

Title : Ziegler-Natta Polymerisation Studies.

Thesis : Master of Science (Chemistry), Chiang Mai University,
1980.

Name : Preecha Paholtep.

ABSTRACT

The main objective of this study has been to investigate the polymerisation conditions under which optimum polymer properties, such as high molecular weight, stereoregularity of structure and, hence, crystallinity, are obtained using a Ziegler-Natta type catalyst. The particular catalyst employed in this work was vanadium trichloride (VCl_3) - aluminium triethyl $[Al(C_2H_5)_3]$, a heterogeneous system. As regards the monomers studied, attention here has been focussed on styrene, as a non-polar monomer, and methyl methacrylate, as a polar monomer. Benzene, toluene and tetrahydrofuran were used as solvents, all polymerisations being carried out under dry, oxygen-free conditions.

The polymerisation of styrene in toluene as solvent resulted in the formation of predominantly isotactic polystyrene. The optimum $Al(C_2H_5)_3:VCl_3$ molar ratio for both maximum yield and crystallinity of the polymer was found to be within the range 1.5-2.0:1. The viscosity-average molecular weight of the

polymer, on the other hand, decreased steadily with increasing $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ concentration. Increasing the monomer concentration also tended to decrease the polymer molecular weight, although change of solvent from toluene to benzene had very little effect.

In contrast to styrene, the polymerisation of methyl methacrylate in tetrahydrofuran (THF) as solvent, and in the presence of pyridine as additive, yielded mainly syndiotactic poly(methyl methacrylate). Maximum polymer yield was obtained for a $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{VCl}_3$ molar ratio of 1.5:1. However, the optimum ratio for maximum crystallinity was somewhat lower, being within the range 0.5-1.0:1. The viscosity-average molecular weight of the polymer, meanwhile, decreased with increasing catalyst ratio up to 1.5:1, after which it increased at higher $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ contents. The molecular weight also decreased with increasing monomer concentration, although the polymer's stereoregularity was maintained. Finally, polymerisation of methyl methacrylate in the absence of any polar additive seriously reduced the polymer yield, whereas using a non-polar solvent, such as toluene, in place of THF, reduced the yield even further to nothing more than trace amounts.

On the basis of all the evidence presented in this study, both styrene and methyl methacrylate are believed to polymerise via monomer insertion into an electron-deficient

vanadium-carbon bond in the catalyst surface. The exact nature of the "active site" is difficult to define, although the weight of evidence here tends to support the so-called "monometallic" mechanism in which the active site is depicted as an alkylated vanadium ion in the surface of the VCl_3 lattice with a "chlorine vacancy" available for monomer adsorption.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาซีเกลอร์-แนคตา โพลีเมอไรเซชัน
 วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาเคมี) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 2523
 ชื่อ ปรีชา พหลเทพ

บทคัดย่อ

การศึกษานี้ มีจุดมุ่งหมายที่จะหาสภาวะการโพลีเมอไรซ์ โดยใช้ Ziegler-Natta catalyst ที่จะให้ polymer ที่มีคุณสมบัติเหมาะสม อันได้แก่ มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีการเรียงตัวเป็นระเบียบ และมี crystallinity ในการนี้ catalyst ที่ใช้ได้แก่ vanadium trichloride (VCl_3)-aluminium triethyl $[Al(C_2H_5)_3]$ ซึ่งเป็นระบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous system) non-polar monomer ที่ใช้ได้แก่ styrene ในขณะที่ polar monomer ใช้ methyl methacrylate ตัวทำละลายที่ใช้ในการศึกษานี้ ได้แก่ benzene, toluene และ tetrahydrofuran การโพลีเมอไรซ์ดำเนินไปภายใต้ภาวะที่ปลอดภัยจากความชื้นและออกซิเจน

การโพลีเมอไรซ์ของ styrene โดยใช้ toluene เป็นตัวทำละลายนั้นพบว่าให้ polystyrene ซึ่งเกือบจะทั้งหมดเป็นแบบ isotactic อัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของ $Al(C_2H_5)_3:VCl_3$ ที่ให้ทั้งผลผลิตและ crystallinity สูงสุด พบว่าอยู่ในช่วง 1.5-2.0:1 อนึ่ง พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ $Al(C_2H_5)_3$ ให้สูงขึ้น จะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ polymer ที่ทำได้ออกจากการวัดความหนืด (viscosity-average molecular weight) มีค่าลดลงเรื่อย ๆ และนอกจากนี้การเพิ่มความเข้มข้นของ monomer มีแนวโน้มที่จะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ polymer ลดลง แต่การเปลี่ยนตัวทำละลายจาก toluene เป็น benzene มีผลน้อยมาก

ในทางตรงกันข้าม การโพลีเมอไรซ์ของ methyl methacrylate โดยใช้ tetrahydrofuran (THF) เป็นตัวทำละลาย และมี pyridine เป็น additive พบว่าให้ poly(methyl methacrylate) แบบ syndiotactic เป็นส่วนใหญ่ อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{VCl}_3$ ที่ให้ผลผลิตสูงสุดจะมีค่าเป็น 1.5:1 ในขณะที่ crystallinity สูงสุดจะอยู่ในช่วงอัตราส่วนที่น้อยกว่า คือ 0.5-1.0:1 น้ำหนักโมเลกุลของ polymer ที่หาได้จากการวัดความหนืดจะลดลงเรื่อย ๆ เมื่ออัตราส่วนของ catalyst เพิ่มขึ้นจนถึง 1.5:1 หลังจากนั้นการเพิ่มขึ้นของ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ คงไปจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่า น้ำหนักโมเลกุลลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ monomer ในขณะที่การเรียงตัวที่ระเบียบของ polymer ไม่เปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด การโพลีเมอไรซ์ของ methyl methacrylate ในระบบที่ไม่มี polar additive พบว่าให้ผลผลิตที่ต่ำกว่าระบบที่มี additive มาก และการเตรียม polymer ชนิดนี้ โดยใช้ตัวทำละลายที่เป็น non-polar เช่น toluene แทน THF จะให้ผลผลิตที่น้อยมาก

จากผลการวิจัยในครั้งนี้ กล่าวได้ว่า การโพลีเมอไรซ์ของทั้ง styrene และ methyl methacrylate นั้น จะมีการ insert monomer เข้าในพันธะ vanadium-carbon ที่ซาคออีเลคตรอนบนผิวของ catalyst ผลการทดลองที่ได้ยังไม่เพียงพอที่จะสรุปอย่างแน่นอนว่าธรรมชาติที่แท้จริงของ "active site" เป็นอย่างไร แม้วาผลที่ได้จะสนับสนุนกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ "monometallic" ซึ่ง active site กล่าวกันว่าเป็น alkylated vanadium ion ในพื้นผิวของ VCl_3 lattice ที่มี "chlorine vacancy" สำหรับการดูดซับ monomer ก็ตาม.