บทคัดย่อ

200962

งานวิจัยในโครงการนี้ได้มุ่งเน้นถึงการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับเพื่อนำไปใช้ในการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรง (LLDPE) โดยในช่วงระยะเวลาสองปีของโครงการนี้ผู้วิจัยได้แยกงานออกเป็นสองส่วนใหญ่ ๆ ด้วยกัน คือ ในปีแรกจะเป็นพัฒนาตัวรองรับที่เป็นออกไซด์ผสมระหว่างไทเทเนียและซิลิกาเพื่อใช้เป็นตัวรองรับสำหรับเมทัลโลซีน โดยการศึกษาจะเน้นการประยุกต์ใช้ออกไซด์ผสมระหว่างไทเทเนียและซิลิกาเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมคือเมทิลอะลูมินอกเซน (MAO) ซึ่งใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนสำหรับการผลิต LLDPE จากงานวิจัยนี้พบว่าถ้าใช้ปริมาณของไทเทเนียต่ำ ๆ ในออกไซด์ผสมจะเห็นว่าไทเทเนียจะเรียงตัวอยู่รอบ ๆ ผิวซิลิกาโดยไทเทเนียนี้จะทำหน้าที่เหมือนกับตัวเชื่อมโยงระหว่างผิวของซิลิกากับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมทำให้อันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับซิลิกากับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมและความเกะกะ (Steric hindrance) ลดลง จากผลดังกล่าวทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับหนึ่งออกทีนเพิ่มขึ้น นอกจากความว่องไวที่เพิ่มขึ้นแล้วไทเทเนียที่เติมลงไปจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จะมีค่าลดลงซึ่งชี้ให้เห็นว่าไทเทเนียมีส่วนทำให้เกิดการหยุดต่อของสายโซ่พอลิเมอร์ [1]

ส่วนในปีที่สองจะเป็นการนำความรู้จากการใช้เมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์คอมโพสิท โดยในงานวิจัยดังกล่าวนี้พอลิเมอร์นาโนคอมพอสิทของเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรงกับนาโนเซอร์โคเนีย (LLDPE/ZrO_2 nanocomposite) ได้ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีอินซิทูพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน โดยเริ่มต้นจะเป็นการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมลงบนอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียก่อน จากนั้นจึงทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับหนึ่งออกทีนบนอนุภาคเซอร์โคเนีย ปริมาณของเซอร์โคเนียที่ใช้จะมีค่า 0.1-0.3 กรัม โดยมีอัตราส่วนของ $[Al]_{MAO}/[Zr]$ เท่ากับ 1135 และ 3405 ตามลำดับ โดยพบว่าความว่องไวของปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ $[Al]_{MAO}/[Zr]$ อย่างไรก็ตามปริมาณของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมีค่าต่ำกว่าระบบที่ไม่มีการเติมอนุภาคนาโนประมาณ 5-30 เท่าปริมาณของสารเติมที่อยู่ในพอลิเมอร์จะมีค่าประมาณ 23-25 % โดยน้ำหนักคุณลักษณะของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะถูกวิเคราะห์โดย เครื่องมือ DSC SEM/EDX TEM ^{13}C NMR และ XPS พบว่าค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวและความเป็นผลึกของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทจะมีค่าต่ำลงเล็กน้อย SEM จะชี้ให้เห็นว่าพอลิเมอร์มีความเป็นเนื้อเดียวกัน EDX แสดงการกระจายตัวที่ดีของนาโนเซอร์โคเนียในเนื้อพอลิ

เมอร์ จากการตรวจสอบโดยใช้ TEM จะพบว่าอนุภาคนาโนที่อยู่ในพอลิเมอร์จะมีขนาดเล็กลงและกระจายตัวได้ดีซึ่งอาจเป็นผลของการแตกของอนุภาคในขณะเกิดปฏิกิริยา การกระจายตัวของโคมอนอเมอร์นั้นถูกทดสอบโดยการใช้เทคนิค ^{13}C NMR ซึ่งพบว่าพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทที่ได้มีการเรียงตัวแบบสุ่ม (Random copolymer) เช่นเดียวกับกรณีที่ไม่มีการเติมอนุภาคนาโน ค่า Binding energy (BE) ของคาร์บอน 1s ที่วัดได้จาก XPS จะมีค่าเท่ากับ 285.7 eV ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ในระดับไมโครเมื่อเติมอนุภาคนาโนเซอร์โคเนียลงไป [2]

เอกสารอ้างอิง

1. **Bunjerd Jongsomjit**, Sutti Ngamposri and Piyasan Praserthdam, *"Application of Silica/Titania Mixed Oxide-Supported Zirconocene Catalyst for Synthesis of Linear Low-Density Polyethylene"*, ***Industrial & Engineering Chemistry Research*** **44**, PP. 9059-9063 (2005). [Impact factor =1.504 (2005)]
2. **Bunjerd Jongsomjit**, Joongjai Panpranot, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, and Piyasan Praserthdam, *"Characteristics of LLDPE/ZrO_2 Nanocomposite Synthesized by In-situ Polymerization using a Zirconocene/MAO Catalyst"*, ***Iranian Polymer Journal*** **15**, PP431-437 (2006). [Impact factor = 0.316 (2006)]

Abstract

200962

This research project focussed on the development of the supported metallocene catalysts for linear low-density polyethylene (LLDPE) production. During the past two years, this project was divided into two portions. In the first year, the development of mixed oxide supports between titania and silica for metallocene was investigated. This study focussed on the application of mixed TiO_2-SiO_2-supported methylaluminoxane (MAO) with a zirconocene catalyst on the linear low-density polyethylene (LLDPE) production. At low concentrations of TiO_2 present in the mixed supports, it revealed that TiO_2 was decorated on the SiO_2 surface and acted as a spacer to anchor MAO to the SiO_2 surface resulting in less steric hindrance and less interaction. As the result, catalytic activities via ethylene/1-olefin copolymerization apparently increased with the presence of TiO_2. Besides increased activities, the presence of TiO_2 in the mixed supports can result in slightly lower molecular weight (MW) of polymers suggesting a higher chain transfer rate [1].

In the second year, the knowledge based on supported metallocene was extensively applied for the synthesis of polymer nanocomposite. In the present study, the linear low-density polyethylene (LLDPE)/ZrO_2 nanocomposites was synthesized via the in situ polymerization with *rac*-$Et(Ind)_2ZrCl_2$/MAO catalyst. First, the nano-ZrO_2 filler was impregnated with the desired amount of MAO. Then, copolymerization of ethylene/1-octene was performed with the presence of nano-ZrO_2/MAO filler to produce the LLDPE/ZrO_2 nanocomposites. The amounts of nano-ZrO_2 filler employed were varied at 0.1 and 0.3 g corresponding to the $[Al]_{MAO}/[Zr]$ ratios = 1135 and 3405, respectively. It can be observed that the polymer yield increased with increasing the ratios of $[Al]_{MAO}/[Zr]$. However, the observed polymer yields were much lower (about 5-30 times) compared to the yield with no filler addition. This was due to the steric hindrance arising from the nanoparticles. The filler contents in polymer were in range of 23-25 wt%. The characteristics of LLDPE/ZrO_2 nanocomposites obtained were determined by means of DSC, SEM/EDX, TEM, ^{13}C NMR, and XPS. It indicated that the LLDPE/ZrO_2 nanocmposites exhibited slightly lower melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c). SEM could observe the homogeneous matrix of the samples.

In addition, with EDX mapping technique, it also revealed that the nano-ZrO_2 filler was well distributed over the polymer matrix. In order to determine the dispersion of the nano-ZrO_2 filler, TEM was performed. Based on the TEM result, it revealed that the smaller and more uniformed particles can be observed after polymerization. This suggested that the fragmentation of nano-ZrO_2 particles or segregation of the secondary particles could occur resulting in good dispersion of the particles. The distribution of comonomer identified using ^{13}C NMR was random as seen in the similar catalytic system without filler addition. The binding energy (BE) for C 1s obtained from XPS was 285.7 eV indicating no significant change of the polymer microstructure with the addition of nano-ZrO_2 filler [2].

References:

1. **Bunjerd Jongsomjit***, Sutti Ngamposri and Piyasan Praserthdam, *"Application of Silica/Titania Mixed Oxide-Supported Zirconocene Catalyst for Synthesis of Linear Low-Density Polyethylene"*, ***Industrial & Engineering Chemistry Research*** **44**, PP. 9059-9063 (2005). [Impact factor =1.504 (2005)]
2. **Bunjerd Jongsomjit***, Joongjai Panpranot, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, and Piyasan Praserthdam, *"Characteristics of LLDPE/ZrO_2 Nanocomposite Synthesized by In-situ Polymerization using a Zirconocene/MAO Catalyst"*, ***Iranian Polymer Journal*** **15**, PP431-437 (2006). [Impact factor = 0.316 (2006)]