

**ETHYLENE POLYMERIZATION BY  $Cp_2ZrCl_2$ -  $B(C_6F_5)_3$ -TEA  
CATALYST SYSTEM**

1 )



Ms.Nattaya Punrattanasin

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

2001

ISBN 974-13-0720-9

27 8.11. 2545

1 197659C 3

**Thesis Title:** Ethylene Polymerization by  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$   
Catalyst System  
**By:** Ms.Nattaya Punrattanasin  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisor:** Prof. Erdogan Gulari  
Asst. Prof. Nantaya Yanumet  
Prof. Pramote Chaiyavech

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

*K. Bunyakiat.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

*Erdogan Gulari*  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari)

*N. Yanumet.*  
.....  
(Asst. Prof. Nantaya Yanumet)

*Pramote Chaiyavech*  
.....  
(Prof. Pramote Chaiyavech)

*Sujitra Wongkasemjit*  
.....  
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

## บทคัดย่อ

ฉัฐยา พรรณรัตน์ศิลป์ : การทำพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา บีสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมคลอไรด์และทริสเพนตะฟลูโดโรฟีนิลโบเรนร่วมกับไตรเอทิลอะลูมิเนียม (Ethylene Polymerization by  $Cp_2ZrCl_2$ -  $B(C_6F_5)_3$ -TEA Catalyst System) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. ดร. เออร์โดแกน กุลาริ, ผศ. ดร. นันทยา ยานูเมศ และ ศ. ดร. ปราโมทย์ ไชยเวช 70 หน้า ISBN 974-13-0720-9

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปริมาณศึกษาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา บีสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมคลอไรด์และทริสเพนตะฟลูโดโรฟีนิลโบเรนร่วมกับไตรเอทิลอะลูมิเนียม และได้ศึกษาผลกระทบความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาบีสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมคลอไรด์ต่อความสามารถในการผลิตและรูปร่างของพอลิเมอร์ไรเซชัน ความสามารถในการผลิตที่ความเข้มข้น 5 ไมโครโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาบีสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมคลอไรด์ได้ผลดีที่สุด นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียม ต่อความสามารถในการผลิตและคุณสมบัติของพอลิเมอร์ การศึกษาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 20 ถึง 50 องศาเซลเซียสและสมบัติของพอลิเมอร์ที่ศึกษา ได้แก่ น้ำหนักโมเลกุล การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล จุดหลอมเหลว และปริมาณผลึก ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วระหว่าง 20 ถึง 30 องศาเซลเซียส เนื่องจากอัตราขึ้นแผ่ขยายได้เพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิมากกว่า 30 องศาเซลเซียส อัตราการสิ้นสุดปฏิกิริยาได้เพิ่มมากขึ้นจนเกินอัตราขึ้นแผ่ขยาย ดังนั้นความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจึงลดลงส่งผลให้จุดหลอมเหลวลดลง การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้อยู่ในช่วง 4.50-6.99

## ABSTRACT

4272007063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

Nattaya Punrattanasin:

Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari, Asst. Prof. Nantaya Yanumet, and Prof. Promote Chaiyavech, 70 pp

ISBN 974-13-0720-9

Keywords: Metallocene catalyst/Ethylene polymerization/  
Triethylaluminum/Tris(pentafluorophenyl)borane

A quantitative study was carried out on the homogeneous zirconocene dichloride / tris(pentafluorophenyl)borane / triethylaluminum (  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ ) catalyst system in ethylene polymerization. The effect of zirconocene concentration on productivity and polymerization profile was observed. The optimum zirconocene concentration of 5  $\mu\text{mol}$  showed the maximum productivity. The effects of polymerization temperature and the Al/Zr ratio on productivity and polymer properties were studied. The polymerization was carried out at temperature from 20° to 50°C and the polymer properties determined were molecular weight, molecular weight distribution, melting point and crystallinity. The catalyst activity increased dramatically between 20° and 30°C due to the increase of propagation rate. Above 30°C, rate of deactivation strongly increased and overcame the rate of propagation thus lower activities were observed. The molecular weight also decreased at higher reaction temperatures causing the melting temperature to decrease. The molecular weight distribution varied from 4.50- 6.99.

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to Prof. Erdogan Gulari, Asst. Prof. Nantaya Yanumet and Prof. Promote Chiyavech, for their guidance and encouragement during the course of this work. Working with Prof. Erdogan Gulari has been both an education and pleasure.

I am greatly indebted to the National Petrochemical Public Company Limited for financial support and chemicals donated for my research work. Special thanks go to Mr. Sumate Chareonchaidet for his kindness in giving me useful information and recommendations.

I would like to sincerely thank Thai Polyethylene Company Limited, especially Mr. Chongkiat Visetjung and Mr. Dusit Boonthanee for chemicals donated and their helpfulness.

Special thanks are due also to all Petroleum and Petrochemical College's staff.

Finally, I would like to thank my friends for their friendship, helpfulness, cheerfulness, suggestions, and encouragement. I am also greatly indebted to my parents for their support, understanding and patience during this pursuit.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE SURVEY</b>	<b>4</b>
<b>II EXPERIMENTAL</b>	<b>16</b>
3.1 Materials	16
3.1.1 Catalyst	16
3.1.2 Cocatalysts	16
3.1.3 Monomer	16
3.1.4 Solvent	16
3.2 Equipment	17
3.2.1 The Constant Pressure Reaction System	17
3.2.2 The Glove Box	18
3.3 Methodology	18
3.3.1 Solvent Purification	18
3.3.2 Ethylene Polymerization	19
3.3.3 Characterization of Polyethylene Products	22

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3.3.1 Gel Permeation Chromatography (GPC)	22
3.3.3.2 Differential Scanning Colorimetry (DSC)	22
3.3.3.3 Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD)	23
3.3.3.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)	24
3.3.3.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	24
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>25</b>
4.1 Factors Affecting Ethylene Polymerization with $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ Catalyst System	25
4.1.1 Effect of Catalyst Concentration at Constant Al/Zr ratio	25
4.1.2 Effect of Ethylene Pressure on Ethylene Consumption Rate	29
4.1.3 Effect of Al/Zr Ratio on Ethylene Consumption Rate and Productivity	31
4.1.4 Effect of Polymerization Temperature on Ethylene Consumption Rate	34
4.1.5 Effect of Polymerization Temperature on Productivity	35
4.1.6 The Role of Tris(pentafluorophenyl)borane	37
4.1 Characteristics of Polyethylene Products	39
4.2.1 Crystallinity From DSC	39

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.2.2 Crystallinity from XRD	40
4.2.3 Mw and MWD from Gel Permeation Chromatography (GPC)	43
4.2.3.1 Effect of Al/Zr Ratio on Molecular Weight and Molecular Weight Distribution	43
4.2.3.2 Effect of Polymerization Temperature on Molecular Weight and Molecular Weight Distribution	44
4.2.4 Comparison of FT-IR Spectra of LDPE, HDPE and Metallocene Polyethylene	46
4.2.5 Morphology Study by SEM	46
<b>V CONCLUSIONS</b>	<b>48</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>49</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>52</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>70</b>



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Reagents used in this study	17
4.1 Dependence of productivity using $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ system on zirconocene concentrations at constant $\text{Al/Zr} = 100$	26
4.2 Productivity of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ catalyst system at low zirconocene concentration at various $\text{Al/Zr}$ ratios	29
4.3 Productivity of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ catalyst system at various ethylene pressures	30
4.4 Productivity of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ catalyst system at various $\text{Al/Zr}$ ratios	33
4.5 Effect of polymerization temperature on the productivity of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ system	36
4.6 Polyethylene properties at different reaction temperatures and $\text{Al/Zr}$ ratios.	42
4.7 Molecular weight and molecular weight distribution (MWD) of polyethylene products at various $\text{Al/Zr}$ ratios	43
4.8 Effect of polymerization temperature on molecular weight and molecular weight distribution (MWD) of polyethylene product	45

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The structure of metallocene	4
2.2 Formation of active center on metallocene catalyst with excess MAO	7
2.3 Cossee-Arlman mechanism	7
2.4 Brookhart-Green mechanism	8
2.5 Possible chain transfer reactions in ethylene $\alpha$ -olefin copolymerization	9
2.6 Deactivation process	10
2.7 The structure of $B(C_6F_5)_3$	13
2.8 The reaction of $B(C_6F_5)_3$ and $Cp_2ZrCl_2$	14
2.9 The chemical structure of the complex between $Cp_2ZrCl_2$ and $B(C_6F_5)_3$	16
3.1 The equipment for solvent purification	19
3.2 Schematic of experimental polymerization setup	21
3.3 The DSC thermogram of metallocene polyethylene	23
3.4 X-ray diffraction pattern	24
4.1 The productivity of $Cp_2ZrCl_2$ - $B(C_6F_5)_3$ -TEA system at various zirconocene concentration at constant Al/Zr ratio of 100 at 20°C	26
4.2 The ethylene consumption rate of $Cp_2ZrCl_2$ - $B(C_6F_5)_3$ - TEA catalyst system at various zirconocene concentration at constant Al/Zr ratio of 100	28

FIGURE	PAGE
4.3 The ethylene consumption rate of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ catalyst system at various ethylene pressure	31
4.4 Ethylene consumption rate of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ catalyst system at various Al/Zr ratios	32
4.5 Effect of temperature on $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ catalyst system	35
4.6 Effect of temperature on $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ catalyst system	37
4.7 Effect of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ on $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-TEA}$ catalyst system	38
4.8 The DSC thermogram of the first scan	39
4.9 The DSC thermogram of the second scan	40
4.10 The XRD pattern of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TEA}$ catalyst system	41
4.11 Effect of Al/Zr ratio on the Mn, Mw and Mv of the polyethylene product	44
4.12 Effect of polymerization temperature on the Mn, Mw and Mv of the polyethylene product	45
4.13 FT-IR spectra of (a) commercial LDPE (b) commercial HDPE and (c) metallocene polyethylene	46
4.14 SEM pictures of metallocene polyethylene particle (a) x 130 (b) x 170	47