

Robin Dursun

Investigation of the High-Pressure Copolymerization of Ethene and Propargyl Methacrylate and the Click-Reaction on the Polymer

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Herausgeber: Prof. Dr. Markus Busch

Band 20





TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Investigation of the High-Pressure Copolymerization of Ethene and Propargyl Methacrylate and the Click-Reaction on the Polymer

- Untersuchung der Hochdruck Copolymerisation von Ethen und Propargyl Methacrylat
und der Click-Reaktion am Polymer -

**vom Fachbereich Chemie
der Technische Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation

von Robin Moses Dursun, M. Sc.

aus Offenbach am Main

Erstgutachter:

Prof. Dr. Markus Busch

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2022

Tag der Einreichung:

30. August 2022

Tag der mündlichen Prüfung:

11. Oktober 2022

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 20

Robin Moses Dursun

**Investigation of the High-Pressure Copolymerization
of Ethene and Propargyl Methacrylate and the
Click-Reaction on the Polymer**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Düren 2022

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., 2022

Copyright Shaker Verlag 2022

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 978-3-8440-8876-2

ISSN 2566-8609

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

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Einführung von Propargyl Methacrylat in den Hochdruck-Polymerisationsprozess von Ethen. Weiterhin wird die mögliche Reaktion des synthetisierten Copolymers als Reaktand in der Cycloaddition untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich eine bestehende Versuchsanlage modernisiert und die Sicherheit des Bedieners signifikant erhöht.

Propargyl Methacrylat besitzt eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, welche in der freien radikalischen Polymerisation mit Ethen ein Copolymer bildet. Im ersten Schritt werden die Komponenten des Reaktionssystems untersucht und deren Einfluss auf das Produkt quantifiziert. Das bedeutet, dass die Copolymerisationsparameter der Comonomere und die Transferkonstante des Kettenreglers sowie des Propargyl Methacrylat bestimmt werden. Dafür werden kontinuierliche Hochdruck Homo- und Copolymerisationsexperimente durchgeführt und die Polymere mittels Gelpermeationschromatographie und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) analysiert.

Zur Einschätzung der erhaltenen kinetischen Parameter wird ein bestehendes Simulationsmodell für die Copolymerisation von Ethen verwendet. Die Simulationsergebnisse werden mit den experimentellen Daten verglichen, um abzuschätzen, welche Methode die beste Übereinstimmung liefert. Dadurch kann ein Simulationsmodell, welches dieses Reaktionssystem beschreibt, aufgestellt werden.

Weiterhin hat das Copolymer eine terminale Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindung, welche nicht an der frei-radikalischen Polymerisationsreaktion unter diesen Bedingungen teilnimmt. Das erhaltene Copolymer mit der intakten Dreifachbindung kann dadurch in dem nächsten Schritt modifiziert werden. Dazu wird als Beispielmolekül ein Azid mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition an die Dreifachbindung gebunden. Um die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion zu bestimmen wird der Reaktionsfortschritt zeitlich aufgelöst bestimmt. Hierzu wird die Reaktion im NMR Spektrometer durchgeführt und in regelmäßigen Abständen ein Spektrum aufgenommen. Zusätzlich wird die Reaktion im Spektrometer zur Reaktion im gerührten Kolben verglichen, und eine Stofftransportlimitierung festgestellt. Weiterhin wird, mit Hinblick auf Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltaspekten, das chlorierte Lösungsmittel mit einer weniger bedenklichen Alternative ersetzt und der Umsatz verglichen. Dazu wird die Reaktion in überkritischem Kohlenstoffdioxid durchgeführt. Da die Reaktion vergleichbar schnell abläuft wie in dem chlorierten Lösungsmittel, kann dieses ebenfalls verwendet werden. Dadurch werden verschiedene Implementationsmöglichkeiten für die industrielle Anwendung aufgezeigt. Abschließend wird auch noch gezeigt, dass die Reaktion auch in Präsenz eines Katalysators

durchgeführt werden kann. Hierbei wird gezeigt, dass der Umsatz nach kurzer Zeit bereits signifikant erhöht werden kann.

Zusätzlich wird im Rahmen dieser Arbeit die bestehende Anlage grundlegend modernisiert und die Betriebssicherheit für den Bediener erhöht. Dazu werden am Reaktorauslass zwei parallele Auslassventile und Probenauffangbehälter installiert. Durch die Integration in die Steuerungssoftware kann der Behälter, in den die Reaktionsmischung entlastet wird, aus dem Kontrollraum geändert werden. Dadurch werden die Substanzen beim Wechsel der Auffangbehälter nicht mehr in den Raum entlastet und die Exposition des Bedieners gegenüber der Reaktionsmischung vermieden. Dieses System erlaubt nun eine sicherere Handhabung von unbekannten oder potenziell schädlichen Substanzen.

Danksagung

Meine Zeit als Mitglied der TU Darmstadt wird als ein großartiges und unvergessliches Kapitel in meinem Leben eingehen. Entlang des Weges lernte ich einige besondere Menschen kennen und durfte mich signifikant weiterentwickeln. Entsprechend möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die - innerhalb und außerhalb der TU - zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An vorderster Stelle gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Markus Busch für die Vergabe dieses besonders interessanten Themas, seine Unterstützung und das Vertrauen, welches er mir schenkte. Unabhängig davon, ob meine Anliegen sich auf die Forschung, die Anlagenverbesserung oder Aspekte der Sicherheit bezogen, stand er mir jederzeit mit konstruktiven Diskussionen und hilfreichen Ideen zur Seite. Zusätzlich gilt besonders das Vertrauen, welches er mir als Sicherheitsbeauftragten während der Coronavirus-Pandemie schenkte, hervorzuheben.

Den weiteren Mitgliedern des Prüfungskomitees, Prof. Dr. Biesalski, Prof. Dr. Thiele, Prof. Dr. Rose sowie Prof. Dr. Reggelin, danke ich dafür, dass Sie sich bereit erklärten, diese Arbeit zu lesen und das Prüfungskomitee zu bilden.

Weiterhin möchte ich Jan Duchateau und den weiteren Ansprechpartnern von *SABIC* für das tolle Projekt und die zahlreichen hilfreichen und richtungsweisenden Gespräche danken.

Mein großer Dank für die großartige Zeit und Zusammenarbeit gilt dem gesamten Arbeitskreis. Hierbei möchte ich allen meinen Büronachbarn für die vielen produktiven und auch lustigen Momente danken. Christoph Mohl gebührt ebenfalls mein herzlicher Dank für die ausführlichen technischen Diskussionen und gemeinsamen Tüftelarbeiten an Pumpen und Kompressoren. Julian Kirsch danke ich für die Einführung in die Simulation. Elisabeth Nowotny und Isabel Kronshorst danke ich für die tolle Zeit und die vielen schönen Momente innerhalb und außerhalb der Universität. Weiterhin danke ich euch für das Korrekturlesen dieser schriftlichen Arbeit. Ein herzliches Dankeschön geht auch an Ursula Post, die für allen Doktoranden eine elementare Hilfe darstellt, an Kevin Göttmann für die technische Unterstützung und an Dorothea Mahr und Hans-Michael Orfgen für die Analytik.

Dem ganzen AK Busch danke ich auch für das mir entgegengebrachte Vertrauen als Sicherheitsbeauftragten vor und während der Pandemie. Durch den Zusammenhalt, die Rücksicht aufeinander und viele konstruktive Gespräche habt ihr mich in meiner Rolle immens unterstützt.

Aber auch außerhalb der Universität gibt es zahlreiche Menschen, die signifikant zum Erfolg dieser Arbeit beitrugen. An vorderster Front danke ich meinen Eltern, Aydin und Nahide Dursun dafür, dass sie mich auf diesem langen Wege unterstützten. Ihr habt es mir erst ermöglicht, diesen Weg zu gehen. Auch meinen Geschwistern Alex, Melissa und Leon danke ich für den Rückhalt, den ihr mir gegeben habt.

Und zu guter Letzt danke ich meiner Partnerin Johanna Bartmuß. Du hast mich jederzeit bedingungslos unterstützt und - sofern nötig - aufgebaut. Durch deine Anteilnahme und Hilfe hast du mir enorm den Rücken gestärkt und zu dieser Arbeit beigetragen. Mit dir an meiner Seite wirkt jede Aufgabe lösbar.

Content

1..... Introduction	1
2..... Theoretical Basis	4
2.1. Free Radical Polymerization of Ethene	4
2.1.1. Initiation	5
2.1.2. Propagation	7
2.1.3. Transfer Reactions	8
2.1.4. Termination	12
2.2. Copolymerization	13
2.2.1. Terminal Model	13
2.2.2. Penultimate Model	14
2.2.3. Determination of Reactivity Ratios	15
2.3. Chain Transfer Activity	18
2.3.1. Determination of Transfer Constants	18
2.4. Propargyl Methacrylate	23
2.5. 1,3-Dipolar Cycloaddition	23
2.5.1. Mechanism	24
2.6. Analytics	26
2.6.1. ¹ H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	26
2.6.2. Size Exclusion Chromatography	27
3..... Experimental Section	30
3.1. Chemicals	30
3.2. Continuous High-Pressure Experiments	31
3.2.1. High-Pressure Continuous Setup	31
3.2.2. Dual Valve Setup	36
3.2.3. Procedure for Continuous High-Pressure Experiments	39
3.3. Click-Reaction Experiments	40
3.3.1. High-Pressure Batch Setup	41
3.3.2. Procedure for High-Pressure Batch Experiments	42
3.3.3. Procedure for Ambient-Pressure Batch Experiments	43
3.4. Analytics	44
3.4.1. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	44
3.4.2. Size Exclusion Chromatography	44
4..... Results	45
4.1. Copolymer Composition	45
4.2. Reactivity Ratios	48
4.2.1. Copolymerization at 170 °C	48
4.2.2. Copolymerization at 200 °C	51

4.2.3. Copolymerization at 220 °C	53
4.3. Molecular Weights	56
4.4. Transfer Constants	59
4.4.1. Transfer Activity of 2-Propanol at 180 °C	59
4.4.2. Transfer Activity of 2-Propanol at 200 °C	62
4.4.3. Transfer Activity of 2-Propanol at 220 °C	63
4.4.4. Transfer Activity of Propargyl Alcohol at 180 °C	64
4.4.5. Transfer Activity of Propargyl Alcohol at 200 °C	66
4.4.6. Transfer Activity of a Propargyl Alcohol – 2-Propanol Mixture at 200 °C	68
4.5. Click Reaction Conversion	70
5.....Discussion	78
5.1. Evaluation of Determined Transfer Constants	78
5.2. Evaluation of Determined Reactivity Ratios	90
5.3. Click Reaction Kinetics	93
6.....Summary and Outlook	99
6.1. High-Pressure Polymerization	99
6.2. Click Reaction	100
7.....Literature	Fehler! Textmarke nicht definiert.
8.....Appendix	108
8.1. SEC Results: 2-Propanol	108
8.2. SEC Results: Propargyl Alcohol and Mixture	112
8.3. SEC Results: Copolymerization	114
8.4. ¹ H-NMR Results: Copolymerization	119
8.5. ¹ H-NMR Results: Click Reaction	124
8.6. Abbreviations and Symbols	135
8.7. List of Figures and Schemes	138
8.8. List of Tables	148