

# Non-Chemical Routes to Tailor Polymer Polydispersity, Activity and Fragmentation Mechanism of Ziegler-Natta Catalytic Systems in Heterogeneous Propylene Polymerization

Mansoor Sheikhzadeh, Saeed Pourmahdian\*

Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 25 June 2022, accepted: 11 October 2022

## ABSTRACT

### Keywords:

modeling,  
catalyst modification,  
heterogeneous catalyst,  
catalytic fragmentation,  
polydispersity index

**Hypothesis:** Modifications in chemical formulations of existing commercial polymerization catalysts may deteriorate other catalyst properties, especially stereo- and region-selectivity. Therefore, an absolute necessity for petrochemical polymerization facilities is to find feasible non-chemical routes for tailoring essential parameters, including molecular weight distribution (MWD) width, activity and fragmentation mechanism in order to modify existing catalytic systems.

**Methods:** To this goal, use is made of a recently developed single-particle multipore model (MPM), which describes the reaction-diffusion processes involved in the heterogeneous olefin polymerization to investigate the impacts of initial catalyst porosity, initial catalyst particle size, bulk monomer concentration and pore size arrangement on the above-mentioned parameters.

**Findings:** Modeling a supported Ziegler-Natta catalyst system showed that increasing the initial catalyst porosity or initial particle size or decreasing the bulk monomer concentration decreased the local reaction rate distribution width, resulting in narrower MWDs. Although, the polydispersity index generally changed oppositely due to its dependence on the location of the MWD in addition to its width. The model has elucidated and rationalized two unexplained experimental observations, i.e., increasing initial porosity reduces the catalyst activity in some studies and that polydispersity index generally changes irregularly and unpredictably with bulk monomer concentration. For the physical quantities studied in this work, the reaction rate is directly related to the MWD width, revealing that a trade-off between MWD width and yield should be sought for applications that require higher resistance to melt fracture phenomena, edge waviness and draw resonance. While, the reaction rate, MWD width and polydispersity index did not show any relationship with the participation ratio of the two fragmentation mechanisms. Increasing the initial catalyst porosity or the initial particle radius intensified the more preferred continuous bisection mechanism, thereby dropping the probability in fouling.

(\* )To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [pourmahd@aut.ac.ir](mailto:pourmahd@aut.ac.ir)

### Please cite this article using:

Sheikhzadeh M., Pourmahdian S., Non-Chemical Routes to Tailor Polymer Polydispersity, Activity and Fragmentation Mechanism of Ziegler-Natta Catalytic Systems in Heterogeneous Propylene Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 233-255, 2022.

# مسیرهای غیرشیمیایی برای تنظیم چندپراکندگی پلیمر، فعالیت و سازوکار شکست سامانه‌های کاتالیزی زیگر-ناتا در پلیمر شدن ناهمگن پروپیلن

منصور شیخ‌زاده، سعید پورمه‌دیان\*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۱/۴/۴، پذیرش: ۱۴۰۱/۷/۱۹

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و پنجم، شماره ۳،

صفحه ۲۵۵-۲۳۳، ۱۴۰۱

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2022.3181.2161

## چکیده

**فرضیه:** اصلاح فرمول‌بندی‌های شیمیایی کاتالیزگرهای پلیمری تجاری موجود، ممکن است سایر خواص کاتالیزگر به‌ویژه فضاگزینی و جهت‌گزینی را کاهش دهد. بنابراین، نیاز ضروری در مجتمع‌های صنعتی پتروشیمیایی به‌منظور اصلاح سامانه‌های کاتالیزی موجود، یافتن شیوه‌های عملی غیرشیمیایی برای تنظیم کمیت‌های اساسی شامل پهنای توزیع وزن مولکولی (MWD)، فعالیت و سازوکار شکست است.

**روش‌ها:** برای دستیابی به این هدف، از مدل تک‌ذره‌ای چندمنفذی (MPM) تازه توسعه‌یافته، استفاده شده است که فرایندهای واکنشی-نفوذی دخیل در پلیمر شدن اولفینی ناهمگن را توصیف می‌کند. این کار با هدف بررسی اثر تخلخل اولیه کاتالیزگر، اندازه ذره اولیه آن، غلظت توده مونومر و آرایش اندازه منفذها بر کمیت‌های نام‌برده انجام شده است.

**یافته‌ها:** مدل‌سازی سامانه کاتالیزی پایه‌دار زیگر-ناتا (ZN) نشان داد، افزایش تخلخل اولیه کاتالیزگر یا اندازه ذره اولیه یا کاهش غلظت توده مونومر، پهنای توزیع سرعت واکنش موضعی را کاهش داد که به توزیع وزن مولکولی‌های باریک‌تر منجر شد. اگر چه شاخص چندپراکندگی (PDI) معمولاً به‌طور معکوس تغییر کرد که به دلیل وابستگی این کمیت به موضع توزیع وزن مولکولی (MWD) افزون بر پهنای آن است. مدل MPM همچنین دو مشاهده تجربی غیرقابل توضیح را شفاف و دلیل وقوع آن‌ها را روشن کرده که عبارت از کاهش فعالیت کاتالیزگر در صورت افزایش تخلخل اولیه که در بعضی از مطالعات تجربی مشاهده شده و نیز تغییرات نامنظم و غیرقابل پیش‌بینی شاخص چندپراکندگی با تغییرات غلظت توده مونومر است. برای کمیت‌های فیزیکی مطالعه‌شده در این پژوهش، پهنای MWD به‌طور مستقیم به سرعت واکنش وابسته است که نشان می‌دهد، برای کاربردهایی که در آن‌ها مقاومت بیشتر در برابر پدیده‌های شکست مذاب، موج‌داری لبه و تشدید کشش مطلوب است، باید تعادلی بین پهنای MWD و مقدار محصول را جست‌وجو کرد. با اینکه سرعت واکنش، پهنای MWD و شاخص چندپراکندگی، هیچ وابستگی به نسبت مشارکت دو سازوکار شکست نشان ندادند، افزایش تخلخل اولیه یا شعاع اولیه کاتالیزگر، سازوکار ترجیح‌داده‌شده دو نیم‌شدن پیوسته را تشدید کرد که در نتیجه احتمال وقوع پدیده جرم‌گرفتگی را کاهش داد.

## واژه‌های کلیدی

مدل‌سازی،  
اصلاح کاتالیزگر،  
کاتالیزگر ناهمگن،  
شکست کاتالیزی،  
شاخص چندپراکندگی

\*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

روند رشد روزافزون تولید پلی‌اولفین‌ها که از اکثر مواد سنتزی دیگر پیشی گرفته، شگفت‌انگیز است [۱]. در این میان، کمپلکس‌های فلزات واسطه گروه IV نقش محوری را به‌عنوان کاتالیزگرهای پلیمرشدن برای پلی‌اولفین‌ها ایفا کرده‌اند [۲]. کاتالیزگرهای ناهمگن بر پایه کمپلکس‌های فلزات واسطه گروه IV، به‌ویژه کاتالیزگرهای پایه‌دار زیگلر-ناتا (ZN) و فیلیپس بیشترین سهم را در تولید پلی‌اولفین‌ها دارند. تنها کاتالیزگرهای همگن صنعتی برای پلی‌اولفین‌ها، متالوسن‌ها هستند که گستره‌ای از خواص را فراهم می‌کنند [۳]، اما هنوز سهم کوچکی از بازار را به خود اختصاص داده‌اند. جامعه علمی حتی ناهمگن کردن متالوسن‌ها را به‌وسیله پایه‌های جامد، اجتناب‌ناپذیر تشخیص داده است [۴-۶]. در نتیجه، پژوهشگران مطالعات جامعی را بر پایه مدل‌سازی برای بررسی رابطه بین ساختار ذره پایه و عملکرد کاتالیزگرهای ناهمگن انجام داده‌اند.

در میان مدل‌های نام‌برده، به‌کمک مدل چندذره‌ای [۷]، (multigrain model, MGM)، مدل جریان پلیمر (polymer flow model) انجام شده است. با اینکه اکثر تلاش‌های مدل‌سازی بر آثار تغییرات شکل‌شناسی بر پدیده‌های انتقال جرم تمرکز کرده‌اند، تاکنون پیشرفت نسبتاً اندکی در ترسیم تصویر شکل‌شناسی جامع بر اساس شواهد تجربی پذیرفته‌شده حاصل شده است. مانع عمده، محدودیت شدید در انتخاب روش تجربی است که قابلیت اجرای آزمون‌های برخظ را بر تغییرات شکل‌شناسی داشته باشد. به‌عنوان نمونه، برای عکس‌برداری شکل‌شناسی پلی‌اولفین‌ها به‌کمک تابش سینکروترون (synchrotron) که به‌کمک میکروتوموگرافی پرتو X (CMT) [۱۰-۱۲] انجام می‌شود، این روش فاز پلیمری را با استفاده از مکعب‌های سه‌بعدی دارای ابعاد چندمیکرونی بررسی می‌کند و در نتیجه شکست ذره را نادیده می‌گیرد که در مقیاس‌های طولی کوچک‌تر رخ می‌دهد [۱۳].

اخیراً مدل جدید تک‌ذره‌ای برای توصیف پلیمرشدن ناهمگن کاتالیزی توسط نویسنده‌گان [۱۴] معرفی شده است. مدل نام‌برده در دخالت‌دادن ساختار اولیه دقیق شبکه منفذا پیشگام بوده که به‌طور تجربی تعیین شده است. به‌همین دلیل مدل چندمنفذی (multipore model, MPM) نامیده شده است. همچنین، MPM به‌منظور در نظر گرفتن بازه زمانی پیش از آغاز شکست، چند مورد از مشاهدات شکل‌شناسی رایج تجربی را وارد محاسبات کرده است. این مشاهدات عبارت است از (الف) اندازه تکه‌های نهایی ثابت و پراکندگی نهایی همگن آن‌ها و (ب) امکان پرشدن منفذهای کوچک‌تر و نزدیک‌تر به سطح ذره سریع‌تر از سایر منفذها، همان

عاملی که مسئول وقوع سازوکار دو نیم‌شدن پیوسته است. برای درشت‌مولکول‌ها اکثر خواص به‌شدت به وزن مولکولی و چندپراکندگی (polydispersity) بستگی دارند. پژوهشگران دریافته‌اند، زمانی که تمرکز بر خواص غیرفرایندی باشد، نمونه‌های پلیمری با شاخص چندپراکندگی (polydispersity index, PDI) کوچک، خواص برتری دارند [۱۵،۱۶]. در مقابل، برای پلی‌اولفین‌ها که بیشتر برای کاربردهای فرایندی مناسب هستند، رابطه چندپراکندگی و خواص مورد نیاز، به خاصیت فرایندی مدنظر بستگی دارد. اتفاق نظر عمومی بر این است که پهن‌شدن توزیع وزن مولکولی (molecular weight distribution, MWD) احتمال وقوع تمام انواع پدیده‌های شکست مذاب را کاهش می‌دهد و نیز از سرعت برش بحرانی و تنش بحرانی نیز می‌کاهد [۱۷-۲۰]. افزایش چندپراکندگی و نیز موج‌داری لبه (edge waviness)، که ناپایداری از نوع گردن‌دهی (neck-in) حین تولید فیلم‌های پلیمری [۲۱،۲۲] است، پدیده بسیار مشابهی با نام تشدید کششی حین ریسندگی الیاف [۲۳] را کاهش می‌دهد. در نتیجه، برای کاربردهای حساس‌تر نسبت به پدیده‌های شکست مذاب یا ناپایداری‌های گردن‌دهی، پراکندگی‌های بزرگ‌تر مطلوب‌تر هستند. به‌طور معکوس، افزایش چندپراکندگی، گران‌روی کششی را افزایش می‌دهد که به نوبه خود تورم دای (die swell) را تشدید می‌کند [۲۴،۲۵]. بنابراین برای کاربردهای آسیب‌پذیر نسبت به پدیده تورم دای، چندپراکندگی‌های کمتر مطلوب‌تر هستند. همچنین، برای تأمین نیاز به پلی‌اولفین‌ها که همواره در حال رشد است، فعالیت کاتالیزگر باید تا حد امکان زیاد بوده و هم‌زمان احتمال وقوع جرم‌گرفتگی واکنشگاه باید تا حد امکان کم باشد.

در مجموع، نیاز ضروری برای واحدهای پلیمرشدن صنعتی، یافتن روش‌های عملی برای همگن کردن خواصی است که برای کاربردهای مختلف مناسب‌اند. پژوهشگران چند شیوه مختلف را بر اساس اصلاحات شیمیایی کاتالیزگرها پیشنهاد کرده‌اند، روش‌های شیمیایی معمولاً سایر خواص کاتالیزگر به‌ویژه فضاگزینی و جهت‌گزینی را تغییر می‌دهند [۲۶،۲۷]. در مقابل، تنظیم خواص شکل‌شناسی ذرات پایه از این لحاظ مناسب‌تر است. همچنین بهینه‌سازی‌های شکل‌شناسی بهبود عملکرد کاتالیزگرهای ناهمگن تجاری موجود را ممکن می‌کند. McDaniel [۲۸] برای انواع کاتالیزگرهای کروم-سیلیکا، ویژگی‌های پلی‌اتیلن را در برابر مؤلفه‌های شکل‌شناسی مطالعه کرد. وی نشان داد، ساختار سیلیکا نقش مهمی در تعیین فعالیت و خواص اصلی تجاری پلیمر ایفا می‌کند که آن‌ها را تابع سه ویژگی اصلی مولکولی یعنی وزن مولکولی، توزیع آن و مقدار شاخه‌های بلند-زنجیر می‌داند. به‌ویژه مشاهده کرد، افزایش قطر متوسط منفذها، متوسط وزن

دستیابی به پلی‌اولفین‌های مناسب برای کاربردهایی بررسی شدند که در آن‌ها به چندپراکنندگی‌های بیشتر نیاز است. در بخش بعد، مدل چندمنفذی معرفی شده توسط شیخ‌زاده و پورمهدیان [۱۴] به‌طور مختصر معرفی می‌شود.

### مدل چندمنفذی

با الهام از مشخصه‌های عمومی مشاهده شده برای پلیمرشدن‌های کاتالیزی ناهمگن، MPM درشت‌ذره اولیه کاتالیزگر را به‌صورت شبکه از منفذهای کروی متصل به هم در نظر می‌گیرد که به‌طور تصادفی پخش شده‌اند، دارای توزیع اندازه معینی هستند و بر دیواره‌های آن‌ها پلیمرشدن رخ می‌دهد. در لحظه صفر، ذره کاتالیزگر در محیط واکنش با شرایط مناسب قرار دارد. با شروع نفوذ مونومر به سمت مرکز ذره، واکنش پلیمرشدن ابتدا در منفذهای سطحی آغاز می‌شود و سپس در تمام ذره گسترش می‌یابد. هر مولکول مونومر مسیری زیگزاگ را به سمت مرکز طی می‌کند. با وجود این، می‌توان فرض کرد، مولکول مونومر مسیر صافی را در راستای شعاع ذره طی می‌کند و سپس از ضریب پیچ‌وخم (tortuosity factor) که به‌طور نظری محاسبه می‌شود، برای واردکردن اثر زیگزاگی مسیر نفوذ استفاده کرد. بلافاصله پس از شروع واکنش، مقاومت‌های انتقال جرم در برابر مونومر، گرادیان سرعت در راستای شعاع ذره ایجاد می‌کنند. پیش از شروع شکست، معادله دیفرانسیلی انتقال جرم برای درشت‌ذره به‌همراه شرایط اولیه و مرزی مربوط به‌صورت زیر است:

$$\frac{\partial(\varepsilon_1 M_m)}{\partial t} = D_1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial(\varepsilon_1 M_m)}{\partial r} \right) - R_m \quad (1)$$

$$\frac{\partial M_m(0,t)}{\partial r} = 0 \quad (2)$$

$$\varepsilon_1 M_m(R,t) = \varepsilon_1 M_b \quad (3)$$

$$\varepsilon_1 M_m(r,0) = f(r,t) \quad (4)$$

در این معادله‌ها،  $M_m$  غلظت مونومر برحسب واحد حجم آزاد منفذها،  $M_b$  غلظت توده مونومر و  $\varepsilon_1$  تخلخل بخش شکسته‌نشده ذره بوده که تابع زمان است، اما چون کمیتی ماکروسکوپی است به شعاع بستگی ندارد،  $R$  شعاع ذره در حال رشد و وابسته به زمان است،  $f(r,t)$  تابع توصیف‌کننده شرط اولیه و  $D_1$  ضریب نفوذ ظاهری مونومر در فاز مایع برای ناحیه شکسته‌نشده است.  $R_m$  سرعت متوسط لحظه‌ای واکنش در شعاع  $r$  و زمان  $t$  است و از معادله (۵) به‌دست می‌آید:

مولکولی را با ایجاد یک شانه دارای وزن مولکولی زیاد در نمودار توزیع، افزایش داد که به‌معنای شاخص وزن مولکولی بزرگ‌تر است. Abboud و همکاران [۲۹] ذرات در حال رشد پلیمر-کاتالیزگر را به‌وسیله عکس‌برداری میکروسکوپی در زمان‌های مختلف حین پلیمرشدن پروپیلن روی کاتالیزگر ZN نشانده‌شده روی سیلیکا، بررسی کردند. آن‌ها روندهای مشابهی را برای سرعت افزایش سطح تماس ذرات پایه و سرعت پلیمرشدن مشاهده کرده و پیشنهاد کردند، امکان دارد رابطه مستقیمی بین افزایش سطح تماس از راه شکست و افزایش سرعت پلیمرشدن وجود داشته باشد. با توجه به تغییرات دمای ذوب برای نمونه‌های HDPE به‌دست‌آمده در لحظات مختلف حین پلیمرشدن، McKenna و همکاران [۳۰] پیشنهاد کردند، حین پلیمرشدن، منفذهای بزرگ‌تر زودتر پر شده و سپس منفذهای کوچک‌تر پر می‌شوند. آن‌ها حدس زدند، از آنجا که پس از اتمام فرایند شکست، اکثریت قریب به اتفاق زنجیرهای تولیدشده در شرایط بدون محدودیت فضایی تولید می‌شوند، این موضوع به دمای ذوب زیاد منجر می‌شود. Tisse و همکاران [۳۱] پلیمرشدن‌های اتیلن با کاتالیزگرهای متالوسن پایه‌دار را مطالعه کردند و متوجه شدند، هر چقدر ذرات اولیه بزرگ‌تر باشد، فعالیت کمتر می‌شود. ذرات اولیه، ذراتی هستند که تصور می‌شود، ذره کاتالیزگر از به‌هم‌پیوستن آن‌ها تشکیل شده است. این پژوهشگران حدس زدند، علت این مشاهده در اندازه ذره کاتالیزگر، طول مشخصه انتقال جرم مونومر را تعیین می‌کند. Bashire و همکاران [۳۲] شواهدی تجربی مبنی بر اثرگذاری اندازه ذره کاتالیزگر بر مقاومت انتقال جرم را با بررسی چندپراکنندگی کولپیمیرهای اتیلن ۱-هگزان تولیدشده در زمان‌های واکنش مختلف حین مراحل اولیه پلیمرشدن ارائه کردند. آن‌ها تفاوت‌هایی در پهنای منحنی‌های MWD طی زمان ۳۰ min اول واکنش مشاهده کرده و عنوان کردند، بدین دلیل که مقاومت انتقال جرم، گرادیان غلظت مونومر را تشدید می‌کند، به سرعت واکنش‌های کمتر و وزن مولکولی‌های کمتر در مرکز ذره، منجر شده و چندپراکنندگی‌های بزرگ‌تر را موجب می‌شود.

در این مقاله، از MPM برای بررسی نظام‌مند اثر کمیت‌های شکل‌شناسی و غیرشکل‌شناسی بر MWD، سرعت پلیمرشدن و نحوه شکست کاتالیزگر بهره گرفته شده است. تمرکز در این پژوهش بر روند تغییر کمیت‌هاست، زیرا ترجیح بر بهبود سامانه‌های کاتالیزگری موجود نسبت به طراحی سامانه‌های جدید است. یادآور می‌شود، استفاده از سامانه‌های جدید به تغییرات عمده‌ای در تنظیمات واحدهای پتروشیمیایی نیاز دارد. شیوه‌های عملی غیرشیمیایی به‌منظور افزایش هم‌زمان پهنای MWD و سرعت واکنش برای

حل معادلات انتقال جرم بالا پیشنهاد کرده‌اند. در این روش ابتدا معادلات pde به طور مستقل از زمان حل تحلیلی می‌شوند، سپس معادله به دست آمده برای گام‌های زمانی مختلف به کار می‌رود، بدین ترتیب که پاسخ معادله pde در هر گام زمانی به عنوان شرط اولیه برای گام زمانی بعدی استفاده می‌شود.

در لحظه شکست، هر منفذ پر شده به طور انفجاری می‌شکند. به دلایل فیزیکی می‌توان فرض کرد [۱۴]، پس از شکست یک منفذ، تنها دو همسایه‌ای که در همان مسیر نفوذ قرار دارند با آن ادغام می‌شوند و منفذ جدیدی را تشکیل می‌دهند، مگر اینکه یکی یا هر دوی آن‌ها قبلاً شکسته باشند. زمانی که دو منفذ همسایه هنوز پر نشده باشند، حجم اشغال نشده موجود در آن‌ها با نام حجم باقی مانده، حین شکست بین ذرات اولیه و زنجیرهای پلیمر پخش می‌شود.

می‌توان فرض کرد، تکه‌های حاصل از شکست یا همان ذرات اولیه، کروی و هم‌اندازه باشند. افزون بر این، فرض می‌شود، زنجیرهای پلیمری تولید شده به طور یکنواخت بین ذرات اولیه پخش می‌شوند. پس از شروع شکست، در MPM فرض بر این است که پلیمر تولید شده، تخلخل ناحیه شکسته شده را کاهش می‌دهد. همچنین در این مدل دو نوع حجم منفذ که قبلاً از آن‌ها چشم‌پوشی می‌شد، در نظر گرفته شده‌اند. این دو عبارت از حجم منفذ انبساطی و حجم منفذ چگال که باعث افزایش تخلخل ناحیه شکسته شده می‌شوند. در مقابل، پلیمر تولید شده در طول هر گام زمانی، یا مقداری حجم آزاد را اشغال می‌کند یا ذرات اولیه مجاور خود را به سمت بیرون می‌راند. می‌توان مقدار پلیمری را محاسبه کرد که به پر کردن حجم منفذ موجود اختصاص می‌یابد. فرض شد، سه سازوکار نام برده، نقش اصلی را در تعیین تحولات حجم آزاد منفذهای شکسته شده داشته باشند.

با پیشرفت فرایند شکست، منفذهای جدید و بزرگی که از شکست منفذهای اولیه ایجاد شده‌اند، به یکدیگر متصل می‌شوند و ریزترک‌ها را شکل می‌دهند. سپس ریزترک‌ها به یکدیگر متصل می‌شوند تا شبکه‌ای از ترک‌ها تشکیل شود. اگر شبکه ترک تنها پوسته‌ای روی سطح ذره را شامل شود و این پوسته به تعدادی ریزذرات بشکند و این روند به صورت لایه به لایه تا مرکز ذره پیشروی کند، این فرایند با نام سازوکار هسته کوچک شونده یا لایه به لایه شناخته می‌شود. در مقابل، سازوکار دو نیم شدن پیوسته زمانی رخ می‌دهد که شبکه منفذها، تمام شعاع درشت‌ذره را پوشش دهد و ذره به صورت آبی به تعدادی ریزذره شکسته شود که این ریزذرات به نوبه خود به شکسته شدن ادامه دهند تا زمانی که تنها ذرات اولیه باقی بمانند. MPM با موفقیت هر دو سازوکار یاد شده را در شرایط مختلف می‌تواند بازسازی کند

$$R_m = \varepsilon_1 M_m \sum_{k=1}^q k_p^k (C^{*k}(r,t) + \lambda_0^k(r,t)) \quad (5)$$

در این معادله،  $q$  تعداد انواع مراکز فعال،  $k_p^k$  ثابت سرعت واکنش انتشار برای مرکز فعال نوع  $k$ ام،  $C^{*k}(r,t)$  و  $\lambda_0^k(r,t)$  به ترتیب عبارت از غلظت مرکز فعال نوع  $k$ ام بر واحد حجم منفذ و تکانه (momentum) صفرم توزیع وزن مولکولی برای مرکز فعال نوع  $k$ ام است. یادآور می‌شود، غلظت مرکز فعال به شعاع درشت‌ذره وابسته است. همچنین تأکید این نکته ضروری است که  $R$ ،  $D_1$  و  $\varepsilon_1$  همگی توابعی از زمان هستند. پس از شروع شکست، ذره به دو ناحیه شکسته شده و شکسته نشده تقسیم می‌شود. بنابراین در اینجا موضوع محیط کامپوزیت دولایه‌ای مطرح است که هر لایه، ضریب نفوذ ویژه خود را دارد. معادلات دیفرانسیل برای لایه‌ها مشابه معادله (۱) است، با این تفاوت که یک شرط مرزی اضافه باید تعریف شود که عبارت است از:

$$D_1 \frac{\partial M_1(r_b, t)}{\partial r} = D_2 \frac{\partial M_2(r_b, t)}{\partial r} \quad (6)$$

چون غلظت مونومر سرعت واکنش را کنترل می‌کند، هر چقدر منفذ نزدیک‌تر به سطح باشد، زودتر پر می‌شود. پس منفذهایی که نسبت به سایر کوچک‌تر و نزدیک‌تر به سطح باشند، زودتر پر می‌شوند. در این مدل، فرض می‌شود، وقتی یک منفذ پر می‌شود به صورت آبی می‌شکند. پیش از شروع شکست، معادله نفوذ برای غلظت مونومر بر حسب حجم منفذ ( $m_p$ ) در داخل یک منفذ به شعاع  $r_p$  از معادله‌های زیر پیروی می‌کند:

$$\frac{\partial m_p}{\partial r} = D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial m_p}{\partial r} \right) \quad (7)$$

$$m_p(r_p - z_p, t) = M_{mp} \quad (8)$$

$$\frac{\partial m_p(r_p, t)}{\partial r} = -\frac{br_p m_p}{3D_p} \quad (9)$$

$$m_p(r, 0) = g(r) \quad (10)$$

در این معادله‌ها،  $z_p$  ضخامت لایه پلیمر در حال رشد روی دیواره منفذ،  $D_p$  ضریب نفوذ مونومر در پلیمر،  $M_{mp}$  برابر با  $M_m$  در مرکز منفذ و  $g(r)$  در هر گام زمانی برابر با  $M_m$  در انتهای گام زمانی قبلی است. معادله‌های مشابهی برای پس از شروع شکست برقرار است. شیخ زاده و پورمهیدیان [۱۴] روش ابتکاری شبه تحلیلی را برای

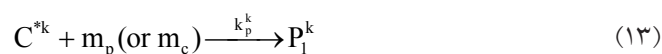
که از این نظر پیشگام به‌شمار می‌آید.

### کمیت‌های فیزیکی

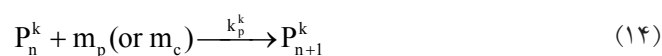
در این مقاله برای ارزیابی دقیق مدل، برخلاف اغلب مدل‌های پیشین، از داده‌های تجربی به‌جای مقادیرگزینشی استفاده شده است. بدین منظور، کمیت‌های فیزیکی لازم از مجموعه داده‌های ارائه شده برای سامانه کاتالیزگری خاص از نوع ZN استخراج شدند که توسط Terano و همکاران [۳۳-۳۸] مطالعه شده بود. همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است، از داده‌های ارائه شده برای ضریب نفوذ پروپیلن در پلی پروپیلن (DP)، چگالی ماده تشکیل دهنده پایه در حالت بدون تخلخل ( $\rho_s$ ) و چگالی پلی پروپیلن ( $\rho_p$ ) استفاده شده است. سامانه کاتالیزگری مزبور (ethylene benzoate)  $TiCl_4/MgCl_2/EB$  است که برای پیش‌پلیمر شدن دوغابی پروپیلن در نرمال هپتان به‌عنوان حلال به‌کار رفته است. برای سامانه کاتالیزگری ناهمگن نام‌برده، ثابت‌های سینتیکی به‌طور تجربی اندازه‌گیری شدند [۳۵]. سازوکار سینتیکی شامل فعال‌سازی کاتالیزگر، آغازش، انتشار و غیرفعال شدن مرکز فعال است. فعال‌سازی خودکار به‌کمک کاتالیزگر انجام می‌شود:



واکنش آغازش به‌صورت زیر رخ می‌دهد:



انتشار زمانی اتفاق می‌افتد که یک مونومر به یک زنجیر در حال رشد متصل شود. واکنش‌های آغازش و انتشار هم‌سرعت فرض می‌شوند. واکنش‌های غیرفعال‌سازی عبارت‌اند از:



بر اساس واکنش‌های بالا، می‌توان موازنه جرم دیفرانسیلی را پیش یا پس از شروع شکست برای مونومر نوشت. در این مطالعه، روش تکانه‌ها برای به‌دست آوردن خواص مولکولی متوسط به‌کار رفته است. برای توزیع وزن مولکولی زنجیرهای زنده مربوط به مرکز

فعال  $k_m$ ، تکانه  $\Lambda_m$  از معادلات زیر به‌دست می‌آید:

$$\lambda_m^k = \sum_{n=1}^{\infty} n^m P_n^k \quad (17)$$

در حالی‌که برای MWD زنجیرهای مرده مربوط به مرکز فعال نوع  $k$ ، معادلات مربوط عبارت‌اند از:

$$\gamma_m^k = \sum_{n=1}^{\infty} n^m M_n^k \quad (18)$$

که  $M_n^k$  و  $P_n^k$  به‌ترتیب عبارت از غلظت‌های زنجیرهای پلیمر زنده و مرده دارای  $n$  واحد تکرارشونده که در  $k$  امین مرکز فعال تشکیل شده‌اند. مجموع  $\lambda_m^k$  و مجموع  $\gamma_m^k$  را برای کل ذره می‌توان به‌صورت زیر تعریف کرد:

$$\Lambda_m = \sum_{i=1}^N \phi_i \sum_{k=1}^q \lambda_{m_i}^k \quad (19)$$

$$\Gamma_m = \sum_{i=1}^N \phi_i \sum_{k=1}^q \gamma_{m_i}^k \quad (20)$$

که  $\phi_i$  کسر حجمی آمین منفذ یا ذره اولیه نسبت به کل حجم منفذها یا ذرات اولیه موجود در راستای شعاع درشت‌ذره است. در ادامه:

$$M_n = \frac{\Lambda_1 + \Gamma_1}{\Lambda_0 + \Gamma_0} MW \quad (21)$$

جدول ۱- کمیت‌های تجربی گزارش شده در مراجع برای استفاده در مدل.

Table 1. Experimental parameters reported in literature for using in the model.

Parameter	Value	Reference
$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$3.5 \times 10^{-6}$	39
$R_0$ (mm)	0.28	34
$M_b$ (mmol/mm <sup>3</sup> )	0.635	14
$D_b$ (cm <sup>2</sup> /s)	$4.7 \times 10^{-5}$	14
$V_{p0}$ (cm <sup>3</sup> /g <sub>catalyst</sub> )	0.42	36
$e_0$	0.49	14
$C$ (mmol/cm <sup>3</sup> )	1.63 <sup>a</sup>	34
$Al$ (mmol/g <sub>catalyst</sub> )	61.6 <sup>b</sup>	34
$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.32	40
$\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.91	41

(a) The initial concentration of the catalyst precursor based on 3.28% by weight of titanium.

(b) The amount of aluminum is based on the ratio reported in the article.

جدول ۲- قطر هشت گروه از منفذها همراه با فراوانی نسبی مربوط استخراج شده از مرجع ۳۶.

Table 2. The diameters of eight groups of pores together with the corresponding relative abundants extracted from ref. 36.

Diameter × 10 <sup>-7</sup> (cm)	100	76	52	41	29	21	18	15
Relative abundant	97	92	83	75	63	37	35	30

با استفاده از الگوریتم تولید اعداد تصادفی، منفذها در راستای شعاع کاتالیزگر به‌طور تصادفی در کنار یکدیگر قرار داده شدند، به‌نحوی که تخلخل اولیه ذره برابر با تخلخل اولیه تجربی شد. وقتی منفذ دچار شکست می‌شود، اندازه و تعداد تکه‌های تازه شکل‌گرفته بر اساس سه قاعده محاسبه می‌شود: (الف) با توجه به نتایج تجربی [۱۴]، قطر ذرات اولیه باید بین ۵ و ۵۰ nm باشد، (ب) مجموع سطح تماس ذرات اولیه باید برابر با سطح تماس داخلی منفذهای شکسته‌شده باشد و (ج) حجم کل پلیمر موجود در اطراف ذرات اولیه باید برابر با کل حجم پلیمر موجود در منفذهای شکسته‌شده در لحظه شکست باشد. در مرحله بعد، بسته به تعداد ذرات اولیه تازه شکل‌گرفته، شاخص تمام منفذها یا ذرات اولیه‌ای که در فاصله دورتری نسبت به مرکز درشت‌ذره قرار گرفته‌اند، به روز می‌شود. پس از شروع شکست، در هر گام زمانی، غلظت‌های مختلف نیز بسته به تغییرات صورت‌گرفته در حجم درشت‌ذره و نیز در حجم هر یک از ذرات اولیه، اصلاح می‌شوند. همچنین تمام معادلات دیفرانسیل موازنه جرم برای تکانه‌های MWD به‌کمک روش مرتبه دوم Heun حل شد و آزمون اندازه گام برای انتخاب اندازه مناسب آن اجرا شد.

ابتدا اثر تخلخل اولیه ذره،  $\epsilon_0$ ، بر PDI، LRRD، مربع انحراف استاندارد و سرعت متوسط واکنش ارزیابی می‌شود. شکل ۱ (a) نمودار PDI برحسب زمان را برای چهار سامانه با توزیع اندازه منفذهای ارائه‌شده در جدول ۲ اما با  $\epsilon_0$  برابر با ۰/۳، ۰/۴۹، ۰/۶۵ و ۰/۸ نشان می‌دهد. توجه به این نکته ضروری است، برای توزیع اندازه منفذهای یکسان، وقتی تخلخل اولیه ذره تغییر کند، تعداد اولیه منفذها و در نتیجه مجموع مساحت سطح دیواره‌های داخلی منفذها نیز تغییر می‌کند. بدین معنی است که در شرایط آماده‌سازی شیمیایی یکسان، ذره دارای تخلخل اولیه بیشتر، مقدار بیشتری از اتم‌های کاتالیزگر را روی دیواره‌های داخلی خود جذب می‌کند. بنابراین، برای هر مورد مدل‌سازی شده، به‌منظور جبران تغییر در سطح تماس، مقدار اولیه پیش‌ساز کاتالیزگر، یعنی کاتالیزگری که هنوز فعال نشده

$$M_w = \frac{\Lambda_2 + \Gamma_2}{\Lambda_1 + \Gamma_1} MW \quad (22)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (23)$$

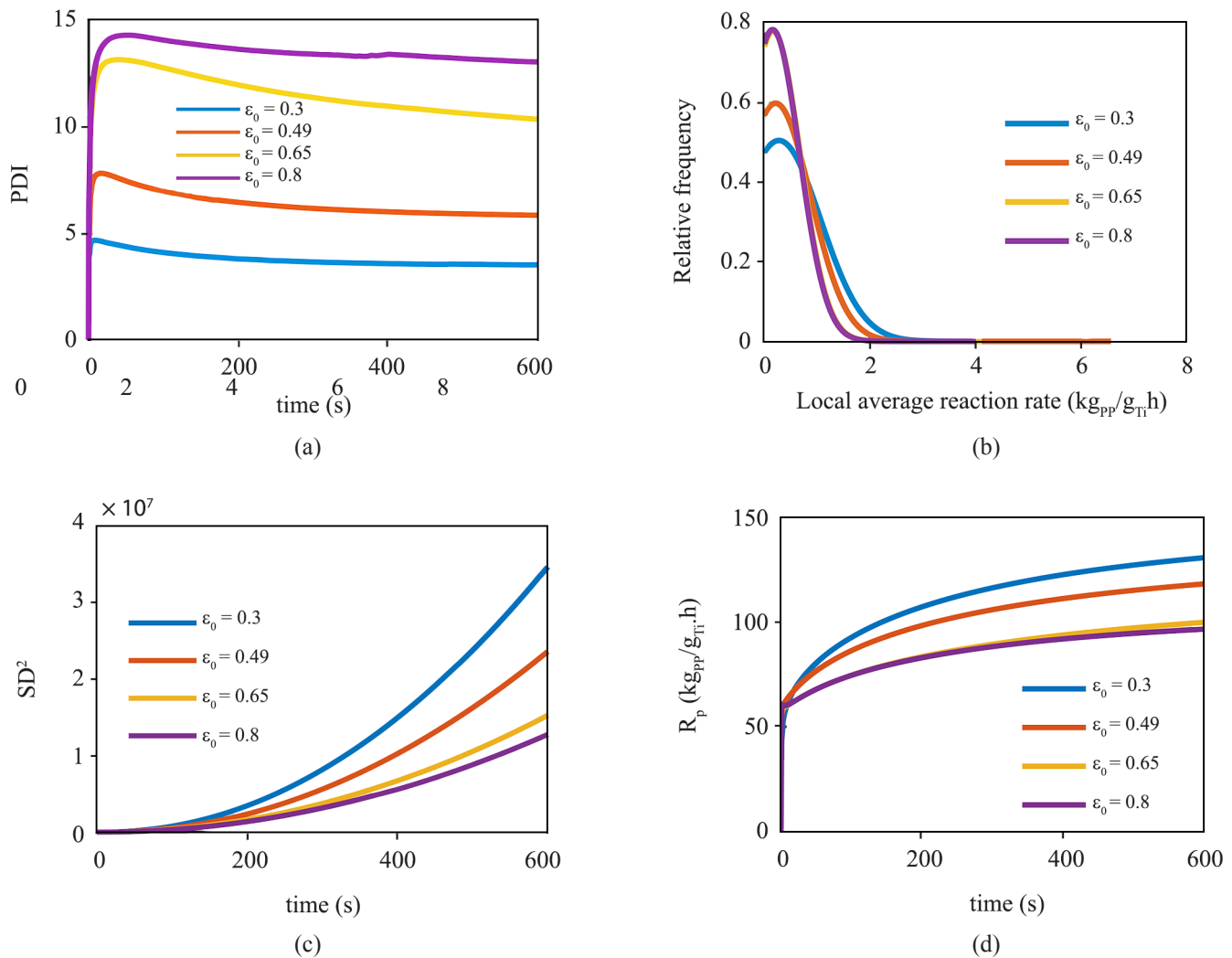
چون برای هر شکل دیگری از معادلات سینتیکی می‌توان معادلات دیفرانسیلی موازنه ماده و در نتیجه معادلات تعادل جمعیت را به‌راحتی تشکیل داد، مدل MPM می‌تواند برای پلیمرشدن ناهمگن مونومرهایی نیز به‌کار برده شود که در خانواده اولفین‌ها نیستند.

## نتایج و بحث

پیش از ارائه نتایج، بهتر است، برای درک بهتر اثرهای مؤلفه‌های شکل‌شناسی بر چندپراکندگی، مختصری درباره شاخص پراکندگی و پهنای توزیع بحث شود. PDI از معادله (۲۴) وابسته به انحراف استاندارد در وزن مولکولی ( $S_n$ ) تقسیم بر متوسط عددی وزن مولکولی ( $M_n$ ) است [۴۲]:

$$\left(\frac{S_n}{M_n}\right)^2 = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (24)$$

که در آن  $M_w$  متوسط وزنی وزن مولکولی است. انحراف استاندارد از مجذور مربعات اختلاف کمیت با متوسط حسابی استفاده می‌کند (L1). اما معادله (۲۴) نشان می‌دهد، PDI از مربعات این اختلاف استفاده می‌کند (L2). بنابراین، اختلاف‌های بزرگ نسبت به متوسط حسابی، در محاسبه PDI وزن بیشتری می‌یابند. اختلافات بزرگ خود را در مقدار چندپراکندگی نمودار توزیع نشان می‌دهند. از سوی دیگر چندپراکندگی در توزیع اندازه زنجیرها به مقدار چندپراکندگی در سرعت واکنش موضعی وابسته است که به‌نوبه خود مرتبط با غلظت‌های مونومر و مرکز فعال است،  $R_p \propto C^*M$ . پس می‌توان انتظار داشت، PDI به توزیع موضعی سرعت واکنش (LRRD) بستگی داشته باشد. برای تعیین ساختار اولیه منفذها، ابتدا منفذها بر اساس شعاع به چند گروه تقسیم‌بندی شدند. هر گروه شعاع معینی دارد که برابر با شعاع قله مربوط در نمودار تجربی توزیع اندازه منفذهای کاتالیزگر است [۳۶]. همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است، در مجموع هشت قله تفکیک‌پذیر در نمودار تجربی شناسایی شد که به هر یک عدد فراوانی متناسب با ارتفاع قله مربوط تخصیص داده شد. در کد برنامه‌نویسی طراحی شده برای اجرای مدل چندمنفذی،



شکل ۱- (a) PDI به‌عنوان تابعی از زمان، (b) توزیع بهنجار شده بر داده‌های میانگین سرعت واکنش موضعی برای منفذها یا ذرات اولیه، (c) مربع انحراف استاندارد MWD برحسب زمان و (d) میانگین کل سرعت واکنش برحسب زمان برای چهار سامانه با  $\epsilon_0$  برابر  $0/3$ ،  $0/49$ ،  $0/65$  و  $0/8$ .  
 Fig. 1. (a) PDI as a function of time, (b) fitted normal distribution on data of local average reaction rate for pores and/or primary particles, (c) squared standard deviation of MWD versus time, and (d) total average reaction rate against time for four systems with  $\epsilon_0$  equals 0.3, 0.49, 0.65 and 0.8.

پهنای MWD به‌شمار می‌آید، همان‌طور که در شکل ۱ (c) رسم شده است، مشهود است، MWD با افزایش تخلخل اولیه در روندی کاملاً معکوس نسبت به PDI در حال باریک‌تر شدن است. برای توضیح آن، ابتدا نمودار LRRD را باید در نظر گرفت که با برازش تابع توزیع بهنجار در شکل ۱ (b) رسم شده است. می‌توان دید، نمودار توزیع با افزایش تخلخل اولیه در حال باریک‌شدن است که به توزیع باریک‌تری از سرعت رشد طول زنجیر و در پی آن MWD منجر می‌شود. همان‌طور که گفته شد، LRRD تابع نمودارهای غلظت مونومر و مرکز فعال است که در شکل ۲، برای زمان ۶۰۰ s پس از

اصلاح شد. شکل ۱ (a) نشان می‌دهد، در صورت ثابت ماندن سایر کمیت‌ها، افزایش تخلخل اولیه به‌مقدار شایان توجهی PDI را افزایش می‌دهد. از آنجا که انحراف استاندارد کمیت قطعی برای اندازه‌گیری پهنای هر توزیعی است، معادله (۲۴) به‌صورت زیر بازآرایی می‌شود:

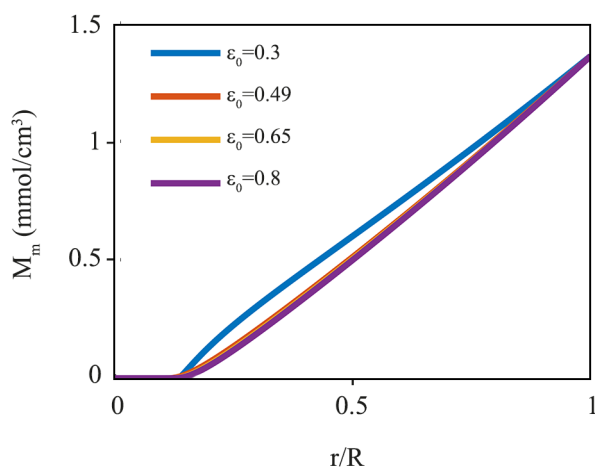
$$S_n^2 = M_n(M_w - M_n) \quad (25)$$

حال با توجه به تغییرات زمانی  $M_n(M_w - M_n)$  که معیار مستقیمی برای

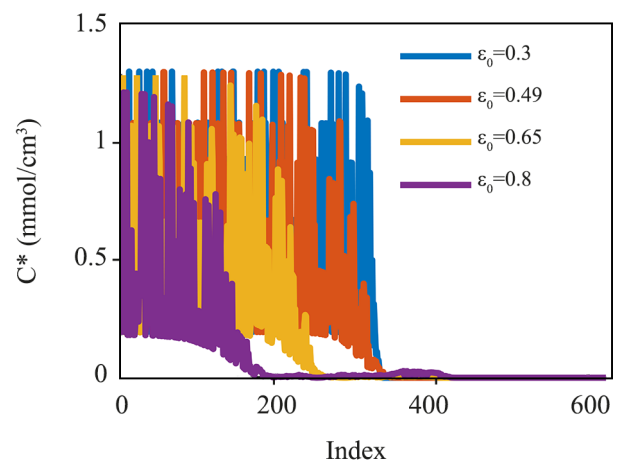


در نظر گرفته شود، می‌توان تفاوت‌های عمده‌ای را میان سامانه‌ها مشاهده کرد. افزایش تخلخل، نمودار غلظت مرکز فعال را به شعاع‌های کوچک‌تر منتقل کرده در حالی که نمودار غلظت مونومر را انتقال نداده است. در نتیجه برای سامانه دارای  $\epsilon_0$  برابر  $0/8$  در مرکز ذره که غلظت مرکز فعال بیشینه بوده، غلظت مونومر کمینه است. با حرکت به سمت شعاع‌های بزرگ‌تر، غلظت مرکز فعال کاهش می‌یابد، در حالی که هم‌زمان غلظت مونومر با سرعتی مشابه افزایش می‌یابد که باعث می‌شود، سرعت واکنش موضعی در این ناحیه تقریباً ثابت باقی بماند که نشان می‌دهد، چرا LRRD برای این

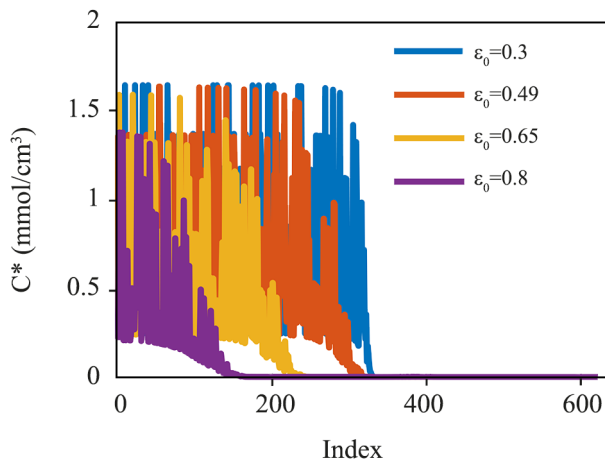
شروع واکنش رسم شده است. توجه شود، برای ناحیه شکسته‌شده، به دلیل سرعت واکنش‌های بیشتر و در نتیجه سرعت افزایش غلظت پلیمر بزرگ‌تر، غلظت مرکز فعال به سرعت به مقادیر نزدیک به صفر می‌رسد. می‌توان مشاهده کرد، به جز برای سامانه‌ای با  $\epsilon_0$  برابر  $0/3$ ، نمودارهای غلظت مونومر برای سه تخلخل اولیه دیگر عملاً یکسان است. این موضوع حاکی از آن است که منشأ تفاوت‌های موجود در پهنای نمودارهای LRRD، گرادیان غلظت مونومر به‌تنهایی نیست. در عوض اگر غلظت‌های مرکز فعال منفذها یا ذرات اولیه نسبت به شاخص آن‌ها برای سه نوع دلخواه از مرکز فعال مطابق شکل ۲ (b)–(d)



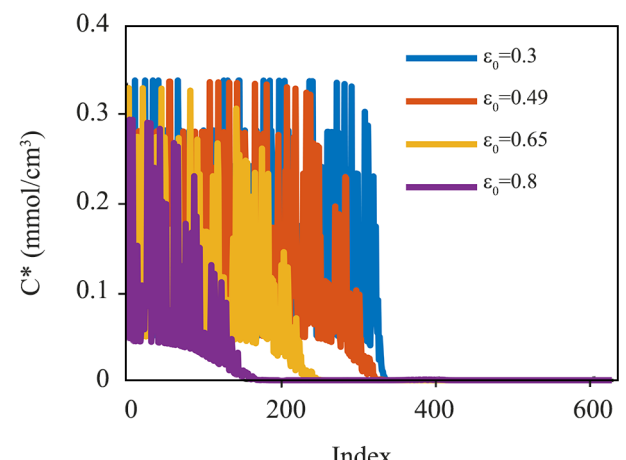
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۲- نمودارهای غلظت برحسب شعاع بی‌بعد یا شاخص منفذها یا ذرات اولیه در زمان  $600$  s برای (a) غلظت مونومر در درشت‌ذره و غلظت‌های فعال موضعی برای موضع‌های فعال (b) نوع ۱، (c) نوع ۳ و (d) نوع ۶ در جدول ۲ از مرجع ۳۵ و برای چهار سامانه با  $\epsilon_0$  برابر با  $0/3$ ،  $0/49$ ،  $0/65$  و  $0/8$ .  
Fig. 2. Concentration profiles against the dimensionless radius or against the indices of pores and/or primary particles at  $t = 600$  s for (a) macroparticle monomer concentration and active site concentrations for active sites of (b) type 1, (c) type 3, and (d) type 6 in Table 2 of ref. 35 and for four systems with  $\epsilon_0$  equals 0.3, 0.49, 0.65 and 0.8.

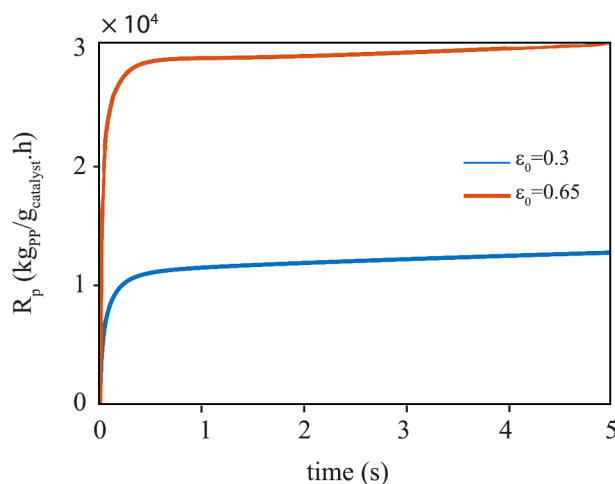
تقریباً به صفر رسیده است. بنابراین، می‌توان حدس زد، درصد بیشتر منظدهای شکسته‌شده که به‌وسیله تخلخل‌های اولیه بزرگ‌تر به دست می‌آید، به کاهش سرعت واکنش کل منجر می‌شود.

پیش از این، Tisse و همکاران [۳۱] مشاهده کرده‌اند، افزایش تخلخل اولیه ذره نیز باعث افزایش و گاهی موجب کاهش فعالیت کاتالیزگرهای متالوسن پایه‌دار شد. بدین دلیل که آن‌ها از کاتالیزگرهای مختلف تجاری با خواص شیمیایی و توزیع اندازه منظدهای متفاوت استفاده کرده‌اند، نتایج آن‌ها می‌تواند منشأهای مختلفی داشته باشد. McDaniel [۲۸] اثر تخلخل اولیه بر فعالیت را برای کاتالیزگرهای کروم نشانده‌شده روی سیلیکا مطالعه کرد. وی مشاهده کرد، فعالیت با افزایش حجم منفذ کل رشد کرده و در نهایت به مقداری ثابت می‌رسد. با وجود این، برخلاف مطالعه حاضر که در آن توزیع اندازه منظدها ثابت است، برای سامانه‌هایی که او بررسی کرد، با افزایش تخلخل، قطر متوسط منظدها نیز بیشتر شده که به درصد کمتر منظدهای شکسته‌شده منجر شد. برای تأیید این مطلب، اگر به صورت شکل ۳ در نظر گرفته شود، نمودارهای فعالیت در دو سامانه با تخلخل اولیه‌های ۰/۳ و ۰/۶۵ اما با قطر متوسط منظدها به ترتیب ۲۷/۱ و ۵۹/۷ nm است. مشاهده می‌شود، افزایش قطر متوسط منظدها به تنهایی، نه فقط اثر کاهشی تخلخل بر فعالیت را خنثی کرده، بلکه فعالیت را بیشتر کرده است. بنابراین، روندهای فیزیکی مشاهده‌شده توسط McDaniel با MPM قابل بازتولید بوده و در نتیجه در تضاد با نتایج این مطالعه نیست. همچنین نشان می‌دهد، اثر افزایشی تخلخل و قطر منفذ بر فعالیت ممکن است، برخلاف توصیف McDaniel، منحصراً قابل انتساب به افزایش شکنندگی کاتالیزگر و راحتی خروج پلیمر از منظدها نباشد.

شکل ۴ الگوهای شکست برای چهار سامانه با تخلخل‌های اولیه مختلف را نشان می‌دهد. هر میله مسیر نفوذ منفرد را در زمانی معین نشان می‌دهد. با وجود اینکه ذره با زمان در حال رشد است، میله‌ها هم‌اندازه ترسیم شده‌اند. مرکز ذره در پایین هر میله قرار گرفته است. ابتدا ۵۰۷ منفذ در طول مسیر نفوذ قرار دارند. می‌توان مشاهده کرد، ناحیه شکسته‌شده، که به رنگ قرمز است، به آهستگی به سمت مرکز پیشروی می‌کند. در قسمت جلویی ناحیه شکسته‌شده، همواره چند تکه کوچک قرمز رنگ از منظدهای شکسته‌شده وجود دارد که در میان ناحیه آبی‌رنگ پراکنده شده‌اند. حدس این است که این نواحی کوچک شکسته‌شده، حین دو نیم‌شدن پیوسته به یکدیگر متصل می‌شوند و شبکه‌ای از ترک‌ها را تشکیل می‌دهند. الگوهای موجود در شکل ۴ نشان می‌دهند، افزایش تخلخل اولیه ذره، سازوکار دو نیم‌شدن پیوسته را تشدید و نیز سرعت پیشروی ناحیه شکسته‌شده را بیشتر می‌کند. این

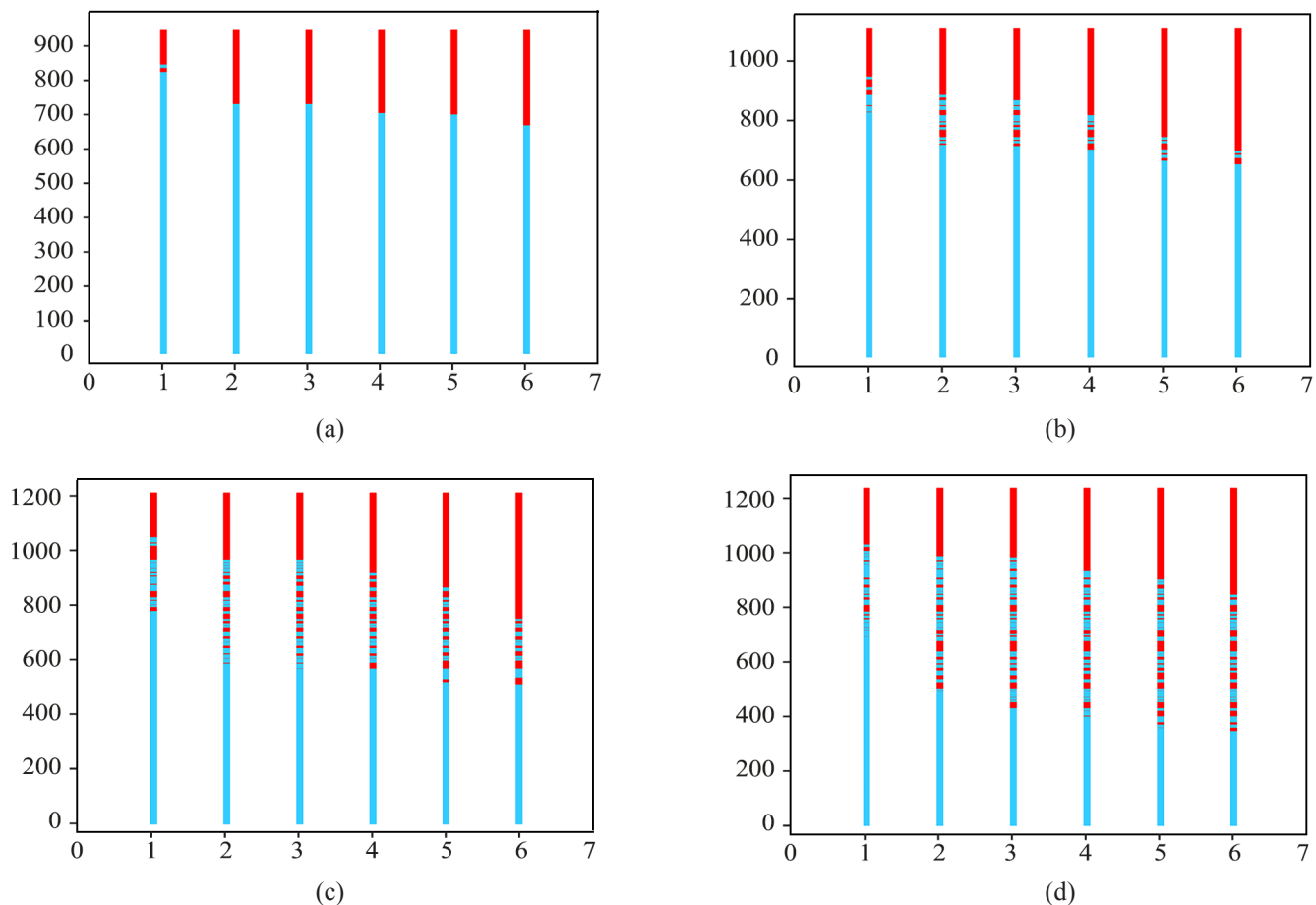
سامانه نسبت به سایر سامانه‌ها باریک‌تر است. به‌طور مشابه، سایر نمودارهای LRRD را می‌توان با توجه به تغییرات نمودارهای غلظت مونومر و مرکز فعال توجیه کرد. نتایج تجربی McDaniel [۲۸] روی سامانه کروم-سیلیکا برای پلیمرشدن اتیلن به نتایج مشابهی منجر شد. وی مشاهده کرد، MWD اندازه‌گیری‌شده به‌وسیله سوانگاری ژل‌تراوشی با افزایش تخلخل اولیه باریک‌تر شد.

اثر تخلخل اولیه بر سرعت واکنش در شکل ۱ (d) مطالعه شده است که در آن سرعت واکنش نسبت به زمان واکنش برای تخلخل‌های اولیه مختلف رسم شده است. به‌صورت غافلگیرانه سرعت واکنش، تابع کاهشی از تخلخل اولیه است. این مشاهده را می‌توان به دو دلیل نسبت داد. اول، افزایش تخلخل ذره با زیادترکردن سرعت نفوذ باعث افزایش سرعت پیش‌روی ناحیه شکسته‌شده می‌شود (شکل ۴) و به مشاهده انتقال مزبور در نمودار غلظت مرکز فعال به سمت نواحی منجر می‌شود که غلظت مونومر کمتر است. بنابراین، سرعت واکنش کل را کاهش می‌دهد. دوم، توجه شود، پس از شروع شکست، با وجود افزایش مزبور در سطح تماس کل که به افزایش مقدار کاتالیزگر اولیه منجر می‌شود، غلظت مرکز فعال ناحیه شکسته‌شده در اثر رشد سریع حجم پلیمر تولیدشده، به سرعت شروع به کاهش می‌کند. این موضوع در شکل ۲ (b)-(d) تأیید می‌شود که در آن غلظت مرکز فعال در ناحیه شکسته‌شده فقط پس از مدت ۱۰ min پس از شروع واکنش



شکل ۳- سرعت متوسط کل واکنش برحسب زمان برای دو سامانه با  $\epsilon_0$  برابر با ۰/۳ و ۰/۶۵ و به ترتیب با میانگین قطر منظدهای ۲۷/۱ و ۵۹/۷ nm

Fig. 3. Total average reaction rate versus time for two systems with  $\epsilon_0$  equals 0.3 and 0.65 and with average pore diameters of 27.1 and 59.7 nm, respectively.



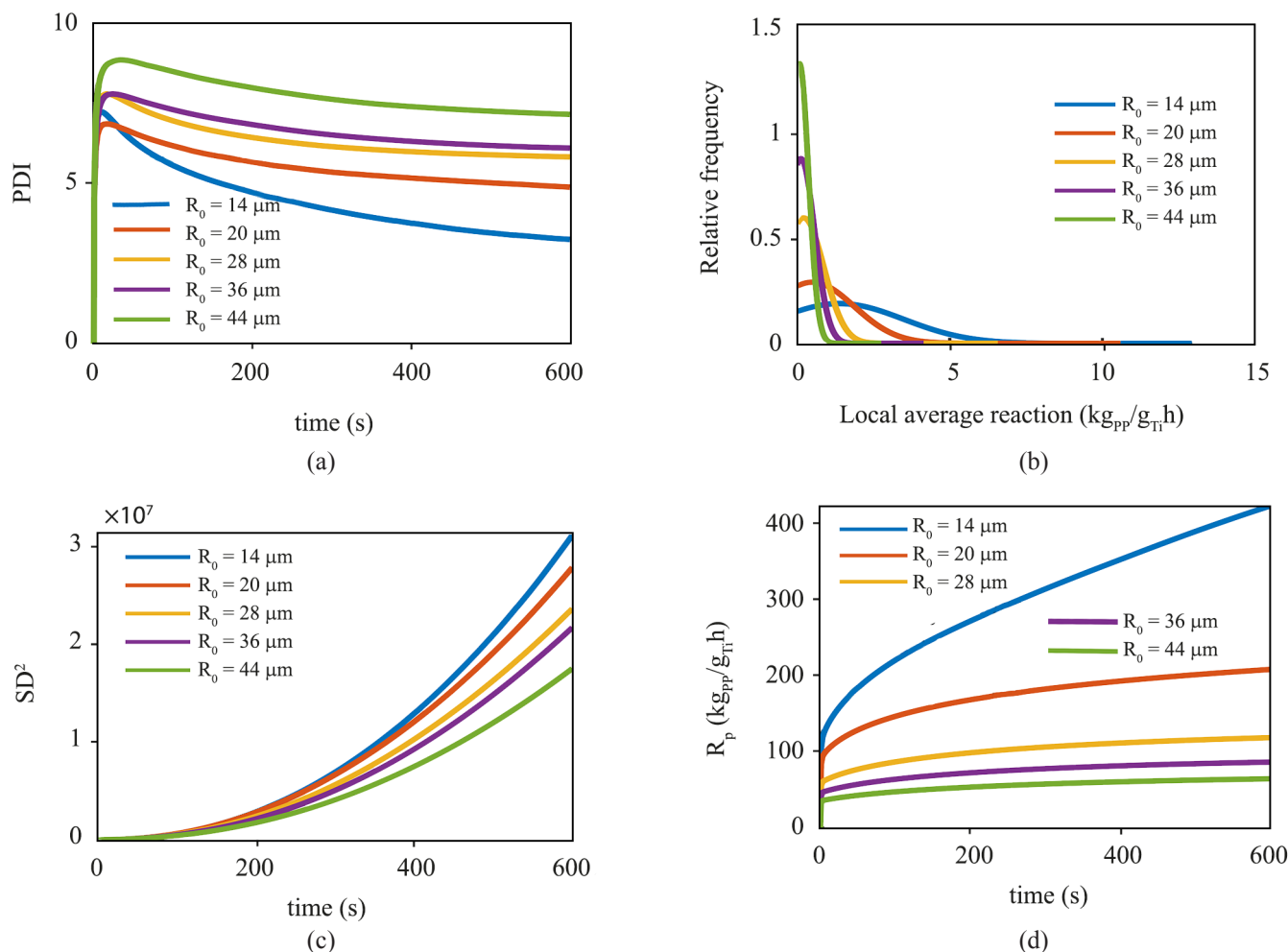
شکل ۴- طرح کلی مسیر نفوذ در  $t$  برابر با: (۱)  $t_{f+1}$ ، (۲) ۵۰ s، (۳) ۱۰۰ s، (۴) ۲۰۰ s، (۵) ۴۰۰ s و (۶) ۶۰۰ s طی پلیمرشدن پروپیلن برای سامانه‌هایی با  $\epsilon_0$  برابر با (a) ۰/۳، (b) ۰/۴۹، (c) ۰/۶۵ و (d) ۰/۸. نواحی شکسته نشده و شکسته شده به ترتیب با آبی و قرمز نشان داده شده‌اند.

Fig. 4. Schematic of the diffusion path at  $t$  equals: (1)  $t_{f+1}$ , (2) 50 s, (3) 100 s, (4) 200 s, (5) 400 s, and (6) 600 s during propylene polymerizations for systems with  $\epsilon_0$  equals (a) 0.3, (b) 0.49 (reprinted with permission from ref. 14, Copyright 2021. John Wiley and Sons), (c) 0.65, and (d) 0.8. The unfragmented and fragmented zones are depicted by blue and red, respectively.

تکه‌های حاصل از شکست در کنار هم و جلوگیری از وقوع پدیده جرم‌گرفتنی و اکنشگاه در دسترس است. اندازه ذره کمیتی است که در عمل به راحتی تنظیم پذیر است. روش‌هایی برای تنظیم اندازه ذرات حین تهیه دو نوع پایه پرکاربرد در سامانه‌های ناهمگن یعنی سیلیکا [۴۳،۴۴] و منیزیم کلرید [۴۵،۴۶] وجود دارند. شکل ۵ (a) اثر اندازه اولیه ذره کاتالیزگر بر PDI را به کمک نمودارهای تغییرات زمانی PDI برای سامانه‌های ZN دارای توزیع اندازه منفرجه یکسان و اندازه ذرات اولیه متفاوت نشان می‌دهد. در اینجا نیز مقدار پیش‌ساز کاتالیزگر برای جبران تغییرات سطح تماس اصلاح شده است. نمودارها نشان می‌دهند، اندازه ذره ابزار قدرتمندی برای تنظیم PDI است، به نحوی که افزایش شعاع ذره

نکته مهم است، زیرا مطالعه اخیر درباره کاتالیزگر متالوسن ناهمگن به این نتیجه‌گیری منجر شد که دو نیم‌شدن پیوسته موضوع ترجیحی برای شکست ذره است. زیرا امکان شکست تمام ذره پایه را به‌طور یکنواخت فراهم کرده و نیز تمامیت ذره را حفظ می‌کند و موجب ایجاد شکل‌شناسی مناسب در ذره نهایی می‌شود [۶].

ارزیابی درصد حجم خالی منفرجه برای سامانه مطالعه‌شده در این پژوهش مشخص می‌کند، در لحظه آغاز شکست، منفرجه‌های نزدیک‌تر به مرکز، زمانی که موضوع دونیم‌شدن پیوسته نسبت به سازوکار هسته کوچک‌شونده غالب است، مقدار پلیمر بیشتری در داخل خود دارند. این بدان معنی است که زمانی که دو نیم‌شدن پیوسته سازوکار غالب است، در نقطه شروع شکست، پلیمر بیشتری برای نگه داشتن

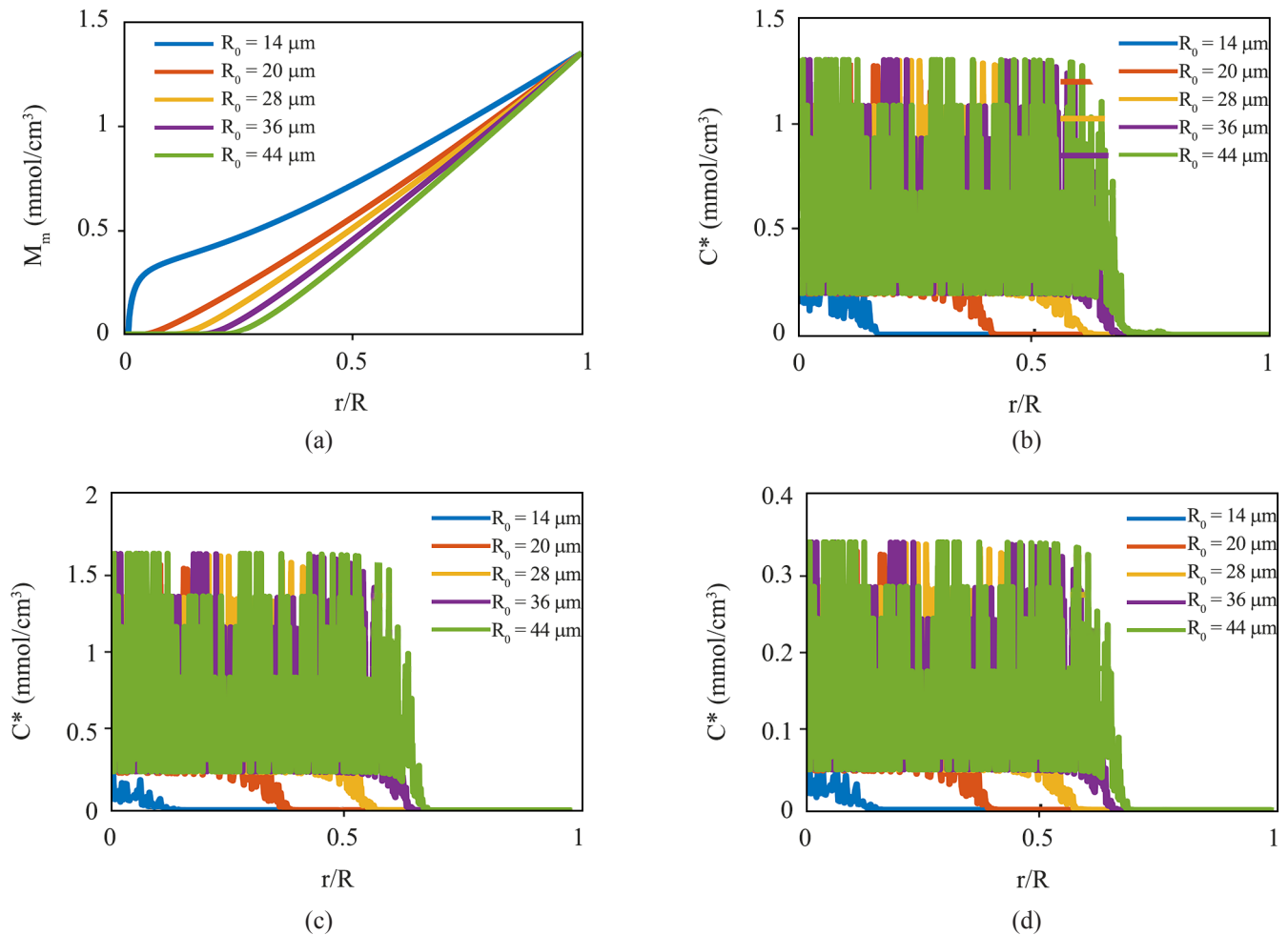


شکل ۵- (a) PDI به عنوان تابعی از زمان، (b) توزیع بهنجار داده‌های میانگین سرعت واکنش موضعی برای منفذها یا ذرات اولیه، (c) مربع انحراف استاندارد MWD برحسب زمان و (d) میانگین کل سرعت واکنش برحسب زمان برای سامانه‌ها با  $R_0$  برابر با ۱۴، ۲۰، ۲۸، ۳۶ و  $44 \mu\text{m}$ .  
 Fig. 5. (a) PDI as a function of time, (b) fitted normal distribution on data of local average reaction rate for pores and/or micro-particles, (c) squared standard deviation of MWD versus time, and (d) total average reaction rate against time for systems with  $R_0$  equals 14, 20, 28, 36 and  $44 \mu\text{m}$ .

مسیر نفوذ چنان کوتاه است که پیش از اتمام زمان پلیمر شدن ۱۰ min، غلظت کمینه به سرعت شروع به رشد می‌کند. برای سه نوع مرکز فعال اختیاری، غلظت‌های مرکز فعال منفذها یا ذرات اولیه برحسب شعاع بی‌بعد در شکل ۶ رسم شده است. مشاهده می‌شود، هم‌زمان با افزایش اندازه ذره، نمودارها به سمت راست انتقال پیدا کرده‌اند. با وجود این، برای هر اندازه ذره، مقدار تغییر در نمودار مرکز فعال از مقدار تغییر در نمودار غلظت مونومر بیشتر است. این موجب تفاوت‌های شایان توجهی در نمودارهای LRRD در شکل ۵ (b) شده است. برای شفاف‌تر کردن مسئله، نمودارهای غلظت مونومر و متوسط غلظت مرکز فعال در برابر شعاع ذره بی‌بعد، در کنار هم در شکل ۷ برای هر اندازه ذره، رسم شده‌اند. برای هر منفذ یا ذره

به مقدار زیادی PDI را افزایش می‌دهد. برای بررسی اینکه آیا پهنای MWD نیز افزایش یافته است یا خیر؟ تغییرات زمانی مربع انحراف استاندارد در شکل ۵ (c) رسم شده است که نشان می‌دهد، افزایش اندازه اولیه ذره، پهنای MWD را کاهش داده است. در اینجا نیز تغییرات رخ داده در پهنای MWD با تغییرات پهنای LRRD مرتبط بوده که در شکل ۵ (b) رسم شده است. با توجه به گرادینان‌های غلظت مونومر در زمان ۶۰۰ s که در شکل ۶ رسم شده، دلیل این رفتار قابل توضیح است.

مشاهده می‌شود، با کاهش شعاع ذره، با وجود ثابت ماندن بیشینه (غلظت توده) و کمینه (تقریباً صفر) غلظت، نمودار در فاصله کوتاه‌تری نسبت به مرکز ذره به صفر می‌رسد. برای کوچک‌ترین ذره،

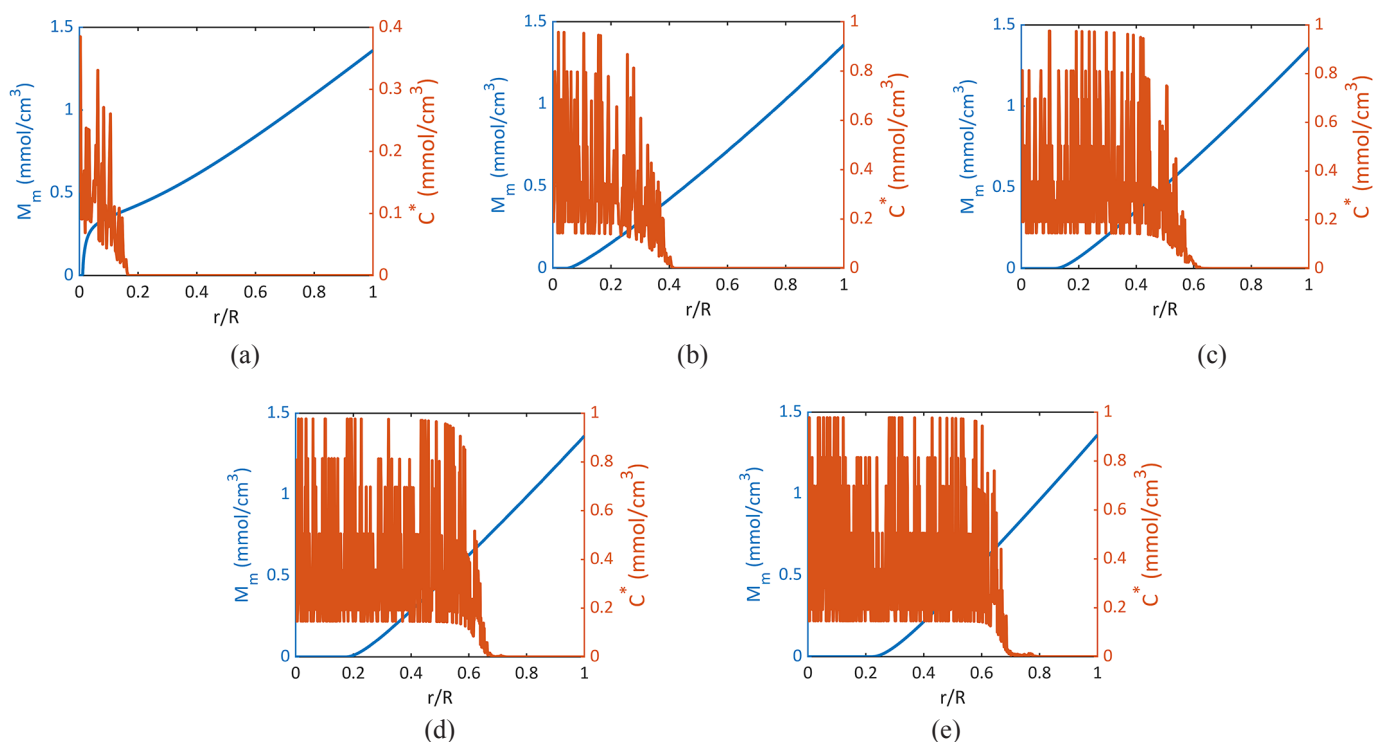


شکل ۶- نمودارهای غلظت برحسب شعاع بی‌بعد یا شاخص‌های منفذها یا ذرات اولیه در زمان ۶۰۰ s برای (a) غلظت مونومر در درشت‌ذره و غلظت‌های موضع فعال برای موضع‌های فعال (b) نوع ۱، (c) نوع ۳ و (d) نوع ۶ در جدول ۲ از مرجع ۳۵ و برای سامانه‌ها با  $R_0$  برابر با ۱۴، ۲۰، ۲۸، ۳۶ و ۴۴  $\mu\text{m}$ .

Fig. 6. Concentration profiles against the dimensionless radius or against the indices of pores and/or primary particles at  $t = 600$  s for (a) macroparticle monomer concentration and active site concentrations for active sites of (b) type 1, (c) type 3, and (d) type 6 in Table 2 of ref. 35 and for systems with  $R_0$  equals 14, 20, 28, 36 and 44  $\mu\text{m}$ .

فعال تا حدی غیرقابل انتظار است. زیرا، مولکول‌های مونومر و مرکز فعال، هر دو سرعت پیشروی ناحیه شکسته‌شده یکسانی را تجربه می‌کنند. حدس زده می‌شود، این اختلاف بدین دلیل است که مراکز فعال به دیواره‌های منفذ ثابت شده‌اند، در حالی که مولکول‌های مونومر می‌توانند حرکت کنند. به عبارت دیگر، برای مراکز فعال فقط سرعت واکنش تعیین‌کننده تغییرات نمودار غلظت است، در حالی که برای مونومر سرعت نفوذ نیز دخیل است. شکل ۵ (d) نشان می‌دهد، سرعت متوسط کل واکنش نیز تابعی نزولی از شعاع کاتالیزگر است. زیرا، وقتی مقادیر مساوی از اتم‌های کاتالیزگر جذب ذرات با اندازه‌های مختلف می‌شوند، اتم‌های کاتالیزگر جذب‌شده در

اولیه، غلظت مرکز فعال برای هر شش نوع مرکز فعال متوسط‌گیری شده است. در شکل ۷ (a) ناحیه‌ای در انتهای سمت چپ وجود دارد که در آن متوسط غلظت مرکز فعال از مقادیر نزدیک به صفر شروع به افزایش کرده و کاهش رخ داده در غلظت مونومر را جبران می‌کند. این موضوع از کاهش شدید سرعت واکنش موضعی جلوگیری کرده و در نتیجه از پهن شدن بیش از حد LRRD پیشگیری می‌کند. مشاهده می‌شود، طول ناحیه بین دو نقطه‌ای که دو نمودار برای اولین بار به صفر می‌رسند، با افزایش شعاع اولیه ذره بزرگ‌تر می‌شود. این به نوبه خود LRRD را با افزایش شعاع ذره، باریک‌تر می‌کند. این تفاوت میان سرعت تغییر نمودار غلظت مونومر و غلظت مرکز



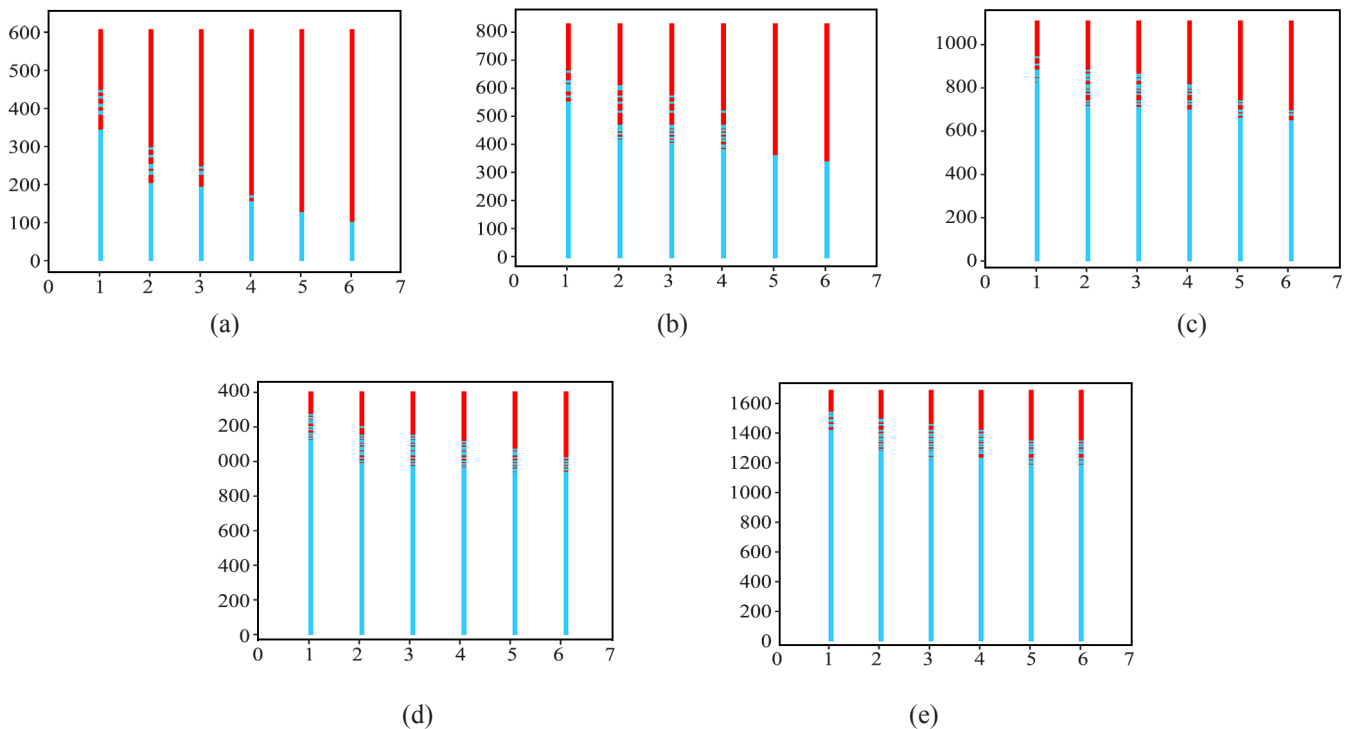
شکل ۷- نمودارهای غلظت مونومر و غلظت متوسط موضع فعال برحسب شعاع ذره بی‌بعد برای  $R_0$  برابر با: (a) 14، (b) 20، (c) 28، (d) 36، و (e) 44  $\mu\text{m}$ .  
 Fig. 7. Monomer and mean active site concentration profiles against the dimensionless particle radius for  $R_0$  equals: (a) 14, (b) 20, (c) 28, (d) 36, and (e) 44  $\mu\text{m}$ .

افزایش اندازه اولیه ذره، سازوکار دو نیم‌شدن پیوسته را تشدید می‌کند، اگر چه مقدار افزایش دو نیم‌شدن پیوسته کمتر است، نسبت به زمانی که تخلخل اولیه درصد یکسانی افزایش پیدا کند. تشدید دو نیم‌شدن پیوسته را همچنین می‌توان به اختلاف بین سرعت تغییر نمودارهای غلظت مونومر و مرکز فعال ربط داد، همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است. زیرا انتقال در نمودار غلظت مرکز فعال تمایل به یکنواخت کردن LRRD و در نتیجه آسانی در شکست منغذهای کوچک‌تر را دارد، زمانی که منغذهای بزرگ‌تر موجود در همسایگی هنوز نشکسته‌اند. همچنین می‌توان اثر آرایش اندازه منغذها را بر خواص نهایی مطالعه کرد. برای این کار نمودارهای PDI برحسب زمان برای آرایش اندازه منغذهای کاهش‌ی یا افزایش‌ی از سطح تا مرکز ذره و نیز برای آرایش تصادفی در شکل ۹ (a) رسم شده است. هر سه مورد توزیع اندازه منغذ مطابق با جدول ۲ دارند. می‌توان از شکل ۹ (a) این طور برداشت کرد که تنها با تغییر آرایش اندازه منغذها از تصادفی به افزایش‌ی یا کاهش‌ی می‌توان PDI را به مقدار شایان توجهی افزایش یا کاهش داد، به شرطی که سایر کمیت‌ها ثابت بمانند. به‌ویژه، آرایش افزایش‌ی منغذها اثر شدیدی بر PDI دارد. شکل ۹ (b) نشان می‌دهد، با تغییر دادن آرایش منغذها پهنای نمودار LRRD در جهت عکس

مرکز ذره کوچک‌تر، غلظت‌های مونومر بیشتری را نسبت به اتم‌های جذب‌شده در مرکز ذره بزرگ‌تر تجربه می‌کنند.

مطالعات تجربی تأییدشده به‌وسیله مدل‌سازی ریاضی به‌کمک مدل MGM درباره سامانه متالوسن به مشاهدات مشابهی برای PDI منجر شد. بدین صورت که افزایش اندازه اولیه ذره کاتالیزگر باعث افزایش PDI شد [۴۷]. با وجود این، نویسندگان درباره MWDهای نمونه‌ها داده‌ای ارائه ندادند. نتایج شبیه‌سازی با استفاده از MPM همچنین در توافق با چند مدل‌سازی ریاضی است. مطالعه درباره سامانه پلیمرشدن ZN پروپیلن به‌کمک مدل چندذره‌ای پلیمری (PMGM) نشان داد، با تغییر کوچکی در شعاع اولیه کاتالیزگر از  $10 \mu\text{m}$  به  $13 \mu\text{m}$ ، PDI در ۲ h پس از شروع پلیمرشدن از ۳ به  $4/8$  تغییر کرد [۴۸]. در مطالعه به‌کمک MGM مشاهده شد، PDI برای ذرات کاتالیزگر بزرگ‌تر، بیشتر بود [۴۹]. سرعت واکنش کل نیز در تعدادی از مطالعات تجربی و مدل‌سازی درباره پلیمرشدن‌های اولفینی ناهمگن تابع کاهش‌ی از اندازه اولیه ذره بوده است [۳۱، ۴۹، ۵۰].

شکل ۸ الگوهای شکست برای سامانه‌هایی با مشخصه‌های یکسان اما اندازه اولیه ذرات مختلف را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد،



شکل ۸- طرح کلی مسیر نفوذ در  $t$  برابر با (۱)  $t_{F+1}$ ، (۲) ۵۰ s، (۳) ۱۰۰ s، (۴) ۲۰۰ s، (۵) ۴۰۰ s و (۶) ۶۰۰ s طی پلیمر شدن پروپیلن برای سامانه‌هایی با  $R_0$  برابر با (a) ۱۴، (b) ۲۰، (c) ۲۸، (d) ۳۶ و (e) ۴۴  $\mu\text{m}$ . نواحی شکسته نشده و شکسته شده به ترتیب با آبی و قرمز نشان داده شده‌اند.

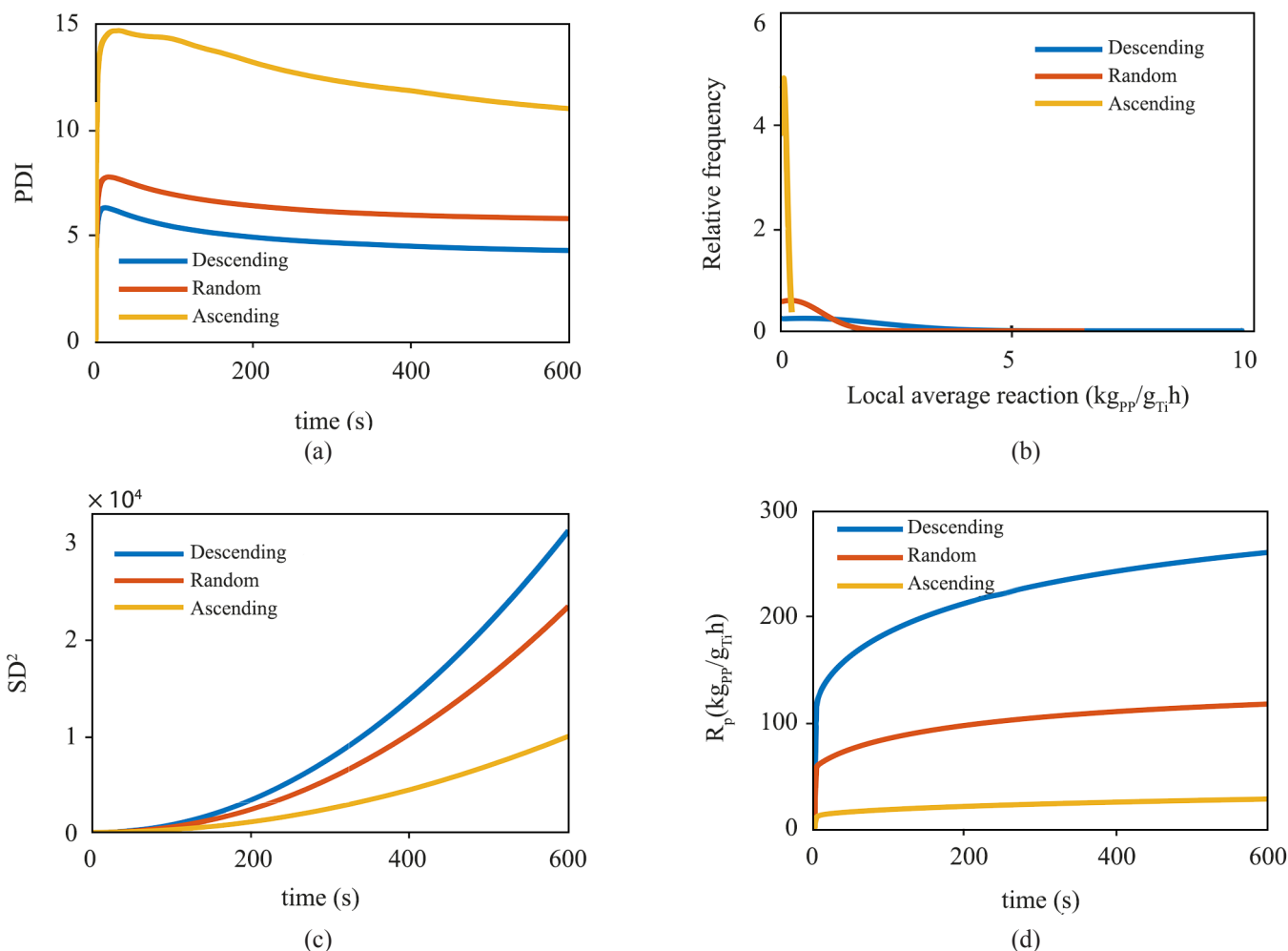
Fig. 8. Schematic of the diffusion path at  $t$  equals (1)  $t_{F+1}$ , (2) 50 s, (3) 100 s, (4) 200 s, (5) 400 s and (6) 600 s during propylene polymerizations for systems with  $R_0$  equals (a) 14, (b) 20 (reprinted with permission from ref. 14. Copyright 2021 John Wiley and Sons), (c) 28, (d) 36 and (e) 44  $\mu\text{m}$ . The unfragmented and fragmented zones are depicted by blue and red respectively.

توجهی در نمودارهای غلظت مرکز فعال رخ داده است. برخلاف حالتی که اندازه اولیه ذره تغییر می‌کند، آرایش کاهشی که بیشترین انتقال به راست را تجربه کرده است، پهن‌ترین LRRD را دارد. دلیل این است که برای اندازه ذرات اولیه مختلف، در اثر آرایش تصادفی اندازه منفذها، متوسط مجموع غلظت‌های مرکز فعال برای سامانه‌های مختلف به یکدیگر نزدیک بودند. این نکته را می‌توان به صورت عددی و نیز با توجه به این واقعیت که بازه تغییرات غلظت (ناحیه بین بیشترین و کمترین غلظت مرکز فعال) تقریباً به‌طور کامل هم‌پوشانی دارند. در مقابل، از شکل ۱۰ (b)–(d) در اطلاعات تکمیلی مشهود است که غلظت‌های مرکز فعال برای آرایش‌های مختلف دارای مقادیر کاملاً متفاوتی هستند که به LRRDهای مزبور منجر شده است.

همچنین ارزیابی اثر آرایش منفذها بر رفتار شکست سودمند است. شکل ۱۱ طرح کلی مسیر نفوذ در زمان‌های واکنش مختلف حین پیش‌پلیمر شدن‌های سه سامانه بالا را نشان می‌دهد. می‌توان دید، برای هر دو نوع آرایش کاهشی و افزایشی، سازوکار شکست کاملاً

تغییرات PDI تغییر می‌کند. با وجود این، چون افزون بر باریک شدن، LRRD نیز به مقدار شایان توجهی به چپ منتقل می‌شود، در مجموع PDI افزایش می‌یابد. شکل ۹ (c) نشان می‌دهد، تغییر آرایش منفذها از تصادفی به سایر آرایش باعث افزایش یا کاهش پهنای MWD شده است. مجدداً تغییر پهنای MWD مرتبط با تغییر پهنای LRRD است. در شکل ۹ (b) می‌توان دید، تغییر آرایش اندازه منفذها همچنین اثر زیادی بر سرعت واکنش کل دارد.

برای تأیید تغییرات مزبور، نمودار غلظت مونومر در زمان ۶۰۰ s در شکل ۱۰ رسم شده‌اند. مشاهده می‌شود، آرایش کاهشی، نمودار غلظت را تخت‌تر می‌کند، در حالی که برخلاف انتظار، تفاوت شایان توجهی بین آرایش‌های تصادفی و افزایشی وجود ندارد. بنابراین، نمی‌توان انحراف شدید خواص فیزیکی برای آرایش افزایشی نسبت به آرایش تصادفی را منحصرأ از گردایان غلظت مونومر برداشت کرد. اما باید نمودارهای غلظت مرکز فعال را نیز مورد توجه قرار داد که در شکل ۱۰ (b)–(d) رسم شده‌اند. در اینجا نیز انتقال‌های شایان



شکل ۹- (a) PDI به عنوان تابعی از زمان، (b) توزیع بهنجار داده‌های میانگین سرعت واکنش موضعی برای منفذها یا ذرات اولیه، (c) مربع انحراف استاندارد MWD برحسب زمان و (d) میانگین کل سرعت واکنش برحسب زمان برای آرایش اولیه کاهشی، افزایشی و تصادفی از اندازه منفذها از سطح تا مرکز ذره.

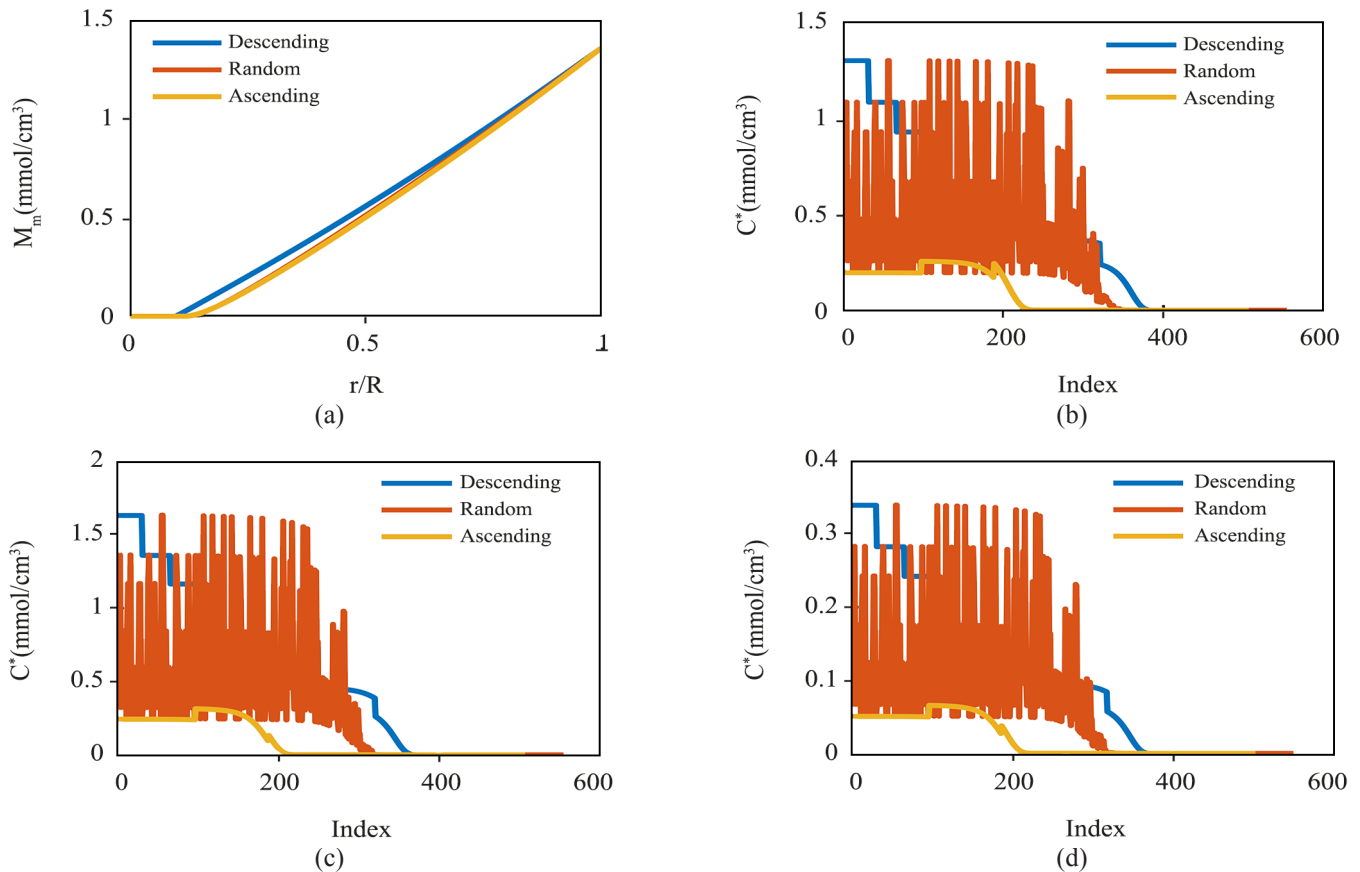
Fig. 9. (a) PDI as a function of time, (b) fitted normal distribution on data of local average reaction rate for pores and/or microparticles, (c) squared standard deviation of MWD versus time, and (d) total average reaction rate against time for descending, ascending and random initial arrangement of pore sizes from the surface to the center.

که منفذها به همان ترتیبی شکسته می‌شوند که در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. بنابراین، از نظر احتمال جرم‌گرفتنی واکنشگاه، تغییر آرایش از تصادفی به غیر تصادفی به هر حال مطلوب نیست. با وجود این، از آنجا که سرعت پیشروی برای آرایش کاهشی بسیار کم است، احتمال تشکیل قطعات ریز باید نزدیک به آرایش تصادفی باشد.

در پایان، تغییر کمیت غیرشکل‌شناسی که تغییر دادن آن بسیار ساده است، بررسی شد. شکل ۱۲ (a) تغییرات زمانی PDI را برای غلظت‌های توده مونومر مختلف نشان داده است. هیچ روند واضحی برای چگونگی تغییر PDI نسبت به غلظت توده مونومر مشاهده

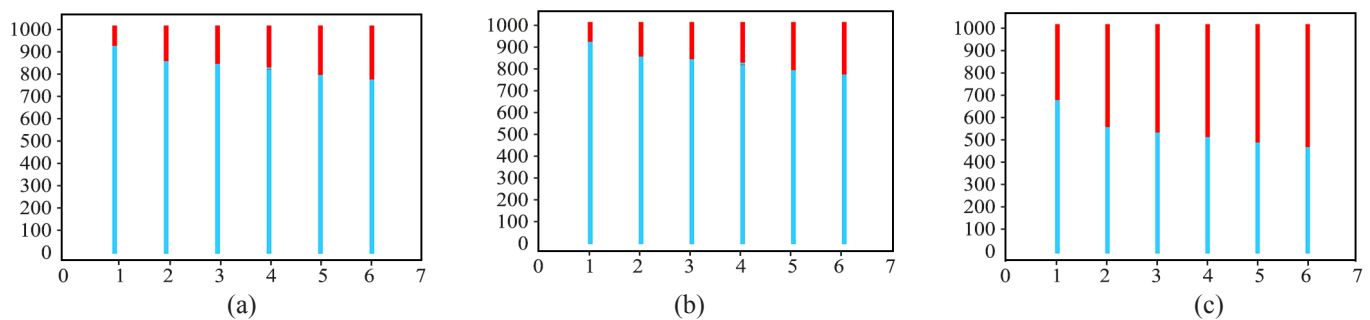
از نوع هسته کوچک‌شونده است، به استثنای اینکه سرعت پیشروی ناحیه شکست برای سامانه دارای آرایش افزایشی به مقدار چشمگیری بیشتر است. زیرا، برای آرایش افزایشی کوچک‌ترین منفذها، از همه به سطح نیز نزدیک‌تر هستند و در نتیجه به سرعت پُر می‌شوند، با اینکه برای آرایش کاهشی، نزدیک‌ترین منفذها به سطح ذره، بزرگ‌ترین آن‌ها هستند. دلیل وقوع هسته کوچک‌شونده این است که برای هر دو مورد، چند منفذ اول نزدیک به سطح تقریباً هم‌اندازه‌اند. با وجود این، به دلیل شیب تند گرادیان غلظت مونومر در مراحل اولیه واکنش، اختلاف غلظت بین منفذهای مجاور به اندازه‌ای زیاد است





شکل ۱۰- نمودارهای غلظت برحسب شعاع بی‌بعد یا شاخص‌های منافذ یا ذرات اولیه در زمان ۶۰۰ s برای (a) غلظت مونومر در درشت‌ذره و غلظت‌های موضع فعال برای موضع‌های فعال (b) نوع ۱، (c) نوع ۳ و (d) نوع ۶ در جدول ۲ از مرجع ۳۵ و برای آرایش کاهشی، افزایشی و تصادفی از اندازه اولیه منافذ از سطح به مرکز.

Fig. 10. Concentration profiles against the dimensionless radius or against the indices of pores and/or primary particles at  $t = 600$  s for (a) macroparticle monomer concentration and active site concentrations for active sites of (b) type 1, (c) type 3, and (d) type 6 in Table 2 of ref. 35 and for descending, ascending and random initial arrangement of pore sizes from the surface to the center.



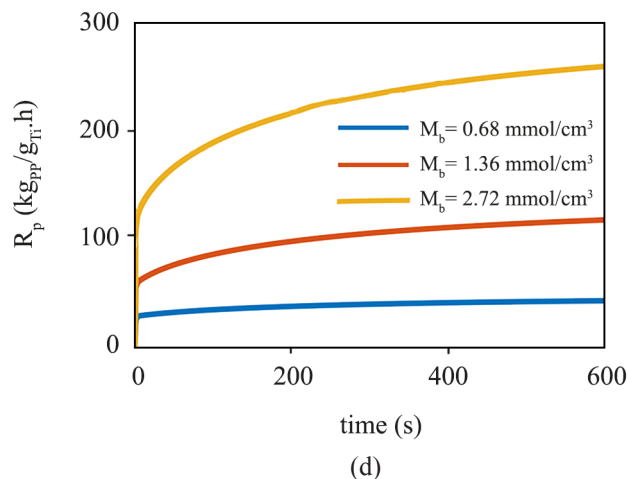
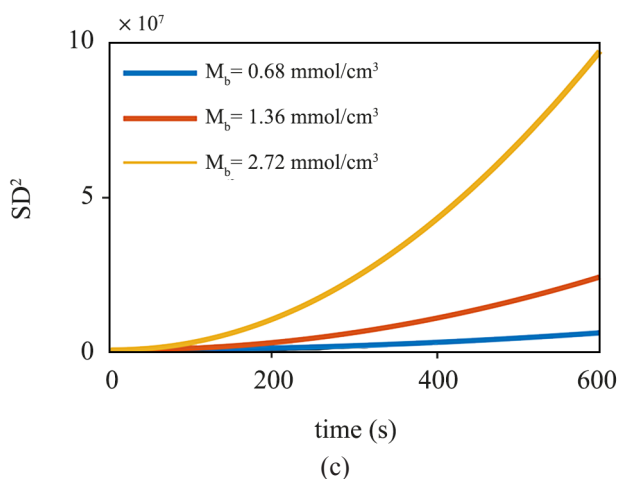
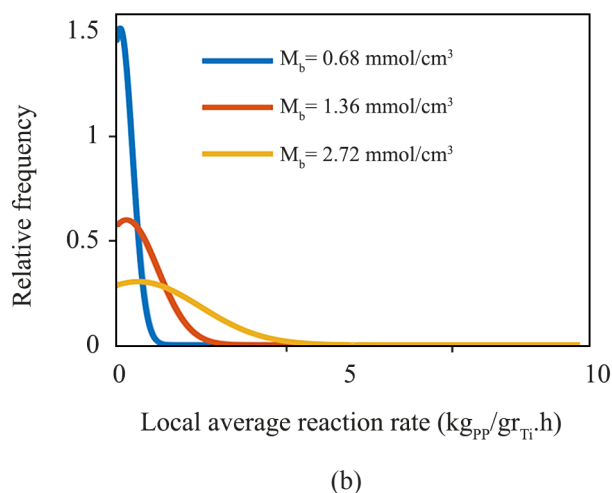
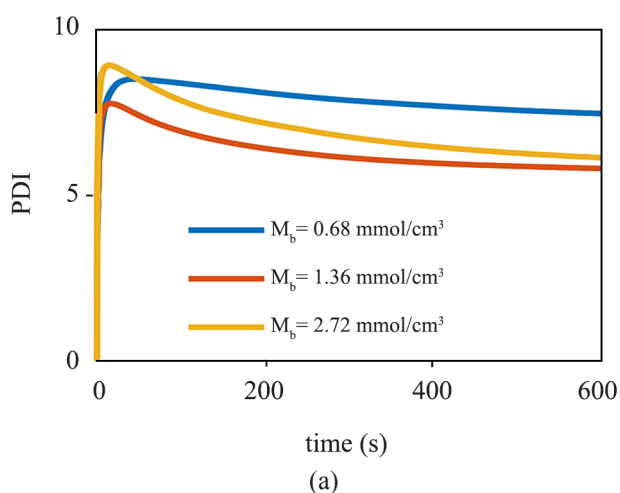
شکل ۱۱- طرح کلی مسیر نفوذ در  $t$  برابر با (۱)  $t_{F+1}$ ، (۲) ۵۰ s، (۳) ۱۰۰ s، (۴) ۲۰۰ s، (۵) ۴۰۰ s و (۶) ۶۰۰ s طی پلیمرشدن پروپیلن برای سامانه‌هایی با آرایش اولیه (a) کاهشی، (b) تصادفی و (c) افزایشی از اندازه منافذ. نواحی شکسته نشده و شکسته شده به ترتیب با آبی و قرمز نشان داده شده‌اند.

Fig. 11. Schematic of the diffusion path at  $t$  equals (1)  $t_{F+1}$ , (2) 50 s, (3) 100 s, (4) 200 s, (5) 400 s, and (6) 600 s during propylene polymerizations for systems with (a) descending, (b) random (reprinted with permission from ref. 14. Copyright 2021 John Wiley and Sons), and (c) ascending initial arrangement of pore sizes from the surface to the center. The unfragmented and fragmented zones are depicted by blue and red, respectively.

حین پلیمر شدن است. در پژوهشی تجربی و نظری درباره پلیمر شدن استیرن با کاتالیزگر متالوسن نشانده شده بر سیلیکا، Han و همکاران [۵۱] مشاهده کردند، هر چقدر غلظت توده مونومر بیشتر باشد، سرعت پلیمر شدن کل نیز بیشتر می‌شود. همچنین یافته‌های این گروه از این نظر که رابطه‌ای میان غلظت توده و PDI مشاهده نکردند، شبیه به یافته‌های این پژوهش است. برای هوموپلیمر شدن‌های پروپیلن کاتالیز شده به وسیله زیرکونوسین نیز سرعت واکنش تابع صعودی از غلظت توده مونومر اولیه بوده است [۵۲].

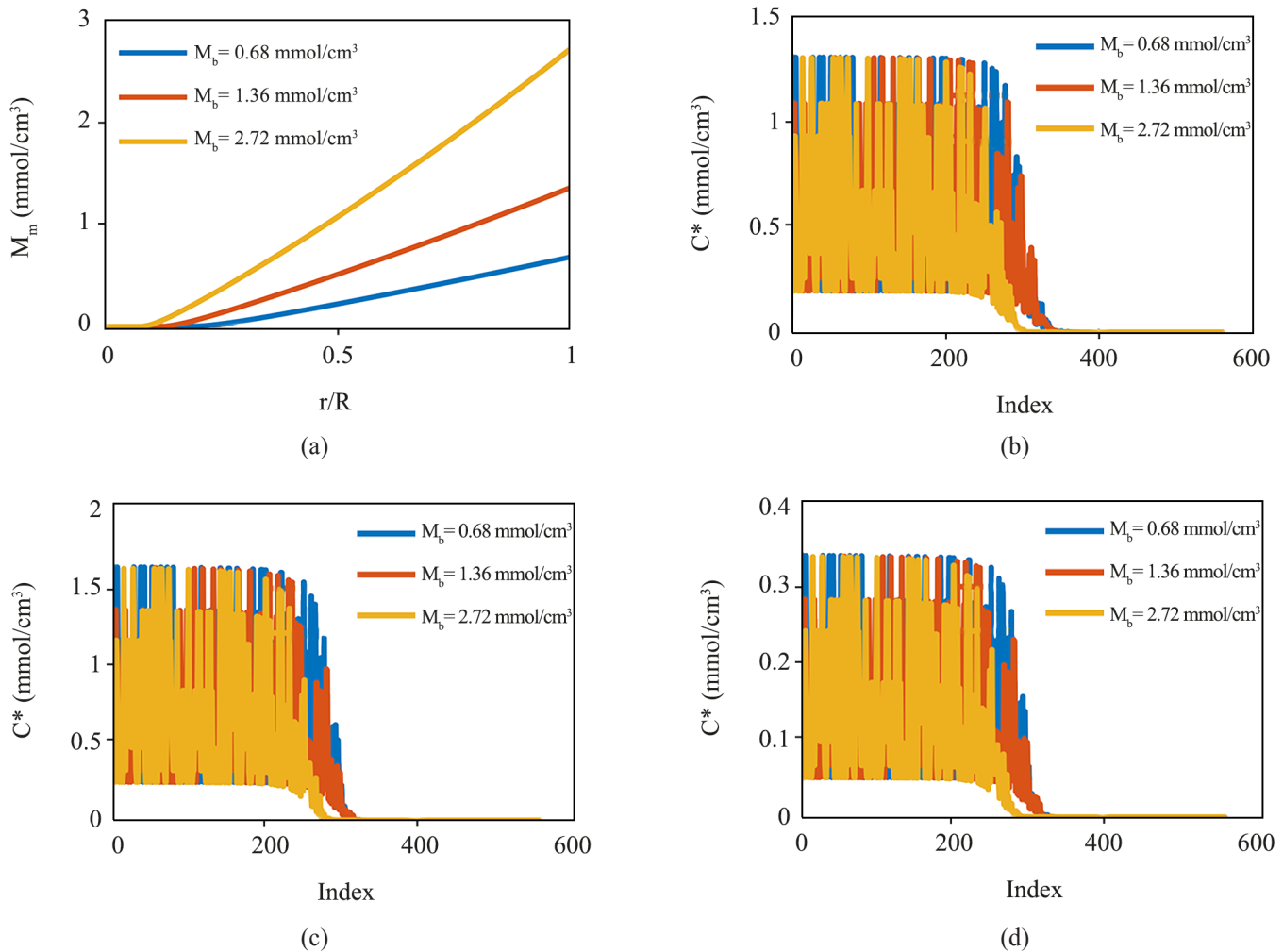
شکل ۱۴ الگوهای شکست را در زمان‌های مختلف حین پلیمر شدن سامانه‌هایی با غلظت توده‌های مختلف نشان می‌دهد. اختلاف بین

نمی‌شود. با وجود این، پهنای LRRD و MWD تابعی افزایشی از غلظت توده مونومر هستند، همان‌طور که در شکل‌های ۱۲ (b) و ۱۲ (c) به ترتیب نشان داده شده است. شکل ۱۳ (a) ثابت می‌کند که افزایش غلظت توده مونومر باعث تشدید اختلاف بین بیشینه و کمینه غلظت مونومر شده است، با اینکه نمودارهای غلظت مرکز فعال که در شکل ۱۳ (b) و (d) نشان داده شده است، به ندرت تغییر کرده‌اند. این LRRD پهن‌تر در نتیجه به MWD پهن‌تر منجر شده است. متوسط سرعت کل واکنش که در شکل ۱۲ (d) برحسب زمان رسم شده است، نیز همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش غلظت توده مونومر افزایش یافته که به دلیل غلظت‌های موضعی بیشتر مونومر



شکل ۱۲- (a) PDI به عنوان تابعی از زمان، (b) توزیع بهنجار داده‌های میانگین سرعت واکنش موضعی برای منفذها یا ذرات اولیه، (c) مربع انحراف استاندارد MWD برحسب زمان و (d) میانگین کل سرعت واکنش برحسب زمان برای چند غلظت توده مونومر اولیه مختلف.

Fig. 12. (a) PDI as a function of time, (b) fitted normal distribution on data of local average reaction rate for pores and/or microparticles, (c) squared standard deviation of MWD versus time, and (d) total average reaction rate against time for different initial bulk monomer concentrations.

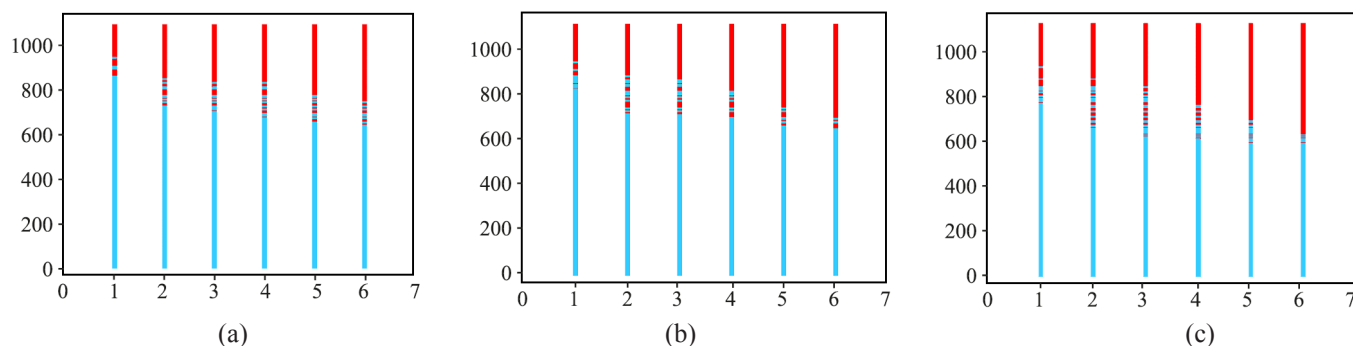


شکل ۱۳- نمودارهای غلظت برحسب شعاع بی‌بعد یا شاخص‌های منفذها یا ذرات اولیه در زمان ۶۰۰ s برای (a) غلظت مونومر در درشت‌زره و غلظت‌های موضع‌های فعال برای موضع‌های فعال (b) نوع ۱، (c) نوع ۳ و (d) نوع ۶ در جدول ۲ از مرجع ۳۵ و برای غلظت‌های مختلف توده مونومر اولیه.

Fig. 13. Concentration profiles against the dimensionless radius or against the indices of pores and/or primary particles at  $t = 600$  s for (a) macroparticle monomer concentration and active site concentrations for active sites of (b) type 1, (c) type 3, and (d) type 6 in Table 2 of ref. 35 and for different initial bulk monomer concentrations.

کمیت‌های مطالعه‌شده، سرعت واکنش تابعی از پهنای MWD است. بدین ترتیب که هر چقدر سرعت بیشتر باشد، پهنای MWD بیشتر می‌شود. به‌عنوان نتیجه‌گیری، برای کاربردهایی که به‌منظور افزایش مقاومت در برابر پدیده‌های شکست مذاب، موج‌داری لبه و تشدید کشش به MWDهای پهن‌تری نیاز دارند، می‌توان چهار ابزار قدرتمند مطالعه‌شده در این کار، یعنی تخلخل اولیه کاتالیزگر، اندازه اولیه ذرات، آرایش اندازه منفذها و غلظت توده مونومر اولیه را تنظیم کرد. اگرچه باید به دنبال ایجاد تعادل بین پهنای MWD و بازده تولید پلیمر بود، زیرا پهن‌تر کردن MWD میانگین سرعت کل واکنش را کاهش

الگوها عملاً ناچیز است که نشان می‌دهد، می‌توان عرض MWD را بدون تغییر سازوکار شکست و با تغییر غلظت توده مونومر اولیه تنظیم کرد. بررسی هم‌زمان شکل‌های ۱، ۳، ۶ و ۸ روندهای عمومی مفیدی را آشکار می‌کند. اول اینکه، سرعت واکنش، پهنای MWD و PDI ظاهراً هیچ ارتباطی با نسبت مشارکت دو سازوکار شکست ندارند. این بدان معنی است که سازوکار شکست را نمی‌توان با اطمینان از PDI، پهنای MWD یا سرعت واکنش قضاوت کرد. همچنین، برای سه‌گانه از چهار کمیت ذکرشده، انتقال به سمت راست افزون بر پهن‌شدن LRRD موجب کاهش PDI شده است. در نهایت، برای



شکل ۱۴- طرح کلی مسیر نفوذ در  $t$  برابر با  $t_{F+1}$  (۱)،  $50$  s (۲)،  $100$  s (۳)،  $200$  s (۴)،  $400$  s (۵) و  $600$  s (۶) طی پلیمرشدن پروپیلن برای سامانه‌های با  $M_b$  برابر با (a)  $0.68$ ، (b)  $1.36$  و (c)  $2.72$  mmol/cm<sup>3</sup>. نواحی شکسته‌نشده و شکسته‌شده به ترتیب با آبی و قرمز نشان داده شده‌اند.

Fig. 14. Schematic of the diffusion path at  $t$  equals (1)  $t_{F+1}$ , (2) 50 s, (3) 100 s, (4) 200 s, (5) 400 s, and (6) 600 s during propylene polymerizations for systems with  $M_b$  equals (a) 0.68, (b) 1.36 (reprinted with permission from ref. 14. Copyright 2021 John Wiley and Sons), and (c) 2.72 mmol/cm<sup>3</sup>. The unfragmented and fragmented zones are depicted by blue and red, respectively.

برای مونومر شد. این موضوع بدین دلیل است که با افزایش تخلخل اولیه، غلظت مرکز فعال در داخل منفذهای شکسته‌شده به دلیل رشد سریع حجم پلیمر تولیدشده، به سرعت کاهش یافت. افزون بر این، افزایش تخلخل ذرات، سرعت پیشروی ناحیه شکسته‌شده را افزایش داد و نمودار غلظت مرکز فعال را به سمت مناطقی با غلظت مونومر کمتر انتقال داد که در نتیجه سرعت کلی واکنش کاهش یافت. نشان داده شد، MPM برای بررسی احتمال وقوع پدیده دردرساز جرم‌گرفتنی واکنشگاه نیز مفید است. به‌عنوان مثال، افزایش تخلخل ذرات اولیه یا اندازه ذرات اولیه، سازوکار مطلوب‌تر دو نیم‌شدن پیوسته را تشدید کرد. بنابراین، احتمال جرم‌گرفتنی را کاهش داد. برعکس، استفاده از ذرات کاتالیزگر با آرایش منفذهای افزایشی یا کاهش، سازوکار شکست را به سمت سازوکار هسته کوچک‌شونده هدایت کرد و در نتیجه احتمال تشکیل ذرات ریز را افزایش داد. همچنین می‌توان از نتایج MPM استنباط کرد که سرعت واکنش و پهنای MWD به‌ظاهر هیچ ارتباطی با نسبت مشارکت دو سازوکار شکست ندارند. بنابراین، نمی‌توان با در نظر گرفتن سرعت واکنش یا پهنای MWD، احتمال جرم‌گرفتنی را پیش‌بینی کرد. در نتیجه، با توجه به تعدد کمیت‌های مؤثر بر رفتار کاتالیزگرهای ناهمگن، تغییر هر کمیت می‌تواند پیامدهای پیچیده و گاه غیرمنتظره‌ای داشته باشد.

### قدردانی

نویسندگان پیش از همه از عنایات قادر متعال سپاسگزارند. همچنین، از دکتر سعید مصطفایی برای ارائه بحث‌های سازنده قدردانی می‌شود.

می‌دهد. در مقابل، برای اکستروژن لوله و پروفیل که در آن به پهنای MWD کمتری نیاز است، باریک‌کردن MWD به افزایش مطلوب در بازده تولید منجر می‌شود.

### نتیجه‌گیری

به‌کمک MPM، سامانه زیگلر-ناتای پایه‌دار برای پلیمرشدن پروپیلن مدل‌سازی شده است. این مطالعه شامل تغییر تخلخل اولیه کاتالیزگر، اندازه اولیه ذرات، آرایش اندازه منفذها و غلظت توده مونومر برای مشاهده آثار این تغییرات بر PDI، پهنای MWD، سرعت کل پلیمرشدن و سازوکار شکست بود. نتایج نشان داد، افزایش تخلخل اولیه کاتالیزگر یا اندازه ذرات اولیه و نیز کاهش غلظت توده مونومر هر یک به‌نوعی باعث کاهش پهنای LRRD می‌شوند. این به نوبه‌خود به MWDهای باریک‌تر منجر شد. از سوی دیگر، برای کمیت‌های فیزیکی مطالعه‌شده در این پژوهش، پهنای MWD به‌طور مستقیم با سرعت کل واکنش مرتبط است، به‌طوری که هر چقدر سرعت کل واکنش بیشتر باشد، پهنای MWD بیشتر می‌شود. همچنین MPM پیش‌بینی کرد، پهنای MWD و در پی آن سرعت کل واکنش می‌تواند به‌طور شایان توجهی افزایش یا کاهش یابد، زمانی که آرایش منفذها از تصادفی به افزایشی یا کاهش‌ی تغییر داده شد. نتایج مدل‌سازی نشان داد، افزایش تخلخل اولیه کاتالیزگر به‌طور غیرقابل انتظاری باعث کاهش سرعت کل واکنش با وجود افزایش سطح کل قابل دسترسی

## مراجع

- Geyer R., Jambeck J.R., and Law K.L., Production, Use, and Fate of all Plastics Ever Made, *Sci. Adv.*, **3**, e1700782, 2017.
- Gao Y., Chen J., Wang Y., Pickens D.B., Motta A., Wang O.J., Chung Y.W., and Lohr T.L., Marks Highly Branched Polyethylene Oligomers via Group IV-Catalysed Polymerization in very Nonpolar Media, *Nat. Catal.*, **2**, 236-242, 2019.
- Chiusoli G.P. and Maitlis P.M., *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*, RSC, Cambridge, 2019.
- Huang C., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Matsko M.A., Mahmood Q., Talsi E.P., and Sun W.H., Comparisons Between Homogeneous and Immobilized 1-(2,6-dibenzhydryl-4-nitrophenylimino)-2-Mesityliminoacenaphthylnickel Bromide as a Precatalyst in Ethylene Polymerization, *J. Catal.*, **372**, 103-108, 2019.
- Velthoen M.E., Munoz-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.
- Zanoni S., Nikolopoulos N., Welle A., Vantomme A., and Weckhuysen B.M., Early-Stage Particle Fragmentation Behavior of a Commercial Silica-Supported Metallocene Catalyst, *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 5335-5348, 2021.
- Casalini T., Visscher F., Tamaddoni M., Friederichs N., Bertola F., Soltani G., and Morbidelli M., The Effect of Residence Time Distribution on the Slurry-Phase Catalytic Ethylene Polymerization: An Experimental and Computational Study, *Macromol. React. Eng.*, **12**, 1700058, 2018.
- Kulkarni S., Mishra V., and Bontu N.M., A Comprehensive Model for the Micro and Meso-Scale Level Olefin Polymerization: Framework and Predictions, *Iran. Polym. J.*, **28**, 597-609, 2019.
- Alizadeh A. and McKenna T.F., Particle Growth During the Polymerization of Olefins on Supported Catalysts. Part 2: Current Experimental Understanding and Modeling Progresses on Particle Fragmentation, Growth, and Morphology Development, *Macromol. React. Eng.*, **12**, 1700027, 2018.
- Werny M.J., Valadian R., Lohse L.M., Robisch A.L., Zanoni S., Hendriksen C., Weckhuysen B.M., and Meirer F., X-Ray Nanotomography Uncovers Morphological Heterogeneity in a Polymerization Catalyst at Multiple Reaction Stages, *Chem. Catal.*, **1**, 1413-1426, 2021.
- Zubov A., Pechackova L., Seda L., Bobak M., and Kosek J., Transport and Reaction in Reconstructed Porous Polypropylene Particles: Model Validation, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 2361-2372, 2010.
- Meisterová L., Zubov A., Smolná K., Štěpánek F., and Kosek J., X-Ray Tomography Imaging of Porous Polyolefin Particles in an Electron Microscope, *Macromol. React. Eng.*, **7**, 277-288, 2013.
- Thakur A.K., Gupta S.K., and Chaudhari P., Slurry-Phase Ethylene Polymerization Processes: A Review on Multiscale Modeling and Simulations, *Rev. Chem. Eng.*, **35**, 2020. DOI: org/10.1515/revce-2020-0048
- Sheikhzadeh M. and Pourmahdian S., A Multipore Model for Heterogeneous Catalytic Polymerization: Structure-Performance Relationships, *Macromol. React. Eng.*, 2100021, 2021.
- Barz M., Luxenhofer R., Zentel R., and Vicent M.J., Overcoming the PEG-Addiction: Well-Defined Alternatives to PEG, from Structure-Property Relationships to Better Defined Therapeutics, *Polym. Chem.*, **2**, 1900-1918, 2011.
- Olsen B.D., Jang S.-Y., Lüning J.M., and Segalman R.A., Higher Order Liquid Crystalline Structure in Low-Polydispersity DEH-PPV, *Macromolecules*, **39**, 4469-4479, 2006.
- Qu M., Qin Y., Zhu K., Zhu K., and Schubert D.W., Study on the Spinnability and Mechanical Properties of Aspirator Aided Melt-Spun Binary Blends Polypropylene Fibers, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 4840-4850, 2021.
- Al-Malaika S., Daraz U., and Issenhuht S., Effect of Processing Conditions and Catalyst Type on the Thermal Oxidative Degradation Mechanisms and Melt Stability of Metallocene and Ziegler-Catalyzed Ethylene-1-Hexene Copolymers, *J. Vinyl Add. Technol.*, 2021. DOI:org/10.1002/vnl.21881
- Allal A. and Vergnes B., Molecular Design to Eliminate Sharkskin Defect for Linear Polymers, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **146**, 45-50, 2007.
- Ansari M., Derakhshandeh M., Doufas A.A., Tomkovic T., and Hatzikiriakos S.G., The Role of Microstructure on Melt Fracture of Linear Low Density Polyethylenes, *Polym. Test.*,

- 67, 266-274, 2018.
21. Barborik T. and Zatloukal M., Steady-State Modeling of Extrusion Cast Film Process, Neck-in Phenomenon, and Related Experimental Research: A Review, *Phys. Fluids*, **32**, 061302, 2020.
  22. Pol H.V., Thete S.S., Doshi P., and Lele A.K., Necking in Extrusion Film Casting: The Role of Macromolecular Architecture, *J. Rheol.*, **57**, 559-583, 2013.
  23. Saastamoinen J., *Influence of the Solute's Molecular Weight Distribution on the Spinnability of Cellulose-Ionic Liquid Solutions*, MSc Thesis, 2011.
  24. Das A., Gilmer E.L., Biria S., and Bortner M.J., Importance of Polymer Rheology on Material Extrusion Additive Manufacturing: Correlating Process Physics to Print Properties, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 1218-1249, 2021.
  25. Tang D., Marchesini F.H., Cardon L., and D'hooge D.R., State of the-Art for Extrudate Swell of Molten Polymers: From Fundamental Understanding at Molecular Scale toward Optimal Die Design at Final Product Scale, *Macromol. Mater. Eng.*, **305**, 2000340, 2020.
  26. Goryunov G.P., Sharikov M.I., Iashin A.N., Canich J.A.M., Mattler S.J., Hagadorn J.R., Uborsky D.V., and Voskoboinikov A.Z., Rigid Postmetallocene Catalysts for Propylene Polymerization: Ligand Design Prevents the Temperature-Dependent Loss of Stereo- and Regioselectivities, *ACS Catal.*, **11**, 8079-8086, 2021.
  27. Piovano A. and Groppo E., Flexible Ligands in Heterogeneous Catalysts for Olefin Polymerization: Insights from Spectroscopy, *Coord. Chem. Rev.*, **451**, 214258, 2022.
  28. McDaniel M., Influence of Catalyst Porosity on Ethylene Polymerization, *ACS Catal.*, **1**, 1394-1407, 2011.
  29. Abboud M., Denifl P., and Reichert K.H., Fragmentation of Ziegler-Natta Catalyst Particles During Propylene Polymerization, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 558-564, 2005.
  30. McKenna T.F., Tioni E., Ranieri M.M., and Alizadeh A., Catalytic Olefin Polymerisation at Short Times: Studies Using Specially Adapted Reactors, *Can. J. Chem. Eng.*, **91**, 669-686, 2013.
  31. Tisse V.F., Prades F., Briquel R., Boisson C., and McKenna T.F., Role of Silica Properties in the Polymerisation of Ethylene Using Supported Metallocene Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 91-102, 2010.
  32. Bashir M., *Impact of Physical Properties of Silica Supported Metallocenes on Their Ethylene Polymerisation Kinetics and Polyethylene Properties*, PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon-1, Villeurbanne, 2016.
  33. Dwivedi S., Taniike T., and Terano M., Understanding the Chemical and Physical Transformations of a Ziegler-Natta Catalyst at the Initial Stage of Polymerization Kinetics: The Key Role of Alkylaluminum in the Catalyst Activation Process, *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 1698-1706, 2014.
  34. Dashti A., Ramazani S.A.A., Hiraoka Y., Yull Kim S., Taniike T., and Terno M., Kinetic and Morphological Study of a Magnesium Ethoxide-Based Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization, *Polym. Int.*, **58**, 40-45, 2009.
  35. Dashti A. and Ramazani S.A., Experimental Investigation and Modeling of Particle Growth in Propylene Polymerization, *8th World Congress of Chemical Engineering*, The Canadian Society for Chemical Engineering, August 23-27, 2009.
  36. Taniike T., Quoc Thang V., Tien Binh N., Hiraoka Y., Uozumi T., and Terano M., Initial Particle Morphology Development in Ziegler-Natta Propylene Polymerization Tracked with Stopped-Flow Technique, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 723-729, 2011.
  37. Hiraoka Y., Kim S.Y., Dashti A., Taniike T., and Terano M., Similarities and Differences of the Active Sites in Basic and Advanced MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Propylene Polymerization Catalysts, *Macromol. React. Eng.*, **4**, 510-515, 2010.
  38. Dashti A., Ramazani S.A., and Hiraoka Y., Kim S.Y., Taniike T., and Terano M., Kinetic and Morphological Investigation on the Magnesium Ethoxide-Based Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization Using Typical External Donors, *Macromol. Symposia*, **285**, 2-57, 2009.
  39. Fisch A.G., dos Santos J.H., Cardozo N.S., and Secchi A.R. Mass Transfer in Olefin Polymerization: Estimative of Macro- and Microscale Diffusion Coefficients Through the Swollen Polymer, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 3727-3739, 2008.
  40. Lewis R.A. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, John Wiley and Sons, 2016.
  41. Mark J.E., *Physical Properties of Polymers Handbook*, **1076**, Springer, 2007.
  42. Rudin A. and Choi P., *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Academic, 2012.
  43. Thomassen L.C. Aerts A., Rabolli V., Lison D., Gonzalez L., Kirsch-Volders M., Napierska D., Hoet P.H., Kirschhock C.E.A., and Martens J.A., Synthesis and Characterization of

- Stable Monodisperse Silica Nanoparticle Sols for In Vitro Cytotoxicity Testing, *Langmuir*, **26**, 328-335, 2010.
44. Gu J., Liu J., Li Y., Zhao W., and Shi J., One-pot Synthesis of Mesoporous Silica Nanocarriers with Tunable Particle Sizes and Pendent Carboxylic Groups for Cisplatin Delivery, *Langmuir*, **29**, 403-410, 2013.
  45. Mikenas T.B., Koshevoy E.I., Cherepanova S.V., and Zakharov V.A., Study of the Composition and Morphology of New Modifications of Titanium-Magnesium Catalysts with Improved Properties in Ethylene Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **54**, 2545-2558, 2016.
  46. Salakhov I., Batyrshin A.Z., Sergeev S.A., Bukatov G.D., Barabanov A.A., Mats'ko M.A., Sakhabutdinov A.G., and Zakharov V.A., Effect of Titanium-Magnesium Catalyst Morphology on the Properties of Polypropylene Upon Propylene Polymerization in a Liquid Monomer, *Catal. Indust.*, **8**, 213-216, 2016.
  47. Sultan S., Fernando W., and Sata S.A., Modeling and Experimental Evaluation of Single Particle Growth in Syndiotactic Polymerization of Styrene, *J. Mater. Eng. Perform.*, **22**, 2148-2160, 2013.
  48. Sarkar P. and Gupta S.K., Simulation of Propylene Polymerization: An Efficient Algorithm, *Polymer*, **33**, 1477-1485, 1992.
  49. Ha K.S., Yoo K.Y., and Rhee H.K., Modeling and Analysis of a Slurry Reactor System for Heterogeneous Olefin Polymerization: The Effects of Hydrogen Concentration and Initial Catalyst Size, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2480-2493, 2001.
  50. Tioni E., Broyer J.P., Monteil V., and McKenna T., Influence of Reaction Conditions on Catalyst Behavior During the Early Stages of Gas Phase Ethylene Homo- and Copolymerization, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **51**, 14673-14684, 2012.
  51. Han J.J., Lee H.W., Yoon W.J., and Choi K.Y., Rate and Molecular Weight Distribution Modeling of Syndiospecific Styrene Polymerization over Silica-Supported Metallocene Catalyst, *Polymer*, **48**, 6519-6531, 2007.
  52. Song F., Cannon R.D., and Bochmann M., Zirconocene-Catalyzed Propene Polymerization: A Quenched-Flow Kinetic Study, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7641-7653, 2003.