
Margarita Balyschewa

Test Katalytischer Ethenpolymerisationen unter Hochdruckbedingungen

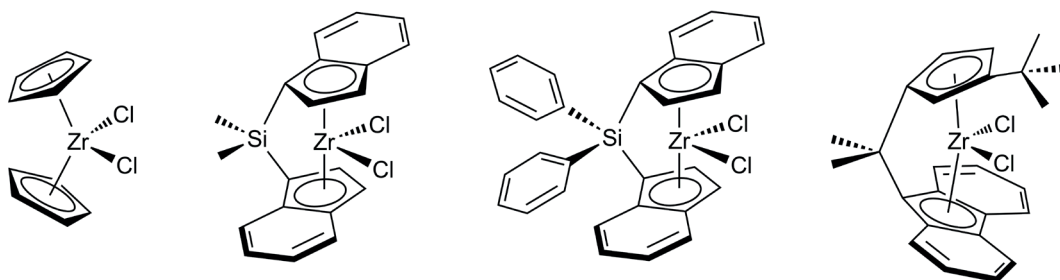
Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Herausgeber: Prof. Dr. Markus Busch

Band 16



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Test Katalytischer Ethenpolymerisationen unter Hochdruckbedingungen

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation

von Margarita Balyschewa, M.Sc.

Erstgutachter:

Prof. Dr. Markus Busch

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Matthias Rehahn

Darmstadt 2020

Tag der Einreichung:

20. Januar 2020

Tag der mündlichen Prüfung:

27. April 2020

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 16

Margarita Balyschewa

**Test Katalytischer Ethenpolymerisationen
unter Hochdruckbedingungen**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Düren 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2020

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7464-2

ISSN 2566-8609

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Januar 2015 bis Juli 2018 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Markus Busch.



Danksagung

Als Erstes möchte ich Prof. Busch für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit und das überaus interessante Thema danken. Weiterhin danke ich ihm für das große Vertrauen und die vielen Freiräume, die er mir bei der experimentellen Arbeit einräumte sowie die zahlreichen und wertvollen Erfahrungen, die ich während meiner gesamten Zeit im Arbeitskreis sammeln durfte.

Ein besonderer Dank richtet sich an Prof. Kaminsky für die Zurverfügungstellung der im Rahmen dieser Arbeit genutzten *ansa*-Metallocene.

René Schmuck danke ich für die zahlreichen, aufopferungsvollen und schnellen Reparaturarbeiten an der Hochdruckpolymerisationsanlage. Ein weiterer Dank richtet sich an Frau Dorothea Mahr für die Analytik der hergestellten Polymerproben und das permanente Bemühen alle meine offene Fragen zu beantworten und mit mir zu diskutieren. Christopher Roß und Dr. Volker Schmidts danke ich für die kurzfristigen und schnellen Termine zur Messung der quantitativen ^{13}C -NMR-Spektren sowie ihre Bereitschaft zu konstruktiven Diskussionen.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die vielen unterhaltsamen Momente während der gesamten Zeit. Ein besonderer Dank gilt Frau Kerstin Insel und Herrn Giuseppe Lupino für die seelische und moralische Unterstützung und die vielen lustigen und unvergesslichen Stunden zusammen. Herrn Giuseppe Lupino danke ich außerdem für die vielen Hilfestellungen an der Anlage und insbesondere mit LabView®.

Ein weiter Dank gilt Herrn Dr. Thomas Kerl für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die schöne und unvergessliche Zeit während unseres Studiums.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich für ihr Verständnis und ihre Unterstützung während der gesamten Studienzeit.



I Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	1
2	Aufgabenstellung	5
3	Stand der Forschung.....	6
3.1	Geschichte der Metallocen katalysierten Olefinpolymerisation	6
3.2	Definition von Metallocen-Komplexen und Polymerisationsmechanismus	8
3.3	Methylaluminoxan.....	11
3.3.1	Methylaluminoxan als Cokatalysator	12
3.3.2	Modified Methylaluminoxan	14
3.4	Perfluorierte Organoborate und -borane	16
3.5	Einfluss der Metallocenstruktur auf die Polymerisationseigenschaften.....	19
3.6	Synthese von Langkettenverzweigtem HDPE	24
3.7	Katalytische Hochdruckpolymerisation von Ethen.....	27
4	Experimenteller Teil	31
4.1	Hochdruckpolymerisationsanlage.....	31
4.1.1	Anlagenkomponenten	31
4.1.2	Mess- und Regeltechnik	34
4.2	Durchführung	35
4.3	Präparation der Katalysatorlösung	36
4.3.1	Erstellen der Metallocen-Stammlösung	36
4.3.2	Erstellen der Katalysatorlösung für einen Versuch mit dem binären System	36
4.3.3	Erstellen der Katalysatorlösung für einen Versuch mit dem ternären System	37
4.3.4	Erstellen der Scavenger-/Cokatalysatorlösung.....	37
5	Polymeranalytik	38
5.1	Differential Scanning Calorimetry	38
5.2	Gelpermeationschromatographie.....	39
5.3	LCB-Bestimmung mittels GPC-Dreifachdetektion	39
5.4	LCB Bestimmung mittels Quantitativer ¹³ C-NMR-Spektroskopie	41
5.4.1	Probenvorbereitung und Messbedingungen.....	41
5.4.2	Signalzuordnung und LCB Berechnung.....	42
6	Ausarbeitung einer geeigneten Anlagenkonfiguration	45
6.1.1	In situ Aktivierung des ternären Katalysatorsystems	45
6.1.2	Preaktivierung des ternären Katalysatorsystems	49
6.1.3	Einfluss des Lösemittelanteils im Reaktor	51
7	Ergebnisse und Diskussion	55
7.1	Untersuchungen am binären und ternären Katalysatorsystem	55
7.1.1	Vergleich des binären und ternären Katalysatorsystems	55
7.1.2	Einfluss unterschiedlicher Lösemittel auf das ternäre Katalysatorsystem	61

7.1.3	Einfluss von MMAO auf die Hochdruckpolymerisation von Ethen mit einem ternären Katalysatorsystem.....	66
7.2	Screening verschiedener Metallocen-Komplexe	71
7.2.1	Screening des Al/Zr-Verhältnisses	71
7.2.2	Screening der Zirkonium-Konzentration	79
7.2.3	Temperaturscreening.....	85
7.2.4	Druckscreening	91
7.3	Untersuchung des Einflusses von Hochdruckbedingungen auf die Ausbildung von Langkettenverzweigungen.....	97
7.3.1	LCB Bestimmung mittels GPC-Dreifachdetektion	97
7.3.2	LCB Bestimmung mittels quantitativer ¹³ C-NMR-Spektroskopie	103
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	107
	Literaturverzeichnis	111
9	Anhang	I