อิทธิพลของสารให้อิเล็กตรอนภายในและสารให้อิเล็กตรอนภายนอกในตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาแบบตัวรองรับต่อไอโซแทกติกซีตีของพอลิโพรพิลีน

นางสาว นิษฐกานต์ ฉัตรเท

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-639-109-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17920541

INFLUENCE OF INTERNAL AND EXTERNAL ELECTRON-DONORS IN A SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST ON ISOTACTICITY OF POLYPROPYLENE

Miss. Nittakant Chattay

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 974-639-109-7

Thesis Title	Influence of Internal and External Electron-Donors in a Supported Ziegler-Natta Catalyst on Isotacticity of Polypropylene
By	Miss. Nittakant Chattay
Department	Chemical Engineering
Thesis advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.
Co-advisor	Aticha Chaisuwan, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirments for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.....Thesis Co-advisor

(Aticha Chaisuwan, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D)

.....Member

(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

นิษฐกานต์ ฉัตรเท : อิทธิพลของสารให้อิเล็กตรอนภายในและสารให้อิเล็กตรอนภายนอกในตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาแบบตัวรองรับต่อไอโซแทกติกซิตีของพอลิโพรพิลีน (INFLUENCE OF INTERNAL AND EXTERNAL ELECTRON-DONORS IN A SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST ON ISOTACTICITY OF POLYPROPYLENE)
อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ดร.อธิชา ฉายสุวรรณ, 116 หน้า. ISBN 974-639-109-7.

การเกิดพอลิเมอร์แบบของเหลวผสมของโพรพิลีนด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมเตตราคลอไรด์-ไตรเอทิลอลูมินัมบนตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ถูกค้นคว้าเพื่อศึกษาผลของการเติมสารให้อิเล็กตรอนจากภายในและสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่อการสังเคราะห์พอลิโพรพิลีน ภาวะที่เหมาะสมที่ใช้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนโดยโมลของอลูมินัมต่อไททาเนียมเท่ากับ 167 ที่ความดันโพรพิลีนเท่ากับ 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส โดยสารให้อิเล็กตรอนจากภายในที่ใช้ในการศึกษานี้คือ ไดเอทิลพาทัลเลทและสารให้อิเล็กตรอนภายนอกที่ใช้คือ เตตระเอทอกซีไซเลน เมทิลไตรเอทอกซีไซเลน ไดเมทิลไดเอทอกซีไซเลน ไตรเมทิลเอทอกซีไซเลน และฟินิลไตรเอทอกซีไซเลน โดยใช้ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่ออลูมิเนียมเท่ากับ 0.05 จากการศึกษาได้พบว่าการมีสารให้อิเล็กตรอนจากภายในจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมเตตราคลอไรด์-ไตรเอทิลอลูมินัมบนตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์มีค่าความว่องไวเพิ่มขึ้นโดยที่ค่าไอโซแทกติกไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ในขณะที่จำนวนหมู่อัลคอกซีในสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกมีผลต่อความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาและค่าไอโซแทกติกของพอลิโพรพิลีน นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงความว่องไวโดยใช้สารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่างกันมีลำดับคงเดิม แม้ว่าจะมีหรือไม่มีสารให้อิเล็กตรอนจากภายในและไม่ขึ้นกับวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต นิษฐกานต์ ฉัตรเท
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C817062 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: ZIEGLER-NATTA / SUPPORTED CATALYST / POLYPROPYLENE / INTERNAL ELECTRON DONOR / EXTERNAL ELECTRON DONOR
NITTAKANT CHATTAY : INFLUENCE OF INTERNAL AND EXTERNAL ELECTRON-DONORS IN A SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST ON ISOTACTICITY OF POLYPROPYLENE. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing., CO-ADVISOR : ATICHA CHAISUWAN, Ph.D. 116 pp. ISBN 974-639-109-7.

The slurry polymerization of propylene with $TiCl_4$-$AlEt_3$ catalyst system on $MgCl_2$ support was investigated to study the effect of addition of internal electron donor and external electron donor to polypropylene synthesis. The suitable conditions are Al/Ti molar ratio of 167, at propylene pressure of 100 psi, and at the temperature of 90 °C. Internal electron donor used in this study was diethyl phthalate and external electron donor used were tetraethoxysilane (TES), methyltriethoxysilane (MTES), dimethyldiethoxysilane (DMDES), trimethylethoxysilane (TMES), and phenyltriethoxysilane (PTES) at molar ratio of external electron donor/Al of 0.05. It was found that the presence of the internal electron donor in $TiCl_4$-$AlEt_3$ catalyst on $MgCl_2$ support attributes the higher activity while the isotactivity remains unchanged. The number of alkoxy groups in external electron donor had an effect on catalyst activity and isotacticity of polypropylene. It was also observed that the sequence of the change of the activity by different external electron donors was the same irrespective of the presence or absence of internal electron donor and also not depended on the methods of the preparation of the catalyst.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต นิตย์กานต์ ฉัตรเต
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude to Professor Dr. Piyasan Praserthdam, her advisor, for his supervision and valuable guidance of this study, and to Dr. Aticha Chaisuwan, her co-advisor, for the valuable advice. She is also grateful to Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Dr.Suphot Phatanasri and Dr. Wimonrat Trakarnpruk as a chairman and members of the thesis committee, respectively.

Thanks for the financial support are due to Department of Chemical Engineering and Graduate School, Chulalongkorn University.

Sincere thanks to Bangkok Polyethylene Co. Ltd. for chemical supply and Molecular Weight Measurement by GPC, Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC) for some characterized instruments, Polymer Engineering Research Laboratory for melting point measurement.

In addition, she would like to thank to Mr. Chalongchai Banglab and Mr. Yosatorn Sakdejayont for their advices, and all people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, for their assistance.

Finally, the author would like to dedicate this thesis to her parents, who generously supported and encouraged her through the years spent on this study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI).....iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....v
ACKNOWLEDGEMENTS.....vi
LIST OF TABLES.....ix
LIST OF FIGURES.....x
LIST OF SCHEMES.....xiv
CHAPTER
I INTRODUCTION.....1
1.1 The Objective of the Thesis.....2
1.2 The Scope of the Thesis.....2
II LITERATURE REVIEW.....4
III THEORY.....15
3.1 Polymer Structures.....16
3.2 Definition of the Ziegler-Natta catalyst.....21
3.3 Mechanism of Propylene Polymerization.....21
3.4 Mechanism for Stereochemical Control of α-Olefins.....35
3.5 Growth and Replication of Polymer Particle.....38
3.6 Modification of Ziegler-Natta catalysts by Third Components.....39
3.7 Supported Ziegler-Natta catalysts.....45
IV EXPERIMENT.....60
4.1 Chemicals.....60
4.2 Equipment.....61
4.3 Catalyst Preparation Procedure.....65
4.4 Polymerization Procedure.....65
4.5 Characterization of the Polypropylene Product.....66

CONTENTS (continued)

PAGE

4.6 Catalyst Characterization.....69

V RESULTS & DISCUSSION.....85

5.1 Characterization of the Prepared Catalyst.....85

5.2 Catalytic Activity and Isotacticity of Products..... 92

5.3 Characterization of Polypropylene Products.....99

VI CONCLUSION & RECOMMENDATION.....109

REFERENCES.....110

VITA.....116

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Physical Properties of Isotactic, Syndiotactic, Atactic Polypropylene	1
3.1	Catalyst based on reaction products of surface hydroxyl-containing compounds with transition metal compounds	50
3.2	Selected catalyst based on reduction products of magnesium alkoxides with transition metal compounds	51
3.3	Some selected magnesium chloride catalysts	52
5.1	The amount of titanium and magnesium in the prepared supported Ziegler-Natta catalyst	85
5.2	Surface area of the materials in each step of the catalyst preparation	86
5.3	Effect of electron donors on the activities and active sites of the prepared catalyst	90
5.4	Identification of infrared spectrum of polypropylene	99
5.5	Effect of external electron donor on melting temperature of polypropylene	101

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

3.1 Planar representation of chains of polypropylene.....19

3.2 Chain models of helices of (a) isotactic and (b) syndiotactic polypropylene.....20

3.3 Scheme of polymerization of vinyl monomers under formation of isotactic polymer.....23

3.4 Three proposed model of active sites.....24

3.5 Cossee's monometallic mechanism for stereospecific polymerization.....25

3.6 De Brujin's monometallic mechanism.....26

3.7 Rodriguez and Van Looy's mechanism.....27

3.8 Natta's mechanism.....28

3.9 Patat-Sinn's mechanism.....29

3.10 Boor's mechanism.....30

3.11 Friendlander and Oita's radical mechanism where initation is effected by the transfer of an electron from the transition metal to the olefn.....31

3.12 Duck's radical mechanism.....32

3.13 Van Helden and Kooyman's mechanism.....33

3.14 Gilchrist's anionic mechanism.....34

3.15 Assumption (1) the change of propagation rate constant by electron donor.....41

3.16 Assumption (2) the change of the number of active center by electron donor.....42

3.17 Influence of milling on magnesium chloride.....53

3.18 $MgCl_2$ crystalline.....53

3.19 Particle size distributions for a $MgCl_2$ supported catalyst.....59

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

4.1 Schlenk tubes.....71
4.2 250 cm^3 two-necked round bottom flask.....72
4.3 glove bag.....73
4.4 Polymerization equipment.....74
4.5 Polymerization reactor.....75
4.6 Automatic temperature controller.....76
4.7 Cooling system.....77
4.8 Gas distribution system.....78
4.9 Catalyst feeding unit.....79
4.10 Soxhlet-type extractor.....80
4.11 Scaning Electron Microscope.....81
4.12 CO adsorption instrument.....82
4.13 Fourier Transformed Infrared Spectroscopy.....83
4.14 BET surface area.....84
4.15 The DSC sample cell consists of a sample pan (S) and a reference pan (R).....68
5.1 X-ray diffraction patterns of (a) $MgCl_2$ (b) $MgCl_2$/2EHA/PA/$TiCl_4$ (c) $MgCl_2$/2EHA/PA/$TiCl_4$.....88
5.2 X-ray diffraction patterns of Ziegler-Natta catalyst prepared by (a) this work (b) You Liang Hu and Chien.....89
5.3 Relationship between activities and active sites of supported catalyst.....91
5.4 Effect of electron donors on the activity of the supported catalyst.....93
5.5 Effect of electron donors on the isotacticity of the supported catalyst.....94

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

5.6 Comparison of catalytic activity of unsupported catalyst and supported catalyst with and without internal electron donor.....95

5.7 Comparison of isotacticity of polypropylene products using unsupported catalyst and supported catalyst with and without internal electron donor.....96

5.8 Dimer of $AlEt_3$.....98

5.9 Infrared spectrum of polypropylene in FT-IR library compared with infrared spectrums of polypropylene produced by $MgCl_2$/DEP/$TiCl_4$-$AlEt_3$/(a) no external base (b) TMES (c) DMDES (d) MTES (e) TES (f) PTES catalytic system.....100

5.10 (a) DSC curve of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$ catalyst system.....102

(b) DSC curve of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/TMES catalyst system.....102

(c) DSC curve of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/DMDES catalyst system.....103

(d) DSC curve of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/MTES catalyst system.....103

(e) DSC curve of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/TES catalyst system.....104

(f) DSC curve of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/PTES catalyst system.....104

5.11 (a) Scanning Electron Micrograph of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$ catalyst system.....106

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

(b) Scanning Electron Micrograph of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/TMES catalyst system.....106
(c) Scanning Electron Micrograph of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/DMDES catalyst system.....107
(d) Scanning Electron Micrograph of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/MTES catalyst system.....107
(e) Scanning Electron Micrograph of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/TES catalyst system.....108
(f) Scanning Electron Micrograph of polypropylene produced by $MgCl_2$/diethyl phthalate/$TiCl_4$-$AlEt_3$/PTES catalyst system.....108

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

SCHEME PAGE

3.1 Preparation of supported Ziegler-Natta catalyst using Diisobutyl phthalate as an internal electron donor.....57

3.2 Preparation of supported Ziegler-Natta catalyst using Dioctyl phthalate as an internal electron donor.....58

3.3 Preparation of supported Ziegler-Natta catalyst using Diisooctyl phthalate as an internal electron donor.....58

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย