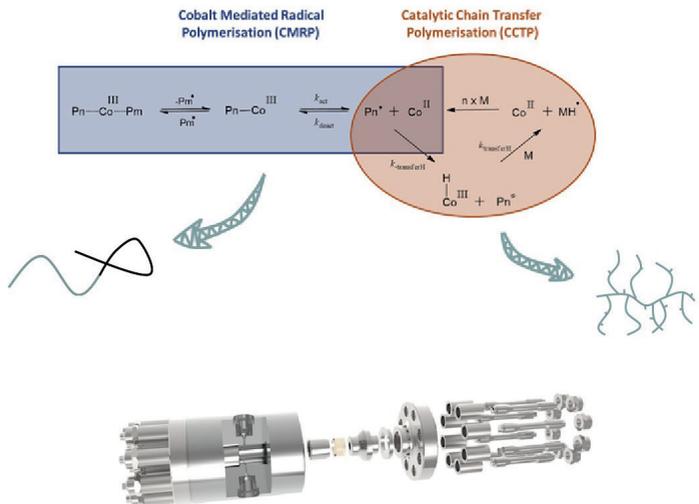


Influence of Copper and Cobalt Transition-Metal Complexes onto the High-Pressure Polymerisation of Ethene

Einfluss von Kuper- und Cobalt-Übergangsmetallkomplexen auf die Hochdruckpolymerisation von Ethen

Maria I. Stimeier



Influence of Copper- and Cobalt- Transition-Metal Complexes onto the High-Pressure Polymerisation of Ethene

- Einfluss von Kupfer- und Cobalt-Übergangsmetallkomplexen auf die
Hochdruckpolymerisation von Ethen –

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

Dissertation

von Maria Ingrid Stimeier geb. Öppling

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Busch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung: 09. September 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 2019

Berichte aus der Chemie

Maria Stimeier

**Influence of Copper and Cobalt Transition-Metal
Complexes onto the High-Pressure
Polymerisation of Ethene**

Einfluss von Kuper- und Cobalt-Übergangsmetallkomplexen
auf die Hochdruckpolymerisation von Ethen

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Düren 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

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

Copyright Shaker Verlag 2020

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7310-2

ISSN 0945-070X

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

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

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



Für meine Familie



Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt den Einfluss verschiedener Kupfer- und Cobalt-Übergangsmetallkomplexe auf die Hochdruck(co-)polymerisation von Ethen.

Im Falle der kontrollierten radikalischen Polymerisation durch *Atom-Transfer-Radical-Polymerisation* (ATRP) oder *Cobalt-Mediated-Radical-Polymerisation* (CMRP) ist das Ziel dieser Arbeit die Synthese eines funktionalisierten und reaktivierbaren Polyethylens unter Hochdruckbedingungen. Dadurch würde, wie bereits für diverse andere Monomere, eine Vielzahl von polymeren Mikrostrukturen, wie zum Beispiel Blockcopolymeren, möglich.

Aus dem Einsatz von Cobaltkomplexen zur katalytischen Kettenübertragung (CCTP) resultieren Polymere mit endständigen Doppelbindungen. Dieser Mechanismus ist nach dem aktuellen Stand der Forschung nur für aktivierte Monomere wie Acrylate und Methacrylate bekannt und in der vorliegenden Arbeit soll eruiert werden, ob eine Übertragung auf das wenig aktivierte Monomer Ethen möglich ist. Eine Chance der Erweiterung des Einsatzgebietes von Ethen (Co-)Polymeren wäre durch die erfolgreiche Applikation der Mechanismen eröffnet, da sie jeweils einen Einfluss auf die Mikrostruktur des Polymers und damit seine Eigenschaften haben.

Zur Untersuchung der beschriebenen Mechanismen werden (Co-)Polymerisationsexperimente unter Hoch- und Normaldruck, in Substanz und in Lösung sowie in Satz- und kontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt. Dabei werden Parameter wie Druck, Temperatur, Konzentrationen und die Art der eingesetzten Stoffe variiert. Die Analyse der erhaltenen Polymere erfolgt mittels Zimmer- und Hochtemperatur-Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Raum- und Hochtemperatur-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und Infrarot-Spektroskopie (IR). In Ergänzung werden deterministische Simulationen mittels *Predici*[®] durchgeführt und mit den experimentellen Befunden verglichen.

Der Einsatz von Kupferkomplexbromiden in der ATRP in diskontinuierlichen Ethen Homopolymerisationen führt nicht zu den klassischen Effekten einer kontrollierten radikalischen Polymerisation wie einer engen Molekulargewichtsverteilung. Auch der Austausch des Reduktionsmittels oder des Kupferliganden erzielt keine Verteilungen mit engeren Dispersitäten. Mittels Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie können bromterminierte Polyethylenketten nachgewiesen werden, Kettenverlängerungsexperimente sind allerdings nicht erfolgreich. Die Copolymerisation mit anderen, wenig aktivierten Monomeren wie 1-Hexen und Vinylacetat führt zu konsistenten Ergebnissen. Bei der Copolymerisation von Ethen mit aktivierten Monomeren, deren Homopolymerisationen mittels der eingesetzten Kupferkomplexe kontrollierbar sind, zeigt sich eine Reduzierung der Dispersität im Vergleich

zu einem frei radikalischen Referenzexperiment. Die Einflüsse von verschiedenen Liganden, Reduktionsreagenzien und Initiatoren werden untersucht. Bromterminierte Kettenenden können bis auf den Fall von MMA-Ethen Copolymeren, in denen das betreffende Signal vom Monomer überlagert wird, nachgewiesen werden. Der Einfluss von Nebenreaktionen, wie zum Beispiel Transferreaktionen, auf das System und dessen Bewertbarkeit anhand der klassischen Eigenschaften wie der Dispersität wird diskutiert. Die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen wachsenden und schlafenden Spezies kann nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der Einflüsse von Cobaltkomplexen auf Polymerisationen erfolgt anhand verschieden aktivierter Monomere: Methyl Methacrylat (MMA), Vinylacetat (VA) und Ethen (E). Es zeigt sich, dass der Komplex CoBF, wie literaturbekannt, katalytischen Kettentransfer in der MMA-Polymerisation induziert und in höheren Konzentrationen die Polymerisation inhibiert. Alle anderen untersuchten Komplexe inhibieren in höheren Konzentrationen die Polymerisationen von VA und Ethen. Die geringere Inhibierung im Fall von CoBF und Ethen im Vergleich zu CoBF/VA deutet auf eine mögliche erwünschte Rückreaktion zu reaktiven Spezies im katalytischen Zyklus hin. Die literaturbekannte Kontrolle von Co(acac)₂ über die Polymerisation von Vinylacetat kann nicht auf höhere Temperaturen von $T = 65\text{ °C}$ übertragen werden.

Der Einfluss von Co(acac)₂ auf die Ethen-Polymerisation durch *Cobalt-Mediated-Radical-Polymerisation* (CMRP) wird ausgehend von einer literaturbekannten Ethen/Vinylacetat Copolymerisation untersucht. Dafür wird ein kurzkettiges Vinylacetat-Präpolymer mit Co(acac)₂ Terminierung synthetisiert, sodass für die folgenden Polymerisationen ein Makroinitiator und gleichzeitig ein kontrollierendes Reagenz vorliegt. Eine E/VA Polymerisation mit dem VA-Präpolymer bei niedrigen Temperaturen und Drücken im flüssig-gasförmig zweiphasigen Gebiet zeigt retardierte Kontrolle wie literaturbekannt. Phasenuntersuchungen zeigen, dass unterhalb von $p_{\text{start,min}} = 2000\text{ bar}$ und $T_{\text{start,min}} = 150\text{ °C}$ die Polymerisationen in einen heterogenen Bereich laufen, in dem das Polymer aus der Reaktionslösung ausfällt. Ein heterogener Temperaturverlauf mit einer Temperaturspitze nach der Injektion des Präpolymers kann durch Polymerisation in Lösung verhindert werden, sodass die Zersetzungstemperatur von $T_{\text{decomp}} = 178\text{ °C}$ des Cobaltkomplexes nicht überschritten wird. Daraus resultierende Polymere zeigen auf Grund ablaufender Transferreaktionen keine zeitabhängige Kettenlänge. Die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen propagierenden und schlafenden Spezies unter diesen Bedingungen kann mit Hilfe einer Kettenverlängerungsreaktion in Abwesenheit von Lösungsmittel unter den gleichen Bedingungen gezeigt werden. Die Synthese eines VA-*b*-PE-*b*-PE Blockcopolymers ist erfolgreich, jedoch treten Defekte auf Grund von Transferreaktionen auf.

Die Untersuchung von CoBF in kontinuierlichen Ethen Hochdruckpolymerisationen zeigt mit Einsatz des Komplexes verminderten Umsatz und zusätzliche endständige Doppelbindungen im Polymer. Dies lässt sich auch im Modell mittels deterministischer Simulationen abbilden. Die Simulationen zeigen besonders gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Molekulargewichtsverteilungen bei Implementierung einer Rückreaktion der Co^{III}-Hydride mit einer vinylicischen Spezies, wobei Geschwindigkeitskoeffizienten für die Bildung und den Abbau der Cobalthydride bestimmt werden können.



Contents

Contents	i
1. Introduction	1
2. Literature Review	3
2.1. Free-Radical Polymerisation of Ethene	3
2.2. Controlled Radical Polymerisations	6
2.2.1. Atom Transfer Radical Polymerisation	7
2.2.2. Organometallic Mediated Radical Polymerisation	10
2.2.3. Controlled Polymerisations of Less Activated Monomers	11
2.3. Transfer Reactions: Catalytic Chain-Transfer Polymerisation	16
2.4. Simulation of the Free-Radical Polymerisation of Ethene	18
2.5. Polymer Analysis	21
2.5.1. Size Exclusion Chromatography: Gel Permeation Chromatography	21
2.5.2. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	25
2.5.3. Analysis of Thermophysical Properties	28
3. Experimental Part	31
3.1. 100 ml High-Pressure Reactor: Batch and Continuous Polymerisations	31
3.2. View Cell: Cloud-Point Measurements and Batch Polymerisations	34
3.3. Differential Thermal Analysis: Investigation of Thermophysical Properties under High Pressure and Chain-Extension Experiments	36
3.4. Ambient Pressure Polymerisations	38
3.5. Synthesis of Vinyl Acetate and Co(acac) ₂ Macroinitiator	38
3.6. Analytics	39
3.6.1. Size Exclusion Chromatography	39
3.6.2. Nuclear Magnetic Resonance	40
3.6.3. Infrared Spectra	40
3.6.4. Differential Scanning Calorimetry	40
4. Results and Discussion	43
4.1. Influence of Copper Based Complexes onto the Ethene Polymerisation – Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP)	43
4.1.1. Ethene Homopolymerisation	45

4.1.2. Copolymerisation of Ethene and Other Less Activated Monomers: 1-Hexene and Vinyl Acetate	51
4.1.3. Copolymerisation of Ethene and More Activated Monomers: (Meth-)Acrylates	54
4.1.4. Summary and Outlook – Copper Complex Influenced Ethene Polymerisation	65
4.2. Influence of Cobalt Based Complexes onto Polymerisations – Cobalt Mediated Radical Polymerisation (CMRP) and Catalytic Chain-Transfer Polymerisation (CCTP)	68
4.2.1. Influence of Co(acac) ₂ onto the High-Pressure and High-Temperature Ethene and Vinyl Acetate (Co-)Polymerisation	75
4.2.2. Influence of CoBF onto the High-Pressure and High-Temperature Ethene Polymerisation	88
4.2.3. Summary and Outlook – Cobalt Complex Influenced Polymerisations	101
5.Appendix	I
5.1. Copper Complex Influenced Polymerisations	I
5.2. Cobalt Complex Influenced Polymerisations	XII
6.Bibliography	XIX
7.List of Abbreviations	XXV