

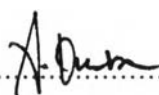
**CATALYST DEVELOPMENT FOR POLYPROPYLENE
SYNTHESIS**

Ms. Rattanawalee Sukonrat

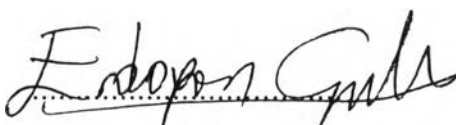
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College
Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University
1996
ISBN974-633-836-6

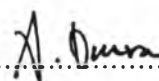
Thesis Title : Catalyst Development for Polypropylene Synthesis
By : Ms. Rattanawalee Sukonrat
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Professor Erdogan Gulari,
Professor Somchai Osuwan

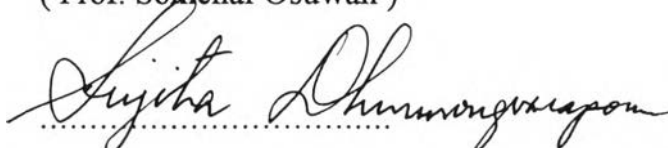
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee


.....
(Prof. Erdogan Gulari)


.....
(Prof. Somchai Osuwan)


.....
(Asst. Prof. Sujitra Dhumrongvaraporn)

ABSTRACT

941012 : MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : POLYPROPYLENE / ZIEGLER-NATTA

CATALYSTS / CHARACTERIZATION.

RATTANAWALEE SUKONRAT : CATALYST DEVELOPMENT

FOR POLYPROPYLENE SYNTHESIS : THESIS ADVISORS :

PROF. ERDOGAN GULARI, PROF. SOMCHAI OSUWAN , 54 PP,

ISBN974-633-836-6

Homogeneous Ziegler-Natta catalyst are formed when transition metal halide and a metal alkyl interact to produce a soluble catalyst. Usually the transition halide is itself soluble in the solvent used. However, the polymer is very often precipitated as it is formed.

The polypropylene synthesized using a rac-ethylenebisindenyl zirconium dichloride ($\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) and methylaluminoxane (MAO) catalyst system under a variety of operating conditions are characterized. The observed maximum activity was 22,196 gPP/mmolZr.hr at the polymerization temperature 50°C. The activation energy was 13.25 kcal/mole and the conversion was 44.73-69.04% . The results from characterization showed that this catalyst system synthesized isotactic polypropylene with high molecular weight (32,000 g/mole) and narrow molecular weight distribution (polydispersity index or M_w/M_n about 2-3).

The results of isotacticity from Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) , melting point from Differential Scanning Calorimetry (DSC), and molecular weight and molecular weight distribution from Gel Permeation Chromatography (GPC) varied with polymerization temperature. Zirconium and aluminium concentration and Al:Zr ratio had no significant effect on the properties of polymer. Monomer concentration and zirconium and aluminium concentration had slight effect on molecular weight.

บทคัดย่อ

รัตนาวลี ศุภกรรัตน์ : การพัฒนาสารเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการสังเคราะห์โพลิโพรพิลีน

[Catalyst Development for Polypropylene Synthesis], อาจารย์ที่ปรึกษา:

Prof.Erdogan Gulari และ ศ.ดร.สมชาย โอสุวรรณ, 54 หน้า, ISBN974-633-

836-6

สารเร่งปฏิกิริยา ซีเกลอร์-แนคตา (Ziegler-Natta) เป็นสารเชิงซ้อนที่เกิดจากการผสมอัลคิล (alkyl) ของโลหะหมู่ I-II ในตารางธาตุ (รวมเรียกว่าสารออกาโนเมทัลลิก) กับเฮไลด์ (halides) หรืออนุพันธ์อื่นๆของโลหะทรานซิชันของหมู่ IVB-VIII

ในการทดลองนี้ ใช้สารเร่งที่เป็นสารเชิงซ้อนของ rac-ethylene bis indenyl zirconium dichloride และ methylaluminoxane ที่สามารถสังเคราะห์โพลิโพรพิลีนในสถานะต่าง ๆ โดยมีค่าพลังงานกระตุ้นสูงสุด 13.25 กิโลแคลลอรี่ ต่อโมล และมี การเปลี่ยนแปลงของโพรพิลีนไปเป็นโพลิโพรพิลีนเป็น 44.73-69.04 เปอร์เซ็นต์

และจากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของโพลิโพรพิลีน พบว่า ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด 32,000 กรัม ต่อโมล และมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 2-3

นอกจากนี้ยังพบว่าค่าไอโซแทกติก (Isotacticity), จุดหลอมเหลว, น้ำหนักโมเลกุล และการกระจายน้ำหนักโมเลกุล แปรผันตามอุณหภูมิของการโพลิเมอไรเซชัน (Polymerization temperature) ส่วนความเข้มข้นของอลูมิเนียม (Al) และเซอร์โคเนียม (Zr) ตลอดจนถึงอัตราส่วนของ Al:Zr ไม่มีผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์มากนัก ในขณะที่ความเข้มข้นของโพรพิลีนซึ่งทำหน้าที่เป็นโมโนเมอร์ และอลูมิเนียมกับเซอร์โคเนียม มีผลเล็กน้อยต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

ACKNOWLEDGMENTS

The author is particularly indebted to Prof. Erdogan Gulari of the university of Michigan, ann Arbor, for his supervision and many helpful suggestions, when I was establishing the experimental procedures. A research work could not be assembled with out the help of enthusiastic and knowledgeable advisor who contributed a good deal of work. My special thanks go to Prof. Somchai Osuwan, my co-advisor as well.

I would like to express my appreciation to the Thai Polyethylene Company for helpful suggestion, characterization of polyethylene samples, and donation polyethylene. Deep thanks go to the Thai Olefins Company and the National Research Council of Thailand for financial support. I also wish to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and the University Development Linkages Program (UDLP) for giving me the knowledge and a good chance to have an experience in USA.

Finally, I would like to acknowledge my family for their strong support and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	
2.1 Ziegler-Natta polymerization	6
2.1.1 Ziegler-Natta catalysts	7
2.1.2 Feature of metallocene-catalyzed polyolefins	8
2.1.3 Metallocene-based polypropylene	10
2.1.4 Catalyst and co-catalyst	10
2.2 Objective	11
2.3 Scope of research work	11
2.4 Catalyst system	12
III CHARACTERIZATION	
3.1 Molecular weight and molecular weight distribution	13
3.1.1 Molecular weight average	13
3.1.2 Gel permeation chromatography	15

CHAPTER	PAGE
3.2 Isotacticity	17
3.3 Degree of crystallinity	18
3.4 Melting point	20
IV METHODOLOGY	
4.1 Polymerization	22
4.1.1 Apparatus	22
4.1.2 Raw materials	22
4.1.3 Polymerization procedure	25
4.2 Characterization	27
4.2.1 Chemicals	28
4.2.2 Procedure of characterization	28
V RESULTS AND DISCUSSION	
5.1 Polymerization	31
5.2 Characterization	32
5.2.1 Molecular weight and molecular weight distribution	32
5.2.2 Isotacticity	33
5.2.3 Degree of crystallinity	35
5.2.4 Melting point	36
5.3 Effects of polymerization parameters	37
5.3.1 Effects of polymerization temperature	37
5.3.2 Effects of zirconium and aluminium concentration	41

CHAPTER	PAGE
5.3.3 Effects of Al:Zr ratio	42
5.3.4 Effects of monomer concentration	44
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	46
APPENDICES	48
REFERENCES	51

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Some characteristics of polypropylene	2
1.2 Homogeneous Ziegler-Natta catalyst system	4
5.1 Effect of polymerization temperature	37
5.2 Effect of zirconium and aluminium concentration	41
5.3 Effect of Al:Zr ratio	42
5.4 Effect of monomer concentration	45

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 History of metallocene catalyst.	9
3.1 Molecular weight distribution of the same polymer from two different sources, A and B.	14
3.2 Helical conformation of isotactic polypropylene.	17
3.3 Calibration curve for IR absorbance ratio A_{995}/A_{970} .	18
3.4 Comparison between the X-ray Geiger spectra ($CuK\alpha$) of crystalline isotactic, paracrystalline isotactic and amorphous atactic polypropylene.	19
3.5 Typical DSC diagram for amorphous and crystalline polymer.	21
4.1 Schematic diagram of polymerization reactor.	24
4.2 Diagram of polymerization procedure.	26
5.1 Arrhenius plot of polymerization activity.	32
5.2 GPC curve of polypropylene.	33
5.3 IR spectra of polypropylene sample.	34
5.4 X-ray diffraction pattern of polypropylene sample.	35
5.5 DSC Thermogram of heating polypropylene sample.	36
5.6 Effect of polymerization temperature on activity.	38
5.7 GPC curves for the whole polypropylene produced at various temperature.	39
5.8 Effect of polymerization temperature on isotacticity.	39
5.9 Effect of polymerization temperature on melting point.	40
5.10 Effect of polymerization temperature on degree of crystallinity.	40
5.11 Effect of Zr and Al concentration on activity.	41

FIGURE	PAGE
5.12 Effect of Al:Zr ratio on activity.	43
5.13 Effect of Al:Zr ratio on isotacticity.	44
5.14 Effect of monomer concentration on molecular weight.	45