

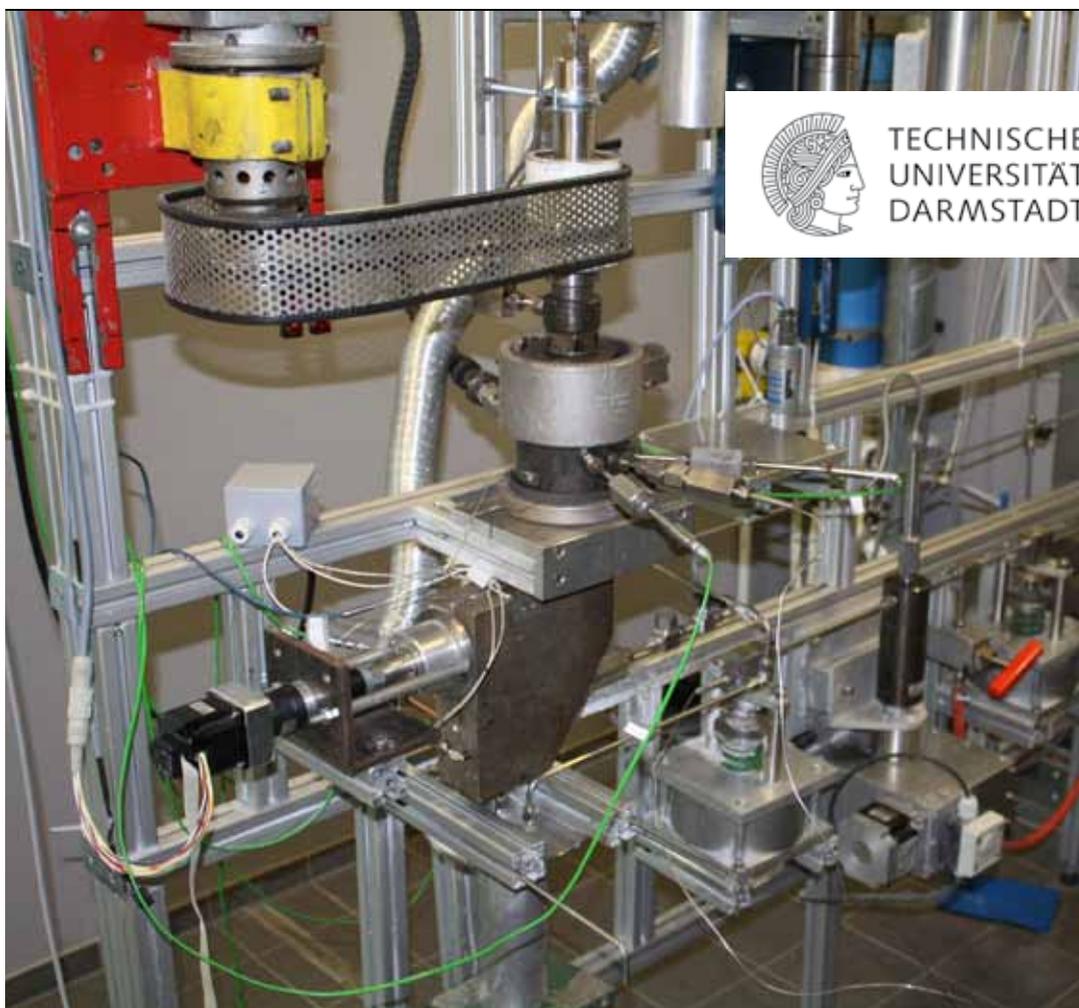
Ružica Lovrić

High-Pressure Synthesis and Characterisation of Ethene Co- and Terpolymerisation with Different Monomers

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Herausgeber: Prof. Dr. Markus Busch

Band 8



High-Pressure Synthesis and Characterisation of Ethene Co- and Terpolymerisation with Different Monomers

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ružica Lovrić
aus Zagreb

Referent: Prof. Dr. Markus Busch
Korreferent: Prof. Dr. Matthias Rehahn
Tag der Einreichung: 19. Mai 2016
Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juli 2016

Darmstadt 2016

D17

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 8

Ružica Lovrić

**High-Pressure Synthesis and Characterisation
of Ethene Co- and Terpolymerisation
with Different Monomers**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2016

Copyright Shaker Verlag 2017

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5676-1
ISSN 2566-8609

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen
Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9
Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

- za Mamu i Tatu -

Danksagung

Prof. Dr. M. Busch danke ich für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis auf diesem interessanten Themengebiet mit hohem industriellen Bezug promovieren zu können. Ich bin dankbar für das Vertrauen, das mir während meiner experimentellen Tätigkeiten an der Hochdruckanlage entgegengebracht wurde. Neben der Projektarbeit habe ich Zeit und Vertrauen genossen, um meiner Begeisterung für die NMR-Spektroskopie nachzugehen. Die zahlreichen Gelegenheiten, meine Forschungsergebnisse auf Tagungen und vor Kooperationspartnern präsentieren zu dürfen, erachte ich als besonders wertvoll. Insgesamt konnte ich viele kostbare Erfahrungen sammeln, die mich persönlich haben wachsen lassen und aus denen ich auch für meinen zukünftigen Weg profitieren kann.

Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Außerdem danke ich Dr. Ian McRobbie und Dr. Peter Radley von der Innospec für die stete Diskussionsbereitschaft und das Vertrauen in und die Geduld für die experimentellen Ergebnisse.

Herrn Horst Nothnagel danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei den Kompressoren und der Anlage. Mein großer Dank gilt ebenfalls Frau Dorothea Mahr für die Durchführung der zahlreichen Messungen und die offene Atmosphäre in ihrem Labor. Herrn Karl Runzheimer danke ich für das Entgegenkommen an dem NMR-Spektrometer und die langwierigen NMR-Messungen. Frau Prof. Dr. Thiele und im besonderen Michaela Standhardt danke ich für die umfangreichen NMR-Messungen und die Offenheit für die Messung der 2D-NMR Spektren.

Meinen jahrelangen treuen Bürokollegen Christian Bauer und Giuseppe Lupino danke ich für die unvergesslichen Jahre. Jens Löber danke ich für seine Hilfsbereitschaft, seine Unterstützung und sein Vertrauen. Isabel und Eric Neuhaus danke ich für die schöne Zeit auf und außerhalb der Arbeit. David Eckes und David Zink gilt mein Dank für das stete offene Ohr. Bei den anderen Mitgliedern, die alle auf ihre besondere Art und Weise zu der schönen Arbeitskreisatmosphäre beigetragen haben, bedanke ich mich herzlich. Nadine Menning danke ich für die treue Freundschaft und das Bund über die vielen Jahre. Claudia C. Gries danke ich für ihre Rolle als Mentor und die vielen wohlwollenden und Vertrauen schenkenden Stunden.

Meiner Familie und meinen ganz speziellen Freunden, insbesondere meinen mutigen und starken Eltern, bin ich für die Unterstützung, die Liebe und das Leben, das sie mir geschenkt haben, zutiefst dankbar.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Tomislav für unsere Liebe und seinen bedingungslosen Halt in all den Jahren.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Hochdruck-Synthese und Charakterisierung der Ethen Co- und Terpolymerisation mit den verschiedenen Monomeren Vinylacetat, Styrol, 1-Buten und Isobuten. Die wachsartigen Co- und Terpolymere werden unter typischen Bedingungen der frei-radikalischen Ethen-Hochdruckpolymerisation in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel (CSTR) hergestellt. Im Fokus steht zunächst die Ermittlung der experimentellen Parameter für eine quantitativ und qualitativ zuverlässige Charakterisierung der Co- und Terpolymere, die für eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung unerlässlich ist. Ziel ist es, die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Verweilzeit und im Besonderen den Einfluss der Comonomere und 3. Monomere auf die mikrostrukturellen Polymereigenschaften zu untersuchen.

Qualitative Bestimmung der Polymer-Mikrostruktur

Die qualitative Untersuchung ist die Grundlage zur Bestimmung der Mikrostruktur und der Monomereinflüsse. Neben der Ermittlung der Molmassen und der Molmassenverteilung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) soll die Zusammensetzung und die Verzweigungsdichte der Endgruppen, Kurz- und Langkettenverzweigungen abgebildet werden. Die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) hat sich als zuverlässige Charakterisierungsmethode erwiesen. Hierbei werden zunächst die individuellen Parameter für quantitativ auswertbare Messungen ermittelt. Anschließend werden sowohl die Zusammensetzung als auch die Verzweigungen der unterschiedlichen Monomereinheiten verifiziert.

Mit Hilfe der Inversion-Recovery-Experimente werden die Relaxationszeiten der Polymersysteme Ethen-Vinylacetat (EVA), Ethen-Vinylacetat-Styrol (EVAS) und Ethen-Vinylacetat-Isobuten (EVAIB) mit und ohne Relaxationsreagenz Chrom(III)acetylacetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) bestimmt. Es zeigt sich, dass Relaxationszeiten ohne Zusatz des Relaxationsreagenzes um ein 5-faches höher sind im Vergleich zu den Messungen mit $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Die höchste Relaxationszeit $f_{\text{A}}^{1/4} \tau$ Messungen mit $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ist bei allen untersuchten Polymersystemen der Methylendgruppen zugeschrieben, woraus sich für die quantitativen NMR-Messungen delay-Zeiten von $d = 8$ s ergeben.

Mit Hilfe der HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) und HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) 2D NMR-Untersuchungen kann die Regler-Endgruppe des Reglers Propionaldehyd (PA) bei EVA Copolymeren identifiziert und dessen Zusammensetzung zukünftig für alle ähnlichen Systeme somit bestimmt werden. Nicht zugeordnete Signale aus 1D ^{13}C -NMR Spektren können der Kurzket-

tenverzweigung des Typs A_3B_4 zugeordnet werden. HSQC- und HMBC-Messungen ausgewählter EVAS Terpolymere zeigen die in 1D-Spektren nicht eindeutigen Ethen-Styrol- und Styrol-Styrol-Sequenzen. Vinylacetate-Styrol-Sequenzen können im Rahmen der Messungen in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. 2D-NMR-Untersuchungen der EVAIB Terpolymere weisen auf Ethen-Isobuten-Sequenzen. Darüber hinaus können Strukturen zugeordnet werden, die darstellen, dass Isobuten nicht nur als Monomer, sondern auch als Regler fungiert. Die entsprechenden Zusammensetzungen können demnach differenziert bestimmt werden. 1D-NMR-Untersuchungen der Ethen-Vinylacetat-1-Buten (EVAB) Terpolymere bestätigen diese Beobachtungen. Die Zusammensetzung der EVA Co- und EVAS Terpolymere können mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Für die Terpolymere mit Buten-Monomeren muss aufgrund von Signalüberlappungen auf die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ausgewichen werden. Hierbei wird eine zuverlässige Bestimmung der Zusammensetzung mittels quantitativer ^{13}C -NMR ermittelt. Durch den Vergleich mit einem Industrielabor kann gezeigt werden, dass für die Bestimmung der Molmassen und dessen Verteilung die GPC-Messungen im TUD-Labor eine gute Reproduzierbarkeit aufweist. Durch eine systematische Analyse des Einflusses der Polymerzusammensetzung auf die Relaxationszeiten mit verschiedenen Relaxationsreagenz-Konzentrationen ließen sich zukünftig tiefere Einblicke in den Spin-Gitter-Mechanismus erzielen und für die Polymersysteme bestens zugeschnittene Messbedingungen untersuchen.

Quantitative Bestimmung der Copolymer-Mikrostruktur

Ziel der quantitativen Untersuchung der Ethen Copolymerisation mit Ethen, Styrol, 1-Buten und Isobuten ist die Bestimmung der Copolymer-Zusammensetzung, der Endgruppen- und Kurz- und Langkettenverzweigungsdichte bei verschiedenen Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Comonomer-Feedzusammensetzungen und Reglerkonzentrationen.

In der EVA Copolymerisation wird eine Verschiebung der Molmassenverteilung bei höheren Temperaturen und steigender Vinylacetat-Konzentration hin zu höheren Molmassen beobachtet, was u. a. der erhöhten Transferreaktionen mit Vinylacetat bei höheren Temperaturen zuzuschreiben ist. Da auch die Verzweigungsdichten keinen markanten Einfluss bei verschiedenen Temperaturen zeigen, werden für die weiteren Polymerisationen aufgrund des erzielten höheren Umsatzes die größere Temperatur als Polymerisationstemperatur gewählt. Die Butyl-Verzweigungsdichte wird durch einen höheren Vinylacetat-Anteil verringert. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass die Verzweigungsdichten für wachsartige EVA Copolymere insgesamt höher sind.^[23] Bei Erhöhung des Regleranteils im Feed können Copolymere mit höheren Butylverzweigungen hergestellt werden. Im Rahmen der Bedingungen in der vorliegenden Arbeit ist es naheliegend anzunehmen, dass wachsartige EVA Copolymere mit kürzeren Kettenlängen die Bildung der Kurzkettenverzweigungsdichten des Typs A_3B_4 beeinflussen, wohingegen die klassischen Butyl-Kurzkettenverzweigungsdichten konstant bleiben. Für zukünftige Arbeiten kann aufgrund der in

dieser Arbeit gezeigten Untersuchungen angenommen werden, dass Propionaldehyd als Regler hauptsächlich mit Ethen terminierten Ketten eingebaut wird. Obwohl die Molmassen und Kettenlängen bei Verdopplung der PA-Feedzusammensetzung halbiert werden, wird PA als Reglereinheit im Polymer nicht verdoppelt, was auf den von Sandmann vorgeschlagenen Zersetzungsmechanismus des Propionylradikals schließen lässt.^[25] In diesem Bereich könnte es für Modellierungsarbeiten hilfreich sein, diesen Zersetzungsmechanismus mit Hilfe von bspw. in-situ IR-spektroskopischen Mitteln mit einer nachgeschalteten NMR-Untersuchung der Polymere zu untersuchen.

Die Analyse der Ethen-Styrol Copolymerisation zeigt, wie erwartet, einen hohen Copolymeranteil von Styrol. Sowohl die Molmassen und ihre Verteilung, als auch die Polydispersität zeigen keine markante Abhängigkeit von der Comonomerkonzentration. Die Butyl-Kurzkettenverzweigungsdichten sinken signifikant mit steigendem Styrolanteil im Polymer und können damit indirekt durch Styrol beeinflusst werden.

Die Ethen Copolymerisation mit 1-Buten (EB) und Isobuten (EIB) ist aufgrund der Bildung stabiler Radikale eine geringere Polymerisationsrate mit geringeren Umsätzen zu beobachten. Im Vergleich sind die Umsätze der Ethen-Isobuten Copolymerisation größer. Die Polydispersität der EIB Copolymere ist höher, jedoch ist die Molmassenverteilung insgesamt zu kleineren Molmassen verschoben. Es kann gezeigt werden, dass die Polymerisation aufgrund der Buten-Monomere retardiert wird, die Buten-Comonomere aber als Monomer und Regler eingebaut werden. Die Butylverzweigungsdichten sind nahezu konstant bis steigend mit steigendem Comonomer-Anteil. Nichtsdestotrotz geben die Untersuchungen des Copolymersystems einen ersten Leitfaden für weitere vertiefende Betrachtungen hinsichtlich der polymeren Mikrostruktur.

Quantitative Bestimmung der Terpolymer-Mikrostruktur

Die EVAS Terpolymerisation wird bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten untersucht. Für höhere Temperaturen ist wie für das EVA-System eine Verschiebung der Molmassenverteilung zu größeren Molmassen zu beobachten, was aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Copolymerisationsparameter nicht überraschend ist. Wie in der ES Copolymerisation wird die Molmassenverteilung leicht zu kleineren Molmassen verschoben, was dem stabileren Styrolradikal zugrunde liegen kann. Insgesamt unterliegt die Kurzkettenverzweigungsdichte dem Einfluss des 3. Monomers und des Reglers.

Die Ethen-Vinylacetat-Isobuten und Ethen-Vinylacetat-1-Buten Terpolymerisation wird im Hinblick auf den Einfluss der Vinylacetat- und Styrol-Anteil untersucht. Es zeigt sich, dass verschiedene Vinylacetatzusammensetzungen keine signifikante Wirkung auf die Verzweigungsdichten haben. Die 3. Monomere 1-Buten und Isobuten werden im Vergleich zu ähnlichen Verhältnissen in das Polymer eingebaut. Darüber

hinaus kann Klarheit über die Wirkung der Buten-Monomere als Regler gewonnen werden. Quantitativ wird nur ein kleiner Teil als Reglereinheit identifiziert und eingebaut. Das lässt vermuten, dass Buten terminierte Radikalkettenenden bevorzugt kombinieren als weiter mit Ethen oder Vinylacetat zu längeren Ketten zu wachsen. Auch hier würden vertiefende Arbeiten im Bereich der Analyse von möglicherweise entstehenden niedermolekularen (gasförmigen) Spezies während der Polymerisation mehr Einblick in die Reaktionswege der Buten-Monomere verschaffen. Zusätzlich würde sich eine Bestimmung der Polymerdichten und Viskositäten anbieten, um die in dieser Arbeit untersuchten mikrostrukturellen Eigenschaften mit anwendungsrelevanten Eigenschaften zu korrelieren.

Simulation

Zusätzlich wird ein Modell zur Beschreibung der EVA Co- und EVAS Terpolymerisation für den in dieser Arbeit verwendeten Rührkesselreaktor im Labormaßstab entwickelt. Für die Copolymerisation können die Molmassenverteilungen der untersuchten Polymerproben gut vorhergesagt werden. Auch die Verzweigungen werden bei der EVA Copolymerisation bei veränderter Feedzusammensetzung und Temperaturen gut beschrieben. Mit der Literatur wird eine gute Übereinstimmung der ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Simulation erhalten. Das betrachtete Polymerisationsmodell kann EVAS Terpolymerisationen nur unzureichend abbilden. Für zukünftige Versuche zur Beschreibung der Polymerisation über die Zusammensetzung hinaus muss das Polymerisationsmodell weitreichender entwickelt werden.

Table of Contents

1	Introduction	1
2	Co- and Terpolymerisation of Ethene	5
2.1	Copolymerisation of Ethene	5
2.2	Terpolymerisation of Ethene	16
2.3	Kinetic Coefficients	18
3	Theoretical Background on Polymer Analysis	27
3.1	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	27
3.2	Size Exclusion Chromatography	32
3.3	Differential Scanning Calorimetry	34
4	Experimental Part	37
5	Characterisation of α-Olefin Waxes	41
5.1	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	41
5.2	Molecular Weight Distribution and Average Molecular Weight	43
5.3	Differential Scanning Calorimetry	44
6	Qualitative Investigations of α-Olefin Waxes	45
6.1	Reproducibility and Lab Comparisons	46
6.2	Results of Inversion Recovery Experiment	47
6.3	^1H NMR Spectroscopy - Composition of α -Olefin Waxes	48
6.4	^{13}C NMR Spectroscopy - Microstructural Analysis of EVA Copolymer	53
6.5	HSQC and HMBC 2D NMR Spectroscopy of EVA Copolymer	59
6.6	^{13}C NMR Spectroscopy - Microstructural Analysis of ES Copolymer	63
6.7	^{13}C NMR Spectroscopy - Microstructural Analysis of EVAS Terpolymer	70
6.8	HSQC and HMBC 2D NMR Spectroscopy of EVAS Terpolymer	73
6.9	^{13}C NMR Spectroscopy - Microstructural Analysis of EIB Copolymer	76
6.10	^{13}C NMR Spectroscopy - Microstructural Analysis of EVAIB Terpolymer	80
6.11	HSQC and HMBC 2D NMR Spectroscopy of EVAIB Terpolymer	83
6.12	^{13}C NMR Spectroscopy - Microstructural Analysis of EB Copolymer and EVAB Terpolymer	86

7	Quantitative Investigations of α-Olefin Waxes	91
7.1	Ethene-Vinyl Acetate Copolymerisation	91
7.2	Ethene-Styrene Copolymerisation	110
7.3	Ethene-1-Butene and Ethene-Isobutene Copolymerisation	117
7.4	Terpolymerisation of Ethene with Vinyl Acetate and Styrene	130
7.5	Terpolymerisation of Ethene with Vinyl Acetate and Different Butene Monomers	152
8	Modelling Ethene-Vinyl Acetate Copolymerisation	165
8.1	Simulation of Experimental Molecular Weight Distributions	166
8.2	Simulated and Experimental Microstructural Properties	172
9	Modelling Ethene-Vinyl Acetate-Styrene Terpolymerisation	179
9.1	Parameter Estimation	180
9.2	Simulated and Experimental Molecular Weight Distribution	181
9.3	Influence of Styrene	183
9.4	Terpolymer Composition	184
9.5	Simulated and Experimental Microstructure	185
10	Summary	187
	References	191
	List of Abbreviations	195
	Appendix	203