

Immobilization of Metallocene Catalyst in Nano-Fumed Silica for Production of Polyethylene in a Disentangled State

Hasan Keshavarz Mirza-Mohamadi¹, Saeid Talebi*, Mostafa Rezaei,
and Amin Heidari

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 10 October 2018, accepted: 27 July 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Production of polyethylene (PE) of a relatively high molecular weight with improved properties and acceptable processability has been allocated to many research efforts. In the slurry polymerization, immobilization of homogeneous metallocene catalyst on a nano-sized support leads to improved mechanical and thermal properties in addition to controlled morphology and appropriate particle size distribution of product. Specific surface area of support particles can be an effective parameter affecting the immobilization process of catalyst and product properties. In this research the main purpose was to produce PE/nanosilica nanocomposite, using an in-situ polymerization technique, in a disentangled state.

Methods: A metallocene catalyst, such as zirconocene dichloride (Cp_2ZrCl_2), was immobilized on the surface of modified nano-fumed silica particles. Three grades of nano-fumed silica having specific surface areas of 380, 200 and 50 m^2/g were used. First the surface of thermally pretreated nanosilica was chemically modified using methylaluminoxane. Then, by adding the catalyst, Cp_2ZrCl_2 , immobilization reaction and activation of the catalyst were performed simultaneously. Finally ethylene polymerization was conducted using the prepared catalyst under the atmospheric pressure of monomer at 30°C.

Findings: The maximum polymerization yield was related to the heterogenized catalyst on nanosilica with a specific surface area of 200 m^2/g . The results of solid state drawability and buildup of modulus in time sweep rheometry exhibited that the synthesized polyethylene is in the less entangled state. Reducing the concentration and density of the active sites on the heterogenized catalyst resulted in the reduced number of chain entanglements. Tensile test results showed that nanocomposite samples possess better mechanical properties compared to the pure polyethylene, an indication of appropriate distribution of silica nanoparticles into the polyethylene matrix which was evidenced using SEM images.

Keywords:

polyethylene,
metallocene catalyst,
immobilization,
disentangled state,
nano-fumed silica.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: talebi@sut.ac.ir

Please cite this article using:

Keshavarz Mirza-Mohamadi H., Talebi S., Rezaei M., and Heidari A., Immobilization of Metallocene Catalyst in Nano-Fumed Silica for Production of Polyethylene in a Disentangled State, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 32,303-315, 2019.

تثبیت کاتالیزگر متالوسن بر نانوسیلیکای دودی برای تهیه

پلی اتیلن بدون گره خوردگی

حسن کشاورز میرزامحمدی، سعید طالبی*، مصطفی رضایی، امین حیدری

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵

دریافت: ۱۳۹۷/۷/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۸/۵/۵

چکیده

فرضیه: تولید پلی اتیلن با وزن مولکولی نسبتاً زیاد، خواص بهبودیافته و فرایندپذیری قابل قبول تاکنون هدف بسیاری از پژوهش‌ها بوده است. در پلیمرشدن دوغابی، تثبیت کاتالیزگرهای همگن متالوسن بر پایه‌هایی با ابعاد نانو افزون بر بهبود خواص مکانیکی و گرمایی محصول می‌تواند موجب کنترل شکل‌شناسی و توزیع مناسب اندازه ذره شود. سطح ویژه ذرات پایه می‌تواند از عوامل اثرگذار بر فرایند تثبیت کاتالیزگر و خواص محصول باشد. هدف اصلی این پژوهش، تولید نانوکامپوزیت پلی اتیلن-نانوسیلیکا بدون گره خوردگی با روش پلیمرشدن درجا بود.

روش‌ها: کاتالیزگر متالوسن زیرکونوسن دی‌کلرید (Cp_2ZrCl_2) روی ذرات اصلاح سطحی شده نانوسیلیکای دودی تثبیت شد. از سه نوع نانوسیلیکای دودی با سطح ویژه ۵۰، ۲۰۰ و $280 \text{ m}^2/\text{g}$ استفاده شد. ابتدا روی سطح نانوذرات سیلیکای اصلاح گرمایی شده، با استفاده از کمک کاتالیزگر متیل‌آلومینوکسان اصلاح شیمیایی انجام شد. سپس، با افزودن کاتالیزگر Cp_2ZrCl_2 به سامانه، واکنش تثبیت و فعال‌سازی کاتالیزگر به‌طور هم‌زمان انجام شد. در نهایت، پلیمرشدن اتیلن با استفاده از کاتالیزگر تهیه‌شده در فشار جو و دمای 30°C انجام شد.

یافته‌ها: مقدار بیشینه بازده پلیمرشدن، مربوط به کاتالیزگر ناهمگن شده روی نانوسیلیکا با سطح ویژه $200 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. نتایج کشش‌پذیری در حالت جامد و افزایش تدریجی مدول در آزمون رئومتر پویا نشان داد، پلی اتیلن سنتز شده دارای گره خوردگی کم است. کاهش غلظت و تراکم سطحی مراکز فعال روی کاتالیزگر ناهمگن شده موجب کاهش مقدار گره خوردگی زنجیرهای پلیمری شد. نتایج آزمون کشش، بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تولید شده نسبت به پلی اتیلن خالص را نشان داد که می‌تواند حاکی از توزیع مناسب نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی اتیلن باشد و تصاویر SEM نیز این موضوع را تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن،
کاتالیزگر متالوسن،
تثبیت،
حالت بدون گره خوردگی،
نانوسیلیکای دودی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

talebi@sut.ac.ir

مقدمه

پلی اتیلن با وزن مولکولی خیلی زیاد (UHMWPE) به عنوان پلیمر سنتزی شناخته شده با وزن مولکولی بیش از 10^6 g/mol و خواص فیزیکی-مکانیکی برجسته از جمله مقاومت در برابر خراش، سایش، مقاومت زیاد در برابر خستگی و مواد شیمیایی شناخته شده است [۱]. با وجود مزایای بی نظیر UHMWPE، فراورش پذیری ضعیف این پلیمر به یکی از چالش های جدی آن منجر شده است. وجود تعداد خیلی زیاد گره خوردگی در زنجیرهای این پلیمر (به ازای یک زنجیر) سبب شده تا گرانی مذاب آن در مقایسه با پلی اتیلن پرچگالی (HDPE) بسیار بیشتر باشد. به بیان دیگر، افزایش وزن مولکولی و در پی آن ایجاد گره خوردگی های بیشتر در طول زنجیر موجب افزایش شدید گرانی برشی می شود و در نهایت فراورش پذیری این پلیمر به شدت کاهش می یابد. بدین دلیل این پلیمر با روش های فرایندی مرسوم که بر مبنای ذوب پلیمر هستند، نظیر اکستروژن و قالب گیری تزریقی، قابلیت شکل دهی ندارد یا خیلی به سختی فرایند می شود. از این رو به نظر می رسد، اگر بتوان در این پلیمر مقدار گره خوردگی ها را در زنجیر پلیمری، به عنوان منشأ تشدید رشد گرانی برشی، از بین برد یا کاهش داد، امکان بهبود فراورش پذیری آن وجود دارد. تلاش های بسیاری برای بهبود فراورش پذیری این پلیمر از راه کاهش گره خوردگی های زنجیرهای پلیمری انجام شده است. پیشینه تهیه پلی اتیلن با گره خوردگی کم به حدود دهه ۷۰ میلادی برمی گردد، زمانی که Chanzy با استفاده از کاتالیزگر وانادیم تتراکلرید نشان داد، قابلیت کشش پذیری پلی اتیلن تولید شده به طور شایان توجهی افزایش یافته است [۲].

در سال های اخیر نیز پژوهش های زیادی در این زمینه انجام شده است. حاصل این پژوهش ها نشان می دهد، استفاده از کاتالیزگرهای همگن (نظیر متالوسن ها) در غلظت های مراکز فعال کم، می تواند موجب کاهش احتمال تماس زنجیرها و در نتیجه کاهش گره خوردگی ها شود. همچنین، افزایش سرعت تبلور زنجیرهای پلیمری (حین پلیمر شدن) نسبت به سرعت رشد زنجیر می تواند اثر بسزایی بر کاهش گره خوردگی داشته باشد [۳]. UHMWPE قابلیت تولید با استفاده از انواع کاتالیزگرهای پلیمر شدن را دارد [۴،۵].

اما، استفاده از کاتالیزگرهای متالوسن می تواند به تولید پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی باریک تر منجر شود. این مواد به عنوان کاتالیزگرهای کارآمد برای سنتز پلی اولفین ها شناخته شده اند. افزون بر قابلیت حل پذیری این ترکیبات در هیدروکربن ها، برخلاف کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، مراکز فعال تولید شده به وسیله کاتالیزگرهای متالوسن حین پلیمر شدن دارای فعالیت شیمیایی یکسان هستند.

به طور خلاصه می توان گفت، کاتالیزگرهای متالوسن افزون بر ایجاد خواص مناسب تر در محصول پلیمری، قابلیت معماری مولکولی محصول را نیز فراهم می کنند و تولید پلیمری با خواص دلخواه را با طراحی سامانه کاتالیزگری مناسب امکان پذیر می سازند. با وجود تمام این مزایا، کاتالیزگرهای متالوسن نفوذ نسبتاً کندی را در بازار جهانی پلی اتیلن داشته اند. از جمله دلایل این موضوع می توان به شکل شناسی و دانه بندی نامناسب پلی اتیلن حاصل از این کاتالیزگرها، به دلیل ماهیت همگن آن ها و نیز بروز پدیده چسبندگی به بدنه راکتور در پلیمر شدن دوغابی اشاره کرد. از سوی دیگر، قابلیت استفاده از کاتالیزگرهای همگن در راکتورهای بستر سیال وجود ندارد [۱،۶]. این موضوع در مراکز صنعتی تولید پلی اتیلن که اغلب بر مبنای استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن و برخی به صورت بستر سیال طراحی شده اند، استفاده از کاتالیزگرهای متالوسن را با چالش روبه رو کرده است. اما مؤثرترین راه حل ارائه شده تاکنون برای حل مشکلات گفته شده، تبدیل ماهیت این کاتالیزگرها از همگن به ناهمگن با استفاده از روش ناهمگن سازی کاتالیزگرهای همگن است [۷-۱۰]. این فرایند معمولاً طی فرایند تثبیت کاتالیزگر همگن روی پایه ناهمگن آلی یا معدنی یا از روش های دیگری چون خودتثبیتی کاتالیزگرهای همگن [۶] انجام می شود.

در اولین تلاش ها برای تثبیت کاتالیزگرهای متالوسن، Kaminsky سامانه کاتالیزگر Cp_2ZrCl_2/MAO متیل آلومینوکسان (MAO) را روی ذرات سلولوز و تراشه های آلومینیم تثبیت کرد [۱۱]. Dubois و همکاران مطالعات بسیاری را درباره کاتالیزگرهای تک مرکزی تثبیت شده روی ذرات کائولین، سیلیکا، تراشه های شیشه، سنگ معدنی و لاستونیت و منیزیم هیدروکسید انجام دادند [۱۲-۱۴]. Rastogi و همکاران [۱۵] با اصلاح سطح نانوذرات ZrO_2 و TiO_2 ، هیدروکسی آپاتیت و نانولوله کربن به کمک MAO و پس از آن استفاده از این ذرات همراه با کاتالیزگر فتوکسی ایمین (FI) در پلیمر شدن اتیلن، نانوکامپوزیت UHMWPE را تهیه کردند. نتایج آزمون های رئومتری و کشش پذیری در حالت جامد نشانگر تولید پلیمر با گره خوردگی کم بود. Li و همکاران [۱۶] پس از تثبیت مستقیم کاتالیزگر FI بر نانوذرات سیلسسکوپی اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS)، نانوکامپوزیت UHMWPE/POSS را تهیه و اثر افزایش درصد نانوذرات را بر خواصی چون بلورینگی و گره خوردگی زنجیرهای پلیمر بررسی کردند. طبق نتایج آن ها، با افزایش درصد POSS ماتریس پلیمر، به دلیل نقش هسته زایی نانوذرات، درصد بلورینگی افزایش یافت. همچنین در نمونه های دارای نانوذرات، افزایش تدریجی مدول در آزمون رئومتری پویا زمان و دست یابی به مدول

محلول ۱۰٪ وزنی-وزنی در تولوئن خریداری شد. گاز اتیلن نوع ویژه تولید پلی اتیلن (با رطوبت کمتر از ۲ ppm) از شرکت پتروشیمی تبریز تهیه شد و برای خالص سازی بیشتر پیش از واکنش پلیمر شدن از دو ستون دارای سیلیکاژل و غربال مولکولی ۴ Å عبور داده شد. همچنین، از گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ برای ایجاد جو خشتی در محیط واکنش تثبیت کاتالیزگر و پلیمر شدن استفاده شد. سه نوع نانوسیلیکای دودی Aerosil 380، Aerosil 200 و Aerosil OX50 با سطح ویژه به ترتیب ۵۰، ۲۰۰ و ۳۸۰ m²/g از شرکت Evonik Degussa آلمان تهیه شد. طبق اعلام سازنده، اندازه متوسط ذرات این سه نوع سیلیکا به ترتیب ۱۲، ۴۰ و ۸ nm و غلظت گروه های سیلانول آزاد به ترتیب ۰/۱۵، ۰/۴ و ۰/۶ mmol/g بود [۲۰].

دستگاه ها

برای بررسی رفتار رئولوژیکی و خواص گرانبه گشسان مذاب نمونه ها، از رئومتر Anton Paar MCR 301 استفاده شد. رفتار رئولوژیکی تمام نمونه ها در دمای ۱۶۰°C به کمک رئومتر با هندسه صفحه های موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله ۱ mm اندازه گیری شد. برای اندازه گیری کشش پذیری (تغییر شکل) نمونه ها در کمتر از دمای ذوب، فرایند تف جوشی پودر پلیمری در دمای ۱۲۰°C انجام و فیلمی با ضخامت ۱ mm حاصل شد. سپس، فیلم با ابعاد ۳×۳۰ mm بریده شد و ضمن تماس با صفحه داغ با دمای ۱۲۰°C زیر نیروی کششی قرار گرفت. نسبت کشش برای هر نمونه طبق معادله (۱) محاسبه شد:

$$DR\% = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، L_1 و L_2 به ترتیب طول اولیه نمونه و طول پس از کشش و DR٪ درصد نسبت کشش است. همچنین برای بررسی خواص فیزیکی، از هر نمونه چند فیلم با نسبت های کشش مختلف تهیه شد. برای اندازه گیری خواص مکانیکی نمونه های فیلمی از دستگاه کشش ساخت شرکت Zwick Roell استفاده شد. برای نمونه های کشیده شده، آزمون کشش هم جهت با جهت کشش فیلم ها و با سرعت کشش ۵ mm/min انجام شد. تعیین شکل شناسی نمونه های فیلم پس از کشش در حالت جامد با استفاده از روش تصویربرداری SEM از سطح نمونه ها با دستگاه Tescan Vega با اختلاف پتانسیل ۵ kV انجام شد. همچنین برای بررسی توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمری، نمونه ها در دمای ۱۷۰°C قالب گیری و سپس در محیط نیتروژن مایع شکسته شدند. تصاویر SEM از سطح شکست نمونه ها تهیه شد. برای بررسی ساختار بلوری نمونه های پلی اتیلن سنتز شده از دستگاه XRD

ذخیره حداکثر ۹۸٪، کمتر از نمونه پلیمر خالص بود. این پدیده نشانگر ایفای نقش نانوذرات در تشکیل سریع تر گره خوردگی است. به دلیل کاهش تحرک پذیری زنجیر و افزایش احتمال تماس زنجیرها در نمونه های تهیه شده از کاتالیزگر ناهمگن، گره خوردگی های بیشتری از پلیمر تهیه شده از کاتالیزگر همگن دیده می شود. همچنین با افزایش زمان پلیمر شدن، تعداد گره خوردگی ها افزایش یافت. Gote و همکاران [۱۷] ضمن گزارش تهیه پلی اتیلن با گره خوردگی کم با استفاده از کاتالیزگر زیگلر-ناتا، عدد اکسایش فلز تیتانیم را در کاهش گره خوردگی مؤثر دانستند. اخیراً حیدری و همکاران [۱۸] توانستند پلی اتیلن با گره خوردگی کم را با کاتالیزگرهای متداول زیگلر-ناتا تهیه کنند. همچنین آن ها در کار دیگری تثبیت کاتالیزگر متالوسن روی گرافن اکسید (GO) و تهیه نانوکامپوزیت PE/GO را با گره خوردگی کم گزارش کردند [۱۹]. تولید پلی اتیلن با گره خوردگی کم تاکنون تلاش های زیادی را به خود اختصاص داده است. از طرفی سنتز درجای نانوکامپوزیت با کاتالیزگر تثبیت شده روی نانوذرات، برای بهبود خواص، هدف بسیاری از پژوهشگران بوده است. هدف اصلی پژوهش حاضر، تهیه نانوکامپوزیت PE-نانوسیلیکا در حالت بدون گره خوردگی بود. با توجه به استفاده از سه نوع نانوسیلیکا (برای پایه دار کردن کاتالیزگر متالوسن) با سطح های ویژه متفاوت، اثر سطح ویژه ذرات پایه (که با اندازه متوسط ذرات نسبت عکس دارد) بر مقدار گره خوردگی های زنجیرهای پلیمری نیز مطالعه شد. همچنین، بازده پلیمر شدن و خواص مکانیکی نوارهای تولید شده از پلیمر سنتزی نیز بررسی شد. شایان ذکر است، اگر چه معنی واژه disentangle بدون گره خوردگی است، اما در ادبیات پلیمر به معنی گره خوردگی کم نیز استفاده می شود.

تجربی

مواد

ترکیب زیرکونوسن دی کلرید با فرمول شیمیایی Cp₂ZrCl₂ از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شد. تولوئن با درجه صنعتی از شرکت پتروشیمی تبریز تهیه و پس از عملیات خالص سازی و خشک کردن، به عنوان محیط واکنش به کار گرفته شد. به منظور خالص سازی، این حلال به مدت ۲۴ h زیر جو نیتروژن و در حالت جوشان با استفاده از کمپلکس سدیم-بنزوفنون تحت بازروانی قرار گرفت و در نهایت حلال خشک و خالص، جمع آوری شد. کمک کاتالیزگر متیل آلومینوکسان (MAO) از شرکت Sigma-Aldrich به حالت

محلول MAO از ورودی درب دار شلنک تیوب تحت جریان نیتروژن وارد سامانه شد. سپس، واکنش اصلاح سطح پایه به کمک MAO با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت 40 min در دمای محیط انجام شد. در نهایت، برای حذف MAO اضافی، مخلوط واکنش پنج مرتبه و در هر مرتبه با 3 mL تولوئن شست و شو داده شد.

تثبیت کاتالیزگر

پس از اصلاح سطح پایه کاتالیزگر، مقدار مشخصی (5 μmol) از کاتالیزگر زیرکونوسن دی کلرید پس از حل در مقداری تولوئن، با سرنگ به مخلوط واکنش افزوده شد و واکنش تثبیت به مدت 30 min در دمای محیط انجام شد. سپس، مقدار اضافی کاتالیزگر سه مرتبه با 5 cm^3 تولوئن شست و شو و از محیط خارج شد. در نهایت، مخلوط در مقدار مشخصی تولوئن پخش شده و تعلیق حاصل، دارای کاتالیزگر فعال شده و کمک کاتالیزگر تثبیت شده روی پایه، آماده انجام واکنش پلیمر شدن شد. واکنش مراحل تثبیت کمک کاتالیزگر روی پایه سیلیکای دودی و فعال سازی کاتالیزگر در شکل 1 نشان داده شده است. گفتنی است، با توجه به نتایج آزمون وزن سنجی که روی پایه، پیش و پس از فرایند اصلاح سطح و تثبیت انجام شده، مقدار اتلاف وزن پایه طی این فرایند کمتر از 2٪ بود.

پلیمر شدن اتیلن

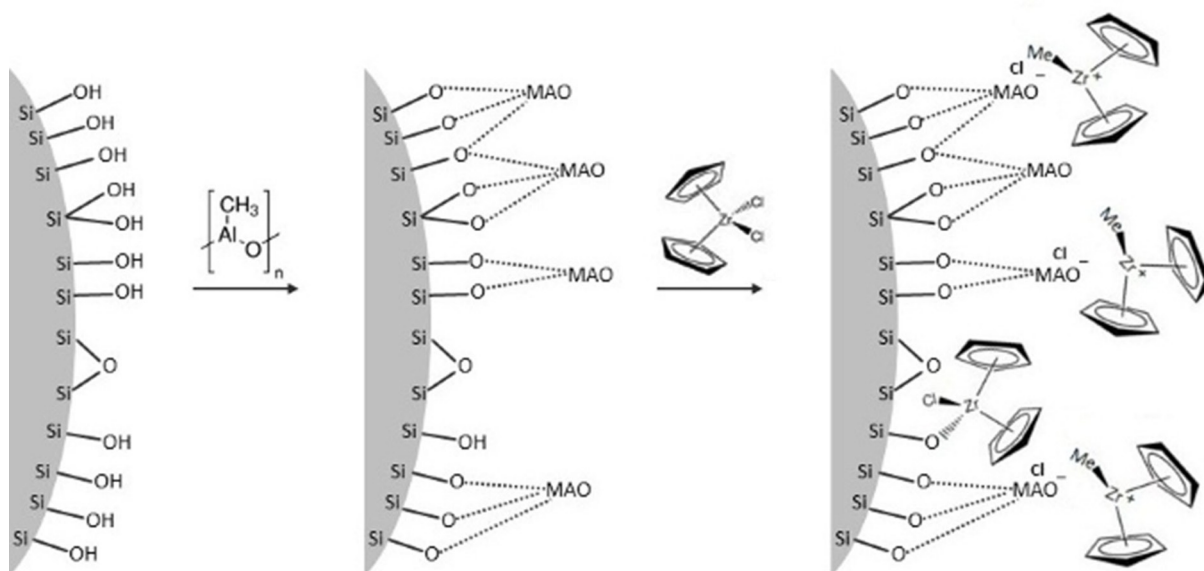
برای مقایسه و بررسی آثار تثبیت کاتالیزگر بر خواص پلیمر، افزون

مدل Siemens D5000 ساخت شرکت Philips استفاده شد. برای تعیین ساختار شیمیایی پایه کاتالیزگر پیش و پس از اصلاح سطح، آزمون FTIR با استفاده از طیف سنج Bruker TENSOR27 انجام شد. طیف سنجی در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از قرص KBr انجام شد.

روش ها

اصلاح سطح پایه کاتالیزگر

از آنجا که وجود آب یا اکسیژن، حتی در مقادیر جزئی، می تواند باعث کاهش فعالیت کاتالیزگر و بازده یا غیرفعال شدن کاتالیزگر شود، باید تا حد امکان هرگونه ناخالصی را از سامانه حذف کرد. طبق مطالعات انجام شده، آب جذب شده به طور فیزیکی روی سطح سیلیکا، گروه های هیدروکسیل روی سطح و گروه های هیدروکسیل زیر سطح به ترتیب در دماهای 70، 430، و 930°C به طور عمده حذف می شوند [21]. با توجه به اینکه به گروه های هیدروکسیل روی سطح سیلیکا برای فرایند تثبیت کمک کاتالیزگر نیاز است، دمای 70°C برای حذف آب جذب شده در ذرات کافی به نظر می رسد. در هر بار فرایند خشک کردن 0.1 g از پایه نانوسیلیکا وارد لوله Schlenk شده و داخل گرم خانه خلأ قرار گرفت. برای اطمینان از حذف تمام رطوبت موجود، خشک کردن طی 2 h در دمای 120°C و خلأ (حدود 200 mbar) انجام شد. پس از آنگیری پایه در شرایط گفته شده و اتصال ورودی شیردار لوله Schlenk به جریان نیتروژن، 5 cm^3 از



شکل 1- واکنش های تثبیت کمک کاتالیزگر روی پایه سیلیکای دودی و فعال سازی کاتالیزگر.

Fig. 1. Co-catalyst immobilization reactions on nano-fumed silica support and the activation of the catalyst.

مربوط به نانوسیلیکای اصلاح شده با MAO و نانوسیلیکای اصلاح نشده، حذف پیک‌های جذب در محدوده‌های $3300-3500$ و 1620 cm^{-1} و ظهور پیک‌های جدید در 900 ، 1200 ، $1650-1850$ ، $2850-3000$ و $1600-1450$ cm^{-1} در طیف نانوسیلیکای اصلاح شده تأیید شد. بر این اساس، حذف پیک‌های 1600 و $3300-3500$ cm^{-1} نشانگر حذف مولکول‌های آب موجود در پایه به دلیل واکنش با MAO است. همچنین با توجه به جذب گروه‌های سطحی هیدروکسیل دارای پیوند هیدروژنی در همین محدوده‌ها، حذف این پیک‌ها نشانگر شرکت این گروه‌ها در فرایند تثبیت MAO است [22, 23]. از طرف دیگر، با توجه به اینکه پیوند Si-O-Metal در محدوده $900-1000$ cm^{-1} پیک جذبی قوی ایجاد می‌کند [24]، ظهور پیک 900 cm^{-1} می‌تواند حاکی از تشکیل پیوند Si-O-Al در فرایند تثبیت MAO روی پایه باشد. نکته مهم دیگر حذف شدن بخشی از گروه‌های سیلانول آزاد روی پایه پس از فرایند تثبیت است. علت این پدیده را می‌توان به ایجاد ممانعت فضایی روی پایه به وسیله مولکول‌های حجیم MAO تثبیت شده نسبت داد که از دسترسی سایر مولکول‌های MAO به بخشی از گروه‌های سیلانول آزاد جلوگیری می‌کنند. به نظر می‌رسد، با ورود کاتالیزگر به سامانه، به دلیل حجم کمتر مولکول‌های آن نسبت به MAO، گروه‌های سیلانول باقی‌مانده می‌توانند موجب تثبیت مستقیم کاتالیزگر روی پایه شوند که طی این فرایند کاتالیزگری با فعالیت کم یا حتی مسموم شده ایجاد می‌شود. این پدیده در شکل ۱ نشان داده شده است. نکته آخر ظهور پیک‌های جذب جدید در عددهای موجی 550 ، 670 ، 2800 و 2940 cm^{-1} است. با توجه به اینکه پیک‌های جذب مربوط به پیوند Al-O در

بر کاتالیزگر ناهمگن شده، کاتالیزگر همگن نیز در واکنش پلیمر شدن با شرایط مشابه به کار گرفته شد. پلیمر شدن اتیلن با روش ناپیوسته (batch)، دوغابی و در راکتور شیشه‌ای Kettle سه دهانه یک لیتری متصل به خط Schlenk (Schlenk line) مجهز به همزن مغناطیسی انجام شد. ورود مونومر به راکتور پلیمر شدن پیوسته و در فشار 1 atm انجام شد. برای هوازادایی راکتور پلیمر شدن، پیش از شروع واکنش به طور متوالی چند مرتبه در خلأ و جریان نیتروژن قرار گرفت. در مرحله بعد 400 cm^3 تولوئن تحت جریان نیتروژن به راکتور اضافه شد. سپس با برقراری جریان گاز اتیلن به داخل راکتور، زمان لازم برای اشباع کامل راکتور از اتیلن داده شد. برای شروع پلیمر شدن، مخلوط کاتالیزگر ناهمگن شده به راکتور اضافه شد. پس از گذشت زمان 1 h برای انجام پلیمر شدن، به منظور اختتام واکنش، محلول 5% وزنی کلریدریک اسید در اتانول به راکتور اضافه شد. پلیمر با استفاده از کاغذ صافی جمع‌آوری و با آب، اتانول و استون کافی شست و شو داده شد. در نهایت، به مدت یک شب در دمای 60°C درون گرم‌خانه خلأ خشک شد. مشخصات واکنش‌های انجام شده و کدهای اختصاص یافته برای هر نمونه در جدول ۱ آمده است.

نتایج و بحث

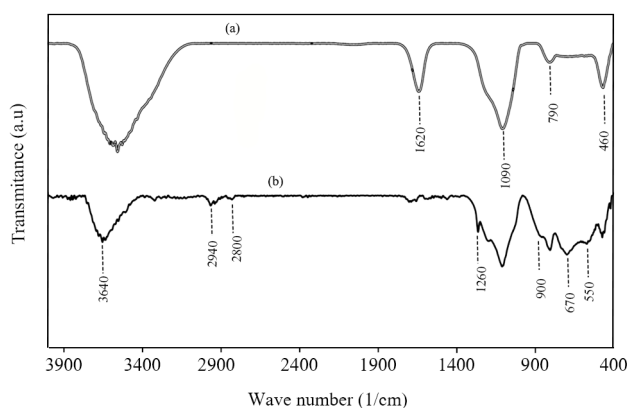
طیف‌سنجی FTIR

برای بررسی فرایند تثبیت کمک‌کاتالیزگر روی پایه، طیف‌های FTIR مربوط به پایه Aerosil 200 بدون اصلاح سطحی و Aerosil 200 اصلاح شده با MAO در شکل ۲ نشان داده شده است. با مقایسه دو طیف

جدول ۱- شرایط واکنش‌های پلیمر شدن و کد نمونه‌ها (پلیمر شدن اتیلن در 400 mL حلال تولوئن و دمای 30°C به مدت 1 h انجام شد).

Table 1. Conditions of polymerization reactions and samples code (Ethylene polymerization reactions was performed in 400 mL of toluene media at 30°C for 1 h).

Sample code	Catalytic system	Support type	Support weight (g)
PE-Non	Homogeneous	-	0.0
PE-A380	Heterogeneous	Aerosil 380	0.1
PE-A200	Heterogeneous	Aerosil 200	0.1
PE-AOX50	Heterogeneous	Aerosil ox50	0.1



شکل ۲- طیف‌های FTIR پایه سیلیکای دودی (Aerosil 200): (a) تثبیت نشده و (b) اصلاح شده با متیل آلومینوکسان.

Fig. 2. The FTIR spectrums of the nano-fumed silica particles (Aerosil 200): (a) unmodification and (b) modification by methylaluminoxane.

جدول ۲- نتایج واکنش‌های پلیمر شدن.

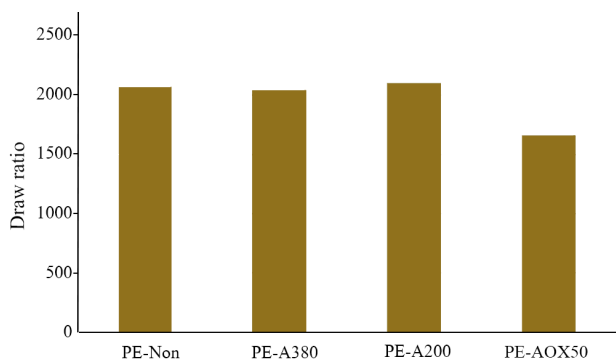
Table 2. The results of polymerization reactions.

Sample	Polymer weight (g)	Activity ($\text{kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}\cdot\text{atm}$)	Nanoparticles percentage (wt%-Approximately)
PE-Non	4.1	820	0
PE-A380	3.5	700	2.5
PE-A200	11.8	2360	1
PE-AOX50	4.9	980	2

کشش پذیری در کمتر از دمای ذوب

با توجه به این فرض که در پلیمرهایی با وزن مولکولی بسیار زیاد، با کاهش مقدار گره خوردگی زنجیرها و افزایش بلورینگی، به دلیل درگیری کمتر زنجیرها با یکدیگر هنگام کشش، قابلیت کشش پذیری در کمتر از دمای ذوب افزایش می‌یابد، مقدار نسبت کشش پذیری نهایی هر نمونه می‌تواند تخمینی از مقدار گره خوردگی‌ها را نشان دهد [۲۹]. نتایج آزمون کشش پذیری در کمتر از دمای ذوب (دمای 125°C) در شکل ۳ آمده است.

طبق این نتایج، در نمونه‌های نانوکامپوزیت با کاهش اندازه نانوذرات (پادآور می‌شود، دو نوع سیلیکای A200 و A380 قطر متوسط نزدیک هم دارند، در حالی که قطر متوسط سیلیکای نوع AOX50 به‌طور شایان توجهی از قطر متوسط دو نوع دیگر کمتر است) و افزایش سطح ویژه آن‌ها، کاهش مقدار گره خوردگی زنجیرهای پلیمر رخ داده است. افزایش فاصله میان مراکز فعال موجب کاهش احتمال اتصال فیزیکی زنجیرها به یکدیگر و در نهایت کاهش گره خوردگی زنجیرهای پلیمر می‌شود. طبق مشخصات گفته شده با کاهش قطر نانوذرات Aerosil چگالی سطحی گروه‌های هیدروکسیل روی

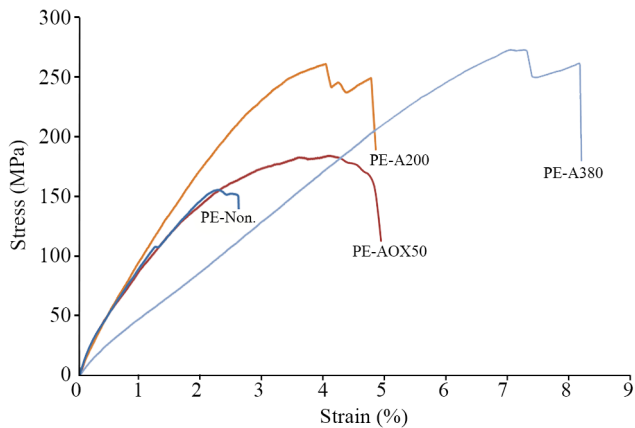


شکل ۳- درصد نسبت کشش نمونه‌های سنتز شده در دمای 125°C .
Fig. 3. Draw ratio percentage of the synthesized samples at 125°C .

محدوده $500-800\text{ cm}^{-1}$ و پیک‌های جذب مربوط به پیوند C-H موجود در MAO در محدوده $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند، ظهور این پیک‌ها نشانگر وجود MAO در نمونه آزمون است [۲۸-۲۵].

کارایی کاتالیزگر سنتز شده

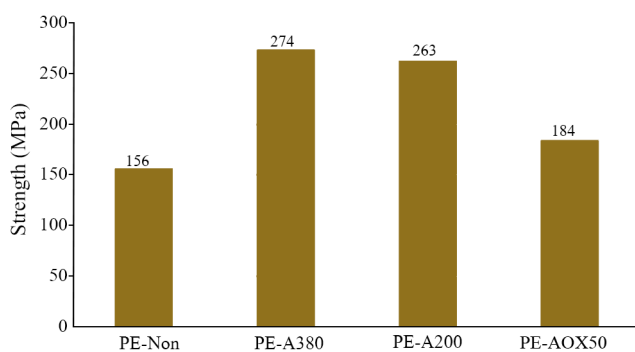
با توجه به مقدارهای وزنی پلیمر خشک شده حاصل از واکنش پلیمر شدن، فعالیت ظاهری کاتالیزگر و درصد نانوذرات موجود در نانوکامپوزیت محاسبه شد که نتایج در جدول ۲ آمده است. تفاوت در سه نمونه نانوکامپوزیت، فقط در پایه استفاده شده است. انتظار می‌رود، با کاهش قطر ذرات پایه و در پی آن افزایش سطح ذرات در وزن ثابت، مقدار بیشتری از کاتالیزگر روی پایه تثبیت شده و در پی آن فعالیت اسمی بیشتری حاصل شود. اما با توجه به نتایج دیده می‌شود، پایه سیلیکا با سطح ویژه متوسط، بیشترین بازده تثبیت و در نتیجه آن بیشترین فعالیت اسمی را دارد. گفتنی است، با توجه به اینکه پلیمر شدن اتیلن کاملاً در شرایط یکسان و با کاتالیزگر یکسان انجام شده و تنها تفاوت در نوع پایه به کار رفته است، انتظار می‌رود، تفاوت در فعالیت کاتالیزگر (پایه دار شده) فقط ناشی از تفاوت در بازده تثبیت کاتالیزگر بوده باشد. به نظر می‌رسد، دو اثر متضاد در فرایند تثبیت روی پایه‌های با سطح‌های ویژه متفاوت وجود دارد. با افزایش سطح ویژه، فضای بیشتری برای تثبیت کاتالیزگر روی پایه به وجود می‌آید. از طرفی در پایه‌های استفاده شده، با ازدیاد سطح ویژه، افزایش غلظت گروه‌های هیدروکسیل در پایه دیده می‌شود. به این گروه‌ها برای تثبیت کمک کاتالیزگر نیاز است. اما، افزایش تعداد این گروه‌ها می‌تواند موجب ایجاد مسمومیت در کاتالیزگر و کاهش فعالیت آن شود. بنابراین، سطح ویژه بهینه با حداقل اثر مسموم‌شوندگی کاتالیزگر وجود دارد که این سطح ویژه بهینه طبق نتایج، $200\text{ m}^2/\text{g}$ پایه دارای 5 mmol/g گروه هیدروکسیل آزاد است. همچنین وجود فعالیت اسمی شایان توجه در نمونه بر پایه Aerosil OX50 می‌تواند به دلیل توزیع پهن اندازه ذرات این پایه باشد.



شکل ۴- منحنی‌های تنش-کرنش در دمای معمولی برای نوارهای جهت‌گیری شده.

Fig. 4. Strain-stress curves at room temperature for the oriented tapes.

مشابه به عمل آمد. در نمودارهای شکل‌های ۶ و ۷ رابطه میان درصد کشش و مدول و استحکام کششی برای هر سه نمونه نانوکامپوزیت مشخص شده است. در این آزمون می‌توان اثر دو عامل درصد کشش و سطح ویژه نانوذرات بر مدول و استحکام کششی را از یکدیگر تفکیک کرد. با افزایش درصد کشش نوارها افزایش شدیدی در مدول و استحکام کششی نمونه‌ها دیده شد. دلیل چنین نتیجه‌ای را می‌توان به افزایش جهت‌گیری زنجیرها در جهت کشش با افزایش نسبت کشش دانست. همچنین طبق نتایج پژوهش‌های پیشین با ازدیاد نسبت کشش در نوارهای UHMWPE، بلورینگی تا ۴۰٪ افزایش یافت که این افزایش درصد بلورینگی نقش عمده‌ای در افزایش مدول و استحکام کششی ایفا می‌کند [۱۵]. از طرف دیگر با ثابت نگه‌داشتن نسبت کشش و مقایسه مدول و استحکام سه نمونه می‌توان اثر سطح ویژه نانوذرات را بر مدول و استحکام کششی بررسی کرد. تقریباً در



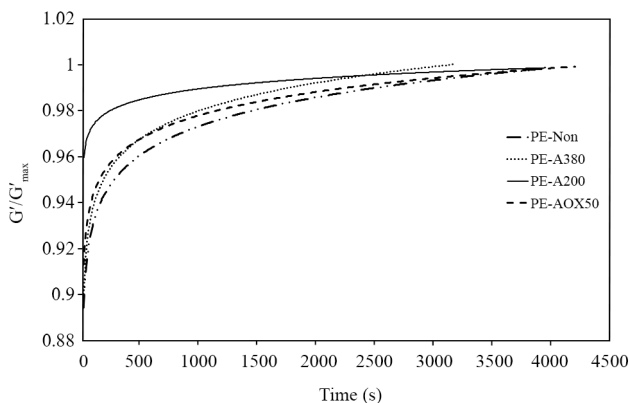
شکل ۵- استحکام کششی نوارهای جهت‌گیری شده.

Fig. 5. Tensile strength of the orientated tapes.

سطح کاهش می‌یابد و در پی آن هنگام واکنش تثبیت، مراکز فعال تثبیت‌شده روی این گروه‌ها فاصله بیشتری از یکدیگر دارند. بنابراین در نانوذرات با سطح بیشتر، افزایش فاصله میان مراکز فعال موجب کاهش گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمر شده است. از طرف دیگر، با مقایسه نمونه‌های نانوکامپوزیت با نمونه پلی اتیلن خالص تهیه‌شده از کاتالیزگر همگن، دیده می‌شود، تمام سامانه‌های کاتالیزگر ناهمگن موجب کاهش کشش‌پذیری یا افزایش گره‌خوردگی شده‌اند. این اثر که در پژوهش‌های سایر پژوهشگران [۱۵، ۱۶] نیز دیده شده است، می‌تواند دارای دلایل متعددی باشد. با تبدیل سامانه کاتالیزگر از همگن به ناهمگن، تجمع مراکز فعال روی سطح ذرات کاتالیزگر به جای توزیع یکنواخت آن‌ها در تمام محیط پلیمر شدن رخ می‌دهد که خود موجب افزایش احتمال ایجاد گره‌خوردگی‌ها می‌شود. از طرفی طبق نظر برخی پژوهشگران [۱۶]، وجود برهم‌کنش بسیار قوی میان زنجیرهای پلیمری و نانوذرات، تحرک‌پذیری زنجیرها را کاهش می‌دهد و موجب افزایش احتمال تماس زنجیرها می‌شود. به عبارتی هر نانوذره می‌تواند به‌عنوان یک گره‌خوردگی بین تعداد زیادی از زنجیرها عمل کند.

نمونه‌های پلیمری پس از کشش روی صفحه داغ و تولید نوارهای جهت‌گیری شده، در دمای معمولی تحت آزمون کشش قرار گرفتند. انتظار می‌رود، با کشیدگی فیلم‌های پلیمری با گره‌خوردگی کم و وزن مولکولی زیاد و در پی آن جهت‌گیری بیشتر زنجیرهای پلیمری در جهت کشش، افزایش مدول و استحکام کششی نوارها در جهت کشش حاصل شود. نمودار منحنی تنش-کرنش نمونه‌ها در شکل ۴ و مقادیر محاسبه‌شده استحکام کششی نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است.

استحکام کششی نمونه‌ها در روند کلی با ازدیاد سطح ویژه نانوذرات، افزایش می‌یابد. البته این روند می‌تواند افزون بر اثر سطح ویژه نانوذرات، ناشی از اثر افزایش کشش‌پذیری نمونه‌ها با افزایش سطح ویژه نیز باشد. برای بررسی اثر هر یک از این دو عامل بر خواص مکانیکی نمونه‌ها، آزمایش دیگری انجام شد. در این آزمایش سه نمونه PE-AOX50، PE-A200، و PE-A380 با نسبت‌های معین روی دستگاه صفحه داغ کشیده‌شده و نوارهایی با درصد کشش‌پذیری‌های مختلف (۵۰٪ تا ۲۰۰٪) از هر نمونه تهیه شد. گفتنی است، با توجه به نتایج ارائه‌شده در شکل ۳ حداکثر مقدار کشش‌پذیری نمونه PE-AOX50 کمتر از سایر نمونه‌ها و نزدیک به ۱۵۰٪ است. بدین دلیل اندازه‌گیری استحکام و مدول این نمونه (شکل‌های ۶ و ۷) تا کشش‌پذیری ۱۰۰٪ انجام شد. در مرحله بعد، از تمام نمونه‌های تهیه‌شده، آزمون کشش در دمای معمولی در شرایط



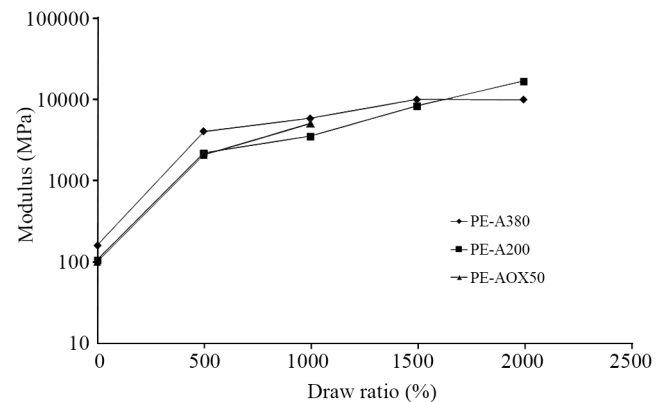
شکل ۸- مدول کشسانی نرمال شده به دست آمده از آزمون پویش زمان برای نمونه های پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیت.

Fig. 8. The normalized elastic modulus obtained from the time sweep test on the pure polyethylene and nanocomposite samples.

مولکولی و توزیع وزن مولکولی نمونه ها به دلیل استفاده از سامانه کاتالیزگر مشابه، برای حذف آثار وجود نانوذرات، به جای نمودار مدول کشسانی (G') برحسب زمان، نمودار G'/G'_{max} برحسب زمان رسم شد. مشاهده می شود، کمترین مدول اولیه نرمال شده $(G'/G'_{max})_{t_0}$ به نمونه تهیه شده با کاتالیزگر همگن مربوط است. همچنین از میان نمونه های نانوکامپوزیت، نمونه دارای Aerosil380 کمترین و نمونه دارای Aerosil200 بیشترین مدول اولیه نرمال شده را دارد. همچنین افزون بر مدول اولیه، زمان رشد مدول و رسیدن به مدول ناحیه مسطح به عنوان تابعی از مقدار گره خوردگی ها و وزن مولکولی پلیمر روند مشابهی را نشان می دهد. در مقایسه با نتایج آزمون قابلیت کشش زیر دمای ذوب، تنها ناهماهنگی موجود در نمونه PE-A200 دیده شد. این نمونه مدول اولیه بیشتر و زمان خیزش مدول کوتاه تر از حد انتظار را دارد. در حالی که در آزمون کشش پذیری، بیشترین کشش نهایی در این نمونه دیده شد. با مقایسه این دو نتیجه، فرض کم بودن وزن مولکولی این نمونه نسبت به سایر نمونه ها تقویت شد. بر این اساس، پس از ذوب پلیمر با وزن مولکولی کم، به دلیل تحرک پذیری نسبتاً زیاد زنجیرهای این پلیمر، گره خوردگی ها در زمان کمتری ایجاد می شوند. این اثر پیش تر توسط سایر پژوهشگران بررسی و تأیید شده است. طالبی [۳۰] با انجام آزمون رتومتتری پویش زمان روی نمونه های UHMWPE با وزن مولکولی متفاوت، نشان داد، وابستگی زمان خیزش مدول به وزن مولکولی دارای رابطه خطی با شیب ۲/۸ است.

بررسی نتایج آزمون XRD

نتایج آزمون XRD در محدوده 2θ برابر با 10° تا 80° در شکل ۹



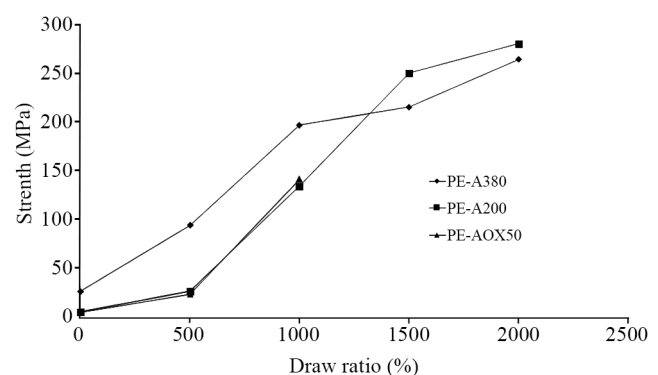
شکل ۶- مدول کششی برحسب نسبت کشش برای نمونه های PE-A200، PE-AOX50 و PE-A380.

Fig. 6. Tensile modulus versus draw ratio for samples PE-A200, PE-A380, and PE-AOX50.

تمام نسبت های کشش و نیز در نوارهای کشیده نشده (درصد کشش ۰٪) با افزایش سطح ویژه، افزایش در مدول و استحکام کششی رخ می دهد. همان طور که گفته شد، این اثر ناشی از افزایش برهم کنش میان نانوذرات و ماتریس نانوکامپوزیت است.

بررسی خواص رئولوژیکی

برای بررسی اثر تثبیت و اندازه ذرات پایه روی گره خوردگی های زنجیر، نتایج آزمون رتومتتری پویش زمان برای نمونه ها در شکل ۸ با یکدیگر مقایسه شدند. با توجه به اینکه طبق مشاهدات، وجود نانوذرات سیلیکا در نمونه های نانوکامپوزیت موجب اثرگذاری بر مدول حداکثر (G'_{max}) می شود و نیز فرض نزدیکی نسبی وزن



شکل ۷- استحکام کششی برحسب نسبت کشش برای سه نمونه PE-AOX50 و PE-A380، PE-A200.

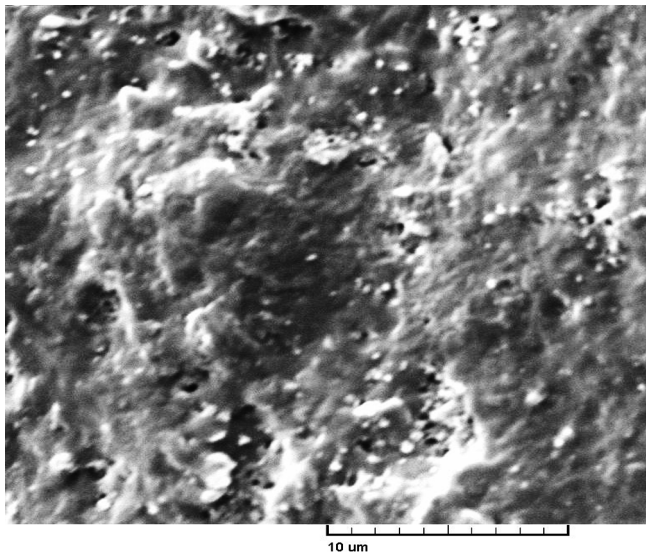
Fig. 7. Tensile strength versus draw ratio for samples PE-A200, PE-A380 and PE-AOX50.

جدول ۳- بلورینگی نمونه‌های سنتزی محاسبه شده از آزمون XRD.

Table 3. The crystallinity of the synthesized samples, calculated from the XRD test.

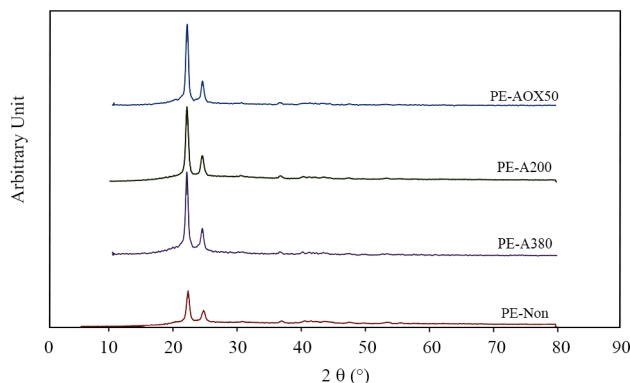
Sample	Crystallinity (%)
PE-Non	57
PE-A380	67
PE-A200	68
PE-AOX50	69

محدودکنندگی این ذرات در حرکت زنجیرهاست. با توجه به رشد زنجیرهای پلیمر روی نانوذرات و ایجاد محدودیت برای حرکت زنجیرها به وسیله این ذرات، احتمال شرکت آن‌ها در فرایند تبلور کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج آزمون، اثر اول وجود نانوذرات بر اثر دوم غالب است. البته عامل‌های مهم دیگری مثل مقدار گره‌خوردگی‌ها، درصد نانوذرات و ابعاد آن‌ها نیز بر بلورینگی پلیمر مؤثرند. به نظر می‌رسد، با افزایش درصد نانوذرات یا کاهش اندازه آن‌ها، مرحله هسته‌زایی به دلیل وجود هسته‌های بیشتر تقویت شده اما مرحله رشد به دلیل کاهش آزادی حرکت زنجیرها تضعیف می‌شود. این دو اثر متضاد در شرایط مختلف بر یکدیگر غلبه می‌کنند. در پژوهش Chaichana و همکاران [۳۱] اثر اندازه و درصد نانوذرات سیلیکا (به‌عنوان پایه کاتالیزگر متالوسن در تولید LLDPE) بر درصد



شکل ۱۰- تصویر SEM از سطح شکست نمونه PE-AOX50 با بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰.

Fig. 10. SEM image of fracture surface of PE-AOX50 sample with a magnification of 7500.



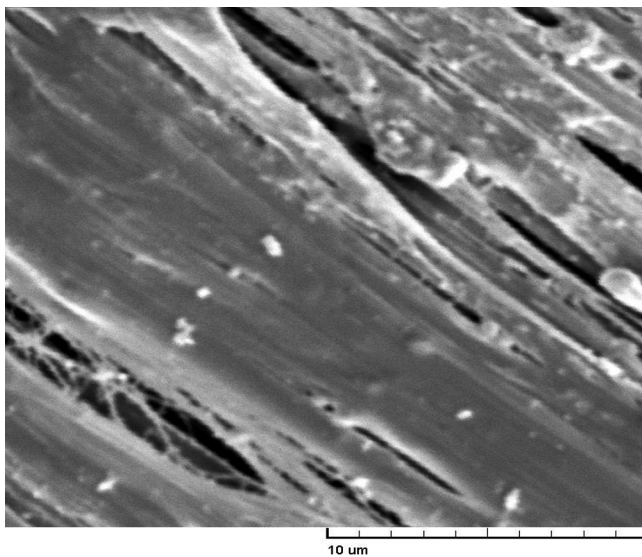
شکل ۹- الگوهای XRD نمونه‌های PE-AOX50، PE-A200، PE-A380 و PE-Non.

Fig. 9. The XRD patterns of PE-AOX50, PE-A200, PE-A380 and PE-Non samples.

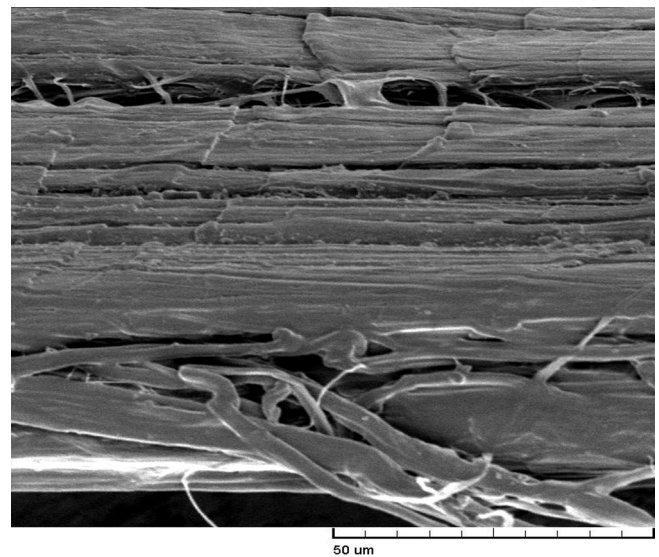
نشان داده شده است. یکی از روش‌های مناسب برای محاسبه درجه بلورینگی پلی اتیلن، استفاده از الگوی XRD است. در این الگو پیک‌های تیز مربوط به نواحی بلوری پلیمر و بخش‌های پهن تپه‌مانند مربوط به نواحی غیربلوری هستند. بر این اساس امکان محاسبه درجه بلورینگی از سطح زیر پیک‌ها وجود دارد. بدین ترتیب که نسبت مساحت زیر نمودار در پیک‌های تیز (A_c) به کل مساحت زیر منحنی شامل این سطح و مساحت زیر منحنی نواحی پهن ($A_c + A_a$) برابر درجه بلورینگی پلیمر است. معادله (۲) این رابطه را بیان می‌کند:

$$DC = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (2)$$

در نمونه‌های نانوکامپوزیت، با توجه به ساختار بی‌شکل نانوسیلیکای استفاده شده انتظار می‌رود، وجود این نانوذرات هیچ پیک‌ی در محدوده الگوهای XRD نشان ندهند. از طرفی هنگام محاسبه درصد بلورینگی برای این نمونه‌ها، به اندازه درصد نانوذرات به بخش بی‌شکل پلیمر اضافه می‌شود. نتایج محاسبات بلورینگی در جدول ۳ آمده است. با توجه به داده‌های جدول ۳، درصد بلورینگی برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پلیمر تهیه شده از کاتالیزگر همگن تا حدود ۱۰٪ افزایش یافته است. وجود ذراتی در مقیاس نانو هنگام سنتز پلیمر دو اثر شناخته شده بر روند تبلور دارد. اثر اول ایفای نقش عامل هسته‌زا در تبلور است. با توجه به اینکه فرایند تبلور دارای دو مرحله هسته‌زایی و رشد است، وجود نانوذرات در محیط پلیمر شدن مرحله هسته‌زایی و در نهایت فرایند تبلور را سرعت می‌بخشد. این عامل در نهایت اثر افزایشی بر درجه بلورینگی پلیمر دارد. اثر دیگر نقش



(a)



(b)

شکل ۱۱- تصاویر SEM از سطح نوارهای کشیده شده از نمونه‌ها: (a) PE-Non و (b) PE-AOX50.

Fig. 10. SEM images of the surface of drawn tapes of samples: (a) PE-Non and (b) PE-AOX50.

ذره توسط زنجیرهای پلیمری متصل به آن و نیز توزیع پهن اندازه ذرات Aerosil OX50 باشد. همچنین، برای بررسی شکل‌شناسی و جهت‌گیری بلورها در نمونه نوارهای کشیده شده، تصویر SEM از سطح نوارهای تولید شده از دو نمونه PE-Non و PE-AOX50 تهیه شد که در **شکل ۱۱** دیده می‌شود. افزون بر مشاهده نقص‌های فیزیکی ایجاد شده طی فرایند کشش در کمتر از دمای ذوب و ایجاد نواحی الیافی جهت‌دار در جهت کشش می‌توان لایه‌های لیفی را که در جهت عمود بر جهت کشش روی هم قرار گرفتند، در لبه‌ها مشاهده کرد. همچنین، وجود الیافی با ضخامت کمتر از ۱۰۰ nm احتمال ایجاد ساختار شیش-کباب را طی فرایند کشش تقویت می‌کند. در ضمن، مهاجرت نانوذرات به سطح نمونه و تجمع بیشتر آن‌ها طی فرایند کشش دیده می‌شود.

نتیجه‌گیری

مقایسه طیف‌های FTIR مربوط به نانوسیلیکای خالص و اصلاح شده با MAO نشان می‌دهد، گروه‌های هیدروکسیل سیلیکا با MAO واکنش داده است. با توجه به اینکه گروه‌های متیل واکنش ندادند MAO قابلیت واکنش با کاتالیزگر همگن زیرکونوسن دی‌کلرید (Cp_2ZrCl_2) را دارد، از این ویژگی برای تثبیت کاتالیزگر متالوسن روی سه نوع نانوسیلیکای دودی (با سطح ویژه‌های متفاوت) استفاده

بلورینگی LLDPE بررسی شد. طبق نتایج پژوهش آن‌ها، با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا، بلورینگی محصول افزایش یافت. همچنین وجود ذرات بزرگ‌تر (نانوسیلیکا با قطر ذرات ۱۵ nm) موجب تولید پلیمری با بلورینگی زیاد می‌شود. همچنین، نانوذرات سیلیکا با ابعاد کوچک‌تر (قطر ۱۰ nm) در فضای میان لایه‌های بلوری قرار گرفته و از ادامه تبلور جلوگیری می‌کنند. افزون بر این با افزایش قطر نانوذرات، با وجود افزایش گره‌خوردگی‌ها، درصد بلورینگی به‌کندی افزایش یافته است. البته اثرگذاری هم‌زمان عوامل گفته شده، مقایسه نتایج را اندکی دشوار کرده است.

ریزساختار نانوکامپوزیت

تصویر SEM با بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰ از سطح شکست نمونه PE-AOX50 در **شکل ۱۰** توزیع و پخش نسبتاً مناسب ذرات نانوسیلیکای دودی (نقاط با رنگ روشن) را در ماتریس پلیمری نشان می‌دهد. با بررسی شکل ۱۰، قطر متوسط حدود ۱۰۰ nm برای این ذرات محاسبه شد. با توجه به اینکه طبق اعلام سازنده، قطر متوسط ذرات Aerosil OX50 حدود ۴۰ nm است، می‌توان وجود تجمع این ذرات را نتیجه‌گیری کرد. البته ممکن است، این تجمع‌ها طی فرایند ذوب یا حتی تثبیت کمک‌کاتالیزگر شکل گرفته باشند. بدین ترتیب که مولکول MAO با تثبیت شدن روی دو یا چند ذره به‌طور هم‌زمان، به‌عنوان پلی میان ذرات عمل کرده و آن‌ها را به یکدیگر متصل می‌کند. از طرفی وجود این اختلاف در ابعاد می‌تواند ناشی از عوامل دیگری چون احاطه هر

گره خوردگی کم دارند. البته همچنان که انتظار می‌رفت، مقدار گره خوردگی زنجیرها در پلیمر به دست آمده از کاتالیزگر همگن کمتر از کاتالیزگر ناهمگن بود. همچنین با مقایسه درصد کشش پذیری پلیمرهای حاصل از کاتالیزگر ناهمگن می‌توان دریافت، افزایش سطح ویژه پایه (در تثبیت مقدار مشخص از کاتالیزگر) به دلیل کاهش غلظت مراکز فعال روی سطح پایه موجب ایجاد گره خوردگی‌های کمتر در زنجیرهای پلیمری می‌شود.

شد. انجام پلیمرشدن اتیلن (در شرایط مشابه) با کاتالیزگرهای تهیه شده، تأییدکننده این موضوع بود که فرایند تثبیت کاتالیزگر متالوسن به خوبی روی پایه سیلیکا انجام شده است. بیشترین بازده پلیمرشدن مربوط به نانوسیلیکا با سطح ویژه متوسط $200 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. مقدار کشش پذیری در حالت جامد، به عنوان یکی از معیارهای مهم برای بررسی گره خوردگی کم پلیمرها به کار گرفته شد. این معیار نشان داد، پلیمرهای به دست آمده از کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن

مراجع

- Kaminsky W. and Laban A., *Metallocene Catalysis, Appl. Catal.*, **222**, 47-61, 2001.
- Chanzy H., Day A., and Marchessault R.H., Polymerization on Glass-supported Vanadium Trichloride: Morphology of Nascent Polyethylene, *Polymer*, **8**, 567-588, 1967.
- Rastogi S., Yao Y., Ronca S., Bos J., and van der Eem J., Unprecedented High-modulus High-strength Tapes and Films of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via Solvent-free Route, *Macromolecules*, **44**, 5558-5568, 2011.
- Kheradmand A., Ramazani A.S.A., Khorasheh F., Baghalha M., and Bahrami H., Effects of Nanographene Oxide as Support on the Product Properties and Performance of Ziegler-Natta Catalyst in Production of UHMWPE, *Polym. Adv. Technol.*, **26** 315-321, 2015.
- Jamjah R., Zohuri G.H., Javaheri M., Nekoomanesh M., Ahmadjo S., and Farhadi A., Synthesizing UHMWPE Using Ziegler-Natta Catalyst System of MgCl_2 (ethoxide type)/ TiCl_4 /Tri-Isobutylaluminum, *Macromol. Symp.*, **274**, 148-153, 2008.
- Alt H.G., The Heterogenization of Homogeneous Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **11**, 1703-1710, 1999.
- Bashir M.A., Monteil V., Boisson C., and McKenna T.F.L., Avoiding Leaching of Silica Supported Metallocenes in Slurry Phase Ethylene Homopolymerization, *React. Chem. Eng.*, **2**, 521, 2017.
- Franceschini, F.C., Tavares, T.T.D., Bianchini D., Alves M. D.M., Ferreira M.L., dos Santos J.H.Z., Characterization and Evaluation of Supported rac-Dimethylsilylenebis(indenyl) Zirconium Dichloride on Ethylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 563-571, 2009.
- Mortazavi M.M., Ahmadjo S., Dos Santos J.H.Z., Arabi H., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., Brambilla R., and Galland G.B., Characterization of MAO-Modified Silicas for Ethylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 4568-4575, 2013.
- Ahadjo S., Arabi H., Zohuri G.H., Nejabat G.R., Omidvar M., Ahmadi M., and Mortazavi S.M.M., In Situ Silica Supported Metallocene Catalysts for Ethylene Polymerization, *J. Petroleum. Sci. Technol.*, **4**, 21-29, 2014.
- Kaminsky W., New Polymers by Metallocene Catalysis, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907-3945, 1996.
- Dubois P., Alexandre M., and Jérôme R., April. Polymerization-filled Composites and Nanocomposites by Coordination Catalysis, *Macromolecular Symposia*, **194**, 13-26, 2003.
- Alexandre M., Martin E., Dubois P., Garcia-Marti M., and Jérôme R., Use of Metallocenes in the Polymerization-filling Technique with Production of Polyolefin-based Composites, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 931-936, 2000.
- Alexandre M., Martin E., Dubois P., Marti M.G., and Jérôme R., Polymerization-Filling Technique: An Efficient Way to Improve the Mechanical Properties of Polyethylene Composites, *Chem. Mater.*, **13**, 236-237, 2001.
- Ronca S., Forte G., Tjaden H., Yao Y., and Rastogi S., Tailoring Molecular Structure via Nanoparticles for Solvent-free Processing of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Composites, *Polymer*, **53**, 2897-2907, 2012.
- Li W., Guan C., Xu J., Mu J., Gong D., Chen Z.R., and Zhou Q., Disentangled UHMWPE/POSS Nanocomposites Prepared by Ethylene in Situ Polymerization, *Polymer*, **55**, 1792-1798, 2014.
- Gote R.P., Mandal D., Patel K., Chaudhuri K., Vinod C.P., Lele

- A.K., and Chikkali S.H., Judicious Reduction of Supported Ti Catalyst Enables Access to Disentangled Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, *Macromolecules*, **51**, 4541-4552, 2018.
18. Heidari A., Zarghami H., Talebi S., and Rezaei M., A Disentangled State Using $TiCl_4/MgCl_2$ Catalyst: A Case Study of Polyethylene, *Iran. Polym. J.*, **27**, 701-708, 2018.
19. Heidari A., Talebi S., Rezaei M., Keshavarz-Mirzamohamadi H., and Jafariyeh-Yazdi E., In Situ Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Graphene Oxide Nanocomposite Using the Immobilized Single-Site Catalyst, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, **57**, 1313-1324, 2018.
20. Aerosil Granulated Fumed Oxides. *Evonik Degussa Technical Information*, **1341**, 2008.
21. Vansant E.E., Van Der Voort R., and Vrancken K. C., *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, **93**, Chaps. 2 and 5, Elsevier, 1995.
22. Chukin G.D. and Apretova A.I., Silica Gel and Aerosil IR Spectra and Astructure, *J. Appl. Spectrosc.*, **50**, 418-422, 1989.
23. Velthoen M.E.Z., Muñoz-Murillo A., Bouhmadi A., Cecius M., Diefenbach S., and Weckhuysen B.M., The Multifaceted Role of Methylaluminoxane in Metallocene-Based Olefin Polymerization Catalysis, *Macromolecules*, **51**, 343-355, 2018.
24. Launer P.J., *Silicone Compounds Register and Review*, Petrarch Systems Inc., Bristol, England, 1987.
25. dos Santos J.H.Z., Krug C., da Rosa M.B., Stedile F.C., Dupont J., and de Camargo Forte M., The Effect of Silica Dehydroxylation Temperature on the Activity of SiO-Supported Zirconocene Catalysts, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **139**, 199-207, 1999.
26. Panchenko V.N., Semikolenova N.V., Danilova I.G., Paukshtis E.A., and Zakharov V.A., IRS Study of Ethylene Polymerization Catalyst SiO_2 /Methylaluminoxane/Zirconocene, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **142**, 27-37, 1999.
27. Eilertsen J.L., Rytter E., Ystenes M., In Situ FTIR Spectroscopy during Addition of Trimethylaluminium (TMA) to Methylaluminoxane (MAO) Shows no Formation of MAO-TMA Compounds, *Vib. Spectrosc.*, **24**, 257-264, 2000.
28. Panchenko V.N., Zakharov V.A., and Paukshtis E.A., Study of the Supported Zirconocene Catalysts by Means of UV/Vis and DRIFT Spectroscopy, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **240**, 33-39, 2005.
29. Lemstra P.J., van Aerle N.A.J.M., and Bastiaansen C.W.M., Chain-Extended Polyethylene, *Polym. J.*, **19**, 85-98, 1987.
30. Talebi S., *Disentangled Polyethylene with Sharp Molar Mass Distribution; Implications for Sintering*, PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands, 2008.
31. Chaichana E., Bunjerd J., and Piyasan P., Effect of Nano- SiO_2 Particle Size on the Formation of LLDPE/ SiO_2 Nanocomposite Synthesized via the in Situ Polymerization with Metallocene Catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 899-905, 2007.