

DISS. ETH No. 17427

**Microkinetic Study of Metallocene-Catalyzed Ethene Polymerization  
by Electrospray Ionization Mass Spectrometry**

A dissertation submitted to the

EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

in partial fulfillment of the requirements for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Fabio Di Lena

Dipl. Chem. University of Naples "Federico II"

born September 5<sup>th</sup>, 1975

citizen of Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Peter Chen, examiner

Prof. Dr. A. Dieter Schlüter, co-examiner

Zurich, 2007

## Abstract

Kinetic studies of Ziegler-Natta polymerization are nearly as old as the process itself and have been conventionally carried out by using macrokinetic approaches in which not the catalyst itself but rather the product of catalysis, *i.e.* the polymer, is characterized. The information derived from such methods is relatively coarse in that the various effects of catalyst structure, activation, and process parameters are not cleanly separated, limiting the predictive value of the data. The development of kinetic methods that are able to deal with these difficulties is then crucial to the detailed understanding of these catalysts and, consequently, to the synthesis of materials with higher value-added performance. The work reported in this Thesis moved in this direction, proposing an improved method for the molecular characterization of metallocene-catalyzed olefin polymerizations that combines mass spectrometry, numerical simulation and active chain counting (Chapter 1). The strategy, demonstrated for the polymerization of ethene catalyzed by the system  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , is based on the quantitative, covalent trapping of intermediate metal-bound oligomeric chains with *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) that yields a stable, easy-to-handle solution of *C*-alkyl-*N,N'*-dicyclohexylamidines, which electrospray as the readily detected amidinium cations. Absolute concentrations were determined by calibration of the mass spectrometric peak intensities against the cation peak for rhodamine 6G dye. *Pseudo*-first-order rates for elementary reaction steps were extracted from the mass spectra by implementing the polymerization mechanism as a set of coupled differential equations in a suitable computer program in which they were integrated numerically and fit to the experimental distributions by entering the rates as variable optimization parameters. An excellent fit was achieved when the distributions were considered to come from the overlap of chains deriving from two kinetically distinct active centers producing oligomers of different average molecular mass (Chapter 2). Both the proof of the existence of the two active species and the identification of their chemical nature were made possible by setting up a strategy in which the polymerization mixture was treated sequentially with a coordinative quencher (triethylamine), and then

with DCC. This, together with other notable results coming from a series of control experiments, brought to the difficult-to-avoid conclusion that the species producing the lower molecular mass distribution behaves as one would expect for the proposed active species in metallocene-catalyzed Ziegler–Natta polymerizations, while the high-mass oligomers act as MAO-borne chains (Chapter 3). The validity of this mechanism was then extensively demonstrated by applying the microkinetic method to the quantification of the effects of temperature, monomer concentration and  $[Al]/[Zr]$  ratio on the elementary rates. The results, in particular, indicated that the polymerization process can be better regarded as transition-metal-catalyzed "*Aufbau*" reaction on aluminum (Chapter 4). The method was also applied to the kinetic study of another catalytic system  $(Me_5Cp)_2ZrCl_2/MAO$  and its striking differences with  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  were rationalized and quantified. Moreover, the predictive power of the approach was clearly proven by using the information contained in the mass spectra to predict the outstanding behavior of  $(Me_5Cp)_2ZrCl_2/MAO$  in bulk polymerizations (Chapter 5).

## Riassunto

I primi studi cinetici sulle polimerizzazioni di tipo Ziegler-Natta risalgono quasi allo stesso periodo in cui il processo stesso fu scoperto. Oggi, come allora, questi studi sono condotti principalmente facendo ricorso ai cosiddetti metodi macrocinetici, in cui cioè ad essere caratterizzato non è il catalizzatore ma il prodotto della catalisi, ovvero il polimero. Le informazioni ottenute con tali metodi risultano essere piuttosto grossolane e di scarso valore previsionale, essendo gli effetti della struttura del catalizzatore, dell'attivatore, dei parametri di processo ecc. non trattati separatamente. Lo sviluppo di metodi cinetici che possano risolvere queste difficoltà è dunque di cruciale importanza per avere una comprensione sempre più dettagliata di queste classi di catalizzatori e, conseguentemente, per sintetizzare materiali di valore aggiunto sempre maggiore. In questo lavoro di Tesi ci si è mossi esattamente in questa direzione, mettendo a punto un metodo per la descrizione molecolare delle polimerizzazioni di olefine catalizzate da metalloceni basato sull'uso sinergico di tecniche quali la spettrometria di massa, le simulazioni numeriche e il dosaggio della concentrazione dei siti attivi per confronto diretto con uno standard (Capitolo 1). Il metodo, dimostrato per la polimerizzazione dell'etilene catalizzata dal sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$ , consiste essenzialmente nel marcare, in modo covalente e quantitativo, le catene di polimero crescenti per reazione di queste ultime con *N,N*-dicicloesilcarbodiimide (DCC). Le *C*-alchil-*N,N*-dicicloesilcarbodiammidine così prodotte sono facilmente ionizzabili e chiaramente visibili nello spettrometro di massa. Le concentrazioni assolute sono state determinate calibrando le intensità dei picchi nello spettro di massa rispetto al picco corrispondente al catione di una rodamina 6G tetrafluoroborato. Le velocità delle reazioni elementari sono state estratte direttamente dagli spettri di massa integrando per via numerica il sistema di equazioni differenziali relativo ad un dato meccanismo di polimerizzazione sulla base di un processo iterativo in cui le velocità di reazione, utilizzate come parametri di ottimizzazione, sono state variate fino ad ottenere un'interpolazione statisticamente significativa delle distribuzioni sperimentali. Risultati eccellenti sono stati ottenuti

quando le intensità dei picchi sono state interpolate supponendo l'esistenza in soluzione di due distinti centri attivi produttori di oligomeri di massa molecolare media differente (Capitolo 2). La prova sperimentale della presenza delle due specie attive e l'identificazione della loro natura chimica sono state entrambe rese possibili mettendo a punto una strategia in cui si è iniettato nella miscela di reazione un marcatore coordinativo, quale la tritilammina (TEA), prima della DCC. Questo, assieme ai risultati ottenuti in altri esperimenti di controllo, ha portato alla conclusione che la specie che produce la distribuzione di oligomeri aventi bassa massa molecolare si comporta secondo quanto atteso per la specie attiva classicamente proposta nelle polimerizzazioni di olefine catalizzate da metalloceni, mentre quelli ad alta massa molecolare come catene legate al MAO (Capitolo 3). La validità di questo meccanismo è stata estesamente dimostrata utilizzando l'approccio microcinetico per quantificare gli effetti della temperatura, della concentrazione di monomero e del rapporto  $[Zr]/[Al]$  sulle velocità delle reazioni elementari. I risultati, in particolare, hanno dimostrato che il processo di polimerizzazione può essere meglio descritto come una reazione di *Aufbau* sull'alluminio catalizzata dalla specie metallocenica (Capitolo 4). L'approccio è stato poi utilizzato per studiare un altro sistema catalitico  $(Me_5Cp)_2ZrCl_2/MAO$  e le stridenti differenze di quest'ultimo con  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  razionalizzate e quantificate. In aggiunta, il potere previsionale del metodo è stato dimostrato usando le informazioni estratte dagli spettri di massa per predire il comportamento di  $(Me_5Cp)_2ZrCl_2/MAO$  in polimerizzazioni condotte in massa (Capitolo 5).