

รายงานผลการวิจัย
ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณแผ่นดิน
ประจำปีงบประมาณ 2543

เรื่อง

ตัวเร่งปฏิกิริยามทัลโลซีนสำหรับ
การผลิตพอลิเอทิลีน

Metallocene Catalyst for Polyethylene Production

โดย

รศ. ดร. วิมลรัตน์ ตระการพุกกะ

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

668.4234
367191

๗๗
๒๐๑๔/๒๑/๒๑

รายงานผลการวิจัย
ทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณแผ่นดิน
ประจำปีงบประมาณ 2543



เรื่อง
ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนสำหรับ
การผลิตพอลิเอทิลีน

Metallocene Catalyst for Polyethylene Production

โดย
รศ. ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยามetal โลจัน: Cp_2ZrCl_2 , $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$, $(CH_3C_5H_6)_2Zr$, $CpTiCl_3$, $(C_5H_4CH_2CH_2OCH_3)TiCl_3$, $IndTiCl_3$ ได้รับการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ เมทิลอะลูมิเนียมออกแซน (MAO) หรือสารประกอบโบรอน $B(C_5F_6)_3$ ร่วมกับสารประกอบอะลูมิเนียม $Al(CH_3)_3$ หรือ $Al(i-C_4H_9)_3$ เป็นสารอัลคิลเลท เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยใช้ภาวะพอลิเมอไรเซชันเดียวกัน กล่าวคือ อุณหภูมิ $40^{\circ}C$ อัตราส่วนโดยโมลของ $Al/Zr = 500$ ความดันแก๊สเอทิลีน = 1.3 บรรยากาศ

ผลการศึกษาพบว่า ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ใช้ นอกจากนี้ ยังขึ้นกับชนิดสารประกอบอะลูมิเนียม สามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่โลหะเป็นเซอร์โคเนียมและที่มีลิแกนด์สองหมู่ให้ activity ที่สูง MAO ให้ activity ที่สูงกว่าสารประกอบโบรอน การใช้ $Al(i-C_4H_9)_3$ ให้เป็นสารอัลคิลเลท ให้ activity ที่สูงกว่าการใช้ $Al(CH_3)_3$

ได้ตรวจสอบและศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ Gel permeation chromatography เพื่อหาน้ำหนักโมเลกุล เทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) เพื่อศึกษาสมบัติทางความร้อน เทคนิค infrared spectroscopy เพื่อหาโครงสร้างทางเคมี แสดงว่า พอลิเมอร์ที่เตรียมได้เป็นพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง มีจุดหลอมเหลวสูง ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์มีค่าสูง มีน้ำหนักโมเลกุลมาก และมีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ซึ่งเหมาะสมสำหรับการใช้งานในอุตสาหกรรม

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สารประกอบอะลูมิเนียม Dr. Toshiya Uozumi, School of Material Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) ประเทศญี่ปุ่น ที่ให้ความอนุเคราะห์สารประกอบไทเทเนียมและ Rac-ethylene-bis(indenyl)zirconium dichloride ขอขอบคุณ นางสาวสุดศิริ เหมศรี ที่ช่วยทดลองพอลิเมอร์เชนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

โครงการวิจัยนี้ ได้รับเงินสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน ปีงบประมาณ 2543 ผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

| | หน้า |
|---------------------------------------|------|
| บทคัดย่อ | ii |
| กิตติกรรมประกาศ | iii |
| รายการตารางประกอบ | vi |
| รายการภาพประกอบ | vii |
| หลักการเหตุผลและผลงานที่มีมาก่อน | 1 |
| วัตถุประสงค์ของงานวิจัย | 2 |
| ขอบเขตของงานวิจัย | 3 |
| ทฤษฎี | 3 |
| สารประกอบเมทัล โลซีน | 3 |
| อะลูมิเนียมออกไซด์ | 5 |
| เมทัล โลซีนที่เป็นแคทไอออน | 7 |
| ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด half metallocene | 8 |
| กลไกพอลิเมอไรเซชัน | 9 |
| กลไกขั้นตอน termination | 10 |
| การทดลอง | |
| สารเคมี | 13 |
| อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ | 14 |
| การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา | 16 |
| การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา | 16 |
| วิธีพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน | 18 |
| การตรวจสอบพอลิเมอร์ | 20 |

| | หน้า |
|--|------|
| ผลการทดลอง | |
| 1. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา | 20 |
| 2. พอลิเมอร์เรซินของเอทีลิน | 21 |
| ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ MAO | 21 |
| กลไกของพอลิเมอร์เรซินที่ใช้ MAO | 23 |
| ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ MAO | 24 |
| ผลของชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียม | 25 |
| กลไกของพอลิเมอร์เรซินที่ใช้สารประกอบ โบรอน | 26 |
| Deactivation ของตัวเร่งปฏิกิริยา | 26 |
| 3. ผลการวิเคราะห์พอลิเอทีลิน | |
| เทคนิค FTIR | 27 |
| เทคนิค DSC | 27 |
| เทคนิค GPC | 28 |
| สรุปผลการทดลอง | 29 |
| ข้อเสนอแนะ | 30 |
| เอกสารอ้างอิง | 31 |
| ภาคผนวก | 33 |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

| ตารางที่ | | หน้า |
|----------|--|------|
| 1 | ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตพอลิเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO | 4 |
| 2 | ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตพอลิเอทิลีน ของเซอร์โคโนซีน | 7 |
| 3 | ผลของพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา ร่วมกับสารประกอบโบรอน | 8 |
| 4 | ^1H NMR ของ IndTiCl_3 (deuterated chloroform) | 17 |
| 5 | ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้ MAO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (วิธีที่ 1) | 21 |
| 6 | ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้ MAO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (วิธีที่ 2) | 22 |
| 7 | พอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้สารประกอบ อะลูมิเนียมและ $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (วิธีที่ 3) | 25 |
| 8 | FTIR spectrum ของพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้ | 27 |
| 9 | จุดหลอมเหลวและ % crystallinity ของพอลิเอทิลีน | 27 |
| 10 | น้ำหนักโมเลกุลและ Polydispersity ของพอลิเอทิลีน | 28 |
| 11 | พอลิเอทิลีนที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta | 28 |

รายการภาพประกอบ

| รูปที่ | | หน้า |
|--------|---|------|
| 1 | โครงสร้างของเมทัลโลซีน | 3 |
| 2 | โครงสร้างของ methylaluminoxane (MAO) | 5 |
| 3 | Racemic ethylene-bridged bis(indenyl)zirconium dichloride หรือ $(Et(Ind)_2ZrCl_2)$ | 6 |
| 4 | $Cp^*TiBz_3-B(C_6F_5)_3$ | 9 |
| 5 | Constrained geometry catalyst (CGC) | 9 |
| 6 | กลไกพอลิเมอไรเซชันที่เสนอโดย Cossee | 10 |
| 7 | Schlenk line | 14 |
| 8 | Schlenk flask และ Schlenk tube | 15 |
| 9 | กลไกที่เสนอแสดงการเกิด active species ในปฏิกิริยาระหว่าง เมทัลโลซีนและ MAO | 24 |
| 10 | Deactivation ของ active species | 26 |



หลักการเหตุผลและผลงานที่มีมาก่อน

ในประเทศไทย อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมพอลิเมอร์มีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศอย่างมาก โดยเฉพาะเมื่อประเทศไทยมีแหล่งวัตถุดิบที่นำมาผลิตพอลิเมอร์ นั่นคือ แก๊สธรรมชาติที่ขุดพบในอ่าวไทย ซึ่งนำมาผลิตเม็ดพลาสติก ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน ที่มีการใช้มากในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้แก่ สิ่งทอ เกษตรกรรม และของใช้ในครัวเรือน อุตสาหกรรมเหล่านี้ได้ช่วยการสร้างงานขึ้นอย่างมากในประเทศไทย ช่วยลดการนำเข้าของวัตถุดิบ มีการประเมินว่าอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ยังจะมีการขยายตัวเพิ่มมากขึ้นใน 5 ปีข้างหน้า ประเทศไทยมีกำลังการผลิตพอลิเอทิลีน ประมาณ 750,000 เมตริกตัน และกำลังการผลิตในปัจจุบันจะไม่เพียงพอต่อความต้องการในประเทศ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณการผลิตโดยเพิ่มประสิทธิภาพการผลิต หรือลดต้นทุนการผลิตจึงมีความสำคัญมาก แนวทางหนึ่งคือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการผลิตพอลิเอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันคือ Ziegler-Natta catalyst ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะแทรนซิชันหมู่ 4B-8B กับโลหะอัลคิลหรืออัลคิลเฮไลด์ของโลหะหมู่ 1A-3A ค้นพบโดย Ziegler และ Natta ในปี ค.ศ. 1953-1954 ต่อมาพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (support) ที่มีความว่องไวสูงขึ้น เช่น $TiCl_4/MgCl_2/TEA$ ($TEA = triethylaluminum$) Ziegler-Natta catalyst จำเป็นต้องใช้ร่วมกับสารประกอบอะลูมิเนียม ที่เรียกว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (cocatalyst) ในปริมาณมาก ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย ข้อมูลการนำเข้าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ เพื่อนำมาใช้ในการผลิตพอลิเอทิลีน ในปี 2538 สูง ถึงประมาณ กว่า 70,000 กิโลกรัม (ข้อมูลจากกระทรวงอุตสาหกรรม) คิดเป็นเงินกว่า 560 ล้านบาท ในปี 2543 ประมาณกันว่า ต้องนำเข้าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ เป็นเงิน 1,700 ล้านบาท

ต่อมาได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ที่เป็นระบบ homogeneous ซึ่งเป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallics) ได้แก่ โลหะแทรนซิชันที่มีลิแกนด์เป็น cyclopentadienyl รู้จักกันในชื่อของสารประกอบเมทัลโลซีน (metallocene) เช่น bis (cyclopentadienyl titanium dichloride (Cp_2TiCl_2) หรือ titanocene จากการศึกษพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ก็จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็นสารประกอบอะลูมิเนียม

สิ่งที่แตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta และตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน คือ การกระจายตัวของ active sites ตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta มี active site หลายแบบ จึงถูกเรียกว่า multi-site catalyst ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน มี active site แบบเดียว หรือเรียกว่า single site catalyst

ในต่างประเทศได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ ที่เรียกว่า เมทัลโลซีน พบว่ามีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษามาก และที่เป็นจุดเด่นของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ สามารถควบคุมพอลิเมอร์ให้ได้น้ำหนักโมเลกุลที่ต้องการ และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution) ในช่วงที่แคบลง พอลิเมอร์มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (stereoregularity) ทำให้มีสมบัติที่ศึกษาพอลิเมอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Ziegler-Natta

ปัญหาของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่เป็นสารประกอบอะลูมิเนียม คือ ต้องใช้ในปริมาณที่มาก เช่น อัตราส่วนของ Al/M ประมาณ 1,000-15,000 จึงทำให้ค่าใช้จ่ายเพิ่มมากขึ้น และเกิดปัญหาของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมหลงเหลืออยู่ในพอลิเมอร์ที่ผลิต

มีความพยายามลดปริมาณสารประกอบอะลูมิเนียม ให้น้อยลง หรือไม่ใช้เลย ผลการศึกษาอาจแยกได้เป็นดังนี้

1. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ วิธีนี้สามารถลดปริมาณการใช้สารประกอบอะลูมิเนียมได้
2. ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมชนิดอื่น ที่ไม่ใช่สารประกอบอะลูมิเนียม

ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ชนิดอื่น ได้แก่ สารประกอบโบรอน ซึ่งสามารถรวมตัวกับเมทัลโลซีน แคทไอออน (metallocenium cation) และทำให้ประจุมีความเสถียร (charge stabilization) และเกิดโคออร์ดิเนชันอย่างอ่อน (weakly coordinate)

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ ประเภทเมทัลโลซีน ที่มีเซอร์โคเนียมเป็นองค์ประกอบ และศึกษาประสิทธิภาพและภาวะในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน

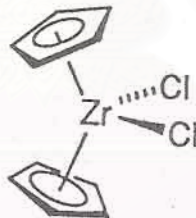
ขอบเขตของงานวิจัย

สังเคราะห์สารเมทัลโลซีนที่มีเซอร์โคเนียมเป็นองค์ประกอบ ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เช่น IR, NMR และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน

ทฤษฎี

สารประกอบเมทัลโลซีน

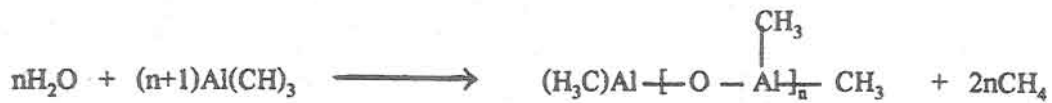
สารประกอบเมทัลโลซีน เป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์(organometallics) ที่ประกอบด้วยลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดอีนิล (cyclopentadienyl หรือ Cp) และโลหะทรานซิชัน เช่น ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม ฮาฟเนียม ซึ่งอยู่ในหมู่ธาตุ 4B ตัวอย่างโครงสร้างของเมทัลโลซีน แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างของเมทัลโลซีน

การวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เริ่มเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1957 โดย Breslow และ Natta¹ ได้ค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเมทัลโลซีน (metallocene) คือ bis(cyclopentadienyl)titanium dichloride กับอัลคิลอะลูมิเนียมคลอไรด์ (alkylaluminum chloride) ซึ่งสามารถพอลิเมอไรซ์เอทิลีนได้ แต่มีความว่องไวต่ำ ประมาณ 10 กิโลกรัม PE/mol Ti.h.atm) และตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่สามารถสังเคราะห์พอลิโพรพิลีนได้ ต่อมา จึงค้นพบว่า ถ้ามีออกซิเจนหรือน้ำจำนวนเล็กน้อยปนอยู่ด้วย จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์

เพิ่มมากขึ้น จากการศึกษาทำให้ทราบว่า นำไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบอัลคิลอะลูมิเนียม เกิดเป็นอัลคิลอะลูมิเนียมออกแซน ดังสมการ



ในปี ค.ศ. 1980 Kamisky และคณะ² ได้ใช้สารประกอบอะลูมิเนียมออกแซนกับเมทัลโลซีนของโลหะหมู่ 4B เร่งปฏิกิริยาการผลิตพอลิเอทิลีน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตพอลิเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ความเข้มข้น (มิลลิโมล) | อุณหภูมิ °ซ | Activity (กิโลกรัม PE/กรัม โลหะ. ชั่วโมง) | น้ำหนัก โมเลกุล (กรัม/โมล) |
|---------------------------------------|------------------------|-------------|---|----------------------------|
| Cp_2TiCl_2 | 3×10^{-6} | 20 | 9 | 430,000 |
| Cp_2ZrCl_2 | 1×10^{-8} | 90 | 5,000 | 122,000 |
| Cp_2HfCl_2 | 3×10^{-8} | 70 | 69 | 490,000 |
| $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ | 3×10^{-6} | 20 | 5 | 520,000 |
| $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ | 1×10^{-8} | 90 | 3,100 | 106,000 |
| $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ | 3×10^{-8} | 70 | 60 | 441,000 |

ภาวะการทดลอง [Zr] = 6.25 μM

[Al/Zr] = 830

อุณหภูมิพอลิเมอไรเซชัน = 30 °ซ

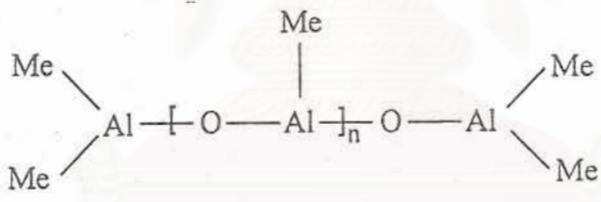
ความดันของเอทิลีน = 2 บาร์

จากตาราง จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน มีประสิทธิภาพมากกว่าไทเทโนซีนหรือฮาฟโนซีน

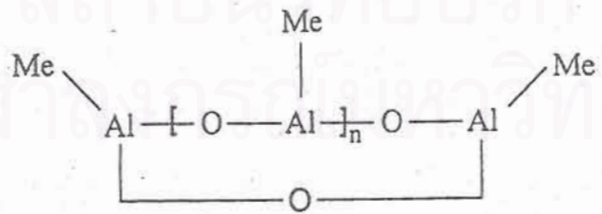
อะลูมิเนียมออกไซด์

อะลูมิเนียมออกไซด์ โดยเฉพาะ methylaluminoxane (MAO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่สำคัญ ซึ่งสามารถแยกตัวเมทิลโลซีน อะลูมิเนียมออกไซด์เตรียมโดยไฮโดรไลซิสที่ควบคุม (controlled hydrolysis) ของอัลคิลอะลูมิเนียม³ การไฮโดรไลซิสอาจใช้เกลือไฮดรอกไซด์ เช่น copper sulfate pentahydrate หรือ aluminium sulfate หรืออินทรีย์บัต⁴ ใช้ปฏิกิริยาระหว่าง TMA (trimethylaluminum) และ dimethyltin-oxide. อัลคิลอะลูมิเนียม ที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ triisobutylaluminum (TIBA), triethylaluminum (TEA) และ trimethylaluminum (TMA)

สูตรที่ง่ายที่สุดของอะลูมิเนียมออกไซด์ คือ บิสอัลคิลอะลูมิเนียม หรือเทตราอัลคิลไดอะลูมิเนียมออกไซด์ แม้มีการศึกษาโครงสร้างของอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยเทคนิคหลายอย่าง แต่ในปัจจุบัน ก็ยังไม่สามารถได้ข้อสรุปที่ชัดเจนได้ เชื่อกันว่า อะลูมิเนียมออกไซด์ มีโครงสร้างแบบโพลิเมอร์ (โซ่คิก หรือเส้นตรง) ดังแสดงรูปที่ 2.



(A) Linear structure



(B) Cyclic structure

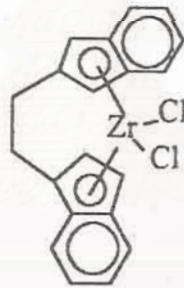
รูปที่ 2 โครงสร้างของ methylaluminoxane (MAO)

อะลูมิเนียมออกแซน มีหน้าที่คือ

1. อัลคิลเลทสารประกอบเมทัลโลซีน และกำจัดสิ่งเจือปน เช่น ในตัวทำละลาย แก๊ส หรือสารทำปฏิกิริยาต่างๆที่เติมลงไป
2. ทำปฏิกิริยากับเมทัลโลซีน เพื่อเกิดเป็นสปีชีส์เมทัลโลซีนแคทไอออนิก

เมทัลโลซีนที่มีลิแกนด์อยู่ในรูปเชื่อมต่อกัน (bridged)

ตัวเร่งปฏิกิริยามทัลโลซีนที่มีลิแกนด์อยู่ในรูปเชื่อมกัน(bridged)⁵ เช่น racemic ethylene-bridged bis(indenyl)zirconium dichloride หรือ $(Et(Ind)_2ZrCl_2)$ ดังรูปที่ 3 สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 3 Racemic ethylene-bridged bis(indenyl)zirconium dichloride
หรือ $(Et(Ind)_2ZrCl_2)$

ตารางที่ 2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตพอลิเอทิลีน
ของเซอร์โคโนซีน¹

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | Activity (กิโลกรัมPE/กรัม โลหะ.ชั่วโมง) | Mn x10 ⁻³ | Tm °ซ | Mw/Mn |
|--|---|----------------------|----------|-------|
| Cp ₂ ZrCl ₂ | 60,900 | 620 | 132.4 | 2.0 |
| rac-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ | 36,900 | 260 | 136.1 | 2.3 |
| rac-Ph ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ | 20,200 | 320 | 134.5 | 1.9 |
| rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ | 41,000 | 140 | 133.5 | 2.1 |
| rac-Et(H ₄ Ind) ₂ ZrCl ₂ | 22,200 | 1000 | 137.8 | 2.5 |
| Me ₂ C(Flu)(Cp)ZrCl ₂ | 2,200 | 500 | 132.4 | 2.4 |

ภาวะพอลิเมอไรเซชันแบบเดียวกันคือ

$$[\text{Zr}] = 6.25 \mu\text{M}$$

$$[\text{Al/Zr}] = 830$$

$$\text{อุณหภูมิพอลิเมอไรเซชัน} = 30 \text{ }^{\circ}\text{ซ}$$

$$\text{ความดันของเอทิลีน} = 2 \text{ บาร์}$$

เมทัลโลซีนที่เป็นแคทไอออน

อะลูมิเนียมออกแซนไม่เพียงแต่ทำให้เกิดตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นแคทไอออน ซึ่งเป็น active species แต่ยังทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตัว⁶ อย่างไรก็ตาม การใช้ methylaluminumoxane ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย เนื่องจากต้องใช้ในปริมาณมากพอสมควร ดังนั้น จึงมีการศึกษาวิจัยเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาระบบที่ไม่ต้องใช้อะลูมิเนียมออกแซนร่วมด้วย นั่นคือ มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนในรูปของแคทไอออน (cation)

จากการศึกษาพบว่า สารประกอบที่แลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งประกอบด้วยแคทไอออน และแอนไอออนที่ไม่โคออร์ดิเนต เป็น activator ที่ไม่ต้องใช้อะลูมิเนียม หรืออาจเรียกว่า เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วม อีกประเภทหนึ่ง สารที่พบว่าให้ผลดี คือ

tetrakis (pentafluorophenyl)boron anion และ methyl-tris(pentafluorophenyl) boron anion นอกเหนือจากต้องสามารถทำให้สารเชิงซ้อน โลหะแทรนซิชันอยู่ตัวแล้ว ยังต้อง labile เพียงพอจนสามารถถูกแทนที่ได้ด้วย โมโนเมอร์

สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ สารประกอบโบรอน เช่น $B(C_6F_5)_3$ หรือ $B(C_6F_5)_4^-$ เป็น activator เหล่านี้ มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ MAO แต่มีข้อเสียคือ ไวต่อสิ่งเจือปนมาก ผลของพอลิเมอร์เชนของเอทิลีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมกับสารประกอบโบรอน⁷ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ผลของพอลิเมอร์เชนของเอทิลีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมกับสารประกอบโบรอน

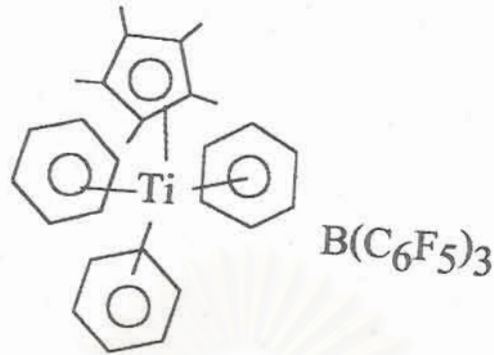
| สารเร่งปฏิกิริยา | สารเร่งปฏิกิริยาร่วม | ภาวะพอลิเมอร์เชน | Activity (kgPE/mol.Zr.h) |
|--------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| $Cp_2Zr(CH_3)_2$ | $B(C_6F_5)_3$ | P = 100 kPa T = 25 °C | 450 |
| $Cp_2^*Zr(CH_3)_2$ | $[BuNH][B(C_6H_4R)_4]$ | P = 600 kPa T = 80 °C | 375 |

Cp คือ cyclopentadienyl

Cp* คือ pentamethylcyclopentadienyl

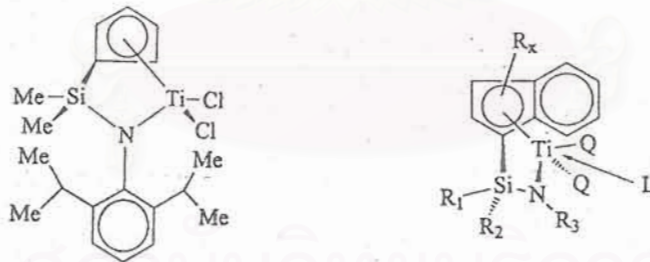
ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด half metallocene

งานวิจัยได้พัฒนามาถึงการสังเคราะห์เมทัลโลซีน ที่เรียกว่า half metallocene⁸ กล่าวคือ มีลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดอีนิลเพียงหมู่เดียว ซึ่งไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม อะลูมิเนียมออกแซน $Cp^*TiBz_2-B(C_6F_5)_3$ (Cp^* = pentamethylcyclopentadienyl, Bz = benzyl) พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์โพลิเมอร์ของเอทิลีน และ โคลพอลิเมอร์ของเอทิลีนและสไตรีนได้ด้วย ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 Cp*TiBz₃-B(C₆F₅)₃

ตัวเร่งปฏิกิริยาอีกประเภทหนึ่ง คือที่เรียกว่า *constrained geometry catalyst*⁹ มีเฮทเทอโรอะตอม เช่น ไนโตรเจน ซิลิกอน เชื่อมต่อกับลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดอีนิล ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทนความร้อน และทนความดันสูง เช่น เกินกว่า 500 บาร์ ดังรูปที่ 5

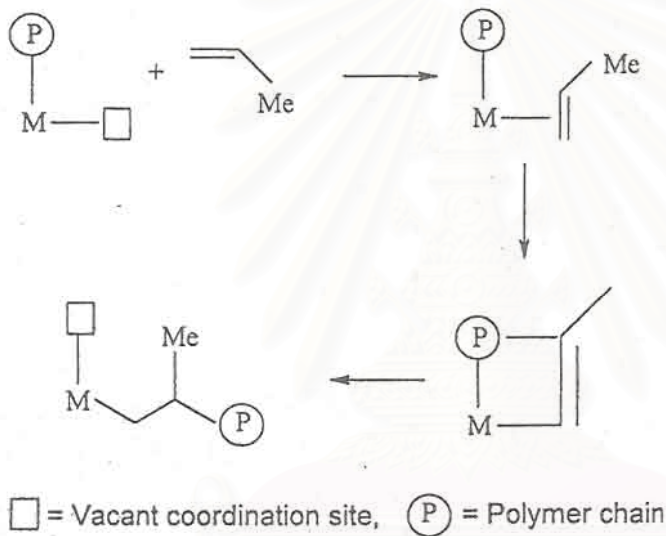


รูปที่ 5 Constrained geometry catalyst (CGC)

กลไกพอลิเมอไรเซชัน

กลไกพอลิเมอไรเซชันที่เร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน ซึ่งเสนอโดย Cossee¹⁰ เชื่อกันว่า *active species* คือ เมทัลโลซีนแคทไอออน ซึ่งโลหะถูกโคออร์ดิเนทกับ ลิแกนด์(ด้วยพันธะระคาย) และหมู่อัลคิล ระหว่างพอลิเมอไรเซชัน โมโนเมอร์เข้าจับกับ โลหะ ตามด้วยinsertion ของโมโนเมอร์ในพันธะโลหะ-คาร์บอน ซึ่งได้เป็นสายโซ่พอลิ

เมอร์ การเคลื่อนย้าย (migration) ของสายโซ่พอลิเมอร์ และการเกิดพันธะโลหะ-คาร์บอน เกิดขึ้นในลักษณะconcert ผ่านfour-center transition state ทำให้เกิดตำแหน่งว่าง (vacant site) ขึ้นอีก ดังแสดงในรูปที่ 6 กระบวนการนี้ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนของสายโซ่พอลิเมอร์ไปยังตำแหน่งที่เดิมมีโมโนเมอร์อยู่ ดำเนินไปเรื่อยๆ จนกระทั่งเกิดtermination ของสายโซ่พอลิเมอร์

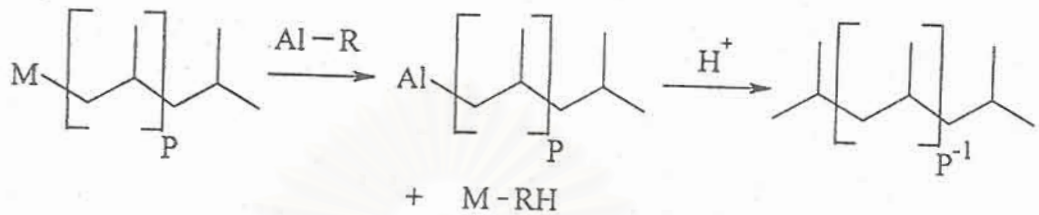


รูปที่ 6 กลไกพอลิเมอไรเซชันที่เสนอโดย Cossee

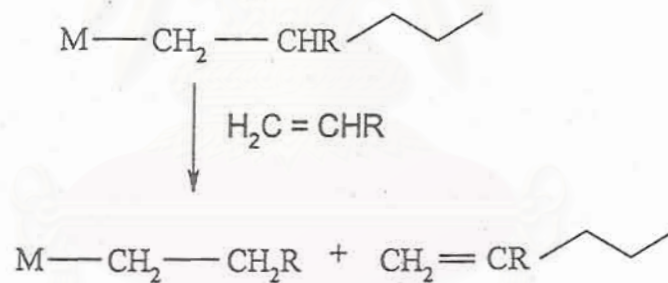
กลไกในขั้นตอน termination

พอลิเมอไรเซชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน มีขั้นตอน termination ของสายโซ่พอลิเมอร์ ที่เกิดจาก chain transfer ซึ่งอาจเกิดได้หลายทาง ได้แก่

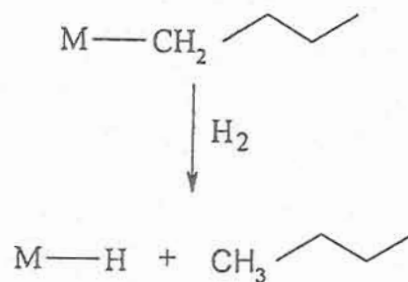
3. chain transfer to aluminum



4. chain transfer to monomer



5. chain transfer to hydrogen



การทดลอง

● สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ เป็นชนิด Analytical grade

-แก๊สเอทิลีน (99.96%)

ได้รับความอนุเคราะห์จาก ห้องปฏิบัติการวิจัยวิศวกรรม

ปิโตรเคมี ภาควิชาเคมีวิศวกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทำให้
บริสุทธิ์โดยผ่านคอลัมน์ที่บรรจุ sodium hydroxide, phosphorus pentoxide, และ molecular
sieve 4A, ตามลำดับ

-แก๊สไนโตรเจน (99.999 %)

Thai Industrial Gas Co., Ltd. ทำให้บริสุทธิ์โดยผ่านคอลัมน์ที่บรรจุ sodium hydroxide,
phosphorus pentoxide, และ molecular sieve 4A, ตามลำดับ

-ทอลูอิน เฮกเซน เพนเทน เททราไฮโดรฟิวแรน

กลั่นโดยใส่ sodium/benzophenone ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่แห้ง

-ไดคลอโรมีเทน

กลั่นโดยใช้ calcium hydride ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่แห้ง

-ไทรมทิลอะลูมิเนียม 2.0 M ในทอลูอิน และ MAO 1.5092 M ในทอลูอิน

ได้รับความอนุเคราะห์จากห้องปฏิบัติการวิจัยวิศวกรรมปิโตรเคมี ภาควิชาเคมีวิศวกรรม
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งได้รับจาก Nippon Aluminnum Alkyls
Ltd., Japan และ Tosoh Akzo, Japan

-Rac-ethylene-bis(indenyl)zirconium dichloride ($\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) และ

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{TiCl}_2$

ได้รับความอนุเคราะห์จากสถาบันวิจัย Jaist (Japan Advanced Institution of Science and
Technology) ประเทศญี่ปุ่น

-Bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride (Cp_2ZrCl_2), 3-methyl-pentadiene,
cyclopentadienyl titanium trichloride (CpTiCl_3), titanium tetrachloride, n-butyl lithium
(15% in hexane), indene, deuterated chloroform, methanol, chlorotrimethylsilane,
จาก Fluka

● อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

NMR (Nuclear magnetic resonance)

Bruker ACF 200 MHz ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

GPC (Gel permeation chromatography)

Water 150-C Gel Permeation Chromatography ที่ Bangkok Polyethylene Public Company Limited ติดตั้งด้วย viscometrical detector, differential optical refractometer, Styragel HT type columns (HT3, HT4, HT5) calibrated ด้วย polystyrene มาตรฐาน

DSC (Differential scanning calorimeter)

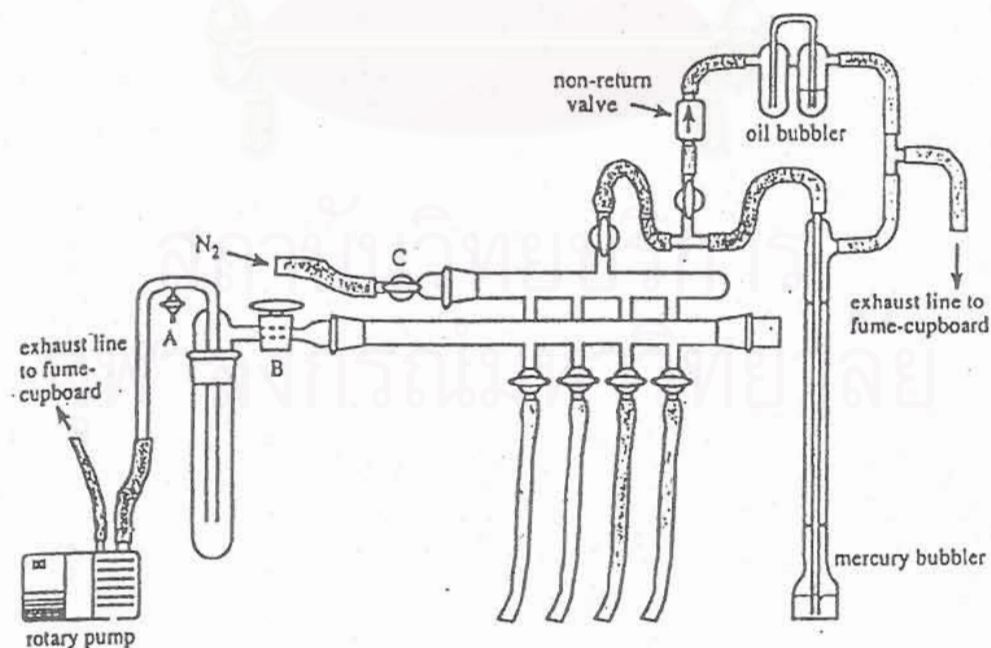
NETZSCH DSC 200 ที่ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ในช่วงอุณหภูมิ $25-300^{\circ}\text{C}$

FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy)

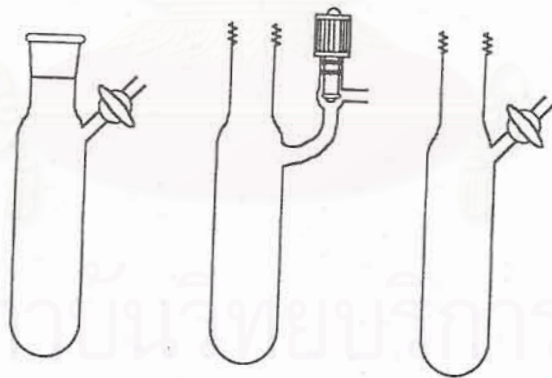
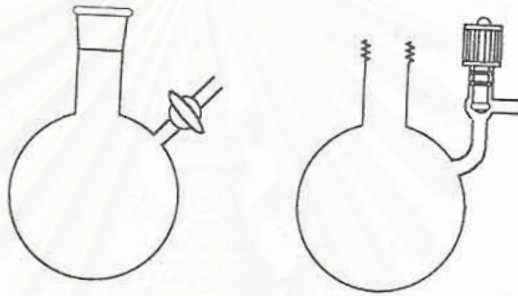
Nicolet Impact 410 Spectrometer ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Schlenk line ประกอบด้วยท่อสำหรับสุญญากาศและแก๊สเฉื่อย (ไนโตรเจน) มี solvent trap และบีมสุญญากาศ ดังแสดงในรูปที่ 7



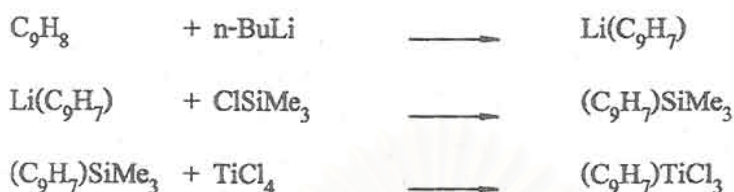
รูปที่ 7 Schlenk line

-Schlenk flask และ Schlenk tube ดังแสดงในรูปที่ 8



รูปที่ 8 Schlenk flask และ Schlenk tube

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

(อินดีน) ไทรคลอโรไทเทเนียม(IV), IndTiCl_3 

เติม indene 15.6 มิลลิลิตร (0.13 โมล) ใน Schlenk flask ขนาด 500 มิลลิลิตร ที่บรรจุเพนเทนที่กลั่นแล้ว ปริมาณ 150 มิลลิลิตร เติม n-BuLi (ความเข้มข้น 1.6 M) ปริมาตร 84 มิลลิลิตร (0.13 โมล) ลงใน dropping funnel และค่อยๆ หยดลงไปในช่วงอย่างช้าๆ พร้อมกับกวน แก๊สที่เกิดขึ้นมีทางออกผ่าน oil bubbler กวนสารละลายเป็นเวลาข้ามคืน ปรากฏว่าเกิดตะกอนสีขาว กรองตะกอน และล้างด้วยเพนเทนสองครั้ง ครั้งละประมาณ 100 มิลลิลิตร

ถ่ายตะกอนที่ได้ลงใน Schlenk flask ใบใหม่ เติมตัวทำละลายเพนเทนที่กลั่นแล้ว 150 มิลลิลิตร เติม chlorotrimethylsilane 17 มิลลิลิตร (0.13 โมล) ลงใน dropping funnel และค่อยๆ หยดลงไปช้าๆ ปรากฏว่าได้สารละลายสีเหลืองอ่อน กวนสารละลายเป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้น กรอง สารละลายสีที่ผ่านการกรองถูกระเหยเอาตัวทำละลายออกไปด้วยปั๊มสุญญากาศ เหลือของเหลวสีเหลือง ซึ่งทำการกลั่นแบบลดความดัน เก็บของเหลวใสไม่มีสีที่กลั่นออกมาที่อุณหภูมิ 40-45 °C ซึ่งน้ำหนักได้ 11 กรัม (0.05 โมล, 50% yield) เป็น 1-trimethylsilyl(indene)

ละลาย 1-trimethylsilyl(indene) ใน ไคคลอโรมีเทน 30 มิลลิลิตร และเติมสารละลายนี้ลงในสารละลายไทเทเนียมเททราคลอไรด์ (TiCl_4) 7.8 มิลลิลิตร (0.07 โมล) ใน ไคคลอโรมีเทน 50 มิลลิลิตร สารละลายเปลี่ยนเป็นสีแดง กวนทิ้งไว้ข้ามคืน ที่อุณหภูมิห้อง ลดปริมาณของสารละลายลงเหลือประมาณครึ่งหนึ่ง เก็บไว้ในตู้เย็น เพื่อให้ตกผลึก แล้วใช้ไซริงค์ดูดสารละลายข้างบนออก เหลือผลึกสีแดงเข้ม ซึ่งทำให้แห้งด้วยปั๊มสุญญากาศ น้ำหนักของสาร 9 กรัม (60 % yield) เป็น IndTiCl_3

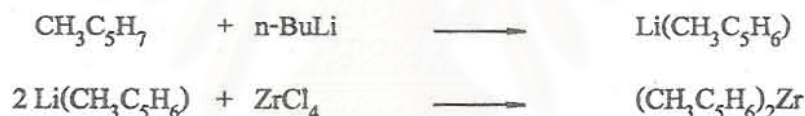
การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา IndTiCl_3

ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วย $^1\text{H NMR}$ โดยละลายสารใน deuterated chloroform ได้ผลดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ^1H NMR ของ IndTiCl_3 (deuterated chloroform)

| Chemical shift (ppm) | Multiplicity | Coupling constant (J, Hz) | จำนวนโปรตอน |
|----------------------|--------------|---------------------------|-------------|
| 7.13 | Triplet | 3.3 | 1 |
| 7.21 | Doublet | 3.3 | 2 |
| 7.53 | multiplet | - | 2 |
| 7.82 | multiplet | - | 2 |

(เพนทาไดอีนิล)เซอร์โคเนียม, $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Zr}$



เติมตัวทำละลาย THF 15 มิลลิลิตรใน Schlenk flask ขนาด 500 มิลลิลิตรภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -50°C เติม n-BuLi (ความเข้มข้น 1.6 M.) ปริมาตร 18 มิลลิลิตร (0.0288 โมล) ลงไปในขวดอย่างช้าๆ พร้อมกับกวน ค่อยๆเติม 3-methyl-pentadiene ปริมาตร 3.5 มิลลิลิตร (0.029 โมล) กวนสารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้สารละลายสีเหลืองใส กวนที่อุณหภูมิต่ำต่อไปอีก 1 ชั่วโมง สังเกตเห็นสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีส้ม และแดง ตามลำดับ

ชั่งน้ำหนัก ZrCl_4 2.8 กรัม (0.0120 โมล) เติมลงไปใน Schlenk flask อีกใบหนึ่ง ซึ่งบรรจุ THF 15 มิลลิลิตร แล้วค่อยๆ หยดสารละลายที่เตรียมได้ข้างต้นลงไป ที่อุณหภูมิต่ำ -50°C กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปรากฏว่าสีของสารละลายกลายเป็นสีน้ำตาลเข้ม กรองผ่าน Celite ระเหยตัวทำละลายออก ได้ของแข็งสีน้ำตาลเข้ม นำไปทำการทดสอบพอลิเมอไรเซชันต่อไป

วิธีพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน

วิธีที่ 1

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในวิธีนี้ ได้แก่

- $(C_5H_4CH_2CH_2OCH_3)TiCl_3$
- $IndTiCl_3$

ในขวดทำปฏิกิริยาที่ทนความดัน (stainless reactor) ขนาด 100 มิลลิลิตรที่ใส่แท่งกวนแม่เหล็ก เดิมส่งต่อไปนี้ ตามลำดับ:

| | | |
|---|----|-------------------------------------|
| 1. ทอลูอิน | 28 | มิลลิลิตร |
| 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม(MAO) ในตัวทำละลายทอลูอิน | 1 | มิลลิลิตร (1 มิลลิโมลาร์) |
| 3. ตัวเร่งปฏิกิริยา ในตัวทำละลายทอลูอิน | 1 | มิลลิลิตร (0.001 มิลลิโมลาร์) |
| 4. แก๊สเอทิลีน | 7 | ลิตร (0.29 โมล หรือเท่ากับ 7.8 atm) |

โดยอัดแก๊สเอทิลีนใส่ในขวดทำปฏิกิริยา ซึ่งแช่อยู่ในliquid nitrogen เพื่อความแน่นแก๊สให้เป็นของเหลว แล้วปิดปากขวดให้แน่น

นำขวดใส่ในtemperature controller ที่ตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 40 °ซ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันรวม 2 ชั่วโมง หลังจากนั้น เปิดทางออกให้แก๊สเอทิลีนในขวดทำปฏิกิริยาถูกปล่อยออกไป แล้วเปิดปากขวด เทสารในขวดลงในสารละลายเมทานอล ที่มี 10% HCl เป็นการหยุดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน เห็นตะกอนพอลิเมอร์สีขาวเกิดขึ้น กรองพอลิเมอร์ที่ตกตะกอนออกด้วยกระดาษกรอง ล้างพอลิเมอร์ด้วยเมทานอลปริมาณมาก หลายๆ ครั้ง นำพอลิเมอร์ไปอบให้แห้งในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 110 °ซ เป็นเวลา 1 วัน

วิธีที่ 2

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในวิธีนี้ ได้แก่

- Cp_2ZrCl_2
- $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$
- $(CH_3C_5H_6)_2Zr$
- $CpTiCl_3$

ทำเช่นเดียวกับวิธีที่ 1 ยกเว้นว่าใช้ความดันแก๊สเอทิลีน และเวลาพอลิเมอไรเซชัน
ต่างกัน

| | |
|-------------|---------------------------------------|
| แก๊สเอทิลีน | 20 psi (0.05 โมล หรือเท่ากับ 1.3 atm) |
| เวลา | 30 นาที |

วิธีที่ 3

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในวิธีนี้ ได้แก่

- Cp_2ZrCl_2
- $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$

ทำเช่นเดียวกับวิธีที่ 2 ยกเว้นว่าไม่ใช้ MAO แต่ใช้สารประกอบอะลูมิเนียม

$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ หรือ $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ พร้อมด้วยสารประกอบโบรอน, $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_3$ ซึ่งเตรียมในตัวทำ
ละลายทอลูอิน

ขั้นตอนเพิ่มเติมที่สำคัญคือ กวนตัวเร่งปฏิกิริยา และ สารประกอบอะลูมิเนียม ใช้
ตัวทำละลายทอลูอิน โดยมีสัดส่วนโมลของ $\text{Al/Zr} = 100, 500$ และ $1,000$ นานเป็นเวลา 1
วัน ใน Schlenk flask (เรียกว่า สาร A)

ในขวดทำปฏิกิริยาที่ทนความดัน (stainless reactor) ขนาด 100 มิลลิลิตรที่ใส่แท่ง
กวนแม่เหล็ก เติมสิ่งต่อไปนี้ ตามลำดับ:

- | | | |
|---|----|---------------------------|
| 1. ทอลูอิน | 28 | มิลลิลิตร |
| 2. สาร A (ที่เตรียมไว้ข้างต้น) | 1 | มิลลิลิตร (1 มิลลิโมลาร์) |
| 3. สารประกอบโบรอน, $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_3$ | 1 | มิลลิลิตร (1 มิลลิโมลาร์) |

ในตัวทำละลายทอลูอิน

- | | | |
|----------------|----|------------------------------------|
| 4. แก๊สเอทิลีน | 20 | psi (0.05 โมล หรือเท่ากับ 1.3 atm) |
|----------------|----|------------------------------------|

ในช่วงการเติมสารประกอบโบรอน ให้กวนเป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงอัดแก๊ส
เอทิลีนใส่ในขวดทำปฏิกิริยา ซึ่งแช่อยู่ใน liquid nitrogen เพื่อควบคุมความดันแก๊สให้เป็นของเหลว
แล้วปิดปากขวดให้แน่น

หลังจากนั้นทำตามแบบวิธีที่ 1

การตรวจสอบพอลิเมอร์

พอลิเอทิลีนที่เตรียมได้ ถูกนำมาตรวจวิเคราะห์ดังนี้

- หาโครงสร้างทางเคมี ด้วยเทคนิค Infrared spectroscopy
- สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีน หาได้ด้วยเทคนิค DSC (Differential scanning calorimetry) ซึ่งให้ค่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ นอกจากนี้สามารถคำนวณหา % crystallinity จาก heat of fusion ของพอลิเมอร์ ดังสมการ

$$\% \text{ crystallinity} = (\Delta H_m / (\Delta H_m^0)) \times 100$$

โดยที่ ΔH_m = heat of fusion ของตัวอย่างพอลิเมอร์

ΔH_m^0 = heat of fusion ของพอลิเอทิลีน ซึ่งมีค่า = 286 J/g¹¹

- หาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีน ด้วยเทคนิค GPC (Gel permeation chromatography) โดยละลายพอลิเมอร์ใน dichlorobenzene ที่อุณหภูมิ 135 °C

ผลการทดลอง

1. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา IndTiCl_3

สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา IndTiCl_3 และผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H NMR}$ ปรากฏว่า ตรงกันกับที่มีรายงานในเอกสารอ้างอิง¹² สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งโดยปรากฏทีกของลิแกนด์ Indenyl $^1\text{H NMR}$ ของ IndTiCl_3 ที่แสดงในตารางที่ 4 และรูป A-1 ใน Appendix ปรากฏทีกของโปรตอนที่มี chemical shift 7.13 ppm. ซึ่งแยกออกเป็น triplet มีค่า coupling constant = 3.3 Hz และโปรตอนที่มี 7.21 ppm. เป็น doublet มีค่า coupling constant = 3.3 Hz. เนื่องจากโปรตอนทั้งสองชนิดเกิด coupling กันและกัน และจากอินทิเกรชัน ได้สัดส่วนโปรตอนทั้งสองชนิด = 1:2 ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างที่เสนอสำหรับทีกของโปรตอนจากเฟนิล ปรากฏที่ 7.53, 7.82 มีลักษณะเป็น multiplet มีสัดส่วนเป็น 2:2 ตรงตามโครงสร้างที่เสนอ

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Zr}$

ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Zr}$ โดยใช้วิธีการสังเคราะห์เลียนแบบ $(2,4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Ti}$ ที่มีรายงานในเอกสารอ้างอิง¹³ อย่างไรก็ตาม ได้นำสารที่เตรียมได้

ไปทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยไม่ได้ทำการตรวจวิเคราะห์สารด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี เช่น ¹H NMR เนื่องจากในเอกสารอ้างอิงระบุว่า (2,4-(CH₃)₂C₅H₅)₂Ti (2,4-dimethyl pentadienyl titanium) มีสมบัติที่ sensitive มากต่ออุณหภูมิและอากาศ และไม่สามารถแยก (CH₃C₅H₆)₂Ti (3-methyl pentadienyl titanium) ได้เนื่องจากมี sensitivity มากกว่า จึงคาดว่า (CH₃C₅H₆)₂Zr (3-methyl pentadienyl zirconium) คงมีลักษณะที่คล้ายกัน จึงนำไปใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่อไปทันที

2. พอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน

ได้ทำพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้ 3 วิธี กล่าวคือ

วิธีที่ 1 ใช้ความดันแก๊สเอทิลีน 7.8 atm (หรือ 0.29 โมล)

วิธีที่ 2 ใช้ความดันแก๊สเอทิลีนต่ำกว่า คือ 1.3 atm (หรือ 0.05 โมล)

ทั้งสองวิธีดังกล่าว ใช้ MAO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม

วิธีที่ 3 ไม่ใช้ MAO แต่ใช้สารประกอบอะลูมิเนียมในการทำ alkylation และสารประกอบโบรอนในการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของแคทไอออน ซึ่งเป็น active species ในพอลิเมอไรเซชัน

ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้ MAO

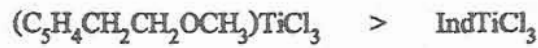
ผลการทดสอบประสิทธิภาพในพอลิเมอไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ตามวิธีทั้งสาม ดังกล่าว แสดงในตารางที่ 5-6

ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้ MAO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (วิธีที่ 1)

| ความดันเอทิลีน (atm) | ตัวเร่งปฏิกิริยา | น้ำหนัก (g) PE | Activity (kg.PE/g.M. h) |
|----------------------|--|----------------|-------------------------|
| 7.8 | (C ₅ H ₄ CH ₂ CH ₂ OCH ₃)TiCl ₃ | 1.089 | 544 |
| 7.8 | IndTiCl ₃ | 0.607 | 304 |

หมายเหตุ ผลที่ได้ เป็นค่าเฉลี่ยจากการทำ 2 ครั้ง

ผลการทดลอง สรุปได้ว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา half metallocene พบว่า ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา



ได้ทดลองพอลิเมอร์ไซนของเอทิลีน โดยใช้ความดันที่ลดลง (วิธีที่ 2) เปรียบเทียบกับ half metallocene คือ $CpTiCl_3$ กับ zirconocene ที่มีลิแกนด์สองหมู่ ผลดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไซนของเอทิลีน โดยใช้ MAO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (วิธีที่ 2)

| ความดันเอทิลีน (atm) | ตัวเร่งปฏิกิริยา | น้ำหนัก (g) PE | Activity (kg.PE/g.M. h) |
|----------------------|-----------------------|----------------|-------------------------|
| 1.3 | Cp_2ZrCl_2 | 1.1817 | 2,363 |
| 1.3 | $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ | 1.0263 | 2,052 |
| 1.3 | $(CH_3C_5H_6)_2Zr$ | 0.0235 | 470 |
| 1.3 | $CpTiCl_3$ | 0.1072 | 210 |

หมายเหตุ ผลที่ได้ เป็นค่าเฉลี่ยจากการทำ 2 ครั้ง

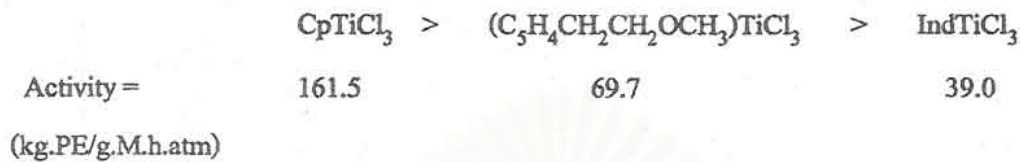
จากการศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไซนของเอทิลีน ปรากฏผลว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มี Cp สองหมู่ มีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Cp เพียงหมู่เดียว (half metallocene) แม้ว่าเป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะต่างชนิดกัน และแม้ว่ามีรายงานการวิจัยว่า Zr มีประสิทธิภาพดีกว่า Ti ก็ตาม แต่ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการศึกษาในเอกสารอ้างอิง¹⁴ ที่ระบุว่า Cp_2ZrCl_2 มี Activity สูงกว่า $CpZrCl_3$

Cp_2ZrCl_2 มี Activity = 200 kg.PE/g.Zr.h.MPa

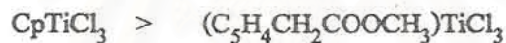
$CpZrCl_3$ มี Activity = 66 kg.PE/g.Zr.h.MPa

ภาวะการทดลอง คือ $Al/Zr = 1071$, $[Zr] = 4.8 \times 10^{-5} M$, $70^\circ C$ ความดันเอทิลีน = 140 kPa

เมื่อเปรียบเทียบผลในตารางที่ 5-6 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา half metallocene พบว่า ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา เมื่อคำนวณ activity ให้อยู่ในหน่วยเดียวกัน คือ kg.PE/g.M.h.atm หมายความว่า คิดความดันแก๊สเอทิลีนที่ใช้ด้วย มีลำดับดังนี้คือ



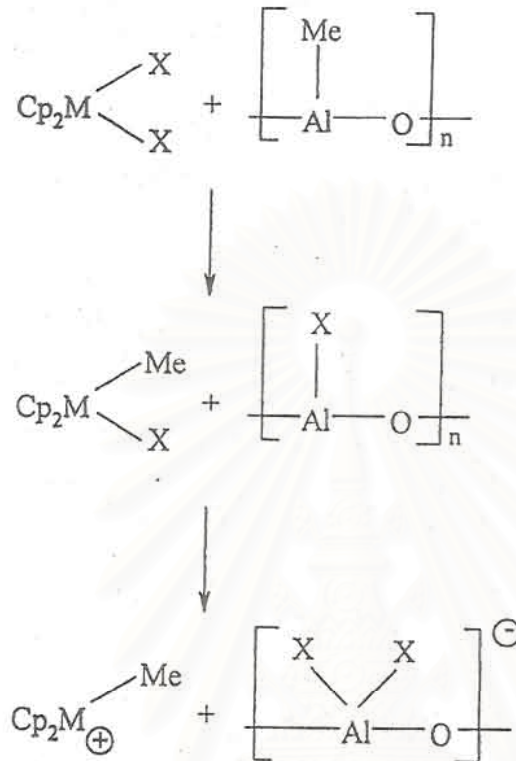
จึงสรุปได้ว่า half titanocene ที่ลิแกนด์มีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน ได้แก่ cyclopentadienyl, cyclopentadienyl ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นอีเธอร์ และ indenyl เร่งปฏิกิริยา พอลิเมอไรเซชันได้ต่างกัน ผลที่ได้จากการศึกษานี้ สอดคล้องกับผลที่รายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง¹⁵ สำหรับโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับ โพรพิลีน โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา CpTiCl_3 และ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOCH}_3)\text{TiCl}_3$ (ซึ่งเป็น cyclopentadienyl ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นเอสเทอร์) พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้คือ



จากผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 6 สามารถสรุปได้ว่า Cp_2ZrCl_2 มีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็น bridged คือ $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ อาจเนื่องจากว่า $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ มีความเกาะกะของ โครงสร้างที่มากเกินไป จึงทำให้มีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่า สำหรับ $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Zr}$ พบว่ามีประสิทธิภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นทั้งสองชนิด อาจเนื่องจากความไม่เสถียรของสาร

กลไกของพอลิเมอไรเซชันที่ใช้ MAO

กลไกของพอลิเมอไรเซชันที่เร่งปฏิกิริยาด้วย เมทัลโลซีน/MAO ในขั้นแรก เมทัลโลซีน ไคคลอโรไซด์ทำปฏิกิริยากับ MAO เกิดเป็นสารประกอบเมทิลเลท แล้ว MAO ค้างหมู่เมทิลหรือคลอไรด์ออกไป เพื่อเกิดเป็นเมทัลโลซีนแคทไอออน ดังแสดงในรูปที่ 9¹⁶ กลไกที่เสนอได้รับการพิสูจน์ด้วยข้อมูลทางสเปกโทรสโคปี¹⁷ และ X-ray photoelectron spectroscopy¹⁸



รูปที่ 9 กลไกที่เสนอแสดงการเกิด active species ในปฏิกิริยาระหว่าง
เมทัล โลจีนและ MAO

เหตุที่ต้องใช้สัดส่วน Al/Zr สูง กล่าวคือ = 1,000 ดังเช่นที่ต้องใช้กันโดยทั่วไป ไม่
ว่าจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใด แม้จะยังไม่ชัดเจนนักแต่ เข้าใจกันว่า MAO ทำหน้าที่กำจัด
สิ่งเจือปนในตัวทำละลาย สารทำปฏิกิริยา เฉพาะบางส่วนของ MAO เท่านั้น ที่สามารถจับ
กับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ มีรายงานว่าปฏิกิริยาการดึงหมู่เฮไลด์ของ MAO มีค่าคงที่สมดุลที่ต่ำ
จึงจำเป็นต้องใช้ MAO ปริมาณมาก

ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา โดยไม่ใช้ MAO

ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สารประกอบโบรอน แสดงใน
ตารางที่ 7

ตารางที่ 7 พอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้สารประกอบ
อะลูมิเนียม และ $B(C_5F_6)_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (วิธีที่ 3)

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม | Al/ Zr | น้ำหนัก (g) PE | Activity (kgPE/g.M.h) |
|-----------------------|--------------------------------|-----------|----------------------|--------------------------|
| Cp_2ZrCl_2 | $Al(CH_3)_3$ $B(C_5F_6)_3$ | 200 | trace | - |
| Cp_2ZrCl_2 | $Al(CH_3)_3$ $B(C_5F_6)_3$ | 500 | 0.0725 | 73 |
| Cp_2ZrCl_2 | $Al(CH_3)_3$ $B(C_5F_6)_3$ | 1,000 | 0.0435 | 44 |
| Cp_2ZrCl_2 | $Al(i-C_4H_9)_3$ $B(C_5F_6)_3$ | 500 | 0.2243 | 224 |
| $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ | $Al(CH_3)_3$ $B(C_5F_6)_3$ | 500 | 0.3557 | 356 |
| $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ | $Al(i-C_4H_9)_3$ $B(C_5F_6)_3$ | 500 | 0.4891 | 489 |

หมายเหตุ ผลที่ได้ เป็นค่าเฉลี่ยจากการทำ 2 ครั้ง

ผลของชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียม

ชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียม มีผลต่อ activity การทดลองพบว่า triisobutylaluminium, $Al(i-C_4H_9)_3$ ให้ผลดีกว่า trimethylaluminium, $Al(CH_3)_3$ ซึ่งสอดคล้องกับผลในเอกสารอ้างอิง¹⁹ ที่ระบุว่าสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยา/ $B(C_5F_6)_3$ / AlR_3 $Al(i-C_4H_9)_3$ ให้ activity มากกว่าการใช้ $Al(CH_3)_3$ อย่างไรก็ตาม หากใช้ปริมาณของ AlR_3 มากเกินไป ทำให้ activity ลดลง เนื่องจาก AlR_3 ทำให้เกิด species $[Cp_2ZrR^+][ClAlR_2^-]$ จึงเกิดการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Cp_2ZrCl_2 และ $B(C_5F_6)_3$

จากผลการทดลอง เห็นได้ว่า สำหรับระบบที่ใช้สารประกอบโบรอน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแทน MAO ตัวเร่งปฏิกิริยา $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ มีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Cp_2ZrCl_2 อาจเนื่องจากว่าอัตราเร็วการเกิด deactivation ของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดช้ากว่า

กลไกของทอติเมอไรเซชันที่ใช้สารประกอบโบรอน

สารประกอบอะลูมิเนียม ทำ alkylation กับตัวเร่งปฏิกิริยา เปลี่ยนเฮไลด์เป็นอัลคิล หลังจากนั้น $B(C_2F_5)_3$ คือหมู่อัลคิล และทำหน้าที่เป็น counter ion ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมทิลโลซีนแคทไอออนอยู่ตัว (stable) คล้ายคลึงกับที่เสนอในรูปที่ 9

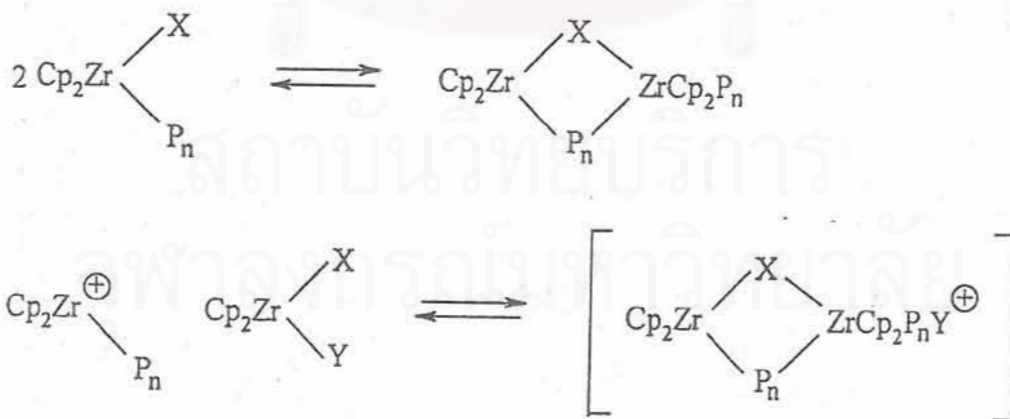
ดังนั้น ขั้นตอนที่ได้ทำการทดลอง กวนของผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และ สารประกอบอะลูมิเนียมก่อน จึงสำคัญ และมีผลต่อ activity

นอกจากนี้ สัดส่วนของสารประกอบโบรอนต่อตัวเร่งปฏิกิริยาต้องเป็น 1 หากใช้ มากเกินไป มีรายงานว่า ทำให้ activity ลดลง

แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารประกอบ โบรอนแสดง activity ได้เช่นเดียวกับ MAO อย่างไรก็ตาม พบว่า สารประกอบโบรอนไวต่อสิ่งเจือปนมากกว่า จึงทำให้ activity ต่ำกว่า

Deactivation ของตัวเร่งปฏิกิริยา

Deactivation ของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเป็นผลจาก dimerization ของ zirconocene active species กลายเป็น inactive species หรือการเกิด inactive species ที่มีโครงสร้าง $M-CH_2-Al$ ดังรูปที่ 10



X, Y : Me, Cl, O-AlMe-MAO; P: polymer

รูปที่ 10 Deactivation ของ active species

3. ผลการวิเคราะห์พอลิเอทิลีนด้วย FTIR

เทคนิค FTIR

FTIR spectrum ของพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้ แสดงอยู่ในรูป A-2 ใน Appendix และสรุปในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 FTIR spectrum ของพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้

| Wave number (cm ⁻¹) | Assignment |
|---------------------------------|----------------------------|
| 720 | CH bending |
| 1470 | CH ₂ bending |
| 2850-2920 | CH ₂ stretching |

FTIR spectrum ของพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้ ตรงกันกับสเปกตรัมของพอลิเอทิลีนจาก FTIR library software (รูป A-3)

เทคนิค DSC

เทคนิค DSC ให้ข้อมูลจุดหลอมเหลวของพอลิเอทิลีน ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหา %crystallinity ได้ผลดังแสดงในรูป A-4 ถึง A-7 และสรุปในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 จุดหลอมเหลว(T_m) และ % crystallinity ของพอลิเอทิลีน

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ตัวเร่งปฏิกิริยา ร่วม | T _m °C | ΔH _m | % crystallinity |
|--|---|----------------------|-----------------|--------------------|
| Cp ₂ ZrCl ₂ | MAO | 135.4 | 154.61 | 54.06 |
| rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ | MAO | 134.7 | 174.89 | 61.15 |
| rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ | TIBA/B(C ₅ F ₆) ₃ | 131.5 | 139.21 | 48.67 |
| (CH ₃ C ₅ H ₆) ₂ Zr | MAO | 131.6 | 160.40 | 56.08 |

ผลการศึกษาพฤติกรรมด้านความร้อนของพอลิเอทิลีน ด้วยเทคนิคDifferential scanning calorimetry (DSC) แสดงว่า ความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีนมีค่าสูง

เทคนิคGPC

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถหาได้จากเทคนิค GPC (Gel Permeation Chromatography) และอัตราส่วนระหว่าง M_w และ M_n ให้ค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity) ผลที่ได้ดังแสดงในรูป A-8, A-9 ในAppendix และสรุปในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 น้ำหนักโมเลกุลและPolydispersity ของพอลิเอทิลีน

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | M_w | M_n | Polydispersity |
|-----------------------|---------|---------|----------------|
| Cp_2ZrCl_2 | 867,014 | 594,113 | 1.459 |
| $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ | 793,903 | 533,072 | 1.489 |

ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลซีน ให้polydispersity ที่แคบ ซึ่งเป็นลักษณะเด่น ที่แตกต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาZiegler-Natta

เมื่อเปรียบเทียบพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ กับCommercial PE จาก Ziegler-Natta catalyst (แหล่งข้อมูล: Bangkok Polyethylene Co., Ltd.) ซึ่งมีข้อมูลดังตารางที่ 11

ตารางที่ 11 พอลิเอทิลีนที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาZiegler-Natta

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม | T_m °C | % crystallinity | M_w | Poly- dispersity |
|------------------|----------------------|-------------|--------------------|---------|---------------------|
| Ziegler-Natta | MAO | 129.0 | - | 320,000 | 2.65 |

เห็นได้ว่า พอลิเอทิลีนที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลซีนเหมาะสมสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติกมากกว่าที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาZiegler-Natta โดยมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่า น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล(polydispersity) ที่แคบกว่า

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เป็น half titanocene และ zirconocene ที่เป็นชนิดวงเปิด แล้วทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียม พร้อมกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ได้แก่ zirconocene ที่ลิแกนด์เป็นวงปิด และที่มีbridged

ผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเป็นเซอร์โคเนียม (Zr) มีประสิทธิภาพดีกว่าไทเทเนียม และที่มีลิแกนด์สองหมู่ มีประสิทธิภาพดีกว่าลิแกนด์หมู่เดียว (half metallocene)

ผลการเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO และสารประกอบโบรอน พบว่า MAO มีประสิทธิภาพดีกว่าสารประกอบโบรอน อย่างไรก็ตาม เนื่องจากต้องใช้ MAO ในปริมาณที่มาก ทำให้มีการศึกษาวิจัยเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่จำเป็นต้องใช้ MAO เพื่อลดต้นทุนการผลิตที่ต้องใช้ MAO

ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนที่ทำการศึกษา สามารถผลิตพอลิเอทิลีนที่มีสมบัติดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเดิมคือ Ziegler-Natta กล่าวคือ ให้พอลิเอทิลีนที่มีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่า น้ำหนักโมเลกุลที่สูง และสิ่งสำคัญที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ไม่สามารถทำได้ คือ polydispersity ที่ต่ำ หรือการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ประโยชน์ที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนคือสามารถพอลิเมอไรซ์โพลิเมอร์ได้หลายชนิด โดยเฉพาะ แอลฟาโอเลฟิน ให้มีโครงสร้างตามที่ต้องการได้ นอกจากนี้สามารถผลิตโคพอลิเมอร์ได้หลายชนิดด้วย จึงนับว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนกำลังเป็นที่สนใจ และได้มีการผลิตพอลิเมอร์ออกสู่ท้องตลาดแล้ว ดังนั้น การวิจัยเพื่อให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จึงมีความจำเป็น เพื่อทดแทนการนำเข้า และเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมในประเทศ

ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยนี้ มีข้อควรปรับปรุงดังนี้

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนที่มีลิแกนด์สองหมู่ ที่มีความแตกต่างกัน เช่น มีหมู่แทนที่ซึ่งให้อิเล็กตรอนในวงไซโคลเพนทาไดอีนิล เช่น pentamethylcyclopentadienyl ซึ่งคาดว่าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากขึ้น เมื่อโคออร์ดิเนตกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม
2. เนื่องจากงานวิจัยนี้ ต้องการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่ทดลอง จึงไม่ได้ทำการปรับภาวะที่เหมาะสมที่สุด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ดังนั้น เพื่อให้ทราบถึงประสิทธิภาพที่สูงที่สุด ควรทำการปรับภาวะให้เหมาะสม
3. ควรทดลองใช้สารประกอบโบรอนชนิดอื่น เช่น $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ เป็นต้น เนื่องจากมีรายงานว่า เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



เอกสารอ้างอิง

1. Huang, J.; Rempel, G. L. Prog. Polym. Sci. vol 20, 1995, 459-528.
2. Kaminsky, W.; Engehausen, R.; Zoumis, K.; Spaleck, W.; Rhormann, J. Makromol. Chem. 193, 1992, 1643.
3. Boleslawski, M.; Pasynkiewicz, S. J. Organomet. Chem. 43, 1972, 81.
4. Toshiro, K.; Kitani, M.; Sugimura, K.; และ Ueda, T. Jpn. Pat. JP 04.304.202 and JP 04.304.203
5. Wild, F. R.; Wasinclonek, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. J. Organomet. Chem. 288, 1985, 63.
6. Eisch, J. J.; Piotrowski, A. M.; Brownstein, S. K.; Gabe, E. J., and Lee, F. J. Am. Chem. Soc. 107, 1985, 7219.
7. a) Yang, X.; Stern, C. L.; and Marks, T. J. J. Am. Chem. Soc. 113, 1991, 3623.
b) Hlatky, G. G.; Tumer, H. W.; and Eckmann, R. R. J. Am. Chem. Soc. 111, 1989, 2728.
8. a) Exxon Chemical Patents, European Patent No. 420436, 1991.
b) Dow Chemical, European Patent No. 416815, 1991.
c) Pellecchia, C. Pappalardo, D.; D'Arco, M.; Zambelli, A. Macromolecules, vol. 29, 1996, 1158-1162.
9. Hightower, J. W.; Delgass, W. N.; Iglesia, E., Bell, A. T. 11th International Congress on Catalysis, 40th Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 101, 1996, 11-20.
10. Cossee, P. J. Catal. 3, 1964, 80.
11. Gray, A. P. Thermochim. Acta, 1, 1970, 563.
12. Kim, Y.; Koo, B. H., and Do. J. J. Organomet. Chem. 527, 1997, 155-161.
13. Liu, J. Z.; Ernst, R. D. J. Am. Chem. Soc., 104, 1982, 3737.
14. Chien, J. C. W. and Wang, B. J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. 28, 1990, 15.

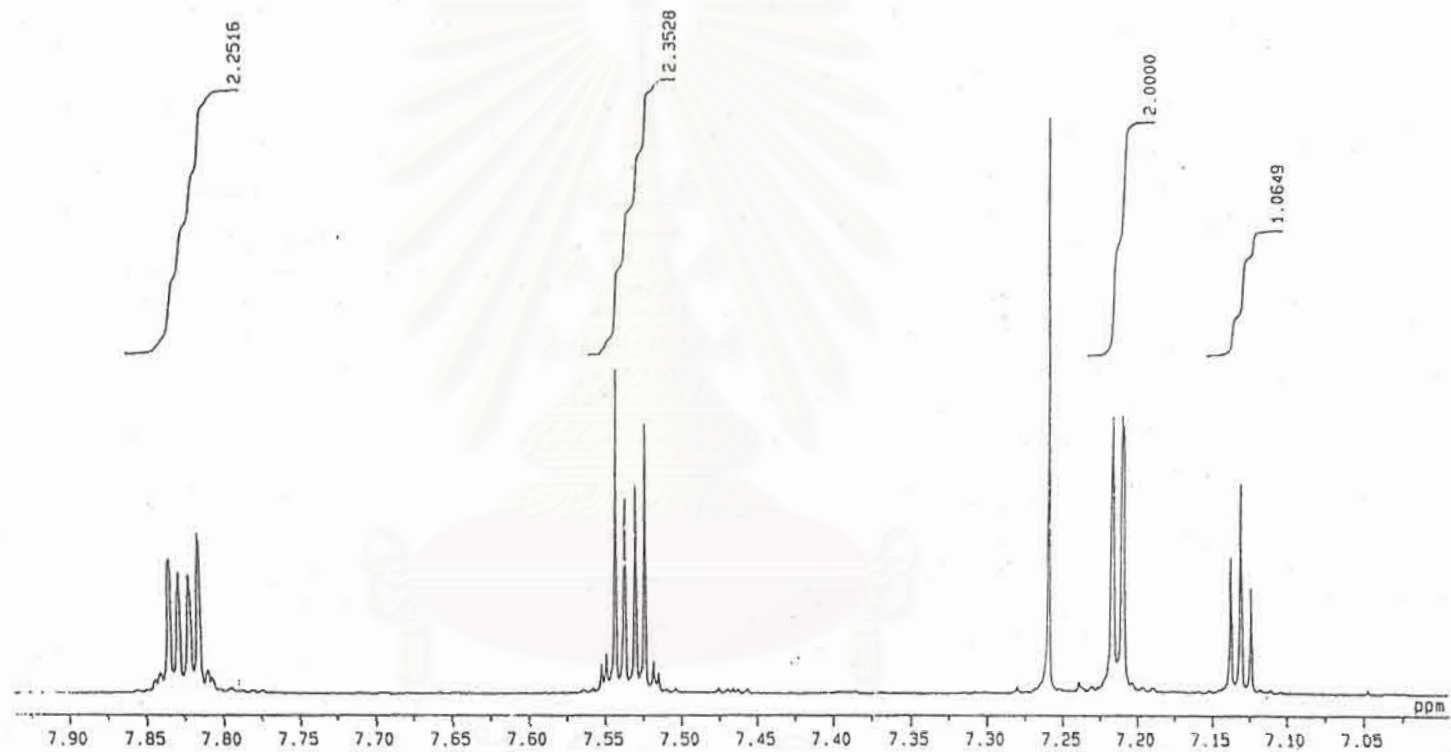
15. Soga, K.; Jin, J.; Kaji, E.; Uozumi, T.; Suzuki, Y. Macromol. Symp. 118, 1997, 55.
16. Chien, J. C. W. and Wang, B. P. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 26, 1988, 3089.
17. Yang, X.; Stern, C. L.; and Marks, T. J. J. Am. Chem. Soc., 113, 1991, 3623.
18. Gassman, P. G. and Callstrom, M. R. J. Am. Chem. Soc. 109, 1987, 7875.
19. Liu, S.; Yu, G.; Huang, B. J. of Appl. Polym. Sci., 66, 1997, 1715-1720.



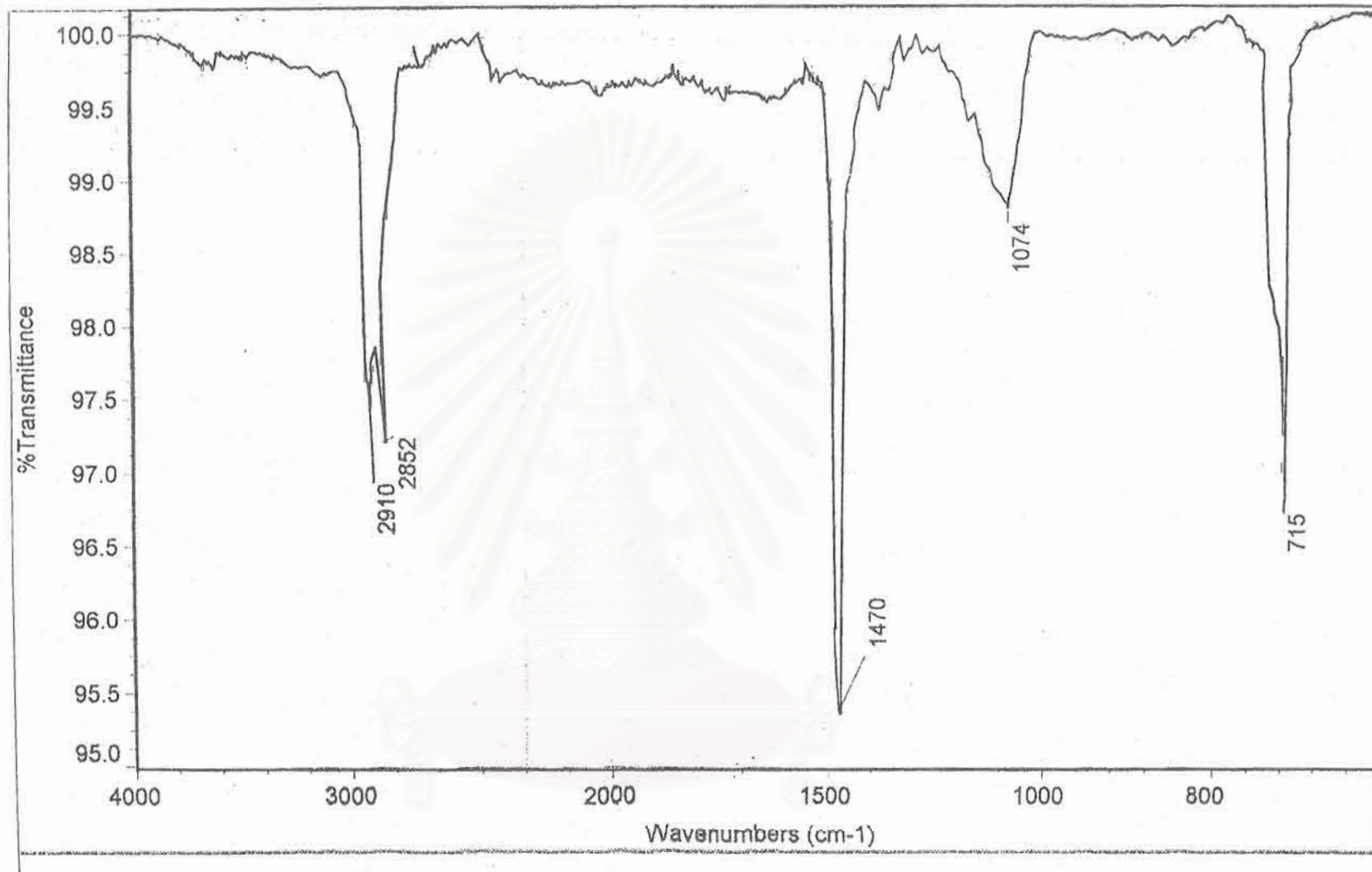
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

| รูปที่ | | หน้า |
|--------|--|------|
| A-1 | ^1H NMR ของ IndTiCl_3 | 33 |
| A-2 | IR spectrum ของพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้ | 34 |
| A-3 | IR spectrum ของพอลิเอทิลีนจากlibrary software | 35 |
| A-4 | DSC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ | 36 |
| A-5 | DSC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ | 37 |
| A-6 | DSC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2 / \text{Al(i-C}_4\text{H}_9)_3, \text{B(C}_5\text{F}_6)_3$ | 38 |
| A-7 | DSC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Zr}/\text{MAO}$ | 39 |
| A-8 | GPC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ | 40 |
| A-9 | GPC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ | 41 |
| A-10 | โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา | 42 |

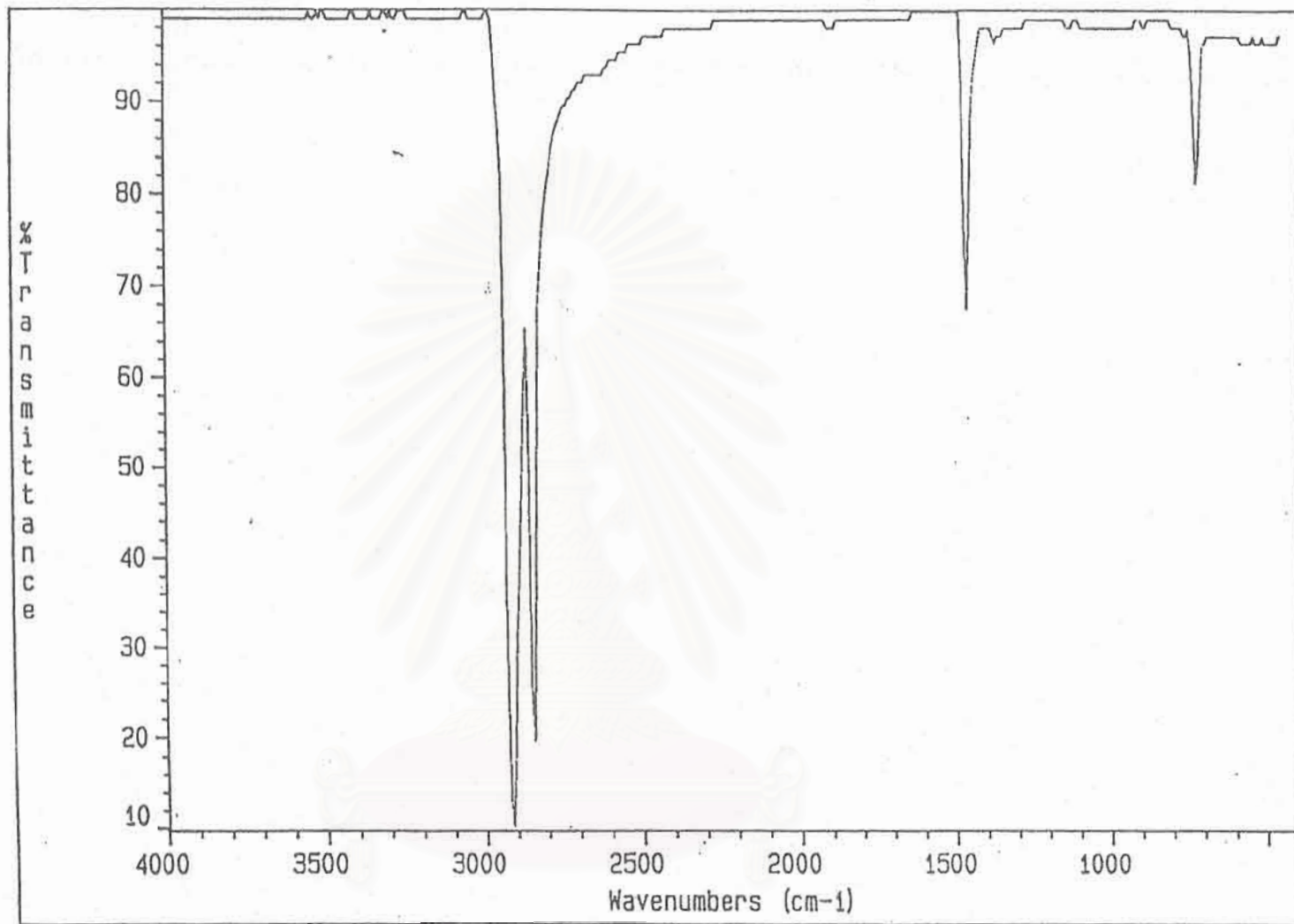


รูปที่ A-1 ^1H NMR ของ IndTiCl_3 (deuterated chloroform)



รูปที่ A-2 IR spectrum ของพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้

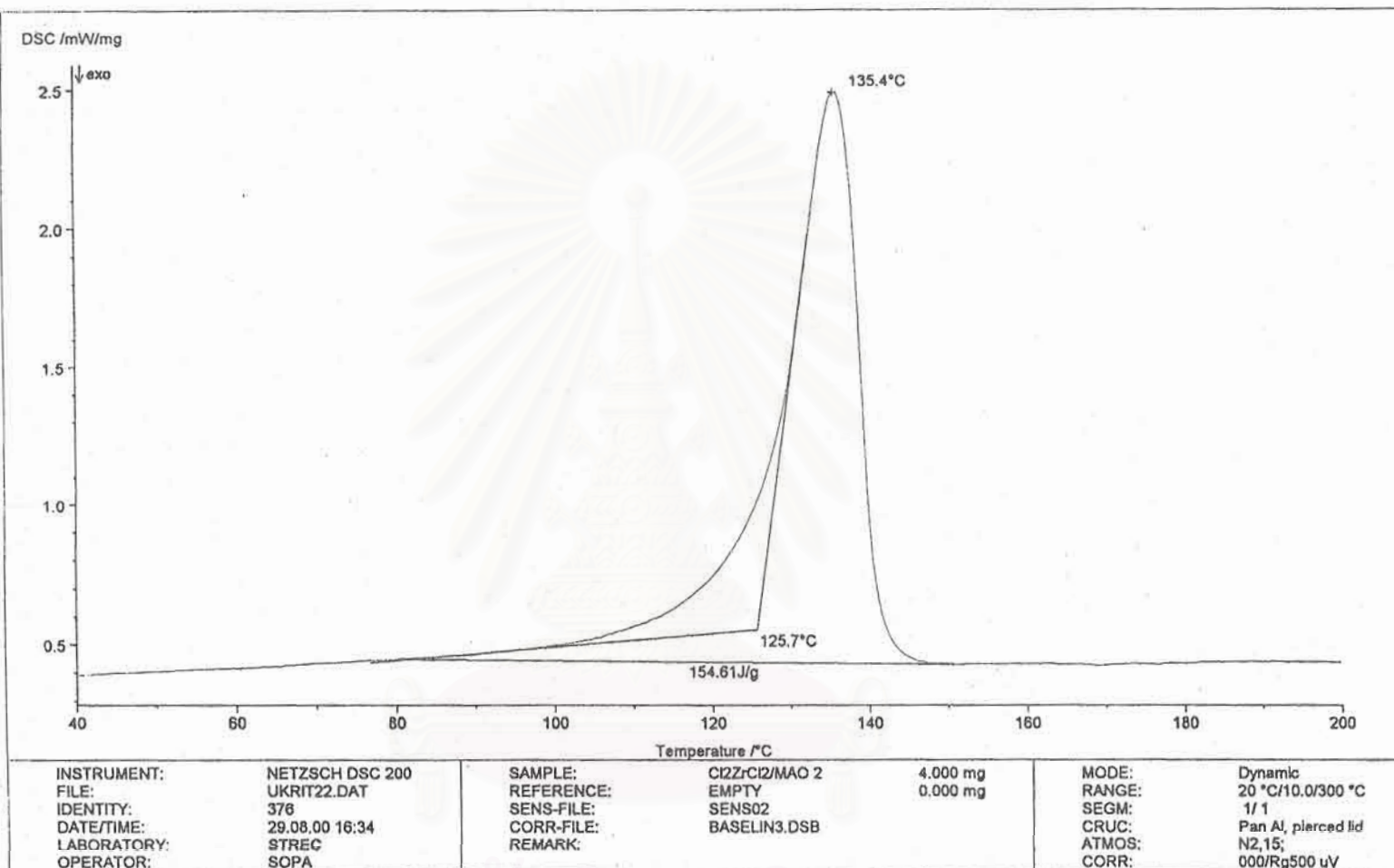
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ A-3

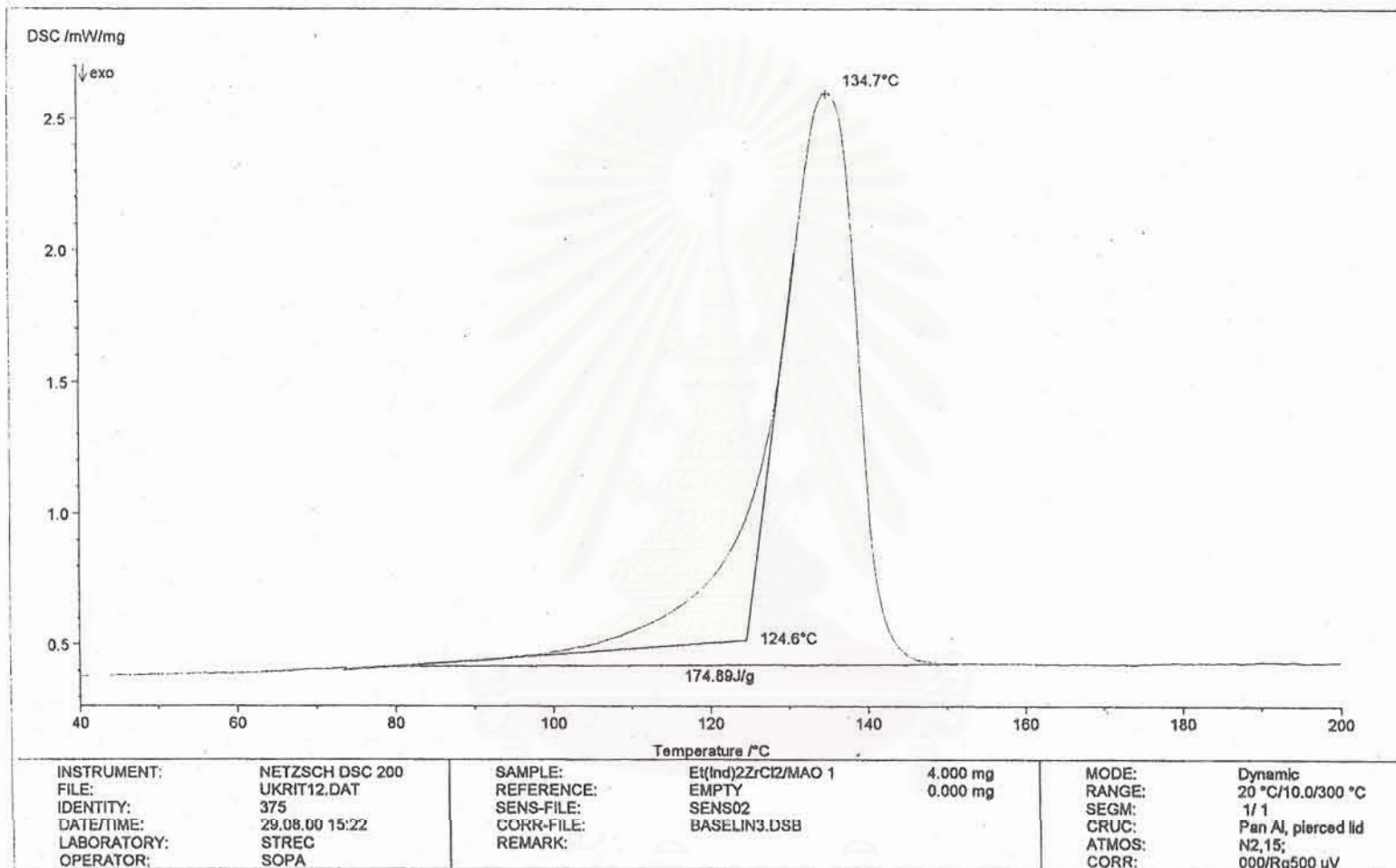
IR spectrum ของพอลิเอทิลีนจากlibrary software

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



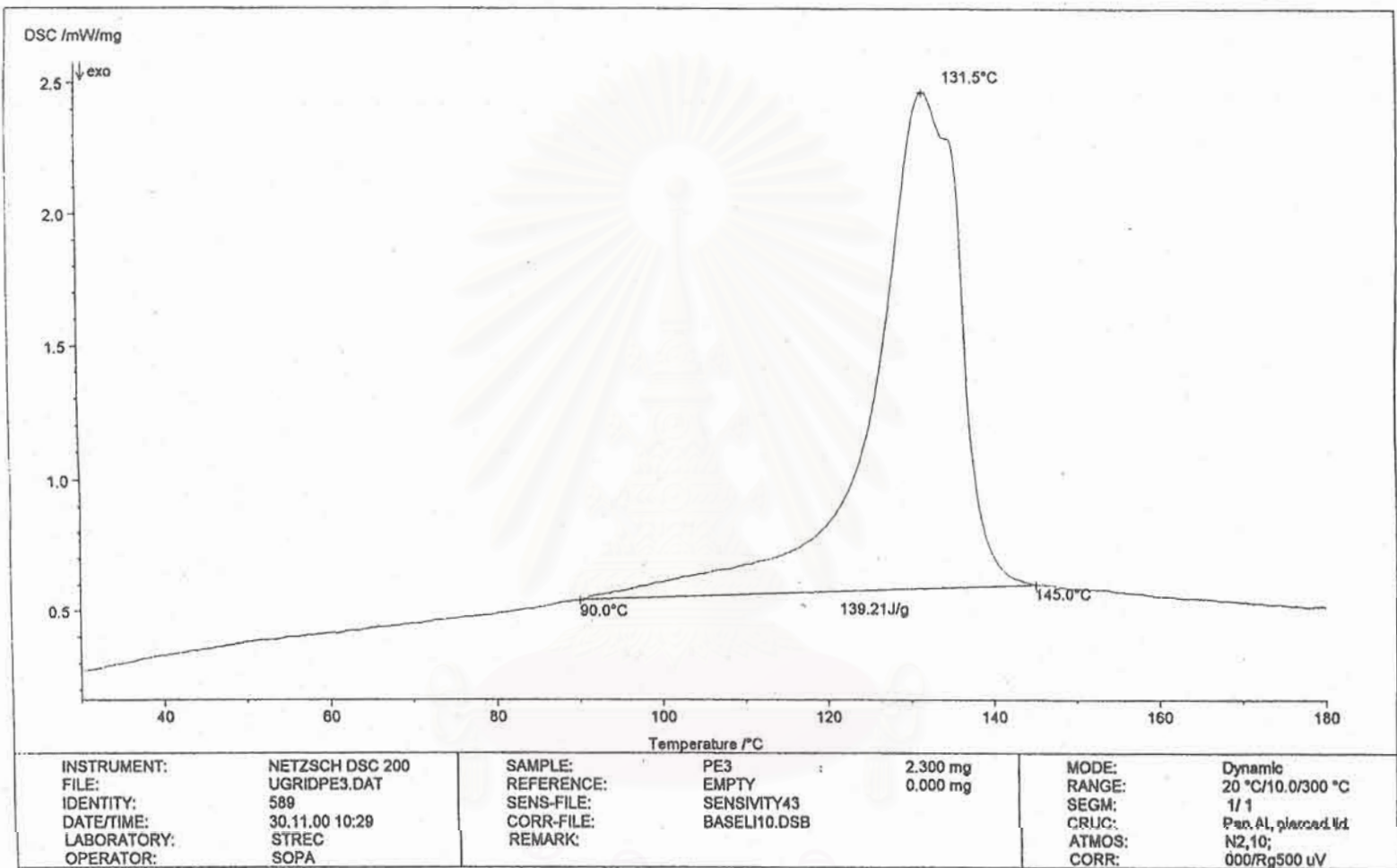
รูปที่ A-4 DSC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cp_2ZrCl_2/MAO

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



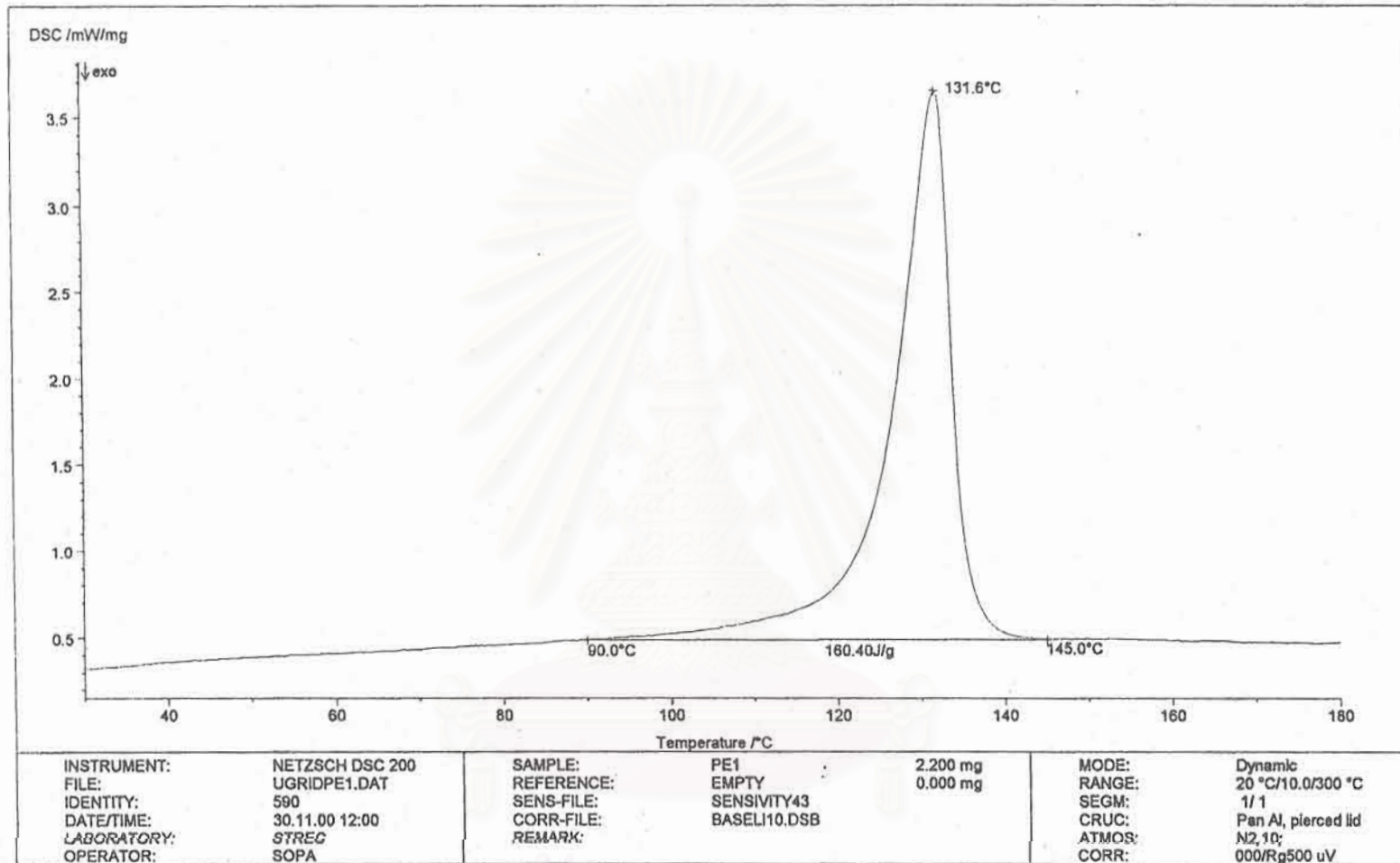
รูปที่ A-5 DSC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



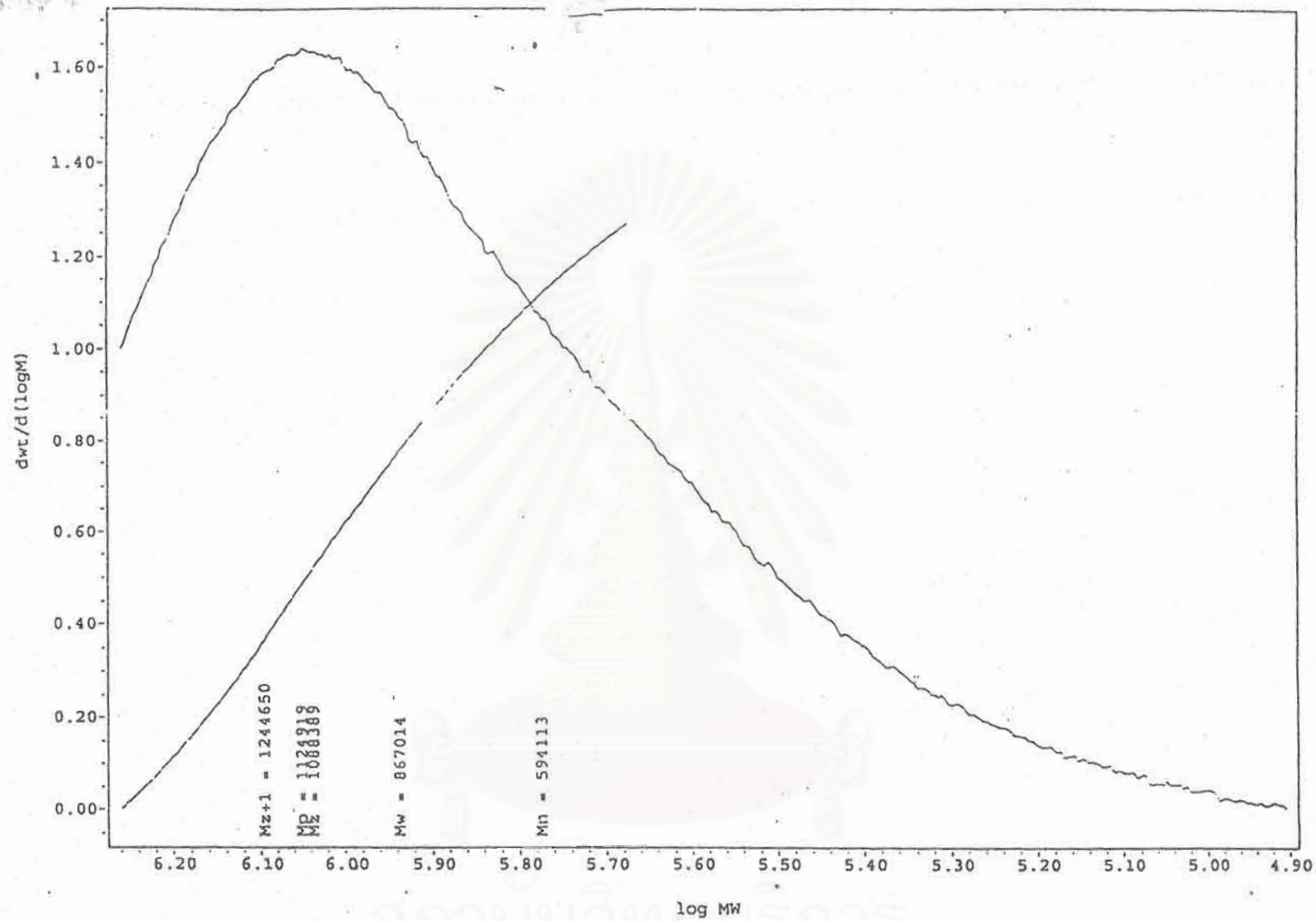
รูปที่ A-6 DSC ของพอลิเอทิสีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 / \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3, \text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_3$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

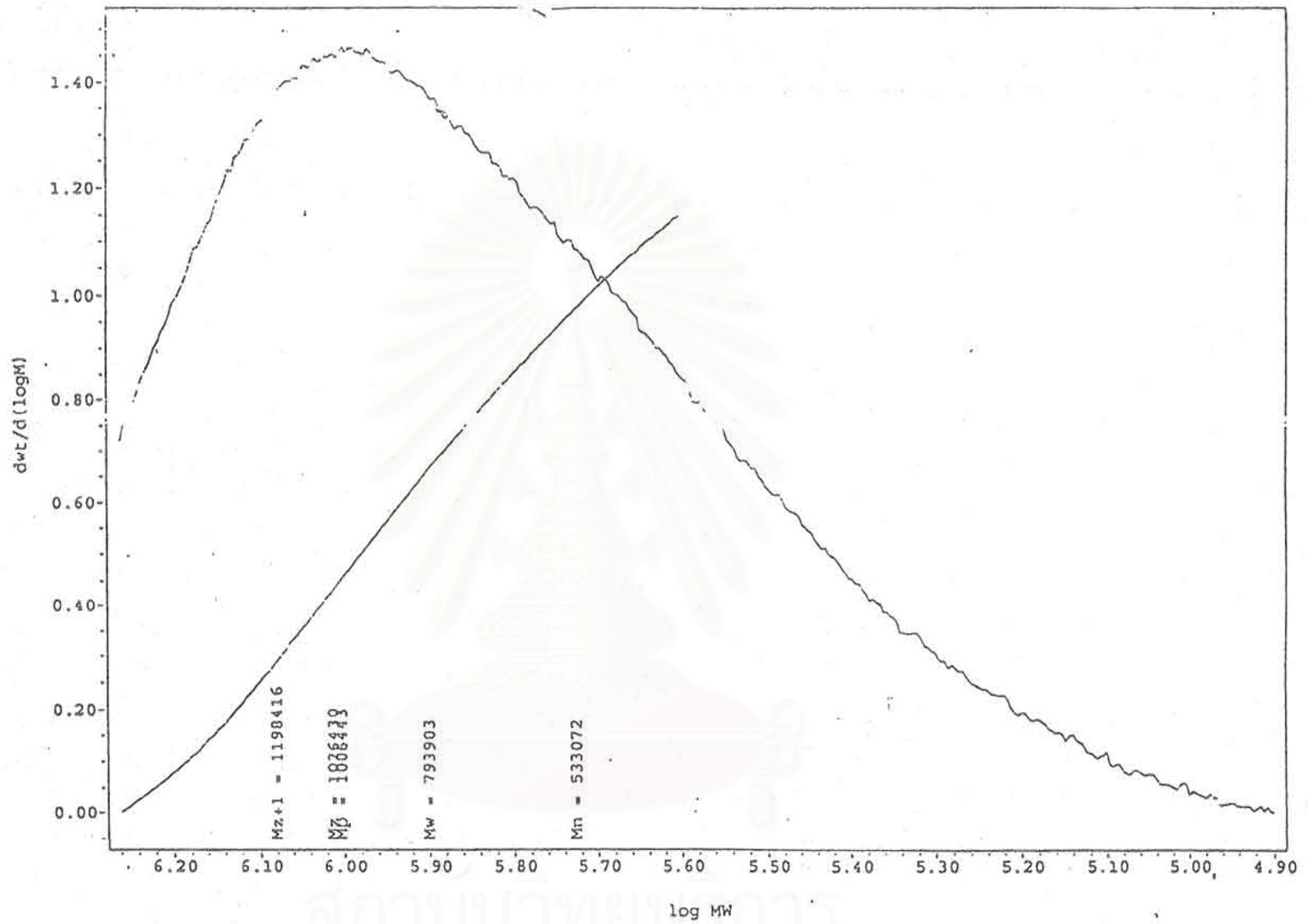


รูปที่ A-7 DSC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Zr}/\text{MAO}$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



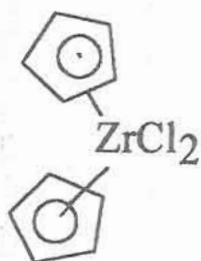
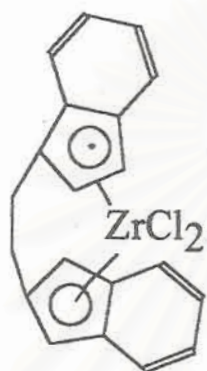
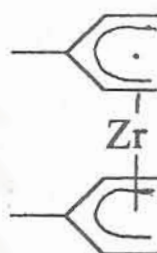
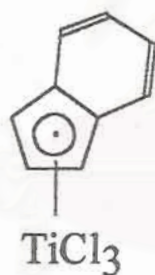
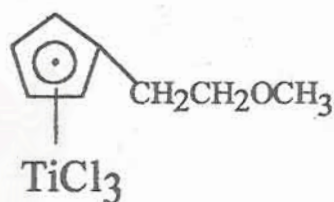
รูปที่ A-8 GPC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา Cp_2ZrCl_2/MAO



รูปที่ A-9 GPC ของพอลิเอทิลีนจากตัวเร่งปฏิกิริยา $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$



โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

 Cp_2ZrCl_2  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Zr}$  CpTiCl_3  IndTiCl_3  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{TiCl}_3$

สงวนลิขสิทธิ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย