

Montmorillonit K10 als Trägermaterial in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation

Strukturanalyse des Schichtsilicats und Katalysatorsystems
Charakterisierung der Nanocomposite

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Christine Wirth
aus Hof/Saale

Bayreuth 2005

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Tag der Einreichung der Arbeit: 9.11.2005

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 3.02.2006

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. R. Schobert (Vorsitz)
Prof. Dr. J. Senker (Erstgutachter)
Prof. Dr. R. Kempe (Zweitgutachter)
Prof. Dr. H.W. Schmidt

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Januar 2001 bis Dezember 2003 unter der Anleitung von Frau Prof. Dr. Karin Weiss am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth. Nach dem krankheitsbedingten Ausscheiden von Frau Prof. Dr. Karin Weiss wurde die Arbeit in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhlinhaber Herrn Prof. Dr. Josef Breu und Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker bis Oktober 2005 weitergeführt und fertig gestellt.

Meiner akademischen Lehrerin Frau Prof. Dr. Karin Weiss danke ich für die interessante komplexe Aufgabenstellung, ihre Unterstützung in Form von wertvollen Hinweisen und stets vorhandener Diskussionsbereitschaft sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die geleistete persönliche Hilfestellung.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Josef Breu für die bereitwillige Eingliederung meiner Person in den Arbeitskreis AC I sowie für wertvolle weiterführende Anregungen und Diskussionen, die die Vollendung der Arbeit möglich machten.

Bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker bedanke ich mich außerordentlich für die Bereitschaft, als Erstgutachter zur Verfügung zu stehen, für die Zusammenarbeit hinsichtlich der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen und für engagierte zahlreiche Diskussionen, die für den Fortgang und die Ergebnisse der Arbeit sehr hilfreich waren.

Weiterer Dank gebührt den technischen Angestellten Dieter Will, Bernd Putz, Beate Bojer und Lisa Herrmann für die stete Hilfestellung und Durchführung zahlreicher Messungen.

Lena Seyfarth (Universität Bayreuth) und Christian Minke (LMU München) danke ich für die Durchführungen der Festkörper-NMR-Messungen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Rainer Giesa (Universität Bayreuth) für den Zugang zur Polymerverarbeitung einschließlich bereitwilliger Diskussion der Ergebnisse.

Dr. Carsten Troll (Universität Ulm) danke ich für die HT-GPC-Messungen.

Der Firma Süd-Chemie AG (Moosburg) danke ich für die Bereitstellung von Montmorillonit-Materialien, insbesondere Herrn Dr. Uwe Flessner für den regen Informationsaustausch,

der Firma Siemens Axiva, Industriepark Höchst, für die Mahlung und Sichtung des Montmorillonits K10.

Besonderer Dank geht auch an meine Laborkollegin und Freundin Katrin Sattler; gemeinsam konnten mit gegenseitiger Hilfe und Aufmunterung beschwerliche Phasen der Promotion durchstanden werden.

Schließlich möchte ich mich bei allen meinen Laborkollegen des AK Weiss und AK Breu für die freudige Zusammenarbeit bedanken.

Frau Prof. Dr. Karin Weiss gewidmet.

Nicht Kunst und Wissenschaft allein,
Geduld will bei dem Werke sein.

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung und Problemstellung	1
II	Schichtsilicate als Trägermaterial für die Olefinpolymerisation	7
II.1	Heterogene Metallocenkatalysatorsysteme	7
II.2	Klassifizierung von Schichtsilicaten	11
II.3	Das Tonmineral Montmorillonit als Trägermaterial für die Olefinpolymerisation	13
II.3.1	Struktur und Anwendung	13
II.3.2	Sauer aktivierter Montmorillonit	14
II.3.3	„Reaktive Zentren“ im Montmorillonit K10	16
III	Versuchsergebnisse	18
III.1	Charakterisierung des Tonminerals	18
III.1.1	REM/TEM-Aufnahmen	18
III.1.2	TG/DTA-MS	21
III.1.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	24
III.1.4	Oberflächenbestimmung durch N ₂ -Physisorption	27
III.1.5	FTIR-spektroskopische Untersuchungen	34
III.1.6	Festkörper NMR MAS Untersuchungen	44
III.1.6.1	²⁹ Si MAS NMR	44
III.1.6.2	²⁷ Al-MAS-NMR	59
III.1.6.3	¹ H MAS NMR	62
III.2	Charakterisierung des heterogenen Cokatalysatorsystems Montmorillonit K10/Al ⁱ Bu ₃	67
III.2.1	Darstellung des heterogenen Katalysatorsystems mit Montmorillonit	67
III.2.2	ICP-AES-Messungen	69
III.2.3	TG-MS	70
III.2.4	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	73
III.2.5	Oberflächenbestimmung durch N ₂ -Physisorption	74
III.2.6	FTIR-spektroskopische Untersuchungen	78
III.2.7	Festkörper MAS NMR Untersuchungen	80

III.3	Heterogene Ethylen- und Propylenpolymerisation	90
III.3.1	Einfluss der Säureaktivierung auf die Polymerisationsaktivität in der Ethylenpolymerisation	90
III.3.2	Einfluss des Hydrationszustandes des Schichtsilicats auf die Polymerisationsaktivität in der Ethylenpolymerisation	94
III.3.3	Einfluss der Zwischenschichtkationen auf die Polymerisationsaktivität in der Ethylenpolymerisation	100
III.3.4	Heterogene Ethylenpolymerisation mit dem Metallocen <i>rac</i> -EtInd ₂ ZrCl ₂ und Montmorillonit K10 als Trägermaterial	110
III.3.5	Heterogene Ethylenpolymerisation mit gesichtetem Montmorillonit K10	111
III.3.6	Heterogene Propylenpolymerisation mit Montmorillonit K10 als Trägermaterial	112
III.4	Zusammenfassende Diskussion	119
III.5	Charakterisierung der Polymere: Nanocomposite	124
III.5.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	125
III.5.2	TEM-Aufnahmen	128
III.5.3	Mechanische Eigenschaften des heterogen katalysierten Polyethylens	131
IV	Experimenteller Teil	139
IV.1	Arbeitstechnik und Ausgangsmaterialien	139
IV.2	Physikalisch-chemische Messungen	140
IV.2.1	Charakterisierung von Trägermaterial / Katalysatorsystem	140
IV.2.1.1	TG/DTA-MS	140
IV.2.1.2	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy ICP-AES	140
IV.2.1.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	140
IV.2.1.4	Transmissionselektronenmikroskopie	141
IV.2.1.5	Pulverdiffraktometrie	141
IV.2.1.6	Oberflächenbestimmung mittels Physisorption	142
IV.2.1.7	FTIR-Spektroskopie	144
IV.2.1.8	Festkörper MAS NMR-Spektroskopie	145
IV.2.2	Charakterisierung der Polymere	147
IV.2.2.1	Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)	147
IV.2.2.2	Viskosimetrie	147
IV.2.2.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	147
IV.2.2.4	Zugprüfung	148

IV.3	Technische/präparative Verfahren am Trägermaterial	148
IV.3.1	Trocknungsverfahren	148
IV.3.2	Partikelgrößenbestimmung	148
IV.3.3	Windsichten	149
IV.3.4	Mahlung mit Fließbettgegenstrahlmühle	149
IV.3.5	Kationenaustauschreaktionen	149
IV.3.6	Säurebehandlung von $\text{Cs}^+(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3^-$ ausgetauschtem Rohmontmorillonit	150
IV.4	Durchführung der Polymerisationsversuche	150
IV.4.1	Homogene und heterogene Ethylenpolymerisation	150
IV.4.2	Homogene und heterogene Propylenpolymerisation	156
V	Zusammenfassung und Ausblick	159
VI	Summary and Perspectives	163
VII	Literaturverzeichnis	167

Abkürzungen

amu	a tomic m ass u nit (atomare Masseneinheit)
BET	Verfahren zur Oberflächenbestimmung nach B runauer, E mmet u. T eller
Cp	η^5 - C yclopentadienyl
DSC	D ifferential S canning C alorimetry
DTA	D ifferentielle T hermo a nalyse
FTIR	F ourier T ransform I nfrared S pectroscopy
HDPE	H igh D ensity P olyethylene
HT-GPC	H ochtemperatur- G elpermeationschromatographie
I	Intensität
ICP-AES	I nductively C oupled P lasma - A tomic E mission S pectroscopy
ⁱ Bu	iso- B utyl
Ind	I ndenyl
iPP	isotaktisches P olypropylen
KAK	K ationenaustausch k apazität
LDPE	L ow L inear D ensity P olyethylene
LLDPE	L inear L ow D ensity P olyethylene
M	M etall
[M]	M ontmorillonit K10
[MM]	M ontmorillonit K10, M ahlung
[MS]	M ontmorillonit K10, S ichtung
MAS	M agic A ngle S pinning
MAO	M ethylalum o xan
mPE/mPP	m etallocenkatalysiertes P olyethylen/ P olypropylen
NC	N anocomposit
NMR	N uclear M agnetic R esonance
PE	P olyethylen
PLSN	P olymer L ayered S ilicate N anocomposit
PP	P olypropylen
ppm	p arts p er m illion
PS	P olystyrol
Qz	Q uartz
REM	R asterelektronen m ikroskop
sPP	syndiotaktisches P olypropylen

TEM	T ransmissionse l ektronen m ikroskop
TG-MS	T hermog r avimetrie, gekoppelt mit M assens s pektrometrie
TIBA	T riisobutylaluminium
TIBAO	T riisobutylalum o xan
TMA	T rimethylaluminium, T etramethylammonium
Z ⁺	Z wischenschichtkation
ZN	Z iegler- N atta

Physikalische Kennwerte

S _{BET}	spezifische Oberfläche [m ² /g]
V _P	Porenvolumen [ml/g]
D _P	mittlerer Porendurchmesser [Å]
T _g	Glaspunkt (DSC) [°C]
T _m	Maximum der Aufheizkurve [°C] beim Schmelzvorgang (DSC)
ΔH _m	Schmelzenthalpie [J/g]
ΔH _m ⁰	Standardschmelzenthalpie für 100% kristallines PE, PP [J/g]
α	Kristallinitätsgrad [%]
\bar{M}_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts (HT-GPC)
\bar{M}_η	Viskositätsmittel des Molekulargewichts (HT-GPC)
\bar{M}_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts (HT-GPC)
$D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$	Polydispersität, Molekulargewichtsverteilung (HT-GPC)
\bar{M}_v	Viskositätsmittel des Molekulargewichts (Viskosimetrie)
E	Elastizitätsmodul [MPa]
σ _R	Reißspannung = Reißfestigkeit [MPa]
ε _R	Reißdehnung [%]
σ _F	Fließspannung [MPa]
ε _F	Fließdehnung [%]

I Einleitung und Problemstellung

In einem Einmachglas begann im Jahre 1957 eine der folgenreichsten Entdeckungen der modernen Chemie. Am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr fand der Chemiker Karl Ziegler, dass kleine Ethylen-Bausteine schon bei Raumtemperatur und ohne äußeren Druck lange Ketten aus Polyethylen formen. Möglich machte dies ein spezieller heterogener Katalysator aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumalkylen, für dessen Erfindung und systematische Weiterentwicklung für die stereoselektive Polymerisation von α -Olefinen und Dienen Ziegler gemeinsam mit dem italienischen Forscher Giulio Natta 1963 den Nobelpreis für Chemie erhielt.^[1-3] Das so erhaltene Niederdruck-HDPE (high density polyethylene) unterschied sich von dem seit 1933 bekannten, durch radikalische Hochdruckpolymerisation hergestellten LDPE (low density polyethylene)^[4] vor allem durch seine höhere Dichte.

Zu gleicher Zeit wurden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysatoren entdeckt. Mit der Entwicklung des „Phillips-Katalysators“ (Chromoxid auf Silicagel) fanden Hogan und Banks einen weiteren bedeutenden Zugang zur HDPE-Herstellung, welches durch eine weitgehend lineare Struktur andere anwendungstechnische Eigenschaften wie z.B. eine höhere Steifigkeit als das LDPE (hochmolekular, lang- und kurzkettenverzweigt) aufweist.^[5]

Die weitere Entwicklung führte zu hoch aktiven heterogenen Ziegler-Natta-(ZN)-Katalysatoren durch Fixierung des Titan-tetrachlorids auf Magnesiumchlorid, welches häufig mit weiteren Zusätzen wie Lewis-Basen als internem Elektronendonator zur elektronischen Absättigung Lewis-acider Zentren behandelt ist. Die Aktivierung des Katalysators erfolgt mit einer Organoaluminium-Komponente (Et_2AlCl), wobei TiCl_4 zu TiCl_3 reduziert wird.

Der heute am meisten anerkannte Mechanismus für die heterogene (klassische) Ziegler-Natta Polymerisation stammt von Cossee und Arlman. Die einzelnen Schritte des Kettenwachstums sind Koordination des Monomers an die freie Koordinationsstelle (π -Komplex) (I), Bildung eines viergliedrigen Übergangszustandes (II) und Insertion des Olefins in die polarisierte Metall-Kohlenstoffbindung (III).^[6]

Mit ZN-Systemen ist die industrielle Herstellung von HDPE, LLDPE (linear low density polyethylene, kurzkettenverzweigt) durch Copolymerisation mit α -Olefinen, isotak-

tischem Polypropylen sowie von Elastomeren wie EPDM (ethylene propylene diene rubber) und Poly(1,3-Isopren) möglich.

Etwa 70% der weltweit produzierten Polyolefine (1990: 50Mio.t, 2000: 100Mio.t; 2005: ca. 117Mio.t/Jahr) werden mit heterogenen Phillips-Systemen sowie $MgCl_2$ -geträgerten Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen produziert. Diese Polyolefine prägen wie keine andere Werkstoffklasse den menschlichen Alltag. Das breite Anwendungsspektrum reicht von der einfachen Plastiktüte aus Polyethylen (PE) bis zur hoch entwickelten Kondensatorfolie aus Polypropylen (PP).^[7]

Die hohe Effizienz dieser bis dato nicht zu ersetzenden konventionellen Katalysatorsysteme wird durch die Trägerfixierung der aktiven Spezies in den heterogenen Systemen erreicht. Dadurch ergeben sich für die industrielle Produktion und Anwendbarkeit unverzichtbare Eigenschaften wie erhöhte Temperaturstabilität, welche den Einsatz in der lösungsmittelfreien Gasphasenpolymerisation ermöglicht und eine kontrollierbare Polymerisation sowie Polymorphologie durch Einsatz monodisperser Trägerpartikel erschließt. Für eine gute Polymerverarbeitbarkeit ist ferner eine Ausgewogenheit zwischen Verarbeitbarkeit und physikalisch-mechanischen Eigenschaften notwendig, d.h. Molgewicht und Molgewichtsverteilung müssen steuerbar sein. Mit modernen Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen sind sowohl enge als auch extrem breite Molmassenverteilungen realisierbar (Basell, *Avant ZN 4./5. Generation*).

Diese notwendigen Voraussetzungen für den industriellen Einsatz erschweren der jüngsten Entdeckung in der Übergangsmetallkatalysierten Olefinpolymerisation, den homogenen Metallocenkatalysatoren, den Durchbruch.

Metallocene sind Übergangsmetallkomplexe (meist Ti, Zr, Hf) mit Cyclopentadienyl (Cp)- oder substituierten Cyclopentadienyl-Liganden („gedeckelt“, sog. Sandwichverbindungen). Ursprünglich als Modellsysteme mit einheitlichen Katalysezentren („single-site“ Katalysatoren) gehandelt, wurden durch Strukturvariationen (Symmetrie, Veränderung der Substitutionsmuster der Cyclopentadienyl- oder Indenyliganden) maßgeschneiderte Metallocene entwickelt, die Kunststoffe mit einem in weiten Grenzen präzise steuerbaren Eigenschaftsprofil herstellen können.

Allerdings rückten die Metallocene erst im Jahre 1980 durch die Entdeckung von Methylalumoxan (MAO) durch Sinn und Kaminsky in das Blickfeld der Industrie. Mit dem durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium synthetisiertem MAO als Coaktivator entstehen hoch aktive homogene Katalysatorsysteme für die Polymerisation von Ethylen, Propylen und höheren α -Olefinen.^[8]

Die aktive Spezies bei der Metallocenkatalyse ist das Metallocenmonomethylkation, welches durch Mono- oder Dialkylierung und Cl/R-Abstraktion durch den Cokatalysator gebildet wird. Das entstandene elektronisch und koordinativ ungesättigte Kation wird durch schwache Ionenpaarwechselwirkung mit dem Aluminiumanion stabilisiert.^[9,10](Abb. I-1)

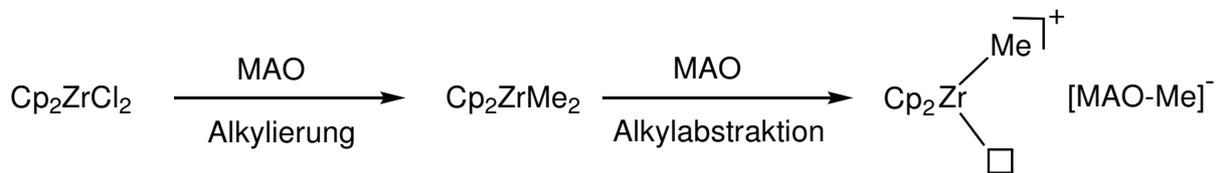


Abb. I-1 Aktivierung von Metallocenkomplexen mit Methylalumoxan (MAO)

Die Struktur des MAO ist bis dato nicht vollständig geklärt. Jüngsten Untersuchungen zufolge wird eine $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n^-$ Käfigstruktur beschrieben, welche mit dem Metallocen schlafende inaktive und aktive Verbindungen bildet. Die aktive Variante trägt am Rand des Aluminiumclusters ein zum Metallocen koordinierendes Trimethylaluminium AlMe_3 .^[11,12] Die Koexistenz von schlafenden inaktiven und aktiven Strukturvariationen erklärt den notwendig hohen Überschuss an MAO (molares Verhältnis Al/Übergangsmetall = 10^3 - 10^4) bei der Metallocenaktivierung. Dies sowie das auftretende Reaktor fouling (Anhaften einer Polymerisationsschicht an der Reaktorwand), welches einen hohen Reinigungsaufwand zur Folge hat, sind kostenspielige Nachteile des MAO.

Auf der Suche nach alternativen aluminiumfreien Cokatalysatoren entpuppte sich z.B. (Pentafluorotetraphenyl)borat $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als hochaktive und gleichzeitig hohe Molmassen erzeugende Verbindung.^[13,14]

Nach der Entdeckung des MAO nahm die Entwicklung von industriell attraktiven Metallocenkatalysatoren einen rasanten Aufschwung. Brintzinger synthetisierte An-

fang der achtziger Jahre chirale (*rac*- und *meso*-Form) *ansa*-Metallocene (lat. Ansa = Henkel), die nach ihrer Aktivierung hochisotaktisches Polypropylen erzeugen.^[15-17] (Abb. I-2)

Eine weitere wichtige Klasse von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation wurde bei Dow und Exxon entwickelt. Amidofunktionalisierte verbrückte Halbsandwichkomplexe mit eingeschränkter Geometrie (constrained geometry catalyst = CGC) sind hochaktiv und polymerisieren Copolymere mit höheren α -Olefinen wie 1-Hexen oder 1-Octen (Abb. I-2).^[18]

Mit der Synthese eines C_s -symmetrischen „dual-side“-Komplexes gelang es *Rieger et al.* durch Aktivierung mit $[B(C_6F_5)_4]^-$ ein zu ZN-katalysierten EPDM-Polymeren konkurrierendes hochmolekulares elastomeres Polypropylen herzustellen, welches durch kontrollierten Einbau von Stereofehlern in das isotaktische PP-Gerüst entsteht. (Abb. I-2)^[19,20]

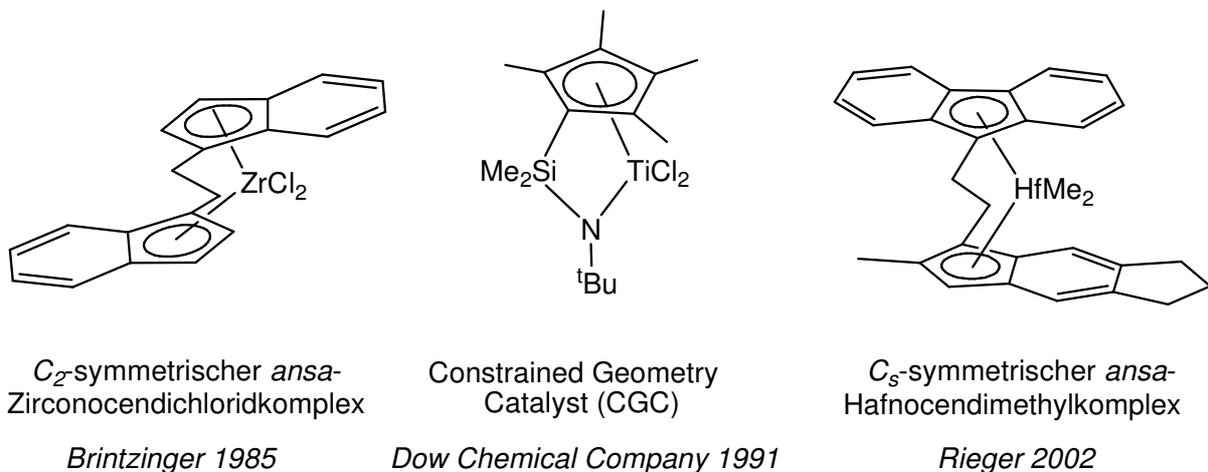


Abb. I-2 Wichtige Metallozentypen für die Olefinpolymerisation

Jedoch blieb der Einzug der MAO-katalysierten Metallocen-Katalysatorsysteme in die großtechnische Produktion wider alle positiven Prognosen aus. 1991 kam erstmals metallocenkatalysiertes Polyethylen (mPE: Exxon, Dow) auf den Markt. Nahezu 10 Jahre später im Jahr 2000 werden nur 3% aller Polyolefine mit Metallocen-Katalysatoren produziert.^[21]

Die Ursache hierfür ist die problembehaftete Heterogenisierung der Metallocensysteme, welche für den Einsatz in bereits bestehende Polymerisations-Verfahren („drop-in“-Technologie) notwendig ist. Dabei sollen die hohen Aktivitäten sowie die

für homogene Metallocene spezifischen Polymereigenschaften durch die Trägerfixierung nicht beeinflusst werden.

Die bisher industriell eingesetzten Metallocene werden mit Silicagel immobilisiert. Weitere in der Entwicklung von heterogenen Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation verwendete Trägermaterialien sind neben Kieselgel z.B. Al_2O_3 , MgCl_2 , Zeolithe, Tonminerale und organische Polymere wie Polystyrol. Bei der Heterogenisierung von Metallocenkatalysatoren gibt es mehrere Methoden, wobei die Immobilisierung des Cokatalysators und direkte Immobilisierung des Metallocens unterschieden werden, sowie nach Bindungsart (kovalente Bindung, Physisorption) differenziert wird. Es zeigt sich, dass durch die Fixierung des Katalysators auf der Oberfläche eines Trägermaterials das molare Cokatalysator/Metallocen-Verhältnis ($\leq 10^3$) im Vergleich zum MAO deutlich reduziert werden kann. Ferner können auch einfache Aluminiumalkyle wie AlMe_3 , AlEt_3 oder Triisobutylaluminium Al^iBu_3 als aktive Cokatalysatoren eingesetzt werden.^[13,14]

Die Heterogenisierung von Metallocenkatalysatoren wird nur zur Optimierung des Polymerisationsverfahrens bzw. des Polymerisationsverlaufs (kontrollierte Polymermorphologie) entwickelt und strebt somit einen vernachlässigbar geringen Trägeranteil im Polymer an, damit der Katalysator im Polymer verbleiben kann und keinen Einfluss auf die Polymereigenschaften hat. Eine zeitlich parallele Innovation und ein neuer Markt in der industriellen makromolekularen Chemie ist die Darstellung von Nanocompositen, d.h. von Polymerwerkstoffen, verstärkt mit nanoskaligen Füllstoffpartikeln. In sog. Clay-Nanocompositen (Clay-NCs) werden durch Schmelzinterkaltation im Zuge der Polymerverarbeitung oder in situ während der Polymerisation Schichtsilicate in das Polymer eingebaut, um Flammbarkeit, Gaspermeabilität und vor allem die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.^[22] Das Potential dieser neuartigen Hybridmaterialien zeigt der Einsatz von thermoplastischen Nanocompositen in der Automobilindustrie seit dem Jahre 2002 (Basell, USA).^[7]

Bereits als Trägermaterial zur Heterogenisierung von Metallocenen^[23,24] sowie in der NC-Darstellung^[22,25] verwendete Schichtsilicate sind Tonminerale wie Kaolinit, Hectorit und Montmorillonit. Tonminerale zeichnen sich durch besondere morphologische Eigenschaften aus wie Teilchenfeinheit ($< 2\mu\text{m}$, Nanomaterialien) mit daraus resultierender hoher Oberfläche und Mesoporesität. Des Weiteren besitzen Schicht-

silicate wie Montmorillonit ein hohes Kationenaustauschvermögen sowie intrakristalline Reaktivität (Quellvermögen) und die Fähigkeit zur Delamination.

Vor allem sauer aktivierter Montmorillonit (acider Feststoffkatalysator) findet zahlreiche Anwendungen in der Mineralölindustrie (Erdölcracken) sowie in der chemischen Industrie als Adsorptionsmittel, Katalysatorträger und als Katalysator in organischen säurekatalysierten Reaktionen.^[26]

Problemstellung

Im Arbeitskreis *Weiss* wurde gezeigt, dass die besonderen Eigenschaften des säureaktivierten Schichtsilicats Montmorillonit K10 auch als Trägermaterial für die heterogene metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation genutzt werden können. Mit der Darstellung eines heterogenen Katalysatorsystems aus Triisobutylaluminium(TIBA)-modifizierten Montmorillonit K10 und Zirconocen-/Titanocenkomplexen konnten hohe Polymerisationsaktivitäten sowohl in der Ethylen- als auch Propylenpolymerisation erzielt werden.^[27-30]

Ziel dieser Arbeit ist zum einen, die Ursache für die hervorragenden Trägereigenschaften des Montmorillonits K10 zu ergründen.

Mit Hilfe der strukturellen Charakterisierung des säureaktivierten K10 sowie des heterogenen Cokatalysatorsystems K10/TIBA sollen Aussagen über reaktive Zentren des Schichtsilicats und über die auf der Oberfläche aktivierte Aluminium-Spezies getroffen werden.

Ferner sollen Polymerisationsversuche mit physikalisch und chemisch modifiziertem Montmorillonit Aufklärung über Zusammenhänge zwischen Struktur des Schichtsilicats und Trägeraktivität geben.

Zum anderen werden die produzierten Clay-Nanocomposite charakterisiert. Dabei werden die Verteilung des Schichtsilicats im Polymer, die Anbindung des Schichtsilicats an die Polymermatrix sowie mechanische Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Reißfestigkeit und –dehnung untersucht und mit Nanocompositen verglichen, die mit aktuell gebräuchlichen Methoden hergestellt werden.

II Schichtsilicate als Trägermaterial für die Olefinpolymerisation

II.1 Heterogene Metallocenkatalysatorsysteme

Um aus den synthetisch aufwendigen, aber in Aktivität und resultierenden Polymereigenschaften unübertroffenen Metallocenen einsatzfähige Katalysatoren für die großtechnische Produktion zu machen, ist die Heterogenisierung ein letzter unumgänglicher Syntheseschritt. Ziel der Trägerfixierung ist ein hoch aktives, temperaturbeständiges heterogenes Katalysatorsystem, kompatibel mit bereits bestehenden industriellen Verfahren wie Gasphasen- oder Hochdruckpolymerisation („drop-in“ Technologie). Nur diese rentable lösungsmittelfreie Produktion (geringe Investitions- und Energiekosten) macht die teuren Metallocene konkurrenzfähig gegenüber den bis heute konventionellen heterogenen Ziegler-Natta- ($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3/\text{MgCl}_2$) und Phillips- ($\text{CrO}_2/\text{SiO}_2$ bzw. $\text{CrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) Katalysatoren.^[4,31] Neben der Polymerisationsaktivität eines heterogenen Systems entscheidend für eine anwendungsorientierte, zufrieden stellende Trägerfixierung ist der Erhalt der durch die variable Struktur des Metallocens maßgeschneiderten Polymereigenschaften von mPE und mPP. So sollten z.B. Molgewicht, Molgewichtsverteilung sowie Stereoregularität und Schmelzpunkt der homogen katalysierten Polymere heterogen reproduzierbar sein.

Für die Trägerung von Metallocenen grundsätzlich geeignet sind eine breite Palette sowohl an anorganischen Substanzen wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2 , Zeolithe^[32-34] und Tonminerale als auch organische Polymere (Polystyrol, Polysiloxane)^[35,36] sowie Cyclodextrine^[37] und Stärke.

Je nach Trägermaterial unterliegt die Heterogenisierung des Metallocenkatalysatorsystems einer differierten Methodik:

- Bei der *direkten Immobilisierung des Metallocens* auf der Trägeroberfläche liegt eine kovalente Bindung zwischen Metallocen und Trägersubstanz vor. Das Metallocen ist entweder direkt über das Zentralmetall^[38] oder über den Liganden chemisch an die Oberfläche gebunden (z.B. polymergetragerte Systeme^[35]) Die Aktivierung erfolgt mit einem Aluminiumalkyl, MAO oder einer Boratverbindung.
- Bei der *Immobilisierung des Cokatalysators* ist dieser kovalent an der Oberfläche des Trägermaterials gebunden. Nach Aktivierung des Metallocens liegen elektro-

statische Wechselwirkungen zwischen dem Metallocenkation und dem immobilisierten Anion vor.^[13]

- Ein weiteres Verfahren ist die *Heterogenisierung des bereits voraktivierten Prokatalysator/Cokatalysator-Systems*. Dabei wird das homogen aktivierte Katalysatorsystem auf ein mit Aluminiumalkyl vorbehandeltem Trägermaterial physisorbiert.^[13,36,39]
- Die *Selbstimmobilisierung* ist eine Methode zur heterogenen Olefinpolymerisation ohne Verwendung von Trägermaterial. Metallocene mit Alkenyl- oder Alkinyl-Substituenten am Ligandengerüst werden zunächst homogen als Comonomer in die wachsende Polymerkette eingebaut und somit der weitere Polymerisationsverlauf heterogenisiert.^[36,40]

Aufgrund des großen Interesses für die großtechnische Anwendung befasst man sich auf wissenschaftlicher Ebene zunehmend mit geeigneten neuartigen inerten Materialien für die Immobilisierung von Metallocenkatalysatoren.

So wird nach wie vor der Ziegler-typische Träger $MgCl_2$ getestet, welcher sich zunächst aufgrund breiter Molmassenverteilungen und niedrigen Werten für die Stereospezifität erzeugter Polypropylene als untauglich für die Metallocenkatalyse erwies. Jüngere Untersuchungen zeigen aber, dass physikalisch und/oder chemisch vorbehandeltes $MgCl_2$ als aktives Trägermaterial sowohl für die MAO-cokatalysierte Polyethylen- und Polypropylenpolymerisation als auch für die MAO-freie PE-Katalyse eingesetzt werden kann. Dabei werden auch Polymere mit engen Molgewichtsverteilungen erhalten.^[41-44]

Ferner sind neuartige mesoporöse Templatmaterialien wie das Alumosilicat MCM-41 bezüglich der Trägereigenschaften für die Metallocenpolymerisation untersucht worden. Sowohl hinsichtlich der Polyethylen- als auch der Polypropylenherstellung ist es möglich, aktive heterogene Katalysatoren darzustellen.^[45] Kaminsky et al. erhielten mit dem System MCM-41/MAO/Metallocen Polypropylen mit einer höheren Syndiotaktizität und höheren Schmelzpunkten als mit einem mit sphärischem SiO_2 geträgerten Katalysatorsystem.^[46]

Mit der Synthese von Polysiloxan- sowie Poly(organosiloxan)mikrogelen entwickelten Alt et al. Trägermaterialien im Nanobereich, wobei letztere in situ hochaktive heterogene Methylalumoxancokatalysatoren für die Ethylenpolymerisation bilden.^[47]

Eine weitere sehr interessante Variante der Heterogenisierung ist die Olefinkatalyse mit funktionalisierten Dendrimeren. Hierbei stellt das Dendrimer einen immobilisierten Katalysator bzw. Cokatalysator dar. Seyferth et al. patentierten Carbosilandendrimere mit peripheren Metallocengruppen für die MAO-aktivierte Olefin(co-) polymerisation.^[48] Großes Potential hinsichtlich der großtechnisch bevorzugten Gasphasen- bzw. „bulk“-Polymerisation steckt darüber hinaus in der Entwicklung von nichtkoordinierenden dendrimeren Polyanionen als immobilisierte Cokatalysatoren. Die Bayer AG synthetisierte polyanionische Carbosilane mit metallocenaktivierenden $B(C_6F_5)_3^-$ Endgruppen und erzielte hochaktive und stabile heterogene Katalysatorsysteme. Die Vorteile des dendrimeren Trägergerüsts gegenüber üblichen Materialien wie Silicate sind eine monodisperse Partikelgrößenverteilung, leicht zugängliche Oberfläche sowie eine kontrollierbare Anzahl an aktiven Zentren.^[49] Ein dazu vergleichbares, sehr gut aktivierendes System gelang Rieger et al. jüngst mit der einfachen Darstellung eines stark verzweigten Polyboran-Cokatalysators.^[50]

Industriell gebräuchliche anorganische Trägermaterialien für Metallocene sind hauptsächlich sphärische Kieselgele; es werden aber auch Zeolithe oder organische Polymere wie Polystyrol eingesetzt.^[13,35,39]

Beispiele für typische Metallocenkatalysatorsysteme in der aktuellen PE- und PP-Produktion sind $SiO_2/AlR_3//Metallocen/MAO$ - bzw. $SiO_2/MAO/Metallocen$ - sowie $SiO_2/AlR_3//Metallocen/Borat$ -Systeme. Es wird ersichtlich, dass die synthetisch einfache Heterogenisierung durch Physisorption des voraktivierten Katalysatorsystems auf einem kommerziell erhältlichen, billigen Trägermaterial bevorzugt wird.

Neben den bereits erwähnten Zeolithen sind auch natürliche Tonminerale geeignete anorganische Trägersubstanzen für die Ethylen- und Propylenpolymerisation. Unbehandelte sowie säureaktivierte Schichtsilicate wie der in vorliegender Arbeit verwendete Montmorillonit stellen mesoporöse saure Feststoffkatalysatoren mit hoher Acidität sowie guten Adsorptionseigenschaften dar. Dies kann auch für die Fixierung eines Aluminiumalkyls als Cokatalysator in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation genutzt werden.

Ein weiteres Argument für den Einsatz von Schichtsilicaten als Trägermaterial ist die aktuelle Entwicklung von Clay-Nanocompositen, welche Tonminerale aufgrund ihrer Nanokristallinität zur Verbesserung der Polymereigenschaften als Füllmaterial enthalten.

Mit der Fixierung des Cokatalysators Triisobutylaluminium auf der Oberfläche des säureaktivierten Schichtsilicats Montmorillonit K10 (= immobilisierter Cokatalysator) und anschließender Aktivierung des Metallocens wird ein heterogenes Katalysatorsystem dargestellt (s.III.2.1, S. 67), welches durch die gute Katalysatoranbindung zu einer verbesserten Füllstoff/Polymermatrix im produzierten Nanocomposit führen muss.

Im Arbeitskreis *Weiss* wird das natürliche säureaktivierte Montmorillonit K10 in dieser Weise bereits seit 1996 in der Ethylenpolymerisation als Trägermaterial für Ziegler-Natta- (TiCl_4 , VCl_4) sowie Metallocenkatalysatoren (Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrHCl , $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) erfolgreich eingesetzt (*Botzenhardt*^[27]). *Hofmann* zeigte, dass sterisch anspruchsvolle alkinylsubstituierte Titanocen- sowie cyclische Titanocenkomplexe (1,1-Di(cyclopentadienyl)titanacyclopentadiene) auf Montmorillonit geträgert höhere Polymerisationsaktivitäten in der Ethylenpolymerisation vorweisen als im homogenen System mit MAO als Cokatalysator.^[28] Zu entsprechendem Ergebnis führte die heterogene Ethylenpolymerisation von zweikernigen, alkinylsubstituierten Titanocenkomplexen.^[29] Als Cokatalysator wurde Trimethylaluminium sowie Triisobutylaluminium verwendet, wobei sich letzteres als gleich oder stärker aktiv erwies.

Aus dem Blickwinkel der industriellen Anwendung stellt das Katalysatorsystem aus säureaktiviertem Schichtsilicat, Triisobutylaluminium und Metallocen ein im Vergleich zum derzeitig eingesetzten MAO-aktivierten Katalysatorsystem sowie zu obigen heterogenen Systemen (teure Synthesen) sehr effizientes System dar. Der heterogene Katalysator wird aus kommerziell erhältlichem, kostengünstigem Trägermaterial und Aluminiumalkyl hergestellt, das Triisobutylaluminium ist im Gegensatz zum instabilen, hoch reaktivem MAO ein sehr leicht handhabbares Aluminiumalkyl.

Im Folgenden werden Struktur und Strukturcharakterisierung des säureaktivierten Montmorillonits K10 detailliert beschrieben. Anhand der analytischen Untersuchungen am TIBA-modifiziertem K10 sollen Informationen über die vorliegende oberflächenfixierte Aluminiumspezies gewonnen werden, um letztlich einen Zusammenhang mit der hohen Katalyseaktivität des heterogenen Metallocen-Systems herstellen zu können.

II.2 Klassifizierung von Schichtsilicaten

Schichtsilicate lassen sich je nach Schichttyp in Zweischicht (1:1)- und Dreischichtminerale (2:1) einteilen.

Die charakteristischen Baueinheiten des Schichtsilicats sind SiO_4 -Tetraeder sowie MO_6 -Oktaeder ($M = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}$). Die Tetraeder sind jeweils über die drei Sauerstoffecken der Tetraederbasisfläche zu unendlichen Schichten der Zusammensetzung Si_2O_5 verknüpft und an die kantenverknüpfte Oktaederschicht kondensiert. Die Sauerstoffionen der Tetraederspitzen gehören gleichzeitig den Sauerstoffoktaedern an; alle Sauerstoffionen der Oktaederschicht, die nicht gleichzeitig zu einem SiO_4 -Tetraeder gehören, binden ein Proton und liegen als Hydroxidionen in der Struktur vor (s. Abb. II-1).

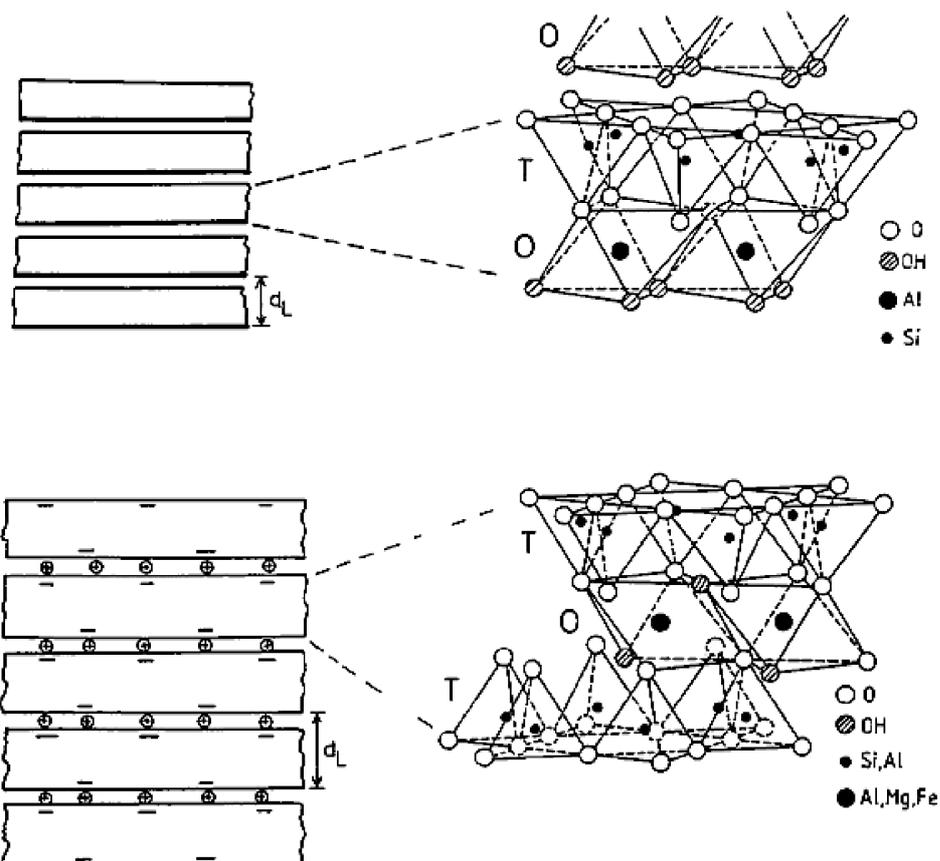


Abb. II-1 Darstellung der Schichtstruktur der 1:1-Zweischichtminerale (oben) und 2:1-Dreischichtminerale (unten)^[26]

1:1-Schichtsilicate bestehen aus je einer Tetraeder- und Oktaederschicht; die Schichten sind ungeladen und werden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.^[26] Zu den 1:1-Zweischichtmineralen gehören die Serpentin- und Kaolinminerale (Kaolinit als bekannter Vertreter; Rohstoff in der Porzellanindustrie). Die beiden Mineralgruppen unterscheiden sich in der Belegung der Oktaederschicht und werden als trioktaedrische (alle Oktaederlücken mit Mg^{2+} besetzt) und dioktaedrische ($\frac{2}{3}$ aller Oktaederlücken mit Al^{3+} besetzt) Schichtsilicate bezeichnet.

Bei der 2:1-Schichtstruktur sind zwei SiO_4 -Tetraederschichten spiegelbildlich über eine Schicht kantenverknüpfter MO_6 -Oktaeder miteinander verbunden (TOT-Struktur, s. Abb. II-1), wobei beide Oberflächen in idealer Konfiguration ein hexagonales Netz der Sauerstoffatome der Tetraederbasisflächen abbilden. Pyrophyllit und Talk stellen die unterscheidbaren ungeladenen dioktaedrischen und trioktaedrischen Mineralgruppen innerhalb der 2:1-Dreischichtsilicate dar.

Durch die geochemischen Bildungsbedingungen kommt es bei der Kristallisation von Schichtsilicaten zum isomorphen Ersatz höherwertiger Kationen durch niederwertige und somit zu einer negativen Überschussladung. Der elektrostatische Ausgleich erfolgt durch hydratisierte Zwischenschichtkationen. Bei 2:1-Dreischichtmineralen mit Schichtladung wird zwischen tri- und dioktaedrischen Smectiten differenziert.

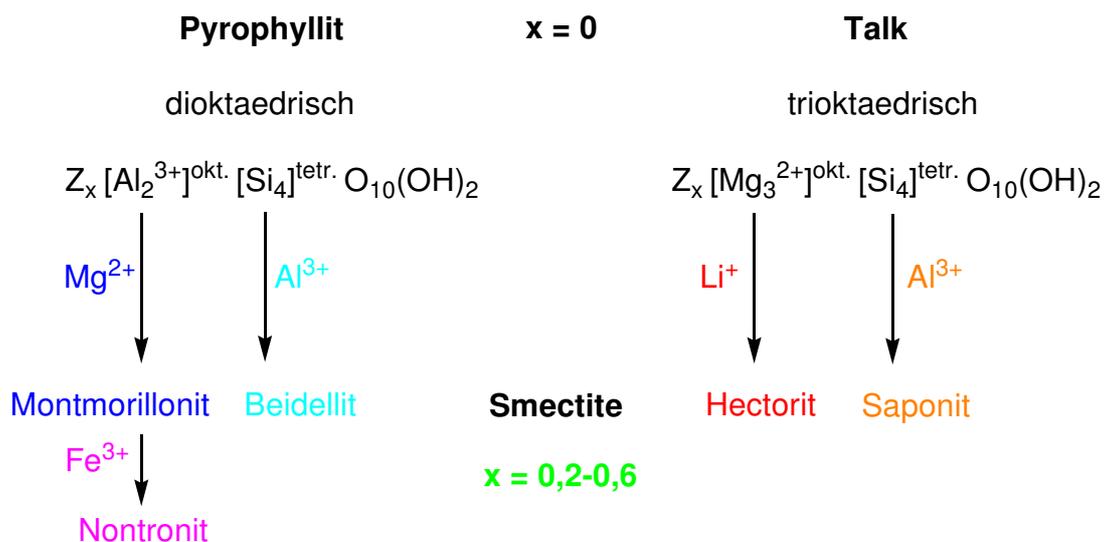


Abb. II-2 Klassifizierung von di- und trioktaedrischen Smectiten

Abb. II-2 zeigt die Entstehung dioktaedrischer (Montmorillonit, Beidellit, Nontronit) und trioktaedrischer (Saponit, Hectorit) Smectite durch Oktaeder- oder Tetraeder-substitution der ungeladenen 2:1-Schichtsilicaten Pyrophyllit und Talk.

Durch die relativ schwachen Kräfte im Zwischenschichtraum sind Schichtsilicate für intrakristalline Reaktionen leicht zugänglich. Sowohl anorganische oder organische Kationen als auch neutrale Gastmoleküle neben oder statt Wasser können durch einfachen Ionenaustausch der hydratisierten Zwischenschichtkationen eingelagert werden (Interkalation). Die Aufweitung der Schichten kann bis zur Delamination führen, d.h. bis zum vollständigen Zerfall des Kristallverbunds in einzelne Lamellen. Höher geladene, hydratisierte Kationen wie Al^{3+} , sog. Kationensäuren, bedingen eine Acidität des Schichtsilicats, welche in der Katalyse vielfältiger Reaktionen genutzt wird.

Natürliche Schichtminerale wie Kaolinit, Saponit, Hectorit und Montmorillonit als auch teilweise deren synthetischen Vertreter werden als Füll- und Trägermaterial in der Polymersynthese eingesetzt. In vorliegender Arbeit wird natürlicher Montmorillonit zur Heterogenisierung von Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation verwendet.

II.3 Das Tonmineral Montmorillonit als Trägermaterial für die Olefinpolymerisation

II.3.1 Struktur und Anwendung

Montmorillonit ist der Hauptbestandteil des Tongesteins Bentonit, benannt nach einer Tonlagerstätte bei Montmorillon in Südfrankreich. Bentonite entstehen durch Degradation von Glimmermineralen und als Neubildung aus Verwitterungsprodukten, insbesondere von vulkanischen Tuffen und Aschen. Als Tonmineral zur Familie der 2:1-Schichtsilicate gehörend, wird Montmorillonit der Gruppe der dioktaedrischen Smectite zugeteilt (s. Abb. II-2).

Im Montmorillonit sind in der Tetraederschicht in geringem Maße Si^{4+} durch Al^{3+} sowie in der Oktaederschicht Al^{3+} durch Mg^{2+} ersetzt. Die dadurch resultierende

Schichtladung ($x \approx 0.36^{[51]}$) wird durch hydratisierte Na^+ - und Ca^{2+} -Kationen kompensiert. Das sog. Zwischenschichtwasser wird bei 100-200 °C reversibel abgegeben. Montmorillonit weist einen vom Wassergehalt abhängigen Schichtabstand d_L von $\leq 10 \text{ \AA}$ (0wt% H_2O) bis $\approx 15 \text{ \AA}$ ($\geq 20\text{wt}\%$ H_2O) auf.^[26]

Aufgrund der mittleren Schichtladung sind beim Montmorillonit ein nahezu uneingeschränktes Kationaustausch- und Interkalations- mit einem hohen Quellvermögen kombiniert, was diesem Mineral eine herausgehobene Stellung unter den Tonmineralen verleiht.

Diese spiegelt sich in breiten technischen Anwendungsmöglichkeiten für natürlichen, alkalisch oder sauer aktivierten Montmorillonit wider. In der Bauchemie wird das Schichtsilicat als rheologisches Additiv für mineralische Bindemittelsysteme (Mörtel, Zement, Beton) oder lösemittelhaltige Systeme wie Bautenfarben- u. lacke, als Thixotropierungsmittel (Stützflüssigkeit bei Bohrungen, „Bohrspülung“) sowie als Dichtungsmittel jeglicher Art (natürlicher Baustoff) eingesetzt. Montmorillonit oder Bentonit findet weiterhin Anwendung in der Landwirtschaft und Lebensmitteltechnologie (Filtermaterial) als Zusatz für Humus, Kompostierung, Binde- und Bleichmittel für Öle (Raffination) oder Katzenstreu.

Ein weiteres interessantes Einsatzgebiet für das säureaktivierte Tonmineral ist die Katalyse in der Mineralöl- und chemischen Industrie. In der organischen Synthese wird Montmorillonit für heterogen sauer katalysierte Reaktionen sowie für Öl- und chemische Umwandlungsreaktionen eingesetzt. Durch Imprägnieren von säuremodifiziertem Montmorillonit K10 mit Fe(III) - und Cu(II) -Nitrat (clayfen, claycop) werden redoxaktive Katalysatoren für organische Reaktionen erzielt. Die bereits erwähnten hervorragenden Eigenschaften des Montmorillonits als Katalysatorträger für die Olefinpolymerisation sind Inhalt vorliegender Arbeit.^[26,51-53]

II.3.2 Sauer aktivierter Montmorillonit

Für die meisten Anwendungen ist die saure Aktivierung der Bentonite/Montmorillonite notwendig. Seit Beginn des letzten Jahrhunderts ist bekannt, dass durch Säurebehandlung von Bentonit hochaktive „Bleicherden“ entstehen, die ursprünglich als Entfärbungsmittel zur Aufhellung dunkler Öle verwendet wurden. Im Zuge neuer moder-

ner Technologien wandelte und vergrößerte sich deren Anwendungsbereich (s. II.3.1) (Tonsil[®], Südchemie Moosburg).

Bei der Säureaktivierung entstehen mesoporöse Produkte mit hoher spezifischer Oberfläche und Adsorptionsvermögen. Gemäß zahlreicher Literatur, erstmals 1966 von *Banin* und *Ravikovitch* beschrieben, initiiert die Einlagerung von Protonen in die Zwischenschicht die Zersetzung des Minerals.^[54-56] Dabei werden zunächst die austauschfähigen Kationen des Montmorillonits durch Protonen substituiert, anschließend die Oktaederschichtionen (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) herausgelöst. Diese nehmen sodann aufgrund der Instabilität des H^+ -gesättigten Zustands im Zuge einer Autotransformation die Kationenaustauschplätze im Zwischenschichtraum ein.^[57]

Abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen (Säurekonzentration, Temperatur, Reaktionszeit) bleiben die Silicatschichten im Zentrum eines Fundamentalteilchens unter keilförmiger Desorientierung der Schichten gegeneinander erhalten. Diese Keilwirkung kommt durch osmotische Quellung der protonierten Zwischenschichten zustande. An den Rändern öffnen sich die Silicatplättchen reißverschlussartig und kondensieren zu amorpher Kieselsäure (s. Abb. II-3).

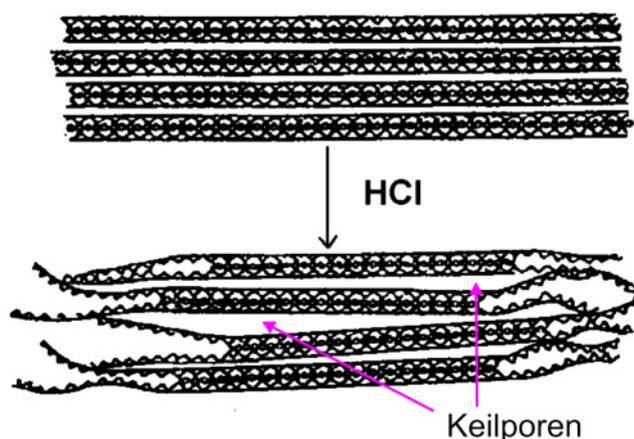


Abb. II-3 Desorientierung der Schichten und Bildung amorpher Kieselsäure bei der Säureaktivierung von Montmorillonit^[58]

Durch die Aufweitung der Ränder, welche als „Aufblähung“, „voluminöse Wucherungen“ oder als „Bündel gebrauchter Banknoten“ beschrieben wird, steigt die spezifische Oberfläche erheblich. Gleichzeitig wird der Porendurchmesser vergrößert sowie

dreidimensionale Poren gebildet. Die Säurebehandlung bedingt ferner eine Reduzierung der Schichtladung, was wiederum den Auflöseprozess der Oktaederschicht vorantreibt und schließlich die protonensauren Gruppen für an- oder einlagernde Fremdmoleküle zugänglich werden lässt.^[59]

II.3.3 „Reaktive Zentren“ im Montmorillonit K10

Montmorillonit K10 ist ein fester saurer Katalysator der Reihe K5, K10, K20 und K30 (Süd Chemie AG, Moosburg), wird aus bayerischem Rohton (Ca-Bentonit) durch Säurebehandlung gewonnen und kommerziell vertrieben (Fluka). Der Aktivierungsprozess verläuft bei Siedetemperatur unter Variation der HCl-Konzentration und Reaktionszeit, wobei die Produkte K5 - K30 mit unterschiedlich anteiliger Brønstedt-/Lewis-Säure-Acidität entstehen.

K10, der üblichste Vertreter dieser Serie, nimmt innerhalb der K-Serie eine Mittelstellung in der Säureaktivität ein. Brønstedt-saure Zentren im K10 sind freie Defekt-SiOH- (schwach acide) und SiOH-Gruppierungen mit Wasserstoffbrückenbindungen an den amorphen Randbereichen sowie hydratisierte Kationen im Zwischenschicht-raum. Zur Lewis-Acidität beitragende Gruppen sind strukturelle AlOH an der Oktaederschicht des Netzwerks und eventuell vorhandene Fe³⁺-Ionen in der Zwischenschicht, wobei hier ein Maximum der Lewis-Säurestärke durch Dehydratisierung („freie“ Fe³⁺-Ionen) erreicht wird. Durch die Säurebehandlung resultieren also zwei aktive „Oberflächen“ (Zwischenschicht- und amorphe Randzonen) mit unterschiedlichem Säuretyp und -stärke sowie unterschiedlicher Zugänglichkeit (s. III.1.5). Diese anteilige Verteilung von Brønstedt- und Lewis-Acidität ist in starkem Maße abhängig vom Hydrationszustand der Zwischenschichtkationen.^[57] Die Oberflächenacidität von Alumosilicaten ist qualitativ und quantitativ erfassbar durch das Adsorptionsverhalten ausgewählter Moleküle (Ammoniak, Acetonitril, Pivalonitril) an die Oberfläche. Während durch Chemisorption von NH₃ die Gesamtanzahl der aciden Zentren innerer und äußerer Oberfläche bestimmbar ist (K10: 0,2mmol/g)^[57,60], werden durch geeignete Wahl von Adsorbentien exponierte Lagen acider Gruppen (äußere Oberfläche) von schwerer zugänglichen Zentren (innere Oberfläche) unterschieden. *Flessner et al. (Südchemie)* weisen durch Adsorption von Pivalonitril

$((\text{CH}_3)_3\text{CCN})$ schwache Brønstedt-Acidität der freien SiOH auf der äußeren Oberfläche der Montmorillonit-Katalysatoren K5-K30 nach.^[59-61]

Die Gegenwart von Al^{3+} und Fe^{3+} - Ionen in der Zwischenschicht lässt sich mittels einer für quellfähige Schichtsilicate charakteristischen Größe, der Kationenaustauschkapazität (KAK), nachweisen. Das Austauschvermögen gegen NH_4^+ (NH_4Cl -Methode) wird durch die unterschiedliche Selektivität der Ionen für den Zwischenschichtraum beeinflusst. Hierbei spielen vor allem Ladung und Hydrationsenthalpie der Kationen ($\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ = \text{Na}^+ > \text{K}^+$) für die Affinität an die Silcatschichten die entscheidende Rolle. Die Werte in Tab. II-1 zeigen eindeutig, dass nach der Säurebehandlung sowohl die Zwischenschichtkationen des Rohmaterials (Ca^{2+} , Na^+) als auch Al^{3+} , Mg^{2+} und Fe^{3+} in der Zwischenschicht vorhanden sind. Dabei spiegeln die Verhältnisse der KAK-Werte der Oktaederionen die Verteilung der Kationen in der strukturellen Oktaederschicht wider. Die Abnahme der Gesamtkationenaustauschkapazität des säurebehandelten K10 im Vergleich zum unbehandelten natürlichen Montmorillonit (70-100mmol/100g^[26]) beträgt mehr als 50%.

Tab. II-1 KAK-Werte für Montmorillonit K10, Südchemie; ermittelt durch NH_4Cl -Methode (IUF Düsseldorf)

	Ca	Na	K		Al	Mg	Fe	Σ
KAK [mmol/100g]	6,5	4,3	0,5		9,8	2,2	1,0	24

III Versuchsergebnisse

III.1 Charakterisierung des Tonminerals

Um aufzuklären, welche reaktiven Zentren bzw. physikalisch-chemische Eigenschaften die hohe Trägeraktivität in der Olefinpolymerisation bedingen, wird im Folgenden die Struktur des Schichtsilicats anhand verschiedener physikalischer Analytikmethoden charakterisiert. Dabei werden differente Strukturdetails von Rohmontmorillonit (Südchemie Moosburg, gewonnen aus dem Abbauprodukt Ca-Bentonit durch Korngrößenfraktionierung mittels Zyklonabscheider aus wässriger Suspension), säureaktivierten K10 (Südchemie, s. II.3.3, S. 16) sowie unterschiedlich calcinierter Montmorillonite herausgearbeitet, welche weiterführend mit den Polymerisationsergebnissen in Zusammenhang gebracht werden sollen.

Die exakte chemische Zusammensetzung und Schichtladung sowie die Gehalte an Beimengungen wie Quarz, amorphem SiO_2 , amorphem Al_2O_3 usw. von niederbayerischen Montmorilloniten wurden von *Köster* und *Vogt* eingehend untersucht und zusammengestellt. Als angenäherte Formel, unter Vernachlässigung der geringen Fe-Gehalte sowie tetraedrischer Al-Substitution, wird folgende mittlere Strukturformel genannt: $Z^{+0,36}\{[Al_{1,64}Mg_{0,36}][Si_4]O_{10}(OH)_2\} \cdot nH_2O$.^[51]

III.1.1 REM/TEM-Aufnahmen

Abb. III-1 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Rohmontmorillonit und Montmorillonit K10. Die oberen Bilder bilden die Korngrößenverteilung ab, in den unteren Aufnahmen höherer Auflösung sind einzelne Schichtsilikatkrystallite sichtbar. Rohmontmorillonit weist eine erkennbar breitere Korngrößenverteilung auf; gemäß der Trockensiebanalyse (Datenblätter Südchemie) beträgt der Siebrückstand von Partikeln $>63\mu\text{m}$ im Rohmontmorillonit 46,2%, im K10 max. 25%.

In den REM-Aufnahmen des säurebehandelten Montmorillonit K10 wird die durch die molekularen Schichten vorgegebene Plättchenstruktur sowie der Säureangriff an den Rändern erkennbar (s. Abb. III-1). Dies wird durch eine Partikelgrößenmessung

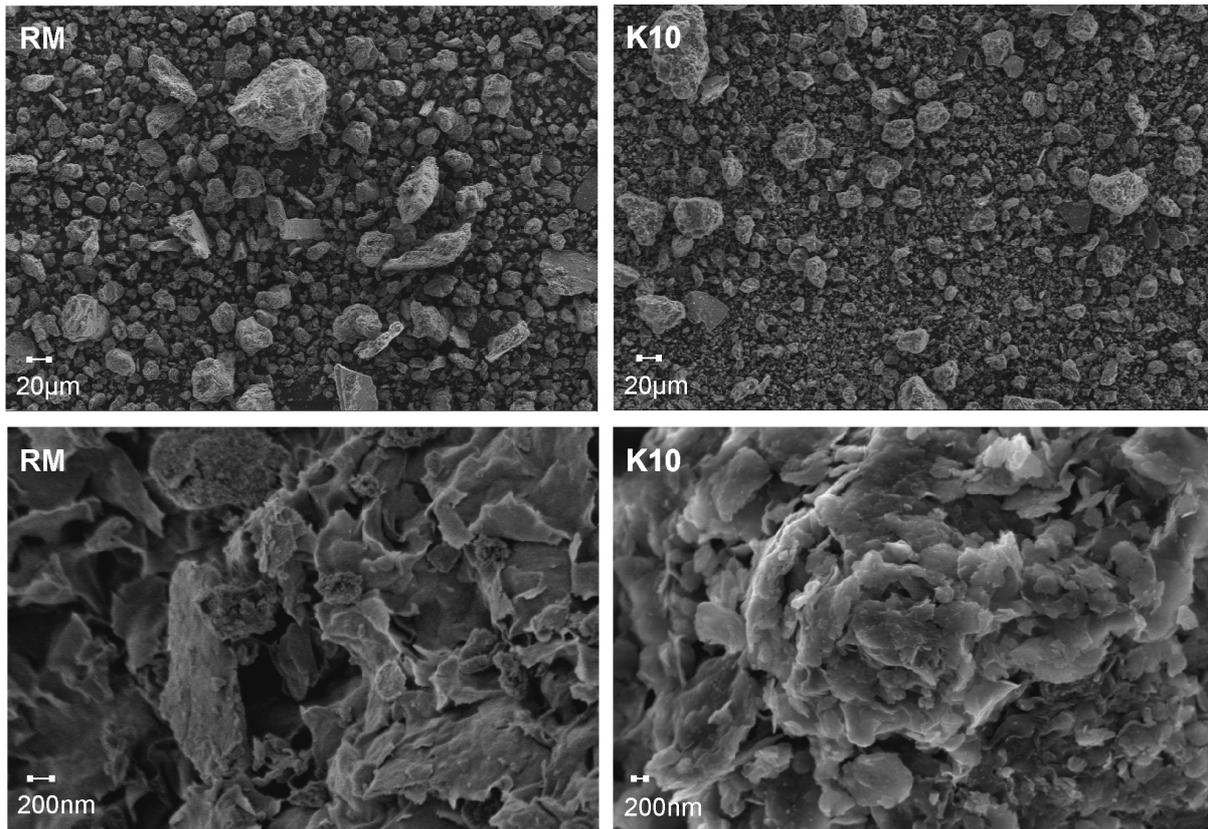


Abb. III-1 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Rohmontmorillonit (RM) und säureaktiviertem Montmorillonit K10 mit 20μm (oben, Partikelgrößenverteilung) und 200nm Auflösung (unten)

bestätigt, welche eine Verteilung von 1-100μm mit einer Schulter bei ca. 2μm und ein Maximum bei ca. 25μm zeigt (Partikelgrößenbestimmung mittels Lichtstreuung, s. IV.3.2, S. 148). Bei den vermessenen Partikeln im Rohmaterial und Montmorillonit K10 handelt es sich vermutlich um beim Trocknungsvorgang teilweise auch durch Kondensation entstandene Agglomerate. Natürlicher Montmorillonit weist Primärteilchengrößen unter 2μm auf.

Die Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (Abb. III-2) machen die nanoskaligen Dimensionen der Schichtsilicate sichtbar. Typisch für Montmorillonitkristalle aus Bentonitlagerstätten sind Schichtdurchmesser von 30-300nm und Stapeldicken von 15-30, in dispergiertem Zustand 1-10 Lamellen.

Anhand der Abmessungen der Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen liegt im Rohmaterial eine laterale Ausdehnung der Kristallite von 70-100nm sowie gemittelte Schichtdicken von ca. 30nm (\cong 30 Lamellen) vor; das Aspektverhältnis im Montmorillonit K10 lässt sich zu $100\text{nm} : 25\text{nm} = 4$ bestimmen.

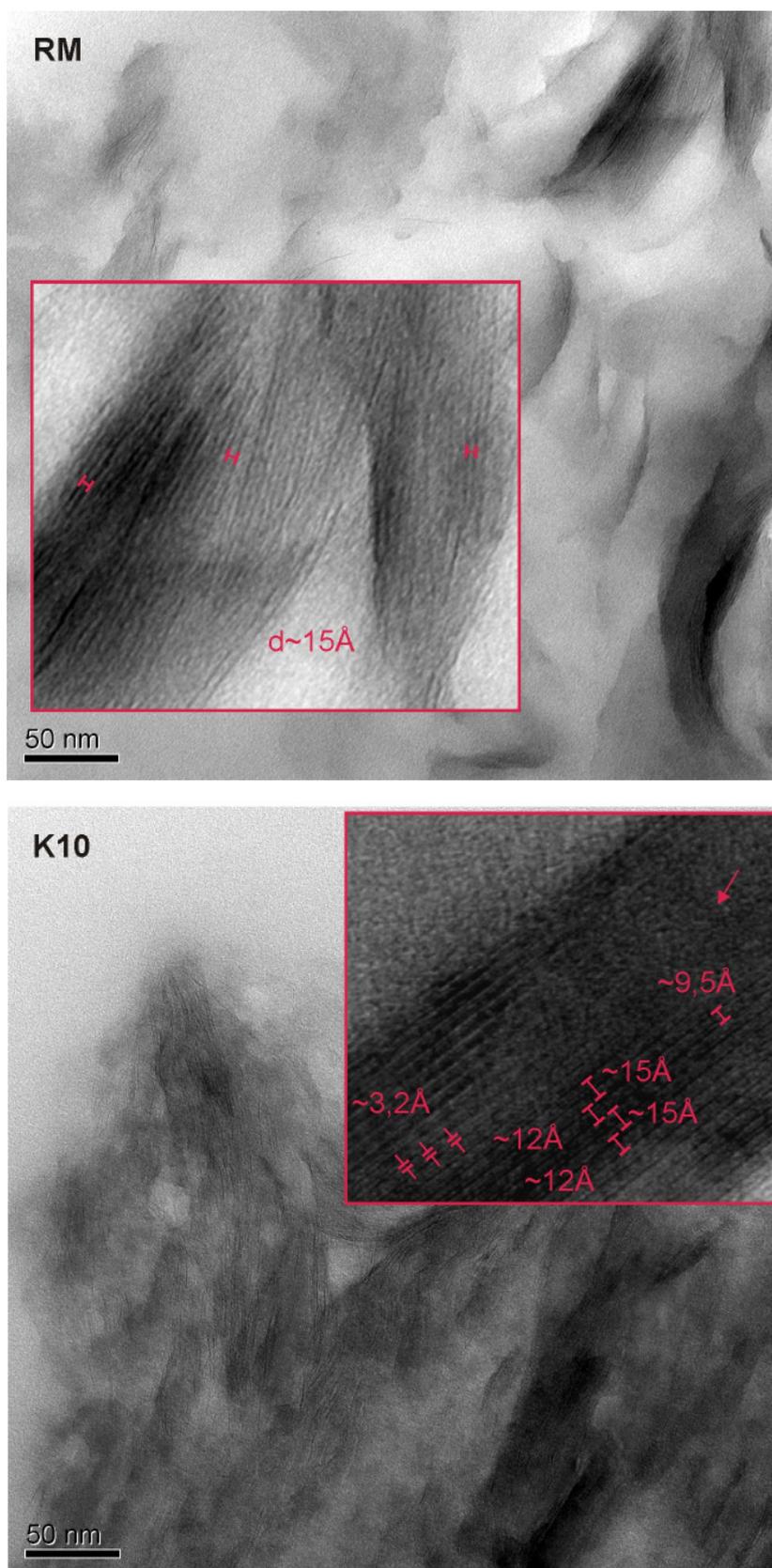


Abb. III-2 Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen von Rohmontmorillonit (RM, oben) und säureaktiviertem Montmorillonit K10 (unten)

Die TEM-Aufnahmen zeigen sichtbare Kristallite des Rohmontmorillonits. In der abgebildeten Vergrößerung eines Stapelpakets kann ein konstanter Schichtabstand zwischen den einzelnen Lamellen von ca. 15Å abgelesen werden. Dies entspricht dem erwarteten d-Wert des hydratisierten Schichtsilicats (s. III.1.3, S. 24).

Im säureaktivierten Montmorillonit K10 erscheinen die Kristallite im Vergleich zum Rohmaterial weniger regelmäßig und vor allem in den Randzonen „verschmiert“. Der Effekt des Säureangriffs ist deutlich erkennbar, die Fehlordnung nimmt zu. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt einen Bereich eines K10-Kristallits mit intakter Dreischichtstruktur (links) und beginnender amorpher Struktur (rechts oben, Pfeilmarkierung). Die hohe Auflösung der TEM-Aufnahme macht eine Wechsellagerung von Mono- und Bihydratschicht (12Å/15Å), eine TOT-(Tetraeder-Oktaeder-Tetraederschicht)-Einheit (9,5Å) sowie die einzelnen Tetraeder- und Oktaederschichten (je ca. 3,2Å) sichtbar. Das reale Abbild der Schichtsilicat-kristallite durch die Transmissionselektronenmikroskopie ist konform mit den gemittelten Werten aus der Pulverdiffraktometrie. (III.1.3, S.24)

III.1.2 TG/DTA-MS

Um den zahlreich durchgeführten analytischen und experimentellen Untersuchungen mit thermisch behandelten Montmorillonitproben eine Grundlage zu geben, wurde der Reaktionsverlauf des Schichtsilicats in Abhängigkeit von der Temperatur mittels Massenspektroskopie-gekoppelter Thermogravimetrie verfolgt.

Abb. III-3 stellt die Messkurven von Rohmontmorillonit und säureaktiviertem K10 gegenüber. Die TG-Kurve (grün) gibt den relativen Massenverlust der Probe wieder; das DTA-Signal (blau) zeigt die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz und damit thermodynamische Übergänge (Peakmaxima: endotherm; Peakminima: exotherm) auf. Zusätzlich wird durch das gekoppelte Massenspektrometer noch die Massespur für das abgegebene Wasser detektiert (rote Kurve).

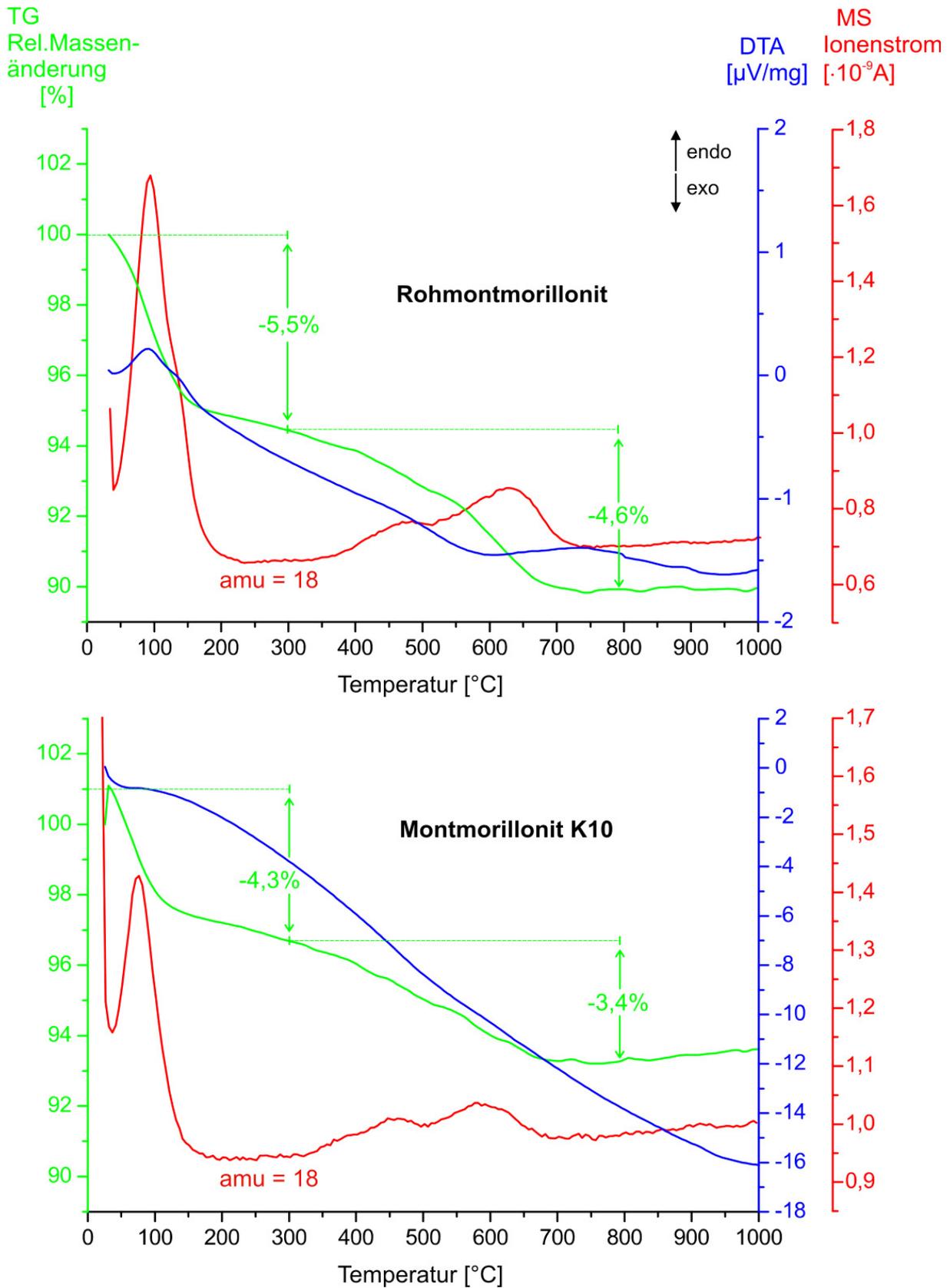


Abb. III-3 MS-gekoppelte TG/DTA-Diagramme von ungetrocknetem Rohmontmorillonit (oben) und Montmorillonit K10 (unten), amu = 18: H₂O, rote Linie

Nach Lagaly wird das adsorptiv gebundene Zwischenschichtwasser bei Smectiten bis maximal 300°C abgeben; die weitere Wasserabgabe beruht auf den Verlust der strukturell gebundenen Hydroxidgruppen (Kondensation).^[26] Die beiden TG-Kurven sind nahezu kongruent und unterscheiden sich nur in der relativen Massenänderung. Der bis 300°C bestimmbare Massenverlust beträgt im Rohmaterial 5,5%, im K10 4,3%. Diese Werte entsprechen der Abnahme an Zwischenschichtwasser im säurebehandelten K10 durch die teilweise Auflösung der Dreischichtstruktur. Im weiteren Verlauf der TG-Kurven bis 800°C sind mit $\Delta M=4,6\%$ im Rohmontmorillonit und $\Delta M=3,4\%$ für Montmorillonit K10 analoge Abweichungen festzustellen. Der Gesamtmassenverlust beträgt 10,1 sowie 7,7%; der säureaktivierte K10 verliert somit 24% weniger Wasser als das unbehandelte Rohmaterial.

Der Abgabe des Zwischenschichtwassers zufolge zeigt das DTA-Signal des Rohmontmorillonits einen schwachen endothermen Peak bei 100°C. Der weitere bis 600°C stetig abfallende Kurvenverlauf ist nicht auswertbar; eine zweite und dritte endotherme Reaktion, wie sie Lagaly am Montmorillonit zwischen 400 und 730°C bzw. bei ca. 850°C beobachtet, ist nicht identifizierbar. Das DTA-Signal im K10 ist noch deutlich verschlechtert; der endotherme Peak der Zwischenschichtwasserabgabe wird nicht mehr detektiert.

Während das DTA-Signal keinerlei Aussage über Strukturübergänge ab ca. 400°C zulässt, gibt die Massenspur des abgegebenen Wassers interessante Informationen. Sowohl im Rohmontmorillonit als auch im K10 sind dem TG-Verlauf entsprechende Maxima bei 100°C zu erkennen (Abgabe des Zwischenschichtwassers), wobei gemäß der geringeren Anzahl an Zwischenschichtwassermolekülen die Intensität des Peaks im K10 deutlich geringer ist. Der weitere Reaktionsverlauf zeigt bei beiden Materialien ab 350°C ein breites Signal mit zwei Peakmaxima bei 482 und 628°C. Da die Massenspur den Ionenstrom, also die Zahl der abgegebenen Wassermoleküle anzeigt, sind diese Peakmaxima als Strukturübergänge in Form von Dehydroxylierungsreaktionen identifizierbar, welche bei ca. 480 und 630°C stattfinden.

Drits et al. untersuchen Strukturveränderungen von dioktaedrischen 2:1-Schichtsilicaten während Dehydroxylierung-Rehydroxylierungs-Reaktionen. Es wird zwischen Proben mit *cis*-vakanten (*cv*) und *trans*-vakanten (*tv*) Schichten unterschieden, was auf eine unterschiedliche Verteilung der oktaedrischen Kationen auf *cis*- und *trans*-Plätze beruht (s. Abb. III-4). Da der strukturelle OH-OH-Abstand bei *cv*-Konfiguration länger ist als in *tv*-Schichten, dehydroxylieren *cv*-Schichtsilicate bei

höherer Temperatur ($\approx 700^\circ\text{C}$) als *tv*-Minerale ($\approx 550^\circ\text{C}$). Stattfindende Strukturumwandlungen (*cv* \rightarrow *tv*) weisen die Autoren durch Rehydroxylierung nach, welche bei 400°C , 1kbar und eine Reaktionsdauer von 10d realisiert wurde. Dabei findet jedoch gemäß der beschriebenen Schichtabständen der rehydroxylierten Proben (Bsp.: Wyoming-Montmorillonit; $d(001) = 9,5\text{\AA}$) keine Hydratisierung der Zwischenschicht mehr statt (irreversibler Prozess).^[62]

Diesem Literaturzitat folgend können die bei Rohmontmorillonit und K10 gefundenen identischen Signale der Massenspur als Dehydroxylierungsreaktionen struktureller OH-Gruppen in *tv*- (480°C) und *cv*-Struktur (630°C) interpretiert werden.

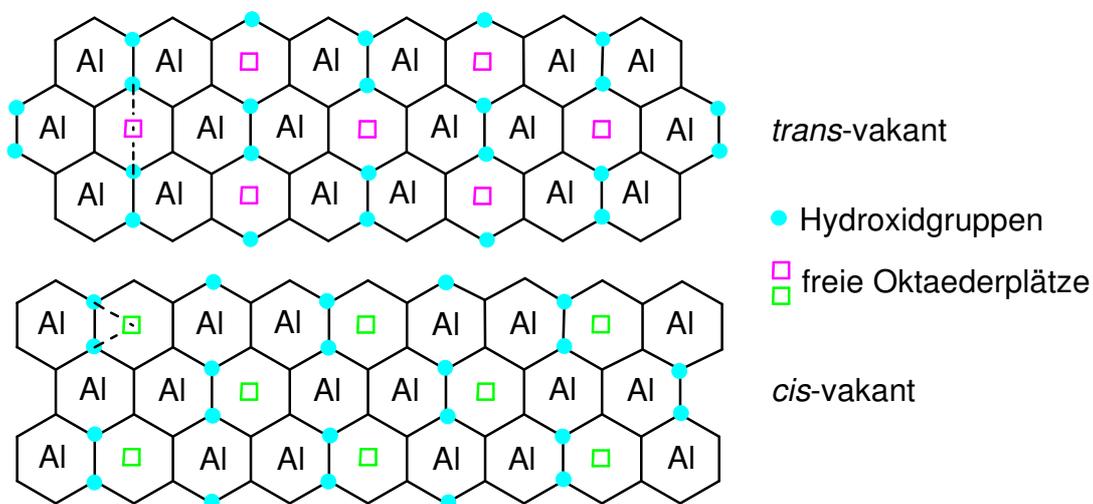


Abb. III-4 Zweidimensionale Verteilung von Kationen (Al stellvertretend für Al + Mg) und Leerstellen in trans- und cis-vakanten Oktaederschichten

III.1.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Das Pulverdiffraktogramm des Rohmontmorillonits im Winkelbereich $4-40\ 2\theta$ zeigt die für ein natürliches Schichtsilicat charakteristischen basalen Reflexe 001 (intensiv), 003 und 005 (schwach) sowie die durch Unordnung zustande kommende *hk*-Banden $02/11$ und $20/13$ (Abb. III-5a).^[63] Während die Basisreflexe relativ scharfe und symmetrische Signale geben, sind die durch zweidimensionale Beugung an den einzelnen Schichten erzeugten *hk*-Banden ($h00$, $0k0$, $hk0$ -Reflexe) breit und asym-

metrisch. Diese sog. λ -Form wird durch Translations- und Rotations-Fehlorderungen innerhalb der ab-Ebene der Silicatschicht verursacht (turbostratische Fehlordnung). Über den 001 -Reflex lässt sich der Schichtabstand des hydratisierten Materials zu $d=15,1\text{\AA}$ berechnen, welcher der zweiten Hydrationsstufe ($12\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle pro Kation, „Bihydrat“) in Dreischicht-Tonmineralen entspricht.^[26] Die verbreiterte Peakform mit einer Halbwertsbreite (HWB), die einer Schichtverteilung von $2,2\text{\AA}$ entspricht, gibt Aufschluss über eine vorliegende statistische Wechsellagerung als Folge inhomogener Ladungsverteilung in der Zwischenschicht sowie der endlichen Dicke der Fundamentalpartikel.

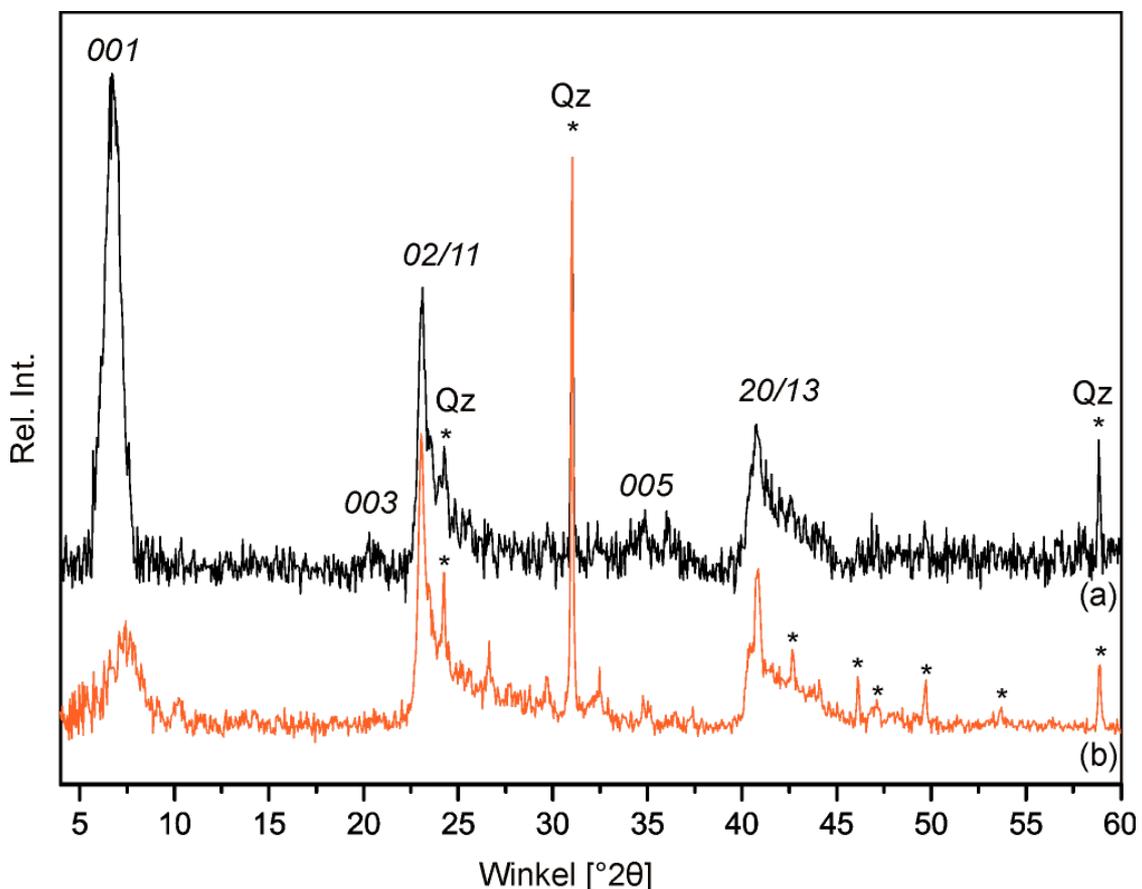


Abb. III-5 Pulverdiffraktogramm von (a) Rohmontmorillonit und (b) säureaktiviertem Montmorillonit K10 im hydratisierten Zustand; Qz = Quarz: α -Quarz gemäß ICSD-Datenbank [75-443]

Im Montmorillonit K10 nimmt das 001 -Signal deutlich an Intensität ab und ist stark verbreitert ($\text{HWB} = 3,2\text{\AA}$), was auf eine zusätzliche Desorientierung der Schichten und damit einer weiteren „Verdünnung“ der Fundamentalpartikel und das Auftreten verschiedenartiger Kationen mit verschiedenen Hydrationszuständen im Zwischen-

schichtraum durch die Säurebehandlung zurückzuführen ist (s. II.3.2, S. 14). Der mittlere Schichtabstand des hydratisierten Materials unterscheidet sich mit $d=13,8\text{\AA}$ deutlich vom Rohmaterial (Abb. III-5b und ergibt sich aus einer statistischen Wechsellagerung von Mono- ($12,3\text{\AA}$) und Bihydrat- ($15,2\text{\AA}$) Schichten^[26] (s.III.1.1, S. 18). Der Säureangriff ist allerdings noch nicht soweit fortgeschritten, dass durch entstandene amorphe Kieselsäure – wie in der Literatur beschrieben – eine Erhöhung des Untergrunds im 2θ -Bereich von $18-30^\circ$ erkennbar ist.^[64]

In beiden Diffraktogrammen finden sich scharfe Fremdsignale von kristallinem α -Quarz (mit * gekennzeichnet), welche durch die zunehmende Fehlordnung bzw. den Anstieg des amorphen Anteils im K10 besser detektiert werden.

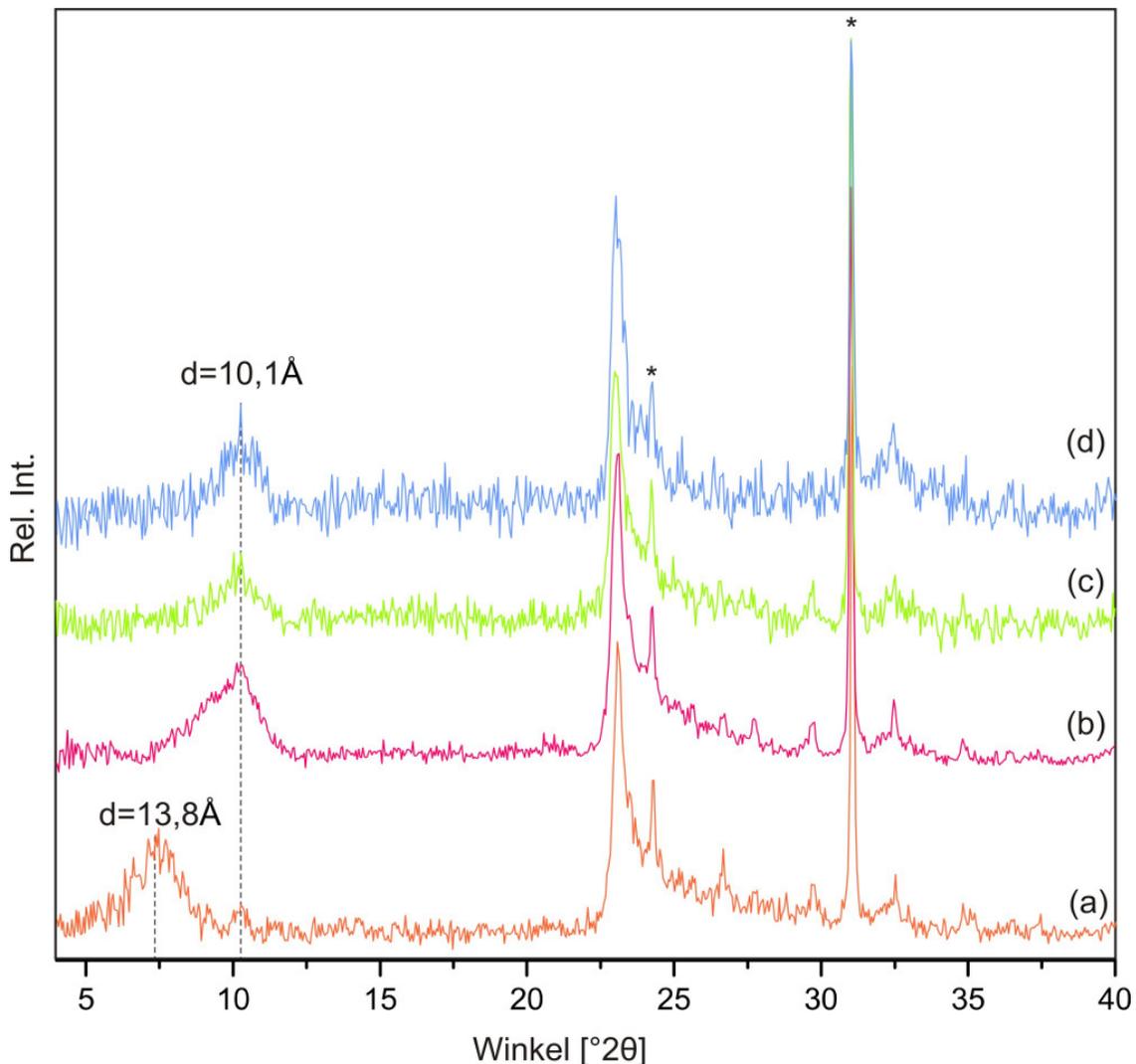


Abb. III-6 Pulverdiffraktogramme von unterschiedlich thermisch behandeltem Montmorillonit K10; (a) hydratisiert, (b) 200°C , (c) 400°C , (d) 500°C , Quarzpeaks mit * markiert

Da die Trägeraktivität des Montmorillonits in der Olefinpolymerisation in Abhängigkeit vom Hydrationszustand bzw. von der thermischen Vorbehandlung untersucht werden soll, werden im Nachfolgenden die Pulverdiffraktogramme unterschiedlich calcinierter Proben diskutiert (Abb. III-6).

Der Schichtabstand des bei 200°C im Argonstrom ausgeheizten Montmorillonit K10 entspricht mit $d = 10,1\text{\AA}$ dem dehydratisierten Zustand, d.h. das Zwischenschichtwasser ist nahezu vollständig abgegeben worden.^[26] Die deutlich erkennbare Asymmetrie des *001*-Reflexes lässt auf einen Anteil nicht vollständig dehydratisierten Schichten mit höherem d -Wert schließen. Durch die Calcinierung bei 400 und 500°C wird die vollständige Dehydratisierung des säurebehandelten Tonminerals erreicht, erkennbar am Verschwinden der Asymmetrie des *001*-Reflexes. Bei der Dehydratisierung bzw. Dehydroxylierung der strukturellen Hydroxidgruppen ab 400°C handelt es sich um einen irreversiblen Prozess. Die thermisch behandelten Proben konnten bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck nicht mehr rehydratisiert werden; es wurde keine Schichtaufweitung durch Quellung im Pulverdiffraktogramm detektiert (Diffraktogramm nicht abgebildet). Mit der Calcinierung einhergehende Strukturänderungen sind in den Diffraktogrammen nicht sichtlich (s. TG-MS, III.1.2, S. 21).

III.1.4 Oberflächenbestimmung durch N₂-Physisorption

Da es sich bei den Schichtsilicaten um stark mesoporöse Feststoffe handelt, sind spezifische Oberfläche S_{BET} sowie Porenvolumen V_p und Porengrößenverteilung wichtige Größen mit nicht unerheblichem Einfluss auf die Katalyseeigenschaften.

Die Oberflächeneigenschaften von natürlichem Montmorillonit (Rohmontmorillonit) und K10 wurden mittels Physisorption bestimmt (s. IV.2.1.6, S. 142).

Die Isothermen für Rohmontmorillonit und Montmorillonit K10 sind mit Stickstoff als Messgas bei 77K aufgenommen. Der Isothermenverlauf für beide Schichtsilicatproben ist charakteristisch für mesoporöse Stoffe (IUPAC Isothermentyp IV, Hysteresentyp 3 bzw. 4) und unterscheidet sich nur durch das deutlich höhere Adsorptionsvolumen im K10. Die BET-Oberfläche des unbehandelten Rohmaterials errechnet sich zu $87\text{m}^2/\text{g}$ (Abb. III-7a). Aufgrund der teilweisen Auflösung des Schichtverbands bzw.

der Aufweitung der Randbereiche durch die Säureaktivierung steigt die spezifische Oberfläche beim K10 auf $203\text{m}^2/\text{g}$ an (Abb. III-7b).

Der Hystereseverlauf ist in beiden Adsorptionsisothermen nahezu kongruent. Die Form der Hysterese kann nach IUPAC zwischen H3 und H4 klassifiziert werden und wird demnach in unbehandeltem und säureaktiviertem Montmorillonit durch schlitz- oder keilförmige Poren bestimmt (s. IV.2.1.6, S. 142).

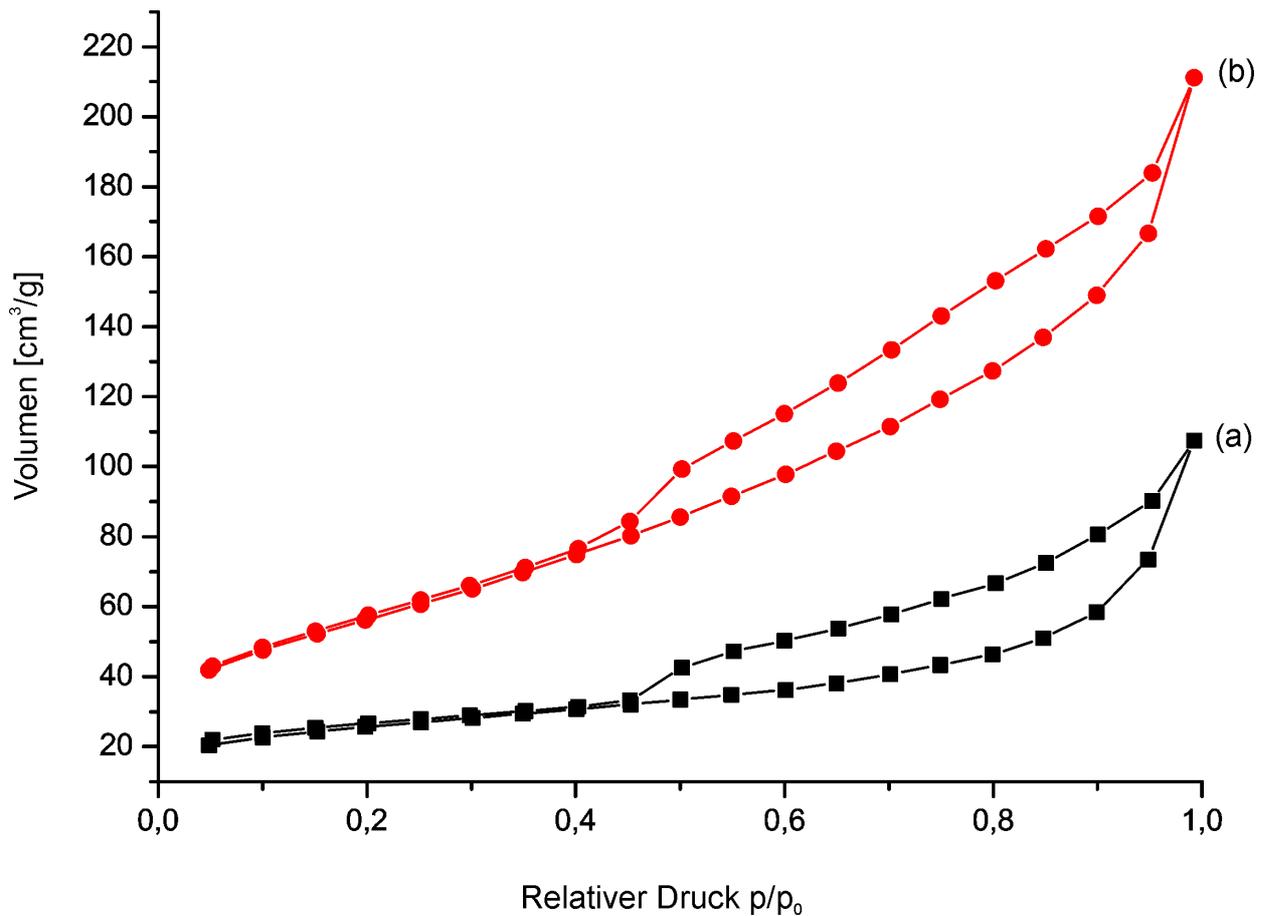


Abb. III-7 N_2 -Adsorptionsisothermen von unbehandeltem (a) Rohmontmorillonit (■), S_{BET} : $87\text{m}^2/\text{g}$ und (b) Montmorillonit K10 (●), S_{BET} : $203\text{m}^2/\text{g}$ bei 77K (Probenvorbehandlung s.IV.2.1.6, S. 142)

In der Literatur hingegen wird durch eine Säurebehandlung vorherrschend eine Änderung der Hysterese von H3→H2 diskutiert. *Mendioroz et al.* postuliert bereits 1987 zwei sich überlagernde Porengeometrien in säurebehandeltem Montmorillonit, nämlich die der noch intakten Schichtstruktur und die der amorphen Kieselsäure sowie der angegriffenen Ränder. Eine Veränderung der Isothermen wird aber erst ab einer

Säurekonzentration von 4mol/l beobachtet (4N HCl, 80°C, 1h, $S_{\text{BET}} = 419\text{m}^2/\text{g}$). Durch die Säureaktivierung wandelt sich dann die Hysterese von schlitzförmigen zu sog. „inkbottle“-förmigen Poren (H3→H2, s IV.2.1.6, S. 142). Die Ursache für diese Veränderung bei höherer Säurekonzentration ist nach *Mendioroz* eine beginnende vollständige Auflösung von Schichtsilicatpartikel. Die verbleibenden Tetraederschichten polymerisieren zu einem dreidimensionalen Silicatnetzwerk mit eigener Porenstruktur, welche sich als H2-Hystereseform in der Adsorptionsisotherme widerspiegelt.^[65] *Kumar et al.* beobachten eine analoge Texturänderung (H3→H2) in H₂SO₄-behandeltem Montmorillonit ab einer vergleichbaren Konzentration von 2mol/l (4N H₂SO₄, 80°C, 2h, $S_{\text{BET}} = 348\text{m}^2/\text{g}$).^[66] In jüngerer Literatur wird der Hysteresetyp H2 auf komplexe netzartige Strukturen zurückgeführt, was dessen Auftreten in stark säurebehandelten Schichtsilicaten mit der Bildung eines kondensierten Silicatnetzwerks erklärt.^[52] Der Säureangriff im vorliegenden Montmorillonit K10 scheint nicht soweit fortgeschritten zu sein, dass die Adsorptionsisotherme eine veränderte Hysterese durch neu entstehende Porenformen aufweist. Vergleicht man die Isothermen sowie die spezifischen Oberflächen des K10 mit den Ergebnissen von *Mendioroz* und *Kumar*, so ergeben sich gute Übereinstimmungen bei den 2N-säurebehandelten Montmorilloniten (*Mendioroz*: 2N HCl; $S_{\text{BET}} = 243\text{g}/\text{m}^2$; *Kumar*: 2N H₂SO₄; $S_{\text{BET}} = 190\text{m}^2/\text{g}$; K10: $S_{\text{BET}} = 203\text{m}^2/\text{g}$). Mit dieser Säurekonzentration wird gemäß *Mendioroz et al.* in der ersten Stufe durch H⁺-Austausch und Eliminierung von Verunreinigungen im Zwischenschichttraum eine „Öffnung“ der Smectit-Lamellen (Aufhebung der Aggregatbildung von Fundamentalpartikeln) erreicht. In der zweiten Stufe wird die oktaedrische Aluminiumschicht angegriffen und teilweise herausgelöst. Aufgrund der im Vergleich zum unbehandelten Ausgangsmaterial bleibenden H3-Hysterese und konstanten BET-Koeffizienten C_{BET} folgern die Autoren, dass der Stickstoff auf gleiche Weise von der Oberfläche adsorbiert wird. Die in den Isothermen sichtbare Texturänderung (gesteigerte spezifische Oberfläche, s Abb. III-7) ist quantitativ und nicht qualitativ zu verstehen. Durch zunehmenden Säureangriff wird immer mehr Oberfläche (= Oberfläche der äußeren Silicatschichten des Montmorillonits) exponiert.^[65]

Weitergehende Informationen über die Porengeometrie in Rohmaterial und säureaktiviertem Montmorillonit können aus der Porenanalyse der Isotherme gewonnen werden. Es werden für poröse Feststoffe wichtige Größen wie Porengrößenvertei-

lung und Porenvolumen erhalten. Da die Adsorptionsisotherme kein Sättigungsniveau (Plateau) aufweist, kann keine exakte, absolute Porengrößenverteilung bestimmt werden. Der zulässige Vergleich der beiden Tonmineralproben ist in Abb. III-8 dargestellt.

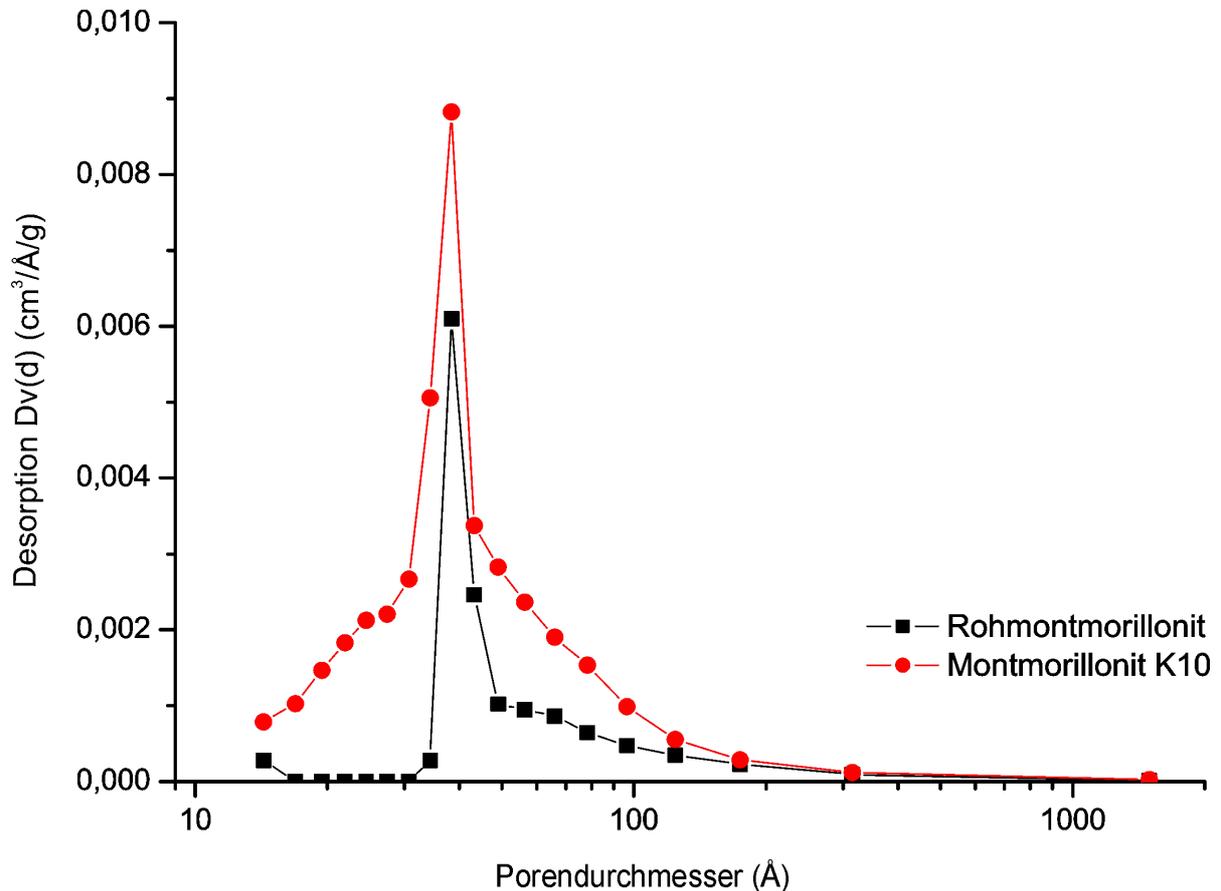


Abb. III-8 Porengrößenverteilung von unbehandeltem (a) Rohmontmorillonit (■) und (b) Montmorillonit K10 (●) (Probenvorbehandlung s.IV.2.1.6, S 142)

Beide Porenverteilungen weisen im Mesoporenbereich ein Maximum bei einem identischen Porendurchmesser von ca. 35-50Å auf. Diese Montmorillonit - charakteristische Porengröße lässt sich durch ungleich lange Schichtlamellen an den Kanten innerhalb eines Fundamentalpartikels erklären (s. Abb. III-9A). Das Maximum überlagernd zeigt der Rohmontmorillonit eine breite Verteilung von Keilporen >40Å (s. Abb. III-9B), die durch teilweise vorliegende Desorientierung der Schichten im natürlichen Montmorillonit gebildet werden (vgl. III.1.3, S. 24).

Der deutliche Anstieg der Keilporen zwischen 45-100Å im säureaktivierten K10 kommt durch osmotische Quellung der protonierten Zwischenschicht zustande.

Gleichzeitig entstehen neue Poren $<30\text{\AA}$ in der durch partielle Kondensation entstandenen ungeordneten Silicatstruktur an den aufgefächerten Rändern (s. Abb. III-9C).

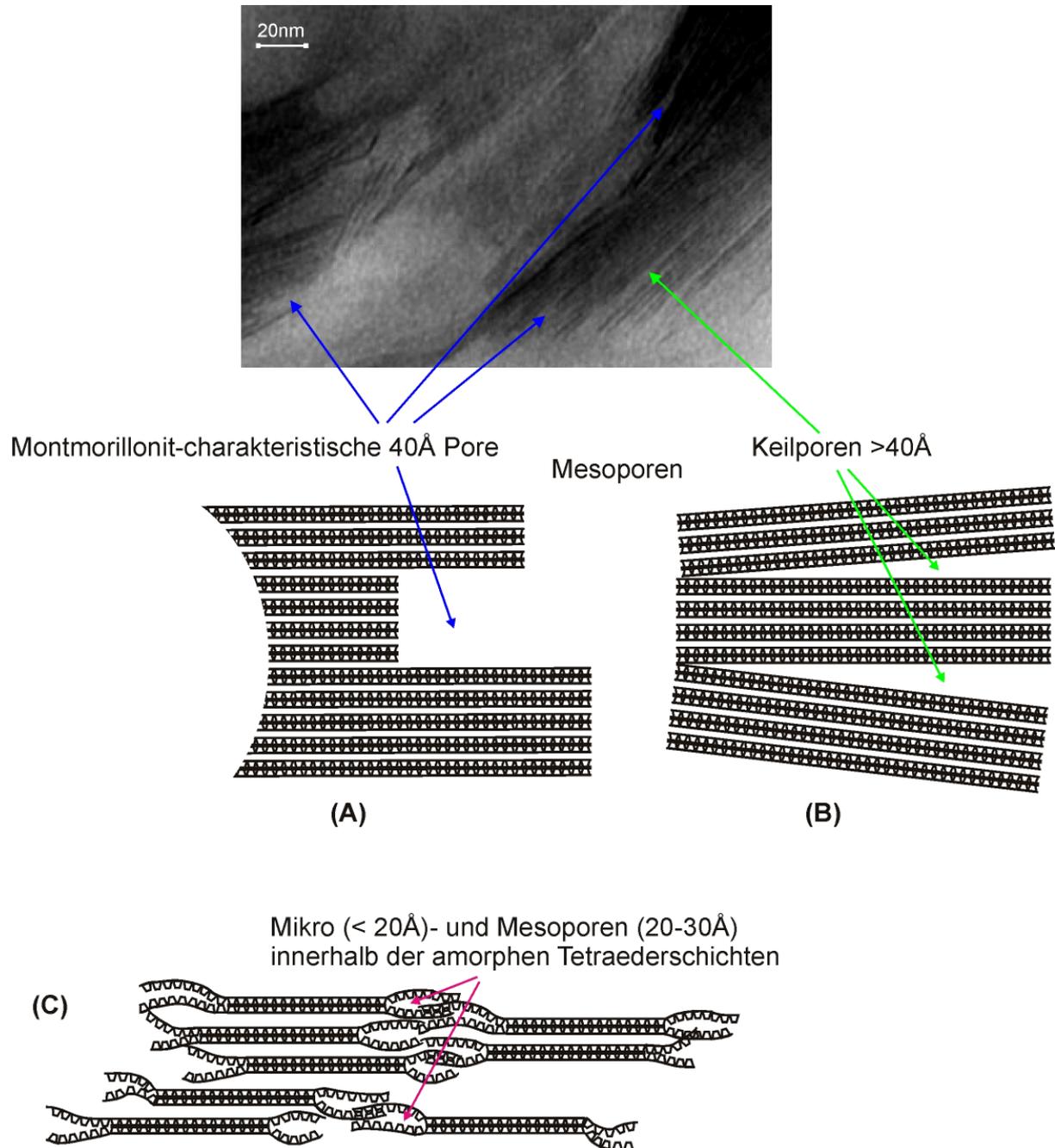


Abb. III-9 Schematische Darstellung von Porenstrukturen in Rohmontmorillonit (A, B) und säureaktiviertem Montmorillonit (C) (TEM-Aufnahme von Rohmontmorillonit)

Tab. III-1 (S. 33) zeigt, wie sich die Veränderungen durch die Säurebehandlung in der spezifischen Oberfläche S_{BET} und Porenvolumen V_P ausdrückt. Hervorzuheben ist der Anstieg des Gesamtporenvolumens von 0,17ml/g im Rohmaterial auf nahezu den doppelten Wert von 0,33ml/g im K10.

Die N_2 -Adsorptionsmessungen der calcinierten Proben liefern kongruente Isothermen (nicht abgebildet) sowie übereinstimmende BET-Werte. Dies entspricht der Auswertung für die Porengrößenverteilung. Die Kurven für das bei 200°C, 400°C und 500°C ausgeheizte Schichtsilicat K10 sind nahezu identisch, ebenso wie die Werte für Porenvolumen und Porengröße (Abb. III-10 u. Tab. III-1).

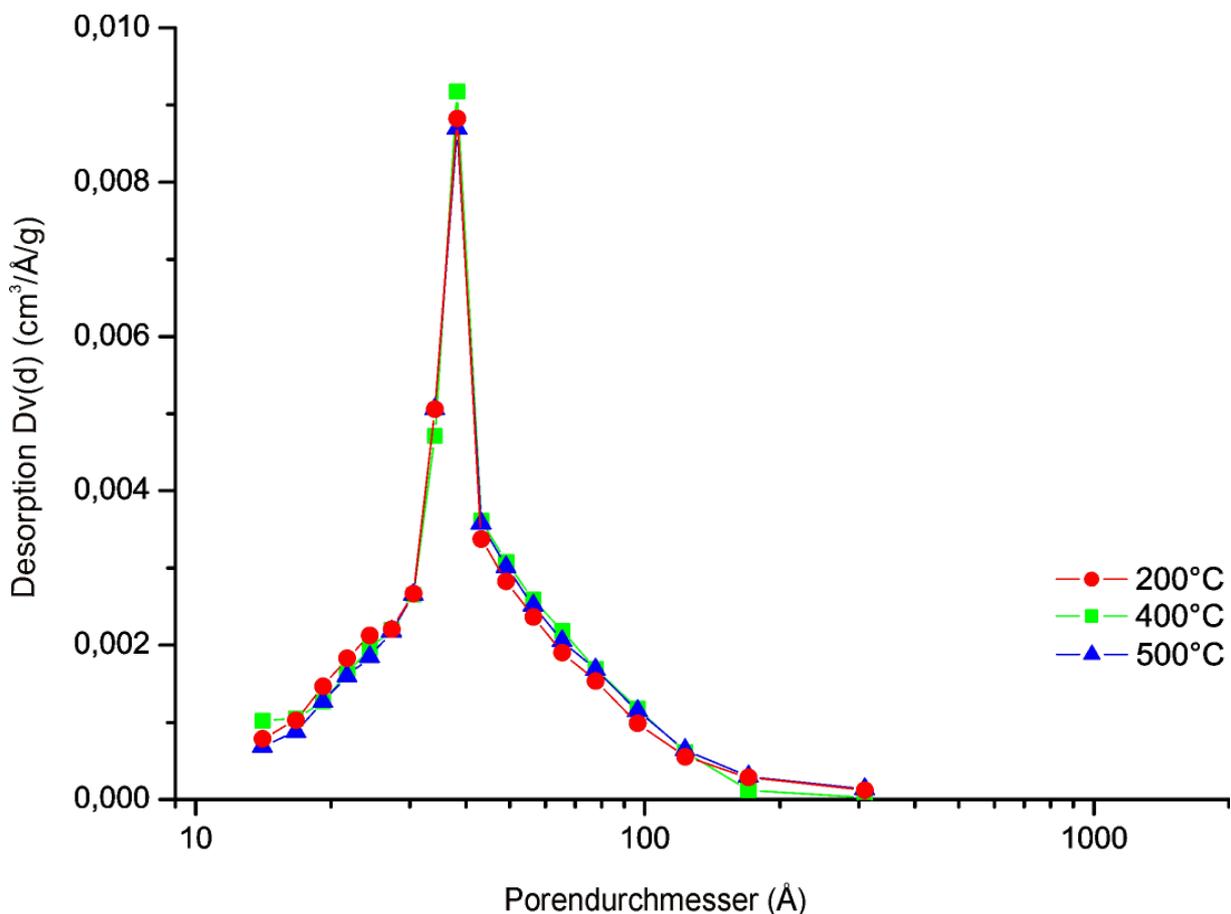


Abb. III-10 Porengrößenverteilung von calc. Montmorillonit K10; 200°C (●), 400°C (■); 500°C (▲), Porenanalyse mit BJH-Desorption, s. IV.2.1.6, S. 142

Aufgrund nahezu unveränderter Porenverteilung im Bereich $\leq 30\text{\AA}$ findet durch die thermische Behandlung offensichtlich keine weitere Kondensation der amorphen Tetraederschichten statt.

Ein Vergleich mit hydratisiertem Montmorillonit war nicht sinnvoll, zumal die Proben für die Adsorptionsmessung zur Vorbehandlung im Hochvakuum ausgeheizt werden müssen und somit bereits teilweise dehydratisiert werden.

Tab. III-1 Physisorptionsdaten von Rohmontmorillonit und Montmorillonit K10 sowie unterschiedlich calciniertem K10

Messung der Adsorptionsisotherme mit N_2 bei 77K, Porenanalyse mit BJH-Desorption; S_{BET} : spez. Oberfläche, V_P : Gesamtporenvolumen, D_P : mittlerer Porendurchmesser, s. IV.2.1.6, S. 142

Montmorillonit	S_{BET} [m ² /g]	V_P [ml/g]	D_P [Å]
Rohmontmorillonit unbehandelt	87	0,17	77
K10 unbehandelt	203	0,33	64
K10/200°C	191	0,35	72
K10/400°C	190	0,35	75
K10/500°C	192	0,35	76

III.1.5 FTIR-spektroskopische Untersuchungen

Mit der Entwicklung der verbesserten FTIR-Spektrometer findet die IR-Spektroskopie vielfältige, zunehmend an Interesse gewinnende Anwendung in der Clay-Forschung. Sie gibt Einblicke in die lokalen atomaren Umgebungen der Schichtstruktur und liefert wichtige Informationen über die unterschiedlichen OH-Gruppierungen, H₂O-Banden und SiO-Gerüstschwingungen der Silcatschichten im Tonmineral. Dabei stehen neben der konventionellen Transmissions-Methode mittels KBr-Presslingen (pellet) auch neue Reflexionstechniken zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde zunächst die diffuse Reflexion (DRIFT) zur Aufnahme der IR-Spektren angewandt, welche keinerlei Probenpräparation erfordert. Allerdings ist diese Technik für die Interpretation des Si-O-Streckschwingungsbereichs (970-1150cm⁻¹) unzulänglich, da hier im Bereich unterhalb 1200cm⁻¹ so genannte „Reststrahlenbanden“ als Folge von Spiegelreflexion auftreten.^[67] Aus diesem Grunde wurden dafür IR-Spektren mittels KBr-Presslingen aufgenommen.

In FTIR-Spektren von Smectiten werden Streck- und/oder Deformationsschwingungen struktureller Hydroxidgruppen (MOH), zu adsorbiertem bzw. Zwischenschichtwasser gehörender OH, von SiOH-Defektstellen (Kanten oder nach Säureaktivierung) sowie tetraedrische Gerütschwingungen (SiOSi, SiOAl) detektiert. In Tab. III-2, S. 42 sind Literaturwerte charakteristischer Wellenzahlen für Montmorillonit und Hectorit zusammengetragen, welche in nachfolgende Diskussion mit einbezogen werden.

Zunächst werden Interpretationen der typischen Schwingungen von Smectiten erörtert, welche anhand Abb. III-11 in den Transmissionsspektren des Rohmaterials und des säureaktivierten Montmorillonits K10 zu erkennen sind. Im Anschluss folgt der in gleicher Abbildung dargestellte Vergleich des unbehandelten und säureaktivierten Montmorillonits unter Einbezug von Vergleichswerten für Silanolgruppen aus Alumosilicaten und Kieselgelen (s. Tab. III-3, S. 43). Abschließend werden Veränderungen der OH-Streckschwingungen durch Calcinierung der Schichtsilicatproben dargelegt.

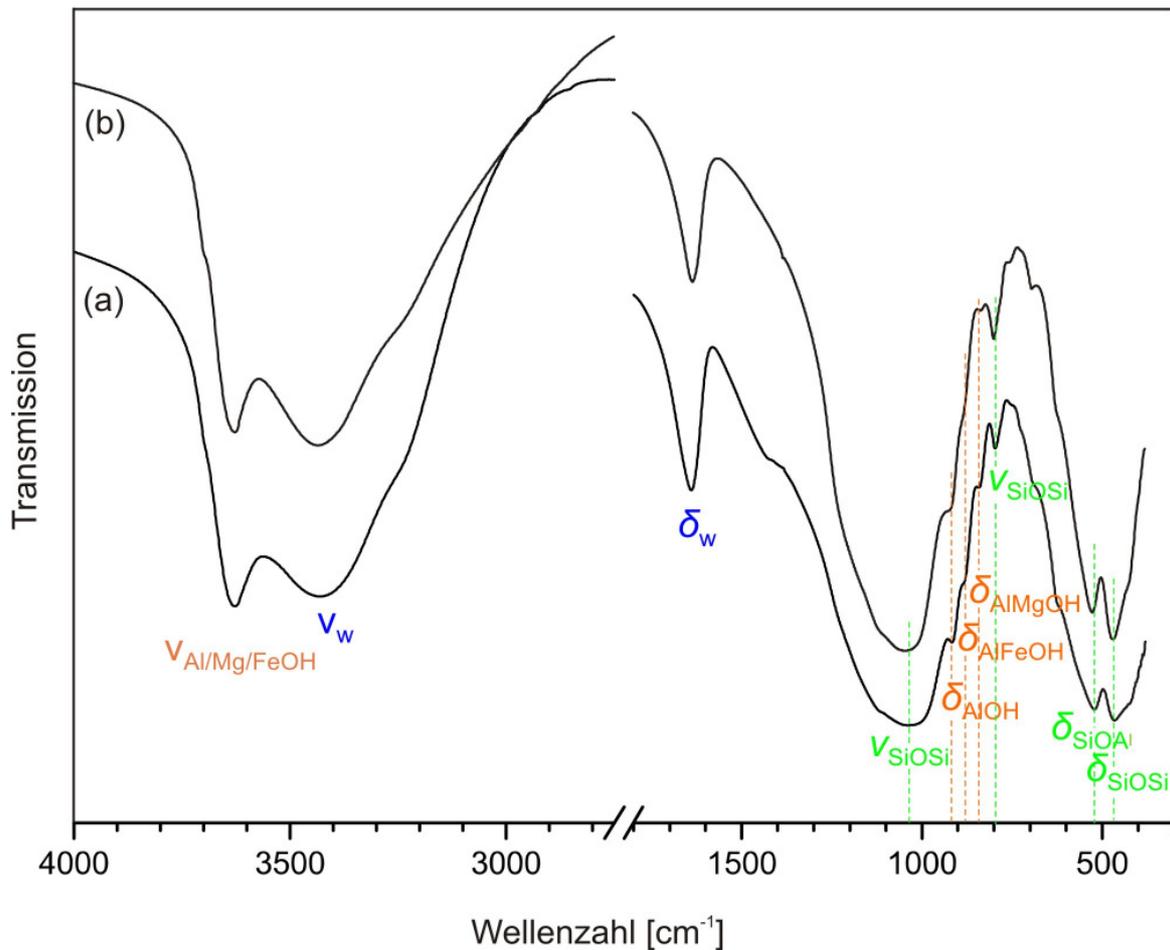


Abb. III-11 FTIR (Transmission, KBr-Pressling) von (a) Rohmontmorillonit und (b) säureaktiviertem Montmorillonit K10

Das breite Streckschwingungssignal der kationengebundenen Hydroxylgruppen ($\nu_{\text{OH}} \approx 3630\text{cm}^{-1}$) entsteht durch Überlagerung mehrerer Signale verschiedener Typen OH-gebundener Kationpaare in der Oktaederschicht. Nach *Zviagina* ergeben sich durch Kurvenfit bei Fe-haltigem Montmorillonit zwei bis vier unterschiedliche AlOHAl-Banden sowie die Signale für die Kationenpaare AlOHMg, MgOHFe und FeOHFe.^[68]

Dem Wasser zuzuordnende Streckschwingungssignale befinden sich im Wellenzahlbereich von $3620\text{--}3200\text{cm}^{-1}$, welche zu breiten Einzelsignalen bei ca. 3420 (ν_w) und 3200cm^{-1} und einer scharfen Bande bei 3620cm^{-1} aufgelöst werden können. Letztere bezeichnen *Cariati et al.* und *Gessa* als Hochfrequenzschwingung ν'_w und führen jene aufgrund der somit starken OH-Bindung auf schwache geweitete intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Oberflächen-Sauerstoff-Atomen und benachbarten Wassermolekülen oder auf in dehydratisierten Schichtsilicaten an Kationen koordinierte Rest-Wassermoleküle zurück. Damit werden jene „freien“ Wassermoleküle von „bulk liquid“ – Molekülen mit untereinander starken durch intramolekulare H-Brücken

wechselwirkende Wassermoleküle unterschieden, welche die bereits erwähnte Streckschwingungsbande ν_w bei 3240cm^{-1} sowie die Deformationsschwingung δ_w bei 1630cm^{-1} erzeugen. Laut IR-spektroskopischen Untersuchungen ist letztere zudem gekoppelt mit den Si-O-Streckschwingungen der Tetraederschicht (s.u.). Mit abnehmendem Schichtabstand bzw. zunehmender Trocknung ist eine Veränderung sowohl der $\nu_{\text{Si-O}}$ -Streckschwingung als auch der Deformationsschwingung δ_w der Zwischenschichtwassermoleküle beobachtbar. Während im hydratisierten Zustand kurze starke „bulk“-ähnliche H-Brückenbindungen vorherrschen, existieren lange schwache H-Brücken, wenn die Schichten durch die Trocknung enger aneinander lagern.

Es resultiert eine durch verschiedenartig H-gebundene Wassermoleküle inhomogene Zwischenschicht-Lösung, in ihren Eigenschaften nicht vergleichbar mit gewöhnlichen ionischen Lösungen.^[69,70]

In diesem Zusammenhang interessant ist eine jüngst in der Literatur beschriebene und kristallographisch eindeutig charakterisierte 10\AA -Phase von Talk, welche unter Druck entsteht und nachweislich ein H_2O -Molekül pro Formeleinheit enthält ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$; *Comodi et al. 2005* ^[71]). Das H_2O -Molekül ist im Zwischenschichtraum positioniert und wechselwirkt über H-Brücken mit den apikalen O-Atome der benachbarten Silicium-Tetraeder. Von *Fumagalli et al.* bereits 2001 beobachtete breite Raman-OH-Streckschwingungsbanden bei 3593cm^{-1} und 3668cm^{-1} sowie eine dazugehörige Deformationsschwingung bei 1593cm^{-1} solcher Phasen stimmen mit *Comodis* Ergebnissen überein.^[72]

Im Bereich von $900\text{-}400\text{cm}^{-1}$ liegen die Signale der Deformationsschwingungen δ_{MOH} der strukturellen Metall-OH-Gruppierungen. Im Montmorillonit werden die Signale für δ_{AlOH} bei 916cm^{-1} und δ_{AlMgOH} bei 840cm^{-1} unterschieden. Eisenhaltige Smectite zeigen zusätzlich noch die Bande δ_{AlFeOH} bei ca. 880cm^{-1} . Die charakteristischen strukturellen Si-O-Streckschwingungen werden als breite Bande bei $1026\text{-}1040\text{cm}^{-1}$ detektiert, die entsprechenden Deformationsschwingungen δ_{SiOAl} und δ_{SiOSi} bei 520 bzw. 470cm^{-1} . Die Existenz von SiOH-Gruppierungen wird gemäß *Madejová* durch ein Signal bei 970cm^{-1} untermauert.^[52,67,73]

Die Anwesenheit von Quarz im Schichtsilicat wird durch die charakteristische symmetrische Streckschwingungsbande ν_{SiOSi} bei 800cm^{-1} sowie einer breiten Bande bei $1150\text{-}1090\text{cm}^{-1}$ bestätigt.^[26,52] Allerdings werden gleiche, nur leicht verbreiterte Signale für amorphe Silicate detektiert, so dass sich eine Unterscheidung zwischen

kristallinem Quarz und Anteile an amorphen Silicatstrukturen im Schichtsilicat als äußerst schwierig erweist.^[74]

Abb. III-11 zeigt die vergleichende Darstellung der Transmissionsspektren von Rohmontmorillonit und säureaktiviertem Montmorillonit K10 im hydratisierten Zustand, in Abb. III-12 ist der OH-Streckschwingungsbereich unterschiedlicher Montmorillonitproben gegenübergestellt.

Das Rohmaterial zeigt eine kleine Schulter bei 3742cm^{-1} , wobei es sich um bereits vorhandene Defekt-SiOH an den Kanten der Kristallite handelt. Diese charakteristische Bande isolierter SiOH (3742cm^{-1}) nimmt im K10 durch die Bildung von SiOH-Gruppen entlang der entstehenden amorphen Kieselsäure durch den Säureangriff stark an Intensität zu (Abb. III-12). *Flessner (Südchemie)* beschreibt diese in FTIR-Studien der sauren Montmorillonit-Katalysatoren K5-K30 als „auf der äußeren Oberfläche der Tetraederschichten exponierte terminale Silanolgruppen in Defektstellen“. Ferner postuliert *Flessner* zusätzliche durch Säureangriff freigesetzte SiOH an „glatten“ Oberflächen anhand einer unproportional hohen Zunahme der Intensitäten der SiOH-Banden relativ zum Anstieg der ermittelten BET-Oberfläche innerhalb der aufsteigend sauren K-Katalysatoren der Reihe K5, K10, K20 und K30.^[59]

Das breite asymmetrische Maximum der strukturellen oktaedrischen Al_2OH -Bande verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen (3630cm^{-1} bzw. 3636cm^{-1}), verliert an Intensität und wird schmaler. Dies ist einerseits bedingt durch die teilweise Delaminierung, andererseits durch eine Veränderung der Bindungszustände der Wassermoleküle (s.u.). Der Anteil an Zwischenschichtwasser geht zurück, bestätigt durch die Abnahme der Deformationsschwingung δ_w , der Anteil an adsorbiertem Oberflächenwasser nimmt zu.

Weitere Erläuterungen zum OH-Streckschwingungsbereich von K10 und Rohmontmorillonit folgen bei der Diskussion der DRIFT-Spektren der calcinierten Proben (s.u.).

Im Si-O-Schwingungsbereich ist beim säureaktivierten K10 eine Verstärkung der breiten ν_{SiO} -Bande, jedoch keine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen durch die Entstehung amorpher Kieselsäure zu erkennen (Abb. III-11). Die erwartete zusätzliche „out of plane“-Streckschwingung ($1080\text{-}1095\text{cm}^{-1}$) des dreidimensionalen Silicatnetzwerks^[52] wird durch die Anwesenheit von bereits im Rohmaterial als Verunreinigung vorliegenden kristallinem Quarz bzw. amorphem Silicat überlagert. Die

durch SiOH-Gruppen erzeugte breite Bande bei $950\text{-}970\text{cm}^{-1}$ ist aus gleichem Grunde nicht eindeutig identifizierbar. Im Bereich der δ_{MOH} -Deformationsschwingungen verschwindet die Bande δ_{AlMgOH} (840cm^{-1}) im K10, während das Schulter-signal für δ_{AlFeOH} noch zu erkennen ist (880cm^{-1}). Daraus lässt sich folgern, dass im Zuge der Säurebehandlung nahezu alle Magnesium-Ionen aus dem Oktaederschichtverband herausgelöst wurden. Gemäß *Komadel* steigt bei dioktaedrischen Smectiten der Auflösungsgrad der MO_6 -Oktaederschicht mit zunehmender Mg^{2+} - und Fe^{3+} -Substitution.^[75] Letztlich ist durch die teilweise Zerstörung des Dreischichtverbands eine geringe Abnahme der Intensität des δ_{SiOAl} -Signals im Verhältnis zum δ_{SiOSi} -Signal festzustellen.

Um zu klären, ob die IR-Spektroskopie strukturelle Veränderungen im Montmorillonit sichtbar macht, sind DRIFT-Spektren von unbehandeltem, bei 200°C , 400°C und 500°C unter Argonstrom im Wirbelbettöfen ausgeheizten K10-Proben sowie von unbehandeltem und bei 500°C calcinierten Rohmontmorillonit aufgenommen worden. Abb. III-12 vergleicht den OH-Streckschwingungsbereich der Spektren.

Im Gegensatz zu den Transmissionsspektren wird durch die DRIFT-Methode eine bessere Auflösung erreicht. Anknüpfend an den Vergleich von unbehandeltem Rohmontmorillonit und säureaktiviertem K10 verschiebt sich die Schulter im ν_{w} -Bereich von 3200cm^{-1} im Rohmaterial zu höheren Wellenzahlen von 3420cm^{-1} im K10, wo eine zweite Schulter bei 3530cm^{-1} sichtbar wird. Letztere ist möglicherweise SiOH-Brücken der hydratisierten amorphen Kieselsäurebereiche zuzuordnen, wie sie in mesoporösen Alumosilicaten^[76] oder Kieselgelen zu finden sind (s. Tab. III-3, S. 43^[77,78]). Ein weiterer Erklärungsversuch für das Auftreten der Bande bei 3530cm^{-1} ist die Bildung von Zeolith-ähnlichen SiOHAl-Gruppierungen bei der Säureaktivierung. Diese „Brücken-OH“ werden im FTIR-Spektrum als Hochfrequenzsignal bei ca. $3640\text{-}3610\text{cm}^{-1}$ (exponiert) sowie als Niederfrequenzbande bei ca. 3540cm^{-1} (in Hohlräumen) detektiert.^[79]

Jedoch erscheint das Signal bei 3530cm^{-1} ebenfalls im calcinierten Rohmontmorillonit, was zumindest der Zuordnung von Kieselsäure-typischen Schwingungen widerspricht.

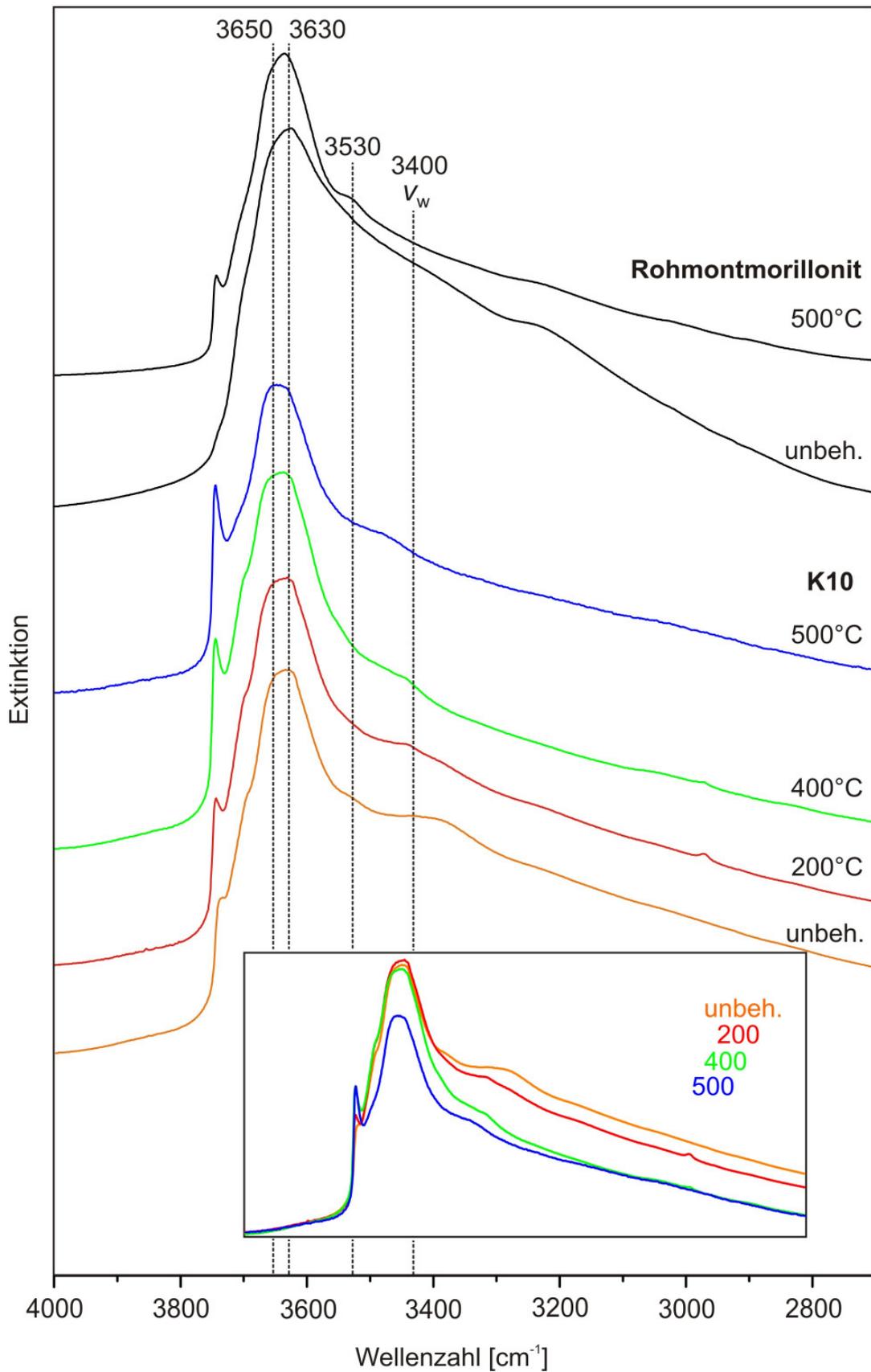


Abb. III-12 OH-Streckschwingungsbereich der DRIFT-Spektren von calciniertem Montmorillonit K10 (unbehandelt, 200 °C, 400 °C, 500 °C) und Rohmontmorillonit (unbehandelt, 500 °C)

Der Vergleich des calcinierten Rohmontmorillonits mit dem calcinierten säureaktivierten K10 bestätigt einerseits die in Abb. III-11 schwach detektierbare Schulter terminaler SiOH; das Signal ist zwar weniger intensiv als im K10, aber doch deutlich vorhanden. Andererseits wird hier das differente AlOH/SiOH-Verhältnis erkennbar. Im K10 ist das Verhältnis zugunsten des Siliciums verschoben, bedingt durch die teilweise Auflösung der Schichtstruktur mit einhergehender Abnahme der strukturellen AlOH und der gleichzeitigen Entstehung von SiOH an Defektstellen sich bildender amorpher Kieselsäure. Im ν_w -Bereich ist im Rohmaterial eine verbleibende Schulterbande bei 3530cm^{-1} , im K10 bei ca. 3470cm^{-1} zu erkennen.

Die bei 200°C thermisch behandelte säureaktivierte K10-Probe hat gemäß den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen das als „bulk liquid“ charakterisierbare Zwischenschichtwasser (s.o.) nahezu vollständig abgegeben. Dies bestätigen auch die TG-MS-Messung des K10, welche ferner ab ca. 350°C eine weitere kontinuierliche H_2O -Abgabe abbildet mit zwei Maxima in der Massespur, welche die Dehydroxylierung struktureller AlOH anzeigen (s. III.1.2, Abb. III-3, S. 21).

Im IR-Spektrum ist dementsprechend bis 400°C Calciniertemperatur eine stetige Abnahme im Bereich der ν_w -Schwingung (Verlust von Oberflächenwasser), ab 400°C hingegen ein deutlicher Intensitätsverlust der breiten strukturellen OH-Bande relativ zum sich scharf abzeichnenden SiOH-Signal bei 3742cm^{-1} feststellbar (s. Fenster in Abb. III-12).

Die IR-Spektren aller K10-Proben bis 400°C weisen eine Schulter bei 3700cm^{-1} auf. Eine Erklärung für diese OH-Bande geben *Zviagina et al.*, die im Kurvenfit verschiedener Montmorillonite den Fit-Peak bei ca. 3700cm^{-1} einer strukturellen Al_2OH -Gruppierung zuordnen, deren Ursprung aber nicht eindeutig geklärt wird.^[68] Das Verschwinden dieser Bande von AlOH bei 500°C , begründet durch Kondensation von AlOH, bestätigt diese Zuordnung.

Die erkennbare Asymmetrie der breiten Streckschwingungsbande (Maximum: ca. $3630\text{-}3650\text{cm}^{-1}$) in allen Spektren der K10-Proben ist ein Indiz für die Überlagerung mindestens zweier Peaks mit vergleichbarer Intensität. Dies bedeutet, dass neben dem strukturellen MOH-Signal ein weiteres OH-Streckschwingungssignal vorhanden ist, wobei beim 500°C getrockneten K10 eine Intensitätsverschiebung der zugrunde liegenden Banden eintritt, zu sehen anhand der veränderten Form der Peakspitze. Im Kurvenverlauf des Rohmontmorillonits hingegen ergibt sich eine symmetrischere Peakspitze, welche somit nicht aus der Überlagerung der strukturellen MOH-Signale

resultiert und sich auch durch die Calcinierung bei hoher Temperatur nicht verändert. Folglich ist die Herkunft der zweiten Bande in den K10-Spektren in den durch die Säureaktivierung entstandenen Kieselsäure-Bereichen (SiOH) zu lokalisieren (s.u.). Desweiteren verschiebt sich das Maximum der charakteristischen Streckschwingung ν_w von 3400cm^{-1} beim unbehandelten zu 3440cm^{-1} - 3470cm^{-1} in den Spektren der calcinierten Proben. Gleichzeitig nimmt die Intensität der breiten Wasserbande kontinuierlich ab. Da das für die Quellung verantwortliche Zwischenschichtwasser bei 200°C nahezu vollständig und bei 400°C vollends abgegeben wurde (s. III.1.3), ist dieser Intensitätsverlust – in Einklang mit dem TG-Kurvenverlauf (s. Abb. III-3) – auf kontinuierliche Abgabe von oberflächengebundenem Wasser zurückzuführen. Vergleichbare mit Oberflächenwasser wechselwirkende bzw. Brücken-SiOH- Signale werden in Alumosilicaten und Kieselgel bei ca. $3735\text{-}3675\text{cm}^{-1}$ detektiert.^[76-78] *Chen et al.* postuliert vier verschiedene Typen von Silanolgruppen am mesoporösen Alumosilicat MCM-41. Durch Silylierung werden freie SiOH-Gruppen (3740cm^{-1}), O-Atom- ($\approx 3700\text{cm}^{-1}$) sowie H-Atom- ($\approx 3630\text{cm}^{-1}$) verbrückt benachbarte Silanolgruppenpaare unterschieden. Der vierte Typus wird als Ketten wechselseitig verbrückender Hydroxygruppen vermutet und einem Wellenzahlbereich von $3600\text{-}3450\text{cm}^{-1}$ zugeordnet.^[76] (s. Tab. III-3, S. 43)

Zusammenfassend sei festgestellt, dass auch durch Calcinierung bei höheren Temperaturen die Wasserbande ν_w bzw. das Signal $\nu_{\text{H-SiOH}}$ im Bereich von $3600\text{-}3450\text{cm}^{-1}$ in allen Spektren nicht verschwindet, also stark adsorptiv gebundenes Wasser in äußeren und/oder inneren Oberflächen im mesoporösen Gefüge des säureaktivierten, aber auch des Rohmaterials verbleibt. Es ist somit keine absolute „Trocknung“ durch die Calcinierung im Argon-Wirbelbettoven möglich. Die in dehydriertem Talk nachgewiesene 10\AA -Phase (s.o.) bestätigt verbleibende H_2O -Moleküle im Zwischenschichttraum (innere Oberfläche); möglicherweise erklärt sich damit die detektierte Bande bei ca. 3530cm^{-1} im calcinierten Rohmontmorillonit.

Auch ist darauf hinzuweisen, dass die breite OH-Bande, meist allgemein als strukturelle AlOH-Bande bezeichnet, in mehrere Signale aufgelöst werden kann. Zum einen sind die OH-Streckschwingungssignale aller möglichen Kationpaare im Signal enthalten (ca. $3700\text{-}3590\text{cm}^{-1}$), zum anderen liegen auch Brücken-SiOH sowie in Schichtsilicaten postulierte ν_w -Banden in diesem Wellenzahlbereich (s. Tab. III-3, S. 43). Eine klare Interpretation des OH-Streckschwingungsbereichs ist somit nicht möglich.

Tab. III-2 Charakteristische Wellenzahlen im FTIR von natürlichem Montmorillonit und Hectorit; zusätzliche Signale nach Säureaktivierung farbige

Quelle	Mineral	Streckschw. ν [cm^{-1}]	Zuordnung	Deformations- schw. δ [cm^{-1}]	Zuordnung
Madejová, <i>Vibr Spectroscop.</i> <i>2003</i> ^[67]	Montmorillonit	3630 (br)	ν_{AlOH} , oktaedrische AlOH	916	δ_{AlOH} , oktaedrische Al_2OH
		1030 (br), 1083 ; 800	ν_{SiO} , tetr. SiO-Schwingung, s.a.*); ν_{SiO} , amorphes Silica, 3d-Netzwerk	844 *)880 974	δ_{AlMgOH} , oktaedrische AlMgOH δ_{AlFeOH} , oktaedrische AlFeOH δ_{SiOH} , SiOH-Schw.
*)Kaufhold, <i>Dissertation 2001</i> ^[52]	Hectorit	3680	ν_{MgOH} , oktaedrische MgOH	655	δ_{MgOH} , oktaedrische Mg_3OH
		3620	ν_{w} , durch schw. H-Brücken an die SiO-Oberfläche geb. H_2O		
		1012 (br)	ν_{SiO} , tetr. SiO-Schwingung		
Zviagina, <i>Clays Clay Min.</i> <i>2004</i> ^[68]	Montmorillonit	3700 (11% Int.)	ν_{AlOHAl} , (? Pyrophyllit-ähnlich),	—	—
		3650 (15-35%)	ν_{AlOHAl} (1), mehrere Banden aufgr.		
		3630 (17-33%)	ν_{AlOHAl} (2) struktureller Effekte (z.B. tetr./oktaedr. Subst.)		
		3605 (17-26%)	ν_{AlOHMg} , d. oktaedr. Mg-Subst.		
		3590 (5-22%)	ν_{MgOHMg} , d. oktaedr. Mg-Subst.		
		3570 (2-6%)	ν_{FeOHFe} , d. oktaedr. Fe-Subst.		
		≈ 3420 ≈ 3200	ν_{w1} , H_2O ν_{w2} , H_2O		
Flessner, <i>Mol Catal. A.: Chem</i> <i>2001</i> ^[59]	Montmorillonit K10 (Calc.: 500°C)	3741	ν_{SiOH} , terminale, isolierte SiOH	—	—
		3648	ν_{AlOH} , oktaedrische AlOH		

Tab. III-3 Charakteristische Wellenzahlen (FTIR) für Silanolgruppen in Aluminosilicaten und Kieselsäuren sowie für im Feststoff gebundenes Wasser

Quelle	Mineral	Streckschwingungen ν Deformationsschwingung δ [cm ⁻¹]	Zuordnung
Hunger, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2001 ^[79]	Zeolithe	3740 3650-3610 3540	ν_{SiOH} , terminale, isolierte SiOH, Defektstellen ν_{SiOHAl} , saure Brücken-OH, (zugänglich, Hochfrequenz) ν_{SiOHAl} , Brücken-OH (in Hohlräumen, Niederfrequenz)
Chen, <i>Angew. Chem</i> 1995 ^[76]	MCM-41	3740 3700-3690 3640-3620 3600-3450 1685	ν_{SiOH} , Isolierte SiOH $\nu_{\text{SiHO}\dots\text{H}}$, H-Brückenbindung über H-Atom zu benachbartem SiOH $\nu_{\text{SiOH}\dots\text{O}}$, H-Brückenbindung über H-Atom zu benachbartem SiOH $\nu_{\text{H-SiOH}}$, Ketten wechselseitig verbückender OH-Gruppen δ_{w} , adsorbiertes H ₂ O
Heger, <i>Dissertation</i> 1997 ^[77]	Kieselgel (Aerosil 300)	3747-3749,5 3738, 3743 3715-3675 3650-3540 >3500 3615, 3430 (br), 3230 (br)	ν_{SiOH} , isolierte und geminale SiOH ν_{SiOH} , isolierte, schwach wechselwirkende SiOH $\nu_{\text{H-SiOH}}$, H-Brücken-SiOH $\nu_{\text{SiHO}\dots\text{H}_2\text{O}}$, über H-Atome adsorbiertes H ₂ O $\nu_{\text{SiOH(H}_2\text{O)}}$, durch adsorbiertes H ₂ O gestörte SiOH ν_{w} , flüssigkeitsähnliches H ₂ O
Cariati, <i>Clays Clay Min.</i> 1981 ^[69]	Montmorillonit	3420, 1635 3620	ν_{w} ; δ_{w} , flüssigkeitsähnliches Wasser („bulk liquid“) mit starken intramolekularen H-Brücken ν'_{w} , Hochfrequenzschwingung, schwache H-Brücken, an Kationen koordiniert. Restwassermoleküle in dehydratisierten Schichtsilicaten
Fumagalli, <i>Earth Planetary Sci. Lett.</i> 2001 ^[72] Comodi, <i>Amer. Mineral</i> 2005 ^[71]	Talk, „10Å-Phase“	3668, 3593 (br) (Raman) 1593 (Raman)	ν_{w} , Zwischenschichtwassermoleküle, δ_{w} , Zwischenschichtwassermoleküle

III.1.6 Festkörper NMR MAS Untersuchungen

Die ^{29}Si -, ^{27}Al und ^1H -NMR-Spektren von Rohmontmorillonit und säureaktiviertem K10 wurden mit der MAS(magic angle spinning)-NMR-Technik mittels direkter Anregung sowie CP(cross polarization)-Polarisation aufgenommen (Methodik s. IV.2.1.8)

III.1.6.1 ^{29}Si MAS NMR

Die ^{29}Si -MAS-Spektroskopie ist die aufschlussreichste Methode zur Strukturaufklärung von fehlgeordneten, amorphen (Alumo-)Silicaten. Unterschiedliche Umgebungen der Si-Atome in der tetraedrischen Koordination spiegeln sich in deutlich unterscheidbaren, charakteristischen chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum wider. Abb. III-13 veranschaulicht die in der Literatur übliche Q^n -Nomenklatur.

Der Bereich der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen erstreckt sich von ca. -70ppm bis -120ppm (Abb. III-14). Das „n“ in der Nomenklatur zeigt die Anzahl der direkt angrenzenden SiO_4 -Tetraeder an. Es wird unterteilt in Q^2 -Bereich ($Q^2(\text{OH})$: Si-Atom mit zwei benachbarte Si-Tetraeder = Defektstellen an den Kanten, 2OH-Gruppen), Q^3 -Bereich (Si-Atom mit drei benachbarte Si-Tetraeder, eine O^- oder OH-Gruppe, $Q^3(\text{OH})$) und einen Q^4 -Bereich (Si-Atom mit vier benachbarte Si-Tetraeder).

Direkt benachbarte Al-Atome in SiO_4 -Tetraeder führen innerhalb jeden Bereichs zu einer Tieffeldverschiebung um ca. 5-7ppm pro Al-Atom. $Q^n(0\text{Al})$ beschreibt die chemischen Verschiebungen der Si-Umgebungen in Silicaten und Kieselsäuren, die $Q^4(\text{mAl})$ -Reihe (blau) charakterisiert Zeolithe und die $Q^3(\text{mAl})$ -Reihe (rot) ist typisch für Schichtsilicate mit tetraedrischer Substitution durch Al^{3+} (Montmorillonit, Beidellit, Saponit, s. Abb. II-2).

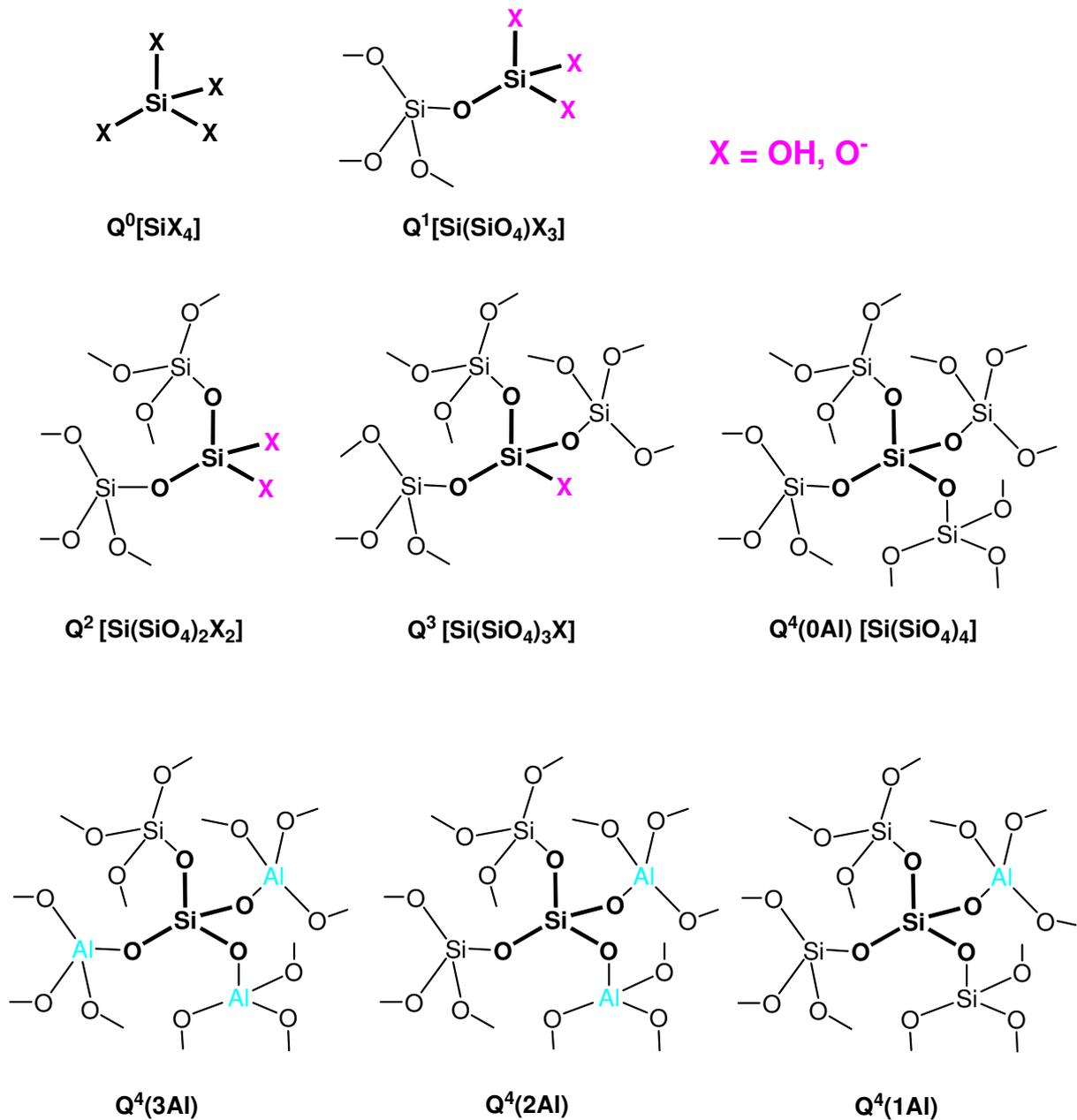


Abb. III-13 Qⁿ-Nomenklatur möglicher Silicium-Umgebungen in (Alumo-)Silicaten

In Tab. III-4 sind Literaturdaten ²⁹Si-chemischer Verschiebungen einiger strukturverwandter 2:1-Dreischichtsilicate sowie deren durch Säurebehandlung erhaltener Produkte zusammengestellt.

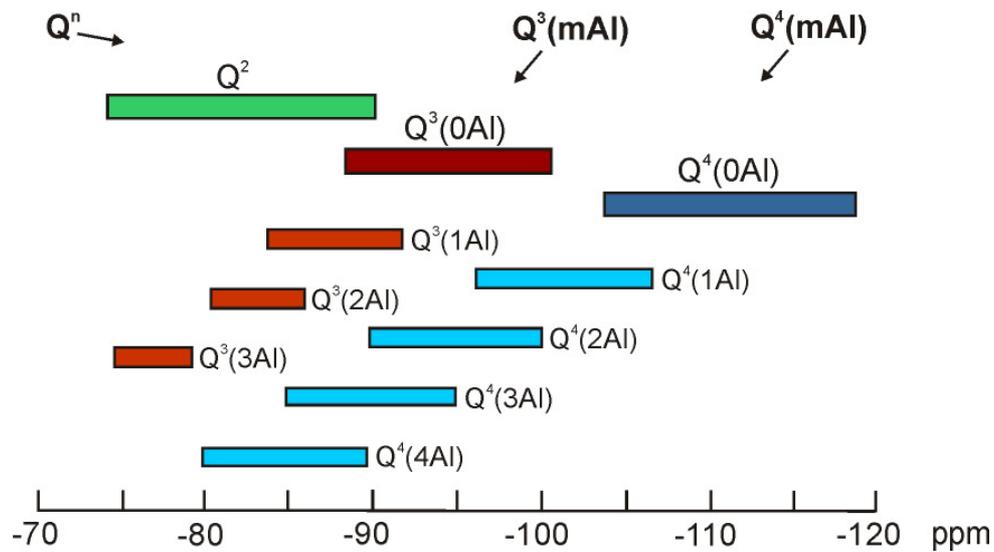


Abb. III-14 Chemische Verschiebungen für die möglichen Silicium-Umgebungen $Q^n(\text{mAl})$ in ^{29}Si MAS-NMR-Spektren von (Alumo-)Silicaten; blau: $Q^4(\text{mAl})$ in Zeolithen, rot: $Q^3(\text{mAl})$ in substituierten Schichtsilicaten ^[80]

Charakteristisch ist das $Q^3(0\text{Al})$ -Signal der strukturellen Tetraederschicht in Montmorilloniten und Hectoriten (-92ppm bis -97ppm), welches die Si-Atome abbildet, die mit drei weiteren SiO_4 -Tetraedern (Q^3) und einem AlO_6 - bzw. MgO_6 -Oktaeder eckenverknüpft sind (Abb. III-15). Ist tetraedrisches Aluminium in der Silicatschicht vorhanden (Montmorillonit, Beidellit, Saponit), so wird es signifikant als $Q^3(1\text{Al})$ -Signal bei -86 bis -89ppm detektiert.

Tab. III-4 Literaturdaten für ²⁹Si-NMR von Montmorillonit und vergleichbaren Dreischichtsilicaten

Quelle	Mineral	unbehandelt		säureaktiviert		Nachweis/ Methode	
		²⁹ Si-NMR δ[ppm]	Q ⁿ	²⁹ Si-NMR δ[ppm]	Q ⁿ		
Tkáč., <i>Clay Miner.</i> 1994 ^[81] ; Breen, <i>J. Mater.</i> <i>Chem.</i> 1995 ^[82]	Montmorillonit JP	-93	Q ³ (0Al)	-111	Q ⁴ (0Al)	²⁹ Si-CP-MAS	
		-87,5 (7%)	Q ³ (1Al)	-105	Q ⁴ (1Al)		
				-101 (15%)	Q ³ (SiOH)		
Tkáč, <i>Clay Miner.</i> 1994 ^[81]	Montmorillonit SWy-1	≅ JP -107,3 (12%)	Q ⁴ (Quarz)	≅ JP (+ Quarz)		²⁹ Si-CP-MAS	
Komadel, <i>Clays</i> <i>Clay Miner.</i> 1996 ^[75]	Hectorit	-95,5	Q ³ (0Al)	-112	Q ⁴ (0Al)	²⁹ Si-CP-MAS	
		-112	Q ⁴ (am. SiO ₂)	-102	Q ³ (SiOH)		
				-92	Q ² (SiOH) ΣQ ² ,Q ³ = 37%		
Delevoye, <i>Clay</i> <i>Miner.</i> 2003 ^[83]	Saponit	<i>x = 0,3 - 0,75:</i>	Q ³ (0Al)			²⁹ Si-MAS	
		-96,9...-92,3	Q ³ (1Al)		—		
		<i>x = 0,5 - 0,75:</i>					
		-89,1...-87,6					
		-84,3...-83,3	Q ³ (2Al)				
Alba, <i>Clays</i> <i>Clay Miner.</i> 2005 ^[84]	Beidellit	-91,9 (80,9%)	Q ³ (0Al)			²⁹ Si-MAS	
		-87,3 (16,0%)	Q ³ (1Al)		—		
		-83,2 (0,8%)	Q ³ (2Al)				
Weir, <i>Clays</i> <i>Clay Miner.</i> 2002 ^[85]	Sepiolith (tetr. Subst.: Fe ³⁺ , Al ³⁺ ; Oktaederpos.: Mg ²⁺)	-98,4 (edge)	Q ³ (0Al)			²⁹ Si-CP-MAS	
		-94,6 (center)				²⁹ Si-COSY	
		-92,1 (intermediate)					¹ H- ²⁹ Si- HETCOR
		-85,0	Q ² (SiOH)				
Dekany, <i>Appl. Clay</i> <i>Sci.</i> 1999 ^[86]	Sepiolith	-86; -91	Q ³ (1Al); ≠ Q ²	-86; -91	Q ³ (1Al)	²⁹ Si-MAS	
		-93; -96; -99	Q ³ (0Al)	-93; -96; -99	+ Defektstellen Q ³ (0Al)	Si/Al-Ber./ Löwenstein- Regel	
				-102	Q ³ (SiOH)/Q ³ (1Al)/Q ³		
				-112	Q ⁴ (0Al)		

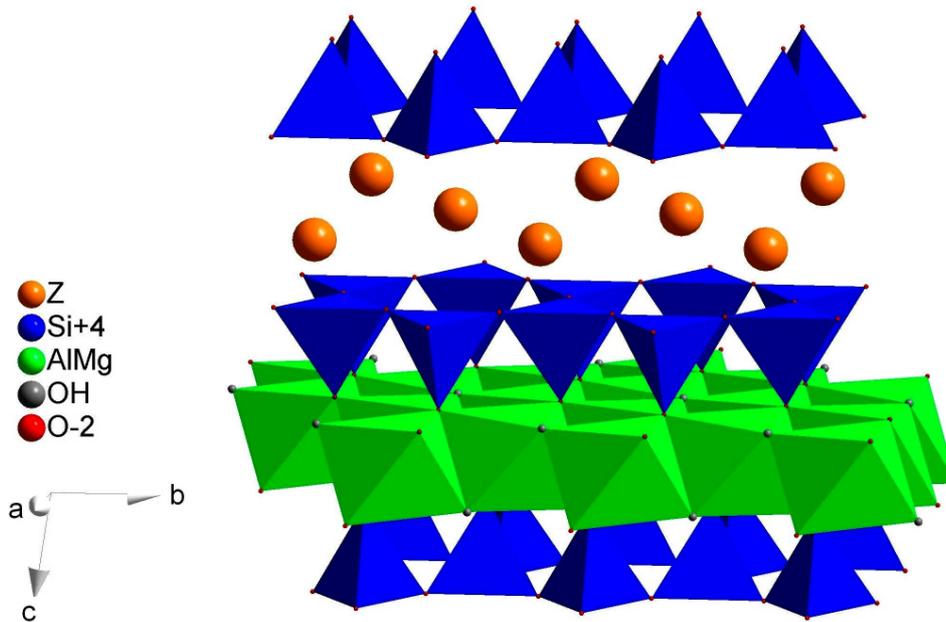


Abb. III-15 Ausschnitt der Kristallstruktur eines quellfähigen Dreischichtsilicats (TOT-Folge mit Kation Z auf den Zwischenschichtplätzen)

Die säurebehandelten Produkte zeigen einheitlich neue Peaks bei -111/ -112ppm, welche vierfach tetraedrisch koordinierte Si-Atomen in neu entstandenen kondensierten Bereichen zuzuordnen sind $Q^4(0Al)$. Weiterhin verbleibendes tetraedrisches Aluminium in den amorphen Randbereichen mit der Konfiguration $Q^4(1Al)$ findet *Tkáč* tieffeldverschoben bei -105ppm. Ferner erscheinen Signale im Q^3 - (-102ppm) und Q^2 -Bereich (-92ppm), die als Defektstellen der amorphen kieselensäureartigen Struktur mit terminalen OH-Gruppen interpretiert werden ($Q^3(OH)/ Q^2(OH)$).^[75,81]

Im Sepiolith sind mittels 2D-NMR-Spektren drei $Q^3(0Al)$ -Signale der Tetraederschicht zwischen -92 und -99ppm unterscheidbar, die sich aus der Faserstruktur dieses Tonminerals erklären. Die Struktur ergibt sich durch Zusammensetzen von Ausschnitten einer Dreischichtstruktur (oktaedrisches Mg, tetraedrische Substitution durch Fe^{3+} und Al^{3+}), die in der Schichtebene in einer Richtung unendlich (Faserlänge), in der anderen Richtung auf acht Oktaeder begrenzt sind. Diese Leisten sind senkrecht zur Schichtebene im Schachbrettmuster, um eine Schichtdicke versetzt, angeordnet. Dadurch entstehen kanalförmige Hohlräumen, in denen sowohl koordinatives Wasser als auch zeolithähnliches Wasser gebunden ist. Mittels ^{29}Si -COSY und 1H - ^{29}Si -HETCOR-Spektren lassen sich den drei auftretenden Q^3 -Signalen Strukturplätze für die entsprechenden Si-Atome innerhalb der begrenzten Schicht-Einheit

zuweisen. Ferner findet *Weir* einen Peak mit sehr geringer Intensität bei -85ppm, welcher aufgrund der sichtbaren Korrelation zu OH-Gruppen (^1H - ^{29}Si -HETCOR) als $\text{Q}^2(\text{OH})$ interpretiert wird.^[85] *Dekany* hingegen ordnet den bei -86 und -91ppm detektierten Signalen im Sepiolith-Spektrum $\text{Q}^3(1\text{Al})$ -Konfiguration zu, gestützt durch Berechnungen des Si/Al-Intensitätsverhältnisses.

Das ^{29}Si -MAS-Spektrum des von *Dekany* säurebehandelten Sepioliths weist ebenfalls wie beim Montmorillonit und Hectorit Q^4 - und Q^3 -Signale mit chemischen Verschiebungen von -112 und -102ppm auf.^[86]

In natürlichen Tonmineralen in variablen Anteilen enthaltener Quarz weist eine chemische Verschiebung von $-109 \pm 2\text{ppm}$ auf ($\text{Q}^4(0\text{Al})$).^[81,87]

Neben den Literaturdaten von natürlichen Tonmineralen ist es für die nachfolgende Interpretation der ^{29}Si -NMR des säureaktivierten Montmorillonits K10 zweckmäßig, NMR-Daten für synthetische Materialien wie Zeolithe und Alumosilicate sowie für synthetische Kieselsäuren und deren Ausgangssilicate hinzuzuziehen (s. Tab. III-5, S. 50).

Dabei stellen Zeolithe einerseits mit überwiegend $\text{Q}^4(0\text{Al})$ - (-108 bis -114ppm) bzw. $\text{Q}^4(4\text{Al})$ - (-89,6; Bsp.: Zeolith A) und Kieselsäuren andererseits mit hauptsächlich $\text{Q}^3(\text{OH})$ -Umgebungen (-101 bis -103ppm) die beiden Pole dar.

Eine Mittelstellung nimmt das synthetische alumosilicatische Molekularsieb Mu-14 ein, in dessen Struktur *Valtchev* neben unterschiedlichen Q^4 -Signalen im ^{29}Si -1H-HETCOR-Spektrum zwei $\text{Q}^3(\text{OH})$ -Peaks (-101; -104ppm) sowie die sauren Zeolith-Gruppierung als $\text{Q}^3(1\text{Al})\text{OH}$ bei -108,0ppm identifiziert.^[88,89] Bei der Differenzierung der Q^4 -Signale wird das bei tiefstem Feld detektierte Signal bei -108,5ppm $\text{Q}^4(0\text{Al})$ -Siliciumatomen zugeordnet, welche von umgebendem Aluminium beeinflusst werden ($\equiv \text{Q}^4(\rightarrow\text{Al})$).

Mit den natürlichen Schichtsilicaten strukturell verwandt sind die synthetischen Na-Schichtsilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, welche im NMR-Spektrum je nach kristalliner Form ein oder zwei vorherrschende $\text{Q}^3(0\text{Al})$ -Signale für die SiO_4 -Tetraederschicht abbilden. Die Werte für die chemische Verschiebung reichen nach *Heidemann* von -86,7 bis -94ppm für Q^3 .

Tab. III-5 Literaturdaten von $^{29}\text{Si-NMR}$ von (Alumo-) Silicaten und Kieselsäuren

Quelle	(Alumo)-Silicat//Kieselsäure	$^{29}\text{Si-NMR}$ δ [ppm]	Q^n	Nachweis/ Methode
Valtchev, <i>Microporous Mesoporous Mat.</i> 2000 ^[89] ; <i>Phys.Chem.Chem. Phys.</i> 2001 ^[88]	Mu-14 (Alumosilicatisches Molekularsieb; ITE-Typ Zeolith)	-101 -103,5 -108,0 -108,5; -112 bis -114	$Q^3(\text{OH})$ $Q^4(1\text{Al})$ oder $Q^3(\text{OH})$ $Q^3(1\text{Al})\text{OH}$ $Q^4(\rightarrow\text{Al}), Q^4(0\text{Al})$	$^{29}\text{Si-CP-MAS}$ $^1\text{H-}^{29}\text{Si-HETCOR}$
Walton, <i>J. Phys. Chem. B</i> 2004 ^[90]	Amorphe Zeolith-Precursor (Synthese aus SiO_2 / am. Al_2O_3)	-91; -100,7; -110,7 -85 -98,5 -89,6 -84	$Q^2/Q^3(\text{OH}); Q^4(\text{SiO}_2)$ $Q^{2-4}(\text{mAl})$ $Q^{2-4}(0\text{Al})$ $Q^4(4\text{Al})$ (Zeolith A) $Q^3(3\text{Al})\text{OH}$	$^{29}\text{Si-CP-MAS}$
Kim, <i>J. Ind. Eng. Chem.</i> 2000 ^[91]	amorphes Na-Silicat: dehydratisiert	-90; -102 -96, -107	Q^3 Q^3	
Heidemann, <i>Z. Allg. Anorg. Chem.</i> 1992 ^[92] ;	synthet. Na-Schichtsilicate: $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS-6)	-94,3 -86,7; -88,6 (-90,3) -90,4 (-86,3; -88,2)	Q^3 Q^3 Q^3	$^{29}\text{Si-MAS}$ $^{29}\text{Si-CP-MAS}$
Heidemann, <i>Z. Allg. Anorg. Chem.</i> 1995 ^[93]	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kanemit) getr. Vakuum/RT 110°C 240°C, 4d	-97,7 -95 (-97,3; -109) -91,3; -93,9 (-109) -89,2; -92,4; -98; -110	Q^3 Q^3 Q^3 Q^3	
Heidemann, <i>Z. Allg. Anorg. Chem.</i> 1985 ^[94]	$\delta\text{-H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Phyllo Kieselsäure, Teilbereiche kondensiert)	-98,4 (75%); -101,9 (25%) -110	$Q^3; Q_4$ $Q^3(\delta\text{-Form}); Q^3$ Q^4	
Almond, <i>J. Mater. Chem.</i> 1997 ^[95] ;	synthet. Na-Schichtsilicate: Kenyait // \cong H-Kenyait Magadiit // H-Magadiit	-101; mehrere Q^4 -Signale -101; -110...-114 (3) // -101,8; Q^4 (keine Angaben)	$Q^3: \cong \text{SiO}\cdots\text{H}$ (H-Br.) $Q^3: \cong \text{SiO}\cdots\text{H}$ (H-Br.); Q^4 // $Q^3(\text{OH})$	$^{29}\text{Si-CP-MAS}$
Schwieger, <i>Z. Kristallogr.</i> 1991 ^[96]	Makatit // H-Makatit	-92...-94 (4) // -102,7; -100,2; 107,5; -114	$Q^3: \cong \text{SiO}^-\text{Na}^+, \cong \text{SiOH}$ // $Q^3(\text{OH}); Q^4$	$^{29}\text{Si-MAS}$ $^{29}\text{Si-CP-MAS}$
Lagaly, <i>J. Mater. Chem.</i> 2002 ^[97]	hydratisiertes K-Silicat (Kenyait-Struktur), (kristalline Kieselsäure)	-92,0 -101,8 -109...-120	Q^2 Q^3 Q^4	$^{29}\text{Si-MAS}$

Das δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS-6), welches der Tetraeder-Schichtstruktur der Tonminerale am ähnlichsten ist (Abb. III-16), zeigt einen Strukturpeak bei $-90,4\text{ppm}$. Beim durch H^+ -Austausch gebildetem Produkt $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kanemit) verschiebt sich der Strukturpeak zu höherem Feld ($-97,7\text{ppm}$). Beim Trocknen im Vakuum wiederum wird das Q^3 -Signal tieffeldverschoben (-95ppm), nach Calcinieren bei 110°C ist eine weitere Tieffeldverschiebung und eine Aufspaltung in zwei intensitätsgleiche Peaks zu beobachten ($-91,3$; $-93,9$). Diese Abweichungen hinsichtlich Peaklage und -anzahl führt *Heidemann* auf Veränderungen der charakteristischen Strukturparameter wie SiO-Bindungslänge und SiOSi-Bindungswinkel beim Trocknungsvorgang zurück. Die ursprünglichen Schichten erfahren eine stärkere Faltung bzw. es entstehen unterschiedlich strukturierte Silicatschichten, wobei $d(\text{SiO})$ größer wird und $\angle\text{SiOSi}$ kleiner.^[93] In allen Trocknungsprodukten ist ferner ein Q^4 -Signal zu beobachten, welches mit zunehmender Temperatur und Trocknungsdauer an Intensität gewinnt und auf eintretende Kondensation von SiOH-Gruppen schließen lässt.

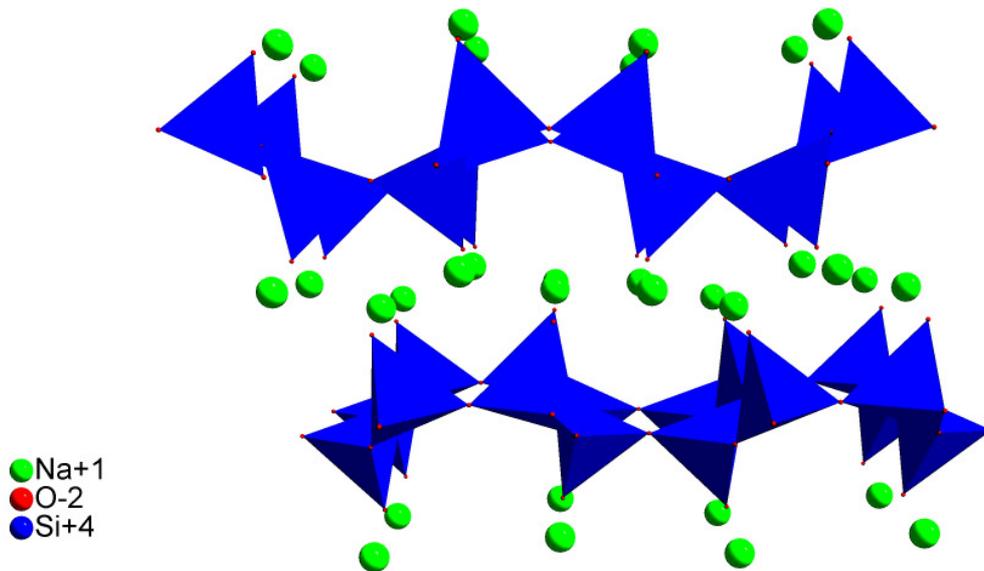


Abb. III-16 Ausschnitt der Kristallstruktur von δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS-6); zwei Tetraederschichten mit Na^+ auf den Zwischenschichtplätzen

Eine weitere Hochfeldverschiebung des Strukturpeaks mit gleichzeitiger Aufspaltung tritt im ^{29}Si -Spektrum der Phyllokieselsäure δ - $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (aus δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) auf. Das Q^4 -Signal bei -110ppm zeigt laut *Heidemann* partiell höher kondensierte Bereiche der Kieselsäure an. Mittels ^{29}Si -CP-NMR wird den Signalen bei $-98,4$ und $-101,9\text{ppm}$

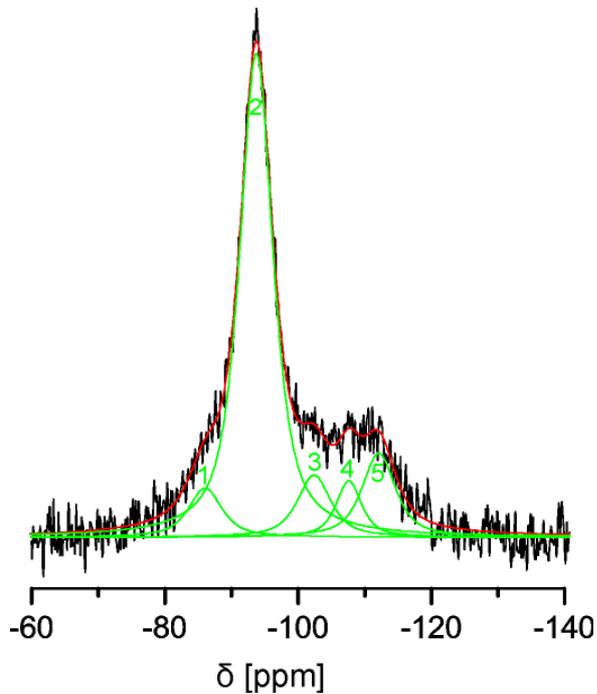
eine $Q^3(OH)$ -Konfiguration zugeordnet. Das erste Signal wird Silicium in einer weitgehend unveränderten δ -Struktur zugewiesen, das zweite Signal dagegen einer Q^3 -Spezies, die zu den durch Kondensation veränderten Q^4 -Bereichen benachbart ist. Die Änderung der chemischen Verschiebung des Q^3 -Strukturpeaks vom Silicat zur Kieselsäure wurde auch an weiteren kristallinen Na-Schichtsilicaten wie Kenyait, Magadiit und Makatit untersucht.^[95,96] Im Kenyait sowie Magadiit wird nur ein Signal bei ca. -101ppm gefunden, welches als $Q^3 (\equiv SiO \cdots H)$ an intermolekularen H-Brücken beteiligten strukturellen Q^3 -Si-Atomen zugeordnet wird. In den NMR-Spektren der entsprechenden Kieselsäure treten nahezu identische Q^3 -Verschiebungen auf. Dagegen findet *Schwieger* im Makatit-Spektrum vier strukturelle Q^3 -Peaks zwischen -92 und -94ppm, also vier verschiedene Si-Typen, die anhand von CP-Spektren als Siloxid-Struktur $\equiv SiO^- Na^+$ (3Signale) und Silanol-Struktur $\equiv SiOH$ (1Signal) identifiziert werden. Das H-Makatit-Spektrum zeigt zwei $Q^3(OH)$ -Signale bei -100,2 und -102,7ppm.^[96]

Aus den aufgezeigten Diskussionen von ^{29}Si -NMR-Spektren von Schichtsilicaten und Alumosilicaten sind folgende Bereiche extrahierbar, die für die anschließende Zuordnung der ^{29}Si -NMR-Signale von Rohmontmorillonit und säureaktiviertem Montmorillonit K10 hilfreich sind:

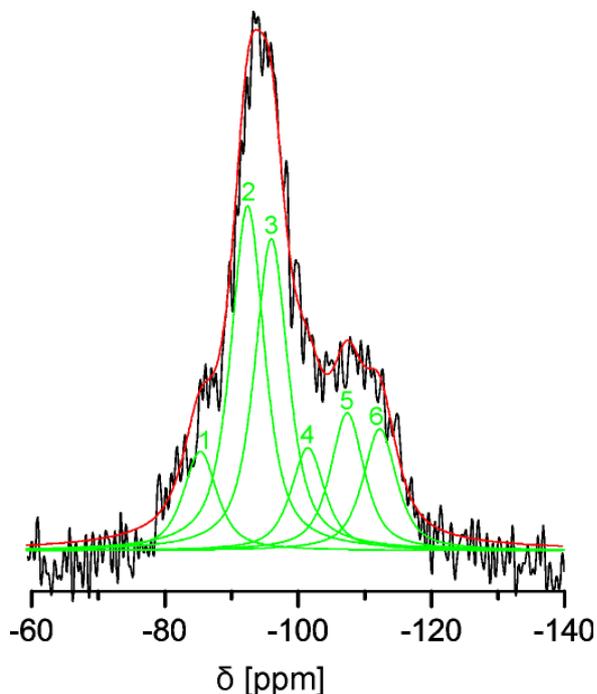
$Q^3(0Al)$	-92 bis -99ppm
$Q^3(1Al)$	-86 bis -89ppm
$Q^4(0Al)$	-108 bis -120ppm
$Q^4(1Al)$	-103,5; -105ppm
$Q^2(OH)_2$	-91; -92ppm
$Q^3(1Al)OH, Q^3(2Al)OH$	-104 bis -98ppm
$Q^3(1Al)OH$	-108,5ppm

^{29}Si -MAS-NMR von Rohmontmorillonit und säureaktivierten Montmorillonit K10

Im Folgenden werden die ^{29}Si -MAS-Spektren von Rohmontmorillonit und Montmorillonit K10 diskutiert (Abb. III-17, Abb. III-18). Dabei sollen die Veränderungen verursacht durch Trocknung sowie Säurebehandlung herausgestellt werden. Es wurden zur Entfaltung die ungeglätteten Spektren herangezogen (Daten s. IV.2.1.8, S. 145).



Rohmontmorillonit, hydratisiert				
Peak Nr.	$Q^n(\text{mAl})$	x_c	A	I [%]
1	$Q^3(1\text{Al})$	-86,0 ($\pm 0,3$)	2950 (± 420)	7 (± 1)
2	$Q^3(0\text{Al})$	-93,7 ($\pm 0,0$)	29100 (± 600)	68 (± 1)
3	$Q^3(\text{OH})$	-102,3 ($\pm 0,4$)	3700 (± 1200)	8 (± 1)
4	$Q^4(\text{Qz})$	-107,6 ($\pm 0,4$)	2600 (± 1700)	5
5	$Q^4(0\text{Al})$	-112,0 ($\pm 0,5$)	5000 (± 1100)	12



Rohmontmorillonit, dehydratisiert				
Peak Nr.	$Q^n(\text{mAl})$	x_c	A	I [%]
1	$Q^3(1\text{Al})$	-85,6 ($\pm 0,2$)	4650 (± 280)	9 (± 1)
2	$Q^3(0\text{Al})$	-92,7 ($\pm 0,1$)	16100 (± 1000)	31 (± 1)
3	$Q^3(0\text{Al})$	-96,3 ($\pm 0,2$)	14600 (± 900)	28 (± 1)
4	$Q^3(\text{OH})$	-101,7 ($\pm 0,4$)	4820 (± 420)	9 (± 1)
5	$Q^4(\text{Qz})/$ $Q^4(\rightarrow\text{Al})$	-107,7 ($\pm 0,3$)	6450 (± 440)	12 (± 1)
6	$Q^4(0\text{Al})$	-112,5 ($\pm 0,3$)	5710 (± 450)	11 (± 1)

Abb. III-17 Kurvenfit des ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrums (direkte Anregung) von hydratisiertem und dehydratisiertem (200 °C) Rohmontmorillonit

Der Kurvenverlauf des ^{29}Si -Spektrums von ungetrocknetem Rohmaterial lässt sich mit fünf Peaks anpassen. Dabei sind deutlich Q^3 - (-93,7ppm; -102,3ppm) und Q^4 -Konfiguration (-107,6ppm; -112ppm) unterscheidbar. Der intensivste Peak bei -93,7ppm ist der die Tetraederschicht charakterisierende Strukturpeak $\text{Q}^3(0\text{Al})$. Das Signal bei -86ppm entspricht gemäß der chemischen Verschiebung Q^2 - oder Q^3 -Konfiguration. Aufgrund der prozentualen Intensität von ca. 8% (Mittelwert aus ungetrocknetem und getrocknetem Rohmontmorillonit) ist die Zuordnung des Signals zu $\text{Q}^3(1\text{Al})$ plausibel, welches auf tetraedrische Al-Substitution zurückzuführen ist. In Anlehnung an die Löwenstein-Regel, welche nur ein benachbartes Aluminium-Atom pro tetraedrischer Koordinationssphäre eines Silicium-Atoms annimmt, errechnet sich mit der Formel

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{100\%}{0,33 [\text{Si}(\text{Al})]}$$

der Anteil von Aluminium pro Einheitszelle (4Si-Atome) zu 0,11Al/uc. Dieser Wert liegt an der obersten Grenze der von *Vogt* und *Köster* bestimmten Al-Substitutionen für niederbayerische Montmorillonite.^[51] Die Anwesenheit von tetraedrischem Aluminium im Rohmontmorillonit wird ferner durch die folgenden ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen (III.1.6.2, S. 59) sowie durch Literaturwerte (s. Tab. III-4, S. 47) bestätigt.

Nicht auszuschließen ist jedoch ein Beitrag von $\text{Q}^2(\text{OH})$ -Anteilen, welche möglicherweise von als Verunreinigung vorhandenen amorphem (Alumo)Silicaten (Allophan) stammen (s. Tab. III-4). Letzteres würde auch das $\text{Q}^3(\text{OH})$ -Signal bei -102ppm erklären. Die Anwesenheit von Q^4 -Signalen sowie die Erhöhung des Q^4 -Anteils im thermisch behandelten Rohmontmorillonit – durch Kondensation (s. Tab. III-5, S. 50) – könnten als Indizien für amorphes Silica gesehen werden.

Ebenfalls als Beimengung findet sich Quarz als Signal bei -107,6ppm (s. Tab. III-5). Die ermittelte Intensität des Signals von 5mol-% im hydratisierten Rohmontmorillonit entspricht einem Quarzanteil von ca. 3Gew.-%. Dieser Wert steht im Einklang mit den von *Köster* und *Vogt* bestimmten Quarzgehalten niederbayerischer Montmorillonite.^[51]

Durch die Trocknung bei 200 °C ist eine Aufspaltung des Q^3 -Strukturpeaks zu beobachten (-92,7ppm; -96,3ppm). Dies entspricht den Untersuchungen am Kanemit (s.o. und Tab. III-5), allerdings hier beim Rohmontmorillonit verbunden mit einer

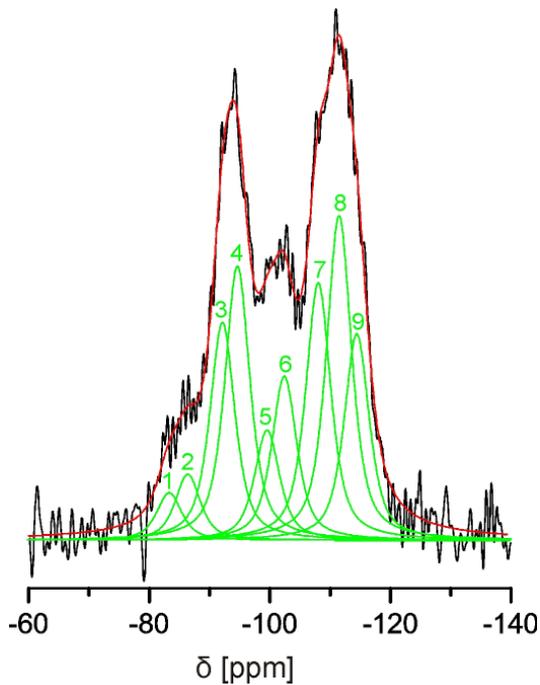
Hochfeldverschiebung des Signals. Die Existenz zweier $Q^3(0Al)$ -Peaks nach dem Trocknungsvorgang spiegelt zwei unterscheidbare Si-Positionen in der kollabierten Schichtstruktur wider. Die Hochfeldverschiebung lässt – gemäß *Heidemann* – auf kürzere SiO-Bindungsabstände sowie auf eine Aufweitung des SiOSi-Bindungswinkels schließen. Ähnliche Veränderungen dieser Strukturparameter werden vom Übergang Silicat zu Kieselsäure beobachtet. Möglicherweise spielt hierbei eine bei der Dehydratisierung sich verändernde Wechselwirkung zwischen Siliciumtetraedern und Zwischenschichtwasser eine gewisse Rolle (s. III.1.5, S. 34).

Die anderen Signale des ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrums sind bezüglich ihrer chemischen Verschiebung nahezu gleich. Jedoch ist im dehydratisierten Rohmontmorillonit eine Verschiebung des $Q^3:Q^4$ -Verhältnisses zugunsten des Q^4 -Anteils zu beobachten. Die Intensität des $Q^3(0Al)$ -Signals ist im dehydratisierten Material vermindert ($\Delta I = -7\%$), gleichzeitig wird der dem Quarz zugeordnete Peak bei ca. -108ppm verstärkt ($\Delta I = +7\%$). Letzteres ergibt sich vermutlich aus Überlagerung eines neuen Signals mit Q^4 -Umgebung, welche möglicherweise durch Kondensation amorpher Bestandteile entstanden ist (s.o.). Die chemische Verschiebung von $-108,5\text{ppm}$ wird im alumosilicatischen Mu-41 Siliciumatomen mit $Q^4(0Al)$ zugeordnet, welche von Aluminium in der näheren Umgebung beeinflusst werden ($Q^4(\rightarrow Al)$, s. Tab. III-5, S. 50).

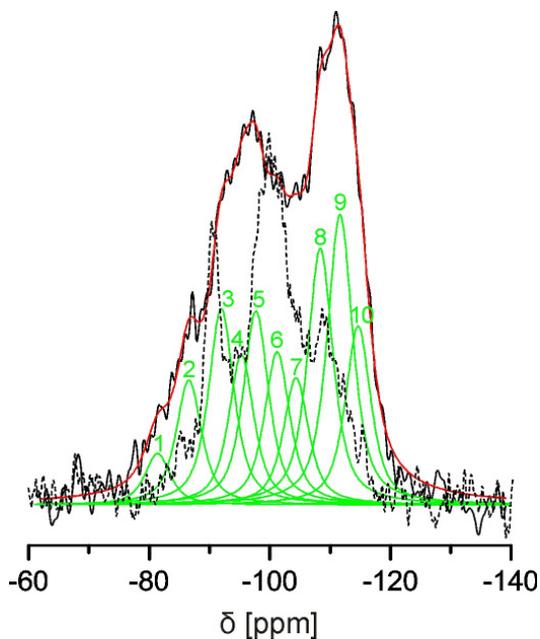
Die Herkunft der beträchtlichen SiOH- sowie Q^4 -Anteile im Rohmontmorillonit kann nicht eindeutig geklärt werden.

In Abb. III-18 sind die Siliciumspektren des ungetrockneten und des bei 200°C ausgeheiztem säureaktivierten Montmorillonits K10 dargestellt. Im Vergleich zum Rohmaterial sind deutliche Veränderungen ersichtlich. Die Säurebehandlung führt zur teilweisen Auflösung der strukturellen $Q^3(0Al)$ -Einheit unter gleichzeitiger Bildung von kondensierter amorpher Kieselsäure mit Q^4 -Konfiguration.

III Versuchsergebnisse



Montmorillonit K10, hydratisiert				
Peak Nr.	Q ⁿ (mAl)	x _c	A	I [%]
1	Q ²	-83,1 (±0,6)	1870 (±600)	3 (±2)
2	Q ³ (1Al)	-86,2 (±0,6)	2590 (±560)	4 (±2)
3	Q ² (OH) ₂ / Q ³ (0Al)	-91,9 (±0,2)	8500 (±1200)	13 (±2)
4	Q ³ (0Al)	-94,4 (±0,2)	10700 (±1200)	16 (±2)
5	Q ³ (OH)	-99,3 (±0,4)	4310 (±780)	6 (±2)
6	Q ³ (OH)	-102,2 (±0,3)	6420 (±810)	10 (±2)
7	Q ⁴ (Qz)/ Q ⁴ (→Al)	-107,8 (±0,1)	10100 (±500)	15 (±2)
8	Q ⁴ (0Al)	-111,3 (±0,2)	12700 (±700)	20 (±2)
9	Q ⁴ (0Al)	-114,2 (±0,2)	8080 (±830)	13 (±2)



Montmorillonit K10, dehydratisiert				
Peak Nr.	Q ⁿ (mAl)	x _c	A	I [%]
1	Q ²	-80,9 (±0,3)	2860 (±300)	3 (±2)
2	Q ³ (1Al)	-86,1 (±0,2)	6940 (±330)	7 (±2)
3	Q ² (OH) ₂ / Q ³ (0Al)	-91,5 (±0,2)	10900 (±1000)	11 (±2)
4	Q ³ (0Al)	-94,8 (±0,5)	8300 (±2300)	9 (±2)
5	Q ³ (O...H)/ Q ³ (0Al)	-97,2 (±0,5)	10800 (±2300)	11 (±2)
6	Q ³ (OH)	-100,7 (±0,4)	8500 (±1000)	9 (±2)
7	Q ³ (OH)	-103,9 (±0,4)	7100 (±1000)	8 (±2)
8	Q ⁴ (Qz)/ Q ⁴ (→Al)	-107,9 (±0,2)	14200 (±900)	15 (±2)
9	Q ⁴ (0Al)	-111,2 (±0,2)	16100 (±1000)	17 (±2)
10	Q ⁴ (0Al)	-114,2 (±0,2)	10000 (±1100)	10 (±2)

Abb. III-18 Kurvenfit der ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren von hydratisiertem und dehydratisiertem (200 °C) Montmorillonit K10 (gestr. Linie: ²⁹Si-CP-MAS, zum CP-Spektrum korrelierende Signale farbig hinterlegt)

Der Kurvenfit zeigt zwei einer $Q^3(0Al)$ -Umgebung zuzuordnende Peaks bei -91,9ppm und -94,4ppm. Die Aufspaltung des Q^3 -Signals (deutliche Asymmetrie der breiten Q^3 -Bande) zeigt im Kontrast zum Rohmontmorillonit einen zweiten tieffeldverschobenen Strukturpeak (-91,9ppm). Durch die teilweise Auflösung der Dreischichtstruktur liegt eine inhomogenere Struktur vor, es entstehen verschiedene mögliche Umgebungen für Silicium-Atome in der Tetraederschicht. Dies wird deutlich am Beispiel des Sepioliths (s.o.), in welchem je nach Lage drei chemische Verschiebungen für die Q^3 -Silicium-Atome unterschieden werden können (s. Tab. III-4, S. 47).

Im Q^4 -Bereich des ^{29}Si -Spektrums lassen sich zwei $Q^4(0Al)$ -Signale bei -111,3ppm und -114,2ppm sowie einen zum Quarz gehörenden Peak bei -107,8ppm anpassen. Allerdings ist die Intensität des Quarzpeaks mit 15mol-% sehr hoch; dies würde einem recht hohen Gewichtsanteil von ca. 10% entsprechen (lt. Datenblatt Südchemie Quarzanteil <5Gew.-%). Vermutlich liegt eine Überlagerung eines dritten Q^4 -Peaks mit der chemischen Verschiebung von ca. -108ppm vor, welche typisch für Al-reiche Alumosilicate und Zeolithe ist ($Q^4 \rightarrow Al$).

Die Verschiebungen der zwei Hochfeldpeaks sind charakteristisch für kondensierte Bereiche in säurebehandelten Dreischichtsilicaten oder hydratisierten (Alumo-) Silicaten s. (Tab. III-4 u. Tab. III-5, S. 47, 50). Ein der $Q^4(1Al)$ -Konfiguration entsprechendes Signal für in der kondensierten Phase von Aluminium benachbartes Silicium (Tkáč, -105ppm) kann nicht detektiert werden.

Der Kurvenfit des Spektrums zeigt ferner zwei Peaks bei -99,3ppm sowie -102,2ppm, welche Si-Atome mit OH-Gruppen abbilden ($Q^3(OH)$). Diese werden als Defektstellen in der säureangegriffenen Silicatstruktur bzw. Defektstellen der entstandenen amorphen Kieselsäure erklärt. Tatsächlich zeigen sowohl säureaktivierte Schichtsilicate als auch kristalline Kieselsäuren im ^{29}Si -MAS-NMR eine vergleichbare chemische Verschiebung bei ca.-101ppm s. (Tab. III-4 u. Tab. III-5, S. 47, 50). Die hier beobachtete Aufspaltung in zwei Signale mit deutlich differenten Werten (\approx -99ppm; \approx -102ppm) findet sich beim säurebehandelten Sepiolith (-99ppm: $Q^3(0Al)$), in der Phyllokieselsäure (δ - $H_2Si_2O_5$) sowie im H-Makatit (s. Tab. III-4 u. Tab. III-5).

Die Trocknung des Montmorillonits K10 führt im Spektrum zu einer Signalverbreiterung in der Q^3 -Region. Im Kurvenfit drückt sich dies durch ein zusätzliches Signal bei -97,2ppm sowie durch eine Hochfeldverschiebung der beiden $Q^3(OH)$ -Signale zu

-100,3 und -103,9ppm aus. Dies entspricht den dargestellten Veränderungen im Spektrum beim Rohmontmorillonit.

Da jene Si-Atome, welche Protonen tragen bzw. möglicherweise an H-Brücken-Bindungen beteiligt sind, potentielle reaktive Zentren darstellen, wurde ein CP-Spektrum mit kürzeren Kontaktzeiten der getrockneten K10-Probe aufgenommen, in welchem die Signale der SiOH-Gruppierungen verstärkt werden. Der Kurvenverlauf des ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrums (gestrichelte Linie in Abb. III-18) weist ein scharfes Signal bei -90,4ppm und ein breiteres Signal mit der Peakspitze bei -99,7ppm auf. Beiden Signalen kann aufgrund ihrer hohen Intensität eindeutig direkte Wechselwirkung mit Protonen nachgewiesen werden. Der dritte im CP-Spektrum auftretende Peak liegt innerhalb des „Signalbauches“ des direkt angeregten ^{29}Si -Spektrums. Nachdem hier eine Polarisierung über den Raum vorliegt, ist diesem intensitätsschwachen Signal keine Bedeutung beizumessen, da auch Wechselwirkungen von Si-Atomen mit entfernten Protonen detektiert werden. Jedoch bestätigt das Auftreten dieses schwachen CP-Signals bei ca. -108ppm die Überlagerung eines weiteren (Q^4 -)Peaks mit dem Quarz-typischen Signal (s.v.).

Der Vergleich mit den angefitteten Peaks zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des intensitätsstärksten Signals mit den drei Peaks 5,6 und 7 (-97 bis -104ppm) des direkt angeregten Spektrums, wobei ein vorherrschendes $\text{Q}^3(\text{OH})$ -Signal mit einem δ -Wert von ca. -100ppm identifiziert werden kann (Abb. III-18, Signale in Tabelle farbig hinterlegt). Auffallend ist, dass offensichtlich die eher dem Bereich $\text{Q}^3(\text{OAl})$ zugehörige chemische Verschiebung von -97ppm Si-Atome mit starken H-Wechselwirkungen abbildet.

Aufschlussreich ist das CP-Signal mit $\delta \approx -90\text{ppm}$, welches zweifellos als $\text{Q}^2(\text{OH})_2$ interpretiert werden kann. Folglich sind in dem im Kurvenfit angepassten Peak 3 neben strukturellen $\text{Q}^3(\text{OAl})$ -Einheiten noch Q^2 -Anteile enthalten. Diese Q^2 -Defektstellen entstehen ebenfalls wie $\text{Q}^3(\text{OH})$ durch den Säureangriff und sind an den kieselensäureähnlichen Randbereichen lokalisiert. Im ^{29}Si -MAS-NMR von säurebehandeltem Hectorit^[75], von Silicagel^[98] sowie kristallinen Kieselensäuren^[97] werden $\text{Q}^2(\text{OH})_2$ -Signale bei -92ppm detektiert.

Anhand der ermittelten Intensitäten für $\text{Q}^3(\text{OH})$ und $\text{Q}^2(\text{OH})_2$ der ^{29}Si -Spektren von hydratisiertem und dehydratisiertem Montmorillonit K10 lässt sich ein Wertebereich für die Silanolgruppenkonzentration festlegen. Da die Lage des CP-Signals für

$Q^2(OH)_2$ ($\delta \approx -90\text{ppm}$) nicht exakt mit dem Fitpeak 3 übereinstimmt ($\delta \approx -91,5\text{ppm}$) (s.o.), der Anteil an Q^2 somit nicht eindeutig festgelegt werden kann, werden Grenzwerte für die Gesamtintensität der SiOH-Gruppen wie folgt berechnet (s. Abb. III-18):

$$I_{\max}(\text{SiOH, K10}_{\text{hydrat.}}) = I_{\max}(\text{SiOH, K10}_{\text{dehydrat.}}) = I(\text{Peak3}) + I(\text{Peak5}) + I(\text{Peak6}) = 29\%$$

$$I_{\min}(\text{SiOH, K10}_{\text{hydrat.}}) = I_{\min}(\text{SiOH, K10}_{\text{dehydrat.}}) = I(\text{Peak5}) + I(\text{Peak6}) = 17\%$$

Da mit dem K10 kein einphasiges Material mit definierter Strukturformel vorliegt, ist nur eine grobe Abschätzung möglich. Mit den Annahmen

- × $M(\text{K10}) = M(\text{Z}^{+}_{0,36}\{[\text{Al}_{1,64}\text{Mg}_{0,36}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_2\} \cdot n\text{H}_2\text{O}) \approx 370 \text{ g/mol}$
- × $\approx 10\text{Gew.}\% \text{ Quarz als Fremdphase (aus } ^{29}\text{Si-MAS-NMR berechnet)}$

ergibt

$$I_{\max} = 2,8\text{mmol/g und } I_{\min} = 1,6\text{mmol/g \quad sowie } \bar{I}(\text{SiOH}) \approx 2,2\text{mmol/g.}$$

Die Abschätzung liefert gleiche Werte für die Silanolgruppenkonzentration von hydratisiertem und bei 200°C dehydratisiertem Montmorillonit K10 zwischen $1,6\text{mmol/g}$ und $2,8\text{mmol/g}$.

III.1.6.2 ^{27}Al -MAS-NMR

Neben der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie leistet die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie einen weiteren Beitrag zur Strukturaufklärung von aluminiumhaltigen Schichtsilicaten sowie Alumosilicaten. ^{27}Al ist ein Quadrupolkern mit starken quadrupolaren Wechselwirkungen, welche zu einer ausgeprägten Linienverbreiterung in Festkörper-NMR-Spektren führt. Durch Überlagerung von Rotationsseitenbanden bei niedrigen Rotationsfrequenzen wird eine detaillierte Auswertung von Schichtsilicat-Spektren zusätzlich erschwert. Ferner ist aufgrund der Quadrupoleigenschaften keine Integration und somit keine Aussage über Intensitätsverhältnisse möglich.

Abb. III-19 zeigt Ausschnitte der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Rohmontmorillonit und Montmorillonit K10 im hydratisierten Zustand.

Aluminium zeigt je nach vorliegender Koordinationszahl und Art der Liganden charakteristische chemische Verschiebungen. In anorganischen Festkörpern (Zeolithe, Schichtsilicate, amorphe Aluminosilicate) wird Aluminium in oktaedrischer Koordination ($\text{Al}^{[6]}$) mit einer chemischen Verschiebung von 0-15ppm sowie tetraedrisches Aluminium ($\text{Al}^{[4]}$) bei 50-75ppm detektiert. Fünffachkoordiniertes Aluminium $\text{Al}^{[5]}$ wird dem Bereich zwischen $\text{Al}^{[6]}$ und $\text{Al}^{[4]}$ ($\approx 30\text{ppm}$) zugeordnet. [99,100]

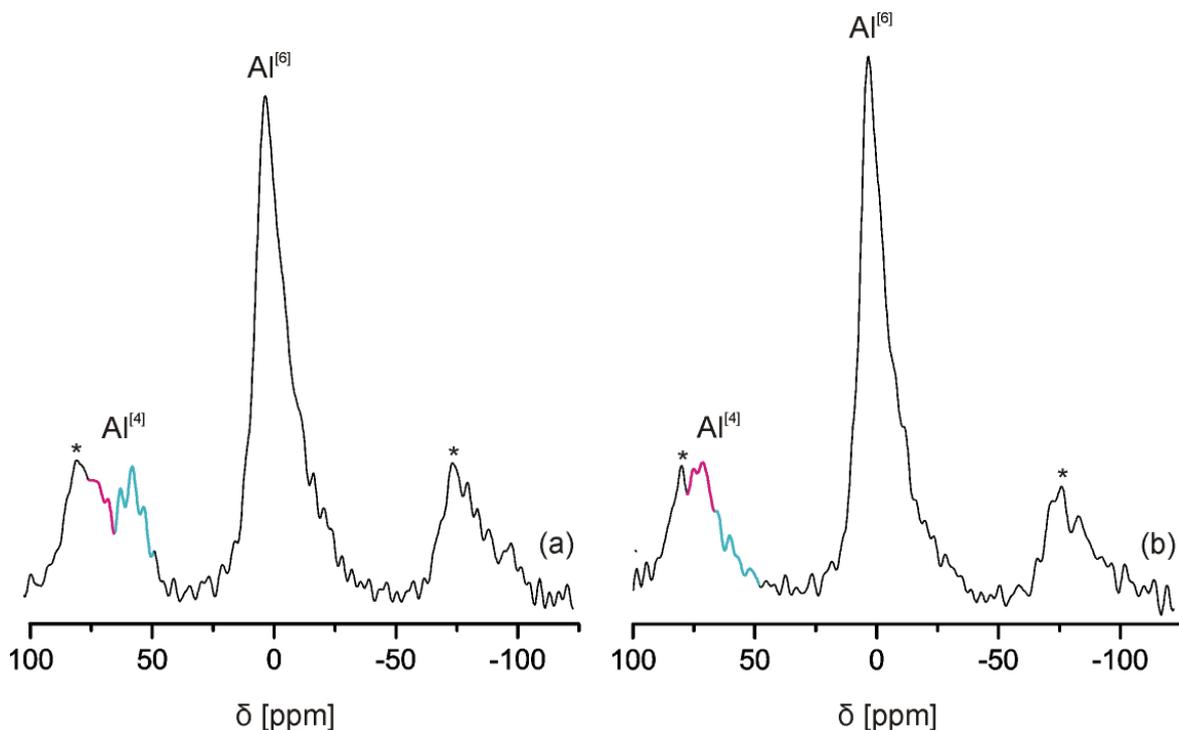


Abb. III-19 Ausschnitte der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von hydratisiertem (a) Rohmontmorillonit und (b) säureaktiviertem Montmorillonit K10; Spinfrequenz 10kHz; *Rotationsseitenbanden

Im Spektrum des Rohmontmorillonits ist ein intensiver, scharfer Peak bei 3,3ppm zu erkennen, welcher das oktaedrische Aluminium der AlO_6 -Schicht abbildet. Ferner erscheint ein Signal bei 58ppm sowie ein weiteres, von der Spinseitenbande überlagertes bei 71ppm. Diese beiden Peaks sind nach ihrer chemischen Verschiebung tetraedrisch koordiniertem Aluminium zuzuordnen. Die Werte für oktaedrisches (0-3ppm^[81,82]) und tetraedrisches Aluminium sind im Einklang mit in der Literatur für Dreischichtsilicate mit tetraedrischer Aluminium-Substitution beschriebenen chemische Verschiebungen ($\text{Al}^{[4]}$: Montmorillonit, roh / säurebeh.: 67-69ppm [zusätzlich:

53-60ppm], *Tkáč*^[81]; Beidellit: 69ppm, *Alba*^[84]; Saponit: 61-64ppm, *Delevoye*^[83]; Sepiolith, roh / säurebeh.: 66/70ppm [zusätzlich: 55ppm], *Dékány*^[86]).

Das Spektrum des säurebehandelten K10 weist ein identisches Signal für oktaedrisches Aluminium auf; eine Veränderung durch die Anwesenheit von oktaedrischem Zwischenschicht-Aluminium ist nicht zu erkennen.

In diesem Zusammenhang diskutieren *Rhodes* und *Brown* in ihrer ²⁷Al-NMR-Studie über Autotransformation und Alterungsprozesse säureaktivierter Montmorillonite die Unterscheidung von strukturellem Al^[6] in der Oktaederschicht (breites Signal) und hydratisiertem [Al(H₂O)₆]³⁺ der Zwischenschicht (scharfes Signal). Die Spektren der 4h säurebehandelten Materialien lassen bei diesen Autoren zwei scharfe Signale für oktaedrisches Aluminium zwischen 0 und -3ppm erkennen, welche als charakteristisch für sehr mobile Al³⁺-Ionen auf den Kationenaustauschplätzen bezeichnet werden. Die Aufspaltung in zwei Signale wird auf zwei existente, deutlich verschiedene Umgebungen für die hydratisierten Al³⁺ zurückgeführt: Die Autoren postulieren zwei differente Feststoffphasen, eine Silicatphase, mit denen die Al³⁺ über ungesättigte Bindungen (Defektstellen) assoziieren und die noch erhaltene Schichtstruktur. Durch den Alterungsprozess (fortschreitender Verlust von strukturellen Aluminiums durch Migration von H⁺ auf die Oktaederplätze; Autotransformation) erscheinen im Spektrum zwei deutlich aufgelöste Signale.^[101]

In der Region tetraedrisch koordinierten Aluminiums ist ebenfalls analog zum Rohmontmorillonit ein Peak bei 71ppm sichtbar, das Signal bei 58ppm ist verschwunden. Diese zweite im Spektrum des Rohmaterials auftretende, Al^[4]-zugehörige chemische Verschiebung im Intervall von ca. 50-60ppm wird in der Literatur ebenfalls erwähnt, allerdings mit unterschiedlichen Deutungen. *Tkáč* findet einen Peak bei 53-60ppm nach langer Säurebehandlung von Montmorillonit (6m HCl) und erklärt jenen als Al^[4] der entstehenden amorphen Kieselsäurebereichen.^[81] Im ²⁷Al-MAS-NMR von JP Montmorillonit entdeckt *Breen* zwei Signale bei 68 und 55ppm, wobei letzteres nach 6-stündiger Reaktion mit 1m H₂SO₄ verschwindet, nach anschließendem Kationenaustausch mit Na⁺ aber deutlich verstärkt auftritt. *Breen* führt diese Beobachtungen auf „vulkanisches Glas“ zurück, welches in vergleichbarer Körngröße und Dichte – und damit schwer zu separieren – neben dem Schichtsilicat vorliegt.^[82] In der Arbeit von *Woessner* wird ein entsprechendes Signal als Verunreinigung mit tetraedrischem Aluminium aus Netzwerk-Silicaten identifiziert.^[102]

Bei dem zu identifizierenden Signal im Spektrum des Rohmontmorillonits in vorliegender Arbeit handelt es sich demgemäß mit großer Wahrscheinlichkeit um eine amorphe Al-Verbindung, welche durch die Säure herausgelöst wird und somit im Spektrum des K10 nicht mehr erscheint. Der Gehalt an amorphen Al_2O_3 in niederbayerischen Montmorilloniten wird anhand den Untersuchungen von *Köster* und *Vogt* mit einem Wert von ca. 2Gew.-% bestätigt.^[51] Ferner nennt *Wimperis* in seinen ^{27}Al -MAS-Studien eine typische chemische Verschiebung von ca. 60ppm für tetraedrisches Aluminium in amorphen Alumosilicaten.^[99]

III.1.6.3 ^1H MAS NMR

Mittels der ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie lassen sich Art, Lage und evtl. Anzahl vorhandener Protonen im Festkörper bestimmen.

Alba et al. diskutiert ^1H -MAS-NMR-Spektren für di- und trioktaedrische Schichtsilicate ^[103,104]. Das erhaltene breite Protonensignal setzt sich aus strukturellen Hydroxylgruppen (Al-OH) und Zwischenschichtwassermolekülen zusammen. Dabei ist Peakform und -position allein abhängig vom Smectit-Typ, nicht vom vorliegenden Zwischenschichtkation. Gemäß *Albas* Untersuchungen liegen die chemischen Verschiebungen struktureller OH trioktaedrischer Smectite bei ca. 0,5ppm, in dioktaedrischen Smectiten wie Montmorillonit bei ca. 2ppm.^[104] Das in der Zwischenschicht gebundene Wasser wird als breites Signal zwischen 4 und 6ppm detektiert. Während trioktaedrische Schichtsilicate ein gut aufgelöstes ^1H -Spektrum mit unterscheidbarer H_2O - und OH-Signale ergeben, zeigen dioktaedrische Materialien im hydratisierten Zustand eine breite unaufgelöste Bande. Dies erklärt sich mit der unterschiedlichen Position der der oktaedrischen OH-Gruppen innerhalb einer pseudohexagonalen Kavität der Tetraederschicht. So liegt die OH-Bindungsachse in dioktaedrischen Smectiten nicht senkrecht zur ab-Ebene wie in trioktaedrischen Smectiten, sondern parallel dazu in Richtung Tetraederspitzen zeigend, was die Ausbildung von H-Brücken zwischen den OH und den apikalen O-Atomen der Tetraederschicht ermöglicht. Letzteres führt einerseits zu einer Tieffeldverschiebung des H-Signals, andererseits durch mobile Protonen zu einer Peakverbreiterung.

Das in Abb. III-20 gezeigte ^1H -MAS-NMR-Spektrums von bei 200°C getrocknetem Rohmontmorillonit bestätigt *Albas* Ausführungen. Zu sehen ist ein breites Signal mit Maximum bei ca. 4ppm (H_2O) mit einer Schulter bei ca. 2ppm (strukturelle AlOH). Das überlagerte Spektrum des ungetrockneten Materials weist lediglich ein aufgrund des enthaltenen Zwischenschichtwassergehalts breiteres Signal mit unverändertem Maximum auf. Es zeigt sich aber, dass die bei 200°C thermisch behandelte Probe nicht vollständig dehydratisiert ist.

Deutlich verschieden ist das gemessene Signal des säurebehandelten Montmorillonit K10. Die neben der intakten Dreischichtstruktur existenten kieselsäureartigen Bereiche bilden sich in Form einer Aufspaltung des Protonensignals im ^1H -MAS-NMR-Spektrum ab. Die für dioktaedrische Smectite charakteristische Bande überlagert eine Vielzahl an neu auftretenden Signalen. Das Signal erstreckt sich von 0 bis ca.

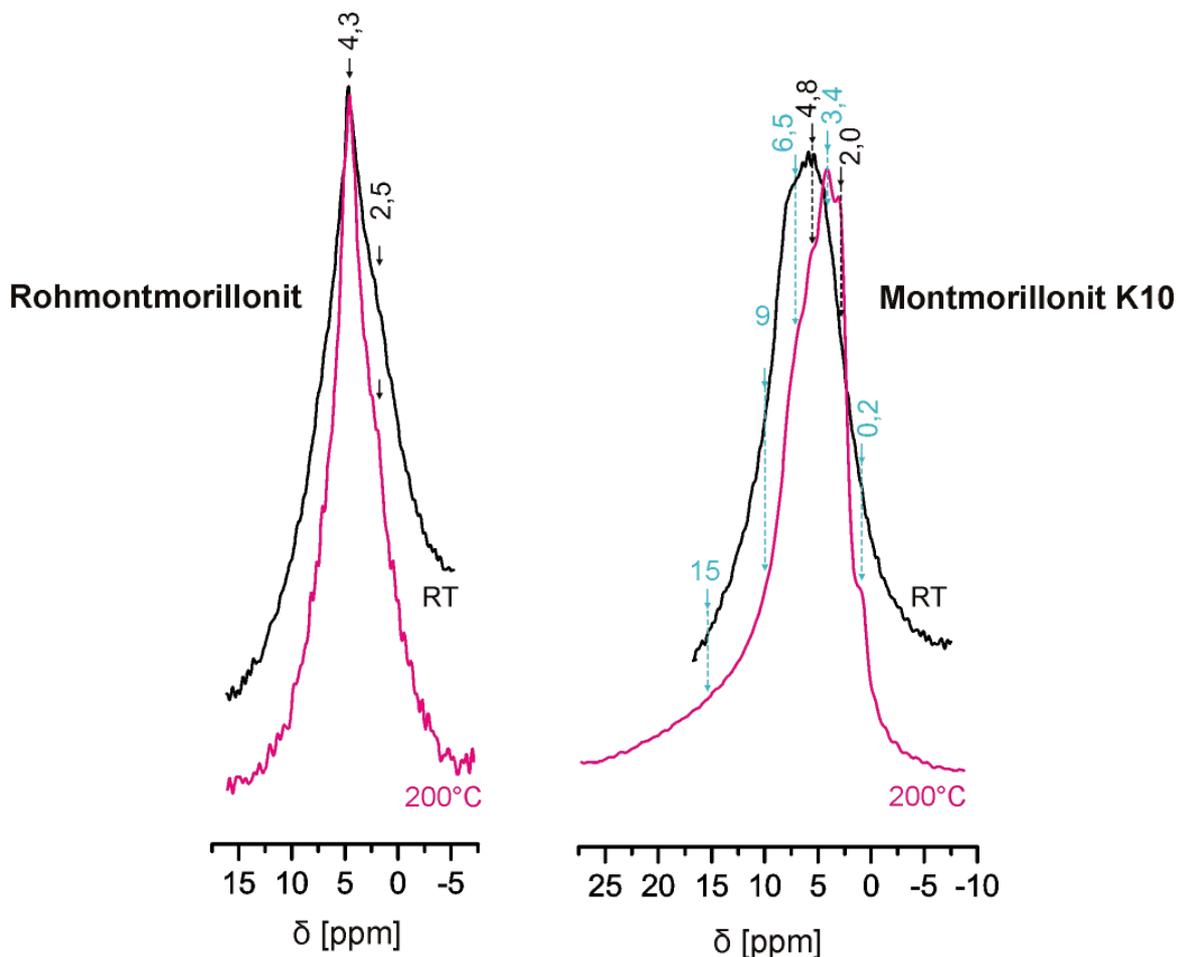


Abb. III-20 Ausschnitte der ^1H -MAS-NMR-Spektren von ungetrocknetem und bei 200°C calc. Rohmontmorillonit (li.) und säureaktiviertem Montmorillonit K10 (re.); Spinfrequenz: (a) 10kHz

25ppm, was eine weite Streuung verschiedenartiger mobiler Protonen widerspiegelt. Die Verbreiterung des Protonensignals im hydratisiertem K10 im Vergleich zum dehydratisierten K10 zeigt den größeren Wassergehalt und damit resultierende höhere Mobilität der Protonen an; die relative Intensität des Hydratwassers ($\delta = 4\text{-}5\text{ppm}$) steigt deutlich an. Gleichzeitig ist eine Tieffeldverschiebung des Protonensignals zu beobachten, was eine erhöhte Acidität der Protonen im hydratisierten K10 nachweist.

Kennedy et al. identifiziert und quantifiziert mittels ^1H -MAS-NMR an Zeolith und mesoporösen Alumosilicaten (MCM) vielfache H-Typen. Dabei werden Hydroxylgruppen mit einer chemischen Verschiebung von 1,5-2,5ppm (isolierte SiOH, H-Brücken-SiOH, AlOH) und (Brønstedt-)saure Protonen zwischen 3,5 und 6ppm (SiOHAl: 3,8ppm) unterschieden. Stark tieffeldverschobene breite Signale ($>5\text{ppm}$) werden als hoch bewegliche, delokalisierte acide Protonen bezeichnet.^[105]

Dieser Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung δ und Säurestärke von Oberflächen-OH-Gruppen wird in der Festkörper-NMR-Fachliteratur unter Zuhilfenahme thermodynamischer Berechnungen bestätigt, ebenso wie die charakteristischen ^1H -NMR-Signale bei Zeolithen. Ferner wird anhand experimenteller Daten von Zeolithen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Wellenzahl ν_{OH} der IR-Bande und der chemischen Verschiebung δ des ^1H MAS NMR Signals ermittelt. (*Pfeifer*, NMR of solid surface^[100])

Tab. III-6 Korrelation zwischen Wellenzahl ν_{OH} (FTIR) und chemischer Verschiebung δ_{H} (^1H -MAS-NMR) ^[100]

	$\nu_{\text{OH}}/\text{cm}^{-1} = 3870 - 67,8 \cdot \delta_{\text{H}}/\text{ppm}$			Zuordnung
	δ_{H}	$\nu_{\text{OH ber.}}$	$\nu_{\text{OH exp.}}$	
Montmorillonit K10	0,2	3880	—	—
	2,0	3730	3742	Terminale SiOH
	3,4	3640	3636	acide Protonen
	4,8	3550	3530	adsorbiertes H_2O
	6,5	3430	3420	Hydratwasser H-Brücken-SiOH

Tab. III-6 zeigt die empirische Formel sowie das Ergebnis ihrer Anwendung auf die in der Arbeit vorliegenden IR- und ^1H -NMR-Spektren von Montmorillonit K10. Dabei finden sich tatsächlich die anhand der chemischen Verschiebungen der „Signalspitzen“ berechneten Wellenzahlen in den gemessenen IR-Spektren wieder. (s. III.1.5) Den Signalen zwischen 3 und 5ppm lassen sich – auffallend ähnlich zu Zeolithen und mesoporösen Alumosilicaten – acide Protonen zuordnen.

Ein weiterer Diskussionsansatz zur Interpretation des ^1H -MAS-NMR-Spektrums ist der Vergleich mit charakteristischen Protonensignalen von Kieselsäuren bzw. hydratisierten Silicaten. So findet *Tekely* im ^1H -Spektrum von hydratisiertem Na-Magadiit (synthet. Na-Schichtsilicat) zwei Protonenspezies bei 3,8ppm (89%) und 15,2ppm (11%), welche ebenfalls in Spektren strukturverwandter Silicate wie Makatit, Kanemit oder Kenyait auftreten. Interpretiert wird das Tieffeldsignal (15ppm) als Protonen, die an H-Brücken beteiligt sind; das Hochfeldsignal (3,8ppm) als die verbleibende Hydrat-Spezies. Anhand von ^1H -Doppelquanten-MAS-NMR(^1H -DQ) und HETCOR- ^1H - ^{29}Si -NMR postuliert *Tekely* das Vorliegen von „intralayer“-H-Brücken zwischen benachbarten Silicium-Tetraedern ($\text{Si-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O-Si}$) und schließt sich damit *Almonds* Ergebnissen an (s. III.1.6.1, Tab. III-5, S. 50).^[106]

Den Hydratisierungsprozess am $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS-6, s. III.1.6.1, Abb. III-16, S. 48) verfolgte *Deng et al.* mittels ein- und zweidimensionaler MAS-NMR-Spektroskopie (^1H , ^{29}Si) und beobachtet 4 auftretende Signale, darunter der Peak für isolierte, terminale SiOH bei 1,8ppm sowie ein H-gebundenes H_2O -Signal und zwei an H-Brücken beteiligte Protonensignale (6,7ppm: $[(\text{SiO})_3\text{H}(\text{OH})(\text{OSi})_3]$, 85-88% Int.; 15,3ppm: $[(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}^-\text{Na}^+]$, **interlayer** $\text{OH}\cdots\text{O}^-$ -Bindung, 7-11% Int; 18,7ppm: $[(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}^-\text{Na}^+]$, benachbarte $\text{OH}\cdots\text{O}^-$ -Bindung). Der Wassergehalt der an Luft hydratisierten Proben betrug dabei nach 3-6 Monaten 21-33 Gew.-%. Gemäß korrelierter ^1H - ^{29}Si -Spektren wechselwirken sowohl die Protonen von adsorbiertem H_2O als auch Silanol-Protonen mit $\delta = 15,3\text{ppm}$ mit ^{29}Si -Signalen bei -95,8ppm (Q^2), -100ppm (Q^3) und -105,2ppm (Q^3).^[107]

Das Protonenspektrum von Silicagel setzt sich nach *Bronnimann et al.* allgemein aus einem scharfen Signal isolierter SiOH (1,7-2,1ppm), einem weiteren scharfen Signal physisorbierten Wassers (3,5ppm) sowie einer breiten, die beiden ersten Signale überlagernden Bande H-Brücken-SiOH (3ppm) zusammen.^[108]

Unter Berücksichtigung letzterer Informationen kann folgende Aussage über die Protonenverteilung im Montmorillonit K10 getroffen werden: Der chemischen Verschiebung von ca. 2ppm können sowohl isolierte SiOH-Gruppen zugeordnet werden, welche auch im FTIR-Spektrum eindeutig nachzuweisen sind, als auch noch verbleibende strukturelle AlOH der Oktaederschicht. Die Spitze bei ca. 3,4ppm zeichnet ein scharfes Signal ab, welches möglicherweise – analog zum Silicagel – an die amorphen Kieselsäurezonen physisorbiertes H₂O abbildet. Der Bereich 4,5 bis ca. 20ppm ist charakteristisch für acide Brücken-H, wobei die Schulter Signale bei 4,8ppm und ca. 6ppm wahrscheinlich von Protonen aus H₂O-Molekülen stammen. Die breiten Banden bei tiefem Feld und somit hohen δ -Werten sind gemäß *Bronnimann* und *Deng* als Hydroxyl-Gruppen mit H-Brückenbindung zu identifizieren. Diese sind als Defektstellen am amorphen Silicatnetzwerk zu vermuten. Die dazugehörigen Silicium-Atome müssten dann in Q³(OH)- oder Q²(OH)-Konfiguration vorliegen, was auch tatsächlich durch das CP-Spektrum (s. III.1.6.1, S. 44) bestätigt wird.

Bei dem noch nicht diskutierten Peak bei ca. 0ppm kann es sich um AlOH aus Verunreinigungen (am. Al₂O₃) handeln; der Verschiebungsbereich von AlOH in Festkörper-¹H-MAS-NMR erstreckt sich von -1,8 bis 2,5ppm.

III.2 Charakterisierung des heterogenen Cokatalysatorsystems Montmorillonit K10/ Al^iBu_3

III.2.1 Darstellung des heterogenen Katalysatorsystems mit Montmorillonit

Die Bedeutsamkeit einer Heterogenisierung von Metallocen/Cokatalysator-Systemen für die industrielle Ethylen- und Propylenpolymerisation resultiert zusammengefasst aus folgenden Gründen:

- Einsetzbarkeit in Gasphasenpolymerisation aufgrund erhöhter Temperaturstabilität des Katalysatorsystems durch Heterogenisierung
- kontrollierbare Polymerisationsreaktionen und Einsparung hoher Reinigungskosten durch Vermeidung von Reaktor fouling
- Kontrolle der Polymermorphologie durch Einsatz monodisperser Trägerpartikel
- erzielbare breite Molmassenverteilung für bessere Polymerverarbeitbarkeit
- Einsatz bei der Darstellung von Clay-Nanocompositen: Verbesserung der Anbindung von Clay und Polymer durch in-situ-Polymerisation
- Ersatz von Methylalumoxan (MAO) als Coaktivator:
 - teure Synthese
 - Unbeständigkeit, schwierige Handhabung
 - Einsatz in großem Überschuss für gute Aktivitäten (10^3 - 10^5)
 - starkes Reaktor fouling

Motivation der Heterogenisierung ist folglich auch die Suche nach alternativen Metallocen-Katalysatorsystemen, welche in der Aktivität dem sehr guten Coaktivator MAO entsprechen, aber dessen Nachteile ausnehmen.

Mit der Synthese eines *immobilisierten Cokatalysators* unterscheidet sich der Aktivierungsmechanismus nicht allzu sehr von der homogenen Katalyse. In der vorliegenden Arbeit wurde dehydratisierter Montmorillonit K10 (2h/200 °C unter Argonstrom im Wirbelbettoven) als Trägermaterial sowie als Cokatalysator das Aluminiumalkyl Triisobutylaluminium (TIBA) eingesetzt.

Es wird postuliert, dass das Aluminiumalkyl als Lewis-Säure mit SiOH-Gruppen an der „Oberfläche“ reagiert und somit kovalent an das Schichtsilicat gebunden wird (Abb. III-21).^[27,28]

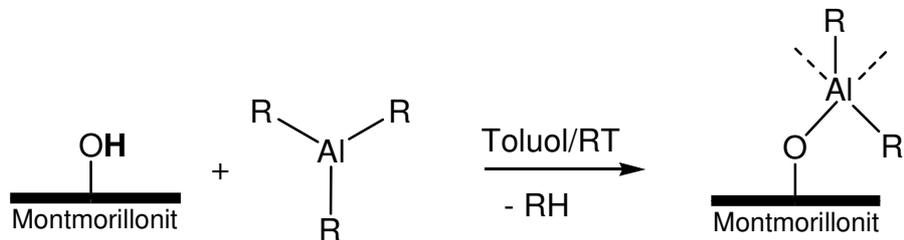


Abb. III-21 Postulierte Immobilisierung des Cokatalysators Triisobutylaluminium auf Montmorillonit K10

Die Aktivierung des Metallocens erfolgt analog der Reaktion in homogener Lösung. Unter Alkylierung und Cl-/ (Me-) Abstraktion bildet sich das aktive Ionenpaar bestehend aus dem anionischen immobilisiertem Cokatalysator und der kationischen Metallocenspezies, welche über elektrostatische Wechselwirkungen frei beweglich an die Oberfläche gebunden ist (Abb. III-22).

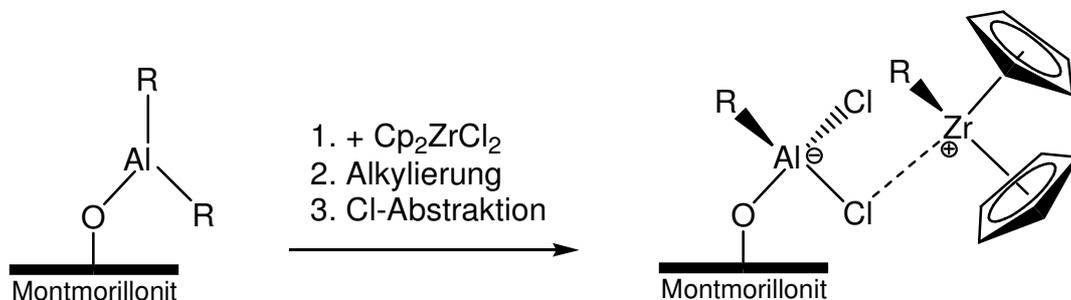


Abb. III-22 Aktivierung des Metallocens durch ein immobilisiertes Aluminiumalkyl

Das oberflächenfixierte Triisobutylaluminium stellt ein großes schwach koordinierendes Gegenion dar, in den Aktivierungseigenschaften durchaus vergleichbar mit der aktuell postulierten Struktur von Methylalumoxan. Letztere wird als $[Al(Me)O]_n^-$ Käfigstruktur beschrieben, welche als aktive Variante am Rand ein zum Metallocen koordinierendes Trimethylaluminium $AlMe_3$ trägt. Bei der stabileren „schlafenden“ Spezies ist das Metallocen über das Metallatom an ein Sauerstoffatom des Käfigs gebunden und somit inaktiviert, was den erforderlichen hohen Überschuss bei der Aktivierung erklärt (Abb. III-23).^[12]

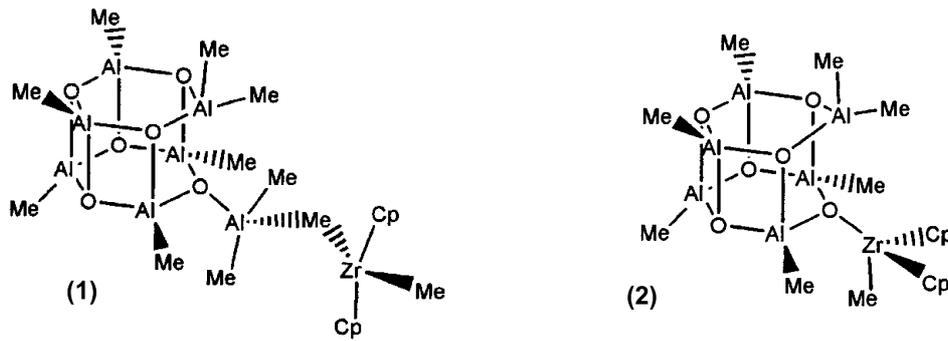


Abb. III-23 Postulierte aktive (1) und „schlafende“ (2) Spezies in der MAO-aktivierten Cp_2ZrMe_2 -katalysierten Olefinpolymerisation^[12]

Um Aussagen über tatsächliche Struktur und Anbindung des Aluminiumalkyls Triisobutylaluminium an der Oberfläche des Schichtsilicats zu erhalten wird im Folgenden das heterogene Cokatalysatorsystem anhand von analytischen Messmethoden untersucht und diskutiert.

III.2.2 ICP-AES-Messungen

Bei der Darstellung des heterogenen Katalysatorsystems wird nach Reaktion des Schichtsilicats mit dem Aluminiumalkyl durch einen Waschvorgang der Überschuss an nicht reagiertem bzw. nicht auf der Oberfläche fixiertem Aluminiumalkyl aus der Suspension entfernt (s. IV.4.1, S. 150). Um herauszufinden, wie viel TIBA nun tatsächlich immobilisiert wird, sind ICP-Messungen an drei ausgewählten K10/TIBA-Systemen durchgeführt worden. Zur Abschätzung der Oberflächenbelegung von Aluminium wurde vom erhaltenen Messwert strukturelles Aluminium abgezogen (s. IV.2.1.2, S. 140). Wie Tab. III-7 zeigt, sind unter Einsatz des dehydratisierten Montmorillonit K10 (200 °C) sowohl bei Zugabe von 3 als auch 1,5 mmol TIBA im resultierenden System mindestens 0,7 mmol Al enthalten, welches dem Aluminiumalkyl entstammt. Mit der Annahme von fixiertem „AlⁱBu“ wurde eine exakte Berechnung für $\text{Al}_{\text{fixiert}}$ durchgeführt, wobei sich ein Sättigungswert von 1,1 mol/g ergibt. Unter Verwendung des ungetrockneten Schichtsilicats als Trägermaterial hingegen wird die doppelte Menge Aluminium ($\text{Al}_{\text{fixiert}(\text{min.})} = 1,3 \text{ mmol/g}$; $\text{Al}_{\text{fixiert}(\text{ber.})} = 2,2 \text{ mmol/g}$) gebunden (s. IV.2.1.2, S. 140). Generell werden die Oberflächen-Silanolgruppen als Reaktionspartner für das angreifende Aluminiumalkyl postuliert. Infolgedessen wurde als Vergleichswert aus den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von hydratisiertem und bei

200 °C dehydratisiertem Montmorillonit K10 die Anzahl der vorhandenen SiOH-Gruppen abgeschätzt. Es errechnet sich ein Wert zwischen 1,6 und 2,8 mmol Silanolgruppen pro g Montmorillonit K10 (s. III.1.6.1), der gut mit der berechneten Oberflächenkonzentration der heterogenen „Al^{III}Bu“-Spezies korreliert.

Die höhere „Aluminiumalkyl“-Belegung im hydratisierten K10 kann durch eine gesteigerte Acidität und/oder Mobilität des Wassers im Schichtsilicat begründet sein. Durch den höheren Wassergehalt gesteigerte Mobilität der Protonen führt möglicherweise zu erleichterter Diffusion der TIBA-Moleküle, die reaktiven Zentren werden zugänglicher (s. ¹H-MAS-NMR, III.1.6.3).

Der Zusammenhang zwischen adsorbierter TIBA-Menge und Polymerisationsaktivitäten wird später diskutiert (s. III.3.2).

Tab. III-7 Bestimmung des TIBA-Gehalts synthetisierter K10/TIBA-Systeme anhand des Al-Gehalts mittels ICP-AES

Al_{fixiert}(min.): unterer Grenwert für Al-Konzentration auf der Oberfläche, Al_{fixiert}(ber.): Berechnung unter Annahme von „Al^{III}Bu“ als oberflächenfixierte Spezies (s. Tab. IV-2⁴, S. 152); c(SiOH): SiOH-Konzentration, aus den Intensitäten des ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrums von hydrat./dehydrat. Montmorillonit K10 berechnet s.III.1.6.1)

Bez.	Trägermaterial	Al _{eingesetzt} [mmol]	Al _{fixiert} (min.) [mmol/g]	Al _{fixiert} (ber.) [mmol/g]	c(SiOH) [mmol/g]
M4	K10	1,5	0,7	1,1	1,6 ≤ c ≤ 2,8
M2	200 °C	3	0,7	1,1	
M11	K10 ungetrocknet	6	1,3	2,2	1,6 ≤ c ≤ 2,8

III.2.3 TG-MS

Um Veränderungen des thermischen Verhaltens durch die Belegung mit Triisobutylaluminium zu verfolgen bzw. Molekülfragmente des Aluminiumalkyls oder organische Produkte massenspektrometrisch nachzuweisen, wurde der ungetrocknete, mit TIBA belegte Montmorillonit K10 ebenfalls der TG-MS-Analyse (unter Inertgas) unterzogen und mit dem Ausgangsmaterial verglichen.

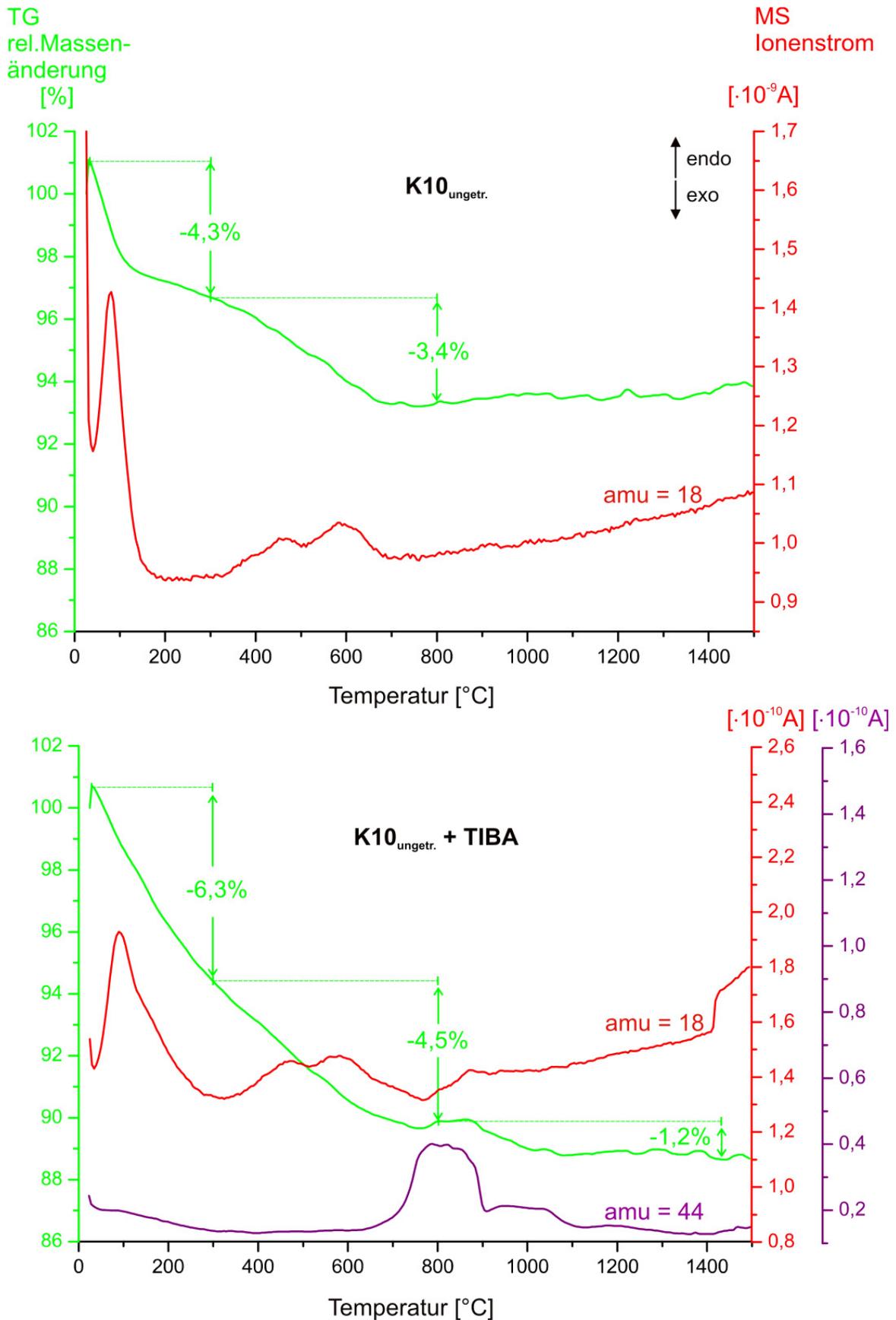


Abb. III-24 Vergleichende Darstellung der TG-MS-Diagramme von ungetrocknetem Montmorillonit K10 vor und nach TIBA-Belegung (s. Tab. IV-2, S. 152); amu = 18: H₂O, rote Linie; amu = 44: CO₂, violette Linie

Anhand des TG-Signals kann mit $\Delta m = 12\%$ im TIBA-modifizierten K10 ein insgesamt um 4,3% höherer Massenverlust als im unbehandelten Montmorillonit (7,7%) festgestellt werden. Dabei wird bis 300 °C eine Abnahme der Masse um 6,3% detektiert, 2% mehr als im K10 ohne TIBA. Diese Massenverlustdifferenz kann nur durch die neben H₂O (amu = 18) gleichzeitige Abgabe von organischen Molekülfragmenten aus dem enthaltenen Aluminiumalkyls erklärt werden. (Die aufgenommene Massenspur amu = 58 (Isobutan C₄H₁₀, evtl. auch Isobuten C₄H₈) wies dementsprechend ein Signal bei ca. 200 °C auf. Wegen sehr schlechter Messqualität wurde die Massenspur nicht abgebildet; es bedarf einer Wiederholung der Messung.) Diese Überlagerung bestätigt der steile konstante Abfall der TG-Kurve im Gegensatz zur erkennbaren Stufe der (Zwischenschicht-/Oberflächen-) Wasserabgabe im Ausgangsmaterial.

Die Massenspur des Wassers (amu = 18) zeigt ein Signalmaximum bei 90 °C (80 °C im K10 ohne TIBA), welches vorliegendes Zwischenschichtwasser im Schichtsilicat nach der TIBA-Behandlung nachweist sowie eine breite Schulter bei ca. 150 °C. Letztere entspricht vermutlich einer Dehydroxylierung von aus Aluminiumalkyl gebildeter Hydrolyseprodukte. Eine quantitative Aussage über den Anteil von Wasser- und Alkylverlust kann anhand der H₂O-Massenspur nicht getroffen werden.

Im weiteren Verlauf der TG-Kurve bis 800 °C ist ebenfalls eine erhöhte Massenabnahme um 1,2% zu verzeichnen. Dies sowie der im Ausgangsmaterial nicht auftretender Massenverlust von weiteren 1,2% bis ca. 1400 °C ist dem breiten Signal der Massenspur amu = 44 zufolge auf die Abgabe von Kohlendioxid zurückzuführen. Die hohe Temperatur von 800 °C der CO₂-Abgabe lässt auf die Entstehung des CO₂ aus entstandenen Siliciumcarbidverbindungen schließen.

Die H₂O-Massenspur ab 300 °C zeigt beim TIBA-belegten K10 einen analogen Kurvenverlauf wie beim Ausgangsmaterial. Die beiden Peakmaxima ab ca. 400 °C zeigen die Dehydroxylierung der strukturellen AlOH-Gruppen an.

Zusammenfassend lässt sich anhand der TG-MS-Analyse die Existenz von Zwischenschichtwasser sowie organischen (Alkyl)-Bestandteilen mittels Isobutan- (Isobuten) und CO₂-Abgabe im Triisobutylaluminium-modifizierten Montmorillonit K10 dokumentieren.

III.2.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Um zu untersuchen, ob und inwiefern die Belegung des säureaktivierten Schichtsilicats mit TIBA zu Veränderungen des Schichtabstandes führt, wurden Pulverdiffraktogramme der Cokatalysatorsysteme aufgenommen. Abb. III-25 vergleicht die Diffraktogramme der K10/TIBA-Systeme mit den Ausgangsmaterialien im Winkelbereich von 4 bis 17,5 °2 θ .

Auffallend ist, dass sowohl das getrocknete als auch das ungetrocknete Schichtsilicat durch die Reaktion mit dem Trialuminiumalkyl keine drastische Veränderung des Schichtabstandes erfahren (a*,b*). Der den Schichtabstand von 10,1Å abbildende 001-Reflex im dehydrierten K10 wird ebenso im

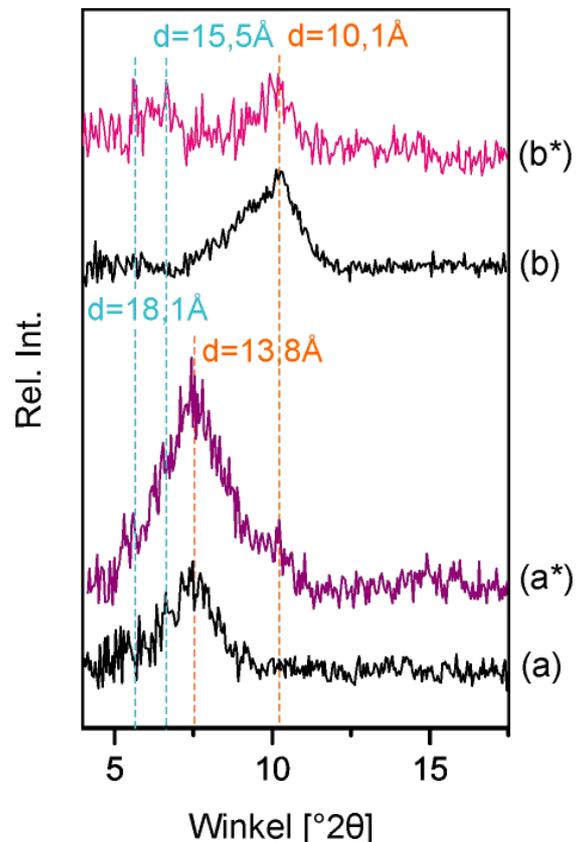


Abb. III-25 Pulverdiff. von (a) hydrat. K10, (a*) mit TIBA belegtem hydrat. K10, (b) dehydrat. K10, (b*) mit TIBA belegtem dehydrat. K10 (s. Tab. IV-2, S. 154)

Diffraktogramm mit TIBA-Belegung beobachtet. Peakform und -breite sind vergleichbar. Allerdings tritt im Diffraktogramm des mit TIBA behandelten Materials starkes Signalrauschen auf, welches die Untergrundkorrektur erschwert. Deshalb ist der sichtbare Peak bei ca. 15,5Å nicht eindeutig identifizierbar.

Beim unbehandelten Material ist nach Reaktion mit dem Aluminiumalkyl eine Verbreiterung des 001-Reflexes (ca. 9,5 - 20Å) mit einer Schulter bei höheren 2 θ - und somit niedrigeren d-Werten zu erkennen. Der aus dieser Schulter abzuschätzende mittlere Schichtabstand entspricht dem Schichtabstand des ungequollenen dehydrierten Schichtsilicats von 10Å. Die Verbreiterung des Peaks zu höheren Schichtabständen stimmt bezüglich der zugrunde liegenden d-Werte mit dem zweiten möglichen Signal im getrockneten belegten K10 überein (s. Abb. III-25a*, b*), was wiederum dessen Existenz bestätigt.

Die TIBA-Belegung führt also in geringem Ausmaße einerseits zur Verringerung des Abstandes bis hin zum teilweisen Kollabieren der Schichten (10\AA), andererseits zu einer Schichtaufweitung zu $d \approx 15\text{-}18\text{\AA}$. Dem ersten Phänomen kann vermutlich eine „Trocknung“ hydratisierter Schichten durch das Triisobutylaluminium zu Grunde liegen. Dies stimmt auch mit den ICP-AES-Messungen bzw. mit dem für die aktive Polymerisation erforderliche doppelte Menge an eingesetztem TIBA (s. III.3.2) überein. Ein gewisser Anteil an Wasser wird durch das Aluminiumalkyl entfernt. Sollte es sich dabei tatsächlich um Zwischenschichtwasser handeln, so geschieht dieser Vorgang womöglich an sehr kleinen zugänglichen Schichtpaketen und vom amorphen hydratisierten Kieselsäurerand aus, von dem das TIBA in Richtung des Zwischenschichttraumes diffundieren und die Dreischichtstruktur kollabieren lassen. Die zweite Beobachtung, ein kleiner Anteil Schichten mit $d > 14\text{\AA}$, ist möglicherweise mit einer keilförmigen Aufweitung an den hydratisierten Randbereichen der Kristallite zu erklären, falls genau an dieser Stelle (Übergangszone Dreischichtstruktur/amorphe Kieselsäure) die raumfordernde TIBA-Anbindung stattfindet.

Dennoch ist festzuhalten, dass der größte Anteil der im K10 noch vorhandenen Dreischichtstrukturpakete im gequollenen hydratisierten Zustand ($13,8\text{\AA}$) verbleibt, was auch durch vorangehende TG-MS-Analyse bestätigt wurde (s. III.2.3). Insofern wird eine vorherrschende aktivierende Reaktion des TIBAs mit dem Zwischenschichtwasser im Zwischenschichttraum zu voluminösen TIBAO-Clustern unwahrscheinlich. Solche MAO-analogen Hydrolyse-Verbindungen von TIBA sind in der Literatur durchaus bekannt, allerdings äußerst instabil und nahezu inaktiv für die Metallocenkatalyse.^[109]

III.2.5 Oberflächenbestimmung durch N_2 -Physisorption

Abb. III-26 zeigt die N_2 -Adsorptionsisothermen von Montmorillonit K10 und mit TIBA belegtem K10, welche bis auf kleine Abweichungen in der Hystereseschleife (Desorption) nahezu kongruenten Kurvenverlauf zeigen.

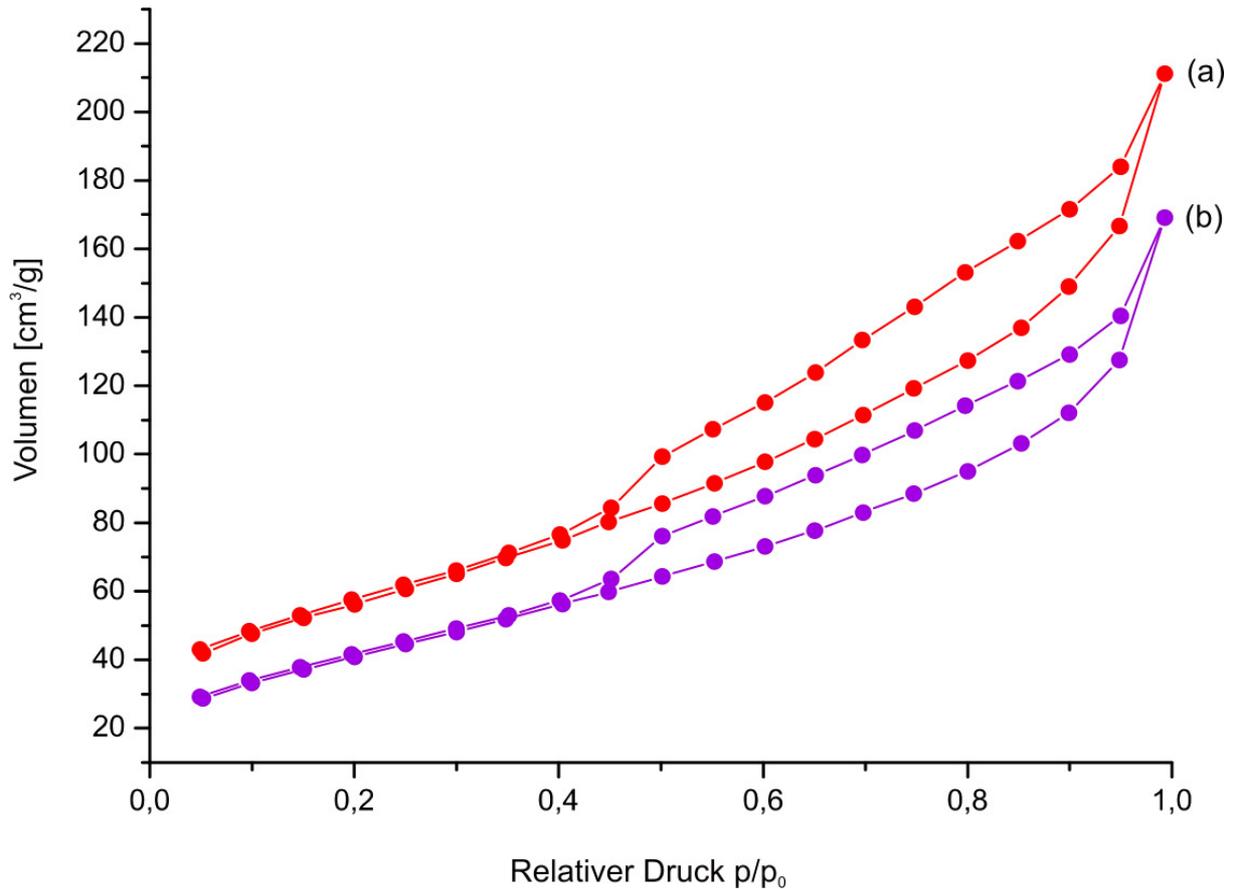


Abb. III-26 N₂-Adsorptionsisothermen von (a) Montmorillonit K10 (200°C) (●), BET:191m²/g, und (b) mit TIBA behandeltem Montmorillonit K10 (▲), BET: 151m²/g, bei 77K (1,5mmol TIBA / 1g K10, s. Tab. IV-2, S. 152)

Die Isotherme des mit TIBA behandelten Schichtsilicats liegt mit einer gemessenen spezifischen Oberfläche von 151m²/g deutlich unterhalb des Ausgangsmaterials. Dies entspricht einer Abnahme des adsorbierten Stickstoffvolumens um 21%. Das Gesamtporenvolumen wird durch die Reaktion mit TIBA um 23% reduziert. Es muss berücksichtigt werden, dass es sich um eine massenbezogene Auftragung handelt und bereits der Gewichtsanteil des Aluminiumalkyls (lt. ICP-AES-Berechnung: 1,1mmol „AlⁱBu“/gK10 \cong 8Gew.-% mit $M(\text{Al}^i\text{Bu}) = 84\text{g/mol}$) zu einer Reduzierung des adsorbierten Gasvolumens führt. Die massenkorrigierten Werte für S_{BET} und V_P mit TIBA-Belegung liegen aber dennoch unter jenen des Ausgangsmaterials, d.h. die Reaktion mit TIBA führt zu einer messbaren Verringerung der spezifischen Oberfläche sowie des Porenvolumens (s. Tab. III-8).

Tab. III-8 Physisorptionsdaten von getrocknetem Montmorillonit (200°C) und mit TIBA belegtem Montmorillonit K10, s. IV.2.1.6, S. 142

Adsorptionsisotherme: N_2 bei 77K, Porenanalyse mittels BJH-Desorption; S_{BET} : spez. Oberfläche, V_P : Gesamtporenvolumen, D_P : mittlerer Porendurchmesser; *) $\Delta m = 8\text{Gew.}\%$

Material	S_{BET} [m ² /g]	V_P [ml/g]	$V_P (D_P \leq 40\text{\AA})$ $V_P (D_P > 40\text{\AA})$ [ml/g]	D_P [Å]
K10 (200°C)	191	0,35	0,09 0,26	72
K10 (200°C), m. TIBA belegt	151	0,27	0,09 0,18	73
$\Delta m^*)$ -korr. Werte n. TIBA-Belegung	166	0,30		

Die etwas abweichende Hystereseform der Isothermen deutet auf Veränderungen der Porengröße bzw. -form hin, was anhand des Vergleiches der Porenverteilungen bestätigt werden kann (Abb. III-27). Das Maximum der Kurven der beiden Proben bleibt in Lage und Intensität unvermindert (Montmorillonit-charakteristische 40Å-Poren). Das Porenvolumen im Bereich >40Å nimmt deutlich ab, was mit der Belegung von Keilporen zurückzuführen ist. Die Intensitätsverteilung der Poren <30Å ist deutlich verschoben, wobei sich die im Ausgangsmaterial erkennbare Schulter bei ca. 20Å zu einem zweiten Maximum ausprägt und der Anteil an Mikroporen <20Å zunimmt. Letztere entstehen vermutlich durch Wechselwirkung des Aluminiumalkyls mit der ungeordneten Silicatstruktur der säureangegriffenen Ränder.

Diese Ergebnisse legen dar, dass nur die stark ungeordneten Porenbereiche, welche durch die Säurebehandlung des Schichtsilicats entstanden, sowie die durch osmotische Quellung keilförmig aufgeweiteten Schichten durch die TIBA-Belegung Veränderungen erfahren. Letzteres steht im Einklang mit den Pulveraufnahmen und lässt auf eine Anbindung des Aluminiumalkyls an die Oberfläche der amorphen Randbereiche der Montmorillonit-Kristallite schließen (s. III.1.4, Abb. III-8, S. 30 u. Abb. III-9, S. 31).

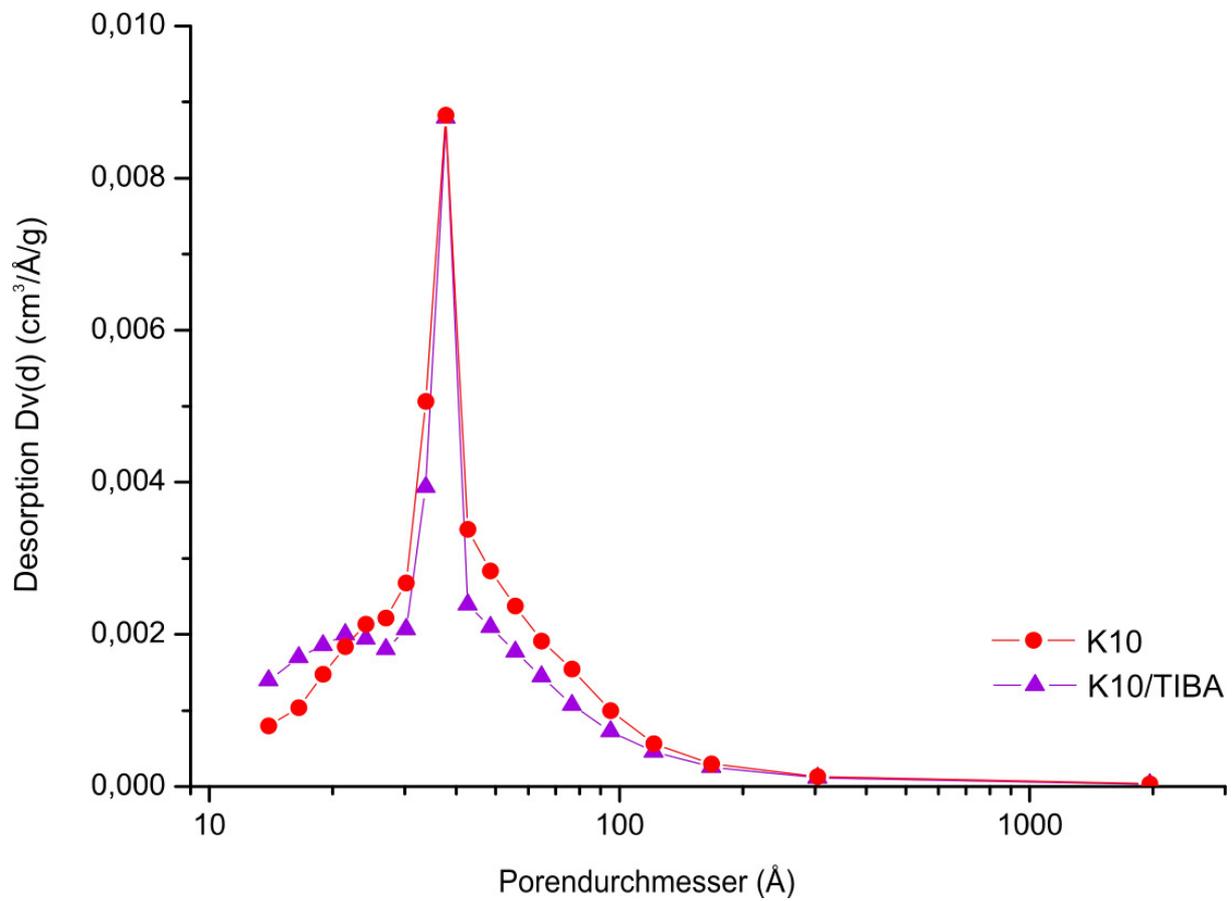


Abb. III-27 Porengrößenverteilung von Montmorillonit K10 (200 °C) (●) und mit TIBA belegtem Montmorillonit K10 (▲) (1,5mmol TIBA / 1g K10, s. Tab. IV-2)

III.2.6 FTIR-spektroskopische Untersuchungen

Um weitere Informationen über die Oberflächenanbindung des Triisobutylaluminiums an das säureaktivierte Schichtsilicat zu erhalten, wurden von den behandelten Montmorillonit K10-Proben Transmissions- und DRIFT-Spektren aufgenommen. Vor allem sollen die Spektren auf Veränderungen bezüglich der als reaktive Zentren postulierten Oberflächen-OH-Gruppen überprüft werden. Um den Einfluss des Oberflächen- und/oder Zwischenschichtwassers herauszustellen, sind in Abb. III-28 ein Overlay der DRIFT-Spektren ($3800\text{-}1500\text{cm}^{-1}$) von getrocknetem K10 mit TIBA-belegtem K10, in Abb. III-29 Ausschnitte der DRIFT- und Transmissionsspektren sowohl von hydratisiertem als auch dehydratisiertem mit TIBA belegten Montmorillonit K10 (a*, b*) dargestellt.

Zunächst kann die Existenz von Alkylaluminium-Einheiten (\equiv „Aluminiumalkyl“) anhand der charakteristischen CH-Streckschwingungsbande im Wellenzahlenbereich 2960cm^{-1} bis 2850cm^{-1} sowohl im Transmissions- als auch im DRIFT-Spektrum nachgewiesen werden (s. Abb. III-28, Abb. III-29).

Eine weitere deutliche Veränderung wird im DRIFT-Spektrum sichtbar. Die hier im dehydratisierten K10 als charakteristische Schwingungsbande bei 3741cm^{-1} detektierbaren isolierten SiOH-Gruppen reagieren mit dem TIBA, was zum Verschwinden der SiOH-Streckschwingungsbande führt (Abb. III-28). Folglich sind diese freien in den amorphen Randbereichen lokalisierten Defekt-SiOH zugänglich für die Aluminiumalkylmoleküle. FTIR-Spektren von mit Trimethylaluminium modifiziertem Silicagel oder MCM-41 (mesopöres Alumosilicat) bestätigen das Verschwinden der SiOH-Streckschwingungsbande bei $3740\text{-}3747\text{cm}^{-1}$ nach Behandlung mit AlMe_3 .^[98,110,111]

Die Schulterbande bei 3700cm^{-1} , welche durch beide IR-Methoden abgebildet wird, bleibt jeweils

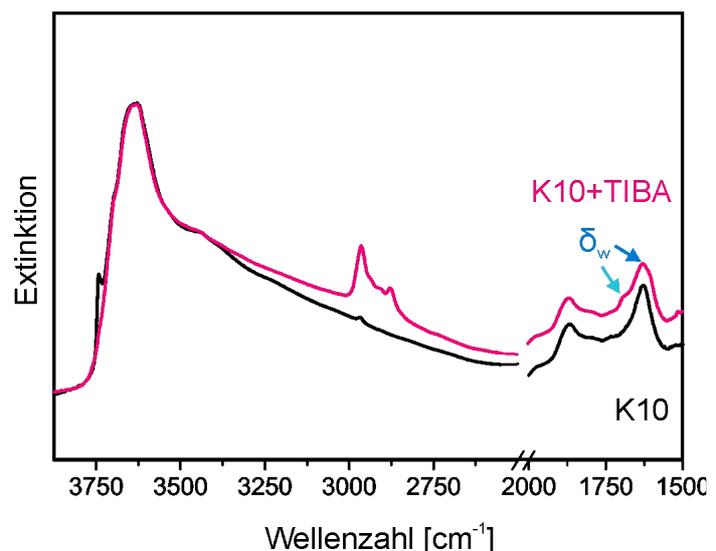


Abb. III-28 Overlay der IR-Kurven (DRIFT) von dehydrat. K10 (200°C) und mit TIBA belegtem dehydrat. K10 (Ausschnitt)

erhalten. Diese Beobachtung bestärkt die Annahme, dass es sich hierbei um Kation-paar-OH-Gruppen der Oktaederschicht oder um in der Zwischenschicht verbleibende H_2O -Moleküle handelt (s. III.1.5, S. 34).

Die Transmissionsspektren beider mit TIBA-belegten Proben stimmen überein. Es wird deutlich, dass durch die Behandlung mit dem Aluminiumalkyl die Streckschwingungsbande ν_w sowie die entsprechende Deformationsschwingung δ_w im Vergleich zum hydratisierten Ausgangsmaterial gering an Intensität verlieren. Gleichzeitig erscheint in den Transmissionsspektren beider mit TIBA behandelten Proben sowie im DRIFT-Spektrum der getrockneten, mit TIBA belegten Probe (Abb. III-28) zusätzlich zum bekannten Signal bei 1632cm^{-1} eine schwache asymmetrische Bande bei ca. 1700cm^{-1} , welche eine modifizierte H_2O -Deformationsschwingung anzeigt. In kristallinen Hydraten werden zum einen Deformationsschwingungen im Bereich $1620\text{--}1650\text{cm}^{-1}$, die von Metall koordinierenden H_2O -Molekülen mit klassischen H-Brücken

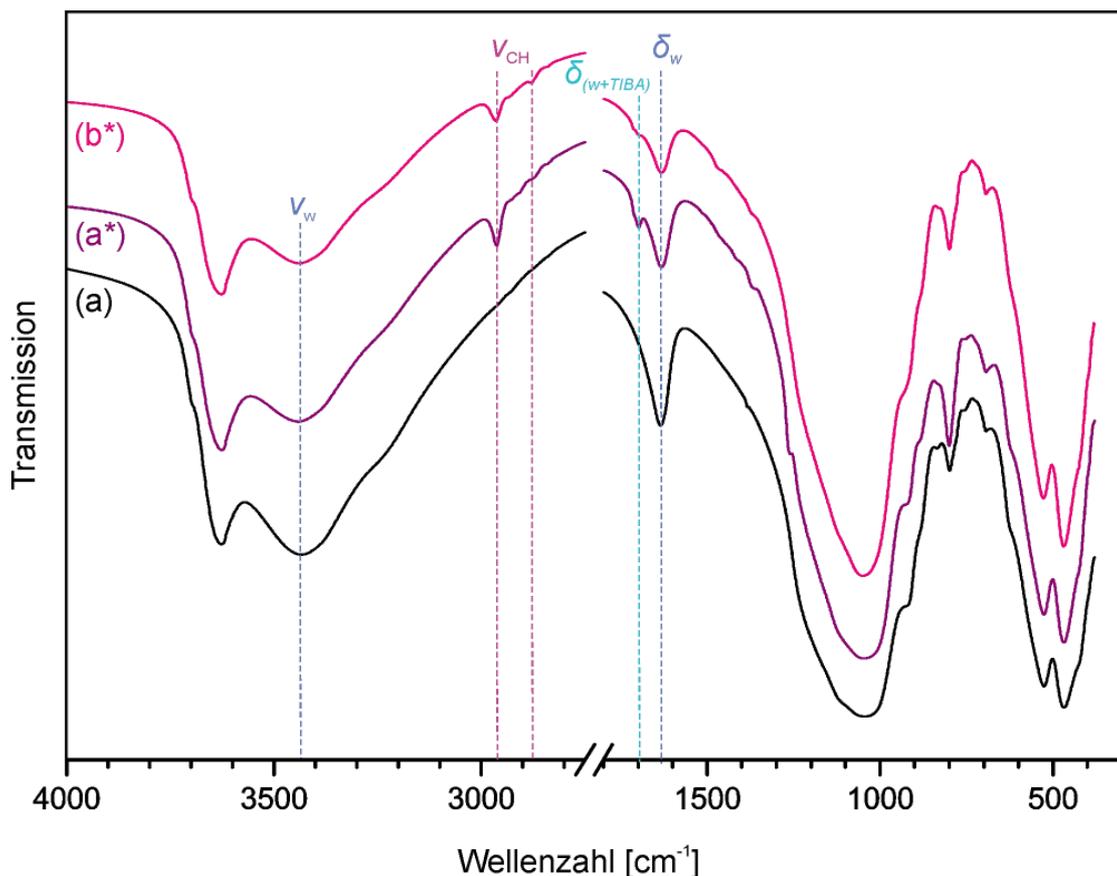


Abb. III-29 IR-Spektren (Transmission, KBr-Pressling) von (a) hydratisiertem Montmorillonit K10 und (a*) hydratisiertem mit TIBA belegtem K10 und (b*) calciniertem ($200\text{ }^\circ\text{C}$) mit TIBA belegtem K10

(zum Anion) erzeugt werden. Zum anderen werden Signale bei $1650\text{-}1750\text{cm}^{-1}$ detektiert, welche ebenfalls Metall koordinierendes H_2O zugeordnet werden, die aber H-Brückenbindungen zu benachbarten H_2O -Molekülen ausbilden. Solche gestörten Hydrate zeigen komplexe Schwingungsbanden.^[112] Demzufolge stammt die nach der Reaktion mit TIBA erscheinende Deformationsschwingung bei 1700cm^{-1} ($\delta_{\text{w+TIBA}}$) von H_2O -Molekülen, welche am Al (stammend vom TIBA) koordinieren und H-Brücken zu benachbartem H_2O bilden.

Die Ergebnisse zusammenfassend lässt das Verschwinden der Schwingungsbande isolierter SiOH bei 3741cm^{-1} auf eine Anbindung des Triisobutylaluminiums schließen (SiOAl). Ob nun die detektierte Deformationsschwingung $\delta_{\text{w+TIBA}}$ der Koordinationssphäre dieses auf der Oberfläche fixierten Aluminiums angehört oder von Al-Hydraten stammen, die durch Reaktion von „freiem“ Aluminiumalkyl mit überschüssigem H_2O entstanden sind (Trocknungsvorgang), ist nicht zu klären.

III.2.7 Festkörper MAS NMR Untersuchungen

Um gezielt strukturelle Veränderungen an Si-Atomen und Protonen, bewirkt durch die TIBA-Behandlung des Schichtsilicats, zu verfolgen, wurde von dem bei 200°C calcinierten und mit Aluminiumalkyl belegten Montmorillonit K10 ^{29}Si - sowie ^1H -MAS-NMR-Spektren aufgenommen und mit den Spektren des Ausgangsmaterials verglichen.

In Abb. III-30 sind die entsprechenden ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren sowie die Daten des Kurvenfits zusammengestellt (s. IV.2.1.8, S. 145).

Der Vergleich der Kurvenfits zeigt keine Abweichungen. Alle im Ausgangsmaterial zugeordneten Peaks lassen sich exakt mit nahezu identischen chemischen Verschiebungen und im Rahmen der Fehlerungenauigkeit gleichen Intensitäten an die Kurve des mit TIBA zur Reaktion gebrachten Schichtsilicats anpassen. Somit sind anhand der direkt angeregten MAS-NMR-Messung keinerlei Aussagen über Veränderungen der Silicium-Umgebungen durch die Behandlung mit dem Aluminiumalkyl möglich. Dies ist überraschend, zumal die durch das CP-Spektrum eindeutig identifizierten OH-tragenden Siliciumatome ($\delta = -90\text{ppm}$, -100ppm) gemäß den IR-Ergebnissen durch Reaktion mit TIBA im NMR detektierbare Veränderungen in ihrer chemischen Umgebung ($\text{Q}^4(1\text{Al})$) erfahren müssten (s. III.1.6.1 u. III.1.5.)

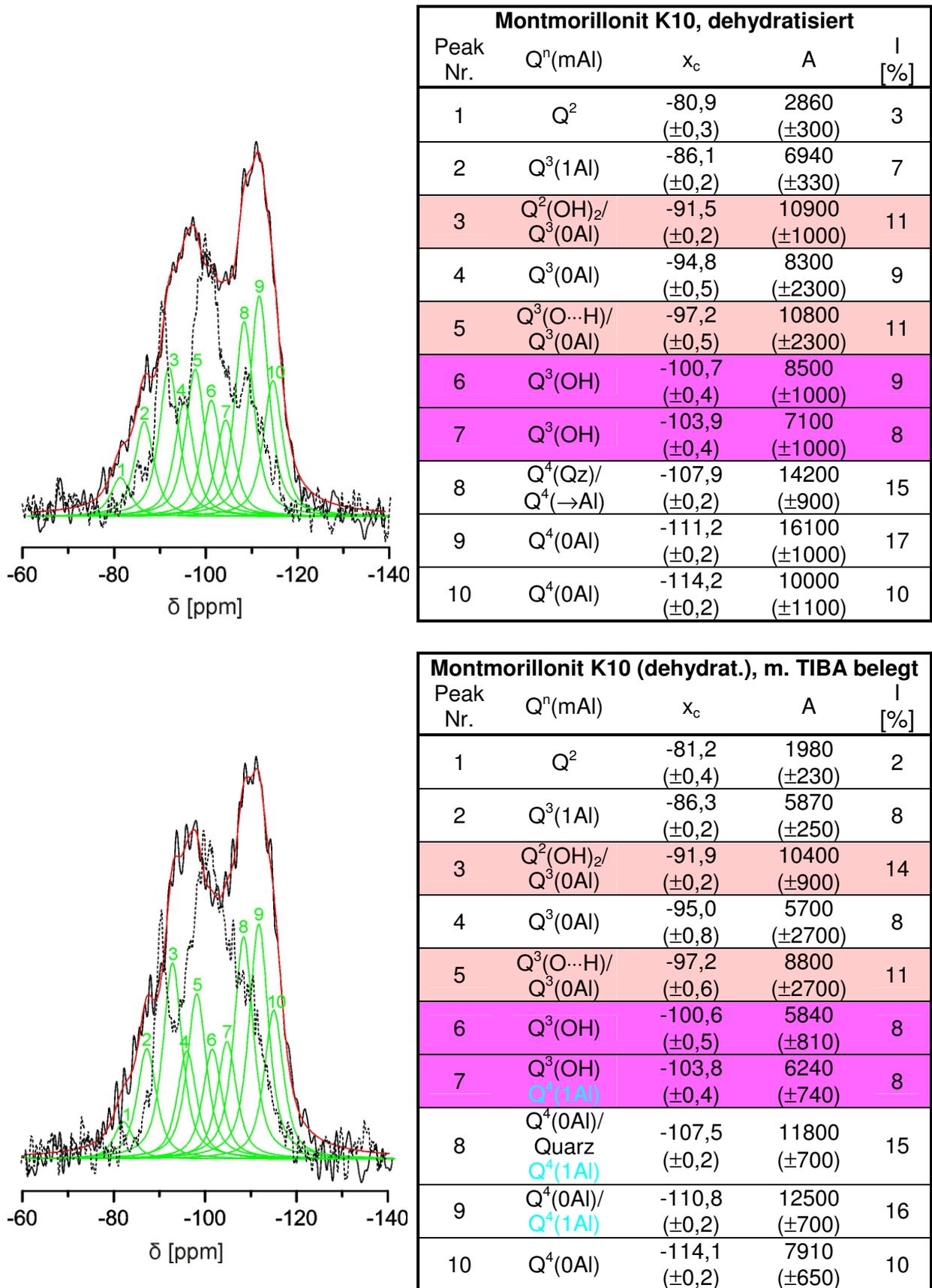


Abb. III-30 Kurvenfit der ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren von dehydratisiertem (200 °C) und mit TIBA belegtem Montmorillonit K10 (s. Tab. IV-2, S. 152); gestrichelte Linien: CP-Kurven

Scott et al. finden diesbezüglich im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von mit Trimethylaluminium behandeltem Silica keine Q_2^- und Q_3^- -Signale mehr und identifizieren einen breiten Peak bei ca. -100ppm als $\text{Si}(\text{OSi})_4^-$ (Q^4) und $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OAl}$ -Konfiguration.^[110] Entsprechendes beschreiben *Hunger et al.* an AlCl_3 -modifiziertem MCM-41; die OH-gebundenen Q^2 - und Q^3 -Spezies des mesoporösen Alumosilicats werden nach der Reaktion mit AlCl_3 zu Q^4 , welche im ^{29}Si -NMR als breites Signal bei -110ppm erscheinen. Das CP-Spektrum von MCM-41/ AlCl_3 weist kein Signal auf.^[113]

Um aufzuklären, ob im TIBA-modifizierten Montmorillonit K10 noch protonen tragende oder mit Protonen stark wechselwirkende Si-Atome vorhanden sind, wurde ein CP-MAS-Spektrum aufgenommen und mit dem des Ausgangsmaterials verglichen (Abb. III-31, CP von K10/TIBA auf Q^3 -Maximum normiert). Zu erwarten ist hierbei, dass durch die Alkyl-Protonen des Triisobutylaluminiums eine neue Protonensituation geschaffen ist. Der Kurvenverlauf des CP-Spektrums zeigt allerdings keine signifikanten Veränderungen. Die zwei Signale bei -90 und -100ppm ($\text{Q}^2(\text{OH})_2$, $\text{Q}^3(\text{OH})_2$) sind noch deutlich vorhanden, jedoch ist eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses zugunsten des Q^4 -Anteils ($\delta = -103$ bis -107 ppm) sowie eine Verbreiterung im Bereich von -97 bis -95ppm im belegten K10 im Vergleich zum unbehandelten Montmorillonit zu erkennen. Diese Veränderungen lassen sich mit der Entstehung einer $\text{Q}^4(1\text{Al})$ -Spezies (s.o., *Scott et al.*, *Hunger et al.*) bzw. einer Transformierung von $\text{Q}^2(\text{OH})$ in $\text{Q}^3(1\text{Al})\text{OH}$ oder $\text{Q}^4(2\text{Al})$ erklären (vgl. III.1.6.1, Abb. III-14) und gleichzeitig als Beweis für die Anbindung des Aluminiumalkyls an die Oberfläche auslegen.

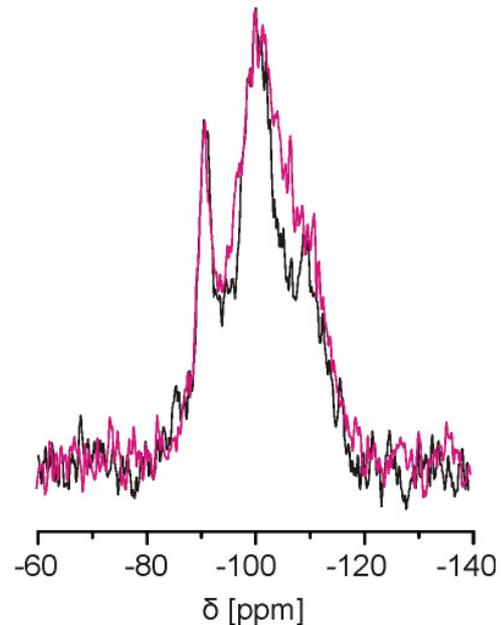


Abb. III-31 Overlay der ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren von dehydrat. K10 (schwarz) und K10/TIBA (farbig) (s. Tab. IV-2)

Hunger et al. formulieren die Reaktion von MCM-41 mit AlCl_3 unter Entstehung von stark aciden $\equiv\text{SiO}(\text{H})\text{Al}\equiv$ -Gruppierungen ($\text{Al}^{[4]}$), basierend auf ein bei 6,0ppm detektiertes Tieffeldsignal im Protonen-NMR-Spektrum. Weitere deutliche Signale liegen bei 0,9 und 3,0ppm, welche als freie Al-gebundene Hydroxyl- und verbleibende, an H-Brücken beteiligte SiOH- Gruppen identifiziert werden.^[113]

Abb. III-32 vergleicht das ^1H -MAS-NMR-Spektrum des modifizierten Montmorillonits K10 mit dem Ausgangsmaterial. So liefert die mit TIBA-belegte Probe eine deutlich schmalere zu höherem Feld verschobene Bande bei 2ppm, welche eine scharfe Peakspitze bei 0,8ppm aufweist. Dieses Signal lässt sich als Überlagerung der breiten Bande der strukturellen AlOH-Gruppen (2ppm, s. III.1.6.3) mit einem scharfen Peak der H-Atome aus der Isobutyl-Gruppe des Aluminiumalkyls interpretieren. Letztere werden nach *Schumann* im Flüssig- ^1H -NMR bei ca.1,0ppm

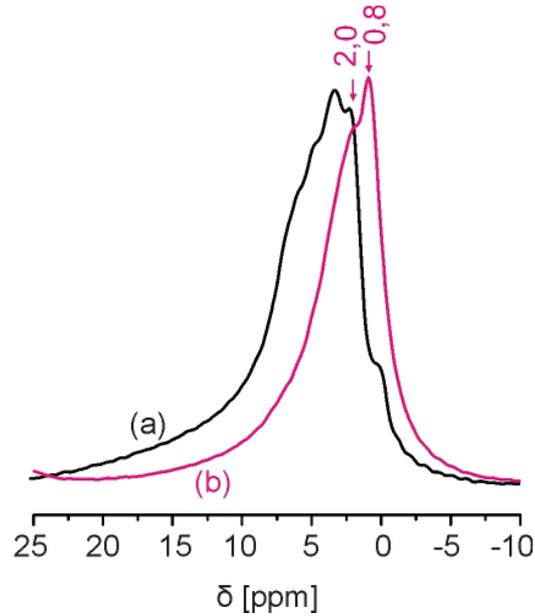


Abb. III-32 Overlay des ^1H -MAS-NMR Signal von (a) K10 (200 °C) und (b) mit TIBA belegtem K10 (s. Tab. IV-2), Spinfrequenz: 14kHz

($-(\text{CH}_3)_2$), 2,0ppm ($-\text{CH}-$) und 0,1-0,2ppm ($\text{Al}-\text{CH}_2$) detektiert.^[114] Die Signalspitze bei 0,8ppm müsste dementsprechend den Methylgruppen zugeordnet werden. Den Untersuchungen von *Hunger et al.* zufolge jedoch wäre ebenfalls eine Zuordnung des Signals bei ca. 0,8ppm zu oder eine Überlagerung mit Al-gebundenen OH-Gruppen denkbar.

Wenn auch mittels ^1H -MAS-NMR kein eindeutiges Bild der Protonensituation im TIBA-modifizierten Material gewonnen werden kann, erscheint das Aluminiumalkyl auf dem Schichtsilicat fixiert unter Verlust der Protonen, welche als Tieffeldsignale $>4\text{ppm}$ im Ausgangsmaterial K10 existent sind. Da diese gemäß vorangegangenen Ausführungen den amorphen kieselensäureähnlichen Randbereichen zugeteilt werden, müsste hier auch die Anbindung des Triisobutylaluminiums stattfinden.

Für die Aufklärung der TIBA-Struktur auf dem Schichtsilicat weiter hilfreich ist der Vergleich der ^{27}Al -MAS-Spektren des unbelegten und belegten K10 (Abb. III-33). Tatsächlich tritt im Spektrum nach der Reaktion mit dem Aluminiumalkyl nur eine neue Aluminium-Spezies auf, welche als breites Signal bei ca. 32ppm zwischen den bereits bekannten Strukturbanden für oktaedrisches (3ppm) und tetraedrisches (71ppm) Aluminium erscheint. Dieser ppm-Bereich wird in Festkörpern meist fünf-fachkoordiniertem Aluminium $\text{Al}^{[5]}$ zugeordnet. Allerdings muss beachtet werden, dass von O verschiedene, koordinierende Atome das Signal tief- oder hochfeldverschoben. Hierbei bewirken anorganische Reste X (H, Cl, OR, NR_2) eine höhere Abschirmung und somit niedrigere chemische Verschiebungen, organische Liganden (Alkylreste R) hingegen führen zu deutlich höheren ppm-Werten.

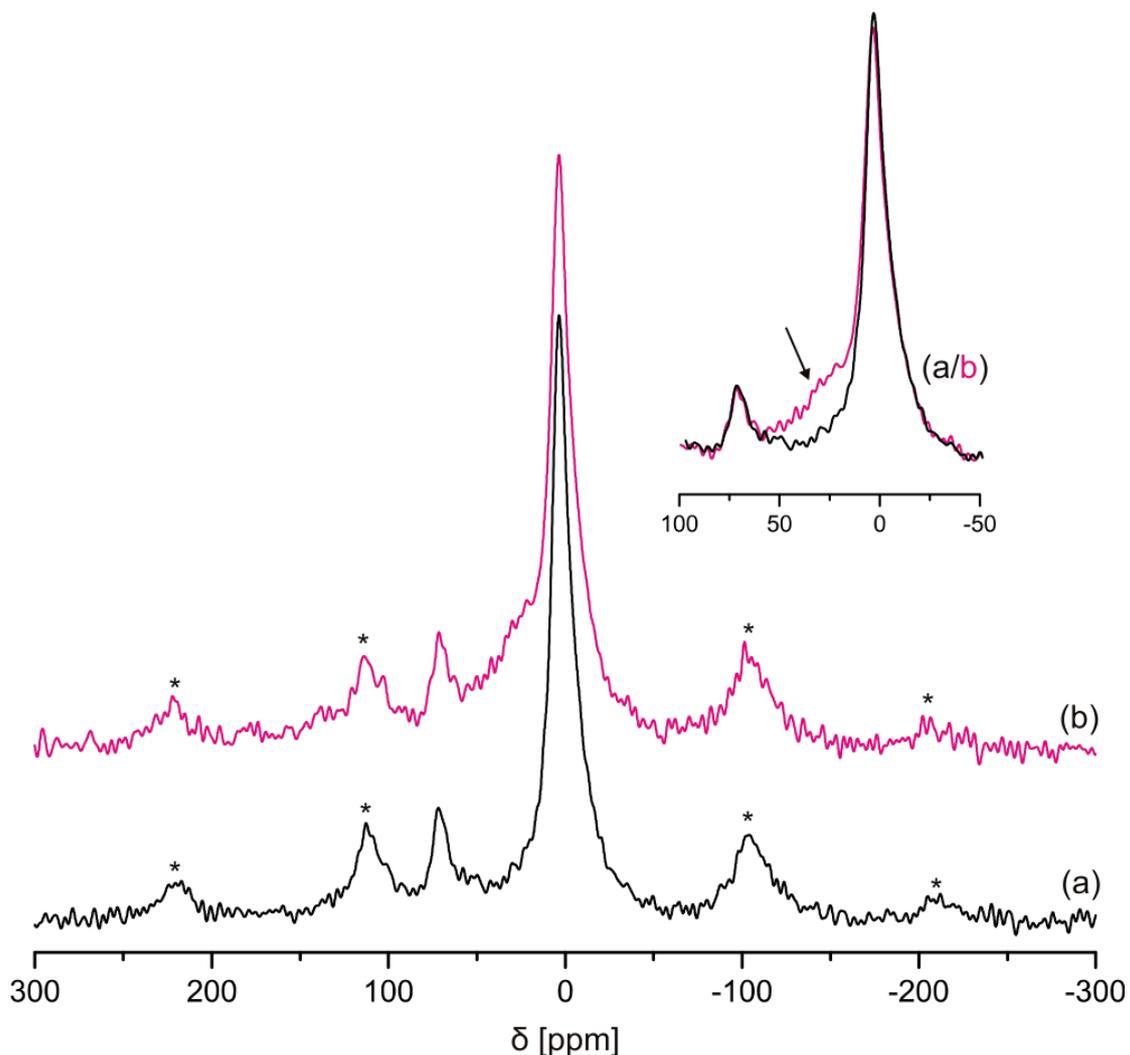


Abb. III-33 ^{27}Al -MAS-NMR von (a) K10 (200°C) und (b) mit TIBA belegtem K10 (s. Tab. IV-2), Spinfrequenz 14kHz; Rotationsseitenbanden mit * markiert

Im Folgenden werden ^{27}Al -NMR-Daten geeigneter Aluminium-Verbindungen dargestellt, die für die Interpretation des vorliegenden ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrums des mit TIBA modifizierten Montmorillonits K10 hilfreich sein können (s. Tab. III-9. S. 86).

In Flüssig-NMR-Untersuchungen an Organoaluminium-Verbindungen wird das monomere trigonal planar vorliegende Triisobutylaluminium bei 276ppm detektiert. Die analogen elektronisch und koordinativ ungesättigten Verbindungen Trimethyl- oder Triethylaluminium bilden mit ihren sterisch weniger anspruchsvollen Alkylresten Dimere; die chemische ^{27}Al -Verschiebung für die resultierende tetraedrische Koordination beträgt ca. 150ppm. In oligomeren Assoziaten $(\text{R}_2\text{AlX})_n$ ($n = 2, 3, 4$) ist das Metallatom ebenfalls tetraedrisch koordiniert und liefert Signale bei ca. 170ppm. Halogen- oder Sauerstoffsubstitution an terminalen Positionen bewirkt hierbei eine erhöhte Abschirmung und damit eine Verschiebung zu höherem Feld ($\Delta = -35$ bis -40 ppm pro Substituent). Die Koordinationszahl 5 kommt nur in wenigen gelösten Organoaluminiumverbindungen vor. (*Benn et al.*^[115])

Letztere Ergebnisse entsprechen den ^{27}Al -NMR-Daten *Schumanns* für Sauerstoffstabilisierte Organoaluminium-Verbindungen, die als Cokatalysatoren für die Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation synthetisiert wurden. Die drei- bis fünffach koordinierten Aluminiumatome (je ein bis zwei O-Liganden) liefern δ -Werte von 190 bis 130ppm.^[114]

Ein weiterer Vergleichsansatz bietet die als aktiver Cokatalysator für die Olefinpolymerisation bekannte Verbindung Methylalumoxan (MAO). Es ist nicht auszuschließen, dass sich eine durch Teilhydrolyse des Triisobutylaluminiums MAO-ähnliche Spezies auf der Oberfläche des Schichtsilicats bildet. Die analoge TIBAO-Struktur ist zwar bekannt und als alternativer Cokatalysator in der Olefinpolymerisation bereits getestet; es ließen sich aber keine analytischen Daten des Alumoxans finden.^[116,117]

Für MAO finden sich in der Literatur bisher sehr wenige und differente ^{27}Al -NMR-Daten. *Simeral, Hall and Butler* versuchten sich an der strukturellen Charakterisierung von MAO durch Vergleich mit einer synthetisierten strukturähnlichen Hexaaluminium-Cluster-Verbindung $[(\text{MeAl})(\text{OMe})]_6$ sowie deren ecken- und kantenverknüpften Dimere $[(\text{MeAl})(\text{OMe})]_{12}$. Es werden unter anderem Festkörper- ^{27}Al -NMR-Messungen diskutiert, wobei Signale zwischen 60 und 100ppm für MAO detektiert werden, welche mit den Spektren der Dimere gut übereinstimmen.^[118]

Tab. III-9 Literaturdaten von ^{27}Al -NMR löslicher Organoaluminium-Verbindungen sowie ^{27}Al -MAS-NMR von Alumosilicaten und heterogenen Aluminiumalkyl/Feststoff-Systemen

Methode	Substanz / System	^{27}Al δ [ppm]	Zuordnung	Quelle
Lösungs- ^{27}Al -NMR	Al^iBu_3 (TIBA)	276	$\text{Al}^{[3]}$ (monomer)	Benn et al., <i>J. Organometal. Chem</i> 1991 ^[115]
	Al_2Me_6 ; Al_2Et_6	150	$\text{Al}^{[4]}$ (dimer)	
	$(\text{R}_2\text{AlX})_n$ (X = Halogen, n=2,3,4)	170	$\text{Al}^{[4]}$ (Assoziat)	
	O-stabilisierte Organoaluminium-Verbindungen	130-190	$\text{Al}^{[3]}$, $\text{Al}^{[4]}$, $\text{Al}^{[5]}$; ein o. zwei O-Liganden	Schumann et al., <i>Organometallics</i> 2003 ^[114]
^{27}Al -MAS-NMR	Methylalumoxan (MAO)	60-100	Übereinstimmung mit Hexaaluminiumcluster-Verbindungen: $[(\text{MeAl})(\text{OMe})]_6$, $[(\text{MeAl})(\text{OMe})]_{12}$	Simeral, Hall, Butler, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2001 ^[118]
	amorphes Alumosilicat	30	gestörte $\text{Al}^{[4]}$ -Koordination	McManus et al., <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 2001 ^[99]
	Allophan (amorphe hydratisierte 1:1 Alumosilicat-Schichtstruktur)	36 ± 1	$\text{Al}^{[5]}$, Ecken unvollständiger Okt.-Schichten, geb. an ungeordnete gekrümmte Tetr.-Schichten	Childs, Hayashi, Newman., <i>Clays Clay Miner.</i> 1999 ^[119]
	Ziegler-Natta-Cokatalysator-Systeme; $\text{AlEt}_{3-n}\text{Cl}_n/\text{MgCl}_2$	30; 38	$\text{Al}^{[6]}$, $(\text{AlEt}_2\text{Cl})_m$ -Ketten	Potapov et al., <i>J. Mol. Catal. A: Chem</i> 1997 ^[120] ; Mori et al., <i>J. Mol. Catal. A: Chem</i>
	$\text{AlMe}_3/\text{MCM-41}$	35 (schwach)	$\text{Al}^{[5]}$, geometr. gestörte formale $\text{Al}^{[3]}$ -Koord.: $(\equiv\text{SiO})_x\text{AlMe}_y$ ($x+y=3$)	Anwander et al., <i>Organometallics</i> 1998 ^[111]
	$\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$	35	$\text{Al}^{[6]}$, $\text{Al}(\text{OH})_{6-x}\text{Cl}_x$	Hunger et al., <i>J. Phys. Chem B</i> 2002 ^[113]

Ziegler-Natta-Cokatalysatorsysteme $\text{AlEt}_{3-n}\text{Cl}_n/\text{MgCl}_2$ wurden bereits ^{27}Al -MAS-NMR-spektroskopisch untersucht. *Potapov et al.* identifizieren unter anderem auf der MgCl_2 -Oberfläche adsorbiertes von organischen (Ethyl) und anorganischen (Cl) Liganden sechsfach koordiniertes Aluminium in $(\text{AlEt}_2\text{Cl})_m$ -Ketten. Dies zeigt im ^{27}Al -MAS-NMR ein Signal bei 38ppm. Nach Behandlung des Systems $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{MgCl}_2$ mit Dibutylether wird im NMR-Spektrum eine breite Linie zwischen 20 und 50ppm detektiert, welche von den Autoren als sechsfach koordiniertes Aluminium, umgeben von organischen (Et) und anorganischen (Cl, O aus Bu_2O) Liganden, interpretiert wird.^[120] Dieses Resultat bestätigen *Mori et al.* anhand in-situ Festkörper NMR-Untersuchungen an dem entsprechenden Ziegler-Natta-System. Auch hier wird ein bei ca. 30ppm auftretendes Signal $\text{Al}^{[6]}$ aus $(\text{AlEt}_2\text{Cl})_m$ -Ketten auf der Oberfläche des Magnesiumchlorids zugeordnet.^[121]

In amorphen Alumosilicaten wird ebenfalls ein Aluminiumsignal mit $\delta = 30\text{ppm}$ gefunden, welches von *McManus et al.* eingehend diskutiert wird und schlussendlich eher als eine vierfach koordinierte Aluminium-Spezies in gestörter Umgebung und nicht als für die chemische Verschiebung von 30ppm typisches $\text{Al}^{[5]}$ identifiziert wird.^[99]

Spezielles nicht kristallines, hydratisiertes Alumosilicat mit einem typischen Al/Si-Verhältnis von 1-2,5, sog. Allophan, weist desgleichen einen Peak im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei $36 \pm 1\text{ppm}$ auf. Diesen ordnen *Childs, Hayashi* und *Newman* ebenso fünffach koordiniertem $\text{Al}^{[5]}$ zu, welches an den Ecken unvollständiger Oktaederschichten in einer ungeordneten 1:1-Schichtstruktur vorliegt; die Oktaederschichtfragmente befinden sich gemäß den Autoren an der inneren Oberfläche der gekrümmten Tetraederschicht.^[119]

^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen an heterogenen Aluminiumalkyl/Träger-Systemen sind in der Literatur bis dato sehr rar und nur mit AlMe_3 als Reaktant. Die bereits zitierten Autoren *Scott et al.* beschäftigten sich jüngst mit Katalysator/Cokatalysator/Träger-Wechselwirkungen an Silica-geträgerten Olefinpolymerisations-Katalysatoren (Cp^*TiMe_3) mit AlMe_3 als Cokatalysator. Allerdings konnte kein ^{27}Al -NMR-Signal des mit AlMe_3 imprägnierten Kieselgels (Aerosil) gefunden werden. Auf IR-, ^{13}C -MAS-NMR und ^{29}Si -NMR-Ergebnissen basierend wird eine kovalent gebundene dimere Anordnung $\equiv\text{SiOAl}_2\text{Me}_3(\text{CH}_2)$ postuliert.^[110] *Anwander et al.* beobachtet bei AlMe_3 -imprägnierten MCM-41 (an Luft) zwei starke ^{27}Al -MAS-NMR-

Signale für vier- und sechsfach koordiniertes Aluminium und zusätzlich eine schwache Schulter bei ca. 35ppm. Letztere wird als gering vorhandenes Al^[5] interpretiert, welches auch nach Extraktion mit dem Chelatbildner Acetylaceton im NMR-Spektrum sichtbar bleibt. Die Autoren formulieren aufgrund der analytischen Daten eine „formal dreifach koordinierte“, geometrisch gestörte Oberflächen-Spezies des Typs $(\equiv\text{SiO})_x\text{AlMe}_y$ ($x+y=3$) mit beachtlicher Lewis-Säurestärke und der Fähigkeit zu Alkylierungsreaktionen.^[111]

Die bereits bezüglich der Auswertung der ²⁹Si- sowie ¹H-MAS-NMR-Spektren öfters herangezogenen Autoren *Hunger et al.* beobachten in ihrem synthetisierten System AlCl₃/MCM-41 neben zwei Signalen für Al^[4] bei 86 und 76ppm einen gleich intensiven Peak bei 35ppm, welcher oktaedrischem Aluminium, koordiniert mit Chlor- und Hydroxyl-Liganden (Al(OH)_{6-x}Cl_x), zugeordnet wird.^[113]

Um das ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum genauer zu analysieren, wurde ein Kurvenfit durchgeführt. Das Spektrum kann mit drei Peaks angefitet werden. Anhand der identischen Halbwertsbreiten der Linien aus dem Kurvenfit (Abb. III-34) ist anzunehmen, dass es sich neben den unveränderten Peaks für strukturelles Al^[6] und Al^[4] bei dem neu auftretenden Signal bei 31ppm um nur eine definierte kovalent am Schichtsilicat gebundene Al-Spezies handelt. Die Koordinationszahl des Aluminiums ist obigen Ausführungen zufolge nicht festzulegen; je nach optionalen Liganden (Alkyl, O) kann Vier-, Fünf- oder Sechsfach-Koordination vorliegen. Allerdings lässt sich monomer vorliegendes freies TIBA sowie monomer dreifach koordiniertes chemisorbiertes TIBA ausschließen. Beide Strukturen würden im ²⁷Al-Spektrum drastisch tieffeldverschobene Signale ergeben ($\delta > 180\text{ppm}$, s.o.).

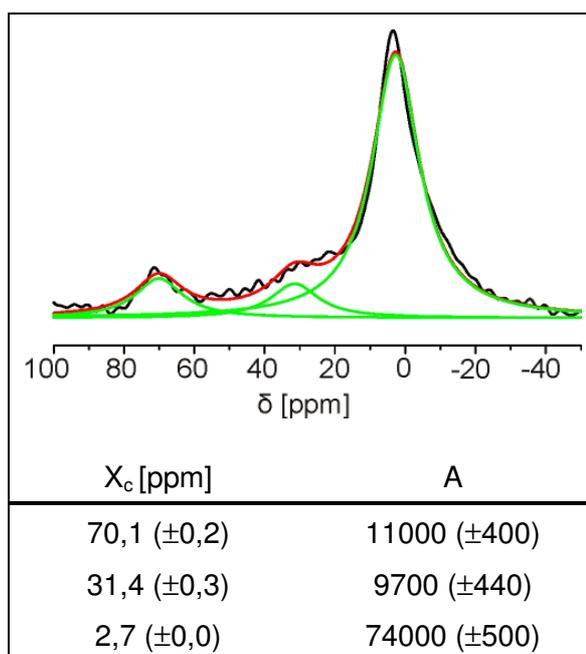


Abb. III-34 Kurvenfit des ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrums v. K10(200°C)/TIBA (Lorentzpkt., $w = 16,4\text{ppm}$, s. IV.2.1.8, S. 145)

Setzt man eine Fünffachkoordination voraus und berücksichtigt die Ergebnisse der FTIR- (Anbindung an freien Silanolgruppen, Nachweis von Alkylgruppen, koordinierendes Hydratwasser) und MAS-NMR-Spektroskopie (^{29}Si : Entstehung von Q^4 -Einheiten, ^1H : Nachweis von Alkylgruppen, AlOH , ^{27}Al : definierte fixierte Spezies), so ließe sich beispielsweise folgende Aluminiumspezies auf der Oberfläche des Montmorillonits postulieren: $[\equiv\text{SiO}-\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{R})(\text{L})]$, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$.

Auch denkbar ist eine dimere (Al^{IV}), oligomere oder kettenbildende (Al^{VI}) Anordnung des Triisobutylaluminiums an den reaktiven Zentren des säureaktivierten Schichtsilicats.

III.3 Heterogene Ethylen- und Propylenpolymerisation

Im Arbeitskreis *Weiss* wird der natürliche, säureaktivierte Montmorillonit K10 bereits seit 1996 in der Ethylenpolymerisation als Trägermaterial für Metallocenkatalysatoren (Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrHCl , $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, sterisch anspruchsvolle substituierte Titanocene) erfolgreich eingesetzt.^[27] Als Cokatalysator wurde Trimethylaluminium sowie Triisobutylaluminium verwendet, wobei sich letzteres als gleich oder stärker aktiv erwies.

Um einen Zusammenhang zwischen Struktur des Trägermaterials Montmorillonit K10 sowie des Systems K10/Triisobutylaluminium einerseits und der guten Polymerisationsaktivität des resultierenden Katalysatorsystems K10/TIBA/Metallocen andererseits herzustellen, wurden in dieser Arbeit weitergehende Ethylen- und Propylenpolymerisationsversuche durchgeführt. Es wurden Parameter wie Säureaktivierung, Hydrationszustand und Zwischenschichtkationen variiert und der Einfluss anhand der Ethylenpolymerisation untersucht.

Aufgrund der obigen Forschungsergebnisse wurde nur Triisobutylaluminium (TIBA) als Cokatalysator eingesetzt. Der gewählte Präkatalysator für die Ethylenpolymerisation war wegen der allgemein moderaten Polymerisationsaktivität das Zirconocendichlorid (Cp_2ZrCl_2); für die Propylenpolymerisation wurde das isotaktische Polypropylen produzierende Metallocen $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (Brintzinger) verwendet.

III.3.1 Einfluss der Säureaktivierung auf die Polymerisationsaktivität in der Ethylenpolymerisation

Um zu klären, ob die Säureaktivierung, also die teilweise Auflösung der Schichtstruktur des Montmorillonits unter gleichzeitiger Erhöhung der Oberflächenacidität notwendig für die Darstellung eines polymerisationsaktiven, immobilisierten Cokatalysator ist, wurden das Rohmaterial und der säurebehandelte K10 in der Ethylenpolymerisation eingesetzt. Es wurden je zwei Katalysatorsysteme mit einer Trägermenge von 2,5 und 1g verwendet; die Cokatalysator- und Metallocenmengen wurden mit einem molaren Verhältnis von 1000 der Trägermenge angeglichen. Die Ethylenpolymerisationen erfolgte standardisiert bei einer Temperatur von 50°C und bei einem

Ethylen druck von 10bar (Darstellung des Katalysatorsystems s. III.2.1, S. 67 u. experimentelle Details IV.4.1, S. 150).

In Tab. III-10 sind die erzielten Aktivitäten gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass sowohl das Rohmaterial als auch der HCl-behandelte Montmorillonit K10 mit dem Aluminiumalkyl und dem Metallocen ein aktives heterogenes Katalysatorsystem darstellen. Triisobutylaluminium ist in homogener Lösung mit Cp_2ZrCl_2 polymerisationsinaktiv. *Tritto et al.* berichten in ihren mechanistischen Studien über homogene Olefinpolymerisation, dass Triisobutylaluminium wie auch das hydrolysierte Alumoxan-Derivat TIBAO und analoge β -alkylverzweigte Aluminiumalkyl-Verbindungen bei Temperaturen $> -20^\circ C$ nicht in der Lage sind, Cp_2ZrCl_2 zu alkylieren. Es finden sofort Zersetzungsreaktionen statt, wobei inaktive Metallocenhydride entstehen.^[116] (s. Blindprobe PE-0)

Tab. III-10 Vergleich der Polymerisationsaktivitäten von Rohmontmorillonit und säureaktiviertem Montmorillonit K10 in der Ethylenpolymerisation

Träger: Rohmontmorillonit (RM) /Montmorillonit K10 (M) calc. bei $200^\circ C/2h$ im Argonstrom; *Katalysator:* Cp_2ZrCl_2 , *Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA); *molares Verhältnis Al/Zr = 1000;*

Polymerisation: 10bar Ethylen druck, Polymerisationstemp: $50^\circ C$, Polymerisationsdauer: 1h, 200ml Heptan.

Bez.	Trägermaterial	S_{BET} [m ² /g]	V_p [ml/g]	Trägermenge [g]	Al [mmol]	Kat. [μ mol]	Aktivität [kgPE/ molZr·h]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ [g/mol]
PE-RM1	RM	87	0,17	2,5	6	6	8833	0,36
PE-RM2				1	3	3	3333	0,43
PE-M1	M (K10)	191	0,35	2,5	6	6	11333	0,27
PE-M2				1	3	3	6667	0,38
PE-01	homogen			—	3	3	—	—

Infolgedessen muss durch die Reaktion mit dem Schichtsilicat ein immobilisierter Cokatalysator entstehen, der in der Lage ist, das Metallocen durch Alkylierung und Ligandenabstraktion in die aktive Spezies, das Metallocenkation, zu überführen. Allgemein werden in anorganischen Trägermaterialien für die Olefinpolymeri-

sationskatalyse Oberflächen-OH – speziell in Silicaten SiOH-Gruppen – als Reaktionsstellen verantwortlich gemacht.^[13] Die analytischen Ergebnisse des Systems Montmorillonit K10/TIBA in vorliegender Arbeit bestätigen diese These (s. III.2). Tatsächlich finden sich gemäß den FTIR- und NMR- Spektren in beiden Materialien SiOH-Gruppen. Die Herkunft der Silanolgruppen im K10 ist durch die Säureaktivierung und die entstehenden Kieselsäure geklärt. Beim Rohmontmorillonit mit intakter Dreischichtstruktur allerdings müssen diese von, als Verunreinigung enthaltenem, amorphen SiO₂ oder Alumosilicaten herrühren (s. III.1.6.1, Abb. III-17, S. 53).

Aus den Polymerisationsergebnissen wird ersichtlich, dass die mit Rohmontmorillonit heterogenisierten Katalysatorsysteme im Vergleich zum K10 geringere Aktivität vorweisen. Dieser Effekt tritt vor allem bei einer Trägermenge von 1g mit einer Reduzierung der Polymerausbeute um 50% verstärkt auf.

Auch wenn die Herkunft nicht eindeutig geklärt werden kann, bedingen mit großer Wahrscheinlichkeit die detektierten Silanolgruppen die Trägeraktivität des Rohmaterials.

Die mittels Viskosimetrie bestimmten Molgewichte \bar{M}_v der Polyethylenproben liegen im für den Katalysator Cp₂ZrCl₂ erwarteten Bereich zwischen ca. 3 und 4·10⁵ g/mol. Die Molmassen stimmen mit den Viskositäts- und hochtemperaturgelchromatographischen (HT-GPC) Messungen von *Hofmann* überein; die ermittelten Molgewichtsverteilungen (= Polydispersität $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$) betragen zwischen 2,3 und 2,8.

Die Molmassen sind abhängig vom Verhältnis zwischen Kettenwachstumsrate und Abbruchgeschwindigkeit bei der Polymerisation. Im Vergleich zur homogenen Polymerisation sind die Molgewichte heterogen katalysierter Polymere vergleichbar oder gering höher. Dies wird meist mit der Fixierung des Metallocens auf der Trägeroberfläche und daraus resultierender sinkender Abbruchwahrscheinlichkeit durch bimetallische Reaktionen begründet.^[13] Die für heterogene Systeme relativ engen Molekulargewichtsverteilungen (homogene Metallocenkatalyse: $D = 1-2$) sprechen für einheitliche Katalysezentren auf der Oberfläche des Schichtsilicats.

Vergleichbare heterogene Katalysatorsysteme mit Tonmineralien als Trägermaterialien werden in zahlreichen Patentschriften beschrieben. Es wird meist eine physikalische Vorbehandlung (Mahlen, Sieben) und/oder eine chemische Trägermodifizierung dem Einsatz als Trägermaterial vorangestellt. Die Oberflächenbehandlung findet

einerseits statt in Form einer Säureaktivierung, wobei mit Mineralsäuren oder organischen Brønstedt-Säuren ($\text{PhMe}_2\text{NH}^+\text{Cl}^-$) Verunreinigungen sowie Al^{3+} -, Fe^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen aus der Oktaederschicht gelöst werden und somit die Oberfläche vergrößert wird. Andererseits wird die gute Kationenaustauschkapazität zunutze gemacht und durch Behandlung mit Metallsalzen (s. III.3.3, S. 100) oder organischen Substanzen die Oberfläche und vor allem der Zwischenschichtraum gezielt verändert. Die Katalyseaktivität im Zusammenspiel mit Aluminiumalkyl und Metallocen variiert durch die Modifizierung. Es sind unterschiedliche Darstellungsmethoden patentiert.

Die Mitsubishi Kasei Corporation setzt AlMe_3 -behandelte Trägermaterialien zusammen mit einem bereits voraktivierten Gemisch aus Metallocen und AlMe_3 zur Olefinpolymerisation ein.^[23] Dabei wird vor allem der säureaktivierte Montmorillonit K10 (Fa. Aldrich) als natürliches Tonmineral verwendet. Nachdem allerdings das Metallocen homogen voraktiviert wird, ist bei den genannten Beispielen mit dieser Methode nicht bewiesen, ob das Cokatalysator/Metallocen auf der Oberfläche des beigemengten Trägers immobilisiert ist oder homogen polymerisiert. Sodann würden die Tonmineral-Partikel nur als Polymerisationskeime dienen. Das Aluminiumalkyl Trimethylaluminium vermag im Gegensatz zu Triisobutylaluminium Zirconocendichloride homogen zu alkylieren und aktivieren.^[116] Eine der vorliegenden Arbeit vergleichbare Synthesemethode für das heterogene Katalysatorsystem K10/TIBA/Zirconocendichlorid findet sich in einem weiteren japanischen Patent von *Yano* und *Sato* wieder.^[24] Jedoch werden in den gelisteten Beispielen hauptsächlich synthetischer Montmorillonit (Kunipia) und Hectorit (Laponit) zum Einsatz gebracht, welche mit Dimethylaniliniumchlorid $\text{PhMe}_2\text{NH}^+\text{Cl}^-$ vorbehandelt sind. Als Metallocen wurde beispielhaft der Brintzinger Katalysator $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ verwendet. Aufgrund der Brønstedt-Acidität des organischen Reagenz entspricht die beschriebene chemische Vorbehandlung einer Säureaktivierung mit gleichzeitigem Kationenaustausch bzw. Einlagerung des organischen Kations in die Zwischenschicht des Montmorillonits. Ein vergleichendes Testbeispiel unter Verwendung des unbehandelten Montmorillonits zeigt eine erheblich geringere Aktivität in der Ethylenpolymerisation.

Diesen Resultaten zufolge bringt eine chemische Vorbehandlung der Schichtsilicate, die meist eine Säurebehandlung mit einschließt, drastische Aktivitätssteigerung bzw. ermöglicht erst eine Aktivierung des Cokatalysator-/Metallocen-Systems. Ob die Trägeraktivität des vorbehandelten Tonminerals nun auf die dadurch erzielte größere

Oberfläche oder/und auf die durch die Protonierung erhöhte Acidität zurückzuführen ist, geht aus den Patentschriften nicht hervor.

Im vorliegenden Fall ist ein Zusammenhang zwischen gesteigerter Oberfläche und erzielter Polymerisationsaktivität erkennbar (s. Tab. III-10). Ebenso verhält es sich mit dem Gesamtporenvolumen, welches im K10 um ungefähr das Doppelte gegenüber dem Rohmaterial ansteigt (s. III.1.4, S. 27).

Jedoch bewirkt die Säurebehandlung – neben der bereits erzeugten Säureeigenschaft – durch die Protonierung der Zwischenschicht und die Diffusion von oktaedrischen Metallkationen in den Zwischenschichtraum eine chemische Veränderung desselben (s. II.3.2, II.3.3, S. 14-16). Die Polymerisationsaktivität des unbehandelten Rohmontmorillonits kann – abgesehen von reaktive Zentren tragenden fremden Verunreinigungen – nur auf der Aktivität des Zwischenschichtraums basieren.

Nachdem die Zwischenschicht des Montmorillonits zum einen stark durch die Hydratisierung sowie zum anderen durch die Art der vorherrschenden Kationen geprägt ist, sollen diese Einflüsse im Folgenden diskutiert werden.

III.3.2 Einfluss des Hydrationszustandes des Schichtsilicats auf die Polymerisationsaktivität in der Ethylenpolymerisation

In Abb. III-35 sind die erzielten Polymerisationsaktivitäten von unterschiedlich thermisch vorbehandeltem Rohmontmorillonit (RM) und Montmorillonit K10 als Trägermaterialien in Korrelation zur Cokatalysator-Menge graphisch dargestellt. Das Diagramm zeigt eine starke Abhängigkeit des gewählten Katalysatorsystem (1g RM, K10 / xmmol TIBA / 3 μ mol Cp₂ZrCl₂) vom Hydrationszustand des Trägermaterials.

Der ungetrocknete Montmorillonit K10 ist offensichtlich das aktivste Trägermaterial (18000 kgPE/molZr·h). Der bei 200°C und 400°C thermisch vorbehandelte K10 erzielt noch gute Aktivität, fällt aber um mehr als die Hälfte im Vergleich zum ungetrockneten Material ab (7000 kgPE/molZr·h).

Bei Verwendung des Rohmontmorillonits ergibt sich die höchste Aktivität bei einer Calciniertemperatur des Trägermaterials von 200°C (3000 kgPE/molZr·h), die aber klar unter dem entsprechenden Wert des K10 liegt.

Auffallend sind ein erkennbares Aktivitätsplateau bei der Immobilisierung mit K10 ab einem bestimmten, je nach Trocknungsgrad unterschiedlichen TIBA-Wertes sowie ein drastischer Aktivitätsabfall bei einer Calciniertemperatur von 500 °C.

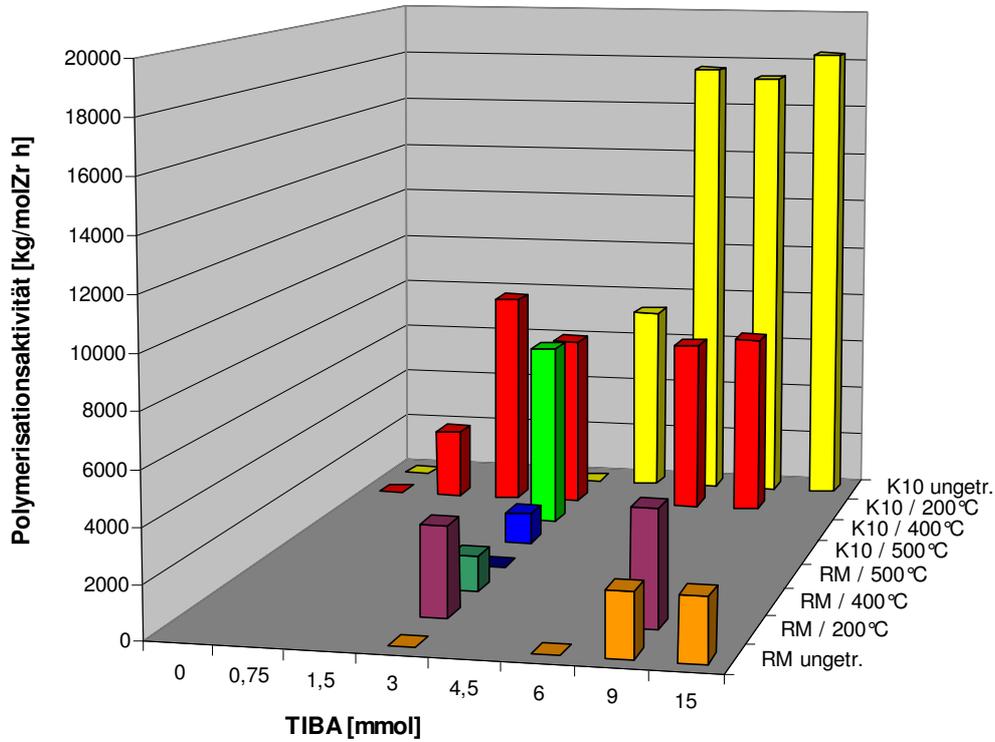


Abb. III-35 Einfluss des Hydrationszustandes von Rohmontmorillonit (RM) und säureaktiviertem Montmorillonit K10 auf die Polymerisationsaktivität unter Einsatz unterschiedlicher TIBA-Mengen (s. Tab. IV-1, Tab. IV-2, S. 152)

Träger: 1g Rohmontmorillonit; 1g Montmorillonit K10 (calc. im Argonstrom); *Katalysator:* 3µmol Cp₂ZrCl₂, *Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA); *Polymerisation:* 10bar Ethylen druck, Polymerisationstemp.: 50 °C, Polymerisationsdauer: 1h, 200ml Heptan.

Tab. III-11 stellt die Polymerisationsergebnisse von ungetrocknetem und bei 200 °C, 400 °C sowie 500 °C im Argonstrom calciniertem Montmorillonit K10 gegenüber. Es zeigt sich, dass das dehydratisierte Trägermaterial, welches das Zwischenschichtwasser unter Kollabieren der Schichten ($d = 10\text{Å}$) abgegeben hat, bei Calciniertemperaturen bis 400 °C im System K10/TIBA/Cp₂ZrCl₂ eine konstante, moderate Aktivität aufweist (PE-M2, M7). Dabei wurde standardmäßig ein molares Cokatalysator/Metallocen-Verhältnis von 1000 eingesetzt.

Tab. III-11 Vergleich der Ethylen-Polymerisationsaktivitäten von ungetrockneten und getrockneten Montmorillonit K10 mit variablen molaren Cokatalysator/Metallocen-Verhältnissen

Träger: 1g Montmorillonit K10, ungetrocknet/calc. 2h im Argonstrom; Katalysator: 3 μ mol Cp₂ZrCl₂, Cokatalysator: Triisobutylaluminium (TIBA);

Polymerisation: 10bar Ethyldruck, Polymerisationstemp: 50°C, Polymerisationsdauer: 1h, 200ml Heptan.

Physisorptionsdaten (S_{BET} , V_p) s. III.1.4 u. IV.2.1.6

Bez.	Trägermaterial	S_{BET} [m ² /g]	V_p [ml/g]	Al [mmol]	molares Verhältnis Al / Zr	Aktivität [kgPE/ molZr·h]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ [g/mol]
PE-M9	K10 ungetrocknet	233	0,41	3	1000	—	—
PE-M11				6	2000	17667	0,38
PE-M3	K10/200°C	191	0,35	0,75	250	2667	0,41
PE-M4				1,5	500	8333	0,39
PE-M2				3	1000	6667	0,38
PE-M5				6	2000	6667	0,40
PE-M7	K10/400°C	190	0,35	3	1000	7000	0,40
PE-M8	K10/500°C	192	0,36	3	1000	1167	0,42

Bei Einsatz des bei 500°C vorbehandelten Montmorillonits ist ein drastischer Aktivitätsabfall zu beobachten. Die Ursache hierfür ist zunächst unklar, zumal alle analytischen Auswertungen (Pulverdiffraktometrie, Physisorption, IR-Spektroskopie s. III.1.3 -III.1.5) keine offensichtlichen Abweichungen zu dem bei 400°C getrocknetem K10 aufweisen. Die als potentielle aktive Zentren postulierten isolierten Silanolgruppen sind gemäß den IR-spektroskopischen Untersuchungen noch deutlich vorhanden ($\nu \approx 3740\text{cm}^{-1}$, s. Abb. III-12, S. 39).

Einen Hinweis auf eine strukturelle Veränderung geben die TG-MS-Messungen. Sowohl im Rohmontmorillonit als auch im Montmorillonit K10 zeigt die H₂O-Massenspur Dehydroxylierungsreaktionen ab ca. 400°C an (s. III.1.2., Abb. III-3, S. 22).

Ferner werden in der Literatur bei Calciniertemperaturen >500°C strukturelle Änderungen in Smectiten durch einsetzende Ionenwanderung der oktaedrischen Metallkationen beschrieben. Dies hat nach *Drits et al.* eine Transformierung der Ok-

taederschichten zur Folge, was sich unter anderem in einer Verschiebung des Maximums der Streckschwingungsbande der strukturellen Hydroxylgruppen zu höheren Wellenzahlen widerspiegelt.^[122]

Eine dementsprechende Beobachtung wurde auch in der vorliegenden Arbeit bereits erwähnt. Die breite OH-Bande des bei 500 °C calcinierten Montmorillonit K10 zeigt im Vergleich zu den anderen vermessenen Proben eine erkennbare Veränderung der Peakform (s. III.1.5).

Verwendet man bei 400 °C und 500 °C getrockneten Rohmontmorillonit, so verhalten sich die erzielten Polymerisationsaktivitäten analog; bei 400 °C ist noch kein Aktivitätsverlust zu beobachten, bei 500 °C sinkt die Aktivität auf null ab (s. Abb. III-35).

Eine eindeutige Erklärung des Zusammenhangs zwischen Calciniertemperatur und Trägeraktivität ist nicht möglich, zumal strukturelle Transformationsvorgänge bei hohen Temperaturen in Schichtsilicaten noch allgemeiner Aufklärung bedürfen.

Tab. III-11 zeigt ferner die Polymerisationsaktivitäten des bei 200 °C getrockneten K10 unter Einsatz verschiedener Cokatalysator/Metallocen-Verhältnisse bei konstanter Metallocenmenge. Es zeigt sich, dass bereits bei einem geringen molaren Al/Zr-Verhältnis von 250 Polyethylen in mäßiger Aktivität polymerisiert wird. Ab einem Cokatalysator/Metallocen-Verhältnis von 500 wird bereits ein Maximum erreicht, welches – unter Berücksichtigung der Fehlerungenauigkeit bei der Reproduzierung heterogener Polymerisationsexperimente – mit Erhöhung der TIBA-Menge konstant bleibt. Dies steht im Einklang mit den berechneten ICP-AES-Daten des entsprechenden Systems (1g K10/xmmol TIBA) (vgl. III.2.2, Tab. III-7, S. 70): Von 1,5 bzw. 3mmol bei der Darstellung eingesetzten Aluminiumalkyls kann das Schichtsilicat nur jeweils mindestens 0,7mmol, für eine angenommene AlⁱBu-Spezies 1,1mmol fixieren. Das System scheint mit dieser TIBA-Menge eine Sättigung erreicht zu haben, welche optimale Aktivierungsbedingungen bietet.

Bemerkenswert ist die erzielte Polymerisationsaktivität des ungetrockneten Trägermaterials (PE-M11). Mit gesteigerter Cokatalysatormenge produziert das heterogene Katalysatorsystem doppelte Ausbeute an Polyethylen im Vergleich zur Immobilisierung mit dem dehydratisierten Montmorillonit K10. Unter der Voraussetzung, dass vorhandenes Zwischenschichtwasser als Katalysatorgift wirkt, lässt dies auf eine „Trocknung“ durch Triisobutylaluminium schließen. Ein Teil des eingesetzten Aluminiumalkyls reagiert mit dem überschüssigen „Wasser“ bis zur Sättigung, was durch

die stark exotherme Reaktion nach Zugabe des Reagenz bestätigt wird, sowie den notwendigen Überschuss an TIBA erklären würde. Dem entsprechen auch die Pulverdiffraktogramme der mit dem Cokatalysator beladenen hydratisierten (unbehandelten) und dehydratisierten (getrockneten) K10-Proben. Letztere zeigen geringe Veränderungen des Schichtabstandes durch die Reaktion mit dem Aluminiumalkyl, wobei „Trocknungsvorgänge“ (in den Keilporen) nicht auszuschließen sind (s. III.2.4).

Die deutlich gesteigerte Aktivität des im hydratisierten Zustand vorliegenden Montmorillonits K10 weist auf einen bedeutenden Einfluss des im System vorliegenden Aluminiumalkyl/H₂O-Verhältnisses hin.

Hlatky vergleicht in seinem Review über heterogene Olefinpolymerisation analoge Metallocen-Katalysatorsysteme mit Silica unterschiedlichen Wassergehalts als Trägerkomponente. Dabei erweist sich mit AlMe₃ oder AlEt₃ als Cokatalysator ein Wassergehalt von 16Gew.-% als Voraussetzung für Polymerisationsaktivität, bei AlⁱBu₃ ist ein Zustand höherer Hydratisierung notwendig (45Gew.-%), um ansprechende, mit MAO-Systemen konkurrierende Aktivitätswerte in der Ethylenpolymerisation zu erhalten. Das Kieselgel, als Feststoff-Hydrolyse-Reagenz für das Aluminiumalkyl betrachtet, vermag bei höherem Wassergehalt mehr Cokatalysator zu binden.^[13]

Letzteres bestätigt bezüglich vorliegendem K10/AlⁱBu₃-Cokatalysatorsystem die ICP-AES-Messung (s.III.2.2, S. 70 u. Tab. IV-2⁴), S. 152). Unter identischen Synthesebedingungen wurden im ungetrockneten Material mit 2,2mmol gegenüber 1,1mmol Al im dehydratisierten K10 die doppelte Menge „Aluminiumalkyl“ nach der Reaktion mit TIBA nachgewiesen. Die Cokatalysatorbelegung ist demzufolge proportional zur Polymerisationsaktivität. Der Zusammenhang von Silanolgruppenkonzentration, Wassergehalt und Polymerisationsaktivität ist in Abb. III-36 graphisch dargestellt.

Nahezu ein diesbezüglich gleiches Bild ergibt sich bei sphärischem Kieselgel (Sylopol 948) als Trägermaterial in der Ethylenpolymerisation mit MAO als Cokatalysator und Cp₂ZrCl₂. *Du Fresne von Hohenesche* berichtet analog von einem proportionalen Anstieg der Polymerisationsaktivität zur Cokatalysatorbelegung, welche ihren höchsten Wert durch das Zusammenspiel von hohem Wassergehalt (oberflächenadsorbiertes H₂O: 4,3Gew.-%) und hoher Silanolgruppendichte (4,7mmol/g) im ungetrockneten, hydratisierten Kieselgel erreicht. Das bei 200 °C vorbehandelte Trägermaterial weist bei gleichbleibender Silanolgruppenkonzentration einen signifikanten

Abfall des Wassergehalts mit nur noch 1Gew.-% auf; während die MAO-Belegung und Polymerisationsaktivität um jeweils knapp 50% sinken.^[123]

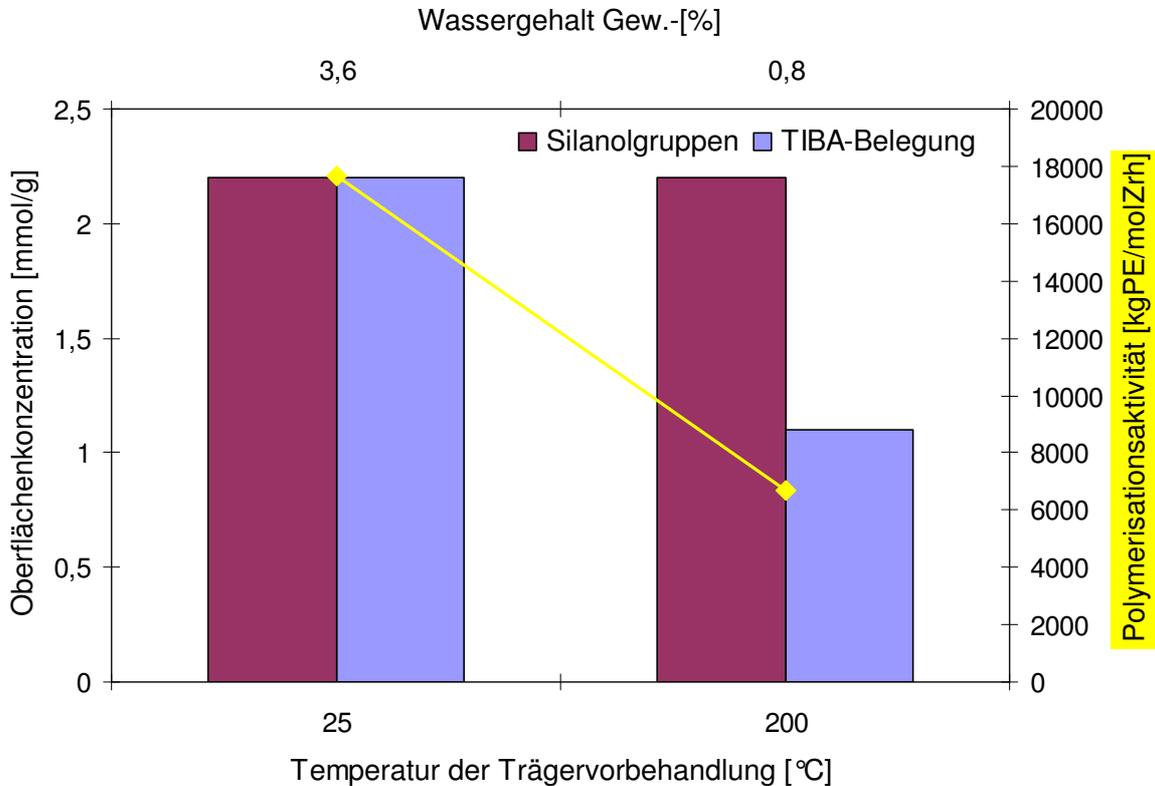


Abb. III-36 Zusammenhang zwischen Wassergehalt, Silanolgruppendichte, Cokatalysatorbelegung und Polymerisationsaktivität für hydratisierten (25°C) und dehydratisierten (200°C) Montmorillonit K10 als Trägermaterial

Polymerisationsbedingungen: Träger: 1g Montmorillonit K10 (unbeh., calc. im Argonstrom); Cokatalysator: 6mmol Triisobutylaluminium (TIBA); Katalysator: 3µmol Cp₂ZrCl₂; 10bar Ethylendruck, Polymerisationstemp: 50°C, Polymerisationsdauer: 1h, 200ml Heptan.

Der Vergleich der TIBA-Belegung mit der im ungetrockneten und getrockneten K10 berechneten identischen Silanolgruppenkonzentration von ca. 2,2mmol/g (Mittelwert, s. III.2.2, Tab. III-7, S. 70) legt nahe, dass, durch eine im hydratisierten Material gegebene hohe Mobilität, das Aluminiumalkyl leichter und weiter in die Porenstruktur eindringen kann und somit mehr Cokatalysator von den an den beweglichen Silicatarmen sitzenden Silanolgruppen eingefangen werden kann. Nicht zu vergessen ist die ebenfalls erhöhte Acidität im hydratisierten K10, welche die Anbindung des Alkylaluminiums an die Oberfläche (Hydrolysereaktion) begünstigen kann. (s III.1.6.3, Abb. III-20, S. 63)

Der Vergleich mit ungetrocknetem Rohmontmorillonit als Trägermaterial macht die Wirkung der Säureaktivierung in diesem Zusammenhang deutlich (s. Abb. III-35, S. 95). Auch mit hohem Überschuss an TIBA wird die mäßige Aktivität des entsprechenden getrockneten Materials nicht verbessert, sondern unterschritten. Dies lässt daher auf einen geringen Einfluss des – im Rohmontmorillonit kaum aciden – Zwischenschichtwassers auf die Aktivität des Trägermaterials schließen und befürwortet eine säurekatalysierte Hydrolyse-Reaktion auf der Oberfläche der hydratisierten Kieselsäurebereiche.

Zusammenfassend lässt die Diskussion der Ergebnisse folgende Interpretation zu: Der ungetrocknete Montmorillonit K10 vermag mehr „Aluminiumalkyl“-Spezies auf der Oberfläche des Schichtsilicats zu binden. Durch die Hydratisierung sowohl der aufgeweiteten Zwischenschicht (osmotische Quellung) als auch der amorphen Silicatbereiche an den Rändern werden exponierte Lagen für die reaktiven Zentren generiert. Andererseits wird die Anbindung des „Aluminiumalkyls“ durch die hohe Mobilität und Acidität der „wässrigen Phase“ erleichtert.

III.3.3 Einfluss der Zwischenschichtkationen auf die Polymerisationsaktivität in der Ethylenpolymerisation

Der tatsächliche Hydrationszustand des Schichtsilicats ist neben der Trocknungsvorbehandlung abhängig von der Art des Zwischenschichtkations und dessen Hydratisierung. Für Untersuchungen hinsichtlich der chemischen Eigenschaften des Zwischenschichttraumes an natürlichen Schichtsilicaten werden Kationaustauschreaktionen durchgeführt, um eine homogene Zwischenschicht mit nur einer Kationenspezies zu gewährleisten.

Durch die polarisierende Wirkung der Zwischenschichtkationen und der Schichtladung auf die Hydrathülle besitzt das Zwischenschichtwasser höhere Acidität gegenüber entsprechenden wässrigen Elektrolytlösungen.^[26]

Die Acidität der hydratisierten Metallkationen ist hauptsächlich abhängig von der Stärke der Bindung des geladenen Atoms zum Sauerstoffatom des Hydratwassers. Je stärker die Anziehung, umso leichter werden die Protonen an umgebende H₂O-Moleküle abgegeben:



Alba et al. finden in Übereinstimmung mit dem allgemeinen HSAB-Modell höhere Säurestärken in Wasser- M^{n+} -Addukten mit starken kovalenten (niedrige absolute Härtewerte, soft) sowie starken ionischen Bindungen (hohe absolute Härtewerte, hard). Dies hat eine hohe Entschirmung der Protonen zufolge, was mit detektierbaren, tieffeldverschobenen Signalen der Wasserprotonen im ^1H -MAS-NMR korreliert. Ferner steigt die Kationensäurestärke gemäß den Autoren mit der Gesamtladung des Smectits und damit mit der Zahl der Zwischenschichtkationen an; tetraedrische Substitution hingegen führt zur Reduzierung der kationischen Ladung und infolgedessen zu abnehmender Säurestärke.^[103]

Im säureaktivierten K10 vorhandene Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) weisen geringe Säurestärke auf ($\text{pK}_a > 11$); daneben vorliegende, aus der Oktaederschicht stammende Al^{3+} - und Fe^{3+} -Kationen sowie H^+ -Ionen machen den Zwischenschichtraum, den pK_a -Werten sowie den Härteeigenschaften (HSAB-Prinzip) entsprechend, acider ($\text{pK}_a(\text{Al}^{3+}) \approx 5$; $\text{pK}_a(\text{Fe}^{3+}) \approx 2$).

Um den Einfluss der chemischen Beschaffenheit des Zwischenschichtraumes auf die Trägereigenschaften in der Olefinpolymerisation zu prüfen, wurde zunächst der Montmorillonit K10 exemplarischen Kationenaustauschreaktionen mit den höheren Homologen der Erdalkali- und Alkalimetall-Kationen, Ba^{2+} und Cs^+ sowie mit dem organischen Tetramethylammonium- ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) und Hexadecyl(trimethyl)-ammonium- ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$)- Kation unterzogen (s.IV.3.5, S. 149).

Abb. III-37 zeigt die 001-Reflexe der jeweiligen Pulverdiffraktogramme. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial sind bei allen Einlagerungsreaktionen Veränderungen erkennbar. Allerdings bleibt die durch die Wechsellagerung, Desorientierung und Verdünnung der Fundamentaleinheiten der Schichten des natürlichen säureaktivierten Montmorillonits auftretende Verbreiterung des 001-Reflexes trotz erzielter Homogenisierung des Zwischenschichtraumes durch den Kationenaustausch erhalten.

Im Ba^{2+} -K10 ist das Signal deutlich verbreitert (ca. 11-16Å), welches sich vermutlich aus einer statistischen Wechsellagerung aus Mono- (12,3Å) und Bihydrat- (15,2Å) Schichten ergibt. Aufgrund der hohen Hydrationsenthalpie der Ba^{2+} (-1290kJ/mol) ist auch die Beteiligung höherer Hydrationsstufen (>15,2Å) nicht auszuschließen.^[26] Der 001-Reflex des Cs^+ -ausgetauschten K10 ist mit einem Maximum bei ca. 12,5Å gegenüber dem Ausgangsmaterial deutlich zu kleineren d-Werten verschoben. Die Schichten sind aber nicht kollabiert, d.h. die Wassermoleküle sind nicht vollständig aus dem Zwischenschichtraum verdrängt. Diese v.a. in hoch geladenen Schichtsilicaten zu beobachtende spezifische Bindung von Kaliumionen und höheren Homologen lässt mit den sterischen Verhältnissen begründen. Die großen Cäsiumionen passen sich gut in die hexagonalen Kavitäten der Silicatschichten ein (vgl. synthetischer Cs-Hectorit: $d=10,7\text{Å}$ ^[63]). Beim Bariumion wird die Desorption des Wassers durch die wesentlich höhere Hydrationsenthalpie verhindert.^[26]

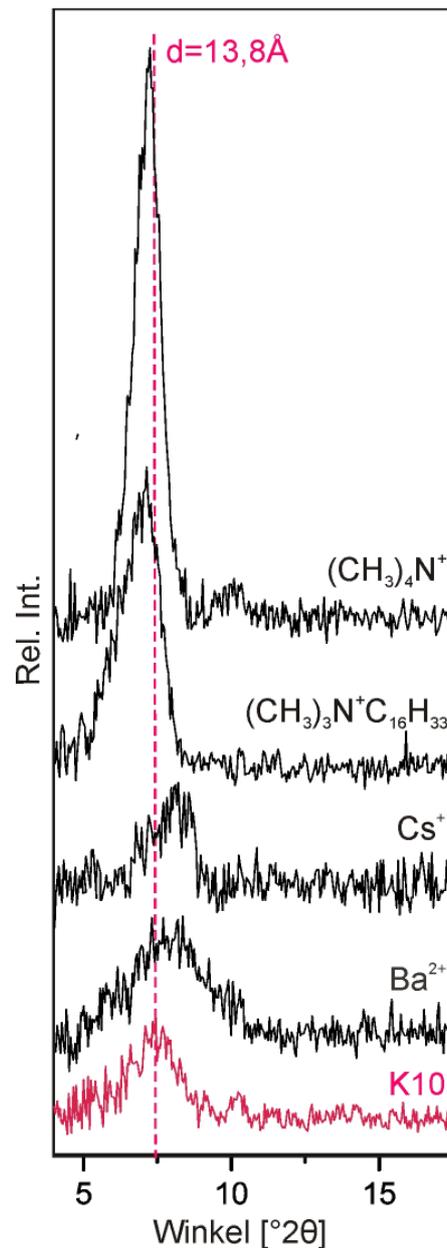


Abb. III-37 Ausschnitte der Pulverd. von Z^+ -ausgetauschtem Montmorillonit K10 (ungetr.)

Das Pulverdiffraktogramm des mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ organophilierten K10 ergibt ein starkes, breites und asymmetrisches Schichtabstandssignal im Bereich von 13-20Å mit einem Maximum bei ca. 14,7Å. Nach *Lagaly* ist eine monomolekulare, bimolekulare, pseudotrimolekulare (Längsachse parallel zur ab-Ebene) und paraffinartige (Längsachsen steil von der ab-Ebene weggerichtet) Anordnung von Alkylammoniumionen möglich, wobei die Alkylkettenlänge n sowie Schichtladung die Konformation

bestimmen. Mit $n=16$ erfolgt demgemäß bei Smectiten der Übergang von bimolekularer zu pseudotrimolekularer Anordnung, was sich in einem Sprung des Schichtabstands von ca. 18 auf ca. 21 Å vollzieht (vgl. Lagalys n-Alkylammoniummethode zur Schichtabstandsbestimmung^[26]). In der Literatur werden jedoch sehr unterschiedliche Werte diesbezüglich genannt. Mit Hexadecyl(trimethyl)ammonium-Iodid ausgetauschter Na-Montmorillonit zeigt nach *Viville et al.* d-Werte von ca. 19 Å.^[124] *Kooli et al.* untersuchten jüngst die Adsorption von Hexadecyl(trimethyl)ammonium-Bromid an säureaktiviertem Smectit und messen resultierende Schichtabstände von 14,8 bis 18,5 Å. Gemäß den Autoren ist die geometrische Anordnung des Alkylammonium-Ions in der Zwischenschicht abhängig von den Austausch-Reaktionsbedingungen wie eingesetzte Salz-Konzentration und Temperatur.^[125] Somit lässt sich der 001-Reflex im vorliegenden Pulverdiffraktogramm mit einer stark wechselgelagerten, zudem unstrukturierten Anordnung des organischen Kations im säurebehandelten K10 erklären.

Der Austausch mit Trimethylammonium hingegen führt zu einem intensiven Peak bei 14,4 Å. Dies entspricht exakt dem für synthetischen TMA-Hectorit gemessenen Wert.^[63]

EDX-Messungen der kationausgetauschten Proben sowie FTIR-Messungen (bei $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) bestätigten jeweils eine erfolgreich vollständige Einlagerung.

Alle kationausgetauschten K10-Proben wurden im bekannten standardisierten Katalysatorsystem $\text{Z}^+\text{-K10/TIBA/Cp}_2\text{ZrCl}_2$ als Trägermaterial für die Ethylenpolymerisation getestet.

Wie Tab. III-12 zu entnehmen ist, zeigt sich nur der $\text{Ba}^{2+}\text{-K10}$ als aktivierend für den Cokatalysator. Unter Verwendung des bei 200 °C vorbehandelten $\text{Ba}^{2+}\text{-K10}$ ist eine erhöhte TIBA-Menge von 6 mmol notwendig, um gute, dem nicht ausgetauschten Montmorillonit K10 entsprechende Aktivität zu erhalten (s., PE-M2, M5, Tab. III-11). Vermutlich wurde dem $\text{Ba}^{2+}\text{-K10}$ durch die Trocknung das Zwischenschichtwasser nicht vollständig entzogen, was auf die bereits erwähnte hohe Hydrationsenthalpie des Bariumions zurückzuführen ist. Barium lässt sich zwar noch in die Reihe der harten Säuren mit eingliedern, nimmt jedoch als endständiges Homologes der Erdalkalimetallionen eine Grenzstellung ein. Nachdem die Polymerisationsaktivität mit Ba^{2+} eingelagerten Montmorillonit K10 gegenüber dem Ausgangsmaterial nahezu

unverändert bleibt, sind geringe Unterschiede in der Zwischenschicht-Acidität scheinbar unerheblich für die Aktivierung.

Der Cs⁺-eingelagerte säureaktivierte Montmorillonit hingegen ist nahezu inaktiv, ebenso wie die beiden organophilierten Materialien, welche aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur der Ammoniumverbindungen nur im Hochvakuum vorge-trocknet wurden. Eine mögliche Erklärung für die Inaktivität des getrockneten, kolla-bierten Cs⁺-K10 ist die Lewis-Säure/Base-Bindung der in den hexagonalen Kavitäten positionierten Cs⁺-Ionen mit den Tetraederschichten, welche die Elektronendichte in der Si-Umgebung herabsetzt. Dieser Effekt kann zumindest in den säureangegriffe-nen Randbereichen nahe zum Zwischenschichtraum die Reaktivität der potentiell aktiven Defekt-SiOH-Gruppen beeinträchtigen.

Es wird deutlich, dass die chemische Beschaffenheit des Zwischenschichtraumes bzw. der Hydrationszustand der Zwischenschichtkationen starken Einfluss auf die Fähigkeit des Schichtsilicats nimmt, die aktivierende Reaktion mit dem Aluminiumal- kyl einzugehen.

Tab. III-12 Ethylen-Polymerisationsaktivitäten von Z⁺-ausgetauschtem Montmorillonit K10 als Trägermaterial

Träger: 1g Z⁺-K10, calc. 2h im Argonstrom; *Katalysator:* 3µmol Cp₂ZrCl₂, *Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA);

Polymerisation: 10bar Ethylendruck, Polymerisationstemp: 50 °C, Polymerisationsdauer: 1h, 200ml Heptan.

Bez.	Z ⁺ Trocknung	Al [mmol]	Aktivität [kgPE/ molZr·h]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ [g/mol]
PE-M14	Ba ²⁺ 200 °C	3	3000	n.b.
PE-M15	Ba ²⁺ 200 °C	6	6667	0,42
PE-M16	Cs ⁺ 200 °C	6	— (PE in Spuren)	—
PE-M18	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ HV 80 °C/18h	6	—	—
PE-M19	N ⁺ (CH ₃) ₄ HV 80 °C/18h	6	—	—

n.b.: nicht bestimmt

Um aufzuklären, ob und inwiefern durch die Z^+ -Modifizierung strukturelle Veränderungen im Montmorillonit K10 auftreten, wurden DRIFT-Spektren aufgenommen.

Abb. III-38 vergleicht die Spektren der kationausgetauschten K10-Proben mit dem Ausgangsmaterial K10 im OH-Streckschwingungsbereich zwischen 4000 und 2900cm^{-1} und in der Region der für Schichtsilicate charakteristische Wasser-Deformationsschwingung um 1600cm^{-1} (s. III.1.5). Die Kurvenverläufe der beiden polymerisationsaktiven Montmorillonit-Verbindungen K10 und Ba^{2+} -K10 zeigen gute Übereinstimmung. Die in beiden Spektren scharf

abgebildeten Signale bei 1630cm^{-1} verschwinden nahezu beim Cs^+ - und TMA-ausgetauschtem K10. Gleichzeitig ist eine deutliche Abnahme einer OH-Bande zwischen 3500 und 3600cm^{-1} in den FTIR-Spektren der inaktiven Z^+ -Proben zu erkennen. Am stärksten ausgeprägt ist diese Veränderung beim Cs^+ -eingelagerten K10: Hier liegt nach Trocknung bei 200°C keine Hydratisierung des Zwischenschichtkations mehr vor, das Zwischenschichtwasser wird weitgehendst verdrängt (s.o.).

Auch die Spektren der mit $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}^-$ ausgetauschten Proben zeigen eine schmaler werdende OH-Streckschwingungs- und Deformationsschwingungsbande und somit eine Reduzierung des Wassergehalts durch die Adsorption der hydrophoben organischen Kationen.^[67] Der resultierende hydrophobe oder hydrophile Oberflächencharakter von organophilierten Schichtsilicaten ist nach *Lagally* abhängig von der Packungsdichte der Alkylketten.^[26] Tatsächlich scheint durch die Organophilierung eine Veränderung der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche stattgefunden zu haben, welche die reaktiven Zentren für den Cokatalysator negiert oder unzugänglich macht. Im Falle des C_{16} -Alkylammoniumaustausches ist in diesem Zusammenhang eine ^{13}C -NMR-spektrometrische Untersuchung von *Zhu et al.* zu

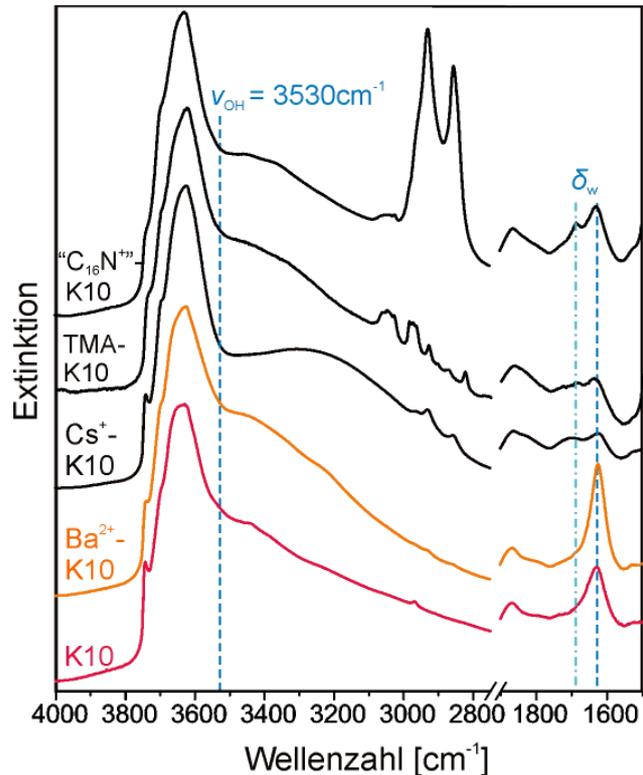


Abb. III-38 Vergleich der DRIFT-Spektren von Z^+ -ausgetauschtem K10 mit dem Ausgangsmaterial (jeweils getrocknet)

erwähnen, welche eine hohe Beweglichkeit der Alkylketten der interkalierten sowie der auf der äußeren Oberfläche adsorbierten Ammoniumverbindung im Montmorillonit nachweist.^[126]

Auffallend ist ferner, dass die isolierten Silanolgruppen bei ca. 3740cm^{-1} bei allen Spektren detektiert werden; bei Ba^{2+} - und Cs^{+} -K10 als scharfes, gegenüber dem Ausgangsmaterial unverändertes Signal, in den organophilierten K10-Proben scheinbar durch die Oberflächenbelegung nur noch als Schultersignal (s.u.). Also werden die freien schwach aciden SiOH-Gruppen durch den Kationenaustausch nicht angegriffen, fungieren aber nicht mehr als reaktive Zentren für die TIBA-Aktivierung.

Des Weiteren entpuppt sich die Bandenform der Deformationsschwingung als Indikator für vorhandene Trägeraktivität in den Z^{+} -K10-Proben. Der für Hydratwasser charakteristische Einzelpeak bei 1630cm^{-1} des Ausgangsmaterials ist nur noch in dieser Form beim Ba^{2+} -ausgetauschten Montmorillonit vorhanden. In den Spektren der inaktiven Z^{+} -K10-Proben geht dessen Intensität stark zurück und es wird eine breite Bande mit einem zweiten erkennbaren zu höheren Wellenzahlen verschobenem Maximum bei ca. 1680cm^{-1} detektiert. Eine Zuordnung der neu auftretenden Hydratwasser-Deformationsschwingungen kann nicht getroffen werden.

Um den Effekt der Organophilierung des K10 auf die Oberflächeneigenschaften und Porenstruktur zu bestätigen, wurde mittels N_2 -Physisorption Adsorptionsisothermen für die ausgetauschten Z^{+} -K10-Proben aufgenommen (Abb. III-39).

Dabei ergibt sich für $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^{+}(\text{CH}_3)_3$ -K10 eine deutlich niedrigere spezifische Oberfläche von $117\text{m}^2/\text{g}$. Die Porenverteilung zeigt eine dementsprechende gleichzeitige Volumenabnahme der Keilporen im Bereich $>40\text{Å}$

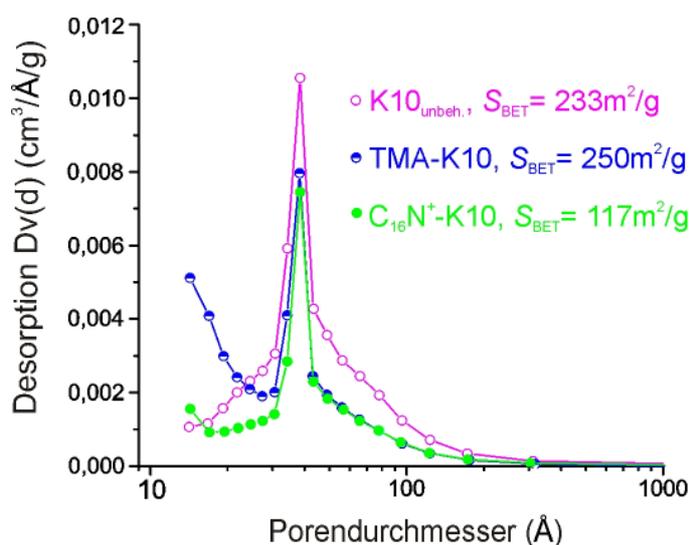


Abb. III-39 Vergleich der Porenverteilungen von Z^{+} -K10 ($\text{Z}^{+} = \text{TMA}: \text{N}^{+}(\text{CH}_3)_4$, „ $\text{C}_{16}\text{N}^{+}$ “: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^{+}(\text{CH}_3)_3$) mit unbehandeltem K10, N_2 -Physisorption, Porenanalyse mittels BJH, s. IV.2.1.6, S. 74)

sowie der Meso- und Mikroporen $<30\text{\AA}$. Der Kurvenverlauf nähert sich wieder dem des Rohmontmorillonits an (s. Abb. III-8, S. 30). D. h., durch die Einlagerung des hydrophoben organischen Ammoniumalkylkations wird das Wasser verdrängt; die durch osmotische Quellung entstandenen Keilporen verschwinden im Zuge einer wieder besser geordneten Stapelung der Schichtlamellen. Letzteres wird auch anhand des schärfer werdenden 001 -Reflexes im Pulverdiffraktogramm sichtbar (s. Abb. III-37, S. 102). Die Abnahme der Poren im Bereich $<30\text{\AA}$ resultiert vermutlich aus der Oberflächenbelegung der amorphen Tetraedersilicatstruktur an den Rändern der Kristallite.

Die Porenverteilung des TMA^+ -ausgetauschten K10 führt zu einem kongruenten Kurvenverlauf im Bereich der größeren Poren ($>40\text{\AA}$). Auch hier reorganisieren sich die Schichten durch Einlagerung des TMA-Kations, ebenso durch den im Vergleich zum Ausgangsmaterial scharfen Schichtabstandspeak hoher Intensität im Pulverdiffraktogramm bestätigt (s. Abb. III-37, S. 102). Zwischen 40\AA und 30\AA verläuft die Kurve weiter parallel zum $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{-K10}$; was ebenfalls die Absättigung des ungeordneten Silicatporensystems in den Randbereichen anzeigt. Der sich anschließende signifikante Anstieg unterhalb von 20\AA bildet mit hoher Wahrscheinlichkeit ein entstandenes Mikroporensystem innerhalb der Zwischenschicht ab (ca. $3\text{-}20\text{\AA}$), welches aus TMA- und eingeschlossenen H_2O -Molekülen entsteht.^[63]

Um sicher zu gehen, dass durch die Säureaktivierung des Montmorillonits entstandene, im K10 vorhandene reaktive, saure Zentren, nicht durch den Kationenaustausch gestört werden, wurde Rohmontmorillonit zunächst kationenausgetauscht ($\text{Z}^+ = \text{Cs}^+, (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) und anschließend HCl -behandelt (s. IV.3.6). Die erhaltenen $\text{Cs}^+ / (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -Montmorillonite wurden vor und nach der Säureaktivierung als Trägermaterial mit dem Metallocen Cp_2ZrCl_2 und TIBA als Cokatalysator in der Ethylenpolymerisation eingesetzt. Es wurde kein Polymer erhalten; die modifizierten Montmorillonit-Proben erwiesen sich als polymerisationsinaktiv (s. PE-RM9-13, Tab. IV-3 u. Tab. IV-4).

Die Kationeneinlagerung sowie die Veränderungen nach der Säurebehandlung wurden mittels Pulverdiffraktometrie verfolgt (Abb. III-40). Hierbei fällt auf, dass der 001-Reflex des mit HCl behandelten $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -Rohmontmorillonits nicht, wie erwartet, durch die teilweise Auflösung des Schichtverbands unter Verbreiterung an Intensität verliert; das Signal wird eher schmaler und nähert sich auch bezüglich des mittleren d-Wertes wieder dem unbehandelten Rohmontmorillonit (Abb. III-40 (c),(c*)).

Dies hat möglicherweise eine durch den Säureangriff bewirkte Deinterkalation zur Ursache, wie auch von *Char et al.* an C_{12}NH_2 -Montmorillonit beobachtet.^[127] Mit Cs^+ als Zwischenschichtkation hingegen ist eine erwartete Verbreiterung des Schichtabstandpeaks zu beobachten (s. Abb. III-40 (b),(b*)).

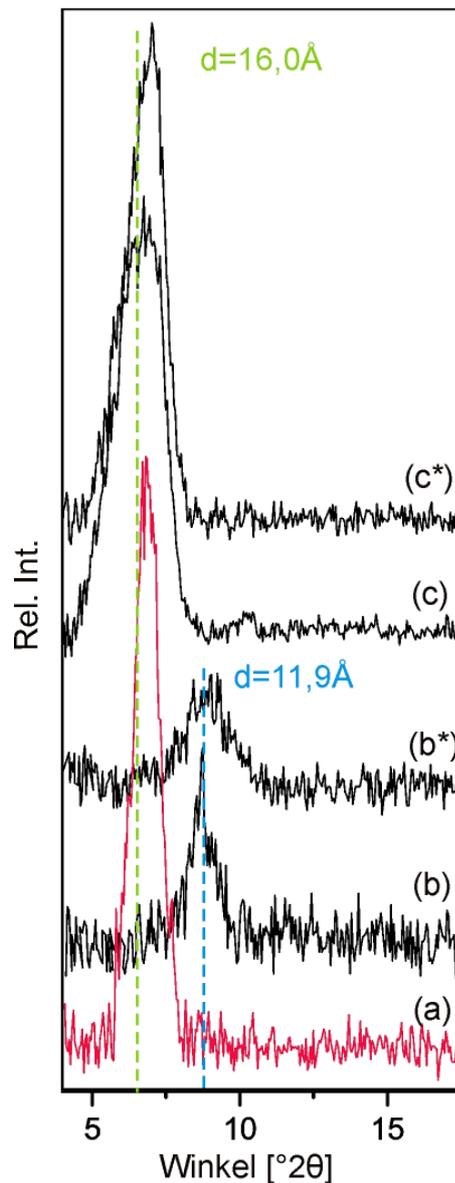


Abb. III-40 Pulverdiffr. von (a) RM; (b)/(b*) Cs^+ -RM/HCl; (c)/(c*) „ C_{16}N^+ “-RM/HCl

Abb. III-41 zeigt die DRIFT-Spektren des Z^+ -ausgetauschten Rohmontmorillonits vor und nach der Säurebehandlung sowie den Vergleich mit dem jeweiligen Kationenaustausch am säureaktivierten K10. Der erfolgte Säureangriff ist demzufolge anhand der erscheinenden SiOH-Signale – beim Alkylammoniumion ebenfalls wie im $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ -K10 nur als Schulter – nachgewiesen. Anhand der OH-Streckschwingungsbanden und der Deformationsschwingungsbande bei 1630cm^{-1} im Spektrum des HCl-modifizierten Cs^+ -Rohmontmorillonits ist ein deutlich höherer Wassergehalt ersichtlich als im Cs^+ -K10. Die Säurebehandlung macht die Oberfläche

des Schichtsilicats wieder hydrophil. Trotzdem resultiert keine Polymerisationsaktivität. Dies lässt auf eine für die Katalyse entscheidende vorzuherrschende Acidität schließen, welche durch den chemisch veränderten Zwischenschichtraum in diesem System nicht mehr gegeben ist.

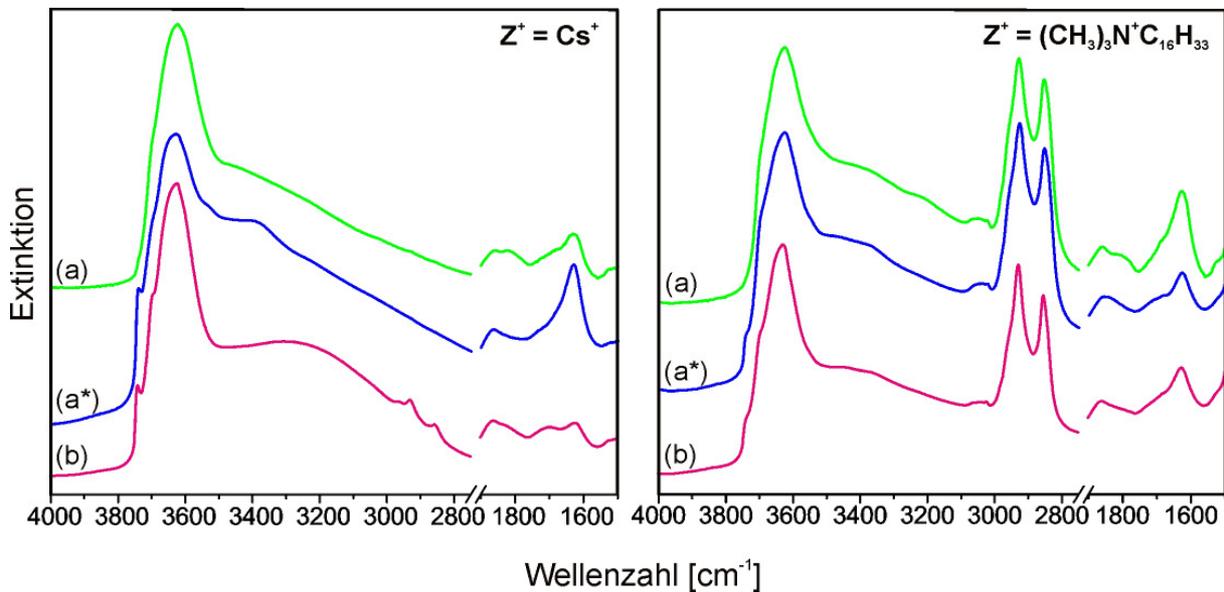


Abb. III-41 Ausschnitte der DRIFT-Spektren von (a) Z⁺-Rohmont., (a*) mit HCl beh. Z⁺-Rohmont. und (b) Z⁺-K10; li.: Z⁺ = Cs⁺, re.: Z⁺ = (CH₃)₃N⁺C₁₆H₃₃

Somit ist die Trägeraktivität nicht vom Wassergehalt allein, sondern von der vorherrschenden Acidität der äußeren Oberfläche abhängig, welche – gemäß *Lagaly* – durch den Zwischenschichtraum bestimmt wird.^[26] Im Falle der Organophilierung mit dem sperrigen Hexadecyl(trimethyl)ammonium- oder Trimethylammonium-Kation sind – durch die Physisorptionsmessungen bestätigt – neben den hydrophoben Eigenschaften auch sterische Effekte auf der äußeren Oberfläche des Schichtsilicats von Bedeutung.

III.3.4 Heterogene Ethylenpolymerisation mit dem Metallocen *rac*-EtInd₂ZrCl₂ und Montmorillonit K10 als Trägermaterial

Um festzustellen, ob auch ein sterisch anspruchsvolleres Metallocen auf der Oberfläche von Montmorillonit aktiviert werden kann, wurde der verbrückte Brintzinger-Katalysator *rac*-Ethylenbis(indenyl)zirconiumdichlorid mit dem bekannten Cokatalysatorsystem K10/TIBA heterogenisiert und in der Ethylenpolymerisation eingesetzt. Tab. III-13 zeigt die Polymerisationsergebnisse. Das Zirconocen weist hohe Aktivität auf; die heftige Reaktion musste nach 15min abgebrochen werden (PE-M20). Eine Reduzierung der Trägermenge führte zu einer kontrollierten Polymerisation mit nahezu konstantem Temperaturverlauf und mäßiger Aktivität. PE-M21 wurde als Vergleichspolymer für die Zugprüfungsmessung herangezogen (s. III.5.3. S. 131ff). Die Molmasse (180000g/mol) des resultierenden Polyethylens ist mit dem verbrückten Metallocen bekanntlich deutlich niedriger als die des mit Cp₂ZrCl₂ katalysierten PE (≈ 400000g/mol).^[13,27]

Tab. III-13 Heterogene Ethylenpolymerisation mit *rac*-EtInd₂ZrCl₂ und K10

Träger: Montmorillonit K10, calc. im Argonstrom; *Katalysator:* 3μmol Cp₂ZrCl₂, *Cokatalysator:* 3mmol Triisobutylaluminium (TIBA);
Polymerisation: 10bar Ethylendruck, Polymerisationstemp: 50 °C, Polymerisationsdauer: 1h, 200ml Heptan.

Bez.	Calcinierungstemp. (Träger) [°C]	Trägermenge [g]	Aktivität [kgPE/ molZr·h]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ [g/mol]	T _m [°C]
PE-M20	200	1	28000 ¹⁾	n.b.	n.b.
PE-M21 ²⁾	200	0,5	4333	0,18	140,9
PE-02	homogen	—	—	—	—

¹⁾ Abbruch nach 15min, Aktivität [kgPE/molM·15min]

III.3.5 Heterogene Ethylenpolymerisation mit gesichtetem Montmorillonit K10

Des Weiteren wurde gesichteter Montmorillonit K10 (MS) als Trägermaterial in der Ethylenpolymerisation getestet. Das immobilisierte Katalysatorsystem MS/TIBA/ Cp_2ZrCl_2 zeigt höhere Aktivität als das analoge System mit nicht fraktioniertem Montmorillonit K10 (vgl. PE-M2, Tab. IV-2. S. 152). Dies ist auf die Eliminierung katalytisch unwirksamer Partikel (z.B. Quarz) im gesichteten Montmorillonit zurückzuführen. Auch mit geringerer Trägermenge wird noch ansprechende Polymerisationsaktivität erzielt. (Tab. III-14)

PE-MS1 wurde ebenfalls als Vergleichspolymer für die Zugprüfung verwendet (s III.5.3. S. 131ff).

Tab. III-14 Heterogene Ethylenpolymerisation mit gesichtetem Montmorillonit K10

Träger: Montmorillonit K10 (gesichtet, Südchemie, s.IV.3.3) (MS), calc.: 200°C im Argonstrom; *Katalysator:* 3µmol Cp_2ZrCl_2 , *Cokatalysator:* 3mmol Triisobutylaluminium (TIBA); *Polymerisation:* 10bar Ethylendruck, Polymerisationstemp: 50°C, Polymerisationsdauer: 1h, 200ml Heptan.

Bez.	Trägermenge [g]	Aktivität [kgPE/molZr·h]	\bar{M}_v [g/mol]	T_m [°C]
PE-MS1	1	10333	0,44	143,4
PE-MS2	0,5	7666	0,32	143,2

III.3.6 Heterogene Propylenpolymerisation mit Montmorillonit K10 als Trägermaterial

Bei der Ethylenpolymerisation wurde das heterogene Katalysatorsystem in einem Lösungsmittel vorgelegt und das Ethylen als Gas unter hohem Druck aufgepresst. Dieses Verfahren ist eine Lösungsmittelpolymerisation mit geträgertem Katalysator, industriell als „Slurry-Polymerisation“ bezeichnet.

Die im Folgenden diskutierte Propylenpolymerisation hingegen wird in flüssigem Propen durchgeführt. Das Monomer, welches selbst als Lösungsmittel fungiert, wird im Reaktor vorgelegt und die Reaktion durch das Einspritzen des heterogenen Katalysatorsystems gestartet („Slurry-Masse-Verfahren“).

Für die Propylenpolymerisationsversuche dieser Arbeit wurde der isotaktische Propylen (iPP) produzierende aktive Brintzinger-Katalysator rac -EtInd₂ZrCl₂ gewählt. Da das Monomer Propylen durch den Methylsubstituenten eine prochirale Verbindung darstellt, können – im Gegensatz zum Polyethylen – bei der Polymerisation je nach räumlicher Anordnung der Methylgruppe Polypropylene mit unterschiedlicher Stereoregularität resultieren (ataktisch: aPP, isotaktisch: iPP, syndiotaktisch, alternierend: sPP). Dies führt zu unterschiedlichen Polymorphologien, die sich makroskopisch auf die Beschaffenheit der Polypropylene auswirken (iPP, sPP: kristallin, Pulver; aPP: amorph, viskos). Die Taktizität des Polypropylens wird hauptsächlich festgelegt durch die gegebene Molekülstruktur des eingesetzten Polymerisations-Katalysators und kann mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie anhand der Pentadenverteilung bestimmt werden.

Ferner wurden je 250ml Flüssig-Propen vorgelegt, welches mit 3ml Triisobutylaluminium bei 0°C vorgereinigt wurde. Die Reaktionstemperatur betrug 40°C; die Polymerisationsdauer 1h. Die Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems K10/TIBA/ rac -EtInd₂ZrCl₂ verlief analog zu den Ethylenpolymerisationsversuchen.

In Tab. III-15 sind die Polymerisationsergebnisse zusammengestellt. Es zeigt sich, dass das säureaktivierte Schichtsilicat Montmorillonit K10 ein aktives Trägermaterial für die Propylenpolymerisation darstellt. Der homogene Blindversuch (ohne Träger) beweist analog zur Ethylenpolymerisation die Fähigkeit des Schichtsilicats, mit dem Triisobutylaluminium zu einem das Metallocen aktivierenden immobilisierten Cokatalysator zu reagieren. Diese Resultate entsprechen der Arbeit von *Hofmann*

Tab. III-15 Heterogene Propylenpolymerisation mit *rac*-EtInd₂ZrCl₂ und Montmorillonit K10 als Trägermaterial

Träger: K10; K10 gemahlen in Fließbettgegenstrahlmühle (Siemens Axiva, Industriepark Höchst), calc. 2h im Argonstrom; *Katalysator*: *rac*-EtInd₂ZrCl₂, *Cokatalysator*: 3mmol Triisobutylaluminium (TIBA);

Polymerisation: 250ml Propen/3ml TIBA, Polymerisationstemp.: 40 °C, Polymerisationsdauer: 1h.

Bez.	Träger Trägermenge	Zr [μmol]	molares Verhältnis Al/Zr	Aktivität [kgPE/ molZr·h]	\bar{M}_v ^{a)} [g/mol]	T _m [°C] α [%]
PP-M1	K10 1g	3	1000	24667	15000 ^{a)}	130,1 38
PP-M2	K10 0,5g	3	1000	10000	13500 ^{a)}	133,0 33
PP-MM1	K10 gemahlen 0,5g	1,875	1600	50133	15000 ^{a)}	130,5 33
PP-MM2	K10 gemahlen 0,5g	3,75	800	4800	14000 ^{a)b)}	132,0 44
PP-0	homogen	3	1000	—	—	—

^{a)} Viskositätsmittel bestimmt durch Viskosimetrie

^{b)} HT-GPC: $\bar{M}_w = 15277$ g/mol, $\bar{M}_n = 13701$ g/mol, $\bar{M}_n = 5722$, $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,67$

(Arbeitskreis *Weiss*). Hier wurde bereits die Trägeraktivität des K10 bestätigt, allerdings unter Einsatz sehr hoher Trägermengen (5g). Letztere führten zu einem sehr aktiven System, damit gleichzeitig aber zu schlecht auswertbaren Polymerisationsaktivitäten.^[28] Aufgrund der hohen Katalyseaktivität des Brintzinger-Zirconocens kann es mit zu aktiven Katalysatorsystemen zu solchen unkontrolliert exothermen Polymerisationreaktionen kommen, welche einen notwendigen Abbruch der Reaktion nach wenigen Sekunden oder Minuten erzwingen.

Aus diesen Gründen wurde die Trägermenge in vorliegender Arbeit auf 0,5g reduziert unter Konstanthaltung der Cokatalysator- und Metallocenmenge. Die erzielte Aktivität ist niedriger, aber immer noch ansprechend. Es muss an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, dass – wie sich durch zahlreiche Versuche zeigte –, die Aktivierungsenergie des Brintzinger-Katalysator bei der Polymerisationstemperatur von 40 °C scheinbar so niedrig ist, dass kaum merkliche Veränderungen im Katalysatorsystem oder in den Reaktionsbedingungen (z.B. Starttemperatur) genügen, um eine anfangs unkontrolliert hohe Polymerisationsgeschwindigkeit und damit einen starken

Temperaturanstieg auszulösen. Die Ursache solcher Temperaturspitzen wird später näher erläutert.

Indem die Temperatur beim Start der Polymerisation unter sofortiger Kühlung des Reaktors weitgehend konstant gehalten wurde, konnten gemäßigte, kontrollierbare Polymerisationen mit diesem System erreicht werden (PP-M1, PP-M2).

Da die heterogene Katalysatorsuspension in Propen schlecht dispergierbar ist, ergibt sich eine teils inhomogene Verteilung des Trägermaterials im erhaltenen Polymer. Vor allem die schweren Partikel bleiben trotz intensiven Rührens am Boden des Reaktors haften. Um diesem Effekt entgegenzuwirken und grobkörnige Verunreinigungen (z.B. Quarz) zu eliminieren, wurde in einer Fließbettgegenstrahlmühle gemahlener und gesichteter Montmorillonit K10 für die Propylenpolymerisation eingesetzt (s. IV.3.4, S. 149). Hervorzuheben ist hier die hohe Aktivität von ca. 50000kgPP/molZr·h (PP-MM1) bei einer geringeren Metallocenmenge; das entsprechende Experiment mit einem molaren Al/Zr-Verhältnis von 800 lieferte geringere Polymerausbeute (PP-MM2). Diese Aktivitätssteigerung durch Erniedrigung der Metallocenmenge bzw. Erhöhung des molaren Al/Zr-Verhältnisses hat bereits Hofmann bei der heterogenen Propylenpolymerisation mit *rac*-EtInd₂ZrCl₂ beobachtet.

Während in der Ethylenpolymerisation die Zielsetzung der Heterogenisierung von Metallocenkatalysatoren ist, neue Polymere mit vergleichbaren Eigenschaften wie die derzeit kommerziell homogen produzierten PEs zu erhalten, ist in der Propylenpolymerisation der Vergleich mit den industriell führenden Ziegler-Natta-PPs unumgänglich. Isotaktisches Polypropylen, welches mit gängigen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen z.B. TiCl₄/AlEt₃/MgCl₂ hergestellt wird, zeichnet sich durch einen Schmelzpunkt $\geq 165^\circ\text{C}$, 95% Isotaktizität und einer entsprechend hohen Kristallinität von ca. 70% aus. Mit Metallocenen werden homogen wie heterogen deutlich niedrigere Werte erzielt.^[13] Die ausführliche Zusammenstellung der Polymerisationsergebnisse zahlreicher heterogener Metallocenkatalysatorsysteme in der Propylenpolymerisation (i-PP) von *Ribeiro et al.* zeigt, dass die (meist mit Kieselgel) geträgerten und mit MAO cokatalysierten Systeme auffallend niedrige Aktivitäten ($< 1000\text{kgPP/molM}\cdot\text{h}$), Molmassen (\bar{M}_n) der Polymere zwischen 3000 und 20000g/mol, sowie Schmelzpunkte zwischen 120°C und 140°C und Isotaktizitäten zwischen 70 und 90% erzeugen. Hochmolekulares Polypropylen ($\bar{M}_v = 5\cdot 8\cdot 10^5\text{g/mol}$) mit hohen Schmelzpunkten (160°C) erzielten *Kaminsky* und *Renner* durch die direkte Immobilisierung von *rac*-EtInd₂ZrCl₂ auf Kieselgel; die Polymerisationsaktivitäten sind

aber durch die Zersetzung des Metallocens auf der Silicatoberfläche unakzeptabel klein ($10\text{kgPP/molZr}\cdot\text{h}$).^[38] In jüngster Literatur werden analoge heterogene Katalysatorsysteme für die Propylenpolymerisation beschrieben. *Chadwick et al.* berichten über den Effekt der Immobilisierung von MAO auf Silicagel als Coaktivator für das Metallocen *rac*-EtInd₂ZrCl₂. Dabei stellen die Autoren fest, dass eine schwer zu realisierende homogene Verteilung des MAO auf dem Silica-Träger notwendig für die Katalyseaktivität des Zirconocens ist. Die beschriebenen heterogenen Systeme erreichen auch nach Trägerung des mit MAO voraktivierten Metallocens nur sehr niedrige Polymerisationsaktivitäten ($\leq 1000\text{kgPP/molZr}\cdot\text{h}$).^[128]

Die Polymereigenschaften der vorliegenden Polypropylene entsprechen in etwa den Literaturwerten für geträgerte metallocenkatalysierte Systeme (s.o.). Die Molgewichte liegen bei ca. 15000g/mol mit einer für heterogene Systeme relativ engen Molgewichtsverteilung von 2,7. Die Schmelzpunkte betragen ca. 132°C ; die Kristallinität der Polymere ist mit 33 bis 44% niedrig. Gemäß *Hofmann* weisen die mit gleichem System Montmorillonit K10/TIBA/*rac*-EtInd₂ZrCl₂ dargestellten PPs Isotaktizitäten zwischen 77 und 83% auf.^[28] Bemerkenswert sind jedoch die mit dem Schichtsilicat Montmorillonit K10 und dem (weitaus billigeren und leichter handhabbaren) Aluminiumalkyl Triisobutylaluminium erzielten hohen Polymerisationsaktivitäten. Die bereits zitierten japanischen Patente^[23] (s. III.3.1), welche heterogene Propylenpolymerisationen mit einem Katalysatorsystem aus AlMe₃-modifiziertem K10 und voraktiviertem Metallocen beschreiben, bestätigen die gute Trägeraktivität des K10 in der Propylenpolymerisation.

Um das vorteilhafte System durch bessere, sich den Ziegler-Natta-Katalysatoren annähernden Polymereigenschaften zu optimieren, ist es interessant, die Kinetik der Polymerisation zu untersuchen und mögliche Zusammenhänge zwischen Polymerisationsverlauf und Polymereigenschaften zu diskutieren.

Trotz der hohen Aktivität des Experimentes PP-M3 ergab sich ein kontrollierter Polymerisationsverlauf mit einem Temperaturanstieg um weniger als 10°C , welcher exemplarisch in Abb. III-42 in Form eines zeitabhängigen Temperatur- und Druckdiagrammes dargestellt ist. Die detektierte Druckänderung des Propylens sowie der Temperaturverlauf sind eine grobe Näherung für den kinetischen Verlauf der Polymerisation. Dabei muss angemerkt werden, dass die Zugabe des Katalysatorsystems aus gerätetechnischen Gründen bereits vor Erreichen der Reaktionstemperatur er-

folgen muss, d.h. die anfängliche Katalyseaktivität wird durch den Temperaturgradienten beeinflusst. Das Diagramm gibt den Polymerisationsverlauf ab der Starttemperatur von 35 °C wieder (Badtemperatur 45 °C).

Das Reaktionsprofil zeigt eine verzögerte Steigerung der Katalyseaktivität nach ca. 1500s, die durch einen kontrollierten Temperaturanstieg bis auf 48 °C sowie durch einen deutlichen Druckabfall des Propylens sichtbar wird. Proportional zum Propylenverbrauch nimmt die Katalyseaktivität bis zum Abbruch exponentiell ab. Der vorliegende Polymerisationsverlauf lässt Abschnitte der für relativ milde Reaktionsbedingungen (niedrige Temperatur $T=40\text{ °C}$, niedrige Katalysator- und Monomerkonzentration) charakteristischen Reaktionskinetik erkennen.

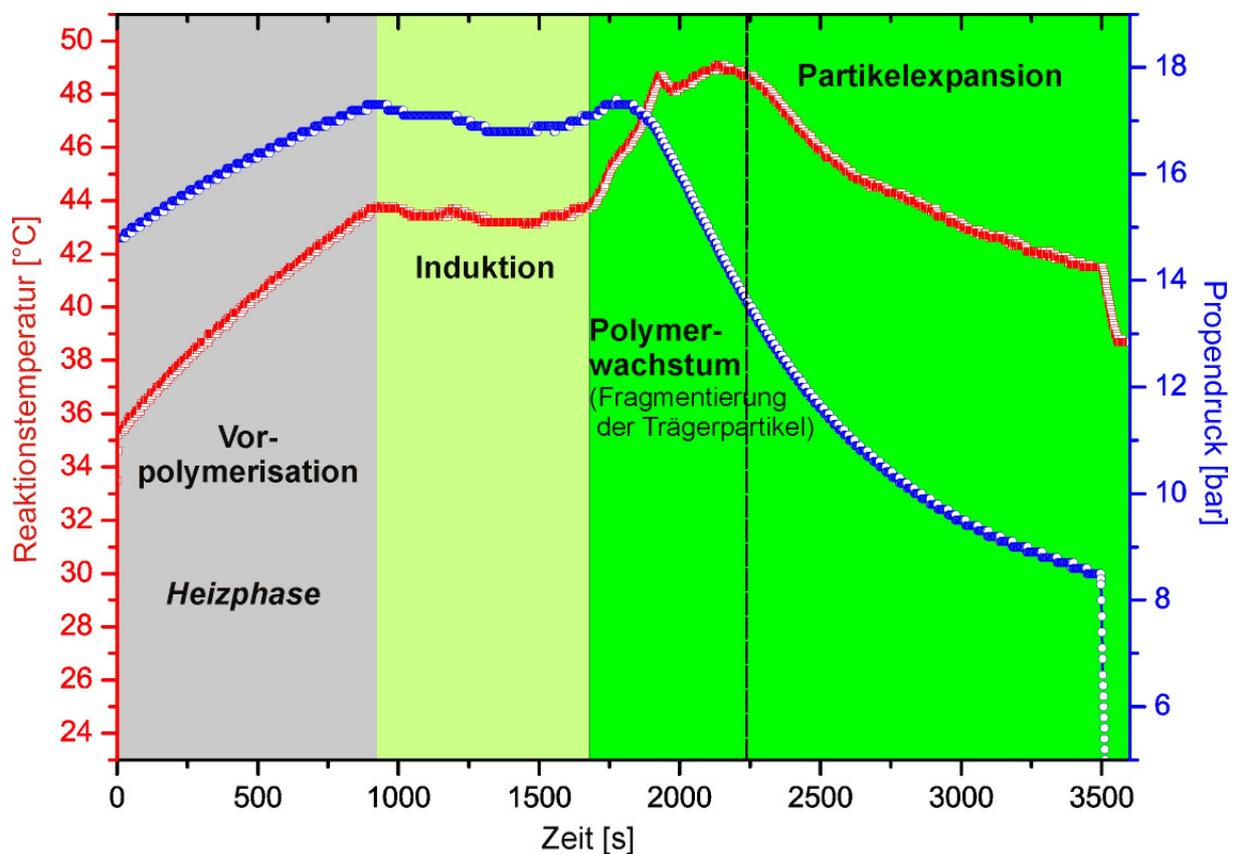


Abb. III-42 Zeitabhängiger Temperatur- und Druckverlauf der heterogenen Propylenpolymerisation (PP-MM1, Tab. IV-9, S. 158)

Fink et al. beschreiben in ihrem Review über Silica-geträgerte Metallocen/MAO-Katalysatoren vier typische Reaktionsphasen bei der Propenpolymerisation: Die Reaktion beginnt mit einem schnellen Anstieg der Aktivität (Vorpolymerisationsperiode), gefolgt von einem Aktivitätsabfall auf nahezu null. Die sich anschließende inakti-

ve Induktionsperiode ist von sehr variabler Dauer, geht dann in eine Polymerwachstumsphase mit ansteigender Katalyseaktivität über und erreicht schließlich ein Aktivitätsmaximum (Partikelexpansion). Während der Vorpolymerisationsperiode werden die Trägerpartikel von einer dünnen hochkristallinen Polymerschicht umhüllt, welche eine Diffusionsbarriere für weitere Propylenmoleküle darstellt und somit die Induktionsperiode mit sehr niedriger Aktivität bewirkt. Mit fortschreitender Polymerisationszeit setzt sich das Polymerwachstum von Partikeläußeren nach innen stetig fort, begleitet von einer langsam einsetzenden Partikelfragmentierung. Dadurch entstehen neue aktive Zentren und die Reaktion läuft weiter bis die höchstmögliche Aktivität erreicht ist und alle Trägerpartikel im Polymer „dispergiert“ sind. Zu diesem Zeitpunkt sind alle aktiven Zentren generiert, die Phase der Partikelexpansion ist erreicht. Gleichzeitig sinkt mit zunehmender Reaktionszeit die Kristallinität des entstehenden Polypropylens und reduziert damit die Diffusionsbarriere für das Monomer. Die dargestellte Reaktionskinetik sowie die Gesamtaktivität des Systems sind nach *Fink* abhängig vom Partikeldurchmesser; kleinere Partikel führen zu kürzeren Induktionsperioden und zu höheren Katalyseaktivitäten.^[129]

Im vorliegenden Polymerisationsprofil des heterogenen Systems K10/TIBA/*rac*-EtInd₂ZrCl₂ (PP-MM1) ist die Induktionsperiode mit anschließendem schnellem Aktivitätsanstieg (Polymerwachstum) deutlich zu erkennen. Die eintretende Ermüdung des Systems wird sowohl in der heterogenen Ethylen- als auch Propylenpolymerisation beschrieben. Als Begründung wird die Abnahme der aktiven Zentren durch umhüllendes Polymer nach erschöpftem Fragmentierungsprozess genannt.^[130]

Obigen Ausführungen zufolge ist die Länge der Induktionsperiode eine entscheidende Phase für die resultierenden Polymereigenschaften. Bei längerer Induktionsperiode und somit niedrigerer Aktivität (langsame Reaktion) wird eine höhere Kristallinität erreicht. Dies bestätigt das Experiment PP-MM2, welches mit geringerer Aktivität den höchsten α -Wert angibt. Ein Einfluss der Aktivität des Katalysatorsystems auf die Molmasse ist allerdings nicht zu erkennen. Im Allgemeinen sinkt das Molgewicht durch ausgeprägte Temperaturspitzen im Polymerisationsverlauf aufgrund der Entstehung mehrerer unterschiedlicher aktiver Zentren. Die niedrige Dispersität (auch bei höherer Aktivität $D = 2,3-2,8$ ^[28]) weist auf die Existenz von einheitlichen aktiven Zentren hin, welche unabhängig von der Temperatur des Systems sind.

Des Weiteren ist keine Einflussnahme der Partikelgröße auf die Polymereigenschaften erkennbar. Die Polymere mit dem gemahlenden Montmorillonit K10 als Trägerma-

terial (enge Partikelgrößenverteilung 0-15 μ m) zeigen keine Veränderung in Molgewicht und Schmelztemperatur im Vergleich zum Polypropylen mit dem Ausgangsmaterial K10 (Partikelgrößenverteilung 0-200 μ m).

Bemerkenswert ist ferner der Effekt der unterschiedlichen Katalysatorbelegung (Verhältnis Trägermenge/Metallocen). Die drastische Aktivitätssteigerung durch Reduzierung der Metallocenmenge (PP-MM1, PP-MM2) hat möglicherweise eine Verkürzung der Induktionsphase zur Ursache.

Die Reaktionsverläufe der entsprechenden Polymerisationen sind jedoch nicht aufgenommen worden.

Es konnte dargestellt werden, dass die Propylenpolymerisation mit natürlichem Schichtsilicat geträgertem rac-EtInd₂ZrCl₂ eine zu Kieselgel vergleichbare Reaktionskinetik aufzeigt. Dies weist auf eine der Polymerisationsreaktion zu Grunde liegende, je nach Aktivität des speziellen Systems unterschiedlich schnelle, Fragmentierung der Agglomeratpartikel des Montmorillonits hin.

Eine der Cokatalysator- und Metallocenbelegung vorgeschaltete Dispergierung des Schichtsilicats würde zu einer veränderten Polymerisationskinetik führen, welche gezielter durch Parameter wie Katalysatorbelegung, Monomerkonzentration und Temperatur im Hinblick auf gewünschte Polymereigenschaften zu steuern ist.

III.4 Zusammenfassende Diskussion

Nach der Charakterisierung des Montmorillonits K10 und im Wissen um die herausragenden Aktivierungseigenschaften des K10 als Trägermaterial in der Olefinpolymerisation sollen nun Zusammenhänge zwischen Struktur und Aktivität des Materials hergestellt werden. Ausgehend von der sehr wahrscheinlichen Funktion als Hydrolyse-reagenz für das Aluminiumalkyl stehen die aciden Eigenschaften des Schichtsilicats bei der Erörterung im Vordergrund. Der Ursprung der außerordentlichen Adsorptions- und Katalysatoreigenschaften für säurekatalysierte Umsetzungen wird in der Literatur vielfach und facettenreich diskutiert.

Im Folgenden soll als Hintergrund für die abschließende Diskussion der hier vorgestellten analytischen und Polymerisationsergebnisse ein Überblick über die in älterer und jüngster Literatur herrschenden Ansichten gegeben werden.

Brown und *Yiu* bezeichnen das Schichtsilicat Montmorillonit K10 als „Maßstab für säurereaktive mesoporöse Materialien“ und vermuten als Ursachen hierfür

- hohe Acidität oder breite Verteilung an Säurestärken,
- wenig hoch aktive Zentren mit synergetischem Effekt auf die Gesamtaktivität sowie
- gute Zugänglichkeit der aktiven Zentren auf der Oberfläche, begünstigt durch eine breite Porengrößenverteilung.

Als katalytische Testreaktionen wurden sowohl Brønstedt-Säure- als auch Lewis-Säure- katalysierte Reaktionen eingesetzt, wobei sich K10 im Vergleich zu modifizierten MCMs (synthetische mesoporöse Alumosilicate) als deutlich aktiver erwies.^[131]

Diese Attribute eines sauren Feststoff-Katalysators werden von *Flessner et al.* anhand mehrerer katalytischer Reaktionen bestätigt; die Autoren räumen dem Montmorillonit K10 eine Mittelstellung bezüglich Brønstedt- und Lewis-Acidität ein. Es werden unterschiedliche H⁺-katalysierte Reaktionen getestet, um die Anzahl acider Zentren zu bestimmen. So ist z.B. die Umsetzung von Isopropanol eine häufig eingesetzte Reaktion, um Säure/Base- sowie Redox-eigenschaften von Katalysatoren zu testen. Die Umsetzung erfolgt zu Propen (H⁺-katalysierte Dehydrierung), Diisopropylether (intermolekulare Kupplungsreaktion) oder Aceton (oxidative Dehydrogenierung in

Gegenwart von basischen oder Redox-Zentren). Die Reaktion bedarf nur schwacher Acidität und ergibt für K10 das Produkt Propen mit 100% Selektivität. Die Katalysatoraktivität verhält sich proportional zur Gesamtzahl an aciden Zentren (Brønstedt + Lewis), bestimmt durch NH_3 -Adsorption. Ferner werden Reaktionen mit unpolaren nicht quellenden oder polaren, quellenden Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei wird herausgestellt, dass die Acidität und damit Aktivität der Zwischenschicht (= innere Oberfläche) nur durch Quellung erreichbar ist.^[59]

Brown und *Rhodes* stellen des Weiteren eine Temperaturabhängigkeit der Katalyseaktivität eines säurebehandelten Montmorillonits (Fulcat 40) fest. Mit zunehmender Dehydratisierung ($T > 200^\circ\text{C}$) nimmt die Brønstedt-Säurestärke drastisch ab, während die Anzahl der Lewis-Säure-Zentren steigt. Gemäß den Autoren wird die Brønstedt-Aktivität durch die Kationensäuren im Zwischenschichttraum verursacht, indem die koordinierenden H_2O -Moleküle durch die Kationen polarisiert und somit Protonen erzeugt werden. Al^{3+} -ausgetauschter Montmorillonit zeigt auffallend geringe Lewis-Säurestärke.^[60]

Die veränderte Acidität zweier Montmorillonite (JP/Slowakei; $\text{Al}^{[4]}$; SAz-1/USA; kein $\text{Al}^{[4]}$) im Zuge der Säurebehandlung untersuchten *Breen et al.* und ermittelten im JP-Montmorillonit – durch Desorption der starken Base Cyclohexylamin – mehr acide Zentren, verglichen mit dem Wert für die Kationenaustauschkapazität (KAK). Durch die Säureaktivierung werden zusätzliche (schwach) acide Zentren nachgewiesen (0,2-0,3mmol/g). Der Säureangriff beim Montmorillonit SAz-1 hingegen bewirkt einen erwarteten proportionalen Abfall der H^+ -Konzentration mit der durch die Auflösung des Schichtverbandes einhergehenden sinkenden KAK. Die neben den Brønstedtsauren Zwischenschichtkationen (=KAK) neu erzeugten Säurezentren im säureaktivierten JP-Montmorillonit führen *Breen et al.* auf die tetraedrische Al-Substitution im JP zurück.^[82]

Ebenfalls auf tetraedrisches $\text{Al}^{[4]}$ gründende Aktivität (Cracken von Öl) glauben *Wang et al.* im Al-ausgetauschten (Al-pillared) Saponit vorzufinden: Stark Brønstedt-saure Si-OH-Al-Gruppierungen, entstanden durch H^+ -Angriff während der Austauschreaktion, werden als aktive Zentren vermutet.^[132]

Zu ähnlichem Resultat kamen bereits 1949 *Mills et al.* bei Untersuchungen zur katalytischen Aktivität (Cracken von Öl) verschiedener säureaktivierter Bentonite. Dabei entdeckten die Autoren, dass trotz gleicher Analyse-Ergebnisse und physikalischen Eigenschaften aktive und inaktive säurebehandelte Bentonite resultieren. Als Not-

wendigkeit für Katalyseaktivität wird hier herausgelöstes Al (weniger bedeutend Mg) gebunden im verbleibenden Silicatgerüst genannt.^[133]

Diese Erkenntnisse stehen im Einklang mit *Browns* und *Yius* Meinung, wenige hoch aktive Zentren seien ausschlaggebend für die Gesamtaktivität. Auch die Beobachtung, dass die unbehandelten Rohmaterialien – in H⁺-katalysierten Reaktionen wie in vorliegender Arbeit als Trägermaterial – meist deutlich geringere Aktivität vorweisen, obwohl die Anzahl der Brønstedt-Acidität erzeugenden Zwischenschichtkationen bzw. der KAK-Wert mit zunehmender Säurebehandlung abnimmt, spricht für neue, aktive (saure) Reaktionszentren im säureangegriffenen Bereich des Schichtsilicats.

Für eine hohe Katalyseaktivität entscheidend ist ferner eine gute Zugänglichkeit der aktiven Zentren für das angreifende Molekül. Auch hier sehen *Brown* und *Yiu* Vorteile des K10 gegenüber anderen mesoporösen Materialien.

Villieras et al. untersuchten jüngst in diesem Zusammenhang die spezifischen Oberfläche von säureaktivierten Smectiten und unterscheiden mittels Ar-Physisorption zwischen der Oberfläche der entstandenen amorphen Kieselgelbereiche und des Schichtsilicats. Dabei stellt sich heraus, dass die Kieselgeloberfläche mit steigender Säurekonzentration zunimmt, während die Tonmineral-Fraktion trotz der säurebedingter teilweisen Auflösung einen konstanten Anteil an der Gesamtoberfläche beibehält. Letzteres erklären die Autoren durch Fragmentierung der Partikel im Zuge des Kationenaustausches mit H⁺. Die Katalyseeigenschaften säureaktivierter Smectite werden folglich als unabhängig von den entstandenen Nebenprodukten bzw. neuen chemische Umgebungen interpretiert; die Aktivität wird bestimmt durch eine veränderte Oberflächengeometrie.^[134]

Yao und *Kawi* erhöhen die Anzahl der aciden Zentren des Montmorillonits K10, indem sie durch Hydrothermalsynthese mit C₁₆H₃₃(CH₃)₃OH (Cetyltrimethylammoniumhydroxid, CTMAOH) und anschließender Calcinierung bei 550 °C ein poröses Material (SM) mit höherer spezifischer Oberfläche und Porenvolumen herstellen, in dem der katalytisch aktive Montmorillonit als Wandmaterial eingebaut ist. Die Katalyseaktivität bezüglich Isopropanol (selektive Umsetzung durch einfache H⁺-katalysierte Dehydrierung zu Propen, s. *Flessner*^[59]) steigt dementsprechend im Vergleich zum Ausgangsmaterial K10. Eine weitere Erhöhung der Oberfläche und des Porenvolumens erreichen *Yao* und *Kawi* mit Silica-gebundenem hydrothermal oberflächenmodifiziertem K10 (SBM), dessen Synthese analog zu SM mit Zusatz von amorphem

Kieselgel verläuft. Die Autoren begründen die gesteigerte Aktivität von SM und SBM mit einer besseren Zugänglichkeit der unveränderten aktiven Zentren des K10. Im SBM wird die Funktion des Silica als Bindeglied zwischen den Schichtsilicat-Fragmenten postuliert, entsprechend der bereits bei der Säurebehandlung entstandenen Si-O-Si-Brücken (Q⁴-Einheiten).

Ein Einfluss der Porengröße und des Porenvolumens ist auch bezüglich der Trägeraktivität säureaktivierter Schichtsilicate in der Olefinpolymerisation zu vermerken: Der Patentschrift der Mitsubishi Corporation ist zu entnehmen, dass sich nur Trägermaterialien mit einem Porendurchmesser $\geq 40\text{\AA}$ und einem Porenvolumen von 0,3-5ml/g als aktiv für das vorliegende Katalysatorsystem erweisen.^[23]

Das Erfordernis einer mesoporösen Oberflächengeometrie für eine erfolgreiche Aktivierung des Aluminiumalkyls würde einige messanalytische und experimentelle Ergebnisse vorliegender Arbeit durchaus erklären:

Der mesoporöse Rohmontmorillonit besitzt eine Grundaktivität. Diese wird durch Säureaktivierung gesteigert; Montmorillonit K10 weist eine höhere Oberfläche, gesteigertes Porenvolumen und eine stark verbreiterte Porengrößenverteilung auf. Für das angreifende Monomer zugängliche (neue) acide Zentren in exponierten Lagen entstehen und eine höhere Aktivität resultiert.

Die Trägerinaktivität des $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH})_3\text{N}^+\text{-K10}$ bzw. $\text{Cs}^+\text{-K10}$ lässt sich neben des veränderten Hydrationszustandes auch mit einer gestörten Oberflächengeometrie begründen. Die sperrigen Ammoniumalkylketten, welche nicht nur den Zwischenschichtraum, sondern die gesamte Oberfläche belegen, führen nachweislich zu strukturellen Veränderung des Porenraumes; die eingelagerten Cs^+ -Ionen führen zum Kollaps der Schichten, was ebenso die Oberflächenstruktur beeinflusst.

In vorliegender Arbeit wurde ein starker Zusammenhang zwischen Hydrationszustand des Schichtsilicats und erzielter Trägeraktivität hergestellt. Dies bekräftigt die Annahme einer stattfindenden hydrolyseähnlichen Reaktion zwischen Montmorillonit und Aluminiumalkyl.

Der Zwischenschichtraum als Reaktionsort ist dabei auszuschließen, ebenfalls eine homogene Hydrolyse mit dem vorliegenden Zwischenschichtwasser. Dies wird zum einen belegt durch gute Aktivität bei Calciniertemperaturen von 200-400°C, wodurch das Zwischenschichtwasser vollständig abgegeben wird und die Schichten

– bereits ab 200°C – zu einem Schichtabstand von 10Å kollabiert sind. Weiterhin kann keine Schichtabstandsveränderung durch die TIBA-Belegung beobachtet werden. Zum anderen zeigen die ^{27}Al -MAS-NMR-Ergebnisse, dass es sich auch nicht um eine dem Cokatalysator Methylalumoxan (Hydrolyseprodukt von Trimethylaluminium) ähnliche Aluminiumspezies handelt.^[118] Bei der detektierten Aluminiumspezies im TIBA-modifizierten Material handelt es sich ebenso wenig um dreifach koordiniertes Aluminium, d.h. eine vorliegende monomere Anbindung des Aluminiumalkyls ist ebenso nicht möglich. Auszuschließen ist ferner das „homogen“ entstandene Hydrolyseprodukt Triisobutylalumoxan (TIBAO), da dies nicht vermag, das Metallocen Cp_2ZrCl_2 zu alkylieren und damit inaktiv für die Olefinpolymerisation ist.^[109] Somit stellt das Schichtsilicat im heterogenen System die aktivierende Komponente für den eigentlichen Cokatalysator da. Erst das immobilisierte und dadurch aktivierte „Aluminiumalkyl“ ist in der Lage, mit dem Präkatalysator, dem Metallocen, die polymerisationsaktive Spezies, das Metallocenkation zu bilden.

Die chemische Anbindung des Triisobutylaluminium auf der Oberfläche des Schichtsilicats ist durch die FTIR- und ^{27}Al -MAS-NMR-Ergebnisse evident.

Nicht eindeutig zu interpretieren sind die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren bezüglich der Identifizierung von SiOH-Gruppen im Montmorillonit K10 sowie deren Veränderungen nach der TIBA-Belegung. Zum einen ist eine sichere Zuordnung zu $\text{Q}^3(0\text{Al})\text{OH}$ und $\text{Q}^2(0\text{Al})(\text{OH})_2$ nur mit Hilfe eines korrelierten ^1H - ^{29}Si -HETCOR-Spektrums möglich. Ob zum anderen die geringen Verschiebungen im CP-Spektrum des TIBA-modifizierten K10 tatsächlich als neu entstandene $\text{Q}^3(0\text{Al})\text{OAl}(\text{Alkyl})$ -Gruppierungen (Si-O-Al) entlarven werden können, kann nur eine unabdingbare ^{27}Al - ^{29}Si -HETCOR-Messung aufklären.

Außerdem ist die Lokalisierung und Wirkung der sauren Protonen (s. ^1H -MAS-NMR) noch intensiv zu studieren, welche im Einklang mit der Literatur eine Schlüsselfunktion für die Aktivierungseigenschaften des Montmorillonits K10 tragen.

III.5 Charakterisierung der Polymere: Nanocomposite

Bei den produzierten Polymeren handelt es sich im Prinzip um sog. Clay-Nanocomposite (NC). Der Begriff begründet sich in der nanoskaligen Struktur sowohl des organischen Makromoleküls als auch des eingebauten Schichtsilicat-Kristalls. Nanocomposite im Allgemeinen werden gezielt synthetisiert, um das Polymer zu verstärken, d.h. mechanische Eigenschaften wie Steifigkeit und Festigkeit zu verbessern und es damit unter Beibehaltung seiner einzigartigen Vorteile wie geringes Gewicht und Duktilität konkurrenzfähig mit Metallen und Keramik zu machen (allg. NC^[135,136], Clay-NC^[22]).

Die gebräuchlichste industrielle Herstellungsmethode von Nanocompositen ist die Schmelzinterkalation. Dabei wird das verstärkende Nanomaterial in einem Polymerverarbeitungsschritt in der Schmelze in das Polymer eingearbeitet. (PP/Montmorillonit-NC^[137,138])

Das am zweithäufigsten angewandte Verfahren ist die in-situ-Polymerisation. Das Füllmaterial stellt eine Komponente des Katalysatorgemisches dar, wobei es entweder lediglich als Additiv zum Reaktionsgemisch gegeben wird oder das Katalysatorsystem auf dem Schichtsilicat fixiert wird. Das Additiv wird dabei in unbehandelter Form oder chemisch modifiziert eingesetzt. Letzteres bewirkt eine verbesserte Adhäsion zwischen dem strukturgemäß hydrophilen Silicat und der hydrophoben Polymermatrix und wird z.B. durch Organophilierung umgesetzt. Der Einsatz des Nanomaterials als Trägermaterial für das Metallocen bzw. die Immobilisierung des Cokatalysators garantiert eine prinzipiell gute Anbindung des Feststoffes an das Polymer.

Letztere Variante der in-situ-Polymerisations entspricht, nun aus dem Blickwinkel des produzierten Polymers gesehen, dem in vorliegender Arbeit für die Ethylen- und Propylenpolymerisation eingesetzten heterogenen Katalysatorsystem (Montmorillonit K10/AlⁱBu₃//Zirconocen). Während aber bei einer im Vordergrund stehenden Katalysatorträgerung der resultierende Trägeranteil im Polymer möglichst gering sein soll, ist ein bestimmter Gewichtsanteil des Füllmaterials im Nanowerkstoff gewollt und entscheidend für die Eigenschaften. Unter dem Stichwort „homogene Nanocomposite“ finden sich in der Literatur ähnliche heterogene Metallocenkatalysatorsysteme mit Schichtsilicaten, wobei jedoch die Aktivierung industriell hauptsächlich mit Methylalumoxan (MAO) erfolgt.^[25]

Im Folgenden soll die Charakterisierung des erhaltenen Polyethylens und Polypropylens auf die interessanten Eigenschaften der Nanocomposite wie Anbindung, Dispergierung des Schichtsilicats im Polymer sowie mechanische Eigenschaften (Elastizitätsmodul, Festigkeit) fokussiert werden.

III.5.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Eine geeignete Methode die Struktur des im Polymer eingebetteten Feststoffs zu charakterisieren und mit dem Ausgangsmaterial zu vergleichen ist die Pulverdiffraktometrie am Polymer. Je nach Dispergierung des Schichtsilicats in der Polymermatrix ist folgende Typisierung von Clay-Nanocompositen gebräuchlich:^[22]

- Nicht interkalierte NC: Das Polymer umgibt den Schichtsilikatkristallit, gelangt nicht zwischen einzelne Lamellen; der Schichtabstand bleibt unverändert
- Interkalierte NC: Das Polymer gelangt unter Beibehaltung der Schichtstruktur zwischen die Lamellen eines Kristallits, der Schichtabstand wird größer
- Exfolierte NC: Die Schichtstruktur wird durch Delaminierung komplett aufgelöst in eine ungeordnete Struktur einzelner Schichten.

Diese einfache Einteilung in interkalierte und exfolierte NC hält *Vaia* für unzulänglich, insbesondere für PLSN (Polymer layered silicate Nanocomposites). Zusätzliche Beschreibungen sind nützlich für die Charakterisierung von nanoskaligen Morphologien. So unterscheidet *Vaia* in *geordnet* und *ungeordnet* interkaliert sowie in *teilweise*, *geordnet* und *ungeordnet* exfoliert. Diese Klassifizierung basiert auf der relativen Schichtabstandsänderung d/d_0 , auf das relative Volumenverhältnis von Einzelschichten zu Schichtpaketen sowie auf der Abhängigkeit der Delaminierung vom Volumenanteil an Silicat. ^[139]

Die Pulverdiffraktometrie gibt nur beschränkt Aufklärung über das reale Bild der Verteilung des Feststoffes im Polymer. Eine Abnahme des Grades an kohärenter Stapelung der Schichten führt zu Peakverbreiterung und Intensitätsverlust. Geringe Anteile an nicht interkalierten Lamellen werden aufgrund des Verdünnungseffekts im Polymer und abnehmender Texturierung nicht mehr detektiert. Entsprechendes gilt für stark aufgeweitete Schichten exfolierter Strukturen, welche jenseits der Auflösung der Bragg-Brentano-Geometrie liegen.

Abb. III-43 zeigt die Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme des heterogen katalysierten Polyethylens (PE-MS1, 3,2Gew-% Trägeranteil) und des getrockneten Ausgangsmaterials K10 im Winkelbereich von 2-40°2θ.

Das Diffraktogramm der Polyethylenprobe zeigt das für ein teilkristallines Polymer typische Muster: Eine Komponente stellt einen breiten Peak dar, welcher der amorphen Streuung zuzuordnen ist, die zweite Komponente sind mehrere scharfe, durch die Streuung an kristallinen Bereichen entstandene Signale. Die beiden Reflexe $[110]$ und $[200]$ sind charakteristisch für die kristallisierten Makromolekülketten des Polyethylen.^[140,141] Des Weiteren sind deutlich die hk -Bande des Schichtsilicats sowie der scharfe Peak des als Verunreinigung im K10 enthaltenen Quarzes zu identifizieren (Abb. III-43).

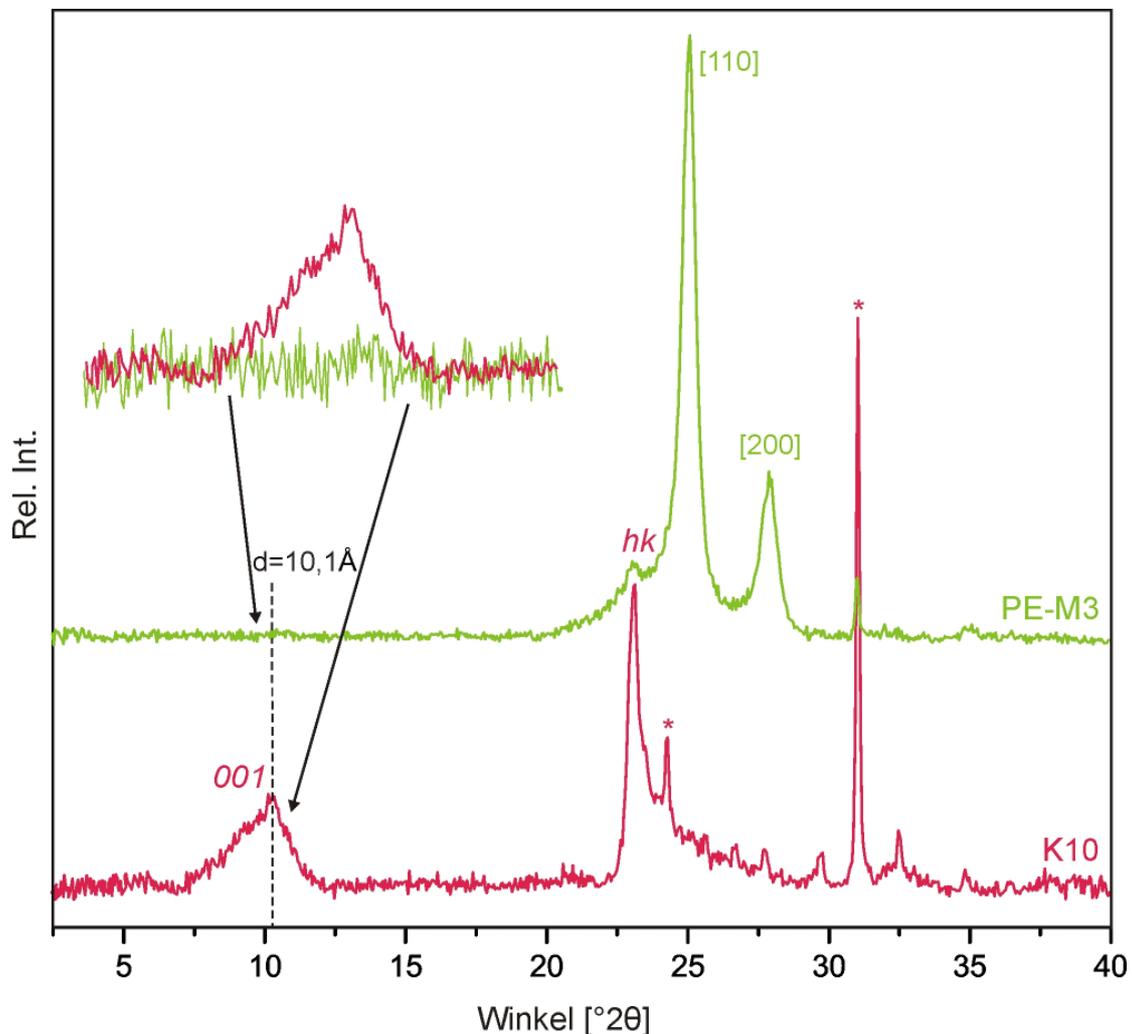


Abb. III-43 Pulverdiffraktogramme von als Träger eingesetztem Montmorillonit K10 (200 °C) (rot) und entsprechendem heterogen in situ katalysiertem Polyethylen (grün)(s. PE-MS1, Tab. IV-7, S. 156); Quarzpeaks mit * markiert

Diese Informationen lassen folgende Aussagen zu: Anhand der sichtbaren basalen Streuung an der *ab*-Ebene der Schichten (*hk*-Bande) lässt sich das Schichtsilicat im Polymer dokumentieren. Der den Schichtabstand und damit vorhandene Schichtstapel abbildende *001*-Reflex ist im Diffraktogramm des Polyethylens nicht mehr sichtbar. D.h. innerhalb der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie sind keine Schichtpakete mehr detektierbar. Weitergehende Angaben über Interkalations- und/oder Exfolierungsgrad sind nur mit Hilfe von TEM-Aufnahmen zulässig (s. III.5.2, S. 128).

Ein ähnliches Bild ergibt sich im Diffraktogramm des mit K10 als Trägermaterial und *rac*-EtInd₂ZrCl₂ katalysierten isotaktischen Polypropylens (PP-M2, 3,3Gew.-% Trägeranteil, Abb. III-44). Neben den zahlreichen indizierbaren kristallinen Reflexen des Polypropylens^[142] erscheint ebenfalls die dem Schichtsilicat zuzuordnende *hk*-Bande; im Winkelbereich 2-10° ist analog zum Diffraktogramm des Polyethylens kein *001*-Reflex zu erkennen.

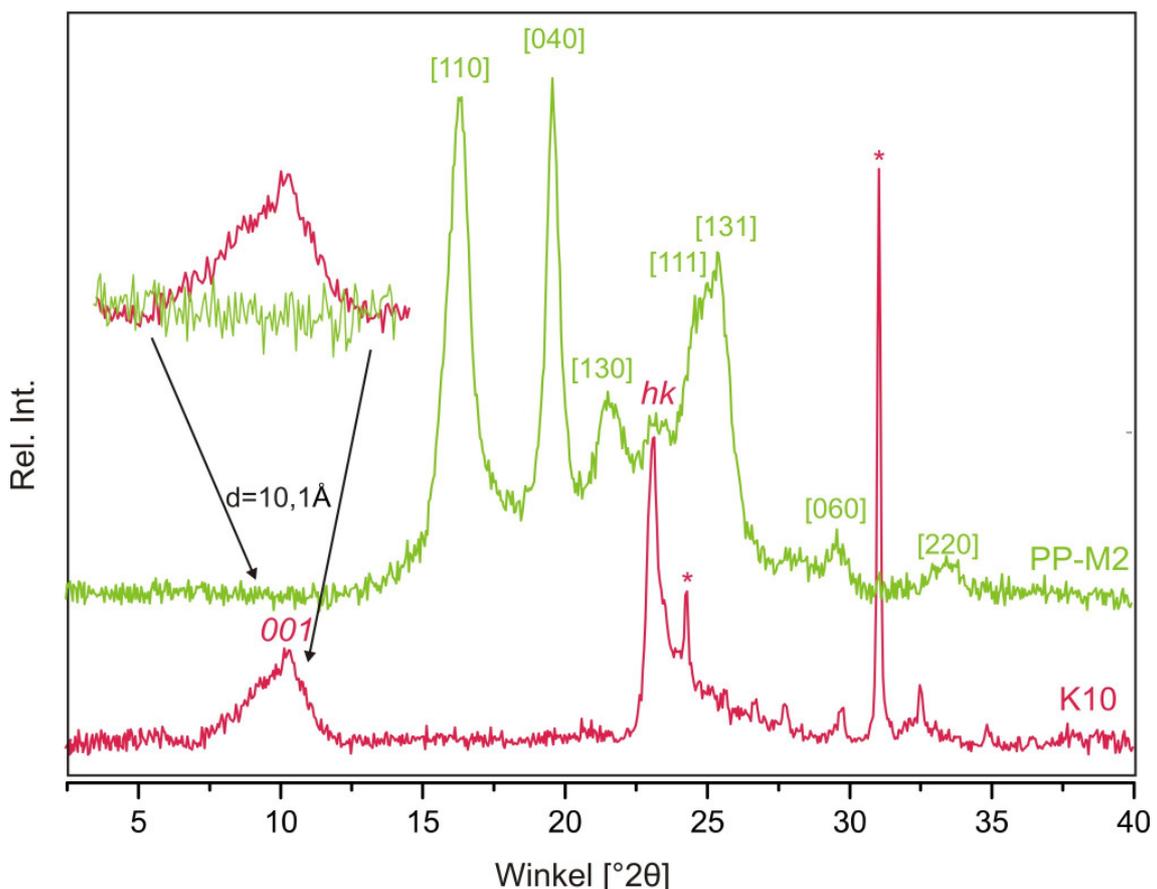


Abb. III-44 Pulverdiffraktogramme von als Träger eingesetztem Montmorillonit K10 (rot) (200 °C) und entsprechendem heterogen in situ katalysiertem Polypropylen (grün) (s. PP-M2, Tab. IV-8, S. 158), Quarzpeaks mit * markiert

Im Vergleich zu schmelzinterkalierten Nanocompositen, welche im Pulverdiffraktogramm den *001*-Reflex des meist organophilierten Schichtsilicats noch detektieren, scheint die Interkalation im produzierten Polyethylen und Polypropylen durch Einsatz des geträgerten Katalysatorsystem K10/TIBA/Zirconocen verbessert. *Mülhaupt et al.* vergleichen PE-PLSN hergestellt durch Schmelzinterkalation mit in-situ-Metallocenpolymerisierten PLSN und beobachten ebenfalls das Verschwinden des Schichtabstandpeaks im Pulverdiffraktogramm. Bei diesem in-situ-Verfahren wird das organophilierte Schichtsilicat als Beimengung zum homogen aktivierten Metallocen/MAO-Katalysatorgemisch zugegeben.^[143]

III.5.2 TEM-Aufnahmen

Unter Zuhilfenahme von Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen des Polymers können weitergehende Hinweise bezüglich der Dispergierung und Anbindung des Schichtsilicats im Polymer erhalten werden.

Abb. III-45 (oben) zeigt das reale Bild der Verteilung des Montmorillont K10 im Polyethylen. Es ist eine sehr gute Anbindung des Schichtsilicats an die PE-Matrix zu erkennen; schlechte Adhäsion würde sich im TEM-Bild in Form von hellen „Löchern“ an der Grenzphase zwischen Lamellen und Polymermatrix zeigen. Die untere Aufnahme gibt ein Bild der verschieden dispergierten Montmorillonit-Lamellen. Es finden sich ca. 50nm dicke, immer noch parallel gestapelte Agglomerate von Fundamentalpartikel. Die Fundamentalpartikel mit Schichtabständen zu 10\AA bestehen aus 2-4 Lamellen ($30\text{-}40\text{\AA}$), die durch $50\text{-}100\text{\AA}$ dicke Polymereinschübe getrennt sind.

Die Pfeile weisen auf die Ansicht einer Lamelle (oder Schichtstapel) von oben auf die ab-Ebene sowie auf zwei stark separierte Schichtstapel von 30\AA (=2-3 Lamellen) hin. Diese Ergebnisse erklären das Verschwinden des *001*-Reflexes im Pulverdiffraktogramm: Der Anteil an nicht interkalierten Schichten bzw. nur leicht gequollenen Schichten ist zu gering. Gemäß der Einteilung von *Vaia* kann der vorliegende Dispergierungszustand als Übergang zwischen *ungeordnet interkaliert* und *partiell exfoliert* bezeichnet werden.

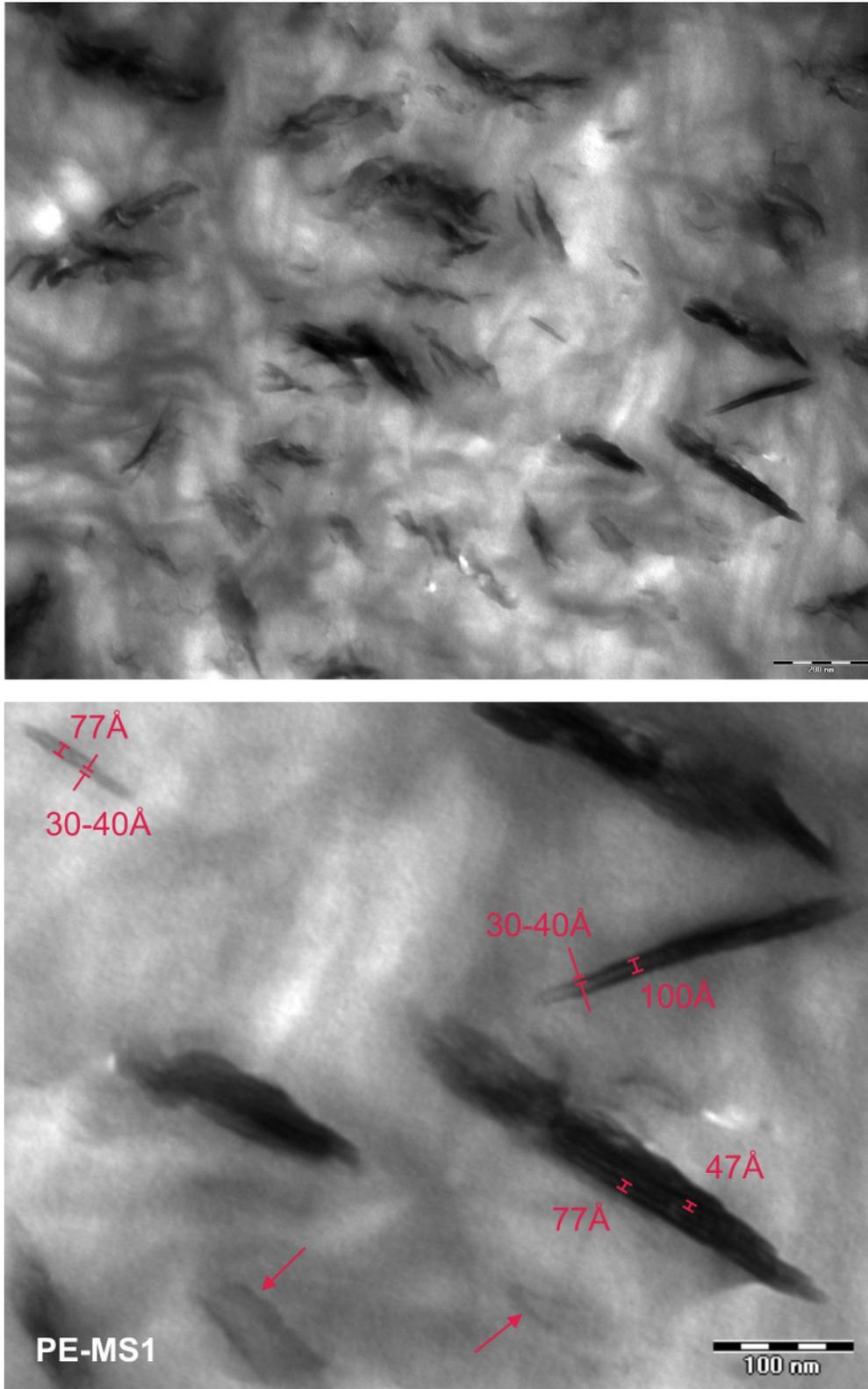


Abb. III-45 TEM-Aufnahmen von heterogen in situ katalysiertem Polyethylen mit Montmorillonit K10 als Träger; Auflösung oben: 200nm, unten: 100nm (PE-MS1, Tab. IV-7, S. 156)

Die TEM-Aufnahme des hergestellten Polypropylens liefert ein ähnliches Bild (Abb. III-46) Die Anbindung an die teilkristalline Polymermatrix ist sehr gut. Die gemessenen Abstände zwischen Fundamentalpartikel aus je 2-5 Lamellen betragen $\geq 80\text{\AA}$. Dieser gute Dispergierungsgrad (*partiell exfoliert*) führt ebenfalls zum Verschwinden des Schichtabstands-peaks im Pulverdiffraktogramm des Polypropylens.

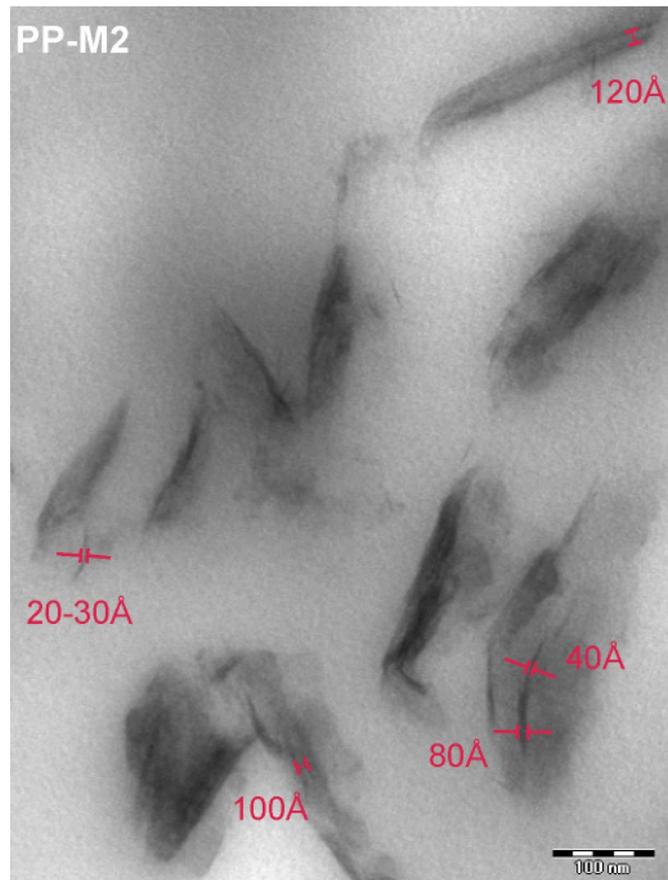


Abb. III-46 TEM-Aufnahmen von heterogen in-situ-katalysiertem Polypropylen mit Montmorillonit K10 als Träger; Auflösung: 100nm (PP-M2, Tab. IV-8, S. 156)

Bei der Herstellung von PLSN werden meist organophilisierte Schichtsilicate eingesetzt, um durch die Schichtaufweitung und Hydrophobisierung die Anbindung an die unpolare Polymermatrix zu verbessern und die Interkalation bzw. Exfolierung zu begünstigen. Im Vergleich zum vorliegenden Polymer, welches in situ mit einem säureaktivierten Schichtsilicat als Katalysatorträger dargestellt wurde, weisen die schmelzinterkalierten Nanocomposit-Polymere keine bessere Exfolierung auf.^[138] Durch die Fixierung des Cokatalysator/Metallocen- Systems auf der säureaktivierten Oberfläche des Montmorillonits wird offensichtlich eine optimale Anbindung sowie gute Interkalation erzielt, indem das Polymerwachstum direkt am Schichtsilicatkristallit beginnt und beim Fortschreiten der Polymerisation in die Zwischenschicht eindringen kann.

III.5.3 Mechanische Eigenschaften des heterogen katalysierten Polyethylens

Die Intention der Nanocomposit-Forschung ist die Darstellung von Polymerwerkstoffen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften wie hoher Steifigkeit und Festigkeit. Ein Maß hierfür ist einerseits die Elastizität eines Werkstoffes, welche angibt, bei welchem Kraftaufwand der Stoff noch keine irreversible Verformung aufweist, sondern elastisch bleibt. Die Festigkeit ist als Widerstand zu verstehen, den ein Material der Trennung oder Verformung entgegensetzt. Es wird je nach Beanspruchung z.B. Zug-, Druck-, Biege- und Scherfestigkeit unterschieden.

Um die Werte für Elastizitätsmodul, Reißfestigkeit (= Zugfestigkeit) und Reißdehnung für die synthetisierten Polymere zu ermitteln, wurden Polymerproben unterschiedlichen Trägeranteils einer Zugprüfungsmessung unterzogen (s. IV.2.2.4, S. 148).

Die Polypropylene konnten mit den gefertigten Probenstäbchen DIN 53504S3A (Länge: 16mm, Breite: 4mm, Dicke: 0,4-1,0mm) nicht vermessen werden. Die aufgrund der niedrigen Molmasse (15000g/mol) wachsartigen gepressten Polymerfilme erwiesen sich als zu spröde für die Zugprüfung. Für besser geeignete Probenkörper waren die vorhandenen Polymermengen zu gering.

Aus diesem Grunde werden im Folgenden nur die mechanischen Eigenschaften der hergestellten in situ-polymerisierten Polyethylen-Nanocomposite diskutiert.

Abb. III-47 (A.) zeigt das Zug-Dehnungs-Diagramm von PE-MS1. Der Kurvenverlauf ist typisch für thermoplastisches PE. Für den linearen Bereich zwischen dem Ursprung und dem Punkt E gilt das Hooksche Gesetz; die Spannung ist der Dehnung proportional, die Steigung σ/ϵ entspricht dem Elastizitätsmodul. Die Polymerprobe nimmt bei Belastung wieder ihre ursprüngliche Form an, sie ist elastisch. Oberhalb der Elastizitätsgrenze führen innere Umlagerungen zu einer bleibenden Formveränderung. Die Spannung erreicht im Punkt F (σ_F ; ϵ_F) ein lokales Maximum und nimmt mit zunehmender Dehnung wieder ab. F wird als Yield- oder Fließpunkt bezeichnet. σ_F ist die Fließspannung. Im Thermoplast brechen oberhalb der Fließdehnung ϵ_F die van-der-Waals-Bindungen, d.h. die Kettensegmente rutschen voneinander ab, das Material beginnt zu fließen. Oberhalb des Fließpunktes nimmt die irreversible Verformung der Polymerprobe zu. Die Spannung steigt unter weiterer Dehnung wieder

an. Im Punkt R reißt die Probe; σ_R wird als Reißspannung bezeichnet, ϵ_R als Reiß- oder Bruchdehnung.

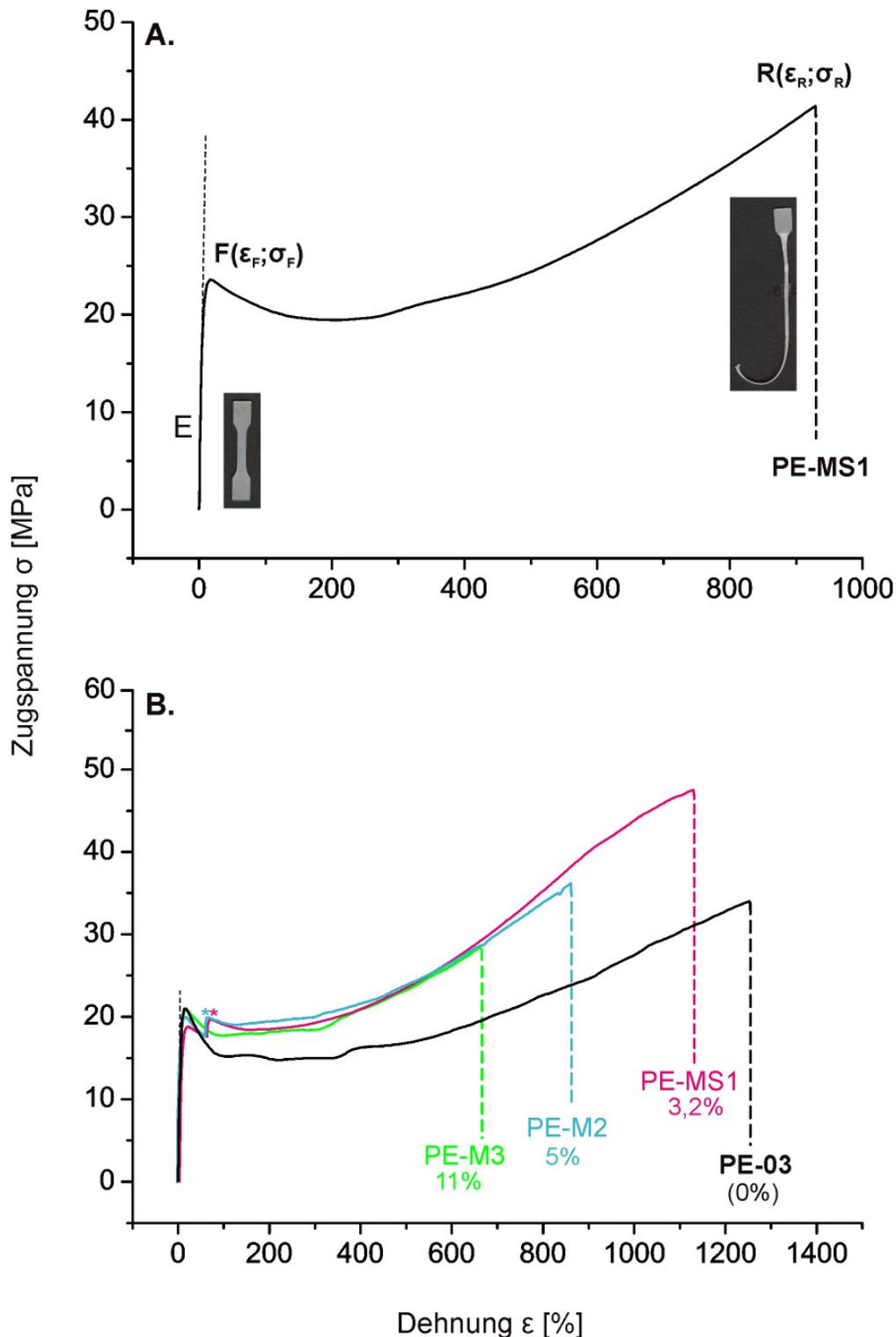


Abb. III-47 Zug-Dehnungs-Diagramm eines thermoplastischen mit dem System Montmorillonit K10 / TIBA / Cp_2ZrCl_2 in situ katalysierten Polyethylens, (A.: PE-MS1, Zuggeschw.: 40N/min; B.: PE-03, PE-M2, PE-M3, PE-MS1, Zuggeschw.: 4mm/min, bei * Erhöhung auf 40mm/min, s. Tab. IV-2, S. 152 u. Tab. IV-7, S. 156)

Die aus den Zugprüfungsmessungen ermittelten Werte für die Polyethylene sind in Tab. III-16 aufgelistet und Vergleichswerten aus der Literatur gegenübergestellt.

Die homogen und heterogen mit dem Metallocen Cp_2ZrCl_2 produzierten Polyethylene (mPE) sind allein nach ihren Eigenschaften Molgewicht und Schmelzpunkt ($\bar{M}_w \approx 3 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$; $T_m \approx 140^\circ\text{C}$) in die Klasse der HDPEs (high density PE) einzuordnen; mPEs zeichnen sich zudem durch stereospezifische Polymerisation mit enger Molmassenverteilung aus (homogene Polymerisation: $D \approx 2$). Die Kristallinität der Polyethylene liegt zwischen 51 und 63%, was den vorliegenden mPEs eine Mittelstellung zwischen LD und HD-typischen Polymeren verleiht und auf metallocen-typisches LLDPE (linear low density) hindeutet.^[144]

Als Vergleichspolymer soll zunächst das mit $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ homogen katalysierte PE-03 herangezogen werden, welches vergleichbare Werte für Molgewicht, Polydispersität und Schmelzpunkt aufweist.

Folgende Trends mechanischer Eigenschaften in Nanocompositen werden von *Jasiuk et al.* postuliert und sollen in ihrer Reproduzierbarkeit in vorliegenden Polymeren überprüft werden.^[136]

- Das mechanische Verhalten ist abhängig von der Polymermatrix (kristallin, amorph) und der Wechselwirkung zwischen Füller und Matrix
- Das E-Modul steigt mit sinkender Partikelgröße und Aspektverhältnis.
- Die Reißfestigkeit und die Fließspannung steigen mit guter Füller-Matrix-Anbindung und mit sinkender Partikelgröße
- Der Zusatz von Nanopartikeln zu kristallinem oder teilkristallinem Polymer reduziert die maximale Dehnung, unbeachtet der Anbindung.

Das homogen katalysierte Polyethylen ohne Trägeranteil (PE-03) weist mit 572MPa das höchste E-Modul sowie die höchste maximale Dehnung auf. Durch den Einbau von Schichtsilicat wird das E-Modul bei 11% Füllstoffanteil um 6% (539MPa, PE-M3) erniedrigt, bei 5% Füllstoffanteil um 27% (415MPa, PE-M2).

Wird der gesichtete Montmorillonit K10 mit durchschnittlich kleinerer Partikelgröße als Trägermaterial eingesetzt, beträgt das Elastizitätsmodul bei 3,2% Füllstoffgehalt 472MPa und ist damit deutlich höher als im vergleichbaren Polyethylen PE-M2 mit dem ungesichteten Schichtsilicat.

Tab. III-16 Mechanische Eigenschaften von heterogen in situ-polymerisiertem PE im Vergleich mit Literaturwerten für PE-Nanocomposite (PE-NC)

χ : Trägeranteil (Gew.-%); α : Kristallinitätsgrad, E: E-Modul, σ_R : Reißfestigkeit, ϵ_R : Reißdehnung, σ_F : Fließspannung, ϵ_F : Fließdehnung

Bez.	Träger/ Kat.	χ [%]	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$ [g/mol] D	T_m [°C] α [%]	E [MPa]	σ_R [MPa]	ϵ_R [%]	σ_F [MPa]	ϵ_F [%]
PE-03	Homogen Cp_2ZrCl_2	0	0,30 2,3	138,2 84	572 (±50)	35 (±2)	1366 (±106)	21	16
PE-M2	K10/ Cp_2ZrCl_2	5	0,38 ¹⁾	143,1 56	415 (±33)	34 (±2)	839 (±93)	18	17
PE-M3	K10/ Cp_2ZrCl_2	11	0,41 ¹⁾	143,9 62	539 (±40)	27 (±4)	630 (±77)	20	16
PE-M14	Ba ²⁺ -K10/ Cp_2ZrCl_2	11	0,40	143,7 56	477 (±31)	34 (±4)	805 (±83)	18	18
PE-MS1	K10 gesichtet/ Cp_2ZrCl_2	3,2	0,44 ¹⁾	143,4 51	472 (±54)	45 (±3)	999 (±83)	20	17
PE-M21	K10/ <i>rac</i> -EtInd ₂ ZrCl ₂	3,8	0,18 ¹⁾	140,9 63	385 (±51)	36 (±3)	1286 (±295)	17	17
NC1 [143]	DMSB-Bentonit/ MBI ⁴⁾	3,3	0,50 ²⁾	141 n.a. ³⁾	440	17	180	n.a.	n.a.
NC2 [143]	mPE, Composite ⁵⁾	3,3	0,48 ²⁾	141 n.a.	700	33	490	n.a.	n.a.
NC3 [25]	PFT Mont./CGC ⁶⁾	4,1	n.a.	142,2 41,4	178 (±13)	32 (±0,5)	590 (±30)	kein Fließpunkt	
NC4 [145]	PE-JSAC/DOAc- Mont.- Composite ⁷⁾	5- 15	n.a.	n.a.	n.a.	21-28	n.a.	n.a.	n.a.
NC5 [44]	mod. MgCl ₂ ⁸⁾ / Cp_2ZrCl_2	3,4	0,25 2,4	142 57	672	41,2	n.a.	24,4	n.a.

1) \bar{M}_v 2) \bar{M}_w 3) n.a.: nicht angegeben

4) in situ: Dimethylstearylbenzylammonium(DMSB)-ausgetauschter Na-Bentonit + voraktivierte Lsg. aus *rac*-Dimethylsilylbis(2-methyl-benz[e]indenyl)zirconiumdichlorid (MBI) und MAO

5) Composite: mPE (MBI, homogen mit MAO aktiviert)/DMSB-Bentonit, schmelzinterkaliert

6) PFT: polymerization filling technique; CGC: verbrückter Amido-Halbsandwich-Ti-Komplex (Dow), geträgert mit MAO-modifiziertem Montmorillonit

7) HDPE, schmelzinterkaliert mit organophilisiertem Na-Montmorillonit; DOAc: Dioctadecyldimethylammoniumchlorid; JSAC: (N- γ -trimethoxysilanpropyl)octadecyldimethylammoniumchlorid

8) MgCl₂/(THF)₂/AlEt₂Cl/ Cp_2ZrCl_2 aktiviert mit MAO

Diese Ergebnisse entsprechen den Angaben *Jasiuks*. Allgemeingültige Trends des E-Moduls sind gemäß dem Autor nicht festzuhalten; der Effekt des Füllstoffs auf die Elastizität ist spezifisch für jedes Polymermatrix-Füllstoff-System. Kleinere Partikel bewirken jedoch stets eine höhere Elastizität des Polymers.

Die gleiche Tendenz ergibt sich bezüglich der Reißfestigkeit. Letztere kann durch den Einsatz des gesichteten Materials deutlich um ca. 30% auf 45MPa gesteigert werden. Alle anderen Polymere zeigen ähnliche Werte für σ_R wie das reine Polyethylen (35MPa).

Die Werte für die Reißdehnung, welche mit ca. 1000% verglichen mit Literaturwerten sehr hoch sind, sinken mit Zusatz von Schichtsilicat. Auch hier zeigt sich – ebenfalls im Einklang mit obigen allgemeinen Tendenzen – der Einsatz von gesichtetem Montmorillonit K10 als begünstigt; das PE-MS1 liefert unter den getesteten, mit K10/TIBA/Cp₂ZrCl₂ katalysierten PE-Nanocompositen maximale Dehnung.

Die ermittelten Werte für Zugfestigkeit und Reißdehnung der homogen und heterogen katalysierten mPEs legen eine Charakterisierung als hochmolekulare, hochschmelzende LLDPEs nahe.^[144]

Das mit dem verbrückten Metallocen rac-EtInd₂ZrCl₂ synthetisierte Polyethylen PE-21 weist aufgrund der niedrigen Molmasse das geringste E-Modul, aber hohe Reißdehnung auf.

Bemerkenswert ist die Steigerung der Reißfestigkeit und Reißdehnung der produzierten Polyethylene bei Ersatz des Montmorillonits K10 durch Ba²⁺-ausgetauschten K10 bei gleichem Trägeranteil von 11% (s. Tab. III-16, Abb. III-48). Eine mögliche Erklärung hierfür ist vermutlich der unterschiedliche Schichtabstand der beiden Trägermaterialien. Im 200°C getrockneten nicht ausgetauschten K10 sind die Schichten kollabiert; der Schichtabstand beträgt 10,1Å. Im Ba²⁺-K10 hingegen ist die Zwischenschicht (trotz gleicher thermischer Vorbehandlung) noch hydratisiert (s. III.3.3). Mit $d \approx 14\text{Å}$ sind die Schichten aufgeweitet, was die Anbindung der Polymermatrix während der Polymerisation begünstigen könnte.

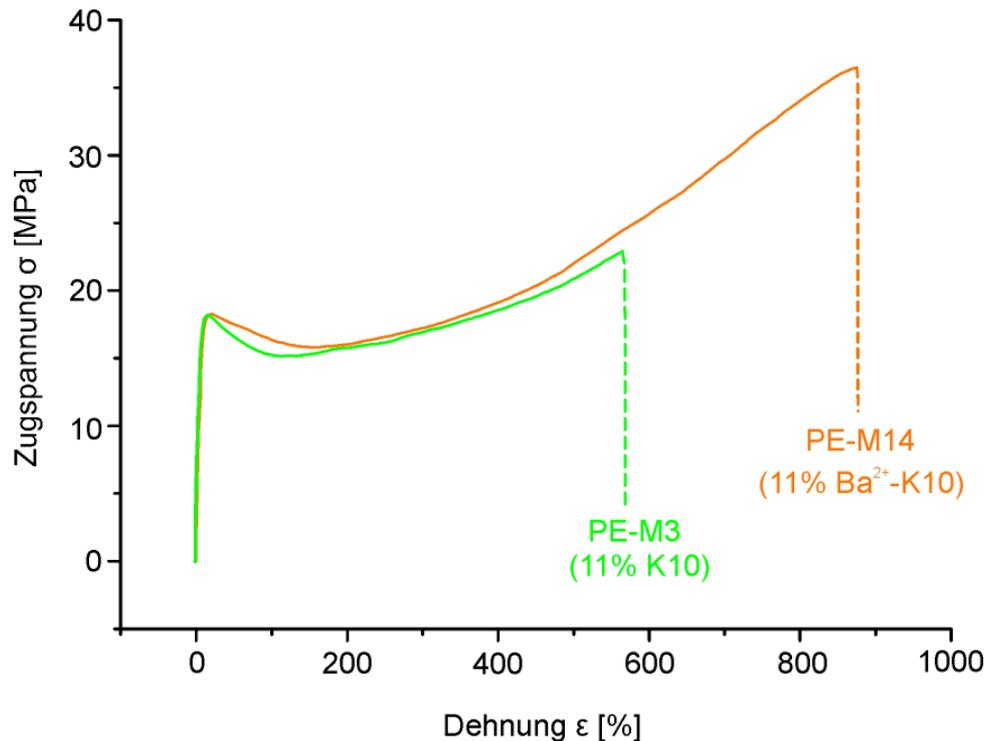


Abb. III-48 Zug-Dehnungs-Diagramm eines mit dem System K10/ TIBA/Cp₂ZrCl₂ in situ- katalysierten Polyethylens mit Montmorillonit K10/200 °C, $d_{001} = 10,1\text{\AA}$ (PE-M3) sowie Ba²⁺-ausgetauschtem Montmorillonit K10 ($d_{001} \approx 14\text{\AA}$) als Trägermaterial (PE-M14) (Tab. IV-2 u. Tab. IV-5)

Ein weiterer Unterschied der beiden Polyethylenproben ist die Cokatalysatorbelegung des Trägermaterials. Bei der Katalysatordarstellung wurden für PE-M3 0,75mmol, für PE-M14 6mmol je 1g K10 eingesetzt (tatsächliche Belegung nicht bestimmt, maximale Belegung des ungetrockneten K10: 2,2mmol, s. III.2.2, Tab. III-7, S. 70). Eine Hydrophobisierung der K10-Oberfläche durch die Modifizierung mit „Aluminiumalkyl“ könnte im heterogenen Katalysatorsystem für PE-M14 durch den höheren TIBA-Gehalt eine bessere Dispergierung und/oder Polymeranbindung bewirken.

Makroskopisch zeigt sich dieser Effekt anhand der gepressten Filme der beiden Polyethylene mit hohem Füllstoffgehalt (11%): Während im Ba²⁺-K10-PE eine wesentlich homogenere Verteilung des Schichtsilicats vorliegt, sind im PE-M3 deutlich Agglomerate des Schichtsilicats sichtbar, welche Sollbruchstellen in den Prüfkörpern erzeugen und somit die geringere Reißfestigkeit und -dehnung bedingen.

Bei einem Vergleich der mechanischen Eigenschaften E-Modul, Reißfestigkeit und Reißdehnung des heterogenen Katalysatorsystems K10/TIBA/Cp₂ZrCl₂ mit den jüngsten Ergebnissen der Nanocomposit-Forschung ist eine Unterscheidung zwischen den gebräuchlichsten schmelzinterkalierten und den in situ-polymerisierten PE-NCs zweckmäßig.

In Tab. III-16 sind die mechanischen Eigenschaften von PE-Nanocompositen mit einem Trägeranteil von 3-5% sowie mit entsprechenden Werten für Schmelzpunkt, Kristallinität und Molgewicht gegenübergestellt. NC4 (*Yang et al.*^[145]) und NC2 (*Heinemann et al.*^[143]) sind durch Schmelzinterkalation von HDPE bzw. von metallocenkatalysiertem mPE mit organophilierten Montmorilloniten bzw. Bentonit hergestellt. Das E-Modul (NC2) ist mit 700MPa das höchste der aufgelisteten Composit-Materialien. Die Werte für die Reißfestigkeiten und Reißdehnung (NC2) hingegen sind mit 21-33MPa und 490% weitaus niedriger als die der in vorliegender Arbeit produzierten Polymere.

Die in situ-Polymerisation durch ein Gemisch aus MAO-voraktiviertem Zirconocen und organophiliertem Bentonit (NC1^[143]) führt zu durchweg schlechteren Werten, was anhand des direkten Vergleichs zum aus gleichen Komponenten schmelzinterkalierten PE-NC2 deutlich wird.

Als polymerization filling technique bezeichnen *Jérôme et al.* die Darstellungsmethode heterogener Metallocenkatalysatoren, wie sie in vorliegender Arbeit Anwendung findet. Natürlicher Montmorillonit wird mit (TMA-freiem) MAO vorbehandelt und anschließend der Halbsandwich-Titankomplex (CGC, Dow) immobilisiert. Das resultierende PE-NC3^[25] weist aber ebenfalls geringere Werte für E-Modul, Zugfestigkeit und Reißdehnung auf als das nach gleicher Methode hergestellte K10-PE.

Als letzter Vergleich soll das heterogene Katalysatorsystem mit MgCl₂ als Trägermaterial herangezogen werden (MgCl₂/(THF)₂/AlEt₂Cl/Cp₂ZrCl₂). Die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Polyethylens zeigen eine gute Übereinstimmung mit den K10-PE-NCs. Auffallend ist die hohe Fließspannung des MgCl₂-Polymers.

Die Gegenüberstellung macht deutlich, dass die vorliegenden K10-PE-Nanocomposite die besten Reißfestigkeiten und -dehnungen aufweisen. Dies ist ein Indiz für eine sehr gute Anbindung des Montmorillonits an die Polymermatrix. Weder durch Schmelzinterkalation noch durch in situ-Polymerisationen mit organophilierten

Schichtsilicaten werden vergleichbare Werte erzielt. Eine ausreichende Adhäsion zwischen Füllstoff und Polymer kann nur durch ein heterogenes Katalysatorsystem realisiert erreicht werden, in dem die aktive Spezies und damit die wachsenden Makromolekülketten direkt an die Oberfläche des Trägers gebunden sind. Dies wird bei den aufgelisteten Nanocomposit-Darstellungen nur noch im Falle des $MgCl_2$ -geträgerten Katalysatorsystems realisiert, was sich eindeutig in der hohen Reißfestigkeit und Fließspannung manifestiert.

Ein weiterer Beitrag zur Polymermatrix/Füllstoff-Anbindung in den K10-PE-Nanocompositen leistet vermutlich die Säureaktivierung des Montmorillonits. Die amorphen (TIBA-belegten) Kieselsäurebereiche an den Randzonen der Schichtsilicat-kristallite können Verzahnungen mit den Polymerketten bilden, welche einen zusätzlichen verstärkenden Effekt bewirken.

Durch eine zunehmend homogene Verteilung des Schichtsilicats im Polymer – zu sehen im PE-MS1 mit gesichtetem K10 – wird die gute Anbindung noch gesteigert.

IV Experimenteller Teil

IV.1 Arbeitstechnik und Ausgangsmaterialien

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen metallorganischen Verbindungen wurden unter Schutzgasatmosphäre mit Argon als Inertgas mittels der Schlenktechnik durchgeführt.

Die eingesetzten Lösungsmittel Toluol und Heptan wurden über eine Na/K-Legierung getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Der Rohmontmorillonit (RM) wurde von der Firma Südchemie, Moosburg, zur Verfügung gestellt. Säureaktivierter Montmorillonit K10 (M) wurde bei Fluka erworben.

Das gemahlene Material Montmorillonit K10 (MM) stammte von der Firma Siemens Axiva, Industriepark Höchst (s. IV.3.4, S. 149), der gesichtete Montmorillonit K10 (MS) von der Firma Südchemie (IV.3.3, S. 149).

Für die Austauschreaktionen am Schichtsilicat wurde wässrige Bariumchlorid- (Aldrich, p.a.) und Cäsiumchlorid- (Aldrich, p.a.) Lösungen verwendet. Die Einlagerungsreaktionen organischer Kationen wurden mit wässriger Tetramethylammonium-Lösung (Aldrich, p.a.) sowie wässrig/ethanolischer Lösung von am Lehrstuhl synthetisierten Hexadecyl(trimethylammonium)iodid^[124] durchgeführt.

Ethylen und Propylen (Reinheit 2.8) wurden von der Firma Linde bezogen. Ethylen wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt; das Flüssig-Propylen wurde für die Polymerisation mit Triisobutylaluminium als scavenger versetzt.

Triisobutylaluminium (TIBA: 1M Lösung in Hexanfraktion) wurde von der Firma Aldrich erworben.

Methylalumoxan (MAO) wurde von der Firma Witco (Bergkamen) als 30%-wt. Lösung in Toluol bezogen (Handelsname: Eurocen Al 5100/30T, mittleres Molekulargewicht: 1100g/mol, Gesamtaluminiumgehalt: 13,1%, davon 3,5% als Trimethylaluminium.

Die eingesetzten Metallocene Di(cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid (99%) sowie *rac*-Ethylen-bis(indenyl)zirconiumdichlorid stammten von der Firma Strem.

Die Ethylen- und Propylenpolymerisationen wurden in einem Autoklaven der Firma Büchi (Modell: BEP 280, 1l Stahlbehälter) durchgeführt.

IV.2 Physikalisch-chemische Messungen

IV.2.1 Charakterisierung von Trägermaterial / Katalysatorsystem

IV.2.1.1 TG/DTA-MS

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an einer simultanen TG-DTA/DSC-Apparatur (STA 449 C/3/G Jupiter[®], Firma Netzsch) durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen Y-Adapter zum gleichzeitigen simultanen Betrieb mit einem FTIR (VERTEX 70, Bruker) und einem Massenspektrometer (QMS 403 C Aëlos, 1-300amu, Firma Netzsch).

Es wurden je 5-10mg Probensubstanz eingewogen und unter Inertgasatmosphäre mit einer Heizrate von 10K/min bis 1500°C vermessen.

IV.2.1.2 Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy ICP-AES

Der Aufschluss der K10- sowie TIBA-belegten K10-Proben (getrocknet 24h im HV) erfolgte in geschlossenen Teflon-Druckaufschlussgefäßen in einem MLS 1200 Mega Mikrowellengerät der Firma MLS, Mikrowellen-Labor-Systeme. Die Zusammensetzung der Säurematrix war 1,5ml HCl (30%), 0,5ml HNO₃ (65%), 0,5ml H₃PO₄ (85%) und 1,5ml HBF₄ (48%).

Die ICP-AES-Messungen wurden an einem ISA JOBIN YVON JY24 mit einer Cross-Flow-Zerstäuberkammer durchgeführt. Der Elementstandard für Aluminium wurde durch Verdünnen einer AAS-Standardlösung mit einer Mischung der zum Aufschluss verwendeten Säuren hergestellt.

IV.2.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Bilder wurden an einem Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 mit Feldemissionselektrode und InLens SE- Detektor aufgenommen. Die Schichtsilicat-

Proben wurden auf elektrisch leitfähigem Klebeband fixiert und anschließend mit einer Pt-Schicht (4nm) überzogen. Die Beschleunigungsspannung betrug beim Rohmontmorillonit 5kV (20 μ m Auflösung) und 1kV (200nm Auflösung), bei der K10-Probe 10kV (20 μ m) und 5kV (200nm).

IV.2.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Polyethylen- und Polypropylen-Polymerproben wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop CEM 902 der Firma Zeiss vermessen (Beschleunigungsspannung 80 kV, Abbildung im Hellfeldmodus).

Die TEM-Bilder der Schichtsilicate Rohmontmorillonit und Montmorillonit K10 wurden an einem LEO 922 der Firma Leo aufgenommen (Beschleunigungsspannung 200kV, Abbildung im Hellfeldmodus).

Die Dünnschnitte (50nm) wurden bei -130°C aus den für die Zugprüfung gepressten Polymerfilmen mit einem Diamantmesser an einem Ultracut E der Firma Leica gefertigt (s.IV.2.2).

Die Präparation der Schichtsilicatproben erfolgte durch Einbettung in Epoxy-Harz (EPO-TEK 301 der Firma Polytec) und Anfertigung von Dünnschnitten bei Raumtemperatur.

IV.2.1.5 Pulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Stoe Transmissionsdiffraktometer, Typ STADI P, mit Ge-Monochromator und linearem PSD mit Co- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen. Die Proben wurden in einem Markröhrchen (\varnothing 0,5mm) (getrocknete Proben unter Inertgas) präpariert. Für die Rohmontmorillonit- und Montmorillonit K10- Charakterisierung wurde der Messbereich 2-80°2 θ gewählt, für die Polyethylen- und Polypropylen-Proben sowie alle Schichtabstandsmessungen der Bereich 2-40°2 θ . Die Standard-Messdauer betrug 4h; bei den Polymerproben wurden Langzeitmessungen (12-15h) durchgeführt.

IV.2.1.6 Oberflächenbestimmung mittels Physisorption

Methodik

Die spezifische Oberfläche (S_{BET}) entspricht der absoluten Oberfläche eines Feststoffes, die alle zugänglichen inneren Oberflächen (insbesondere Porenwandflächen) enthält. Die Oberflächenbestimmung erfolgt durch Gasadsorption nach *Brunauer, Emmet* und *Teller* (BET-Verfahren) mit volumetrisch-statischer Isothermen-Messung. Das BET-Verfahren beruht auf der Bestimmung der Menge des Adsorbates (= bereits adsorbiertes Gas) oder des verbrauchten Adsorptiv (= zu adsorbierendes Gas), die erforderlich ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche eines Feststoffes mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht zu bedecken. Diese so genannte Monoschichtkapazität wird aus der Adsorptionsisotherme mit Hilfe der BET-Gleichung berechnet. Als Adsorptive werden Gase verwendet, die durch Physisorption mit schwachen Wechselwirkungskräften (van-der-Waals-Kräfte) an der Feststoffoberfläche adsorbiert und durch Druckerniedrigung schnell wieder desorbiert werden, in der Regel Stickstoff bei seiner Siedetemperatur, 77,3K. Bei der volumetrisch statischen Messung der Adsorptionsisotherme wird der im Vakuum entgaste Probe in dem auf konstanter Temperatur gehaltenen Probenbehälter schrittweise gasförmiges Adsorptiv zugeführt. Die im Gleichgewicht unter dem Gasdruck des Adsorptivs an der Probe adsorbierten Gasmengen werden aus der jeweiligen Differenz zwischen dem Dosier- und dem Gleichgewichtsdruck in jedem Dosierschritt ermittelt und gegen den Relativdruck p/p_0 (p_0 = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs) als Adsorptionsisotherme (Adsorption + Desorption) aufgetragen.

Es wird zwischen verschiedenen Isothermentypen unterschieden und gemäß IUPAC klassifiziert. Dabei resultieren sechs Typen, wobei mesoporöse Materialien dem Isothermentyp IV (s. Abb. III-7, S 28) zuzuordnen sind. Charakteristisch für diesen Typ ist die ausgeprägte Adsorption/Desorptions-Hysterese.

Hysteresen repräsentieren den unterschiedlichen Verlauf von Ad- und Desorption und werden durch Kapillarkondensation in Poren hervorgerufen. Je nach Form der Hysterese werden gemäß IUPAC vier Typen klassifiziert. Dabei zeigen H1 und H2H ein Plateau und spiegeln enge Porenverteilungen an den Rändern von regelmäßigen Plättchenstrukturen wider. Typ H3 und H4 weisen kein Plateau auf und beschreiben unbegrenzte keil- oder schlitzförmige Poren (Abb. IV-1).

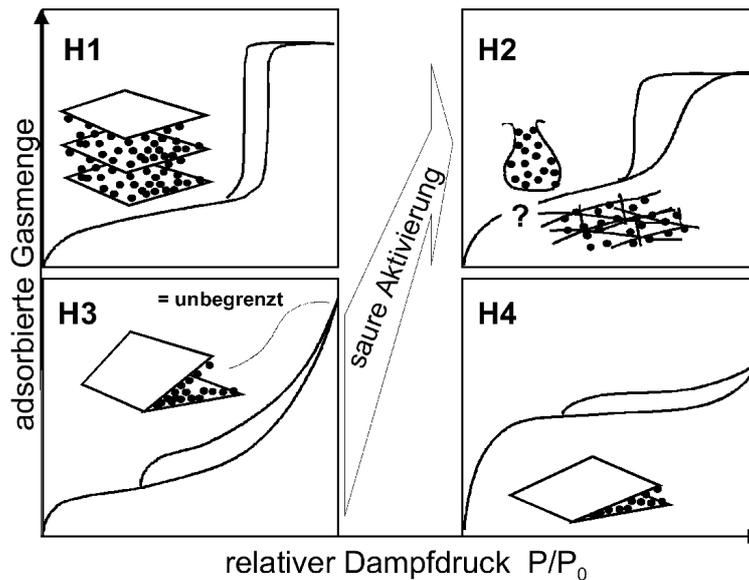


Abb. IV-2 Klassifizierung der Hysteresetypen nach IUPAC^[52]

Die BET-Auswertung erfolgt mittels der BET-Gleichung über Isothermenpunkte (Mehrpunktvariante) aus dem Relativdruck-Intervall p/p_0 von 0,05 bis 0,3:

$$V_a = V_m \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \frac{p}{p_0}\right)}$$

V_a = Menge an Adsorbat

V_m = Monoschichtkapazität

Lineare Form:
$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

$y = t + mx$

Die Berechnung der Monoschichtkapazität V_m ergibt sich aus der Steigung m und dem Ordinatenabschnitt t :

$$V_m = \frac{1}{t + m};$$

die BET-Konstante C aus der Gleichung

$$C = \frac{m}{t} + 1.$$

Die Mesoporenanalyse basiert auf der sog. Kelvingleichung, welche einen Zusammenhang zwischen Meniskusradius und dem Relativdruck beschreibt: Bei der Fül-

lung von Mesoporen kondensiert das Adsorbat und bildet einen Meniskus an der Grenze von Flüssigkeit und Gas. Ein Standardverfahren zur Auswertung ist das BJH-Desorptions-Verfahren (*Barrett, Joyner und Halenda*).

Durchführung der Messungen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche S_{BET} [m^2/g] des Trägermaterials erfolgte am Autosorb der Firma Quantachrome mit N_2 als Adsorbat bei 77K (Flüssigstickstoff).

Die calcinierten Montmorillonitproben (200, 400, 500 °C) (Abb. III-10) sowie die Proben mit der Bezeichnung unbehandelter Rohmontmorillonit / Montmorillonit K10 (Abb. III-7, Abb. III-8), mit TIBA belegter K10 (200 °C) (Abb. III-26, Abb. III-27) wurden als Vorbehandlung bei 250 °C 1h im Hochvakuum ausgegast. Die organophilierten TMA-K10 und $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ -K10 wurden bei 80 °C im HV ausgeheizt (Abb. III-39).

Die Adsorptionsisotherme wurde mit 20 Adsorptions- und 20 Desorptionspunkten aufgenommen. Die Auswertung der spezifischen Oberfläche der Porengrößenverteilung wurde mittels BET bzw. BJH-Desorption durchgeführt.

IV.2.1.7 FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme der DRIFT-Spektren erfolgten an einem FTIR-Spektrometer von Bruker (Typ IFS 66V) mittels diffuser Reflexion. Dabei wurde jeweils die Probenkammer mit getrockneter Pressluft gespült und die Referenzsubstanz KBr sowie die Probensubstanz im offenen Tiegel vermessen.

Die Transmissionsspektren wurden mittels eines KBr-Presslings (500mg KBr/ 1mg Probensubstanz) im Vakuum aufgenommen.

IV.2.1.8 Festkörper MAS NMR-Spektroskopie

Methodik

In der Lösungs-NMR-Spektroskopie werden durch schnelle isotrope Rotation der Moleküle alle orientierungsabhängigen Spin-Wechselwirkungen ausgemittelt und somit sehr schmale Linien mit isotropen chemischen Verschiebungen und J-Kopplungen abgebildet. Im Festkörper hingegen liegen anisotrope Wechselwirkungen vor, die die Resonanzfrequenz bestimmen und zu anisotropen Verschiebungen führen, d.h. die chemische Verschiebung wird auf Grund der je nach Orientierung des Moleküls zum Magnetfeld unterschiedlichen Abschirmung richtungsabhängig. Dies führt neben Dipol-Dipol- sowie Quadrupol- Wechselwirkungen zu stark verbreiterten Signalen im Festkörper-Spektrum.

Um eine bessere Auflösung zu erzielen, wird durch schnelle Rotation der Probe die anisotropen WW mechanisch ausgemittelt (Magic Angle Spinning = MAS). Die Rotationsachse bildet mit dem äußeren Magnetfeld den sog. „Magischen Winkel“ ($54,7^\circ$). Um die Intensität der Signale und das Signal/Rauschverhältnis zu verbessern, wird häufig die CP(= cross polarization)-MAS-Technik eingesetzt. Dabei wird durch Kreuzpolarisation die Polarisation der ^1H -Kerne auf den zu untersuchenden unempfindlichen Kern (wie z. B. ^{29}Si) übertragen. Die Verstärkung hängt von der Zahl der Protonen und ihrer räumlichen Nähe zum betreffenden Kern ab. D.h. die Signale von Atomstrukturen mit angebundenen OH-Gruppen werden bei kurzen Kontaktzeiten mehr verstärkt als Strukturen, die sich nicht in direkter Nachbarschaft zu Protonen befinden (z.B. Q^4 -Einheiten, s. III.1.6.1, S. 44). Somit ist keine Bestimmung von Intensitätsverhältnissen, aber eine bessere strukturelle Zuordnung der NMR-Signale möglich.

Durchführung der Messungen

Die X-MAS-NMR-Spektren ($X = ^{29}\text{Si}, ^{27}\text{Al}, ^1\text{H}$) wurden an einem konventionellen Festkörper-Fouriertransform-Spektrometer (DSX Avance, Bruker, Karlsruhe) aufgenommen, welches mit einer Basisfrequenz von $\nu_0 = 99,37\text{MHz}$ für ^{29}Si und $\nu_0 = 130\text{MHz}$ für ^{27}Al arbeitet ($\nu_0(^1\text{H}) = 500\text{MHz}$). Als Referenzen dienten TMS (^1H , ^{29}Si) und AlCl_3 -Lösung (^{27}Al).

Für die Messungen wurde ein Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Bruker, Karlsruhe) verwendet, der mit 4mm ZrO_2 -Rotoren betrieben wird. Einheitlich für alle Messungen

betrug die Rotationsfrequenz 6kHz; während der Akquisitionszeit wurde die dipolare Kopplung zu den Protonen mit einer TPPM-Sequenz unterdrückt. Optimale Spektren ergaben sich für eine ^1H -Impulslänge von $5,5\mu\text{s}$ und einer Phasenvariation von 15° . Um Intensitätsverhältnisse der Resonanzen bestimmen zu können, wurden hauptsächlich Messungen mit direkter Anregung durchgeführt. In diesem Fall wurde transversale Magnetisierung für die X-Kerne mit 3 direkt aufeinander folgenden 90° -Impulsen erzeugt. Durch geschickte Wahl der Impulsphasen (16-zähliger Zyklus) gewährleistet diese Sequenz zum einen eine gleichförmige Anregung aller X-Kernresonanzen und eliminiert zum anderen den vom Probenkopf stammenden breiten Untergrund, der bei derartigen Messungen ins Gewicht fällt. Für die 90° -Impulslänge wurde ein Wert von $2,2\mu\text{s}$ gewählt und die Wiederholzeit betrug 30s und 60s für ^{29}Si sowie 1-4s für ^1H und ^{27}Al . Durch Bestimmung der Spin-Gitterrelaxation für die X-Kerne wurde sichergestellt, dass dieser Wert groß genug ist, um eine vollständige Relaxation zu gewährleisten.

Die Anregung der ^{29}Si -Kerne erfolgte auch mittels Kreuzpolarisation über das Protonenbad. Während der Kontaktzeit, die bei 3ms zu maximalen spektralen Intensitäten führte, wurde die Leistung des Protonenhochfrequenzimpulses linear um 50% variiert. Die Wiederholzeiten betragen 5s ($\text{K10}_{\text{dehydrat.}}$) und 10s ($\text{K10}_{\text{dehydrat.}} + \text{TIBA}$).

Auswertung der Spektren

Zur Fitanalyse der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren wurde die Pseudo-Voigt1-Funktion der Gleichung

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi w}} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2} \right], \quad (A, w, m_u > 0)$$

verwendet. Die Parameter w (Halbwertsbreite) und m_u (Formfaktor) wurden für den Vergleich der Kurvenfits jeweils konstant gehalten:

$m_u = 0,8$ (für alle Spektren)

w (Rohmontmorillonit) = 6,0ppm (Abb. III-17, S. 53)

w (Montmorillonit K10, Montmorillonit K10 + TIBA) = 5,0ppm (Abb. III-18, S. 56, Abb. III-30, S. 81)

Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum des mit Triisobutylaluminium belegten Montmorillonits K10 wurde mit einer Lorentz-Funktion der Gleichung

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}, (A, w, > 0)$$

angefittet. Die Halbwertsbreite wurde konstant gehalten ($w = 16,4\text{ppm}$).

IV.2.2 Charakterisierung der Polymere

IV.2.2.1 Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Ausgewählte Polymere wurden mit Hilfe einer HT-GPC-Anlage Alliance GPC 2000 der Firma Waters vermessen (Gewichtsmittel \bar{M}_w , Viskositätsmittel \bar{M}_η , Zahlenmittel \bar{M}_n der Molmasse; Polydispersität D). Die Messungen wurden bei 140°C mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Elutionsmittel sowie als Lösungsmittel für die Polymerproben durchgeführt. Die Auswertung erfolgte universell gegen Polystyrol.

IV.2.2.2 Viskosimetrie

Die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung (\bar{M}_v) der PE- und PP-Proben wurde an einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter bei 135°C in cis/trans-Decalin als Lösungsmittel durchgeführt. Die Probenmenge (15mg oder 50mg) wurde innerhalb von zwei bis vier Stunden bei 140°C in 45ml Decalin gelöst, unlösliche Bestandteile vor der Messung abfiltriert. Die Bestimmung von \bar{M}_v erfolgte anhand von Eichkurven für verschiedene PE- (0,03g/dl) und PE-Konzentrationen ($c = 3\text{g/dl}$).

IV.2.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Bestimmung der Schmelzpunkte der PE- und PP-Proben erfolgte an einer DSC 200 der Firma Netzsch. Dazu wurden etwa 5mg Polymerprobe in Standardaluminiumpfännchen abgewogen. Die Aufheiz- und Kühlrate betrug jeweils 10K/min . Die Temperatur wurde linear bezüglich Indium ($T_m = 156,5^\circ\text{C}$) korrigiert. Zur Kalibrierung wurde die Schmelzenthalpie des Indiums ($\Delta H_m = 28,3\text{J/g}$) verwendet.

IV.2.2.4 Zugprüfung

Die PE- und PP-Proben wurden mittels einer Formpresse (Carver Inc.; max. Druck: 25t, max. Temperatur: 500°C) bei 210°C (PE) bzw. 180°C (PP) zu Filmen verarbeitet. Dabei wurde mit einem 600µm Rahmen und Krypton-Trennfolie gepresst (2min ohne Druck, 1min 5t) und bei RT abgekühlt. Aus den Filmen wurden Probenstäbchen DIN 53504S3A (Länge: 16mm, Breite: 4mm, Dicke: 0,4-1,0mm) für die Zugprüfung gestanzt.

Die mechanischen Polymereigenschaften der PE-Nanocomposite wurden an einer Universal Zugprüfmaschine INSTRON 5565 durchgeführt. Die Zuggeschwindigkeit betrug 4 bzw. 40mm/min. Es wurde eine 1kN Kraftmessdose eingesetzt.

IV.3 Technische/präparative Verfahren am Trägermaterial

IV.3.1 Trocknungsverfahren

Trocknen im Wirbelbettoven

Das Schichtsilicat wurde bei 200, 400 oder 500°C in einem Wirbelbettoven dynamisch unter Argonstrom 2h getrocknet und anschließend unter Argon aufbewahrt.

IV.3.2 Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials Montmorillonit K10 (Fluka) wurde an einem Lasergranulometer Typ 850 HR CILAS der Firma CILAS bestimmt. Das Messprinzip beruht auf Laserbeugung an den suspendierten Partikeln. Dazu wurde 1g Schichtsilicat in Isopropanol suspendiert und in den Ultraschallbehälter des Granulometers eingebracht. Das Umwälzsystem und ein mechanisches Rührwerk ermöglichen die Aufrechterhaltung einer stabilen gleichverteilten Suspension. Die Messung erfolgte mit (2min) und ohne Ultraschall.

Es ergab sich eine sehr breite Verteilung bis 100µm mit einem Maximum bei 30µm. Die Ultraschallbehandlung hatte einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung.

IV.3.3 Windsichten

Montmorillonit K10 wurde in einem Alpine Windsichter (Luftstrom $28\text{m}^3/\text{h}$, Umdrehung $10000\text{U}/\text{min}$) von der Fa. Südchemie, Moosburg, gesichtet. Der Siebrückstand mit Partikelgrößen $>63\mu\text{m}$ beträgt $3,0\%$, $>25\mu\text{m}$ $13,4\%$.

IV.3.4 Mahlung mit Fließbettgegenstrahlmühle

Die Zerkleinerung des Montmorillonits K10 wurde von der Firma Siemens Axiva, Industriepark Höchst, mittels einer Fließbettgegenstrahlmühle AFG 100 von Hosokawa Alpine, Sichterzahl $12.000/\text{min}$, Mahlgasdruck 6bar bei Mahldüsen von $1,9\text{mm}$ Durchmesser, Durchsatz $3\text{kg}/\text{h}$, durchgeführt. Dabei wurde eine Partikelverteilung von $0,4 - 15\mu\text{m}$ mit einem Maximum bei $4\mu\text{m}$ erzielt.

IV.3.5 Kationenaustauschreaktionen

Austausch mit Ba^{2+} und Cs^+

Rohmontmorillonit bzw. Montmorillonit K10 wurde mit gesättigter wässriger BaCl_2 -Lösung bzw. 1m wässriger CsCl -Lösung versetzt und bei 80°C zur Reaktion gebracht. Die Salzlösung wurde fünf mal nach je 24h ausgetauscht. Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert und Chlorid-frei gewaschen (Test mit AgNO_3) und anschließend bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

Austausch mit Tetramethylammonium $\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$ (TMA) und Hexadecyl-(trimethyl)ammonium $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

Montmorillonit K10 wurde mit 1m wässriger $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ -Lösung versetzt und unter Rückfluss zur Reaktion gebraucht. Die Salzlösung wurde dreimal nach je 24h ausgetauscht. Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert und Chlorid-frei gewaschen (Test mit AgNO_3) und anschließend bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

Der Austausch mit $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ an Rohmontmorillonit und Montmorillonit K10 erfolgte analog mit einer gesättigten wässrig/ethanolischen (1:1) $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3\text{N}]$ -Lösung.

IV.3.6 Säurebehandlung von $\text{Cs}^+(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3^-$ ausgetauschtem Rohmontmorillonit

Der Kationen-ausgetauschte Rohmontmorillonit wurde mit 1m HCl versetzt und unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach 2h wurde das Produkt neutral gewaschen, zentrifugiert und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

IV.4 Durchführung der Polymerisationsversuche

IV.4.1 Homogene und heterogene Ethylenpolymerisation

Homogene Ethylenpolymerisation mit Cp_2ZrCl_2 / *rac*-EtInd₂ZrCl₂ und Triisobutylaluminium (PE-01 / PE-02)

0,12ml (0,003mmol) Cp_2ZrCl_2 - bzw. *rac*-EtInd₂ZrCl₂-Lösung (0,025M in Toluol) wurden in 3ml Toluol gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3ml (3mmol) Triisobutylaluminium (1M in Hexan). Nach 15min Vorreaktionszeit wurde die Reaktionsmischung zusammen mit 200ml Heptan in den auf 50°C thermostatierten Autoklaven gegeben. Die Polymerisation wurde durch Aufpressen von 10bar Ethylen gestartet. Nach 1h wurde die Polymerisation durch Ablassen des Druckes beendet. Es wurde bei PE-01 sowie PE-02 kein Polyethylen erhalten.

Homogene Ethylenpolymerisation mit Cp_2ZrCl_2 und Methylalumoxan (PE-03)

0,12ml (0,003mmol) Cp_2ZrCl_2 -Lösung (0,025M in Toluol) wurden in 3ml Toluol gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,4ml (6mmol) MAO (30%-wt. Lösung in Toluol). Nach 15min Vorreaktionszeit wurde die Reaktionsmischung zusammen mit 200ml Heptan in den auf 50°C thermostatierten Autoklaven gegeben. Die Polymerisation wurde durch Aufpressen von 10bar Ethylen gestartet. Nach 1h wurde die Polymerisation durch Ablassen des Druckes beendet. Das erhaltene Polyethylen wurde anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 52g Polyethylen erhalten ($\bar{M}_v = 0,3 \cdot 10^6 \text{g/mol}$; $T_m = 138,3^\circ\text{C}$; $\Delta H_m = 245,4$; $\alpha = 84\%$ (s.u.)). PE-03 wurde als homogen katalysiertes Vergleichspolymer für die Zugprüfung verwendet: $E = 572 \pm 50$, $\sigma_R = 35 \pm 2$, $\epsilon_R = 1366 \pm 106$, $\sigma_F = 21$, $\epsilon_F = 16$

Darstellung der heterogenen Katalysatorsysteme Montmorillonit / TIBA / Cp_2ZrCl_2

Das Trägermaterial Montmorillonit wurde in 10-15ml absolutem Toluol suspendiert. Anschließend wurde der Cokatalysator Triisobutylaluminium (1M in Hexan) bei Raumtemperatur langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 2h gerührt. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung wurde der Rückstand noch ein- bis zweimal mit je 10ml absolutem Toluol gewaschen. Daraufhin wurde die Katalysatorverbindung Cp_2ZrCl_2 (0,025M in Toluol) im gewünschten molaren Verhältnis zugegeben. Nach 1h Reaktionszeit wurde die überstehende Lösung erneut abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 10ml absolutem Toluol gewaschen.

Ethylenpolymerisation („Slurry“-Polymerization: Polymerisation in Heptan mit geträgertem Katalysator)

Im thermostatierten mit Argon gespülten Reaktor wurden 200ml absolutes Heptan sowie das in ca. 10ml Toluol suspendierte Katalysatorsystem vorgelegt. Durch Aufpressen von 10bar Ethylen wurde die Polymerisation gestartet und nach 1h durch Ablassen des Gases abgebrochen. Das erhaltene Polyethylen wurde bei ca. 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Folgende Indices und Abkürzungen gelten für die Tabellen Tab. IV-1 bis Tab. IV-7:

- a) Polymerisationsbedingungen: „Slurry“-Polymerisation; 200ml Heptan; Ethylen- druck: 10bar; Polymerisationstemperatur: 50°C; Polymerisationsdauer: 1h.
- b) Viskositätsmittel \bar{M}_v der Molmasse, bestimmt durch Viskosimetrie
- c) Bestimmung von Schmelzpunkt (T_m , Maximum des Schmelzpeaks der zweiten Heizphase) und Schmelzenthalpie (ΔH_m) durch DSC. Der Kristallinitätsgrad α wurde gemäß der Gleichung $\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$ ermittelt. ΔH_m^0 ist die Schmelz-enthalpie für 100% kristallines Polyethylen und wurde mit 293kJ/g angenommen (Literaturwert ^[146])

n.b.: nicht bestimmt

Tab. IV-1 Heterogene Ethylenpolymerisation mit Cp_2ZrCl_2 und Rohmontmorillonit (RM) als Trägermaterial

Bez.	Calc.-temp. (Träger) [°C]	Trägermenge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPE/molZr·h]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ ^{b)} [g/mol]	T_m ^{c)} [°C]
PE-RM1	200	2,5	6	6	54	8833	0,36	142,9
PE-RM2	200	1	3	3	10	3333	0,43	143,2
PE-RM3	400	1	3	3	4	1333	0,40	143,0
PE-RM4	500	1	3	3	—	—	—	—
PE-RM5	ungetrocknet	1	3	3	—	—	—	—
PE-RM6	ungetrocknet	1	6	3	—	—	—	—
PE-RM7	ungetrocknet	1	9	3	7	2333	n.b.	n.b.
PE-RM8	ungetrocknet	1	15	3	7	2333	n.b.	n.b.

Tab. IV-2 Heterogene Ethylenpolymerisation mit Cp_2ZrCl_2 und Montmorillonit K10 (M) als Trägermaterial

Bez.	Trocknung bzw. Calc.-temp. (Träger) [°C]	Trägermenge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPE/molZr·h]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ ^{b)} [g/mol]	T_m [°C] ΔH_m [J/g] α [%] ^{c)}
PE-M1	200	2,5	6	6	68	11333	0,38	141,9 n.b. n.b.
PE-M2 ₁₎₃₎₄₎	200	1	3	3	20	6667	0,38	143,1 155,1 53
PE-M3 ¹⁾	200	1	0,75	3	8	2667	0,41	143,9 182,6 62
PE-M4 ²⁾⁴⁾	200	1	1,5	3	25	8333	0,39	143,9 n.b. n.b.
PE-M5	200	1	6	3	20	6667	0,47	143,5 n.b. n.b.

IV.4 Durchführung der Polymerisationsversuche

PE-M6	200	1	9	3	21	7000	n.b.	143,6 n.b. n.b.
PE-M7	400	1	3	3	21	7000	0,40	143,9 n.b. n.b.
PE-M8	500	1	3	3	3,5	1167	0,42	143,7 n.b. n.b.
PE-M9	hydrat.	1	3	3	—	—	—	—
PE-M10	hydrat.	1	4,5	3	22	7333	0,42	143,6 n.b. n.b.
PE-M11 ⁴⁾	hydrat.	1	6	3	53	17667	0,38	144,1 n.b. n.b.
PE-M12	hydrat.	1	9	3	52	17333	0,40	143,6 n.b. n.b.
PE-M13	200 + HV / 90°C, 18h	1	3	3	25	8333	0,38	143,1 n.b. n.b.

1) Zugprüfungs-Messung:

PE-M2: $E = 415 \pm 33$, $\sigma_R = 34 \pm 2$, $\varepsilon_R = 839 \pm 93$, $\sigma_F = 18$, $\varepsilon_F = 17$

PE-M3: $E = 539 \pm 40$, $\sigma_R = 27 \pm 4$, $\varepsilon_R = 630 \pm 77$, $\sigma_F = 20$, $\varepsilon_F = 16$

2) Physisorptionsmessungen am System K10/TIBA, HV-Trocknung 80°C/24h; BET: 151 m²/g

3) ¹H-, ²⁹Si-, ²⁷Al- MAS-NMR-Messungen

4) **ICP-AES** am System Montmorillonit K10/TIBA (s. nachfolgende Tabelle):

^{*)} Abschätzung von Al_{fixiert} durch Differenzbildung aus gemessenem Al-Gehalt von K10 ohne (Referenz) und mit TIBA-Belegung; der ermittelte Wert Al_{fixiert} (min.) ist ein unterer Grenzwert, da bei der Normierung auf 1g K10 der (unbekannte) Anteil des gebundenen „Aluminiumalkyls“ (Einwaage = $x + y$, $x = m(\text{K10})$, $y \equiv m(\text{Al}^{\text{IBu}})$) vernachlässigt wurde

^{**)} Berechnung von x und y aus (1) $x + y = \text{Einwaage [mg]}$ und (2) $ax + by = Al_{\text{exp. [mg]}}$ mit

$a = \text{Gewichtsanteil Al im K10 (aus Referenzmessung ohne TIBA-Belegung)}$

$b = \text{Gewichtsanteil Al im „Al}^{\text{IBu}}\text{“ (Annahme: Al}^{\text{IBu}}\text{ fixiert, } M = 84\text{g/mol, } b = 0,32)$

IV Experimenteller Teil

Bez.	Al _{eingesetzt} (Kat.- synth.) [mmol]	Ein- waage [mg]	Al _{exp.} [mg]	Al _{exp.} [mg] Al _{exp.} [mmol] norm. auf 1g [*]	$\Delta Al^{**} =$ Al(K10) _{exp} - Al(M) _{exp.} = Al _{fixiert} (min.) [mmol/g]	Al _{fixiert} (berechnet ^{**}) [mmol/g]
K10 200 °C	—	21,4	1,7	80,8/ 3,0		
M4	1,5	20,1	2,0	100,5/ 3,7	0,7	1,1
M2	3	20,7	2,1	100,5/ 3,7	0,7	1,1
K10 ungetr.	—	22,8	2,0	88,4/ 3,3		
M11	6	21,1	2,6	123,2/ 4,6	1,3	2,2

Tab. IV-3 Heterogene Ethylenpolymerisation mit Cp₂ZrCl₂ und kation-ausgetauschtem Rohmontmorillonit als Trägermaterial

Bez.	Kation Trocknungs- bed. [°C]	Träger- menge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPE/ molZr·h]
PE-RM9	Cs ⁺ RT	1	6	3	—	—
PE-RM10	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ HV 80 °C/18h	1,3	6	3	—	—
PE-RM11	N ⁺ (CH ₃) ₄	1	6	3	—	—

Tab. IV-4 Heterogene Ethylenpolymerisation mit Cp₂ZrCl₂ und kationausgetauschtem säureaktivierten Rohmontmorillonit als Trägermaterial

Bez.	Kation Trocknungs- bed. [°C]	Träger- menge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPE/ molZr·h]
PE-RM12	Cs ⁺ RT	1	6	3	—	—
PE-RM13	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ RT	1,3	6	3	—	—

Tab. IV-5 Heterogene Ethylenpolymerisation mit Cp_2ZrCl_2 und kationausgetauschtem Montmorillonit K10 als Trägermaterial

Bez.	Kation Trockn.-bed. [°C]	Träger- menge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPE/ molZr·h]	\bar{M}_v ^{b)} [g/mol]	T_m [°C] ΔH_m [J/g] α [%] ^{c)}
PE-M14 ¹⁾	Ba ²⁺ 200	1	3	3	9	3000	n.b.	143,7 163,6 56
PE-M15	Ba ²⁺ 200	1	6	3	20	6667	0,42	143,9 n.b. n.b.
PE-M16	Cs ⁺ 200	1	3	3	(in Spuren)	—	—	—
PE-M17	Cs ⁺ 200	1	3	6	(in Spuren)	—	—	—
PE-M18	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ HV 80°C/18h	1	3	3	—	—	—	—
PE-M19	N ⁺ (CH ₃) ₄ HV 80°C/18h	1	6	3	—	—	—	—

¹⁾ Zugprüfungs-Messung:

PE-M14: $E = 477 \pm 31$, $\sigma_R = 34 \pm 4$, $\epsilon_R = 805 \pm 83$, $\sigma_F = 18$, $\epsilon_F = 18$

Tab. IV-6 Heterogene Ethylenpolymerisation mit *rac*-EtInd₂ZrCl₂ und Montmorillonit K10 als Trägermaterial

Bez.	Calc.- temp. (Träger) [°C]	Träger- menge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPE/ molZr·h]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ ^{b)} [g/mol]	T_m [°C] ΔH_m [J/g] α [%] ^{c)}
PE-M20	200	1	3	3	83	28000 ¹⁾	n.b.	n.b.
PE-M21 ²⁾	200	0,5	3	3	13	4333	0,18	140,9 184,9 63

¹⁾ Abbruch nach 15min, Aktivität [kgPE/molM·15min]

²⁾ Zugprüfungs-Messung:

PE-M21: $E = 385 \pm 51$, $\sigma_R = 36 \pm 3$, $\epsilon_R = 1268 \pm 295$, $\sigma_F = 17$, $\epsilon_F = 17$

Tab. IV-7 Heterogene Ethylenpolymerisation mit Cp_2ZrCl_2 und gesichtetem Montmorillonit K10 (MS) als Trägermaterial

Träger: Montmorillonit K10 (gesichtet, Südchemie) (MS)

Bez.	Calc.-temp. (Träger) [°C]	Trägermenge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPE/molZr·h]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$ ^{b)} [g/mol]	T_m [°C] ΔH_m [J/g] α [%] ^{c)}
PE-MS1 ¹⁾	200	1	3	3	31	10333	0,44	143,4 150,6 51
PE-MS2	200	0,5	3	3	23	7666	0,32	143,2 n.b. n.b.

¹⁾ Zugprüfungsmessung:PE-MS1: $E = 472 \pm 54$, $\sigma_R = 45 \pm 3$, $\varepsilon_R = 999 \pm 83$, $\sigma_F = 20$, $\varepsilon_F = 17$

IV.4.2 Homogene und heterogene Propylenpolymerisation

Homogene Propylenpolymerisation mit $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ und Triisobutylaluminium (PP-0)

In das Reaktorgefäß wurden 3ml TIBA (1M in Hexan) als scavenger vorgelegt. 250ml Propen wurden über eine vorgekühlte skalierte Glasbürette in den Reaktor einkondensiert und das Gemisch im geschlossenen Autoklaven bei ca. 0°C 10min gerührt. 0,12ml (0,003 mmol) $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ -Lösung (0,025M in Toluol) wurden in 3ml Toluol gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3ml (3mmol) Triisobutylaluminium (1M in Hexan). Nach 15min Vorreaktionszeit wurde diese Reaktionsmischung mittels einer Stahldruckbürette und ca. 6bar Argonüberdruck in das gekühlte mit Flüssigpropen befüllte Reaktorgefäß gegeben. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur (40°C) wurde der Polymerisationsansatz 1h gerührt. Durch Ablassen des unverbrauchten Propens wurde die Reaktion gestoppt. Es wurde kein Polypropylen erhalten.

Darstellung der heterogenen Katalysatorsysteme Montmorillonit K10 / TIBA / *rac*-EtInd₂ZrCl₂

Das Trägermaterial Montmorillonit wurde in 10-15ml absolutem Toluol suspendiert. Anschließend wurde der Cokatalysator Triisobutylaluminium (1M in Hexan) bei Raumtemperatur langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 2h gerührt. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung wurde der Rückstand noch zweimal mit je 10ml absolutem Toluol gewaschen. Daraufhin wurde die *rac*-EtInd₂ZrCl₂-Lösung (0,025M in Toluol) im gewünschten molaren Verhältnis zugegeben. Nach 1h Reaktionszeit wurde die überstehende Lösung erneut abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 10ml absolutem Toluol gewaschen.

Propylenpolymerisation („Slurry-Masse“-Verfahren: Polymerisation in flüssigem Propen mit geträgertem Katalysator)

In das Reaktorgefäß wurden 3ml TIBA (1M in Hexan) als scavenger vorgelegt. 250ml Propen wurden über eine vorgekühlte skalierte Glasbürette in den Reaktor einkondensiert und das Gemisch im geschlossenen Autoklaven bei ca. 0°C 10min gerührt. Anschließend wurde das in ca. 10ml Toluol suspendierte heterogene Katalysatorsystem mittels einer Stahldruckbürette und ca. 6bar Argonüberdruck in das gekühlte mit Flüssig-Propen befüllte Reaktorgefäß gegeben. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Polymerisationsansatz 1h gerührt. Durch Ablassen des unverbrauchten Propens wurde die Reaktion gestoppt und das erhaltene Polymer bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Folgende Indices gelten für die Tabelle Tab. IV-8 u. Tab. IV-9

- a) Polymerisationsbedingungen: „Slurry-Masse“-Polymerisation; 250ml Propylen; Propylentrocknung durch 3ml TIBA; Polymerisationsdauer: 1h.
- b) viskosimetrisch bestimmtes Molmassenmittel \bar{M}_v
- c) Gewichtsmittel \bar{M}_w , Zahlenmittel \bar{M}_n der Molmasse sowie Polydispersität D bestimmt durch Hochtemperatur-GPC
- d) Bestimmung von Schmelzpunkt (T_m , Maximum des Schmelzpeaks der zweiten Heizphase) und Schmelzenthalpie ΔH_m durch DSC; Berechnung des Kristallinitätsgrad α s. Tab. IV-1 bis IV-7; ΔH_m^0 für isotaktisches PP: 147J/g^[147]

Tab. IV-8 Heterogene Propylenpolymerisation mit *rac*-EtInd₂ZrCl₂ und Montmorillonit K10 (M) als Trägermaterial

Träger: Montmorillonit K10, Cokatalysator: TIBA, Polymerisationstemperatur: 40 °C.

Bez.	Trägermenge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPP/molZr·h]	\bar{M}_v ^{b)} [g/mol]	T _m [°C] ΔH _m [J/g] α [%] ^{d)}
PP-M1	1	3	3	74	24667	15000	132,5 55,7 38
PP-M2 ¹⁾²⁾	0,5	3	3	30	10000	13500	133,0 49,1 33

1) Pulverdiffraktogramm

2) TEM-Aufnahme

Tab. IV-9 Heterogene Propylenpolymerisation mit *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ und gemahltem Montmorillonit K10 (MM)

Träger: Montmorillonit MM (gemahlen mit Fließbettgegenstrahlmühle, Fa. Siemens Axiva), Cokatalysator: TIBA, Polymerisationstemperatur: 40 °C.

Bez.	Trägermenge [g]	Al [mmol]	Kat. [μmol]	molares Verhält. Al/M	Ausb. [g]	Aktivität ^{a)} [kgPP/molZr·h]	\bar{M}_v ^{b)} \bar{M}_w ^{c)} \bar{M}_η \bar{M}_n D [g/mol]	T _m [°C] ΔH _m [J/g] α [%] ^{d)}
PP-MM1 ¹⁾	0,5	3	1,875	1600	107	57067	15000 ^{b)}	131,4 47,9 44
PP-MM2	0,5	3	3,75	800	18	4800	15277 ^{c)} 13701 5722 2,67	132,0 65,3

1) Aufnahme des zeitabhängigen Temperatur- und Druckverlaufs während der Polymerisation

V Zusammenfassung und Ausblick

Heterogene Katalysatorsysteme mit Triisobutylaluminium-modifiziertem Montmorillonit K10 und Zirconocen- und Titanocenkomplexen wurden im Arbeitskreis *Weiss* äußerst effizient in der Ethylen- und Propylenpolymerisation eingesetzt.^[27-30]

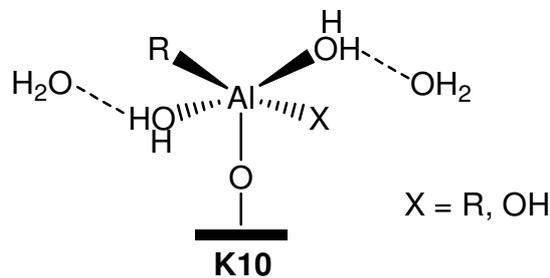
Mit der Zielsetzung Zusammenhänge zwischen Struktur und Trägeraktivität des säureaktivierten Schichtsilicats aufzuzeigen wurde eine Strukturcharakterisierung mittels der analytischen Methoden TG/DTA-MS, REM, TEM, Pulverdiffraktometrie, N₂-Physisorption, FTIR und ²⁹Si-, ²⁷Al-, ¹H- MAS-NMR-Spektroskopie durchgeführt.

Anhand des Vergleichs mit dem unbehandelten Rohmaterial Montmorillonit wird dargelegt, dass durch die Säureaktivierung Kristallite entstehen, welche in der Mitte eine noch intakte Dreischichtstruktur, an den Rändern durch die Auflösung der Oktaederschicht amorphe kieselensäureähnliche Bereiche aufweisen. Dadurch resultieren im K10 Veränderungen physikalischer Eigenschaften wie eine Erhöhung um das 1,3-fache der spezifischen Oberfläche (200m²/g) sowie des Porenvolumens (0,33ml/g). Durch die Säurebehandlung wird eine deutlich breitere Porengrößenverteilung erhalten, wobei sowohl größere Keilporen durch osmotische Quellung der protonierten Zwischenschicht als auch kleinere Meso- bis Mikroporen innerhalb der ungeordneten Tetraederschicht-Randbereiche entstehen. Mit den gebildeten hydratisierten Silicatbereichen sowie dem H⁺-Austausch im Zwischenschichttraum ergeben sich neue chemische Umgebungen, welche im K10 als dreidimensionales Silicatnetzwerk (Q⁴, ²⁹Si-MAS-NMR), als Defekt-Silanolgruppen (FTIR; ²⁹Si, ¹H) sowie in Form einer erhöhten Acidität (saure H⁺, ¹H) detektiert werden.

Die Untersuchungen am TIBA-modifizierten K10 (ICP-AES, TG/DTA-MS, Pulverdiffraktometrie, N₂-Physisorption, FTIR, ²⁹Si-, ²⁷Al-, ¹H- MAS-NMR) weisen einerseits Aluminium und Alkylgruppen nach und zeigen andererseits die aufgefächerten Silicatschicht-Randzonen als Reaktionsort an.

Das Verschwinden der für isolierte SiOH-Gruppen charakteristischen IR-Bande im TIBA-behandelten K10 sowie ein zusätzliches, dem struktureigenen oktaedrischen und tetraedrischen Aluminium gleichgestelltes Aluminiumsignal belegen die chemische Anbindung des Aluminiumalkyls an die Oberfläche des Schichtsilicats. Eine Oligomer- bzw. Kettenbildung ist nicht auszuschließen. Es wird folgende mögliche

immobilisierte Aluminiumspezies, lokalisiert in den Zwischenschicht-nahen Randzonen der Kristallite, postuliert:



Das heterogene Katalysatorsystem aus K10/TIBA und den Metallocenen Cp_2ZrCl_2 oder $rac\text{-EtInd}_2ZrCl_2$ generiert das aktive Metallocenkation, welches sowohl Ethylen- als auch Propylen mit guten Aktivitäten polymerisiert.

Das Trägermaterial K10 wurde unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung sowie Kationenaustauschreaktionen unterzogen und anschließend in der Ethylenpolymerisation getestet. Dabei stellt sich eine Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität vom Hydrationszustand des Trägermaterials sowie von der chemischen Beschaffenheit des Zwischenschichttraumes heraus.

Ungetrockneter Montmorillonit K10 weist die höchste Aktivität auf, durch Trocknung kollabierte Schichten im K10 bedingen eine Abnahme der Aktivität, Calcinierung bei hohen Temperaturen führt zu drastischem Aktivitätsverlust (s. Abb. V-1).

Nach Kationenaustauschreaktion mit Ba^{2+} -Ionen bleibt die Trägeraktivität des K10 erhalten. Der Austausch der Zwischenschichtkationen mit Cs^+ -Kationen führt zur Verdrängung des Zwischenschichtwassers und infolgedessen zu kollabierten Schichten. Mit Alkylammoniumionen ($(CH_3)_4N^+$, $(CH_3)_3N^+C_{16}H_{33}$) organophiler Montmorillonit K10 (Org⁺-K10) weist neben der Einlagerung in die Zwischenschicht Oberflächenbelegung durch die organischen Moleküle auf. Sowohl Cs^+ - als auch Org⁺-K10 sind als Trägermaterial inaktiv in der Ethylenpolymerisation (s. Abb. V-1).

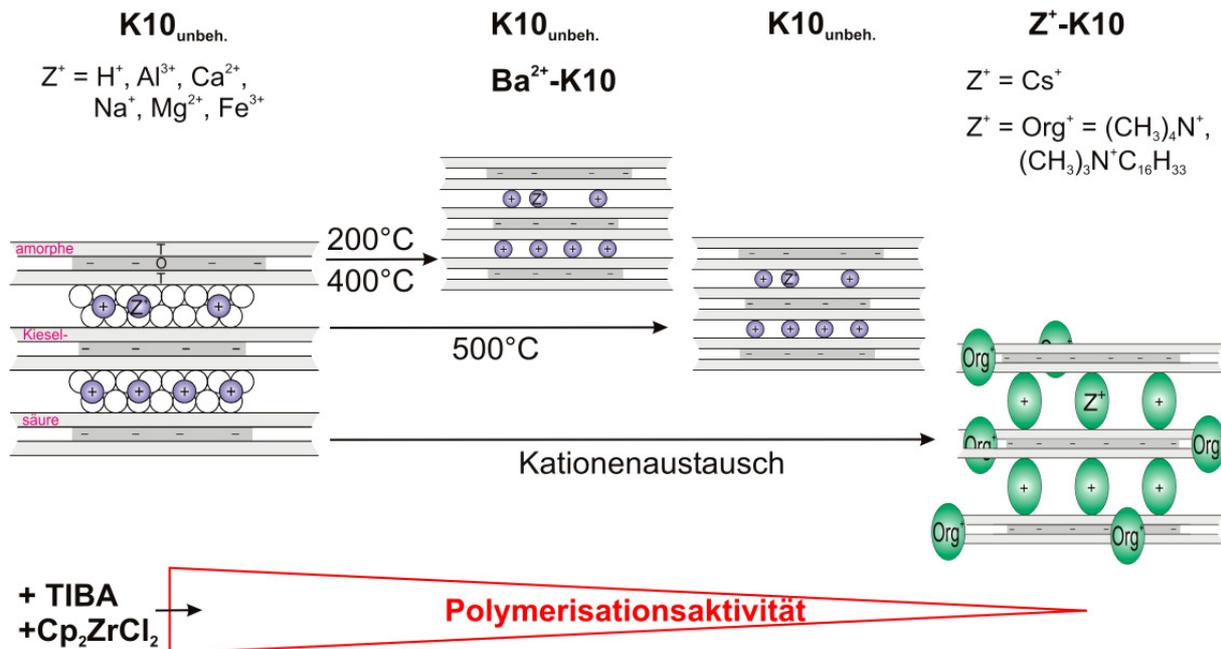


Abb. V-1 Einfluss von thermischer Behandlung und Kationenaustausch am Trägermaterial Montmorillonit K10 auf die Ethylenpolymerisationsaktivität

Bei den in situ katalysierten Polymeren handelt es sich um Nanocomposite (NCs) mit 3-11% Schichtsilicatanteil. Die für Nanocomposite wesentlichen Strukturmerkmale und Eigenschaften (Verteilung des Füllstoffs im Polymer, mechanische Eigenschaften) wurden mittels Pulverdiffraktometrie, TEM und Zugprüfungsmessungen untersucht.

Es kann eine sehr gute Anbindung der Polyethylen- sowie Polypropylenmatrix an den ungeordnet interkalierten bis partiell exfolierten Montmorillonit nachgewiesen werden. Diese starke Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung führt zu herausragend guten mechanischen Eigenschaften im Rahmen der Zugprüfung. Die K10-PE-Nanocomposite zeigen im Vergleich zum homogen katalysierten PE ohne Schichtsilicatanteil eine immer noch hohe Reißdehnung und eine drastische Erhöhung der Reißfestigkeit. Dabei wird der höchste Wert (45MPa), welcher Literaturwerte sowohl vergleichbarer schmelzinterkalierter NCs als auch in situ hergestellter PE-NCs übersteigt, bei Einsatz von gesichtetem Montmorillonit K10 mit enger Partikelgrößenverteilung erzielt.

Die gute Adhäsion an das Polymer belegt die starke chemische Bindung des Metallocens an die Oberfläche des TIBA-modifizierten Montmorillonits im eingesetzten heterogenen Katalysatorsystems. Die Verwendung von durch Organophilierung

hydrophobisiertem Schichtsilicats bei der Darstellung in situ katalysierter Nanocomposite reicht nicht aus, um eine annähernd gute Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zu erhalten. Um bestmögliche mechanische Eigenschaften von Nanocompositen zu erzielen, scheint eine Optimierung des vorliegenden Katalysatorsystems viel versprechend.

Dazu ist es einerseits notwendig, den Mechanismus der TIBA-Aktivierung vollständig zu entschlüsseln, um die reaktiven Zentren bzw. den Polymerisationsstart auf der Oberfläche des Schichtsilicats lokalisieren zu können. Ausgehend von vorliegenden analytischen Ergebnissen müssten mittels MAS NMR ^{29}Si - ^1H - und ^{29}Si - ^{27}Al -Konnektivitäten bestimmt werden, um Silanolgruppen und Aluminium-Anbindung eindeutig zu identifizieren und zu charakterisieren. Der NMR-spektroskopische Vergleich am analogen System unter Ersatz des natürlichen Montmorillonits durch synthetischen Aluminium-freien Hectorit könnte ebenso hilfreich sein.

Andererseits muss eine Dispergierung des Katalysatorsystems erreicht werden, um eine kinetisch kontrollierbare Polymerisation zu gewährleisten sowie eine homogene Verteilung des Schichtsilicats im Polymer zu erhalten. Durch Hydrophobisierung der Oberfläche des Schichtsilicat-Katalysatorsystems (nach Zugabe und Aktivierung des Metallocens) mit Alkylammoniumionen ist eine optimale Anbindung – auch der hydrophilen basalen Flächen der Schichtsilicat-kristallite – an die Polymermatrix denkbar.

Durch den Einsatz von synthetischen, phasenreinen Schichtsilicaten geordneter Struktur sind sowohl Dispergierung als auch eine gezielte Modifizierung des heterogenen Systems umsetzbar.

VI Summary and Perspectives

Heterogeneous catalyst systems with triisobutyl aluminium modified montmorillonite K10 and zirconocene or titanocene complexes were successfully applied for ethylene and propylene polymerization by *K. Weiss* and coworkers.^[27-30]

In order to reveal the relations between the structure of the acid activated montmorillonite and the activity of the carrier material, the layered silicate was analytically characterized by TG/DTA-MS, REM, TEM, XRD, N₂-physisorption, FTIR and ²⁹Si-, ²⁷Al-, ¹H MAS NMR spectroscopy.

The comparison with the untreated raw Montmorillonite shows, that acid treatment leads to crystallites which still have a central three layer structure in the core but have amorphous silica acid like regions at the edges which were generated by leaching of octahedral aluminium. Thus, the physical properties are changing as reflected by increasing specific surface area (1.3 times the value for the raw material: 200m²/g) and equally increasing pore volume (0,33ml/g). With acid treatment a significantly broader pore size distribution is obtained. Both greater wedge-shape pores caused by osmotic swelling of the protonated interlayer and smaller meso- and micropores located at/between the tangling tetrahedral layers are generated. Both, the hydrated silicate regions and the H⁺-exchange in the interlayer create new chemical surroundings which can be spotted as a three dimensional silica network (Q⁴, ²⁹Si MAS NMR), as defect site silanol groups (FTIR, ²⁹Si, ¹H), and by increased acidity (acid H⁺, ¹H).

The investigations of the TIBA modified K10 (ICP-AES, TG/DTA-MS, XRD, N₂-physisorption, FTIR, ²⁹Si-, ²⁷Al-, ¹H MAS NMR spectroscopy) show evidence of aluminium and alkyl groups and localize the catalytically active centres at the amorphous tangling tetrahedral regions.

The disappearance of the typical SiOH vibration in the FTIR spectrum after TIBA treatment of K10 as well as an additional aluminium signal prove the covalent bonding of the triisobutyl aluminium to the layered silicate surface. The formation of oligomers and/or chains on the surface is also possible.

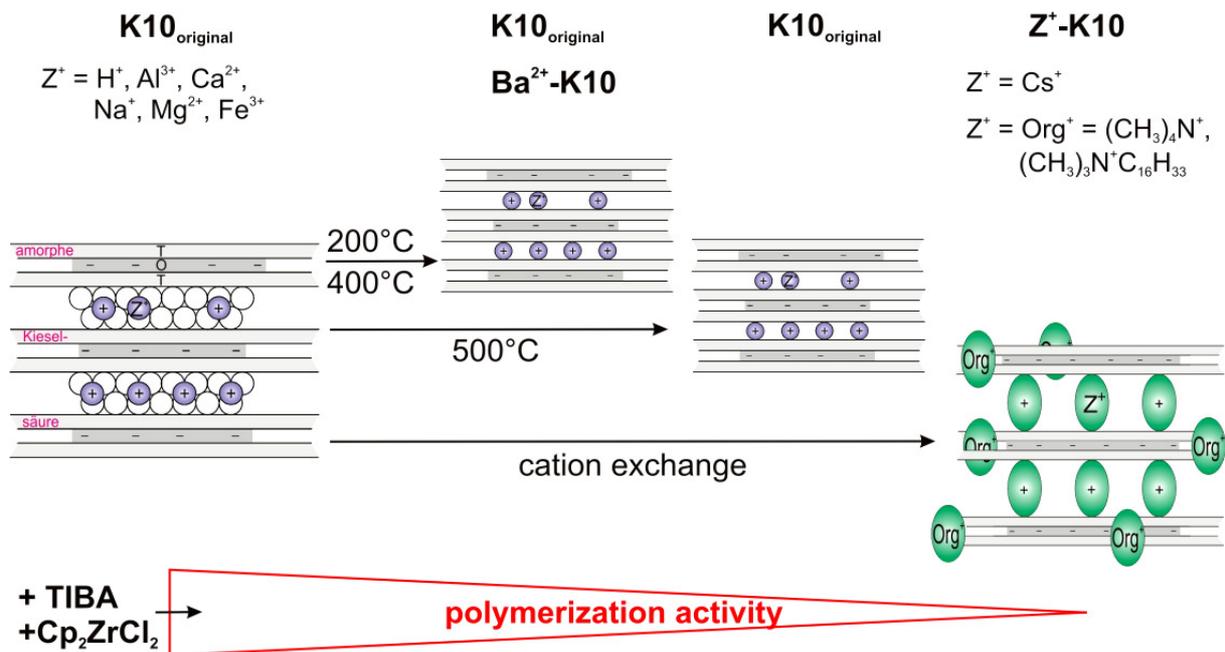


Fig. VI-1 Influence of thermal treatment and cation exchange of the carrier material montmorillonite K10 on the ethylene polymerization activity

In situ polymerization using the above mentioned heterogeneous catalysts yields nanocomposites (NCs) with 3-11 wt% of layer silicate. The structure characteristics and properties of these nanocomposites (filler distribution in the polymer, mechanical properties) were analyzed by XRD, TEM and tensile strength measurements.

A very good adhesion of the polyethylene and polypropylene matrix to the distorted intercalated or partial exfoliated montmorillonite can be demonstrated. These strong filler-polymer-interactions lead to excellent mechanical properties as reflected by tensile testing. In comparison with homogeneously catalyzed PE without filler, the K10-PE-NCs show a very high tensile strength and a significant increase of tensile stress. The highest value (45MPa) is obtained with size fractioned montmorillonite K10 exhibiting a narrow particle size distribution. It exceeds literature values of both comparable melt intercalated NCs and in situ polymerized PE-NCs.

The good adhesion to the polymer provides evidence for a strong chemical bonding of the metallocene to the surface of the TIBA modified montmorillonite in the presented heterogeneous catalyst system. Simply using hydrophobized layered silicates in situ polymerized leads to NCs with a considerably less efficient polymer-filler-interaction. Therefore, optimizing the presented catalyst system to obtain best possible mechanical properties of NCs seems by far more promising.

For that purpose it will be important to fully elucidate the mechanism of the TIBA activation to localize the reactive centres and the starting points of the polymerization on the surface of the layered silicate, respectively. Based on the analytical results presented in this work, the silanol groups and aluminium bonding have to be identified unambiguously and characterized by determining the ^{29}Si - ^1H - und ^{29}Si - ^{27}Al -connectivities applying more advanced NMR MAS spectroscopy. Moreover, the use of synthetic aluminium free hectorite instead of montmorillonite as model compound could be helpful for the interpretation of the NMR spectra.

Furthermore, better dispersion of the catalyst system must be achieved to ensure a kinetic controllable polymerization as well as a homogeneous distribution of the layered silicate in the polymer. By hydrophobization of the outer surface of the layered silicate catalyst system (after addition and activation of the metallocene) with alkyl ammonium ions, an optimal adhesion – also of the hydrophilic basal planes of the layered silicate crystallites – to the polymer matrix should be conceivable.

Usage of synthetic and phase pure layer silicates with ordered structures will facilitate both dispersion and tailored modifications of the heterogeneous system.

VII Literaturverzeichnis

- [1.] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.
- [2.] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1955**, *67*, 541-547.
- [3.] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1955**, *67*, 426.
- [4.] G. Luft, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 190-199.
- [5.] J. P. Hogan, R. L. Banks (Phillips Petroleum Co.), *Belg. Pat. 530617*, **1955**; *U.S. Patent 2825721*, **1958**.
- [6.] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104.
- [7.] Dreier.T., M. B. G. Balsam, Engels H.-W., G. Langstein, R. Kopp, Schnieders F., Vollmer M., *Nachrichten aus der Chemie* **2003**, *51*, 340-345.
- [8.] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 390-392.
- [9.] F. S. Dyachkov, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* **1967**, 2333
- [10.] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112-1114.
- [11.] E. Zurek, T. Ziegler, *Organometallics* **2002**, *21*, 83-92.
- [12.] E. Zurek, T. Ziegler, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 107-148.
- [13.] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347-1376.
- [14.] M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224-1237.
- [15.] W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 507-508.
- [16.] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- [17.] F. R. W. P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.* **1985**, *288*, 63-67.
- [18.] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, N. P. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight and S. Y. Lai (Dow Chemical Co.), *Eur. Pat. Appl. EP 0416815*, **1991**.

- [19.] B. Rieger, C. Troll, J. Preuschen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5742-5743.
- [20.] U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskela, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4348-4355.
- [21.] D. Ulbrich, Vollmer M., *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 346-357.
- [22.] B. Chen, *British Ceramic Transactions* **2004**, *103*, 241-249.
- [23.] Y. Suga, Y. Maruyama, E. Isobe, T. Suzuki, F. Shimizu (Mitsubishi Kasei Corporation), *Eur. Pat. Appl. EP 0,511,665* **1992**.
- [24.] A. Yano and M. Sato, *Eur. Pat. Appl. EP 0,658,576*, **1993**.
- [25.] P. Dubois, M. Alexandre, R. Jerome, *Macromol. Symp.* **2003**, *194*, 13-26.
- [26.] K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone, Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Steinkopff Verlag Darmstadt, **1993**.
- [27.] S. Botzenhardt, *Dissertation, Ethylenpolymerisation mit homogenen und heterogenen Ziegler-Natta- und Metallocenkatalysatoren*, Universität Bayreuth **1999**.
- [28.] M. Hofmann, *Dissertation, Metallocenkatalysatoren für die homogene und heterogene Olefinpolymerisation*, Universität Bayreuth **2000**.
- [29.] C. Wirth, *Diplomarbeit, Ringöffnende Metathesepolymerisation eines funktionell substituierten Norbornens mit Carben- und Carbinkomplexen und homogene und heterogene Ethylenpolymerisation mit silylsubstituierten Titanocenen*, Universität Bayreuth **2000**.
- [30.] K. Weiss, C. Wirth-Pfeifer, M. Hofmann, S. Botzenhardt, H. Lang, K. Bruning, E. Meichel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182*, 143-149.
- [31.] B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, G. Fink, *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, *48*, 12-17.
- [32.] M. D. V. Marques, S. C. Moreira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *192*, 93-101.
- [33.] S. C. Moreira, M. D. V. Marques, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 2123-2130.
- [34.] I. N. Meshkova, T. M. Ushakova, T. A. Ladygina, N. Y. Kovaleva, L. A. Novokshonova, *Polymer Bulletin* **2000**, *44*, 461-468.
- [35.] W. Q. Wang, L. Wang, *J. Polym. Mater.* **2003**, *20*, 1-8.
- [36.] M. Klapper, Y. J. Jang, K. Bieber, T. Nemnich, N. Nenov, K. Mullen, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 131-145.
- [37.] D. H. Lee, K. B. Yoon, W. S. Hun, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 185-193.
- [38.] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 239-243.

- [39.] M. O. Kristen, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 89-95.
- [40.] B. Peifer, W. Milius, H. G. Alt, *J. Organometal. Chem.* **1998**, *553*, 205-220.
- [41.] A. Conte, M. F. V. Marques, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1887-1893.
- [42.] Z. Guan, Y. Zheng, S. K. Jiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *188*, 123-131.
- [43.] J. R. Severn, J. C. Chadwick, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1024-1028.
- [44.] W. Ochedzan-Siodlak, M. Nowakowska, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 941-947.
- [45.] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56-77.
- [46.] W. Kaminsky, C. Strubel, H. Lechert, D. Genske, S. I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 909-912.
- [47.] A. Koppl, H. G. Alt, R. Schmidt, *J. Organometal. Chem.* **1999**, *577*, 351-357.
- [48.] G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828-1849.
- [49.] M. Mager, S. Becke, H. Windisch, U. Denninger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1898-1902.
- [50.] M. Schlogl, S. Riethmueller, C. Troll, M. Moller, B. Rieger, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4004-4007.
- [51.] K. Vogt, H. M. Koster, *Clay Miner.* **1978**, *13*, 25-43.
- [52.] S. Kaufhold, *Dissertation, Untersuchungen zur Eignung von natürlich alterierten sowie mit Oxalsäure aktivierten Bentoniten als Bleicherde für Pflanzenöle*, RWTH Aachen **2001**.
- [53.] R. S. Varma, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1235-1255.
- [54.] M. Janek, P. Komadel, *Geol. Carpathica-Ser. Clays* **1993**, 59-64.
- [55.] M. Janek, P. Komadel, G. Lagaly, *Clay Miner.* **1997**, *32*, 623-632.
- [56.] M. Janek, P. Komadel, *Geologica Carpathica* **1999**, *50*, 373-378.
- [57.] M. P. Hart, D. R. Brown, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 315-321.
- [58.] G. Lagaly, R. Fahn, in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Vol. 23*, Verlag Chemie GmbH Weinheim, **1983**, pp. 311-326.
- [59.] U. Flessner, D. J. Jones, J. Roziere, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, M. Trombetta, G. Busca, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *168*, 247-256.
- [60.] D. R. Brown, C. N. Rhodes, *Catalysis Lett.* **1997**, *45*, 35-40.

- [61.] M. Bevilacqua, A. G. Alejandre, C. Resini, M. Casagrande, J. Ramirez, G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4575-4583.
- [62.] F. Muller, V. A. Drits, A. Plancon, G. Besson, *Clay Miner.* **2000**, *35*, 491-504.
- [63.] W. Seidl, *Dissertation, Hochtemperatursynthese von Smectiten und deren dreidimensional geordnete Einlagerungsverbindungen*, Universität Bayreuth **2005**.
- [64.] H. P. He, J. G. Guo, X. D. Xie, H. F. Lin, L. Y. Li, *Clay Miner.* **2002**, *37*, 337-344.
- [65.] S. Mendioroz, J. A. Pajares, I. Benito, C. Pesquera, F. Gonzalez, C. Blanco, *Langmuir* **1987**, *3*, 676-681.
- [66.] P. Kumar, R. V. Jasra, T. S. G. Bhat, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1440-1448.
- [67.] J. Madejova, *Vib. Spectrosc.* **2003**, *31*, 1-10.
- [68.] B. B. Zviagina, D. K. McCarty, J. Srodon, V. A. Drits, *Clays Clay Miner.* **2004**, *52*, 399-410.
- [69.] F. Cariati, L. Erre, G. Micera, P. Piu, C. Gessa, *Clays Clay Miner.* **1981**, *29*, 157-159.
- [70.] L. B. Yan, C. B. Roth, P. F. Low, *Langmuir* **1996**, *12*, 4421-4429.
- [71.] P. Comodi, P. Fumagalli, S. Nazzareni, P. F. Zanazzi, *Amer. Mineral.* **2005**, *90*, 1012-1016.
- [72.] P. Fumagalli, L. Stixrude, S. Poli, D. Snyder, *Earth and Planetary Science Letters* **2001**, *186*, 125-141.
- [73.] J. Temuujin, T. Jadambaa, G. Burmaa, S. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K. J. D. MacKenzie, *Ceramics International* **2004**, *30*, 251-255.
- [74.] J. Ojima, *Journal of Occupational Health* **2003**, *45*, 94-103.
- [75.] P. Komadel, J. Madejova, M. Janek, W. P. Gates, R. J. Kirkpatrick, J. W. Stucki, *Clays Clay Miner.* **1996**, *44*, 228-236.
- [76.] J. S. Chen, Q. H. Li, R. R. Xu, F. S. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2694-2696.
- [77.] K. Heger, *Dissertation, Oberflächenfunktionalisierung synthetischer Kieselsäuren: Beitrag zur Erzeugung und Charakterisierung von Silan- und Phenylgruppen auf Siliciumdioxidoberflächen*, TU Chemnitz **1997**.
- [78.] K.-R. Merkel, *Dissertation, Koordinativ ungesättigte Eisen(II)- und Eisen(III)-Oberflächenverbindungen auf Kieselgel*, Universität Bayreuth **1991**.
- [79.] M. Hunger, J. Weitkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2954-2971.

- [80.] G. Engelhardt, H. Koller, in *NMR, Basic Principles and Progress, Vol. 31 Solid State NMR II: Inorganic Matter* (Hrsg.: D. Diehl, E. Fluck, H. Günther, Kosfeld R., J. Seelig), Springer Verlag, Berlin **1994**, 3-31.
- [81.] I. Tkac, P. Komadel, D. Muller, *Clay Miner.* **1994**, *29*, 11-19.
- [82.] C. Breen, J. Madejova, P. Komadel, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 469-474.
- [83.] L. Delevoye, J. L. Robert, J. Grandjean, *Clay Miner.* **2003**, *38*, 63-69.
- [84.] M. D. Alba, P. Chain, *Clays Clay Miner.* **2005**, *53*, 37-44.
- [85.] M. R. Weir, W. X. Kuang, G. A. Facey, C. Detellier, *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*, 240-247.
- [86.] I. Dekany, L. Turi, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *14*, 141-160.
- [87.] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4889-4893.
- [88.] A. Simon, R. D. Gougeon, J. L. Paillaud, V. Valtchev, H. Kessler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 867-872.
- [89.] V. Valtchev, J. L. Paillaud, T. Lefebvre, D. Le Nouen, H. Kessler, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2000**, *38*, 177-185.
- [90.] H. X. Yang, R. I. Walton, S. Antonijevic, S. Wimperis, A. C. Hannon, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8208-8217.
- [91.] J. A. Kim, J. K. Suh, S. Y. Jeong, J. M. Lee, S. K. Ryu, *J. Ind. Eng. Chem.* **2000**, *6*, 219-225.
- [92.] D. Heidemann, C. Hubert, W. Schwieger, P. Grabner, K. H. Bergk, P. Sarv, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 169-177.
- [93.] W. Wieker, D. Heidemann, R. Ebert, A. Tapper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1779-1784.
- [94.] D. Heidemann, A. R. Grimmer, C. Hubert, P. Starke, M. Magi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *528*, 22-36.
- [95.] G. G. Almond, R. K. Harris, K. R. Franklin, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 681-687.
- [96.] W. Schwieger, K. H. Bergk, D. Heidemann, G. Lagaly, K. Beneke, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 1-12.
- [97.] P. H. Thiesen, K. Beneke, G. Lagaly, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3010-3015.
- [98.] R. L. Puurunen, A. Root, S. Haukka, E. I. Iiskola, M. Lindblad, A. O. I. Krause, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6599-6609.
- [99.] J. McManus, S. E. Ashbrook, K. J. D. MacKenzie, S. Wimperis, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *282*, 278-290.

- [100.] H. Pfeifer, in *NMR, Basic Principles and Progress, Vol. 31 Solid State NMR II: Inorganic Matter* (Hrsg.: D. Diehl, E. Fluck, H. Günther, Kosfeld R., J. Seelig), Springer Verlag, Berlin **1994**, 31-90.
- [101.] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1031-1035.
- [102.] D. E. Woessner, *Amer. Mineral.* **1989**, *74*, 203-215.
- [103.] M. D. Alba, A. I. Becerro, M. A. Castro, A. C. Perdigon, J. M. Trillo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3996-4001.
- [104.] M. D. Alba, M. A. Castro, M. Naranjo, A. C. Perdigon, *Phys. Chem. Miner.* **2004**, *31*, 195-202.
- [105.] G. J. Kennedy, M. Afeworki, D. C. Calabro, C. E. Chase, R. J. Smiley, *Applied Spectroscopy* **2004**, *58*, 698-704.
- [106.] C. Gardiennet, P. Tekely, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8928-8936.
- [107.] X. J. Ai, F. Deng, J. X. Dong, W. Hu, H. Xu, C. H. Ye, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *25*, 216-226.
- [108.] C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2023-2026.
- [109.] I. Tritto, D. Zucchi, M. Destro, M. C. Sacchi, T. Dall'Occo, M. Galimberti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *160*, 107-114.
- [110.] S. L. Scott, T. L. Church, D. H. Nguyen, E. A. Mader, J. Moran, *Top. Catal.* **2005**, *34*, 109-120.
- [111.] R. Anwander, C. Palm, O. Groeger, G. Engelhardt, *Organometallics* **1998**, *17*, 2027-2036.
- [112.] A. Grodzicki, P. Piszczek, *Pol. J. Chem.* **1996**, *70*, 620-631.
- [113.] M. C. Xu, A. Arnold, A. Buchholz, W. Wang, M. Hunger, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12140-12143.
- [114.] H. Schumann, S. Dechert, S. Schutte, J. Y. Hyeon, M. Hummert, B. C. Wassermann, W. Kaminsky, A. Eisenhardt, K. Kohler, J. Eichhorn, *Organometallics* **2003**, *22*, 1391-1401.
- [115.] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, C. Kruger, *J. Organometal. Chem.* **1991**, *411*, 37-55.
- [116.] I. Tritto, M. C. Sacchi, M. Locatelli, F. Forlini, in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* (Hrsg.: R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes), Springer, **2001**, 253-266.
- [117.] I. Tritto, L. Boggioni, M. C. Sacchi, T. Dall'Occo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204*, 305-314.

- [118.] P. L. Bryant, C. R. Harwell, A. A. Mrse, E. F. Emery, Z. H. Gan, T. Caldwell, A. P. Reyes, P. Kuhns, D. W. Hoyt, L. S. Simeral, R. W. Hall, L. G. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12009-12017.
- [119.] C. W. Childs, S. Hayashi, R. H. Newman, *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 64-69.
- [120.] A. G. Potapov, V. V. Terskikh, G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *122*, 61-65.
- [121.] H. Mori, H. Kono, M. Terano, A. Nosov, V. A. Zakharov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *164*, 235-243.
- [122.] F. Muller, V. Drits, A. Plancon, J. L. Robert, *Clays Clay Miner.* **2000**, *48*, 572-585.
- [123.] C. du Fresne von Hohenesche, *Dissertation, Maßgeschneiderte Kieselgelträger für die metallocen-katalysierte Olefinpolymerisation*, Universität Mainz **2002**.
- [124.] P. Viville, R. Lazzaroni, E. Pollet, M. Alexandre, P. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9007-9012.
- [125.] F. Kooli, P. C. M. M. Magusin, *Clay Miner.* **2005**, *40*, 233-243.
- [126.] J. X. Zhu, H. P. He, L. Z. Zhu, X. Y. Wen, F. Deng, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 239-244.
- [127.] D. Lee, K. Char, *Langmuir* **2002**, *18*, 6445-6448.
- [128.] M. Smit, X. J. Zheng, J. Loos, J. C. Chadwick, C. E. Koning, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2734-2748.
- [129.] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377-1390.
- [130.] C. Janiak, B. Rieger, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *215*, 47-57.
- [131.] H. H. P. Yiu, D. R. Brown, *Catalysis Lett.* **1998**, *56*, 57-64.
- [132.] M. Yao, Z. Y. Liu, K. X. Wang, C. J. Li, Y. C. Zou, H. J. Sun, *J. Porous Mater.* **2004**, *11*, 229-238.
- [133.] G. A. Mills, J. Holmes, E. B. Cornelius, *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1950**, *54*, 1170-1185.
- [134.] J. P. Nguetkam, R. Kamga, E. Villieras, G. E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, J. Yvon, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 104-115.
- [135.] K. K. Maniar, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2004**, *43*, 427-443.
- [136.] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing* **2005**, *393*, 1-11.

- [137.] E. C. Lee, D. F. Mielewski, R. J. Baird, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1773-1782.
- [138.] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3516-3523.
- [139.] R. A. Vaia, in *Polymer-clay nanocomposites* (Hrsg.: T. J. Pinnavaia, G. W. Beall), Wiley & Sons Ltd, **2000**, 229-265.
- [140.] A. M. E. Baker, A. H. Windle, *Polymer* **2001**, *42*, 667-680.
- [141.] X. C. Dong, L. Wang, W. Q. Wang, G. H. Jiang, Y. Chen, Z. R. Zhao, J. J. Wang, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 31-37.
- [142.] G. Machado, E. L. G. Denardin, E. J. Kinast, M. C. Goncalves, M. A. de Luca, S. R. Teixeira, D. Samios, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 129-138.
- [143.] J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mulhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 423-430.
- [144.] A. Prasad, in *Polymer Data Handbook* (Hrsg.: J. E. Mark), Oxford University Press, New York, Oxford **1999**, 529-539.
- [145.] C. G. Zhao, H. L. Qin, F. L. Gong, M. Feng, S. M. Zhang, M. S. Yang, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *87*, 183-189.
- [146.] G. W. Riedel, G. Trawiel, P. Ehrenstein, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser Verlag, **2003**.
- [147.] R. Vieweg, *Kunststoff-Handbuch*, Hanser Verlag München, **1969**.

Publikationen:

Karin Weiss, Christine Wirth: *Metathesis polymerisation of alkynes* in NATO ASI Serie, Ring opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry (Hrsg.: E. Khosravi, T. Szymanska-Buzar), Kluwer Academic Publishers, **2002**, 341-348.

Karin Weiss, Christine Wirth, Armin Michel: *Acyclic diene metathesis condensation (ADMET) of 1,2-divinylferrocene (DVFC)* in NATO ASI Serie, Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Speciality Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications (Hrsg.: Y. Imamoglu, L. Bencze), Kluwer Academic Publishers, **2003**, 271-276.

Karin Weiss, Christine Wirth, Monika Hofmann, Sandra Botzenhardt, Heinrich Lang, K. Brüning, E. Meichel: *Polymerisation of ethylene or propylene with heterogeneous metallocene catalysts on clay minerals*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182-183, 143-149.

Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht diese oder eine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, den 9.11.2005

(Christine Wirth)