta, R. Duchateau, *Angew. Chem.* **2007**, *119*(32), 6231–6234.

[212] D. R. Lippits, S. Rastogi, G. W. H. Höhne, B. Mezari, P. C. M. M. Magusin, *Macromolecules* **2007**, *40*(4), 1004–1010.

[213] S. Rastogi, Y. Yao, S. Ronca, J. Bos, J. van der Eem, *Macromolecules* **2011**, *44*(14), 5558–5568.

[214] S. Ronca, G. Forte, H. Tjaden, Y. Yao, S. Rastogi, *Polymer* **2012**, *53*(14), 2897–2907.

[215] P. Smith, H. D. Chanzy, B. P. Rotzinger, *Polym. Commun.* **1985**, *26*, 258–260.

[216] P. Smith, H. D. Chanzy, B. P. Rotzinger, *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 523–531260.

[217] B. P. Rotzinger, H. D. Chanzy, P. Smith, *Polymer* **1989**, *30*(10), 1814 – 1819.

[218] S. Ronca, G. Forte, A. Ailianou, J. A. Kornfield, S. Rastogi, *Macro Lett.* **2012**, *1*(9), 1116–1120.

[219] W. Li, C. Guan, J. Xu, J. Mu, D. Gong, Z.-R. Chen, Q. Zhou, *Polymer* **2014**, *55*(7), 1792 – 1798.

[220] Bhattacharyya, D., Fakirov, S (Hrsg.:), *Synthetic polymer-polymer composites*, Hanser Verlag Munich, **2012**.

[221] C. Gao, L. Yu, H. Liu, L. Chen, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*(6), 767–780.

[222] K. P. Matabola, A. R. Vries, F. S. Moolman, A. S. Luyt, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*(23), 6213–6222.

[223] Á. Kmetty, T. Bárány, J. Karger-Kocsis, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*(10), 1288–1310.

[224] J. Karger-Kocsis, T. Bárány, *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *92*(0), 77–94.

[225] N. J. Capiati, R. S. Porter, *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*(10), 1671–1677.

[226] S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama, J. A. Kornfield, *Science* **2007**, *316*(5827), 1014–1017.

[227] R. H. Somani, L. Yang, L. Zhu, B. S. Hsiao, *Polymer* **2005**, *46*(20), 8587 – 8623.

[228] D. A. Blackadder, H. M. Schleinitz, *Nature* **1963**, *200*(4908), 778–779.

[229] E. W. Fischer, H. Puderbach, *K.-Z. Polym.* **1969**, *235*(2), 1260–1265.

[230] B. Pornnimit, G. W. Ehrenstein, *Adv. Polym. Technol.* **1991**, *11*(2), 91–98.

[231] J. Lei, C. Jiang, K. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*(4), 1584–1590.

[232] C. I. Ogbonna, G. Kalay, P. S. Allan, M. J. Bevis, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*(11), 2131–2135.

[233] Q. Guan, K. Shen, J. Ji, J. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55*(13), 1797–1804.

[234] Y. Li, K. Shen, *Polym. Int.* **2009**, *58*(5), 484–488.

[235] M. Prox, B. Pornnimit, J. Varga, G. Ehrenstein, *J. Therm. Anal. Calor.* **1990**, *36*(5), 1675–1684.

[236] J. Song, M. Prox, A. Weber, G. W. Ehrenstein, „Self-reinforcement of polypropylene“ in *Polypropylene - Structure, Blends and Composites*, Chapman & Hall, London, **1995**, S. 273–294.

[237] T. Bárány, A. Izer, J. Karger-Kocsis, *Polymer Test.* **2009**, *28*(2), 176 – 182.

[238] G. Romhány, T. Bárány, T. Czigány, J. Karger-Kocsis, *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*(2), 90–96.

[239] M. Deng, S. W. Shalaby, *Biomaterials* **1997**, *18*(9), 645 – 655.

[240] A. Teishev, S. Incardona, C. Migliaresi, G. Marom, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*(3), 503–512.

[241] X. Dangsheng, *Mat. Lett.* **2005**, *59*(2-3), 175 – 179.

[242] X. Zhuang, X. Yan, *Comp. Sci. Tech.* **2006**, *66*(3-4), 444 – 449.

[243] A. B. Boscoletto, R. Franco, M. Scapin, M. Tavan, *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*(1), 97–105.

[244] M. Abdouss, N. S. Sanjani, F. Azizinejad, M. Shabani, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*(5), 2871–2883.

[245] J. Garcia-Martinez, O. Laguna, S. Areso, E. Collar, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*(8), 1583 – 1589.

[246] M. J. Oliveira, C. A. Bernardo, D. A. Hemsley, *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*(1), 146–151.

[247] Y. Zhou, P. K. Mallick, *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*(12), 2449–2460.

[248] Y. Zhou, P. K. Mallick, *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*(12), 2461–2470.

[249] D. Lu, R. Guan, *Polym. Int.* **2000**, *49*(11), 1389–1394.

[250] G. Guerrica-Echevarria, J. I. Eguiazabal, J. Nazabal, *J. Macromol. Sci. Part B* **2000**, *39*(4), 441–457.

[251] Y. Song, Q. Zheng, *Polym. Int.* **2004**, *53*(10), 1517–1522.

[252] W. Thongruang, C. M. Balik, R. J. Spontak, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*(10), 1013–1025.

[253] Q. Wang, J. Gao, R. Wang, Z. Hua, *Polym. Compos.* **2001**, *22*(1), 97–103.

[254] B. Qu, R. Xie, *Polym. Int.* **2003**, *52*(9), 1415–1422.

[255] G. Chen, J. Lu, W. Lu, D. Wu, C. Wu, *Polym. Int.* **2005**, *54*(12), 1689–1693.

[256] M. Mucha, J. Marszalek, A. Fidrych, *Polymer* **2000**, *41*(11), 4137 – 4142.

[257] M. Drubetski, A. Siegmann, M. Narkis, *Polym. Compos.* **2005**, *26*(4), 454–464.

[258] M. Miraftab, A. Horrocks, J. Mwila, *Polym. Degrad. Stabil.* **2002**, *78*(2), 225 – 235.

[259] F. Hernández-Sánchez, P. J. Herrera-Franco, *Polym. Bull.* **2001**, *45*(6), 509–516.

[260] N. S. Allen, J. M. Pena, M. Edge, C. M. Liauw, *Polym. Degrad. Stabil.* **2000**, *67*(3), 563 – 566.

[261] A. Lazzeri, S. Zebarjad, M. Pracella, K. Cavalier, R. Rosa, *Polymer* **2005**, *46*(3), 827 – 844.

[262] S. C. Teixeira, M. M. Moreira, A. P. Lima, L. S. Santos, B. M. da Rocha, E. S. de Lima, R. A. da Costa, A. L. N. da Silva, M. C. Rocha, F. M. Coutinho, *Polym. Test.* **2005**, *24*(8), 983 – 987.

[263] F. Petraru, M. Popa, R. Tudose, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2000**, *39*(3), 469–487.

[264] F. Petraru, M. Popa, R. Tudose, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2001**, *40*(2), 145–173.

[265] F. Petraru, R. Tudose, M. Popa, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2001**, *40*(5), 653–687.

[266] Q. Wang, H. Chen, Y. Liu, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2002**, *41*(2), 215–228.

[267] F. Petraru, M. Popa, R. Tudose, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2002**, *41*(5), 877–915.

[268] F. Petraru, M. Popa, R. Tudose, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2003**, *42*(4), 555–568.

[269] S. A. R. Hashmi, T. Kitano, N. Chand, *Polym. Compos.* **2002**, *23*(4), 500–509.

[270] S. A. R. Hashmi, T. Kitano, N. Chand, *Polym. Compos.* **2003**, *24*(1), 149–157.

[271] U. Somnuk, N. Yanumet, J. W. Ellis, B. P. Grady, E. A. O'Rear, *Polym. Compos.* **2003**, *24*(1), 171–180.

[272] L. Cui, H. Y. Cho, J.-W. Shin, N. H. Tarte, S. I. Woo, *Macromol. Symp.* **2007**, *260*(1), 49–57.

[273] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, P. Dubois, *Polymer* **2003**, *44*(8), 2271 – 2279.

[274] J.-K. Kim, C. Hu, R. S. Woo, M.-L. Sham, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*(5), 805 – 813.

[275] V. Vladimirov, C. Betchev, A. Vassiliou, G. Papageorgiou, D. Bikiaris, *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*(15), 2935 – 2944.

[276] A. C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, Y. Lyatskaya, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*(8), 651–657.

[277] P. Dubois, M. Alexandre, F. Hindryckx, R. Jérôme, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *38*(11), 511–565.

[278] P. Dubois, M. Alexandre, F. Hindryckx, R. Jérôme, *J. Macromol. Sci., Part C* **1998**, *38*(3), 511–565.

[279] K. Scharlach, W. Kaminsky, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* **2007**, *8*(7), 987–990.

[280] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*(11), 1539–1641.

[281] R. Xalter, T. S. Halbach, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*(1), 145–150.

[282] R. Xalter, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2007**.

[283] P. A. Buining, C. Pathmamanoharan, J. B. H. Jansen, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Am. Cer. Soc.* **1991**, *74*(6), 1303–1307.

[284] M. Nguefack, A. F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Phys. Chem. Phys.* **2003**, *5*(19), 4279–4289.

[285] X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*(1), 32–40.

[286] T. S. Halbach, Y. Thomann, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*(8), 2755–2765.

[287] T. S. Halbach, R. Mülhaupt, *Polymer* **2008**, *49*(4), 867–876.

[288] J. C. Kenny, V. J. McBrierty, Z. Rigbi, D. C. Douglass, *Macromolecules* **1991**, *24*(2), 436–443.

[289] R. J. Diefendorf, E. Tokarsky, *Polym. Eng. Sci.* **1975**, *15*(3), 150–159.

[290] U. Meier, *Struct. Eng. Int.* **1992**, *2*(1), 7–12.

[291] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Macromolecules* **2006**, *39*(16), 5194–5205.

[292] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*(5696), 666–669.

[293] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*(1), 132–145.

[294] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*(3), 183–191.

[295] M. I. Katsnelson, *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–27.

[296] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 016602.

[297] K. S. Novoselov, S. V. Morozov, T. M. G. Mohinddin, L. A. Ponomarenko, D. C. Elias, R. Yang, I. I. Barbolina, P. Blake, T. J. Booth, D. Jiang, J. Giesbers, E. W. Hill, A. K. Geim, *Phys. Status Solidi B: Basic Solid State Phys.* **2007**, *244*, 4106.

[298] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 177–180.

[299] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 10451–10453.

[300] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*(1), 109–162.

[301] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 216802.

[302] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351–355.

[303] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 096802.

[304] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, *8*(3), 902–907.

[305] A. A. Balandin, *Nat. Mater.* **2011**, *10*(8), 569–581.

[306] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*(5887), 385–388.

[307] C. Wang, Y. Liu, L. Lan, H. Tan, *Nanoscale* **2013**, *5*, 4454–4461.

[308] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*(5582), 787–792.

[309] J. F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, T. G. Van, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, C. Laurent, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*(1,2), 83–89.

[310] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. George Zhang, F. Lockwood, *J. Disp. Sci. Technol.* **2003**, *24*(1), 1–41.

[311] X. H. Li, Y. Z. Wang, J. Wang, F. Tian, Y. J. Qi, X. R. Miao, X. Y. Li, X. L. Li, H. Li, F. G. Bian, *Adv. Mater. Res.* **2013**, *652*, 15–24.

[312] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*(3), 1105–1136.

[313] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1998**, *67*(1), 29–37.

[314] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 25–29.

[315] J. Hass, W. A. de Heer, E. H. Conrad, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 323202.

[316] J.-H. Lee, E. K. Lee, W.-J. Joo, Y. Jang, B.-S. Kim, J. Y. Lim, S.-H. Choi, S. J. Ahn, J. R. Ahn, M.-H. Park, C.-W. Yang, B. L. Choi, S.-W. Hwang, D. Whang, *Science* **2014**, *344*(6181), 286–289.

[317] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nat. Nano* **2010**, *5*(8), 574–578.

[318] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2010**, *35*(1), 52–71.

[319] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, G. Chen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*(28), 5817–5819.

[320] N.-W. Pu, C.-A. Wang, Y. Sung, Y.-M. Liu, M.-D. Ger, *Mater. Lett.* **2009**, *63*(23), 1987–1989.

[321] J. Shen, Y. Hu, M. Shi, X. Lu, C. Qin, C. Li, M. Ye, *Chem. Mater.* **2009**, *21*(15), 3514–3520.

[322] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, M. T., B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nature* **2008**, *3*(9), 563–568.

[323] J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *ACS Nano* **2009**, *3*, 301–306.

[324] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652–655.

[325] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1704–1708.

[326] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*(10), 3498–3502.

[327] K. S. Kim, *Nature* **2009**, *457*, 706–711.

[328] C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, de Heer, W. A., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19912.

[329] G. Eda, Y. Y. Lin, S. Miller, C. W. Chen, W. F. Su, M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 233305.

[330] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3394–3398.

[331] G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262–8270.

[332] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2010**, *22*(35), 3906–3924.

[333] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(17), 8535–8539.

[334] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*(1), 228–240.

[335] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249–259.

[336] H. L. Poh, F. Sanek, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3515–3522.

[337] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*(6), 1339.

[338] F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*(6), 1136–1144.

[339] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.* **2007**, *19*(18), 4396–4404.

[340] J. T. Robinson, M. Zalalutdinov, J. W. Baldwin, E. S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B. H. Houston, *Nano Lett.* **2008**, *8*(10), 3441–3445.

[341] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*(2), 155–158.

[342] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.

[343] S. Schopp, R. Thomann, K.-F. Ratzsch, S. Kerling, V. Altstädt, R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *299*, 319–329.

[344] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, *442*(7100), 282–286.

[345] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*(11), 1350 – 1375.

[346] J. Du, H.-M. Cheng, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*(10-11), 1060–1077.

[347] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 666–686.

[348] B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*(8), 1495–1505.

[349] B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, *Polym. Adv. Technol.* **2013**, *24*(10), 916–926.

[350] D. Hofmann, K.-A. Wartig, R. Thomann, B. Dittrich, B. Schartel, R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 1322–1334.

[351] J.-Z. Xu, C. Chen, Y. Wang, H. Tang, Z.-M. Li, B. S. Hsiao, *Macromolecules* **2011**, *44*(8), 2808–2818.

[352] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu, *Polymer* **2011**, *52*(18), 4001–4010.

[353] P. Song, Y. Yu, T. Zhang, S. Fu, Z. Fang, Q. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*(21), 7255–7263.

[354] F. Beckert, C. Friedrich, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2012**, *45*(17), 7083–7090.

[355] F. Beckert, A. M. Rostas, R. Thomann, S. Weber, E. Schleicher, C. Friedrich, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2013**, *46*(14), 5488–5496.

[356] Y.-H. Yu, Y.-Y. Lin, C.-H. Lin, C.-C. Chan, Y.-C. Huang, *Polym. Chem.* **2014**, *5*(2), 535–550.

[357] F. d. C. Fim, N. R. S. Basso, A. P. Graebin, D. S. Azambuja, G. B. Galland, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*(5), 2630–2637.

[358] H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim, M. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, C. W. Macosko, *Polymer* **2011**, *52*(8), 1837–1846.

[359] A. U. Chaudhry, V. Mittal, *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*(1), 78–88.

[360] B. Pan, J. Zhang, J. Liu, Y. Cheng, J. Du, C. Zhang, N. Li, J. Zhao (Henan University of Science and Technology, Peop. Rep. China), WO-103172772, **2013**.

[361] B. Choi, J. Lee, S. Lee, J.-H. Ko, K.-S. Lee, J. Oh, J. Han, Y.-H. Kim, I. S. Choi, S. Park, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*(6), 533–538.

[362] P.-G. Ren, Y.-Y. Di, Q. Zhang, L. Li, H. Pang, Z.-M. Li, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297*(5), 437–443.

[363] M. Castelain, G. Martinez, C. Marco, G. Ellis, H. J. Salavagione, *Macromolecules* **2013**, *46*(22), 8980–8987.

[364] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*(4-5), 316–327.

[365] R. Wissert, P. Steurer, S. Schopp, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*(12), 1107–1115.

[366] Z. Cao, P. Song, Z. Fang, Y. Xu, Y. Zhang, Z. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*(5), 1546–1555.

[367] Z. Tai, Y. Chen, Y. An, X. Yan, Q. Xue, *Tribol. Lett.* **2012**, *46*(1), 55–63.

[368] Y. Chen, Y. Qi, Z. Tai, X. Yan, F. Zhu, Q. Xue, *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*(6), 1026 – 1033.

[369] D. Lahiri, F. Hec, M. Thiesse, A. Durygin, C. Zhang, A. Agarwal, *Tribol. Int.* **2014**, *70*(0), 165 – 169.

[370] D. Lahiri, R. Dua, C. Zhang, I. d. Socarraz-Novoa, A. Bhat, S. Ramaswamy, A. Agarwal, *ACS Appl. Mater. & Inter.* **2012**, *4*(4), 2234–2241.

[371] P. F. Li, H. Zhou, X.-H. Cheng, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *285*, 937 – 944.

[372] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877–880.

[373] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–8.

[374] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, S. Fan, *Nano Lett.* **2009**, *9*(9), 3137–3141.

[375] M. Trujillo, M. L. Arnal, A. J. Müller, E. Laredo, S. Bredeau, D. Bonduel, P. Dubois, *Macromolecules* **2007**, *40*(17), 6268–6276.

[376] M. Trujillo, M. L. Arnal, A. J. Müller, S. Bredeau, D. Bonduel, P. Dubois, I. W. Hamley, V. Castelletto, *Macromolecules* **2008**, *41*(6), 2087–2095.

[377] J. F. Vega, J. Martínez-Salazar, M. Trujillo, M. L. Arnal, A. J. Müller, S. Bredeau, P. Dubois, *Macromolecules* **2009**, *42*(13), 4719–4727.

[378] A. Funck, W. Kaminsky, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 906–915.

[379] K. Wiemann, W. Kaminsky, F. H. Gojny, K. Schulte, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*(15), 1472–1478.

[380] A. Funck, W. Kaminsky, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*(5), 906–915.

[381] W. Kaminsky, A. Funck, K. Wiemann, *Macromol. Symp.* **2006**, *239*(1), 1–6.

[382] D. Bonduel, S. Bredeau, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2359–2366.

[383] D. Bonduel, M. Mainil, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois, *Chem. Comm.* **2005**, (6), 781–783.

[384] J. Kim, S. M. Hong, S. Kwak, Y. Seo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10851–10859.

[385] G. Gorrasi, M. Sarno, A. Di Bartolomeo, D. Sannino, P. Ciambelli, V. Vittoria, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2007**, *45*(5), 597–606.

[386] Y. Wang, R. Cheng, L. Liang, Y. Wang, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*(5), 793 – 797.

[387] J.-F. Gao, Z.-M. Li, Q. jie Meng, Q. Yang, *Mater. Lett.* **2008**, *62*(20), 3530 – 3532.

[388] S. Ruan, P. Gao, T. Yu, *Polymer* **2006**, *47*(5), 1604 – 1611.

[389] S. Ruan, P. Gao, X. Yang, T. Yu, *Polymer* **2003**, *44*(19), 5643 – 5654.

[390] M. Lisunova, Y. Mamunya, N. Lebovka, A. Melezhyk, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*(3), 949 – 958.

[391] Q. Zhang, D. R. Lippits, S. Rastogi, *Macromolecules* **2005**, *39*(2), 658–666.

[392] M. K. Shin, B. Lee, S. H. Kim, J. A. Lee, G. M. Spinks, S. Gambhir, G. G. Wallace, M. E. Kozlov, R. H. Baughman, S. J. Kim, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 650.

[393] M. Alexandre, E. Martin, P. Dubois, M. Marti, R. Jerome, *Chem. Mat.* **2001**, *13*(2), 236–237.

[394] M. Alexandre, M. Pluta, P. Dubois, R. Jerome, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*(11), 2239–2246.

[395] M. Pluta, M. Alexandre, S. Blacher, P. Dubois, R. Jerome, *Polymer* **2001**, *42*(22), 9293–9300.

[396] T. S. Halbach, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2008**.

[397] R. Xalter, R. Mülhaupt, *PMSE Preprints* **2006**, *94*, 612–613.

[398] R. Xalter, R. Mülhaupt, *PMSE Preprints* **2006**, *94*, 477–478.

[399] R. Xalter, F. Pelascini, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2008**, *41*(9), 3136–3143.

[400] D. Hofmann, Diplomarbeit, „Polyethylenreaktorblends als Additiv für HDPE“, **2010**.

[401] D. Hofmann, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2014**.

[402] N. Friederichs, N. Ghalit, W. Xu, „Supported Multicomponent Single-Site a-Olefin Polymerization Catalysts“ in *Tailor-Made Polymers*, J. R. Severn, J. C. Chadwick (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, S. 211–237.

[403] W. Kaminsky (Hrsg.:), *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II*, Advances in Polymer Science, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.

[404] M. Anselm, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2012**.

[405] F. J. Tölle, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2014**.

[406] F. J. Tölle, K. Gamp, R. Mülhaupt, *Carbon* **2014**, *75*(0), 432 – 442.

[407] S. Musić, D. Dragcević, S. Popović, *Mater. Lett.* **1999**, *40*(6), 269 – 274.

[408] D. Mishra, S. Anand, R. Panda, R. Das, *Mater. Lett.* **2000**, *42*(1-2), 38 – 45.

[409] X. Bokhimi, J. Toledo-Antonio, M. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*(1), 32 – 40.

[410] R. C. Streller, R. Thomann, O. Torno, R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*(6-7), 380–388.

[411] S. Shen, P. S. Chow, F. Chen, S. Feng, R. B. Tan, *J. Cryst. Growth* **2006**, *292*(1), 136 – 142.

[412] I. H. Tavman, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*(12), 2161–2167.

[413] G. F. Müller, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2010**.

[414] B. Wunderlich, C. M. Cormier, *J. Polym. Sci. A-2: Polym. Phys.* **1967**, *5*(5), 987–988.

[415] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1981**.

[416] J. Berzen, *CZ-Chemie-Technik* **1974**, *3*, 129–134.

[417] S. Rastogi, D. R. Lippits, G. W. M. Peters, R. Graf, Y. Yao, H. W. Spiess, *Nat. Mater.* **2005**, *4*(8), 635–641.

[418] R. Sanjay, R. L. Dirk, W. H. H. Günther, M. Brahim, C. M. M. M. Pieter, *J. Phys. Condens. Matt.* **2007**, *19*(20), 205122.

[419] S. J. Freij, G. M. Parkinson, *Hydrometallurgy* **2005**, *78*(3-4), 246 – 255.

[420] D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, *111*(3), 2321–2341.

[421] H. Schmitz, S. Mihan (Basell Polyolefine GmbH, Germany), US-8435911 B2, **2010**.

[422] A. Schöbel, D. Lanzinger, B. Rieger, *Organometallics* **2013**, *32*(2), 427–437.

Probencodes und Verknüpfung mit realen Versuchsnummern

UHMWPE Nanokomposite; Kapitel 4					
FG_2000	=FK49	CNT_2000	=FK8	CB_2000	=FK5
FG_1500	=FK50	CNT_1500	=FK9	CB_1500	=FK6
FG_1200	=FK51	CNT_1200	=FK10	CB_1200	=FK7
FG_900	=FK23	CNT_900	=FK27	CB_900	=FK17
FG_600	=FK24	CNT_600	=FK21	CB_600	=FK18
FG_400	=FK25	CNT_400	=FK22	CB_400	=FK19
Gra_2000	=MS94-1/2	2000	=MS103	Boe_2000	=FK11
Gra_1500	=MS95-1/2	1500	=MS104	Boe_1500	=FK12
Gra_1200	=MS96-1/2	1200	=MS105	Boe_1200	=FK26
Gra_900	=MS97-1/2	900	=MS106	Boe_900	=FK14
Gra_600	=MS98-1/2	600	=MS107	Boe_600	=FK28
Gra_400	=MS99-1/2	400	=MS108	Boe_400	=FK16
FG_0.1	=FK45_2	CNT5	=MS45-1/2/3	Böhmit5	=MS44
FG_0.5	=MS64	CNT1	=MS80	NF20-UHMW	=MS68
FG_2	=MS76	CB1	=MS17	FG1	=FK45_3
FG2.5	=MS53	CB5	=MS50		
FG5	=MS62	Graphit5	=MS67		
FG10	=MS47	Böhmit1	=FK54		
Einzentrenkatalysatoren Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2; Kapitel 5.1					
FG/MAO/CrBIP(1)	=MS115a	FG/MAO/CrBIP(2)	=MS115b	FG/MAO/CrBIP(3)	=MS115c
FG/MAO/CrBIP(4)	=MS119a	FG/MAO/CrBIP(5)	=MS119f	FG/MAO/CrBIP(6)	=MS119e
FG/MAO/FeBIP(1)	=MS110a	FG/MAO/FeBIP(2)	=MS110b	FG/MAO/FeBIP(3)	=MS110c
FG/MAO/FeBIP(4)	=MS110d				
FG-Wachs-UHMWPE Reaktorblends; Kapitel 5.2					
RB-FG-10/90	=MS125-a2	RB-FG-25/75	=FK60	RB-3-1	=MS74
RB-FG-22/78	=MS125b	RB-FG-36/74	=FK61	RB-3-2	=MS75
RB-FG-28/72	=MS125c	RB-FG-42/58	=FK62	RB-3-3	=MS73
RB-FG-48/52	=MS125d-2	RB5-NF20	=FK35	RB-7-1	=FK42
RB-7-2	=FK39	RB-7-3	=FK40	RB-9-1	=FK41
RB-9-2	=FK46	RB-9-3	=FK44		
FG-HDPE-UHMWPE Reaktorblends; Kapitel 5.3					
RB-FG-91/9	=MS93-2	RB-FG-6/94	=MS93-6	RB-FG-15/85	=MS91
RB-FG-46/54	=MS93-3	RB-FG-0/100	=MS93-7	RB-FG-17/83	=MS93-1
RB-FG-28/72	=MS93-4	RB-FG-9/81	=MS121h		
RB-FG-17/83	=MS93-5	RB-FG-13/87	=MS92		
FG-Wachs-HDPE Reaktorblends; Kapitel 5.4					
RB-FG-68/32	=MS129d-2	RB-FG-54/46	=MS129b-2	RB-FG-48/52	=MS129a-2
RB-FG-42/58	=MS129c-2				
Kinetikmessungen Ein-/Zwei-/Drei-Zentrenkatalysatoren auf FG					
FG/MAO/Cr1	=MS121e	FG/MAO/CrBIP	MS=121f	FG/MAO/FeBIP	MS=121d
FG/MAO/(CrBIP-Cr1)	=MS121g	FG/MAO/(CrBIP-FeBIP)	MS=121c	FG/MAO/(FeBIP-Cr1)	MS=121b
FG/MAO/(CrBIP-FeBIP-Cr1)		=MS121h	FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1)		=MS219b
FG/MAO/Zr2	=MS219a	FG/MAO/(CrBIP-Zr2)	=MS219c	FG/MAO/(Zr2-Cr1)	=MS219d
trimodale FG-PE-Reaktorblends 2×10^5g·mol^{-1}; Kapitel 6.1					
RB 27|62|11|1.2	=MS120g	RB 67|22|11|1.1	=MS120e	RB 33|63|4|0.9	=MS120d
RB 10|87|3|1.0	=MS120a	RB -|100|-|0.1	=MS121d	RB 5|90|5|0.3	=MS121h
RB 24|64|12|0.2	=MS123a	RB 79|12|9|0.2	=MS123c	RB 37|53|10|0.2	=MS123a-2
RB 31|54|15|0.2	=MS123e	RB 48|22|30|0.2	=MS123f	RB 23|61|16|1.1	=MS126c
RB 21|59|20|1.4	=MS126b	RB 21|65|14|2.1	=MS126a	*RB Wachs|HDPE|UHMWPE|FG*	
trimodale FG-PE-Reaktorblends 1.6×10^6g·mol^{-1}; Kapitel 6.2					
FG als Trägermaterial					
MAO/FeBIP	=MS220a	FG/MAO/FeBIP	=MS220b	MAO/Zr1	=MS165-7-1
FG/MAO/Zr1	=MS165-7	MAO/Zr2	=TH056	FG/MAO/Zr2	=TH057
FG/MAO/(CrBIP-Zr1-Cr1) Tabelle 6.9					
(CrBIP-Zr1-Cr1)(1)	=MS167-1	(CrBIP-Zr1-Cr1)(2)	=MS167-2	(CrBIP-Zr1-Cr1)(3)	=MS167-4
(CrBIP-Zr1-Cr1)(4)	=MS165-4	(CrBIP-Zr1-Cr1)(5)	=MS165-6	(CrBIP-Zr1-Cr1)(6)	=MS165-5
(CrBIP-Zr1-Cr1)(7)	=MS165-3				

FG/MAO/(CrBIP-Zr2-Cr1), Tabelle 6.10 und 6.12					
FG/MAO/Zr2	=TH057	RB 15|32|43|1.4	=MS229	RB 27|45|28|1.2	=TH011
RB 4|74|22|1.0	=TH013	RB 53|28|19|3.1	=TH012	RB 29|54|17|1.8	=MS227
RB 25|25|50|	=MS228	RB 58|27|15|1.0	=TH001	RB 38|44|18|0.6	=TH002
RB 30|56|14|1.2	=MS-TH03	RB25|66|9|1.0	=MS229	RB 47|8|45|0.2	=TH030
RB 75|4|21|0.3	=TH031	RB 73|3|24|2.8	=TH032	RB 76|2|22|1.1	=TH033
RB 76|4|20|1.6	=TH034				
Monomodale Polyethylene auf Silica-Hybridmaterialien, Tabellen 7.2 und Tabelle 7.4 *NF40_FG_4_HH als Trägermaterial*					
US-25-3	=MS162-8-2	US-25-5	=MS162-13	US-25-7	=MS162-11
US-40-3	=MS162-10	US-40-5	=MS162-14	US-40-7	=MS162-12
US-60-3	=MS162-18	US-60-5	=MS162-22	US-60-7	=MS162-23
HH-25-3	=MS169-2	HH-25-5	=MS169-3	HH-25-7	=MS169-4
HH-40-3	=MS163-1	HH-40-5	=MS163-3	HH-40-7	=MS163-2
HH-CrBIP-18.5	=MS166-1	HH-CrBIP-9.2	=MS166-2	5HH-CrBIP-9.2	=MS172-4
HH-Zr1-12.4	=MS164-2	HH-Zr1-3.0	=MS167-3	5HH-FeBIP-5.0	=MS174-4
5HH-Zr-2-5	=MS172-5	5HH-Zr2-5b	=MS172-6	5HH-Zr2-3	=MS172-7
5HH-Zr2-1	=MS172-8				
Ergebnisse des Dreizentrenkatalysators (CrBIP-Zr2-Cr1)@NF40_FG_4_HH, Tabelle 7.9					
1	=TH006	2	=TH004	3	=TH005
4	=TH007	5	=TH008	Jeweils Tabelleneintrag	
trimodale PE-Reaktorblends 1.6×10^6g·mol^{-1} *NF70_FG_3_HH als Trägermaterial, Tabelle 7.12 und Scale-Up, Tabelle 7.18*					
NF70/MAO/Zr1	=TH058	NF70-Cr1- 12.2	=TH025	NF70-Cr1-22.1	=TH027
NF70-Cr1-29.7	=TH026	NF70-Cr1-28.7	=TH028	NF70-Cr1-25.0	=TH029
NF70-Cr1-22.1	=TH027	NF70-Cr1-16.3	=TH035		
RB-44|12|44	=TH040	RB-96|0|4	=TH041	RB-91|1|8	=TH042
RB-58|7|35	=TH043	RB-87|3|10	=TH044		
trimodale PE-Reaktorblends 1.6×10^6g·mol^{-1} *XPO 2326 als Trägermaterial, Tabelle 7.15 und Scale-Up, Tabelle 7.18*					
XPO/MAO/CrBIP	=TH019	XPO/MAO/Zr2	=TH017	XPO/MAO/Cr1	=TH019
XPO-Cr1-7.6	=TH038	XPO-Cr1-19.4	=TH020	XPO-Cr1-32.6	=TH023
XPO-Cr1-26.9	=TH039	XPO-Cr1-19.4	=TH020	XPO-Cr1-15.3	=TH022
RB 82|4|14	=TH049	RB 66|14|20	=TH048	RB 21|19|60	=TH045
RB 35|18|46	=TH046	RB 30|17|53	=TH047		
Silica-Al-Trägermaterialien *SiO_2-Al_2O_3, Tabelle 8.2*					
N_2-15	=MS211d	N_2-30	=MS211e	N_2-60	=MS211f
O_2-15	=MS211g	O_2-30	=MS211h	O_2-60	=MS211i
Silica-Al-Trägermaterialien *PCS 1000, Tabelle 8.3*					
PCS-Cr1	=MS208a	PCS-FeBIP	=MS208b	PCSCrBIP	=MS208i
PCS-Zr1-15	=MS210c	PCS-Zr1-30	=MS210d	PCS-Zr1-60	=MS210e
Oligomerisierungsreaktionen					
FeCl-25-3	=MS201d	FeCl-25-5	=MS201e	FeCl-25-7	=MS201f
FeCl-40-3	=MS201b	FeCl-40-5	=MS201a	FeCl-40-7	=MS201c
FeCl-60-3	=MS201g	FeCl-60-7	=MS201h	FeCl-60-7	=MS201i
Trim1	=MS200	Trim2	=MS201j	FeCl-IWI-10	=MS225a
FeCl-IWI-5	=MS225a-2	Trim2-IWI-5	=MS225b-2	Trim2-IWI-10	=MS225b
XPO 2326/MAO/(Cr1-FeCl), Tabelleneinträge 9.2					
1	=MS202a	2	=MS202b	3	=MS202c
4	=MS202d				
XPO 2326/MAO/Cr1 + 1-Hexen, Tabelle 9.4					
Cr1-1	=MS212a	Cr1-5	=MS212b	Cr1-15	=MS212c
Cr1-60	=MS212d	Cr1-6x1-300	=MS213a	Cr1-6x1-600	=MS213b
XPO 2326/MAO/(FeBIP-FeCl)					
FeBIP-82.7	=MS203b	FeBIP-66.0	MS203c	FeBIP-90.1	=MS203d
FeBIP-75.2	=MS203e	FeBIP-50.3	=MS203f	FeBIP-24.8	=MS203g
FeBIP-100	=MS203h				
XPO 2326/MAO/FeBIP + 1-Hexen					

FeBIP-15	= MS216a	FeBIP-30	=MS216c	FeBIP-60	=MS216b
XPO 2326/MAO/(FeBIP-Cr1-FeCl), Tabelle 9.9					
1	=MS203a	2	=MS207a	3	=MS207b
4	=MS207c	5	=MS207d	6	=MS207e
7	=MS207f	8	=MS207g	9	=MS207h
XPO 2326/MAO/(FeBIP-Cr1) + 1-Hexen, Tabelle 9.12					
Hexen-1	=MS214c	Hexen-2.5	=MS214b	Hexen-5.0	=MS214a
Hexen-10	=MS214e				
XPO 2326/MAO/(incipient wetness impregnation), Tabelle 9.15					
A-C-E	=MS224a	A-B-E	=MS224b	A-B-D	=MS224c