

**EFFECT OF ELECTRON DONOR AND ETHYLENE CONTENT ON
ZIEGLER-NATTA CATALYST**



Mr. Sawad Wongprechasawad

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

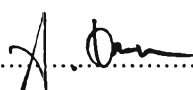
1999

ISBN974-331-906-9

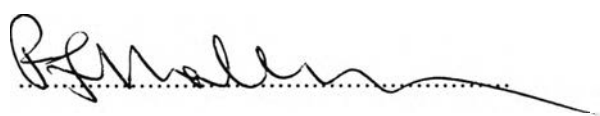
I 19084804 27 51.1. 2545

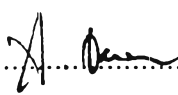
Thesis Title : Effect of Electron Donor and Ethylene Content on
Ziegler-Natta Catalyst
By : Mr. Sawad Wongprechasawad
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson
Prof. Somchai Osuwan
Dr. Rathanawan Magaraphan
Dr. Suracha Udomsak

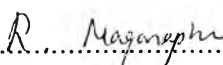
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

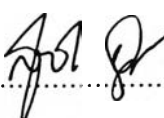

..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Dr. Rathanawan Magaraphan)


.....
(Dr. Suracha Udomsak)

ABSTRACT

##4071019063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Ethylene-Propylene/ Cyclohexylmethyldimethoxysilane/
Polymerization / Ziegler-Natta / Copolymer.

Sawad Wongprechasawad: Effect of Electron Donor and Ethylene Content on Ziegler-Natta Catalyst. Thesis Advisors: Assoc. Prof. Richard Mallinson, Prof. Somchai Osuwan, Dr. Rathanawan Magaraphan, and Dr. Suracha Udomsak 46 pp. ISBN 974-331-906-9

The effects of ethylene content and CHMDMS(Cyclohexylmethyldimethoxysilane) on ethylene propylene copolymerization, with $MgCl_2$ -supported $TiCl_4$ catalyst activated by $Al(C_2H_5)_3$, have been investigated.

The intensity of the effect from ethylene content and CHMDMS concentration depends on amount of ethylene and CHMDMS used. Addition of ethylene and CHMDMS at a proper value leads to properties improved.

From the results, it can be concluded that the stereospecificity and the melting temperature are related to ethylene and CHMDMS. These relations may be used for process optimization and also for tailor-made polyolefin grades.

บทคัดย่อ

สวัสดี วงศ์ปรีชาสวัสดิ์ : ศึกษาผลของอิเล็กตรอนโดเนอร์และปริมาณเอททีลีนต่อตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์แนตต้า (Catalyst Development for Polyolefin Synthesis : Effect of Electron donor and Ethylene Content on Ziegler-Natta Catalyst) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ริชาร์ด จี มอลลินสัน (Assoc. Prof. Richard G. Mallinson) ศ. สมชาย โอสวรรณ ดร. รัตน์วรรณ มกรพันธุ์ และ ดร. สุรชา อุดมศักดิ์ 46 หน้า, ISBN 974-331-906-9

การวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของปริมาณเอททีลีนและความเข้มข้นของสารCHMDMS (Cyclohexylmethyldimethoxysilan)ต่อผลิตผลของการทำโคโพลิเมอไรซ์ระหว่างเอททีลีนและโพรพิลีนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมเตตระคลอไรด์บนแมกนีเซียมซับพอร์ทซึ่งถูกทำให้ว่องไวโดยไตรเอททิลอลูมิเนียม

ผลที่มีต่อคุณสมบัติของโคโพลิเมอร์จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของเอททีลีนและสารCHMDMSที่เติมลงไป การเติมสารCHMDMSและเอททีลีนที่อัตราส่วนกับตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราที่พอเหมาะจะทำให้ได้คุณสมบัติของโคโพลิเมอร์ดีขึ้น

จากผลการทดลองสรุปได้ว่า ค่าสเตอริโอสเปกซิฟิซิตีและอุณหภูมิในการหลอมเหลวซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของโคโพลิเมอร์มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงปริมาณของเอททีลีนและสารCHMDMSที่ใช้ ทั้งนี้ความสัมพันธ์ที่ได้สามารถนำไปใช้ในการปรับกระบวนการผลิตให้เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisor, Associate Professor Richard Mallinson of the University of Oklahoma for his advice, constructive discussions and encouragement throughout the course of my work.

Appreciation is also extended to my co-advisors, Professor Somchai Osuwan and Dr. Rathanawan Magaraphan of The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for their kind assistance and suggestion.

I would like to thank Cementhai Chemical Co.,Ltd. for financial support and providing all of the raw materials and apparatus. I appreciate my colleagues at TPE, Dr. Suracha Udomsak for his help and discussions about Ziegler-Natta catalysts.

I am deeply grateful to my wife, Kachamas and my son, Nattachol, whose love and understanding play the greatest role in my success. Finally, my special thanks are forwarded to my friends especially Chavalit, Luesak, Athapol, and Sutha for their support.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 MgCl ₂ -Supported Titanium Catalyst	3
2.2 Cocatalysts	9
2.3 Lewis Base	12
2.4 Mechanism	14
III EXPERIMENTAL	15
3.1 Introduction	15
3.2 Apparatus	15
3.3 Raw Materials	16
3.4 Polymerization Procedure	16
3.5 Molecular Weight Determination	19
3.6 Isotactic Index Determination	19
3.7 Melting Temperature and Crystallization Temperature Determination	20

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	21
4.1 Effect of Ethylene Content	21
4.1.1 Effect of Ethylene Content on Isotactic Index	21
4.1.2 Effect of Ethylene Content on Melting Temperature	23
4.1.3 Effect of Ethylene Content on Crystallization Temperature	23
4.1.4 Effect of Ethylene Content on Polymer Molecular Weight	27
4.2 Effect of Cyclohexylmethyldimethoxysilane (CHMDMS) Concentration	31
4.2.1 Effect of CHMDMS Concentration on Isotactic Index	31
4.2.2 Effect of CHMDMS Concentration on Melting Temperature	31
4.2.3 Effect of CHMDMS Concentration on Crystallization Temperature	31
4.2.4 Effect of CHMDMS Concentration on Polymer Molecular Weight	36
V CONCLUSIONS	40
REFERENCES	41
APPENDIX	44
CURRICULUM VITAE	46

LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
2.1 Early discoveries of low pressure linear polyethylene.	4
2.2 Early supported catalyst.	4
2.3 Examples of ball milling catalysts.	6
2.4 Examples of precipitation catalysts.	7
2.5 Examples of MgCl ₂ -rich catalysts.	8
2.6 Effect of ethylene content on melting and crystallization temperature distribution.	26
2.7 Effect of CHMDMS concentration on melting and crystallization temperature distribution.	35

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Effect of Al/Ti ratio on polymerization rate.	10
2.2 Dependence of polymerization rate on Al/Ti ratio.	11
2.3 Dependence of isotactic index of polymer on Al/Ti ratio.	13
2.4 The Cossee mechanism.	14
3.1 The schematic diagram of polymerization reactor system.	18
4.1 Effect of ethylene content on isotactic index.	22
4.2 Effect of ethylene content on melting temperature.	24
4.3 Effect of ethylene content on crystallization temperature.	25
4.4 Effect of ethylene content on weight average of polymer molecular weight.	28
4.5 Effect of ethylene content on number average of polymer molecular weight.	29
4.6 Effect of ethylene content on polydispersity.	30
4.7 Effect of CHMDMS concentration on isotactic index.	32
4.8 Effect of CHMDMS concentration on melting temperature.	33
4.9 Effect of CHMDMS concentration on crystallization temperature.	34
4.10 Effect of CHMDMS concentration on weight average of polymer molecular weight.	37
4.11 Effect of CHMDMS concentration on number average of polymer molecular weight.	38
4.12 Effect of CHMDMS concentration on polydispersity.	39