

**POLYMERIZATION OF ETHYLENE BY $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
CATALYST WITH ALUMINUM COMPOUNDS**

Ms. Cholthee Chandrachoti

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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

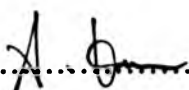
2000

ISBN 974-334-168-4

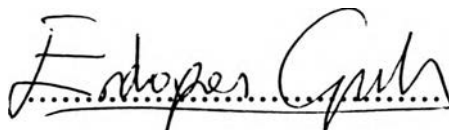
I19313299

Thesis Title : Polymerization of Ethylene by Zirconocene - $B(C_6F_5)_3$
Catalyst with Aluminum Compounds
By : Ms.Cholthee Chandrachoti
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Professor Erdogan Gulari
Dr. Nantaya Yanumet
Professor Pramote Chaiyavech


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

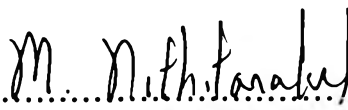

..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....
(Prof. Erdogan Gulari)

N. Yanumet.
.....
(Dr. Nantaya Yanumet)


.....
(Prof. Pramote Chaiyavech)


.....
(Dr. Manit Nithitanakul)

บทคัดย่อ

ชลธิ์ จันทรโชติ : การทำโพลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนโดยใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา บีสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมคลอไรด์และทริสเพนตะฟลูออโรฟีนิลโบเรนร่วมกับสารประกอบอะลูมิเนียม (Polymerization of $Cp_2ZrCl_2-B(C_6F_5)_3$ Catalyst with Aluminum Compounds) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. เออร์โดแกน กุลาริ, ดร. นันทยา ขานูเมศ และ ศ. ปราโมทย์ ไชยเวช 69 หน้า ISBN 974-334-168-4

การคิดค้นเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำโพลิเมอร์ไรเซชันของโพลิเมอร์ไรเซชันนั้นเริ่มขึ้นตั้งแต่มีการค้นพบไตรคลอโรไททานเนียมจากนั้นได้มีผู้พบว่าสารเชิงซ้อนของธาตุทรานซิชันหมู่ IV หรือเรียกว่าเมทัลโลซีนนั้น เมื่อใช้ร่วมกับเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนจะเป็นสารซึ่งมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูง ระบบของตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุล, การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล และการจัดเรียงตัวของกลุ่มเคมีในโมเลกุลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น แต่เนื่องจากการใช้เมทัลโลซีนจำเป็นต้องใช้เมทิลอะลูมิเนียมออกเซนในอัตราส่วนที่สูง การค้นหาสารตัวใหม่เพื่อลดปริมาณการใช้เมทิลอะลูมิเนียมออกเซนจึงมีการดำเนินมาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการโพลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบีสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมคลอไรด์และทริสเพนตะฟลูออโรฟีนิลโบเรนร่วมกับสารประกอบอะลูมิเนียมสองชนิดได้แก่ ไตรเอทิลอะลูมิเนียมและไตรบิวทิลอะลูมิเนียม จากการทดลองพบว่าไตรเอทิลอะลูมิเนียมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและให้ปริมาณผลผลิตที่สูงในอัตราส่วนที่ใช้ที่ต่ำกว่าไตรบิวทิลอะลูมิเนียม นอกจากนี้พอลิเอทิลีนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาจุดหลอมเหลวและปริมาณความเป็นผลึกที่ใกล้เคียงกันด้วย

ABSTRACT

4172006063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORD : Metallocene catalyst/Ethylene polymerization/Aluminum compounds/Tris(pentafluorophenyl)borane.

Cholthee Chandrachoti: Polymerization of Ethylene by
 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Catalyst with Aluminum Compounds.

Thesis Advisors: Prof. Erdogan Gulari, Dr. Nantaya Yanumet,
and Prof. Pramote Chaiyavech 69 pp ISBN 974-334-168-4

Since the discovery of $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, many generations of catalysts have been developed and recently one of the highly active single site catalysts for olefins was developed. It consisted of a Group 4 transition metal complex, called metallocene, which was used together with methylaluminoxane (MAO). This catalyst system affords the preparation of a wide range of polyolefins with controlled molecular weight and stereostructure. Because a high ratio of MAO over catalyst is required for acceptable activity, other kinds of cocatalyst have been developed to reduce the amount of MAO. In this work ethylene polymerization using $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ catalyst with two types of aluminum compounds, TEA and TBA, was studied. It was found that maximum activity and productivity of systems with TEA were obtained at lower Al/Zr ratios than for TBA. Characterization of the polyethylene products by DSC and XRD showed that there were no differences in the melting point and the degree of crystallinity of the polyethylenes produced using TEA and TBA catalyst systems.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to Prof. Erdogan Gulari, Dr. Nantaya Yanumet, and Prof. Pramote Chaiyavech, 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 Dr. Scott Collins at the University of Waterloo, and Mr. Wen-Jun Wang, for their kindness in giving me useful information and recommendations.

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

Title Page	i	
Abstract (in Thai)	iv	
Acknowledgements	v	
Table of Contents	vi	
List of Tables	ix	
List of Figures	x	
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE SURVEY	4
	2.1 Homogeneous Metallocene Catalysts	4
	2.2 The Role of Aluminoxane Cocatalyst	5
	2.3 Methyalauminoxane (MAO)	6
	2.4 Polymerization Mechanism	7
	2.4.1 The Formation of Active Center	7
	2.4.2 The Polymerization Mechanism	8
	2.4.3 Chain Transfer Mechanism	9
	2.5 Metallocene Catalyst System Containing Nonaluminoxane Compounds	9
	2.5.1 Effect of Replacing MAO with TMA	
	2.5.2 Organo-Lewis acid, B(C ₆ F ₅) ₃	10
	2.5.3 The Reaction of B(C ₆ F ₅) ₃ with Zirconocene	11

CHAPTER	PAGE
III EXPERIMENTAL	13
3.1 Materials	13
3.1.1 Catalyst	13
3.1.2 Cocatalyst	13
3.1.3 Monomer	13
3.1.4 Solvent	14
3.2 Equipment	15
3.2.1 The Constant Pressure Reaction System	15
3.2.2 The Glove Box	15
3.3 Methodology	15
3.3.1 Solvent Purification	15
3.3.2 Ethylene Polymerization	16
3.3.3 Characterization of Polyethylene Products	18
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Metallocene Catalyst System with TEA	21
4.1.1 Effect of Al/Zr ratio	22
4.2 Metallocene Catalyst System with TBA	26
4.2.1 Effect of Al/Zr Ratio on the Activity and Productivity	26
4.2.2 Effect of Temperature on the Activity	27
4.2.3 Effect of Temperature on the Productivity	28
4.3 Comparison of the TEA and TBA Catalyst Systems	29

CHAPTER	PAGE
4.4 Characterization of the Polyethylene Products	31
4.4.1 Crystallinity from DSC	31
4.4.2 Crystallinity from XRD	33
4.4.3 Properties of Polyethylene Obtained at Different Temperatures	34
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	36
REFERENCES	37
APPENDIX	40
CURRICULUM VITAE	60

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Reagents used in this study	14
4.1	Productivity of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ system with TEA at varying [Zr] and Al/Zr ratios.	25
4.2	Productivity of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-TBA}$ system at varying Al/Zr ratio	27
4.3	Effect of Al/Zr ratio on productivity using TEA and TBA	30
4.4	The melting temperature and degree of crystallinity of first and second scan of TEA and TBA catalyst systems by DSC	32
4.5	The degree of crystallinity from XRD	34
4.6	Polyethylene properties at different reaction temperatures	35

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The chemical structure of Cp_2ZrCl_2	4
2.2 Hydrolysis of MAO using TMA	6
2.3 Formation of active center on metallocene with excess MAO	8
2.4 The ethylene polymerization mechanism	8
2.5 The chemical structure of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	11
2.6 The chemical structure of the complex between Cp_2ZrCl_2 and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	12
3.1 Schematic diagram of the reactor system	17
3.2 The DSC thermograms	19
3.3 X-ray diffraction pattern	20
4.1 The activity of Cp_2ZrCl_2 - $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -TEA at varying Al/Zr ratio	22
4.2 The activity of Cp_2ZrCl_2 - $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -TBA system	26
4.3 Effect of temperature on TBA catalyst system	27
4.4 The effect of temperature on the productivity	28
4.5 Comparison of the activity in TEA and TBA catalyst systems	29
4.6 The DSC thermogram of the first scan	31
4.7 The DSC thermogram of the second scan	32
4.8 The XRD pattern of TEA system	33
4.9 The XRD pattern of TBA catalyst system	33