โคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนและนอร์บอร์นีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/เมทิลอะลูมินอกเซน

นางสาวอภิรดี คดดี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5173-7

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND NORBORNENE WITH ZIRCONOCENE/ METHYLALUMINOXANE CATALYST

Miss Apiradee Khotdee

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic year 2003

ISBN 974-17-5173-7

Thesis Title	COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND NORBORNENE WITH ZIRCONOCENE /METHYLALUMINOXANE CATALYST
By	Miss Apiradee Khotdee
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Montree Wongsri, D.Sc.)

..... Thesis Advisor
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

..... Member
(Assistant Professor Siriporn Damrongsakkul, Ph.D.)

..... Member
(Bunjerd Jongsomjit, D.Eng.)

อภิรดี คดดี : โคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนและนอร์บอร์นีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/เมทิลอะลูมินอกเซน (COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND NORBORNENE WITH ZIRCONOCENE / METHYLALUMINOXANE CATALYST) อ.ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 95 หน้า ISBN 974-17-5173-7

งานวิจัยนี้ศึกษาการเกิดโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนและนอร์บอร์นีนด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเอทิลีนบีสอินดีนิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ โดยใช้เมทิลอะลูมินอกเซนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (rac-Et[Ind]$_2$ZrCl$_2$/MAO, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1) ได้รวบรวมผลของภาวะโคพอลิเมอไรเซชันกล่าวคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลองนี้ ได้แก่ rac-Et[Ind]$_2$ZrCl$_2$ (n-BuCp)$_2$ZrCl$_2$ Cp$_2$ZrCl$_2$ Cp$_2$TiCl$_2$ CpTiCl$_3$ Cp*TiCl$_3$ และ Cp*TiMe$_3$ พบว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ให้ค่าความว่องไวสูงที่สุด ปริมาณการเข้าร่วมของนอร์บอร์นีนในสายโซ่โคพอลิเมอร์มากที่สุด และค่าความเป็นผลึกต่ำที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยา CpTiCl$_3$ Cp*TiCl$_3$ และ Cp*TiMe$_3$ ไม่สามารถทำให้เกิดโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนและนอร์บอร์นีนได้ การเปรียบเทียบค่าความว่องไวระหว่างระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาบิสไซโคเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ (Cp$_2$ZrCl$_2$/MAO, ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2) พบว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2 ให้ค่าความว่องไวสูงกว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 ในการทำพอลิเมอไรซชันของเอทิลีน แต่ให้ค่าความว่องไวต่ำกว่าเมื่อทำโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนและนอร์บอร์นีน เมื่อเพิ่มปริมาณนอร์บอร์นีนพบว่าทั้งสองระบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าความว่องไวลดลง โดยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 มีการลดลงสูงกว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2 ในการศึกษาเปรียบเทียบการทำโคพอลิเมอไรเซชันในระบบที่ใช้โทลูอีนและไซลีนเป็นตัวทำละลาย พบว่าทั้งสองระบบให้ค่าความว่องไวและปริมาณการเข้าร่วมของนอร์บอร์นีนในโคพอลิเมอร์ลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการทำโคพอลิเมอไรเซชัน ดังนั้นชนิดของตัวทำละลายจึงไม่มีผลต่อการลดลงของปริมาณนอร์บอร์นีนในโคพอลิเมอร์เมื่อเวลาในการทำโคพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น และพบว่าไม่สามารถทำโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนและนอร์บอร์นีนในระบบซึ่งใช้ตัวทำละลายที่มีโครงสร้างเป็นโซ่ตรง ได้แก่ 1-เฮกเซน 1-เฮปเทน และ1-เดกเคน

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2546.....

##4470641221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD : COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND NORBORNENE / ZIRCONOCENE CATALYST/ METHYLALUMINOXANE

APIRADEE KHOTDEE : COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND NORBORNENE WITH ZIRCONOCENE / METHYLALUMINOXANE CATALYST. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. 95pp. ISBN 974-17-5173-7

In this research, ethylene and norbornene copolymerization was carried out with rac-ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride catalyst system in the presence of methylaluminoxane as a cocatalyst (rac-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$/MAO, Catalyst 1). Effects of reaction conditions i.e. [Al]$_{MAO}$/[Metal] ratio, catalyst concentrations and reaction temperatures in copolymerization are summarized. The effect of different types metallocene catalyst such as rac-Et[Ind]$_2$ZrCl$_2$, (n-BuCp)$_2$ZrCl$_2$, Cp$_2$ZrCl$_2$, Cp$_2$TiCl$_2$, CpTiCl$_3$, Cp*TiCl$_3$ and Cp*TiMe$_3$ indicated that Catalyst 1 showed the highest catalytic activity and gave copolymers containing the highest amount of norbornene and the lowest crystallinity. However, the catalyst system of CpTiCl$_3$, Cp*TiCl$_3$ and Cp*TiMe$_3$ can not be conducted copolymerization of ethylene and norbornene. The comparison between Catalyt 1 and biscyclopentadienylzirconium dichloride (Cp$_2$ZrCl$_2$/MAO, Catalyst 2) catalyst systems, Catalyst 2 showed higher activity than Catalyst 1 in homopolymerization of ethylene however, an opposite trend in copolymeriztion of ethylene and norbornene was found for both systems. The catalytic activity decreased with increasing norbornene concentrations for both zirconocene catalyst systems. The decreased activity for Catalyst 1 is higher than that of Catalyst 2. Ethylene and norbornene copolymerization with rac-Et[Ind]$_2$ZrCl$_2$/MAO catalyst system was performed in toluene or xylene as a solvent. For the both systems, the catalytic activity and norbornene content in copolymer decreased with increasing the polymerization times therefore, the effect of different solvents was not observed. However, ethylene and norbornene copolymerization was not proceeded in the system which used aliphatic solvents, i.e. 1-hexane, 1-heptane and 1-decane.

Department...Chemical Engineering..... Student's signature.....Apiradee Khotdee
Field of study...Chemical Engineering.... Advisor's signature.....Piyasan Prasertdam
Academic year.....2003.....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to give special recognition to Professor Piyasan Praserthdam, my advisor for his invaluable suggestion and highly constructive comments.

I wish also to thank to Dr. Montree Wongsri, chairman of the committee, Associate Professor Siriporn Damrongsakkul and Dr. Bunjerd Jongsomjit who were members of the examining committee are acknowledged for their spending time in review my thesis and for their criticism and advice on my work.

Thanks for the financial support are conveyed to The Thailand Research Fund (TRF) and Graduate School of Chulalongkorn University.

This thesis would not be possible without the kind assistance from Associate Professor Takeshi Shiono, Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC), Chulalongkorn University, for NMR characterization by Ms. Wanna Sririnnuth and SEM characterization by Ms. Bungon Wattanaaumpi, Central Instrument Facility Faculty of Science Mahidol University for DSC characterization by Ms. Pungpit Komprapunt, Department of Science Service for NMR analysis by Ms. Nongnaphat Duangdee, Tosho Akzo (Japan), BASF and Capolactam Thai Co., Ltd., Bangkok Polyethylene Co., Ltd. (BPE) and National Petrochemical (NPC) for chemical supply.

Finally, I would like to manifest my greatest gratitude to my parents and my brother, all friends especially Mr.Chinnawate Charoenchitt and colleagues in Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University for their tremendous support and overwhelming encouragement, which embodied the completion of this work.

CONTENTS

PAGE

CONTENTS(Cont.)

PAGE

CONTENTS(Cont.)

PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURE **PAGE**

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURE **PAGE**

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURE **PAGE**

LIST OF FIGURES (Cont.)

FIGURE **PAGE**

LIST OF ABBREVIATIONS

ABS	Acrylonitrile-Butadiene-Styrene
C-NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance
COC	Cyclic Olefin Copolymer
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ENB	Ethylene and norbornene copolymer
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GPC	Gel Permeation Chromatography
HDPE	High Density Polyethylene
IN	Indanylnorbornene
LDPE	Linear Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MAO	Methylaluminoxane
MCOC	Cyclic Olefin Copolymer Produced with Metallocene Catalysts
MM	Molar Mass
MMD	Molar Mass Distribution
MWD	Molecular Weight Distribution
NB	Norbornene
PC	Polycarbonate
PN	Phenylnorbornene
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
SEM	Scanning Electron Microscopy
SSC	Single Site Catalyst
TEA	Triethylaluminum
TIBA	Triisobutylaluminum
TMA	Trimethylaluminum
TOPAS	Thermoplastic Olefin Polymer of Amorphous Structure
TREF	Temperature Rising Elution Fractionation
ULDPE	Ultra Low Density Polyethylene
VLDPE	Very Low Density Polyethylene