

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลซีน โมโนไซโคลเพนตะไดอินิล โดยมีเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมสำหรับสไตรีนพอลิเมอไรเซชัน

นางสาว สุภาภรณ์ ขอบุณยสังเสริม



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-969-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**MONOCYCLOPENTADIENYL METALLOCENE CATALYST
WITH METHYLALUMINOXANE AS COCATALYST FOR
STYRENE POLYMERIZATION**

MISS SUPAPORN KHAUBUNSONGSERM

**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

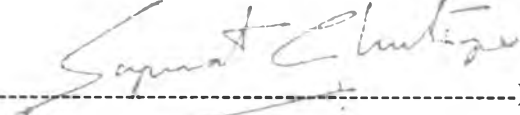
Chulalongkorn University

Academic Year 1998

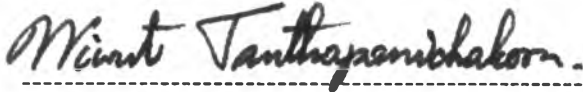
ISBN 974-331-969-7


Thesis Title Monocyclopentadienyl metallocene catalyst with
 methylaluminoxane as cocatalyst for styrene polymerization
By Miss Supaporn Khaubunsongserm
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertthdam,Dr.Ing.
Thesis Co-advisor Assistant Professor M.L. Supakanok Thongyai,Ph.D.


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

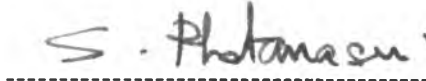

-----Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse,M.D.)

Thesis Committee


----- Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon,Ph.D.)


----- Thesis Advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam,Dr.Ing.)


----- Thesis Co-advisor
(Assistant Professor M.L. Supakanok Thongyai,Ph.D.)


----- Member
(Suphot Phatanasri,Dr.Eng.)

พิมพ์ต้นฉบับหลักต่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

สุภาภรณ์ ขอบุญส่งเสริม : ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลซีน โมโนไซโคลเพนตะไดอินิล โดยมี
เมทิลอะลูมิเนียมออกแซนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมสำหรับสไตรีนพอลิเมอไรเซชัน

(monocyclopentadienyl metallocene catalyst with methylaluminoxane as cocatalyst for
styrene polymerization) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ.ที่
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ. ดร. มล. สุขกนก ทองใหญ่, 129 หน้า. ISBN 974-331-969-7.

การเกิดพอลิเมอร์แบบของเหลวผสมของสไตรีนด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาอินดินิลไทเทเนียม
ไตรคลอไรด์ร่วมกับเมทิลอะลูมิเนียมออกแซนถูกค้นคว้าเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลของอะลูมิเนียม
ต่อไทเทเนียม, อุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลอง
พบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนเชิงโมลของอะลูมิเนียมต่อไทเทเนียมเท่า
กับ 4,000 อุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ 50 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาอินดิ
นิลไทเทเนียมไตรคลอไรด์ เท่ากับ 2.65×10^{-4} โมลต่อลิตร และไทเทเนียมนี้มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ 3
เป็นอนุมูลที่ว่องไวสำหรับการเกิดพอลิเมอร์สไตรีน นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาการเกิดพอลิเมอร์สไตรีน
โดยการใช้ไตรเมทิลอะลูมิเนียม เพื่อตรวจสอบผลของเวลาของการเกิดพอลิเมอร์, อุณหภูมิของการเกิดพอลิ
เมอร์ และความเข้มข้นของไตรเมทิลอะลูมิเนียม พอลิสไตรีนสามารถถูกผลิตได้ที่ความเข้มข้นของไตร
เมทิลอะลูมิเนียมมากกว่า 0.1391 โมลต่อลิตร ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ
อุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ เครื่องสกัดซอกซ์เลท (soxhlet) และเทคนิคทางด้านเอฟทีไออาร์ (FT-IR)
ถูกใช้ในการวัดคุณสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์พอลิสไตรีน ชนิดโอแทกติกซิติ์ของพอลิสไตรีนที่
ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอินดินิลไทเทเนียมไตรคลอไรด์สูงกว่าการใช้ไตรเมทิลอะลูมิเนียม

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต สุภาภรณ์ ขอบุญส่งเสริม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Mr. Inthakorn

C817297 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: MONOCYCLOPENTADIENYL METALLOCENE CATALYST / ALUMINOXANE / POLYSTYRENE / POLYMERIZATION / HALF-METALLOCENE
SUPAPORN KHAUBUNSONGSEEM : MONOCYCLOPENTADIENYL METALLOCENE CATALYST WITH METHYLALUMINOXANE AS COCATALYST FOR STYRENE POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.
THESIS CO-ADVISOR : ASSIST. PROF. M. L. SUPAKANOK THONGYAI, Ph.D. 129 pp.
ISBN 974-331-969-7.

The slurry polymerization of styrene with indenyltitaniumtrichloride(IndTiCl_3) in combination with methylaluminoxane(MAO) was investigated to study the effect of Al/Ti mole ratio, polymerization temperature, and catalyst concentration. From the experimental results, it was found that the catalytic activity was the highest at Al/Ti mole ratio of 4,000, polymerization temperature of 50°C , and IndTiCl_3 catalyst concentration of 2.65×10^{-4} mol/l, and Ti^{3+} is the active species for styrene polymerization. In addition, it was studied in the styrene polymerization by using trimethylaluminum(TMA) to examine the effect of polymerization time, polymerization temperature, and TMA concentration. At the concentration of TMA more than 0.1391 mol/l, polystyrene can be produced. The catalytic activity decreased with the increment of the polymerization temperature. Soxhlet extractor and FT-IR technique were used to measure the properties of polystyrene product. Syndiotacticity of obtained polystyrene with using IndTiCl_3 catalyst is higher than that with using TMA.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา..... 2541

ลายมือชื่อนิสิต..... สุวรรณี วงษ์สงเสริม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her greatest gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, her advisor, for his invaluable guidance and supervision during her study. Special thanks is extended to Assistant Prof. Dr. M. L. Supakanok Thongyai, her co-advisor, for his invaluable advice and encouragement.

Furthermore, she is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon and Dr. Suphot Phatanasri for serving as chairman and member of the thesis evaluating committee, respectively, whose comments have been especially helpful.

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

She also would like to thank Prof. Dr. Garry L. Rempel, Associate Prof. Dr. Wimonrat Trakarnpruk, and Dr. Nualpun Jantarasiri for their invaluable suggestion and supervision, Bangkok Polyethylene Co. Ltd. for chemical supply, and many best friends in the Petrochemical Research Laboratory at Department of Chemical Engineering, who had instantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

Finally, She also would like to express her highest gratitude to her parents, who continuously supported and encouraged throughout this study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF SCHEMES.....	xv
CHAPTERS	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEW.....	5
III THEORY.....	14
3.1. Categories of metallocene catalyst systems.....	14
3.1.1. Metallocene.....	15
3.1.2. Aluminoxane.....	18
3.2. Mechanisms.....	20
3.2.1. Interaction of metallocene with aluminoxanes and nature of active species.....	20
3.2.2. Mechanism of polymerization.....	21
3.2.2.1. Enantiomorphic-site controlled stereoregulation.....	22
3.2.2.2. Chain-end controlled stereoregulation.....	24
3.2.3. Chain transfer mechanism.....	26
3.3. Metallocenes and structural symmetry.....	31
3.3.1. C_{2v} -symmetric metallocenes.....	38
3.3.2. C_2 - and C_s -symmetric metallocenes.....	38
3.4. Variation of bridging moieties.....	41
3.5. Variation of π -ligands.....	42
3.6. Cocatalysts and modifiers.....	45
3.6.1. Lewis acids.....	47

3.6.2 miscellaneous additives.....	48
3.7. Styrene polymerization.....	48
3.7.1. Radical polymerization.....	49
3.7.2. Anionic polymerization.....	52
3.7.3. Cationic polymerization.....	53
3.7.4. Coordination polymerization.....	55
IV EXPERIMENT.....	56
4.1. Chemicals.....	56
4.2. Equipment.....	57
4.3. Characterization instruments.....	60
4.4. Synthesis of catalyst.....	61
4.5. Preparation of catalyst and cocatalyst.....	62
4.6. Styrene polymerization procedure.....	62
4.6.1. Trimethylaluminum/styrene system.....	62
4.6.1.1. Blank test.....	62
4.6.1.2. Sample test.....	63
4.6.2. IndTiCl ₃ /MAO/styrene system.....	64
4.6.2.1. Blank test.....	64
4.6.2.2. Sample test.....	64
4.7. Catalyst Characterization.....	65
4.7.1. Chemical structure.....	65
4.7.2. Active species for styrene polymerization.....	65
4.8. Characterization of the polystyrene.....	66
4.8.1. Syndiotacticity.....	66
4.8.2. Microstructure Determination.....	66
4.8.3. Activity.....	66
V RESULTS AND DISCUSSIONS.....	67
5.1. Catalyst characterization.....	67
5.1.1. Characterization of [η^5 -(indenyl)]titaniumtrichloride by NMR technique.....	67
5.2. Polymerization of styrene with prepared and commercial methylaluminoxane(MAO) as cocatalyst without catalyst.....	73

5.3. Polymerization of styrene with trimethylaluminum (TMA).....	74
5.3.1. The effect of polymerization time.....	74
5.3.2. The effect of polymerization temperature.....	75
5.3.3. The effect of trimethylaluminum concentration.....	79
5.4. Polymerization of styrene with IndTiCl_3 catalyst.....	82
5.4.1. The effect of concentration of titanium on catalytic activity.....	82
5.4.2. The effect of polymerization temperature on catalytic activity.....	83
5.4.3. The effect of $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ on catalytic activity.....	88
5.5. Characterization of active species of the catalyst in polymerization.....	93
5.6. Characterization of polystyrene.....	98
5.6.1. Syndiotacticity.....	98
5.6.1.1. Trimethylaluminum/styrene system.....	98
5.6.1.2. $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}/\text{styrene}$ system.....	103
5.6.2. Infrared spectroscopy.....	108
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	112
REFERENCES.....	114
VITA.....	129

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1. Metallocene catalyst systems.....	16
3.2. Representative examples of metallocenes.....	17
3.3. Relationship between stereochemistry of the metallocene and polymer microstructure.....	29
3.4. Percentage of chain transfer mechanism in polypropylene samples.....	30
3.5. Selected list of C_{2v} -symmetric metallocenes.....	35
3.6. Selected list of C_2 -symmetric metallocenes.....	36
3.7. Selected list of C_s -symmetric metallocenes.....	37
5.1. 1H NMR data of $[\eta^5-(indenyl)]titaniumtrichloride$	67
5.2. ^{13}C NMR data of $[\eta^5-(indenyl)]titaniumtrichloride$	68
5.3. Blank test with prepared MAO.....	73
5.4. Yield of polystyrene produced after different polymerization times.....	74
5.5. Yield of polystyrene produced after different polymerization temperatures.....	77
5.6. Yield of polystyrene produced after different polymerization concentrations of TMA.....	80
5.7. Catalytic activity of different catalyst concentrations.....	82
5.8. Catalytic activity of different polymerization temperatures.....	83
5.9. Catalytic activity of different Al/Ti mole ratios.....	88
5.10. Syndiotacticity of polystyrene products at various trimethylaluminum concentrations.....	98
5.11. Syndiotacticity of polystyrene products at various polymerization times.....	99
5.12. Syndiotacticity of polystyrene products at various polymerization temperatures.....	101
5.13. Syndiotacticity of polystyrene products with different $IndTiCl_3$ concentrations.....	103
5.14. Syndiotacticity of polystyrene products with different Al/Ti mole ratios.....	104

5.15. Syndiotacticity of polystyrene products with different polymerization temperatures.....	106
5.16. IR spectrum data of polystyrene.....	108

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1. Plausible structure of methyl aluminoxane.....	19
3.2. Postulated mechanism of formation of the active species in the reaction between metallocenes and methyl aluminoxane.....	19
3.3. Cossee mechanism for Ziegler-Natta olefin polymerization.....	21
3.4. Types of olefin polymer tacticity.....	23
3.5. Isotactic polypropylene: Type 1, enantiomorph site-controlled mechanism; Type 2, chain-end-controlled mechanism.....	23
3.6. Isotactic propylene polymerization by enantiomorph site-controlled mechanism.....	24
3.7. Stereodefects in an isotactic polymer chain.....	25
3.8. Stereoregulation for syndiotactic propylene polymerization by enantiomorph site-controlled mechanism.....	25
3.9. Stereochemical chain-end-controlled syndio- and isotactic propylene polymerization.....	26
3.10. Chain transfer via β -H elimination.....	27
3.11. Chain transfer via β -Me elimination.....	27
3.12. Chain transfer to aluminum.....	28
3.13. Chain transfer to monomer.....	28
3.14. Chain transfer to hydrogen.....	28
3.15. Schematic representation of metallocene symmetry. Type 1 is C_{2v} -symmetric; Type 2 is C_2 -symmetric; Type 3 is C_s -symmetric; Type 4 is C_s -Symmetric; Type 5 is C_1 -symmetric.....	31
3.16. Generation of the cationic alkylmetallocenium active site.....	33
3.17. Schematic illustration of isospecific polymerization of propylene using cationic alkylmetallocenium active site generated from a C_2 -symmetric with bis(indenyl)zirconocene.....	40
4.1. Schlenk line.....	58
5.1. The chemical structure of $[\eta^5\text{-(indenyl)}]\text{titaniumtrichloride}$	67

5.2. ^1H NMR spectrum of $[\eta^5\text{-(indenyl)}]\text{titaniumtrichloride}$	69
5.3. ^1H NMR spectrum of $[\eta^5\text{-(indenyl)}]\text{titaniumtrichloride}$ (shown the ratio of different protons).....	70
5.4. ^1H NMR spectrum of $[\eta^5\text{-(indenyl)}]\text{titaniumtrichloride}$ (shown the coupling constant ; J).....	71
5.5. ^{13}C MNR spectrum of $[\eta^5\text{-(indenyl)}]\text{titaniumtrichloride}$	72
5.6. Conversion of polystyrene produced after different polymerization times.....	75
5.7. Conversion of polystyrene produced after different polymerization temperatures.....	77
5.8. Conversion of polystyrene produced after different polymerization concentrations of TMA.....	80
5.9. Catalytic activity of different catalyst concentrations.....	82
5.10. Catalytic activity of different polymerization temperatures.....	84
5.11. Variation of $\log(A)$ versus T_p^{-1} for propylene polymerizations catalyzed by $\text{C}_4\text{H}_8\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst system.....	85
5.12. Catalytic activity of different Al/Ti mole ratios.....	89
5.13. Variation of propylene polymerization activity with $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ ratio using $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst system.....	90
5.14. ESR spectrum at mole ratio of $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 900$, $[\text{IndTiCl}_3] = 2.2856 \times 10^{-4}$ mol/l.....	95
5.15. ESR spectrum at mole ratio of $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 2000$	96
5.16. ESR spectrum at $[\text{IndTiCl}_3] = 1.6330 \times 10^{-4}$ mol/l.....	97
5.17. Syndiotacticity of polystyrene products at various trimethylaluminum concentrations.....	99
5.18. Syndiotacticity of polystyrene products at various polymerization times.....	100
5.19. Syndiotacticity of polystyrene products at various polymerization temperatures.....	101
5.20. Syndiotacticity of polystyrene products with different IndTiCl_3 concentrations.....	104
5.21. Syndiotacticity of polystyrene products with different $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ mole ratios.....	105

5.22. Syndiotacticity of polystyrene products with different polymerization temperatures.....	106
5.23. IR spectrum of the obtained polystyrene with TMA initiator.....	109
5.24. IR spectrum of the obtained polystyrene with IndTiCl ₃ /MAO catalyst system.....	110
5.25. IR spectrum of the standard polystyrene (reference).....	111

LIST OF SCHEMES

SCHEME	PAGE
5.1. The cationic styrene polymerization.....	76
5.2. The radical styrene polymerization.....	78
5.3. The side reactions in radical styrene polymerization.....	79
5.4. The Cossee mechanism for (η^5 -indenyl)titaniumtrichloride catalyst.....	87
5.5. Reaction of zirconocene with MAO.....	91
5.6. Reaction of titanocene with MAO.....	92