



Florian Becker (Autor)

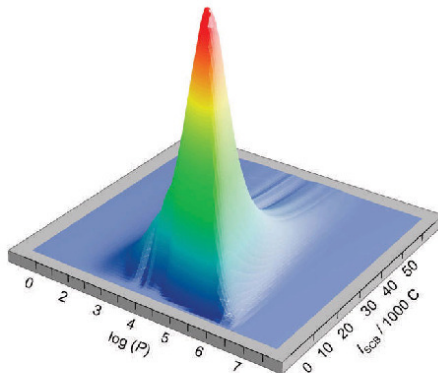
# Untersuchung und Modellierung der integralen und kettenlängendifferenzierten Mikrostruktur von Hochdruckpolyethylen

Florian Becker

---

Untersuchung und Modellierung der integralen und kettenlängendifferenzierten Mikrostruktur von Hochdruckpolyethylen

---



 Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2172>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1. Zusammenfassung

Die integrale und kettenlängendifferenzierte Mikrostruktur von Hochdruckpolyethylenen niederer Dichte (LDPE) wurde im Rahmen dieser Arbeit sowohl experimentell als auch durch Simulationsrechnungen untersucht, wobei die Kurz- und Langkettenverzweigungen sowie die Molmassenverteilungen berücksichtigt wurden. Für die Kurzkettenverzweigungen wurden über alle Spezies einer Polymerprobe gemittelte Werte, die Kurzkettenverzweigungsverteilung, sowie kettenlängendifferenzierte Werte bestimmt. Integrale Werte dieser Größe konnten über IR- und DSC-Untersuchungen ermittelt werden. Die Kurzkettenverzweigungsverteilungen wurden aus CRYSTAF<sup>®</sup>- und nach einem speziellen Temperungsverfahren aus DSC-Messungen (SNA) erhalten. Letztere Methode stellt eine lösungsmittelfreie Alternative zu CRYSTAF<sup>®</sup>-Messungen dar. Sie wurde neben der Untersuchung unbekannter Proben zur Überprüfung der CRYSTAF<sup>®</sup>-Messungen an LDPE genutzt. Die CRYSTAF<sup>®</sup>-Methode, die ihre Standardanwendung in der Untersuchung katalytisch erzeugter Polyethylene hat, wurde bezüglich ihrer Nutzung für Analysen von LDPE detailliert untersucht. Sie erwies sich als eine besonders verlässliche Methode. Es wurde ein DSC-Verfahren zur Bestimmung integraler Werte der Kurzkettenverzweigungsgrade verfeinert und erstmals die Äquivalenz von Kristallisationsvorgängen in Anwesenheit eines Lösungsmittels (CRYSTAF<sup>®</sup>) und in Substanz (DSC) anhand der Flory-Huggins-Theorie belegt. Kettenlängendifferenzierte Werte des Kurzkettenverzweigungsgrades wurden durch TREF-SEC-Messungen erhalten.

Die mit dem Programmpaket PREDICI durchgeführten Simulationsrechnungen auf der Basis eines kompletten kinetischen Schemas bestätigen die mit den Methoden IR, DSC, SNA und CRYSTAF<sup>®</sup> bestimmten Kurzkettenverzweigungsdaten, während sich für die TREF-SEC-Resultate Abweichungen ergeben. Eine detaillierte Untersuchung der TREF-Fraktionen ergab, dass bei erhöhten Monomerumsätzen und Synthesetemperaturen Transferprozesse, die eine stark inhomogene Verteilung der Kurzkettenverzweigungsindices an Haupt- und Seitenketten zur Folge haben, zunehmend auftreten. Es konnte erstmals nachgewiesen werden, dass geringe jedoch stark kurzkettenverzweigte Teile der Moleküle die Separation in einem TREF-Experiment empfindlich beeinflussen und systematisch zu erhöhten, nicht dem arithmetischen Mittelwert entsprechenden Ergebnissen führen. Daher wurde ein Korrekturverfahren erarbeitet, welches eine gekoppelte Auswertung der TREF-SEC-Resultate mit CRYSTAF<sup>®</sup>-Messungen nutzt. Mit diesem Verfahren können die Resultate für

die Kurzkettenverzweigungsgrade der Methoden IR, DSC und SNA als auch die bivariaten Simulationsergebnisse in Übereinstimmung gebracht werden.

Mit dem verwendeten kinetischen Schema gelang die Simulation der Molmassenverteilungen sowie der Kurz- und Langkettenverzweigungen sowohl für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten LDPE-Proben aus Rührkesselexperimenten als auch für Proben aus technischer Produktion in Rohrreaktoren. Letztere wurden unter Verwendung der Temperatur- und Druckprofile und der Rezepturen der entsprechenden Prozesse simuliert. Für diese teils zeitaufwändigen Simulationsrechnungen wurde unter Erhalt einer gleichbleibenden Qualität der Ergebnisse eine Optimierungsstrategie der numerischen Simulationsparameter entwickelt.

Langkettenverzweigungsindices wurden aus rheologischen Messungen unter Verwendung des Modells von Janzen und Colby berechnet. Unter Berücksichtigung der rheologisch relevanten Anteile der Langkettenverzweigungen, die mittels begleitender Simulationsrechnungen erstmals abgeschätzt wurden, konnten die Modellierungsergebnisse qualitativ bestätigt werden. Durch Anpassung der Viskositätsfunktionen der untersuchten Proben über einen ausgedehnten Bereich der Scherbeanspruchung, mit der Carreau-Yasuda-Gleichung, konnten mikrostrukturelle Größen mit Parametern dieser Gleichung korreliert werden. Die so erhaltenen Beziehungen erlauben die Abschätzung von Viskositätsdaten aus Simulationsergebnissen.

Für die anwendungstechnisch relevanten Größen Trübung (Haze) und Zugfestigkeit wurden Korrelationen mit mikrostrukturellen Parametern aufgestellt. Die gut mit den gemessenen Werten übereinstimmenden simulierten Kurzkettenverzweigungen und Zahlenmittelwerte der Molekulargewichtsverteilungen haben sich für das Aufstellen solcher Beziehungen als besonders geeignet erwiesen. Der direkte Vergleich zweier Proben, die sich maßgeblich nur in der Homogenität ihrer Verteilungen der Kurzkettenverzweigungsindices an Haupt- und Seitenketten unterscheiden, ergab, dass Anwendungseigenschaften in unterschiedlichem Ausmaß durch die Homogenität dieser Verteilung beeinflusst werden.

Aus den primären Resultaten einer Simulationsrechnung auf Grundlage der zugehörigen Rezepturen sowie Temperatur- und Druckdaten einer LDPE-Synthese können nach den in dieser Arbeit vorgestellten Erkenntnissen die Dichte, der Schmelzpunkt, der Wendepunkt im Konzentrations-Temperatur-Verlauf von CRYSTAF<sup>®</sup>-Daten, die Nullviskosität, die Viskositätsfunktion, die Trübung sowie die Zugfestigkeit einer Probe vorhergesagt werden.

## 2. Einleitung

Die kommerzielle Ära der Kunststoffe begann 1907 mit der Entdeckung des als erstem im industriellen Maßstab erzeugten vollsynthetischen Polymers durch Baekeland [1]. Noch heute ist BAKELITE<sup>®</sup> ein unersetzliches Material für formstabile Bauteile unter thermischer Beanspruchung. Die großtechnische Produktion von Polyethylen ist nur um 32 Jahre jünger. Während das Material bereits 1898 zufällig bei der Erhitzung von Diazomethan durch v. Pechmann synthetisiert wurde, geht das technische Verfahren auf Experimente von Gibson und Fawcett zurück [2]. Initiiert durch Spuren von Sauerstoff wurde, ebenfalls unbeabsichtigt, aus einer Mischung von Ethen und Benzaldehyd bei 1400 bar und 170 °C Polyethylen erhalten. 1939 ging in England die erste Anlage auf Basis dieses sauerstoffinitiierten Hochdruckprozesses mit einer Jahresproduktion von 200 t in Betrieb. Das sich gut als Kabelisolator eignende Material wurde zunächst zeitgeschichtlich bedingt überwiegend in der Radar- und U-Boot-Technik genutzt.

In heutiger Zeit ist Polyethylen weit über die Rüstungsindustrie hinaus in alle Anwendungsbereiche vorgedrungen. Die Entwicklung katalytischer Niederdruck- und Mitteldruckprozesse nach dem Zweiten Weltkrieg, die sich in die Ziegler-Natta-, Phillips- und Metallocen-Verfahren untergliedern, erweiterten das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten für Polymerisate des Ethens. Im Jahr 2005 bedienen Polyethylene etwa 35 % der Nachfrage an Kunststoffen. Weltweit wurden 2005 ca. 66 Millionen Tonnen dieses Materials hergestellt. Davon werden 44 % aus katalytischen Verfahren nach Ziegler-Natta und Phillips gewonnen (HDPE - High Density Polyethylene). 28 % entfallen auf das im Hochdruckprozess hergestellte Low Density Polyethylene (LDPE). Mit ebenfalls 28 % ist das auf Basis von weiter entwickelten Katalysatoren produzierte Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) – ein Copolymerisat aus Ethen und  $\alpha$ -Olefinen – am Gesamtaufkommen beteiligt. Bis in das Jahr 2010 wird ein Wachstum der Polyethylenproduktion um 15 % vorausgesagt, wobei von diesem etwa 5 % auf LDPE entfallen [3].

Durch die Namensgebung angedeutet bestehen Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Polyethylene. Diese werden vorgegeben durch ihre Molmassen, die Polydispersitäten ihrer Molmassenverteilungen und durch Art und Menge vorhandener Verzweigungen der Moleküle. Konventionelle LDPE-Typen haben eine breite

Molmassenverteilung und sind deutlich langkettenverzweigt. Diese Struktur führt zu einem ausgeprägt guten Verarbeitungsverhalten auf Kosten der mechanischen Eigenschaften, die bei den niederpolydisperseren LLDPE-Typen überlegen sind.

Kurzkettenverzweigungen (SCB) mit einer Länge von 6 und weniger Kohlenstoffatomen behindern die Ausbildung von Kristallstrukturen. Neben dem direkten Einfluss auf die Dichte bestimmen SCBs maßgeblich die mechanischen, optischen und thermischen Eigenschaften. Mit zunehmender Länge der Verzweigungen steigt das Vermögen der Seitenketten zur Ausbildung kristalliner Strukturen und ihr Einfluss auf die vorgenannten Eigenschaften nimmt ab.

Als Langkettenverzweigungen (LCB) werden Seitenketten bezeichnet, deren Länge größer ist als die kritische Verschlaufungslänge. Sie haben einen enormen Einfluss auf das rheologische Verhalten der Polymerschmelze und bereits kleine Mengen von LCBs verändern das Verarbeitungsverhalten deutlich.

Bei den katalytischen Verfahren der Polyethylensynthese besteht die Möglichkeit, die resultierenden Eigenschaften gezielt, durch die Wahl des verwendeten Katalysators und eine Variation von Art und Menge des  $\alpha$ -Olefin-Comonomers, anzupassen. Die radikalische Prozessführung hingegen erlaubt hauptsächlich Optimierungen der Produkteigenschaften durch Variation von Synthesetemperatur, Druck, Monomerumsatz und Art und Menge der verwendeten Initiatoren und Kettenübertragungsreagenzien. Obwohl der Einfluss der einzelnen Variablen auf die den Eigenschaften zugrunde liegenden Mikrostrukturen teilweise bekannt ist, ist eine gezielte Optimierung oft das Ergebnis aufwändiger Versuchsreihen. Vor dem Hintergrund des stark verschränkten Systems kinetischer Reaktionsschritte ist das Auffinden von Synthesebedingungen, die die Bildung vorteilhafter Eigenschaften begünstigen, ohne dass gleichzeitig essentielle Eigenschaften verloren werden, eine herausfordernde Aufgabe. Weitere Einschränkung möglicher Produktverbesserungen liegen darin begründet, dass Prozessvariablen aus wirtschaftlichen Gründen nicht beliebig wählbar sind. Die Simulation struktureller Informationen auf der Basis eines kompletten kinetischen Schemas kann bei Kenntnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen die Anzahl der notwendigen Experimente zur Produktentwicklung und Optimierung reduzieren.

Angetrieben durch das starke Wachstum im Bereich der katalytischen Polyethylene wurden in den letzten Jahren zahlreiche Analyseverfahren zu deren Untersuchung entwickelt. Diese Verfahren werden primär eingesetzt, um den verwendeten Katalysator zu bewerten. Ein Kriterium ist beispielsweise die intermolekulare Homogenität bezüglich des Einbaus von

Comonomereinheiten. Die Übertragbarkeit dieser Verfahren auf LDPE-Proben kann nicht a priori angenommen werden und erfordert eine Validierung anhand etablierter Methoden. In der vorliegenden Arbeit wird daher besonderes Augenmerk auf die theoretische Verknüpfung der konventionellen Methoden der LDPE-Analyse mit den für katalytische Polyethylene entwickelten Methoden gelegt.

LDPE-Sorten, die sich in ihren Molmassenverteilungen und Verzweigungsgraden nicht gravierend unterscheiden, können trotzdem mitunter auffällig abweichende anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Die im Rahmen dieser Arbeit validierten Analysemethoden ermöglichen zusätzlich die Differenzierung solcher vermeintlich ähnlicher Polymere und lassen Rückschlüsse bezüglich der intramolekularen Inhomogenität der beteiligten Spezies zu. Mit diesen Verfahren sind strukturelle Informationen zugänglich, die eine detailliertere Verknüpfung von diesen mit Anwendungseigenschaften und Synthesebedingungen erlauben.

Die vorliegende Arbeit ist in drei Abschnitte untergliedert. In Abschnitt 4.1 werden die Ergebnisse verschiedener Analysemethoden detailliert untersucht und auf der Basis theoretischer Ansätze gegeneinander validiert. Die so bestätigten Strukturinformationen der Polymere werden in Abschnitt 4.2 und 4.3 mit den Modellierungsergebnissen abgeglichen und es wird die Güte der Übereinstimmung bewertet. In Abschnitt 4.4 werden Ansätze zur Verknüpfung von Mikrostrukturen mit makroskopischen Größen aus anwendungstechnischen und rheologischen Charakterisierungen vorgeschlagen.

## 3. Materialien und Methoden

### 3.1. Hochdrucksynthese von Polyethylen

#### 3.1.1 Verwendete Chemikalien

Die zur Polymersynthese verwendeten Chemikalien sind mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad in Tabelle 3.1 aufgeführt. Ethen wurde innerhalb der Anlage zur Copolymersynthese weiter aufgereinigt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Propionaldehyd wurde unmittelbar vor der Polymerisation mittels eines Degassers (ERC3415 Degasser, ERC, Altengolfsheim (Regensburg)) entgast (vgl. Abb. 3.1). Die übrigen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Ethen	99.8 %	Linde AG
Propionaldehyd	99.6 %	Fluka
<i>n</i> -Heptan	≥ 99 %	Merck-Schuchardt
Di- <i>tert</i> -butylperoxid	≥ 98 %	Merck-Schuchardt
<i>tert</i> -Butylperoxy-2-ethylhexanoat	97 %	Akzo Nobel
Stickstoff	4.6	Linde AG

*Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad.*

#### 3.1.2 Experimentelle Anordnung zur kontinuierlichen Hochdruck-Polymerisation

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Polymerisationsexperimente wurden bei kontinuierlicher Reaktionsführung mit einer von Busch [4] entwickelten und auch in Arbeiten von Buback et al. [5,6], Lovis [7] und Wittkowski [8] genutzten und beschriebenen Mini-Technikumsanlage zur radikalischen Hochdruck-Polymerisation ausgeführt. In diesem

Abschnitt wird eine Übersicht des Aufbaus des Mini-Technikums gegeben und es werden einzelne Bauteile näher erläutert.

Um eine gleichbleibend hochreine Qualität des eingesetzten Ethens sicherzustellen, wird das Gas innerhalb der Anlage aufgereinigt. Hierzu sind in das Strömungssystem unmittelbar vor der ersten Kompressionsstufe zwei zylindrische Druckbehälter mit einem Volumen von jeweils 11.7 l eingebaut. Diese bis zu einem Druck von 50 bar TÜV-zugelassenen Autoklaven bestehen aus je einem Edelstahlrohr von 1000 mm Länge. Die Rohre haben einen Außendurchmesser von 141.3 mm und sind mit aufgeschraubten Flanschen (200 x 30 mm) versehen. Die Wandstärke der Behälter beträgt 9.5 mm. Die stirnseitigen Deckel (200 x 30 mm) sind mit den Behältern über jeweils 12 Bolzen (M 12) verschraubt, wobei zur Dichtung O-Ringe aus Viton<sup>®</sup> verwendet werden. Um den Austrag der Gasreinigungsschüttungen zu verhindern, sind vor den Auslassbohrungen am Boden der Behälter Sinterfilter angebracht. Der zuerst von Ethen durchströmte Autoklav ist mit einem Katalysator auf Kupfer/Kupferoxidbasis gefüllt (BASF, R3-15), an dem Sauerstoffspuren adsorbiert werden. Im zweiten, mit Molsieb (BASF, EPG 3A) beschickten Druckbehälter werden Wasserspuren entfernt. Der Katalysator muss vor der eigentlichen Verwendung als auch nach erfolgter Sättigung bei einer Temperatur von 200 bis 250 °C mit Wasserstoff reduziert werden. Das Molsieb wird anschließend bei möglichst hohen Temperaturen (ca. 200 °C) und unter reduziertem Druck getrocknet. Für die Einstellung der zur Aktivierung der Schüttungen benötigten Temperatur sind die beiden Behälter jeweils mit einem in einer Messingmatrix eingelassenen Widerstandsheizleiter ausgerüstet.

In Abbildung 3.1 ist der Gesamtplan des Minitechnikums schematisch dargestellt. Kommerzielles Ethen der Reinheit 2.8 aus einer Druckgasflaschenbatterie (F1-F5) wird durch ein auf 28 °C geheiztes Reduzierventil von Flaschendruck auf 10 bar entspannt. Nach Durchströmen der Aufreinigungseinheit (s.o.) hält ein nachgeschalteter Hochdrucksinterfilter (Swagelock 10-TF, Porenweite 15 µm) eventuelle Staubreste aus der Katalysator- bzw. Molsiebschüttung zurück.





Das nunmehr hochreine Ethen ( $O_2 < 0.1$  ppm, nach Angabe des Katalysatorherstellers) strömt durch einen Massenflussregler (5851E, Brooks-Instrument, Mannheim), welcher den Massenfluss misst und entsprechend einer externen Sollwertvorgabe regelt. Anschließend wird das Ethen von einem zweistufigen Membrankompressor (Hofer, Mühlheim / Ruhr) auf ca. 250 bar verdichtet. Durch einen einstufigen Nachverdichter (Hofer, Mühlheim / Ruhr) wird der für alle Synthesen gewählte Druck von 2000 bar erreicht. Vor dieser dritten Kompressionsstufe können mittels einer computergesteuerten Kolbenmembranpumpe (Typ K3, Lewa) und/oder einer HPLC-Pumpe (Typ Maxi-Star 1000, Knauer) Molmassenregler und Initiatorlösung in die Saugseite des Nachverdichters gefördert werden. Zum Entfernen der in den Initiatorlösungen und Molmassenreglern gelösten Gase, wird der Saugstrom der Dosierpumpen durch eine Degasser (s. Abschnitt 3.1.1) geleitet.

Alternativ kann der Initiator auch mittels einer durch Schrittmotoren gesteuerten Spindelpresse [9] sowohl vor der dritten Kompressorstufe bei etwa 250 bar als auch nach derselben bei dem gewählten Reaktionsdruck eindosiert werden. Die so hergestellte Mischung gelangt anschließend über  $\frac{1}{4}$  Zoll-Hochdruckkapillaren in den Hochdruck-Hochtemperatur-Rührautoklaven, in dem die Polymerisation stattfindet.

Die Eindosierung der Reaktionsmischung in den Rührkessel wurde im Unterschied zu vorangegangenen Arbeiten derart abgeändert, dass anstelle des seitlichen Einströmens die Zufuhr nunmehr über den Rührantrieb in den Rührkessel erfolgt [4,8,9]. Hierdurch wird vermieden, dass bei Druckschwankungen Reaktionsprodukte in den Innenraum des Rührantriebs eingespült werden. Die Homogenität der Reaktionsmischung kann durch ein auf der Unterseite des Reaktors eingelassenes Saphirfenster visuell über eine Videokamera mit angeschlossenem Monitor kontrolliert werden. Optional kann die Reaktionsmischung nach Verlassen des Rührkessels durch eine optische Hochdruckzelle [10], die im Strahlengang eines FT-IR/NIR-Spektrometers (IFS 88, Bruker) fixiert ist, geleitet werden.

Durch anschließendes Entspannen der Reaktionsmischung an einem speziellen Feinventil [5] wird das Polymer in einem Normaldruckabscheider [8] von den gasförmigen Bestandteilen separiert und quantitativ in mit Schlitzen zur Gasableitung versehenen Schraubdeckelflaschen aus Polyethylen aufgefangen.

Die Temperaturen im Reaktor, in der optischen Hochdruckzelle, an den Kapillaren und Ventilen werden mit Mantelthermoelementen (Nickel-Chrom gegen Nickel-Chrom-Alumel, CIA S250, CGE Alsthom) gemessen. Im Reaktor sind dazu an drei Positionen Messstellen vorgesehen (s.u.), so dass eventuell auftretende Temperaturgradienten leicht erkannt werden