

1 Summary

In this thesis deals systematic investigations on the polymerization behavior of late-metal catalysts are presented with respect to ethylene and the possibilities of a copolymerization of ethylene and certain polar monomers as acrylonitrile and methylacrylate.

It is divided into three main parts:

In the first part, a number of different systems of a recently developed generation of nickel-diimine catalysts are examined. The structure of the catalysts is varied as well as the activator and the polymerization conditions. The nickel-diimines are of the following basic structure A:

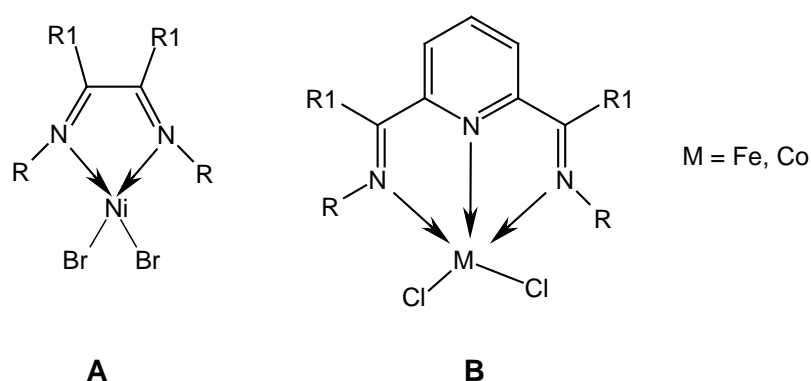


Fig. 1-1: basic structures of the catalyst systems investigated

In contrary to all of the ethylene polymerization catalysts known to date, the systems A are having the potential to incorporate a certain number of short chain branches into the growing polymer chain during the polymerization process in a very specific manner. This strongly influences the macroscopic properties of the materials obtained.

The pattern of the branches, i.e. their length and number, is dependent on the type of catalyst and cocatalyst used and the reaction conditions.

It is possible to produce completely linear HDPE-type polyethylenes with high molecular masses as well as entirely amorphous, crystal clear polymers of elastomeric character using the same system by employing the appropriate polymerization conditions.

By means of statistical design of experiments a quantification of these influence factors is carried out for all investigated systems and all relevant target properties. This includes the pattern of the branches, which is the key parameter concerning the properties of the polymers. It is possible to determine the length and number of all occurring branches in a very exact way using ^{13}C -NMR-spectroscopy.

The following systems are investigated in part one of this dissertation:

Tab. 1-1: investigated catalyst / cocatalyst systems

catalyst	[(2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph) ₂ -AND-NiBr ₂] R1 = AND	[(2- <i>t</i> BuPh) ₂ -AND-NiBr ₂] R1 = AND	[(2,6-Me ₂ Ph) ₂ -AND-NiBr ₂] R1 = AND	[(2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph) ₂ -BUD-NiBr ₂] R1 = Me
activator	R = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph	R = 2- <i>t</i> BuPh	R = 2,6-Me ₂ Ph	R = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph
MAO	X	X	X	X
IBAO	X			
DEAC	X	X	X	X
TiBA/borate	X			

AND = acnaphthylene

By variation of catalyst and cocatalyst structure the following basic trends are obtained concerning the most important target properties:

1. catalyst structure:

activity: [(*i*Pr₂Ph)₂-BUD] < [(Me₂Ph)₂-AND] ≈ [(*t*BuPh)₂-AND] << [(*i*Pr₂Ph)₂-AND]
 mol. mass: [(Me₂Ph)₂-AND] << [(*t*BuPh)₂-AND] < [(*i*Pr₂Ph)₂-AND] << [(*i*Pr₂Ph)₂-BUD]
 branching [(Me₂Ph)₂-AND] << [(*t*BuPh)₂-AND] < [(*i*Pr₂Ph)₂-AND] << [(*i*Pr₂Ph)₂-BUD]

2. cocatalyst:

activity: Borat < DEAC < IBAO << MAO
 mol. mass: DEAC < Borat ≈ IBAO << MAO
 branching MAO ≈ IBAO < Borat << DEAC

In general, a higher polymerization temperature results in extensive branching and a decrease in the molar masses of the products. The catalytic activities can increase or decrease depending on the kinetic parameters of the system. The expansion of monomer concentration generally leads to a decrease of branching, but different mechanisms may change the pattern, because not all of the possible reactions leading to branching are dependent on monomer concentration.

The molar masses of the products do not show a dependency on the monomer concentration.

It is possible to determine the exact value of the influence factors which change the target properties by using statistical design of experiments. Consequently, it is also possible to precisely predict results in the whole range of analyzed variables. Thus, the calculation of polymerization conditions which are necessary to yield a product with a set of desired properties becomes conceivable.

This generation of polymerization catalysts based upon nickel/palladium-diimines is a very interesting part in the field of polymer research. The properties of the products which can be obtained by polymerizing the simple and inexpensive monomer ethylene are very versatile. The statistical design of experiments has proved once more to be of vital versatility exploring the dependencies between reaction conditions and product properties without the exact knowledge of mechanisms and kinetics.

There is a good chance that these systems will make their way in industrial applications because of their great versatility.

Not long after the development of the systems based upon nickel and palladium-diimines complexes of iron and cobalt were discovered being also capable of polymerizing ethylene. The ligand systems consist of a diimine basic structure too, but another electron donating group has been added to stabilize the active species during polymerization (see Fig. 1-1, B). These catalysts are not able to incorporate branches into the polymer chain which is in sharp contrast to their nickel/palladium analogues. The resulting products are always linear polyethylenes. This feature opens up the possibility of kinetic investigations:

The linearity of the products causes the polymers to precipitate from the solution very quickly. Thus the viscosity of the solution is unaffected by the polymerization process and diffusion effects do not influence the rate of ethylene uptake. In the second part of this thesis kinetic examinations are carried out for a large variety of iron and cobalt based pyridyl-diimine-catalysts are carried out therefore. A mathematical kinetic model is developed which allows the calculation of basic kinetic constants by means of approximation to the experimental data.

In the present literature all complexes described carry the substituent H or Me in the R1-position (see Fig. 1-1, B). The systems having iron as a central metal are generally concerned to be the more active ones. The molar masses of the polyethylenes produced with this kind of catalysts are higher, too. In the present work, a new type of substitution is being introduced: R1 = Phenyl. This dramatically changes the activity ratios: The systems based on cobalt are much more active than their iron counterparts and the molecular weights are several orders of magnitude higher.

The kinetic investigations that are carried out show that the deactivation rate of the cobalt systems is much slower than that of the iron systems, if the phenyl substituted complexes are

examined. This is in accordance with the observed macroscopic properties: higher activity and much higher molar masses.

A lot of catalysts based on iron and cobalt are examined in this way. The substituents R and R1 and the central metal are varied systematically and the kinetic profiles are filed and compared.

In a third part of the thesis the ability of certain cobalt complexes to enhance the copolymerization of ethylene and polar monomers is checked. The copolymerization should be carried out using a new combined free radical/insertion mechanism which is proposed in this work. The central element in this mechanism is the reversible addition of a conventionally started polymer radical in its "dormant" status to an appropriate metal center to form the active species for ziegler-type insertion polymerization of the olefin.

Two systems are investigated: acrylonitrile / ethylene and methylacrylate / ethylene. Both of the systems show the ability to produce a copolymer in a single free-radical process in the low-pressure-region. This is somewhat unusual and has not been reported in the literature yet. The ethylene incorporation can be as high as 40 mol-%, dependent on pressure and solvent.

The catalysts used are of the "phenyl-type" (R1 = Ph, see Fig. 1-1, B). The ethylene incorporation and all other material properties prove to be unaffected by the addition of catalyst and activator systems. It has been found that the pyridyl-diimine-complexes of cobalt are not able to enable the copolymerization in the desired mechanism. Nevertheless, the general concept of the combined free radical / insertion polymerization remains very interesting, and there is much more work to be done on the sector of metalorganic-synthetic research.

2 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der systematischen Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle bezüglich Ethen sowie der Möglichkeiten zur Copolymerisation von Ethen und verschiedener polarer Monomere.

Die Arbeit ist in drei Hauptteile gegliedert:

Im ersten Teil wird eine Anzahl von unterschiedlichen Systemen der für die Olefinpolymerisation relativ neu entdeckten Generation der Diimin-Komplexe des Nickels untersucht, wobei sowohl die Struktur der Katalysatoren selbst als auch die Art der Aktivierung und die Reaktionsbedingungen variiert werden. Diese Diimin-Katalysatoren haben folgende Grundstruktur A:

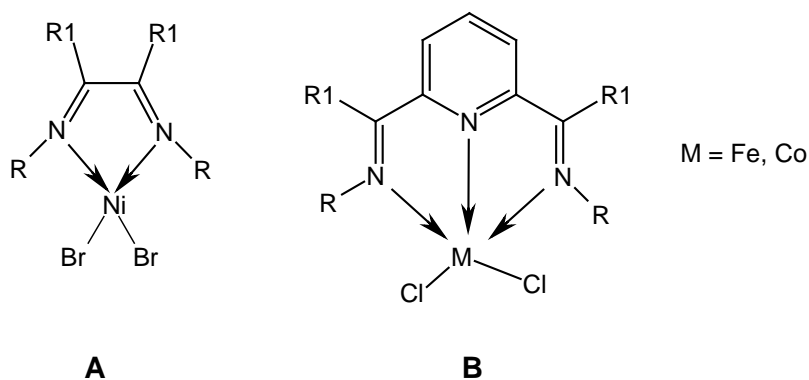


Abb. 2-1: Grundstrukturen der untersuchten Polymerisationskatalysatoren

Die Systeme A besitzen im Kontrast zu allen anderen bisher bekannten Ethenpolymerisationskatalysatoren die Fähigkeit, eine gewisse Anzahl von kurzkettingen Verzweigungen in sehr spezifischer Weise in das Polymer einzubauen. Dadurch verändern sich die makroskopischen Materialeigenschaften sehr stark. Das Verzweigungsmuster, also die Art und Anzahl der eingebauten Verzweigungen ist abhängig von der Struktur des Katalysators selbst, der Art der Aktivierung und den Reaktionsbedingungen.

So lassen sich mit geeigneten Systemen sowohl hochmolekulare lineare Polyethene vom HDPE-Typ herstellen als auch völlig amorphe, glasklare, verzweigte Polymere von elastomeren Charakter.

Mittels statistischer Versuchsplanung wird für alle untersuchten Systeme eine Quantifizierung des angesprochenen Einflusses der Reaktionsbedingungen auf alle relevanten Zielgrößen vorgenommen. Dabei steht vor allem das für die Materialeigenschaften hauptverantwortliche

Verzweigungsmuster im Vordergrund. Durch exakte ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Zuordnung aller Signale können Art und Anzahl aller Verzweigungen genau bestimmt werden.

Im einzelnen werden in Teil eins der Dissertation folgende Systeme untersucht:

Tab. 2-1: untersuchte Katalysator / Aktivator-Systeme

Katalysator	[(2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph) ₂ -AND-NiBr ₂]	[(2- <i>t</i> BuPh) ₂ -AND-NiBr ₂]	[(2,6-Me ₂ Ph) ₂ -AND-NiBr ₂]	[(2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph) ₂ -BUD-NiBr ₂]
Aktivator	R1 = AND R = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph	R1 = AND R = 2- <i>t</i> BuPh	R1 = AND R = 2,6-Me ₂ Ph	R1 = Me R = 2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph
MAO	X	X	X	X
IBAO	X			
DEAC	X	X	X	X
TiBA/Borat	X			

AND = Acenaphthen

Zusammenfassend ergeben sich bei Variation der Katalysatorstruktur und des Aktivators folgende Trends für die wichtigsten Zielgrößen:

1. Katalysatorstruktur:

Aktivität: [(*i*Pr₂Ph)₂-BUD] < [(Me₂Ph)₂-AND] ≈ [(*t*BuPh)₂-AND] << [(*i*Pr₂Ph)₂-AND]
 Molmasse: [(Me₂Ph)₂-AND] << [(*t*BuPh)₂-AND] < [(*i*Pr₂Ph)₂-AND] << [(*i*Pr₂Ph)₂-BUD]
 Verzweig. [(Me₂Ph)₂-AND] << [(*t*BuPh)₂-AND] < [(*i*Pr₂Ph)₂-AND] << [(*i*Pr₂Ph)₂-BUD]

2. Cokatalysator:

Aktivität: Borat < DEAC < IBAO << MAO
 Molmasse: DEAC < Borat ≈ IBAO << MAO
 Verzweig. MAO ≈ IBAO < Borat << DEAC

Generell steigt bei Temperaturerhöhung die Anzahl der Verzweigungen an, das Molekulargewicht geht zurück, die Aktivitäten können, je nach kinetischen Parametern der Systeme steigen oder fallen. Eine Erhöhung der Monomerkonzentration führt zu einer insgesamt nied-

rigeren Verzweigungszahl, wobei hier das Muster der Verzweigungen im Kontext der verschiedenen Mechanismen mit betrachtet werden muß. Die Molmassen sind nicht abhängig von der Monomerkonzentration.

Durch die statistische Versuchsplanung ist es möglich, die genaue Größe des jeweiligen Einflußfaktors auf alle gewünschten Zielgrößen zu quantifizieren. Dadurch werden auch Vorhersagen mit großer Genauigkeit im gesamten untersuchten Variablenraum möglich. Bei Kenntnis der Koeffizienten der Wirkungsflächenfunktion können darüberhinaus gezielt Reaktionsparameter berechnet werden, um eine bestimmte Produkteigenschaft exakt maßzuschneidern. Diese Tatsache wird anhand mehrerer durchgeführter Beispiele und Tests bestätigt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit der Klasse der Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Nickel- und Palladium-Diimin ein ausgesprochen interessantes Feld der Katalysator- und Polymerforschung entdeckt worden ist. Die Produkteigenschaften der ausschließlich aus dem billigen Monomer Ethen herstellbaren Polymere sind so vielfältig, daß hier sicherlich noch erheblicher Forschungsbedarf auch in der Aufklärung der einzelnen Mechanismen besteht. Die statistische Versuchsplanung hat sich einmal mehr als außerordentlich nützliches mathematisches Werkzeug bei der Herstellung von Struktur-Wirkungs-Zusammenhängen ohne detaillierte Kenntnis der Mechanismen erwiesen.

In der industriellen Anwendung besteht eine große Chance, daß sich diese Systeme wegen der Vielseitigkeit der Produkte zumindest in Spezialanwendungen durchsetzen werden.

Im Zuge der Weiterentwicklung der Diimin-Systeme wurden bald auch Liganden entdeckt, die in Verbindung mit Eisen und Cobalt produktive Polymerisationskatalysatoren darstellen. Es handelt sich dabei ebenfalls um Diimin-Strukturen, die aber über einen zusätzlichen Stickstoffdonor verfügen (vgl. Abb. 2-1, B). Diese Katalysatoren sind im Gegensatz zu den Nickel/Palladiumsystemen nicht in der Lage, Verzweigungen einzubauen, die Produkte sind stets völlig linear. Diese Eigenschaft eröffnet die Möglichkeit zur Untersuchung der Kinetiken der Polymerisationsreaktion. Im zweiten Teil dieser Arbeit werden daher die kinetischen Parameter einer Vielzahl von synthetisierten Eisen- und Cobaltkomplexen dieser Generation bestimmt und verglichen. Dazu wird ein Modell entwickelt, welches durch mathematische Approximation die Ermittlung der kinetischen Kenndaten aus den experimentell zugänglichen Ethenverbrauchsdaten ermöglicht.

In der Literatur sind nur Komplexe beschrieben die als Rest R1 entweder H oder Me tragen (vgl. Abb. 2-1, B). Dabei werden die Systeme auf Eisenbasis generell als die aktiveren Katalysatoren dargestellt, die auch in der Lage sind, die Produkte mit höheren Molmassen herzustellen. Durch Substitution der Brückenkomponente R1 mit einer Phenylgruppe ($R1 = Ph$) werden in der vorliegenden Arbeit allerdings neue Systeme erhalten, bei denen sich diese Tatsache umkehrt. Die Katalysatoren auf Cobaltbasis stellen, sofern mit Brückenkomponente

R1 = Ph ausgestattet, die erheblich aktiveren Systeme dar. Auch die Molmassen der Produkte liegen um Größenordnungen über den mit den entsprechenden Eisensystemen erhaltenen.

Die kinetischen Studien zur Polymerisationsreaktion können diesen Befund ebenfalls belegen. So liegen die berechneten Deaktivierungskonstanten der angesprochenen Cobaltsysteme oft weit unter denjenigen der Eisenkomplexe, was sowohl eine höhere Aktivität als auch ein höheres Molekulargewicht der Produkte zur Folge hat.

In einem dritten Teil wird die Eignung der synthetisierten Cobaltkatalysatoren untersucht, die Copolymerisation von Ethen und polaren Monomeren zu propagieren. Die Copolymerisation soll dabei nach einem neu vorgeschlagenen kombinierten Radikalik/Insertionsmechanismus ablaufen. Zentraler Bestandteil dieses Mechanismus ist die reversible Addition eines konventionell gestarteten wachsenden Polymerradikals im „dormant“ Status an ein geeignetes Metallzentrum um so eine bei Anwesenheit von Olefinen prinzipiell insertionsfähige Spezies zu generieren. Es stellt sich heraus, daß es mit den untersuchten Systemen Acrylnitril/Ethen und Methylacrylat/Ethen möglich ist, Copolymere in einem weiten Einbaubereich auf rein radikalischen Wege auch im Niederdruckbereich zu erhalten. Die Anwesenheit der eingesetzten Cobalt-Katalysatoren hat aber keinen Einfluß auf die Copolymerisation. So muß festgestellt werden, daß die synthetisierten Pyridyldiimin-Komplexe des Cobalts nicht in der Lage sind, in dem vorgeschlagenen Mechanismus auf geeignete Art und Weise mitzuwirken. Die Gründe hierfür liegen sicherlich in der elektronischen Struktur dieser Komplexe. Das Konzept der kombinierten radikalischen und insertierenden Polymerisation stellt aber nach wie vor eine interessante Herausforderung dar, hier besteht noch erheblicher Forschungsbedarf auf dem metallorganisch-synthetischem Sektor.