

ความสนใจที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันของโอเลฟินมาประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์ทำให้เกิดความพยายามที่พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไปใช้ในมีประสิทธิภาพสูงสุด อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเอกพันธ์นั้นก่อให้เกิดปัญหาสองประการหลักๆ คือ การควบคุมสัณฐานของพอลิเมอร์ที่ได้ไม่ดี อีกทั้งยังทำให้เกิดการเกาะสะสมในเครื่องปฏิกรณ์อีกด้วย ดังนั้นการยึดเกาะตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนกับตัวรองรับอนินทรีย์จึงเป็นวิธีการหนึ่งที่จะแก้ไขปัญหาดังกล่าว ตัวรองรับอนินทรีย์ต่างๆ เช่น ซิลิกา อลูมินา และแมกนีเซียมคลอไรด์ได้ถูกศึกษาในงานวิจัยอย่างกว้างขวางจากการศึกษาพบว่าตัวรองรับซิลิกาเป็นตัวรองรับที่นำไปใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มากที่สุด เป็นที่ทราบกันว่าปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับแอลฟาโอเลฟินมีความสำคัญในเชิงพาณิชย์สำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรง ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนควบคู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมคือเมทิลอลูมินอกเซนสำหรับโคพอลิเมอร์ไรเซชันอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีรายงานว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเซโคโนซีนควบคู่ไปกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมอลูมินอกเซนสามารถทำให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนและแอลฟาโอเลฟินได้ เพื่อให้เกิดการพัฒนาความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับแอลฟาโอเลฟินงานวิจัยนี้จึงได้ถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน โดยส่วนแรกจะเน้นถึงการปรับปรุงสมบัติของตัวรองรับซิลิกาโดยใช้สารประกอบไซเลน สำหรับงานวิจัยในส่วนที่สองนั้นได้ดำเนินการเพื่อศึกษาผลของวิธีการในการยึดเกาะตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทิลอลูมินอกเซนร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนที่มีต่อพฤติกรรมของการโคพอลิเมอร์ไรเซชันสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรง ผลที่ได้จากการวิจัยทั้งสองส่วนสามารถสรุปและรวบรวมได้ดังนี้

งานวิจัยในส่วนที่หนึ่งซึ่งจะเน้นถึงการศึกษาการใช้สารประกอบไซเลนในการปรับปรุงสมบัติของตัวรองรับซิลิกา จากการศึกษพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเซโคโนซีนเพิ่มขึ้นสำหรับโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับแอลฟาโอเลฟินเมื่อใช้ตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบไซเลน อย่างไรก็ตามความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นน้อยมากเมื่อเปลี่ยนชนิดของแอลฟาโอเลฟินให้มีขนาดใหญ่ขึ้น การใช้ตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบไซเลนจะทำให้เกิดการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่แคบลง การใช้ ^{13}C NMR ทำให้ทราบว่าเอทิลีนที่แทรกเข้าไปในสายโซ่พอลิเมอร์เป็นแบบสุ่ม [1]

งานวิจัยในส่วนที่สองจะเป็นการศึกษาผลของการวิธีการทำการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทิลลูมิ
นอกเซนในปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับแอลฟาโอเลฟินที่มีต่อพฤติกรรมในการผลิตพอลิเอท
ิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรง งานวิจัยนี้จะทำการยืดเกาะตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวรองรับซิลิกาแล้ว
ทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเซโคโนซีนเข้าไปโดยจากภายในและจากภายนอก จากนั้นจึงนำไปศึกษาปฏิกิริยา
โคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับแอลฟาโอเลฟิน (1-เฮกซีน 1-ออกทีน และ 1-เดกซีน) สำหรับการผลิตพอลิ
เอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรง จากงานวิจัยนี้พบว่าวิธีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเซโคโนซีนจากภายใน
จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากกว่าวิธีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายนอก ทั้งนี้ยังพบว่าอัตรา
การเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนจำนวนโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเซโคโน
ซีนเพิ่มขึ้นจนถึง 1135 ในขณะที่จุดที่เหมาะสมของจำนวนโมลของตัวกำจัดต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเซโคโนซีนจะ
มีค่าเท่ากับ 2500 นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับหนึ่งออกทีนจะให้อัตราการ
เกิดปฏิกิริยาที่มีความเสถียรในทั้งสองระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาและพบว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากการ
ทดลองนี้เป็นแบบสุ่มอีกด้วย [2]

Abstract

172522

Due to the commercial interest of using metallocene catalysts for olefin polymerization, it has led to an extensive effort for utilizing metallocene catalyst more efficiently. However, it was found that homogeneous metallocene catalytic system has two major disadvantages: the lack of morphology control of polymers produced and reactor fouling. Therefore, binding these metallocene catalysts onto inorganic supports can provide a promising way to overcome these drawbacks. Many inorganic supports such as SiO_2 , Al_2O_3 and MgCl_2 have been extensively studied. It has been mentioned that silica is the most widely used support for metallocene so far. It is known that the copolymerization of ethylene with higher 1-olefins is a commercial importance for production of elastomer and linear low-density polyethylene (LLDPE). Metallocene catalysts with methylaluminoxane (MAO) have been studied for such a copolymerization. In fact, zirconocene catalysts along with MAO have been reported for a potential use to polymerize ethylene with 1-olefins. In order to develop a better understanding of supported metallocene catalysts for ethylene/1-olefin polymerization; this present research was divided into two portions. The first portion focussed on investigation of silane modification of the silica support. The second portion was conducted in order to study the supporting effects of silica-supported MAO with zirconocene catalyst on ethylene/1-olefin copolymerization behaviors for LLDPE production. The resulted research for both portions can be summarized as follows:

First portion of this research focussed on silane modification of the silica support. Based on the study, it revealed that activities of ethylene/1-olefin copolymerization were found to increase with silane-modified silica-supported MAO using ansa-zirconocene catalyst. The increase in activities was less pronounced when higher 1-olefins were used. However, silane modification resulted in the narrower molecular weight distribution of polymers. ^{13}C NMR revealed that ethylene incorporation in all systems gave polymers with the similar triad distribution [1].

The focus of the second portion was on supporting effects of silica-supported MAO with zirconocene catalyst on ethylene/1-olefin copolymerization behaviors for LLDPE production. In this study, the MAO/SiO₂ *in situ*- and *ex situ*- supported Et(Ind)₂ZrCl₂ catalysts were prepared and studied for ethylene/1-olefin (1-hexene, 1-octene and 1-decene) copolymerization for LLDPE production. It was found that the *in situ*-supported catalytic system exhibited higher activities than the *ex situ*-one. Activities continuously increased with increasing [Al]_(MAO)/[Zr] mole ratios up to 1135. The optimum mole ratio of [Al]_(TMA)/[Zr] was found to be 2500. The ethylene-1-octene (EO) copolymerization showed the most consistency in activities for both catalytic systems. The copolymers produced in both systems were random copolymers [2].