บทคัดย่อ

T 153355

การศึกษาการเกิดพอลิเมอร์แบบสเลอรี่ของเอทิลีน ด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาบิสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ (Cp_2ZrCl_2) –ไตรเมทิลอะลูมินัม (TMA) บนตัวรองรับซิลิกาที่ดัดแปลงขึ้นด้วยสารประกอบไดเมทิลไดคลอโรไซเลน ($Cl_2Si(CH_3)_2$) และเมทิลอะลูมินอกเซน (MAO) โดยศึกษาถึงผลของอัตราส่วนเชิงโมลของอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียม $Al_{(TMA)}/Zr$ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ จากการทดลองพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนเชิงโมลของ $Al_{(TMA)}/Zr$ เท่ากับ 3000 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5.0×10^{-5} โมลต่อลิตร และอุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ 60°C นอกจากนี้ผลของสารประกอบไซเลน คือ เตตระคลอโรไซเลน ($SiCl_4$) เมทิลไตรคลอโรไซเลน (Cl_3SiCH_3) ไดเมทิลไดคลอโรไซเลน ($Cl_2Si(CH_3)_2$) และไตรเมทิลคลอโรไซเลน ($ClSi(CH_3)_3$) ที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดพอลิเมอร์ โดยใช้ภาวะพอลิเมอไรเซชันข้างต้น พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารประกอบไซเลนเป็นตามลำดับดังนี้ $SiCl_4 > Cl_3SiCH_3 > Cl_2Si(CH_3)_2 > ClSi(CH_3)_3$ พอลิเมอร์ทั้งหมดที่ได้จากปฏิกิริยาเหล่านี้มีสัณฐานที่เป็นทรงกลม อุณหภูมิของการหลอมเหลวอยู่ในช่วง 131.67-134.30 °C และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) แคบในช่วง 1.41-1.68

เมื่อศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลของ $Al_{(TMA)}/Zr$ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่อการเตรียมโคพอลิเมอร์แบบเอทิลีน/1-เฮกซีนด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Cp_2ZrCl_2 -TMA บนตัวรองรับซิลิกาที่ได้ดัดแปลงด้วย $SiCl_4$ และ MAO จากผลการทดลองพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนเชิงโมลของ $Al_{(TMA)}/Zr$ เท่ากับ 2500 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5.0×10^{-5} โมลต่อลิตร และอุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ที่ 70°C

ต่อมาศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนในระบบของการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของเอทิลีนกับ1-เฮกซีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอทิลีนบีส(อินดีนิล)เซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ ($Et(Ind)_2ZrCl_2$) บิสนอมัลบิวทิลไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ ($(n\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$) และบิสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ (Cp_2ZrCl_2)-TMA พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตามลำดับดังนี้ $Et(Ind)_2ZrCl_2 > Cp_2ZrCl_2 > (n\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$ อีกทั้งยังพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $Et(Ind)_2ZrCl_2$ มีค่าสูงสุดที่ภาวะเดียวกันกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cp_2ZrCl_2 สัณฐานของโคพอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามมีลักษณะเป็นทรงกลมคล้ายคลึงกับอนุภาคของตัวรองรับที่ได้ปรับปรุงแล้ว (precursor, $SiO_2/SiCl_4/MAO$)

หลังจากนั้นได้ขยายขอบเขตของการศึกษาออกไปโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Et(Ind)_2ZrCl_2$ ที่เตรียมบนตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบ MAO และสารประกอบไซเลน โดยใช้สารประกอบ TMA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของเอทิลีนกับ1-ออกทีน และโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนกับ1-เดกซีน พบว่าภาวะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ความว่องไวสูงที่สุดในโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับ1-ออกทีน ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ $Al_{(TMA)}/Zr$ เท่ากับ 2000 ความเข้มข้นของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเท่ากับ 3.3×10^{-5} โมลต่อลิตร และอุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ที่ 70°C และในโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับ1-เดกซีน ให้ความว่องไวสูงที่สุดเป็นภาวะเดียวกันกับการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ของเอทิลีนกับ1-เฮกซีนในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกัน โดยพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในโคพอลิเมอไรเซชันของโคโมโนเมอร์ทั้ง 3 ชนิด คือ 1-เฮกซีน 1-ออกทีน และ1-เดกซีนมีค่าดังนี้คือ 21,814 24,716 และ 19,593 (mol Polymer/mol metal.h) ตามลำดับ ดังนั้นระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการวิจัยนี้สามารถใช้ในการเตรียมโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนกับ 1-เฮกซีน 1-ออกทีน และ1-เดกซีนได้ ทั้งนี้เนื่องจากจำนวนโมลของโคโมโนเมอร์ที่เติมไม่เท่ากันจึงเปรียบเทียบกันไม่ได้

นอกจากนี้การศึกษาเปรียบเทียบพอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน (SiO_2/$SiCl_4$/MAO-Et[Ind]$_2$$ZrCl_2$+ TMA) กับพอลิเมอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาทางการค้า ($MgCl_2$/$TiCl_4$/TEA) โดยอัตราส่วนเชิงโมลของ Al/Metal เท่ากับ 2500 และ 100 ตามลำดับ พบว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนให้ค่าความว่องไวมากกว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาประมาณ 6-8 เท่าทั้งในการเตรียมพอลิเอทิลีนที่มีและไม่มีโคโมโนเมอร์ ในขณะที่พอลิเมอไรเซชันโดยไม่เติม α-โอเลฟินจะให้ความว่องไวต่ำกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนมีจำนวนของตำแหน่งที่ว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตา จึงทำให้มีอัตราการแผ่ขยายสายโซ่มากกว่า และปริมาณการเข้าร่วมของโคโมโนเมอร์ที่เป็น α-โอเลฟินในสายโซ่พอลิเมอร์ของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนจะมากกว่าในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตา เนื่องจากรัศมีอะตอมของเซอร์โคเนียมมีขนาดใหญ่กว่าไททาเนียม ทำให้มีผลของ steric effect น้อยกว่า ดังนั้นพอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนจึงมีลักษณะเป็น LDPE มากกว่า โดยที่โคโมโนเมอร์ที่มีคาร์บอนอะตอมสูงจะสามารถเข้าร่วมในสายโซ่พอลิเมอร์ได้มากขึ้นประมาณ 2 เท่า แต่ในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตานั้นการเข้าร่วมของโคโมโนเมอร์ที่มีคาร์บอนอะตอมสูงจะมีปริมาณต่ำมาก จากการมีโคโมโนเมอร์เข้าร่วมในสายโซ่พอลิเมอร์ในปริมาณมาก ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนมีลักษณะค่อนข้างเป็นอสัณฐาน (amorphous) จึงทำให้ไม่ปรากฏอุณหภูมิในการหลอมเหลวอย่างชัดเจน ผลการวิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุล พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนมีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาประมาณ 8-10 เท่า และให้ค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่แคบกว่า เนื่องจากตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตามีมากกว่าหนึ่งตำแหน่งจึงทำให้การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลกว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยน้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง แต่จะทำให้สูญเสียค่าความว่องไวไปด้วย เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้เกิด chain transfer เพิ่มขึ้น จึงทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ดังนั้นระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนจึงสามารถปรับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้โดยการปรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และสามารถปรับน้ำหนักโมเลกุลได้ในช่วงกว้าง สำหรับที่

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงมาก ๆ ค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนจะลดลง ดังนั้นจึงเป็นการป้องกันการเกิดการควบคุมไม่ได้ (run away) ของเครื่องปฏิกรณ์อย่างอัตโนมัติ จากผลการทดลองจึงเป็นไปได้ที่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับกับกระบวนการที่มีอยู่แล้วในอุตสาหกรรมนั่นคือกระบวนการสเลอรี่ โดยให้ค่าความว่องไวสูงกว่าระบบเดิมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตา แต่อย่างไรก็ตามยังต้องใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมมากกว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาเดิม 25 เท่า เนื่องจากในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาและเพื่อป้องกันการเกิดการจับตัวกันระหว่างสปีชีส์ที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเหมาะแก่การผลิตอีลาสโตเมอร์มากกว่าพอลิเมอร์

Slurry polymerization of ethylene using (biscyclopentadienyl) zirconium dichloride (Cp_2ZrCl_2) supported on methylaluminoxane (MAO)/dimethyldichlorosilane ($Cl_2Si(CH3)_2$)-treated silica and trimethylaluminum (TMA) as cocatalyst were investigated with variations of polymerization parameters ($Al_{(TMA)}/Zr$) mole ratios, catalyst concentrations, and polymerization temperatures). Catalytic activities strongly depended on those parameters and were highest at a mole ratio of $Al_{(TMA)}/Zr$ mole ratio of 3,000 , 5×10^{-5} mol/L of catalyst concentration, and 60°C of polymerization temperature. Types of silane compounds including tetrachlorosilane ($SiCl_4$), methytrichlorosilane (Cl_3SiCH_3), dimethyldichlorosilane ($Cl_2Si(CH_3)_2$), and trimethylchlorosilane ($ClSi(CH_3)_3$) were also determined under such the conditions mentioned above. The decrease in catalytic activities was observed with the different types of silane compounds in an order of ($SiCl_4$)> (Cl_3SiCH_3)> ($Cl_2Si(CH_3)_2$)> ($Cl_2Si(CH_3)_3$). The obtained polymers showed spherical morphology, having melting temperature in the range of 131-134°C with narrowing molecular weight distribution of 1.4-1.7. The copolymerization of ethylene/1-hexene was also studied using the catalytic system as mentioned above. The $SiCl_4$ and MAO were employed as support treatment. It was found that the suitable conditions were 2500 of $Al_{(TMA)}/Zr$ mole ratio , 5×10^{-5} mol/L of catalyst concentration, and 70°C of polymerization temperature.

From such the observations, three different types of metallocenc catalysts [ethylenebisindenyl zirconium dichloride; $Et(Ind)_2ZrCl_2$, bisnormalbutylcyclcpentadienyl zirconium dichloride; $(n\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$, biscyclopentadienyl zirconium dichloride; Cp_2ZrCl_2] were employed for ethylene/1-hexene copolymerization. Following relative activities were found: $Et(Ind)_2ZrCl_2 > Cp_2ZrCl_2 > (n\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$. Surprisingly, the suitable conditions of $Et(Ind)_2ZrCl_2$ catalyst were found as similar as those of Cp_2ZrCl_2 catalyst. The morphologies of copolymers obtained from those catalysts were similar to each other which had a spherical shape like the modified supports used.

As consideration of preliminary results, the immobilization of $Et(Ind)_2ZrCl_2$ catalyst on previously MAO/$SiCl_4$-treated silica and TMA as cocatalyst was selected for further studies. To provide more details, the investigations of suitable conditions with the additional of comonomer types were determined and compared. The 1-octene and 1-decene were used

in this comparison. For copolymerization of ethylene and 1-octene, the highest activity were obtained when $Al_{(TMA)}/Zr$ mole ratio of 2000, catalyst concentration of $3.3x10^{-5}$ mol/L , and polymerization temperature of 70°C were tested. In case of 1-decene used for copolymerization, the similar results were obtained as found in ethylene/1-hexene copolymerization. The catalytic activities using 1-hexene, 1-octene, and 1-decene as comonomer were 21814, 24716, and 19593 kg Polymer/mol Zr.h), respectively. Because the amounts in moles of comonomers used were different, thus it could not be compared.

Additionally, the valuable studies between metallocene catalyst ($SiO_2/SiCl_4$/ MAO-$Et[Ind]_2$ $ZrCl_2$ + TMA) and commercial Ziegler-Natta Catalyst ($MgCl_2/TiCl_4$/TEA) in terms of catalytic activity and product properties were evaluated for homopolymerization and copolymerization. The commercial Ziegler-Natta catalyst received from Bangkok Polyethylene Company was used in this study. The Al/metal (Zr and Ti) ratio of metallocene and commercial Ziegler-Natta catalyst was 2500 and 100 (proved by BPE company as the highest activity) respectively. The metallocene catalyst showed 6-8 times higher catalytic activities than the commercial Ziegler-Natta catalyst in both polymerization systems. In the both catalyst system,α-olefin polymerization will have higher rate of reaction. Because the number of active sites present on metallocene catalysts is larger compared to that in Ziegler-Natta catalyst. The insertion of α-olefin comonomer in the metallocene catalyst system is higher than the Ziegler-Natta catalyst. Because the atomic radius of Zirconium is larger than that of Titanium a resulting in less steric hindrance. Thus, polymers obtained from metallocene catalyst will have the properties more similar to LDPE than Ziegler-Natta catalyst. The high carbon atoms monomer can be approximately twice easier involved in the polymerization in metallocene catalyst system than the Ziegler-Natta catalyst which the insertion of high carbon atoms monomer is hardly found. Because of the high carbon atoms monomer insertion, polymer from metallocene catalyst will be more in the amorphous and the melting peaks of the olefin crystal are suppressed. For molar mass analysis, it was found that the molecular weight of the polymer from metallocene catalyst system will be 8-10 times lower than the polymer from Ziegler-Natta catalyst and the polydispersity of the polymer from metallocene system will be narrower. Because Ziegler-Natta catalyst has multiple sites of active centers leading to broader molecular weight distribution compared to those in metallocene catalysts which has single site nature. Moreover, the molecular weight

of the polymer were obtained from the metallocene catalyst is higher when the reaction temperature decreased, but the low polymerizations temperature will cause the low activity. Because chain transfer reaction rate increases with rising the polymerization temperatures. However, the polymer were obtained from the metallocene catalyst can be easily control the molecular weight by adjusting the polymerization temperature in the wider range. Fortunately, the activity of metallocene catalyst will be also lower at high temperature, so the run away reaction is automatically controlled. From this research, it can be concluded that the direction of commercially application of metallocene catalyst will be in the area of supported catalyst in the slurry process with the same Ziegler-Natta instruments but with the higher activity. When the amount of cocatalyst was considered, the metallocene catalyst was still requiring 25 times larger amount of cocatalyst than the commercial Ziegler-Natta catalyst. Because in metallocene system, the addition of a cocatalyst is needed in order to activate the catalyst and also prevent the coupling of reactive species resulted in catalyst deactivation. The polymer were obtained from the metallocene catalyst will have lower molecular weight which suit to produce VLDPE or ULDPE and elastomer than the polymer.