

การสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรงกับอะลูมินา
โดยการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอินซิทูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน



นายชนาริป เดชอรัญญ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE (LLDPE)
/ALUMINA NANO COMPOSITE VIA *IN SITU* POLYMERIZATION WITH
METALLOCENE CATALYSTS

Mr. Chanathip Desharun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

490876

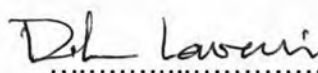
Thesis Title SYNTHESIS OF LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE
(LLDPE) /ALUMINA NANO COMPOSITE VIA *IN SITU*
POLYMERIZATION WITH METALLOCENE CATALYSTS

By Mr. Chanathip Desharun

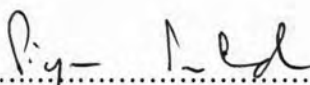
Field of Study Chemical Engineering

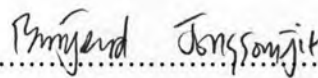
Thesis Advisor Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.

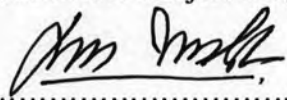
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

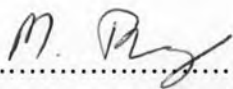

..... Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

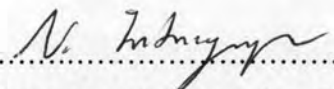
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Professor Piyasan Praserttham, Dr.Eng.)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)


..... Member
(Associate Professor ML. Supakanok Thongyai, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Muenduen Phisalaphong, Ph.D.)


..... Member
(Nawaporn Intaragamjon, D.Eng)

ชนาธิป เชนอร์ญ : การสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบ
 โഴ้ตรงกับอะลูมินาโดยการพอลิเมอไรเซชันแบบอินซิทูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลซีน
 (SYNTHESIS OF LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE (LLDPE)/ ALUMINA NANO
 COMPOSITE VIA *IN SITU* POLYMERIZATION WITH METALLOCENE CATALYSTS)
 อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร 95 หน้า.

ในปัจจุบันมีการใช้พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบ โซ้ตรงอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอุตสาหกรรมพลาสติกฟิล์ม แต่การนำพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบ โซ้ตรงไปใช้ ถูกจำกัดโดยข้อค้อยบางประการได้แก่ ทนต่อแรงกระแทกได้น้อย, ทนต่ออุณหภูมิได้ต่ำ ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่าปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอรัของเอทิลีนกับ1-โอเลฟินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลซีนสามารถสังเคราะห์โพลีเอทิลีนชนิด โซ้ตรงซึ่งมีความหนาแน่นต่ำได้ คุณสมบัติทางกลของโพลีเอทิลีนตัวดังกล่าวที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถปรับปรุงได้ โดยการเติมสารปรุงแต่งประเภทอินทรีย์หรืออนินทรีย์บางตัวลงไป สำหรับการเติมสารปรุงแต่งที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรลงไป ในพอลิเมอรั จะเรียกพอลิเมอรัเหล่านั้นว่าเป็นพอลิเมอรันาโนคอมโพสิต วิธีในการเตรียมพอลิเมอรันาโนคอมโพสิตโดยส่วนมากมีอยู่สามวิธี คือ การผสมโดยใช้ตัวทำละลาย, การผสมโดยการหลอมความร้อน และ วิธีอินซิทูพอลิเมอไรเซชัน โดยวิธีอินซิทูพอลิเมอไรเซชันได้รับการยอมรับว่าเป็นวิธีการเตรียมพอลิเมอรันาโนคอมโพสิตที่ช่วยทำให้อุณหภูมิของสารปรุงแต่งที่ใส่ลงไปมีการกระจายตัวได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดพันธะกันโดยตรงระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับพื้นผิวของอนุภาคระดับนาโนเมตรของสารปรุงแต่ง ดังนั้นระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอรัดังกล่าว จะต้องมีการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ไว้บนพื้นผิวของอนุภาคระดับนาโนเมตรของสารปรุงแต่ง ในการศึกษานี้จะสังเคราะห์พอลิเมอรันาโนคอมโพสิตโดยวิธีอินซิทูพอลิเมอไรเซชันโดยใช้เซอร์โค โนซีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ คราย โมดิฟายเมธิลอะลูมินอกเซนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม อะลูมินาขนาด 45 นาโนเมตรจะถูกนำมาใช้เป็นสารปรุงแต่ง และศึกษาถึงผลของปริมาณของสารปรุงแต่งต่อคุณสมบัติของพอลิเมอรั และเปรียบเทียบกับผลของสารปรุงแต่งขนาดนาโนเมตรชนิดอื่น อะลูมินาที่ใช้รวมทั้งพอลิเมอรันาโนคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปทดสอบคุณสมบัติต่อไป

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ปีการศึกษา2549.....

#4870653121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
 KEY WORD : ZIRCONOCENE CATALYST/ALUMINA/LLDPE
 /SUPPORTED CATALYST/POLYMER NANOCOMPOSITES

CHANATHIP DESHARUN: SYNTHESIS OF LINEAR LOW-DENSITY
 POLYETHYLENE (LLDPE) /ALUMINA NANOCOMPOSITE VIA *IN SITU*
 POLYMERIZATION WITH METALLOCENE CATALYSTS
 THESIS ADVISOR: BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 95 pp.

It is known that linear low-density polyethylene (LLDPE) can be synthesized by copolymerization of ethylene and 1-olefins using metallocene catalysts. However, the properties of LLDPE can be improved by adding organic or inorganic fillers. It should be mentioned that by adding nanoscale fillers into LLDPE, LLDPE-nanocomposites can be achieved. Among methods to produce polymer nanocomposites such as solution blending, melt mixing process and *in situ* polymerization, the *in situ* polymerization is perhaps the most promising method to produce the LLDPE-nanocomposite with an exceptional dispersion of nanoparticles inside the polymer matrix. This is due to the direct linkage of active centers to the surface of nanoparticles. Therefore, it is necessary to immobilize the active centers onto nanoparticle surface or fillers. In this present study, LLDPE/Al₂O₃-nanocomposites were synthesized by the *in situ* polymerization with dried-modified methylaluminoxane (d-MMAO)/zirconocene catalyst. The nano-Al₂O₃ was commercially obtained from Aldrich. The amounts of nanomaterials filled were also varied. Yields, activities, and polymer morphologies were discussed. It was found that the polymerization activity strongly depended on the [Al]_{d-MMAO}/[Zr] ratios. The samples were further characterized using SEM/EDX, DSC, ¹³C NMR, and GPC.

Department ...Chemical Engineering.....

Field of study...Chemical Engineering...

Academic year.....2006.....

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Chanathip Desharun
 Bunjerd Jongsomjit

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his sincere gratitude and appreciation to his advisor, Dr. Bunjerd Jongsomjit, for his invaluable suggestions, stimulating, useful discussions throughout this research and devotion to revise this thesis otherwise it can not be completed in a short time. In addition, the author would also be grateful to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, as the chairman, and Associate Professor Supakanok Thongyai, Assistant Professor Muenduen Phisalaphong and Dr. Nawaporn Intaragamjon as the members of the thesis committee. The financial supports from the National Research Council of Thailand (NRCT), Thailand Research Fund (TRF) and Thailand Japan Technology Transfer Project (TJTTP-JBIC) are also gratefully acknowledged.

Most of all, the author would like to express his highest gratitude to his parents who always pay attention to his all the times for suggestions and have provided his support and encouragement. The most success of graduation is devoted to his parent.

Finally, the author wishes to thank the members of the Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University for their assistance especially Dr. Nawaporn Intaragamjon, Mr. Sirichai Reeyakad and Mr. Sonthi Khamsanga.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Objective of the Thesis	4
1.2 Scope of the Thesis	4
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS	5
2.1 Background on Polyolefin Catalysts	5
2.1.1 Catalyst Structure.....	5
2.1.2 Polymerization mechanism.....	8
2.1.3 Cocatalysts.....	11
2.1.4 Catalyst Activity.....	14
2.1.5 Copolymerization.....	15
2.2 Heterogenous Systems.....	19
2.2.1 Catalyst Chemistry.....	19
2.2.2 Supporting Methods.....	20
2.3 Polymer nanocomposites.....	21
2.4 Linear low density polyethylene (LLDPE) nanocomposites.....	25
2.5 Alumina nanocomposites.....	27
CHAPTER III EXPERIMENTAL	30
3.1 Chemicals.....	30
3.2 Equipments.....	31
3.2.1 Cooling System.....	31
3.2.2 Inert Gas Supply.....	31
3.2.3 Magnetic Stirrer and Heater.....	32
3.2.4 Reactor.....	32
3.2.5 Schlenk Line.....	32

	Page
3.2.6 Schlenk Tube	33
3.2.7 Vacuum Pump.....	34
3.2.8 Polymerization line.....	34
3.3 Characterizing Instruments.....	34
3.3.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	34
3.3.2 Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	35
3.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM) and (EDX).....	35
3.3.4 X-ray diffraction (XRD).....	35
3.3.5 Gel permeation chromatography (GPC).....	35
3.3.6 Transmission Electron Microscopy (TEM).....	36
3.4 Preparation of fillers.....	36
3.4.1 Preparation of nano-materials.....	36
3.4.2 Preparation of dried-MMAO (d-MMAO).....	36
3.4.3 Preparation of nano Al ₂ O ₃ -supported d-MMAO (d-MMAO/Al ₂ O ₃).....	37
3.5 Ethylene and hexene Copolymerization Procedure.....	36
3.6 Characterization.....	39
3.6.1 Nano-materials.....	39
3.6.2 Catalyst precursor d-MMAO filled (filler).....	39
3.6.3 LLDPE-nanocomposites.....	39
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....	41
4.1 Nano-alumina as a filler of LLDPE-Al ₂ O ₃ nanocomposite synthesized via <i>in situ</i> polymerization with various [Al] _{d-MMAO} /[Zr] _{cat} ratios.....	41
4.1.1 Characterization of fillers and catalyst precursors with X-ray diffraction (XRD).....	41
4.1.2 Characterization of fillers and catalyst precursors with Transmission electron microscope (TEM).....	42
4.1.3 Effect of nano-Alumina with various [Al] _{d-MMAO} /[Zr] _{cat} ratios on activity and characteristics of LLDPE.....	43
4.1.4 Characterization of LLDPE-nanocomposites with nuclear magnetic resonance (NMR).....	45

	Page
4.1.5 The effect of nano-Alumina on the morphologies of LLDPE nanocomposites.....	47
4.1.6 The distribution of nano-Al ₂ O ₃ in LLDPE-nanocomposites.....	48
4.1.7 Characterization of LLDPE-nanocomposites with transmission electron microscope (TEM).....	49
4.2 Effect of the amount of nano-Al ₂ O ₃ on properties of LLDPE.....	50
4.2.1 Effect of the amount of nano-Al ₂ O ₃ on activity and characteristics of LLDPE-Al ₂ O ₃ nanocomposites.....	50
4.2.2 Characterization of LLDPE-nanocomposites (fixed ratio of [Al] _{d-MMAO} /[Zr] = 1135) with Nuclear Magnetic Resonance	51
4.2.3 The effect of nano-Alumina on the morphologies of LLDPE-nanocomposites (fixed ratio of [Al] _{d-MMAO} /[Zr] = 1135).....	52
4.3 LLDPE/nanocomposites with various types of nano inorganic materials..	53
4.3.1 Effect of types of nano inorganic materials on activity and characteristics of LLDPE nanocomposites. (fixed ratio of [Al] _{d-MMAO} /[Zr] = 3405).....	53
4.3.2 Characterization of LLDPE-nanocomposites using various types of nano inorganic materials with Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	55
4.3.3 The effect of types of nano-material on the morphologies of LLDPE-nanocomposites.....	56
CHAPTER V CONCLUSIONS & RECOMMENDATIONS.....	57
5.1 Conclusions.....	57
5.2 Recommendations.....	58
REFERENCES.....	59
APPENDICES.....	63
APPENDIX A.....	64
APPENDIX B.....	74
APPENDIX C.....	84
APPENDIX D.....	88
APPENDIX E.....	90

VITA.....

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Representative Examples of Metallocenes.....	6
4.1 Activity of LLDPE-Al ₂ O ₃ nanocomposites	43
4.2 Characteristics of LLDPE nanocomposites	44
4.3 Triad distribution obtained from ¹³ C NMR of LLDPE-Al ₂ O ₃ nanocomposites.....	47
4.4 Activity and characteristics of LLDPE-Al ₂ O ₃ nanocomposites at [Al] _{d-MMAO} /[Zr] = 1135.....	50
4.5 Characteristics of LLDPE nanocomposites at [Al] _{d-MMAO} /[Zr] = 1135.....	51
4.6 Triad distribution obtained from ¹³ C NMR of LLDPE-Al ₂ O ₃ nanocomposites.....	52
4.7 Activity and characteristics of LLDPE-nanocomposites at [Al] _{d-MMAO} /[Zr] = 3405.....	54
4.8 Characteristics of LLDPE nanocomposites at [Al] _{d-MMAO} /[Zr] = 3405.....	55
4.9 Triad distribution ^a obtained from ¹³ C NMR of LLDPE-nanocomposites.....	55

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 (a) Surface area per unit volume vs. particle size.....	3
1.2 (b) Interparticle distance.....	3
2.1 Molecular structure of metallocene	5
2.2 Some of zirconocene catalysts structure	6
2.3 Scheme of the different metallocene complex structures.....	7
2.4 Cossee mechanism for Ziegler-Natta olefin polymerization.....	8
2.5 The propagation step according to the trigger mechanism.....	9
2.6 Propagation mechanism in polymerization.....	9
2.7 Chain transfer via β -H elimination.....	10
2.8 Chain transfer via β -CH ₃ elimination.....	10
2.9 Chain transfer to aluminum.....	11
2.10 Chain transfer to monomer.....	11
2.11 Chain transfer to hydrogen.....	11
2.12 Early structure models for MAO.....	12
2.13 Representation of MAO showing the substitution of one bridging methyl group by X ligand extracted from $\text{racEt(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (X = Cl, NMe ₂ , CH ₂ Ph).....	13
2.14 (a) Pure polypropylene and (b) polypropylene with 9.2% volume filler.....	22
2.15 Debonding around 50 and 12 nm particles.....	24
3.1 Inert gas supply system.....	32
3.2 Schlenk line.....	33
3.3 Schlenk tube.....	33
3.4 diagram of system in slurry phase polymerization.....	34
4.1 XRD patterns of the nano-Al ₂ O ₃ before/ after impregnation with d-MMAO.	42
4.2 TEM micrographs of the Al ₂ O ₃ nanofiller before and after impregnation with d-MMAO	43
4.3 Conceptual model for immobilization of d-MMAO on Al ₂ O ₃ nanofiller.....	46
4.4 Morphologies of (a) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.1 g of filler), (b) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.2 g of filler) and (c) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.3 g of filler).....	47

Figure	Page
4.5 SEM micrographs and EDX mapping of (a) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.1 g of filler), (b) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.2 g of filler) and (c) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.3 g of filler).....	48
4.6 TEM micrographs of (a) nano-Al ₂ O ₃ filler (b) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.1 g of filler), (c) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.2 g of filler) and (d) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.3 g of filler).....	49
4.7 Morphologies of (a) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.1 g of filler), (b) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.2 g of filler) and (c) nano-Al ₂ O ₃ -filled LLDPE composite (0.3 g of filler) (fixed ratio of [Al] _{d-MMAO} /[Zr] = 1135).....	52
4.8 Morphologies of LLDPE/nanocomposites with various type of fillers.....	56
4.9 Morphologies of LLDPE/ nanocomposites with 0.3 g of nano-Titania a) ×100 b) ×2500.....	56
A-1. DSC curve of LLDPE-homogeneous at Al/Zr = 1135.....	65
A-2. DSC curve of LLDPE-nanocomposites with 0.1 g of nano-Alumina	66
A-3. DSC curve of LLDPE-nanocomposites with 0.2 g of nano-Alumina	67
A-4. DSC curve of LLDPE-nanocomposites with 0.3 g of nano-Alumina	68
A-5. DSC curve of LLDPE-nanocomposites with 0.2g of nano-Alumina (fixed ratio of Al/Zr).....	69
A-6. DSC curve of LLDPE-nanocomposites with 0.3 g of nano Alumina (fixed ratio of Al/Zr).....	70
A-7. DSC curve of LLDPE-nanocomposites with 0.3 g of nano-silica	71
A-8. DSC curve of LLDPE-nanocomposites with 0.3 g of nano-ZnO.....	72
A-9. DSC curve of LLDPE-nanocomposites with 0.3 g of nano-TiO ₂	73
B-1. ¹³ C-NMR spectrum of LLDPE with 1-hexene at Al/Zr = 1135.....	75
B-2. ¹³ C-NMR spectrum of LLDPE-nanocomposites with 0.1g of nano-Al ₂ O ₃ ...	76
B-3. ¹³ C-NMR spectrum of LLDPE-nanocomposites with 0.2 g of nano-Alumina.....	77
B-4. ¹³ C-NMR spectrum of LLDPE-nanocomposites with 0.3 g of nano-Alumina.....	78

Figure	Page
B-5. ^{13}C -NMR spectrum of LLDPE-nanocomposites with 0.2 g of nano-Alumina fixed $[\text{Al}]_{\text{d-MMAO}} / [\text{Zr}] = 1135$	79
B-6. ^{13}C -NMR spectrum of LLDPE-nanocomposites with 0.3 g of nano-Alumina fixed $[\text{Al}]_{\text{d-MMAO}} / [\text{Zr}] = 1135$	80
B-7. ^{13}C -NMR spectrum of LLDPE-nanocomposites with 0.3g of nano-Silica...	81
B-8. ^{13}C -NMR spectrum of LLDPE-nanocomposites with 0.3g of nano-ZnO.....	82
B-9. ^{13}C -NMR spectrum of LLDPE-nanocomposites with 0.3g of nano-Titania.	83
C-1. GPC curve of LLDPE homogeneous system $[\text{Al}]_{\text{d-MMAO}}/[\text{Zr}]_{\text{cat}}=1135$	85
C-2. GPC curve of LLDPE/nano-alumina composite at $[\text{Al}]_{\text{d-MMAO}}/ [\text{Zr}]_{\text{cat}}=2270$, catalyst precursor = 0.1 g.....	85
C-3. GPC curve of LLDPE/nano-alumina composite at $[\text{Al}]_{\text{d-MMAO}}/ [\text{Zr}]_{\text{cat}}=2270$, catalyst precursor= 0.2 g.....	86
C-4. GPC curve of LLDPE/nano-alumina composite at $[\text{Al}]_{\text{d-MMAO}}/[\text{Zr}]_{\text{cat}}=3405$, catalyst precursor= 0.3 g.....	86
C-5. GPC curve of LLDPE/nano-alumina composite at $[\text{Al}]_{\text{d-MMAO}}/[\text{Zr}]_{\text{cat}}=1135$, catalyst precursor= 0.2 g.....	87
C-6. GPC curve of LLDPE/nano-alumina composite at $[\text{Al}]_{\text{d-MMAO}}/[\text{Zr}]_{\text{cat}}=1135$, catalyst precursor= 0.3 g.....	87