

# مطالعه اثر غلظت تری اتیل آلومینیم و دما بر سرعت پلیمر شدن پروپیلن: شاخص تک آرایش و $\bar{M}_v$

Study of the Effect of Triethylaluminium Concentration and Temperature on the Rate of  
Polymerization of Propylene: Isotacticity Index and  $\bar{M}_v$

پیت تیت<sup>۱</sup>، غلامحسین ظهوری<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه بوینسده، سمنران، انگلستان؛ ۲- دانشگاه لروریس مشهد، دانشکده علوم، بخش شیمی

دریافت: ۱۳۹۲/۲/۰۷، پذیرش: ۱۳۹۲/۶/۰۷

## چکیده

سیستیک پلیمر شدن دوامی پروپیلن با استفاده از کاتالیزور  $(C_2H_5)_3Al(C_2H_5)_2COOC_2H_5$  در فشار یک اتمسفر مطالعه شد. اثر تغییرات غلظت تری اتیل آلومینیم بر سرعت پلیمر شدن پروپیلن، شاخص تک آرایش و متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانروی در مجاورت و در قیاب الکترولیت دهنده خارجی پارامتری تولیدات در دماهای بین ۴۰- تا ۸۰- درجه سانتیگراد بررسی و معلوم شد که منحنی تغییرات سرعت بر حسب زمان از نوع گاهشی است و سرعت پلیمر شدن در مدت زمان کوتاهی به حداکثر می‌رسد و سپس سرعت به یک مقدار ثابت نزول می‌کند. همچنین، زمان رسیدن به حداکثر سرعت یعنی زمان تثبیت با افزایش نسبت مولی تری اتیل آلومینیم به تیتان و افزایش دما کاهش می‌یابد.

در بررسی سرعت پلیمر شدن، مشاهده شد که میزان کاهش سرعت پلیمر شدن نسبت به زمان پس از رسیدن به یک حداکثر در دماهای پایین کمتر است. در ضمن، متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانروی پلیمر حاصل با افزایش غلظت پارامتری تولیدات افزایش و با زیاد شدن غلظت تری اتیل آلومینیم و افزایش دما کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور زیگلر-ناتا،  $MgCl_2$  آسیاب شده، پلیمر شدن، پلی پروپیلن، شاخص تک آرایش

**Key Words:** Ziegler-Natta catalyst, ball milled  $MgCl_2$ , polymerization, polypropylene, isotacticity index

## مقدمه

کشف کاتالیزوری زیگلر برای پلیمر شدن اتیلن همراه با اصلاح آن توسط ناتا برای پلیمر شدن «تولفینهای دیگر باعث ابداع روش پلیمر شدن جدید کاتالیزوری شد [۱] تعریف دیگری از این روش در سال ۱۹۷۴ در سمپوزیومی که به خاطر یادبود زیگلر برگزار شده بود با عنوان پلیمر شدن کتوئوردیناسی نیز ارائه شد [۲]. این تعریف بر جنبه‌های مکانیسمی پلیمر شدن تاکید دارد، زیرا طی واکنش مونومر باید

با مرکز فعال کاتالیزور کتوئوردیناسی شود. با وجود اینکه زیگلر برای نخستین بار این نوع پلیمر شدن را برای اتیلن بکار برده، امروزه تعدادی از مونومرهای هیدروکربنی را می‌توان با این فرایند و به کمک روشهای پلیمر شدن محلول، دوشابی و فاز گازی با استفاده از انواع این کاتالیزورها و سیستمهای باز و بسته پلیمر کرد [۳]. با بکارگیری این کاتالیزورها در پلیمر شدن اتیلن می‌توان پلی اتیلن خطی با درجه سلورینگزی زیاد و پلی اتیلن سنگین تولید کرد. برای پروپیلن و

مکانیسم ترکیب که بیشتر مورد قبول است ارائه شده است [۲۳].

### تجربی

#### مواد

مشخصات کامل پروپیلن، الکت مولکولی، نیتروژن، منیزیم کلرید، پتاسیل هیپان، تیتان تراکلرید و سایر مواد مصرفی در مرجع ۱ آمده است.

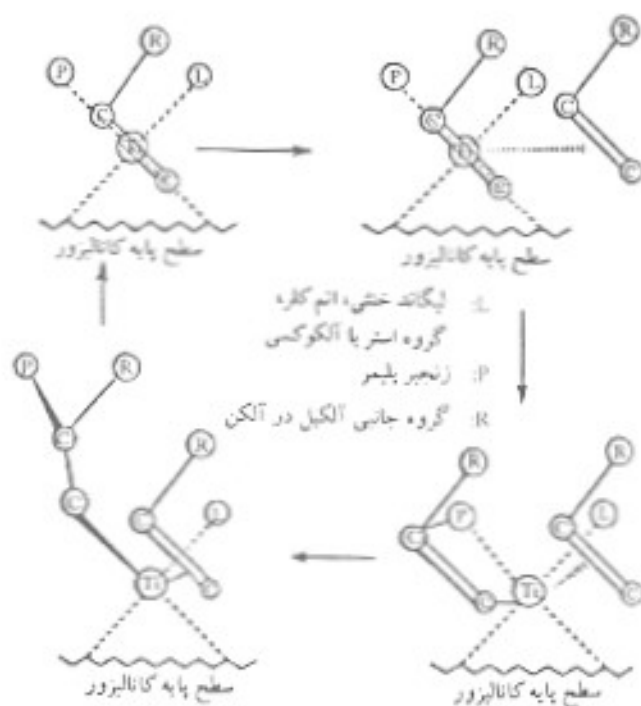
#### دستگاه

طراحی سیستم گرانیوسنج در آزمایشگاه صورت گرفت. این سیستم به گرانیوسنج آیل هود مجهز شد که نمای کلی آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

#### روشها

نپه سیستم کاتلیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4$  (آبیاب شده)

نپه کاتلیزور بر اساس روش اصلاح و ثبت شده‌ای انجام گرفت [۲۴]. بدین ترتیب که ۱۰۲ گرم (۰/۷ مول)  $MgCl_2$  تجاری به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد و در خلاء خشک شد و ۳/۹ میلی لیتر (۰/۵۳ مول) نیوتیل کلرید در جو نیتروژن به آن اضافه شد.



شکل ۱ - چهار مرحله فرایند جایگیری در مکانیسم ترکیب.

تفاوتیهای دیگر با کنترل مرحله انتشار پلیمر شدن می توان پلیمر خطی بدون شاخه‌های جانبی و یا نظم فضایی خاص ایجاد کرد.

کاتلیزورهای فعال زیگلر-ناتا به ترتیب زیر بدست می آیند:

کاتلیزور فعال  $\rightarrow$  ترکیب فلز واسطه، آلکیل، آرپل یا هیدرید فلزی  
 زیگلر-ناتا (گروههای IV-VIII) (گروههای I-IV)

با ابداع سیستم کاتلیزوری  $AlCl_3/23-TiCl_4$ ، این نوع کاتلیزورها برای پلیمر شدن ایلن و پروپیلن اهمیت اقتصادی و تجاری پیدا کرده‌اند [۴،۵]. با اندازه گیری مراکز فعال کاتلیزور اخیر مشخص شده است که تقریباً یک درصد از کل Ti آن فعال کاتلیزوری است [۶] و بقیه پایه آن بیگه درصد است و در پلیمر شدن نقش دیگری ندارد. از این رو، استفاده از پایه‌ها برای افزایش مراکز فعال آغاز شد و پایه‌های زیادی بکار رفت. سرانجام، کشف  $MgCl_2$  در سال ۱۹۶۸ پیشرفتهای زیادی در این زمینه ایجاد کرد [۷-۹]. اینکه Ti پس از قرار گرفتن روی پایه  $MgCl_2$  به سختی جدا می‌شود، نشان می‌دهد که پیوندی قوی بین  $MgCl_2$  و  $TiCl_4$  وجود دارد [۱۱]. تشکیل این پیوند قوی ممکن است به علت تشابه شعاع یونی  $Ti^{4+}$  (۰/۶۸) (آنگسترم) و  $Ti^{2+}$  (۰/۷۶) (آنگسترم) با شعاع یونی  $Mg^{2+}$  (۰/۶۵) (آنگسترم) باشد [۱۲]. برای فعال کردن  $MgCl_2$  به عنوان پایه کاتلیزورهای زیگلر-ناتا، روشهای متفاوتی نیز ارائه شده است [۱۳] که از این میان می‌توان استفاده از آسیاب گلوله‌ای را نام برد. اشاره می‌شود که علاوه بر  $MgCl_2$  ترکیبات دیگر منیزیم نیز بکار گرفته شده‌اند [۱۴-۱۶].

پس از گذشت مدت زمان کوتاهی از کشف کاتلیزورهای زیگلر-ناتا مشخص شد که مرکز فعال این کاتلیزورها پیوند کربن-فلز است که کمبود الکترون دارد [۱۷]. در نتیجه، پیشینی می‌شود که افزودن الکترون‌دهنده‌هایی (بازلووس) مانند آمینها، استرها و استرها روی پلیمر شدن اثر می‌گذارد.

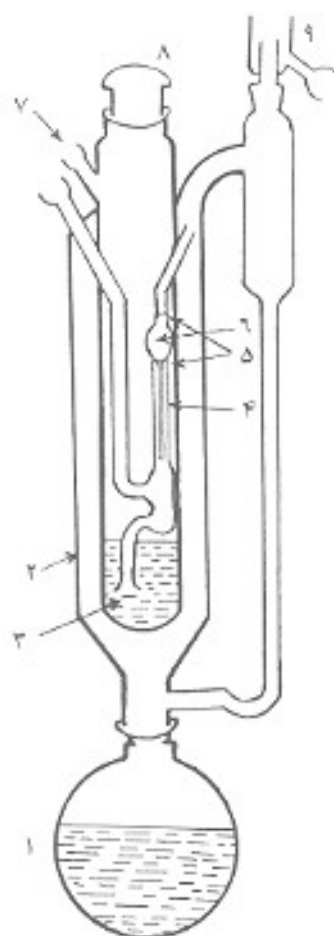
کاهش فعالیت و افزایش شاخص تک آرایش و جرم مولکولی از نتایج افزودن الکترون‌دهنده‌های خارجی است. در میان الکترون‌دهنده‌هایی که مصرف شده‌اند، استرها، کربوکسیلیک اسید مانند ایلن‌تروات [۱۲، ۱۸، ۱۹]، پارامیل تولوات [۱۹] و بزاکروزول [۱۸] کمترین کاهش فعالیت کاتلیزورها را همراه با افزایش شاخص تک آرایش قابل قبولی داشته‌اند.

در مورد مکانیسم عمل کاتلیزورهای زیگلر-ناتا پیشنهادهای زیادی شده است [۲۰]. بطور کلی، دو مرحله کمپلکس شدن مونومر به کاتلیزور و بعد جایگیری مونومر در پیوند  $Ti-C$  مورد توافق همگان قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به مکانیسمهای کوزی آرمن [۲۱، ۲۲] و بویژه سربگر اشاره کرد. در شکل ۱ نمودار اجمالی

بر حسب تابعی از زمان فراهم شد. ۲۵۰ میلی لیتر پنتامیل هپتان محیط واکنش را تشکیل می داد که به مدت یک ساعت در حلال بازروانی شده بود. از راکتور در این مدت سه مرتبه نیتروژن و دو بار مونومر گذرانده شد. پس از این مدت راکتور از مونومر اشباع و اجزای کاتالیزور به ترتیب زیر به آن اضافه شد: آلومینیم آنکیل، الکترون دهنده خارجی (در صورت مصرف) و کاتالیزور. همه این واکنشگرها با پنتامیل هپتان رقیق شد یا به صورت تعلیق درآمد. در پایان زمان واکنش، با افزایش ۲۵ میلی لیتر ۲- پروپانول پلیمر شدن متوقف شد [۱].

#### اندازه گیری شاخص تک آرایشی پلیمر

شاخص تک آرایشی (I.I) پلی پروپیلن به روشی که ناتا و همکارانش پیشنهاد کرده اند اندازه گیری شد [۲۵]. بدین ترتیب که یک گرم پلیمر خشک با هپتان نرمال در حال جوش برای مدت ۲۴ ساعت استخراج و درصد وزنی پلیمر غیر قابل استخراج برابر شاخص تک آرایشی در نظر



شکل ۲- سیستم گرانیوی سنج: (۱) کلروبنزن، (۲) ژاکت بخار، (۳) محلول پلیمر، (۴) لوله موئین، (۵) خطهای نشانه، (۶) حباب با حجم ثابت، (۷) نیتروژن، (۸) درپوش، (۹) چگالنده آب.

سپس، این مخلوط به مدت یک ساعت در دمای تقریباً ۲۰ درجه سانتیگراد در استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن دارای تعدادی گلوله سربی به صورت چرخشی آسیاب شد. آن گاه، ۲۵/۵ میلی لیتر (۱۷۸/۰ مول) اتیل بنزوات (EIB) در جو نیتروژن به آسیاب اضافه شده و برای مدت ۷۰ ساعت دیگر در دمای تقریباً ۲۰ درجه سانتیگراد آسیاب شد. ۱۰ گرم محصول آسیاب شده در جو نیتروژن به درون راکتور تهیه کاتالیزور، که از پیش کاملاً خشک و از نیتروژن پر شده بود، منتقل و ۴۰ میلی لیتر نیتان تراکلرید به آن اضافه شد و ضمن همزدن شدید به مخلوط فرصت داده شد تا در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت واکنش بین اجزای آن انجام گیرد. محصول واکنش صاف شد و سه مرتبه هر بار بوسیله ۲۰ میلی لیتر هپتان نرمال شسته شد. مدت هر شستشو ۲۰ دقیقه همراه با همزدن شدید بود. آن گاه، ۴۰ میلی لیتر کربن تراکلرید به مخلوط اضافه شد و در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت دیگر همزده شد. پس از جدا کردن مایع، ۵۰ میلی لیتر نیتان تراکلرید اضافه شد و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت دیگر همزده شد. پس از این مدت کاتالیزور حاصل بوسیله هپتان نرمال (۱۰ بار و هر بار ۲۰ میلی لیتر) حلال به همراه ۲۰ دقیقه همزدن شستشو داده شد و کاتالیزور نهایی در حلال در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد. این کاتالیزور برای پلیمر شدن تعلیقی پروپیلن در پنتامیل هپتان مورد استفاده قرار گرفت. اشاره می شود که پس از آخرین شستشو برای مشخص شدن نبود نیتان آزمایش شد و تمام مراحل تهیه کاتالیزور در جو نیتروژن انجام گرفت [۱].

#### روش پلیمر شدن

پلیمر شدن پروپیلن در فشار یک اتمسفر با استفاده از راکتور شیشه‌ای دو جداره نیم لیتری در دمای معین انجام گرفت. سیستم خوری طراحی شد که مونومر با همان سرعتی که مصرف می شد وارد راکتور شود. میزان مونومر موجود در راکتور بوسیله فشار آن که کمی بالاتر از فشار اتمسفر بود کنترل شد. بدین ترتیب که به محض مصرف مونومر و تبدیل آن به پلیمر، فشار داخل راکتور کاهش یافته و بطور خودکار با باز شدن یک شیر برقی، مونومر به درون راکتور جریان می یافت و به محض رسیدن فشار به میزان اول، با بسته شدن شیر ورود مونومر متوقف می شد که این عمل تا انتهای پلیمر شدن ادامه یافت. تعداد دفعاتی که شیر باز و بسته شد، بوسیله یک ثبت اتومات هر دو دقیقه یک بار ثبت شد. از این روش با در دست داشتن وزن پلیمر بدست آمده در انتهای زمان پلیمر شدن و کل تعداد دفعات باز و بسته شدن شیر برقی در زمان مشخص، میزان پلیمر تولید شده برای هر باز و بسته شدن محاسبه و سپس سرعت واکنش بر حسب گرم پلی پروپیلن بر میلی مول نیتان در ساعت  $gpp/mmole \cdot h$  معین شد. در نتیجه، امکان اندازه گیری سرعت لحظه‌ای پلیمر شدن

۱۳۳±۱ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا تعادل کاملاً برقرار شود. در این مدت حلال بوسیله جریان آرامی از نیتروژن به تلاوب همزده می‌شد. زمان جریان حلال خالص (۱) با عبور حجم مشخصی از دکالین از درون لوله موین اندازه‌گیری شد.

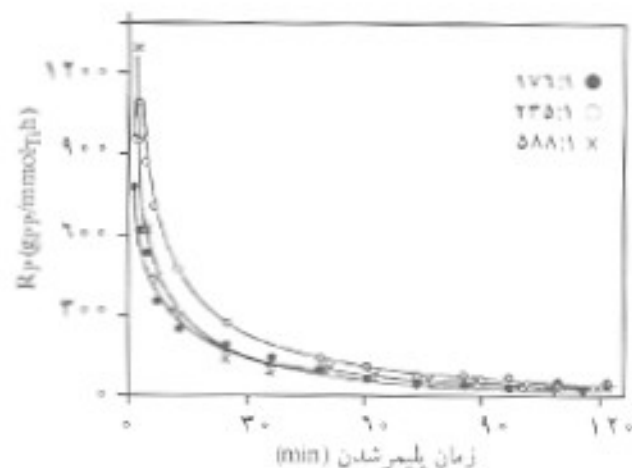
گرازروی محلول پلیمر با قرار دادن ۰/۰۵ تا ۰/۰۸ گرم نمونه پلیمر در گرازروی‌سنج دارای ۱۵ میلی‌لیتر دکالین اندازه‌گیری شد. این محلول چهار بار و هر بار با افزایش ۱۰ میلی‌لیتر دکالین رقیق شد. بدین ترتیب، زمان جریان پلیمر (Rp) برای چند غلظت متفاوت اندازه‌گیری شد.

گرازروی ذاتی از امتداد دادن منحنیهای  $\frac{Rp}{C}$  و  $\frac{Rp}{C \ln(p_0/p)}$  در برابر غلظت پلیمر (C) بر حسب گرم بر دسی‌لیتر، تا غلظت صفر بدست می‌آید. وزن مولکولی متوسط بر مبنای گرازروی با استفاده از معادله سارکوت هویگت  $[K] = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} K [M_v]^\alpha$  محاسبه می‌شود [۲۶] که در آن  $\alpha = 0/80$  و  $K = 11/0 \cdot 10^{-5}$  است [۲۷].

## نتایج

توجهت نوری ایل آتومسیم بر پلیمر شدن در لیاب‌الکترون دهنده خارجی برای حذف موانع نفوذ مونومر (انتقال جرم) در سیستم پلیمر شدن دوغایی، که در مورد کاتالیزورهای خیلی فعال زیگلر-ناتا اهمیت قابل توجهی دارد، از همزنی با سرعت ۸۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. در واقع، مشخص شده است که در این سرعت هرگونه اثر انتقال جرم حذف می‌شود [۲۸، ۲۹].

برای بدست آوردن واکنش‌پذیری مطلوب، پلیمر شدن در



شکل ۳- منحنی تغییرات سرعت پلیمر شدن در برابر زمان برای سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA$  (آسیاب شده) در نسبتهای مولی مختلف TEA:Ti [۱].

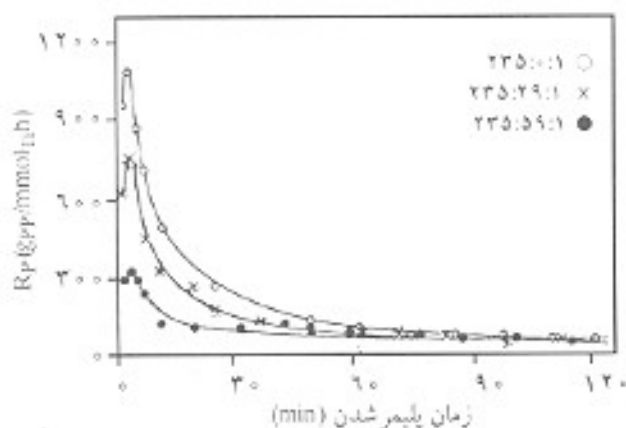
گرفته شد.

اندازه‌گیری وزن مولکولی متوسط بر مبنای گرازروی

وزن مولکولی متوسط بر مبنای گرازروی ( $\bar{M}_v$ ) با استفاده از گرازروی‌سنج آبل‌هود دو جداره برای تعدادی از پلیمرهای حاصل در دمای ۱۳۳±۱ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شد. این دما بوسیله جریانی از بخار کلروبنزن تامین می‌شد که در بالنی زیر گرازروی‌سنج قرار داشت و به صورت گرما یا عمل می‌کرد. ۱۵ میلی‌لیتر دکالین دارای ۰/۱ درصد ضداکتنده ۶۰۴- دی‌بوتیل‌پارا‌کروزول بوسیله سرنگ به درون گرازروی‌سنج منتقل شد. حلال برای مدت چهار ساعت در دمای

جدول ۱- اثر غلظت TEA بر سرعت پلیمر شدن پروپیلن با استفاده از سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA$  (آسیاب شده).

$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	LI (%)	$R_p$ (متوسط) (gpp/mmolTi.h)	$R_p$ (ماکسیم) $\cdot 10^{-1}$ (gpp/mmolTi.h)	محصول (gpp)	TEA:Ti (نسبت مولی)
-	-	۱۴	۴/۷	۰/۴۷	۵۹:۱
۱/۴۸	۶۷/۳	۱۲۲	۱۳۹	۴/۱۴	۱۱۸:۱
-	۶۶/۱	۱۵۶	۸۴/۹	۵/۲۹	۱۷۶:۱
۱/۲۱	۶۶/۹	۱۹۲	۱۲۲	۶/۵۴	۲۳۵:۱
-	۶۶/۲	۱۷۶	۱۳۸	۵/۹۸	۲۷۰:۱
-	۶۲/۵	۱۷۳	۹۳/۱	۵/۸۷	۳۵۳:۱
۰/۹۶	۶۵/۶	۱۷۳	۱۲۱	۵/۸۷	۴۱۲:۱
-	۶۴/۰	۱۵۱	۱۲۲	۵/۱۲	۴۷۰:۱
-	۶۱/۵	۱۴۵	۱۴۸	۴/۹۲	۵۸۸:۱
۰/۷۹	۵۹/۴	۱۴۰	۱۴۷	۴/۷۵	۷۰۶:۱

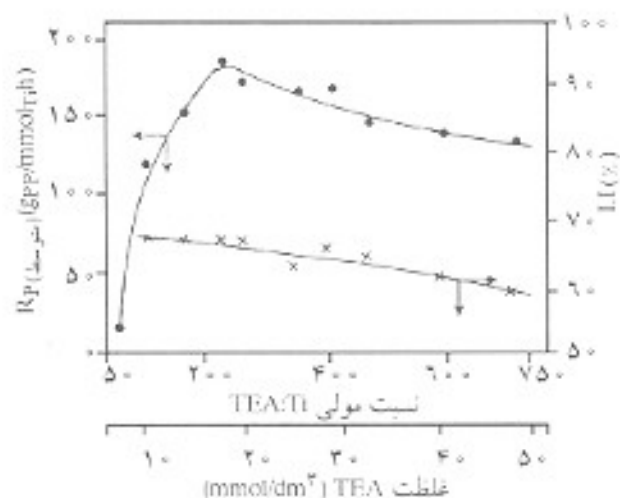


شکل ۵- منحنی تغییرات سرعت پلیمر شدن در برابر زمان برای سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA/PMT$  در نسبت‌های مولی مختلف  $TEA:PMT:Ti$  (شرایط پلیمر شدن مطابق جدول ۱ است).

ماکسیمم افزایش و سپس کاهش می‌یابد و بیشترین راندمان در نسبت مولی ۲۳۵:۱ بدست می‌آید. البته، شاخص تک‌آرایی در این شرایط تقریباً ۶۶/۹ درصد است که مقدار قابل قبولی نیست. با افزایش نسبت مولی  $TEA:Ti$  شاخص تک‌آرایی کاهش می‌یابد. شکل ۴ اثر غلظت‌های متفاوت  $TEA$  را بر شاخص تک‌آرایی و متوسط سرعت پلیمر شدن نشان می‌دهد. با افزایش نسبت مولی  $TEA:Ti$ ،  $\bar{M}_n$  کاهش می‌یابد که نشانگر انتقال بیشتر زنجیر پلیمر به  $TEA$  در غلظت مولی زیاد آن است.

#### پلیمر شدن در مجاورت الکترون‌دهنده خارجی

مدت کمی پس از کشف  $MgCl_2$  به عنوان بهترین پایه برای  $TiCl_4$  مشخص شد که این کاتالیزور دارای شاخص تک‌آرایی کمی است. به همین دلیل، استفاده از الکترون‌دهنده‌هایی چون اتیل



شکل ۴- اثر نسبت مولی  $TEA:Ti$  بر متوسط سرعت پلیمر شدن و شاخص تک‌آرایی برای سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA$  (شرایط پلیمر شدن مطابق شکل ۱ است) [۱].

غلظت ثابت تیتان و نسبت‌های مولی متفاوت تری‌ایتیل‌آلومینیم ( $TEA$ ) به تیتان انجام گرفت. در جدول ۱ شرایط پلیمر شدن و نتایج بدست آمده برای چند نسبت مولی  $TEA:Ti$  نشان داده شده است. پلیمر شدن نمونه‌ها در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با غلظت ۶۸/۰ میلی‌مول در لیتر تیتان و ۲۳۰/۰ میلی‌مول در لیتر پروپیلن، زمان پلیمر شدن ۲ ساعت و حجم پنتامتیل هپتان برابر ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام شد. در شکل ۳ نمونه‌هایی از منحنی تغییرات سرعت لحظه‌ای پلیمر شدن ( $R_p$ ) بر حسب زمان ارائه شده است. غلظت تیتان و دمای پلیمر شدن مانند جدول ۱ و فشار ۱ اتمسفر است. پلیمر شدن دارای سرعت اولیه زیاد است که سرعت بازمان کاهش می‌یابد. ماکسیمم سرعت پلیمر شدن بی‌درنگ پس از افزایش کاتالیزور به سیستم مربوط حاصل می‌شود. محصول دهی (productivity) کاتالیزور با افزایش نسبت مولی  $TEA:Ti$  تا مقدار

جدول ۲- اثر غلظت  $PMT$  بر سرعت پلیمر شدن پروپیلن با استفاده از سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA/PMT$  (آسیاب شده).

II (%)	$R_p$ (متوسط) (gpp/(mmolTi.h))	$R_p$ (ماکسیمم) (gpp/(mmolTi.h))	محلول (gpp)	$TEA:PMT:Ti$ (نسبت مولی)
۶۶/۹	۱۹۲	۱۳۱۹	۶/۵۲	۲۳۵:۰:۱
۶۸/۵	۱۸۱	۱۰۳۰	۶/۱۵	۲۳۵:۱۲:۱
۸۱/۷	۱۴۴	۸۱۱	۴/۹۰	۲۳۵:۲۹:۱
۹۳/۳	۱۰۹	۶۷۷	۳/۷۰	۲۳۵:۵۹:۱
۹۴/۸	۸۸	۶۴۸	۳/۰۰	۲۳۵:۸۸:۱
-	-	-	-	۲۳۵:۱۱۸:۱

توضیح: شرایط پلیمر شدن مطابق جدول ۱ است.

غلظت PMT سرعت افزایش  $M_n$  کم می شود.

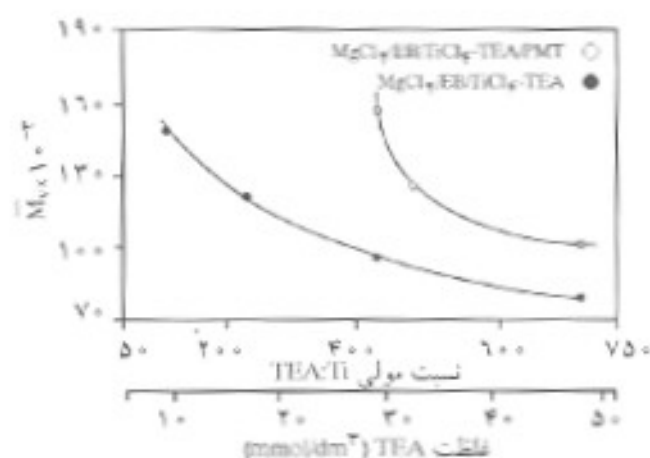
اثر دما بر پلیمر شدن پروپیلن

پلیمر شدن پروپیلن در مطلوبترین نسبت مولی TEA:EB:Ti ۱:۵۹:۴۱۲ که قبلاً بدست آمده بود، در دماهای بین ۴۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. با افزایش دما تا ۷۰ درجه سانتیگراد ماکسیمم سرعت پلیمر شدن افزایش یافت و معلوم شد که بهترین دما از نظر محصول دهی برای این کاتالیزور ۵۵ درجه سانتیگراد است و مطلوبترین شاخص تک آرایشی نیز در همین دما بدست می آید. نتایج بدست آمده در دماهای مختلف در جدول ۳ ارائه شده است. تغییرات سرعت پلیمر شدن با زمان برای سه دمای متفاوت نیز در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که از این شکل پیداست در دماهای پایین منحنی تغییرات سرعت بر حسب زمان حالت پایداری نسبت به دماهای بالاتر دارد. با افزایش دما زمان رسیدن به ماکسیمم سرعت نیز کاهش می یابد. در ضمن، با افزایش دما  $M_n$  به صورت خطی کاهش می یابد. در شکل ۹ تغییرات  $M_n$  بر حسب دما نشان داده شده است.

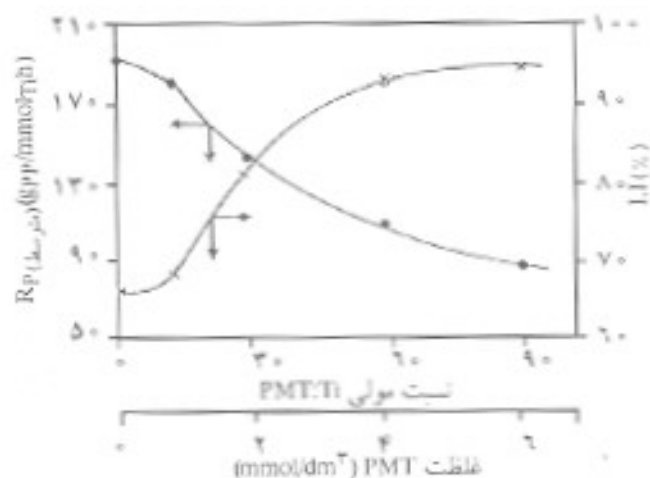
### بحث

در این بخش خلاصه ای از نتایج حاصل ارائه می شود تا درباره آنها بطور مفصل بحث شود.

۱- سرعت پلیمر شدن بستگی به غلظت TEA دارد. ماکسیمم محصول دهی در نسبت مولی TEA:Ti خاصی حاصل می شود اما، الکترون دهنده خارجی محصول دهی کاتالیزور را کاهش می دهد. در مجاورت الکترون دهنده خارجی، برای بدست آوردن حداکثر محصول دهی مقدار TEA ی



شکل ۷- اثر غلظت TEA بر  $M_n$  برای دو سیستم کاتالیزوری مختلف (شرایط پلیمر شدن مطابق جدول ۱ است).



شکل ۶- اثر غلظت PMT بر متوسط سرعت پلیمر شدن و شاخص تک آرایشی برای سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA/PMT$  (شرایط پلیمر شدن مطابق جدول ۱ است).

بتروات، پارامیل تولوات (PMT) و پاراکروزول متداول شد. در کاتالیزور بکار رفته، اتیل بتروات به عنوان الکترون دهنده داخلی مورد استفاده قرار گرفت، در حالی که پارامیل تولوات الکترون دهنده خارجی بود. به محض افزایش PMT به محیط واکنش، کمپلکس زرد رنگ محلولی تشکیل شد. این کمپلکس در اثر واکنش بین TEA با PMT ایجاد می شود. نتایج بدست آمده از پلیمر شدن پروپیلن در مجاورت الکترون دهنده خارجی در جدول ۴ نشان داده شده است.

در شکل ۵ تغییرات سرعت پلیمر شدن در مجاورت و در غیاب الکترون دهنده خارجی با یکدیگر مقایسه شده است. منحنی تغییرات سرعت بر حسب زمان پلیمر شدن در مجاورت PMT از نوع کاهش است. سرعت پلیمر شدن با افزایش غلظت PMT نیز کاهش می یابد. از طرفی در مجاورت الکترون دهنده خارجی کاهش سرعت پلیمر شدن کندتر است تا در غیاب آن. به عبارت دیگر، سرعت پلیمر شدن در مجاورت PMT در زمان کوتاهتری به سرعت ثابت می رسد. در مجاورت الکترون دهنده خارجی مقدار TEA ی لازم برای دستیابی به حداکثر محصول دهی بیشتر است، بطوری که حداکثر محصول دهی در نسبت مولی TEA:PMT:Ti برابر ۴۱۲:۵۹:۱ حاصل شد.

در شکل ۶ اثر غلظت PMT بر متوسط سرعت پلیمر شدن نشان داده شده است. با افزایش غلظت PMT تا ۴/۰ میلی مول در لیتر افزایش سریع شاخص تک آرایشی مشاهده می شود. افزایش بیشتر غلظت PMT باعث افزایش ناچیزی در شاخص تک آرایشی می شود.

همان طور که از جدول ۲ و شکل ۷ پیداست، با زیاد شدن غلظت PMT، ابتدا  $M_n$  به سرعت افزایش می یابد و سپس با بیشتر شدن

جدول ۳- اثر دما بر سرعت پلیمر شدن پروپیلن با استفاده از سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA/PMT$  (آسیاب شده).

دما ( $^{\circ}C$ )	محصول (g/g)	$R_p$ (مگسیم) $\times 10^{-3}$ (g/g $\cdot$ mmol $\cdot$ h)	$R_p$ (متوسط) (g/g $\cdot$ mmol $\cdot$ h)	LI (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
۴۰	۸/۹۷	۵۱/۷	۲۶۵	۸۶/۸	۲/۶۴
۵۰	۹/۳۷	۸۳/۱	۲۷۶	۸۸/۲	۱/۹۱
۵۵	۱۰/۷۸	۹۲/۷	۳۱۷	۸۸/۹	۱/۸۹
۵۸	۱۰/۲۲	۱۰۲	۳۰۱	۸۸/۴	۱/۷۶
۶۰	۷/۶۲	۱۵۰	۲۲۴	۹۱/۳	۱/۵۲
۶۵	۶/۰۹	۱۵۴	۱۷۹	۸۵/۲	۱/۳۱
۷۰	۴/۳۸	۱۴۸	۱۲۹	۸۶/۲	۱/۰۳

توضیح: خلقت Ti برابر ۰/۰۸ میلی مول در لیتر، حجم پتاسیل جین ۲۵۰ میلی لیتر و نسبت مولی TEA:PMT:Ti برابر ۹۹:۱:۱ است.

پیشتری لازم است.

۶- با افزایش خلقت TEA با دما مدت زمان تثبیت (setting

period) یا زمان رسیدن به حداکثر سرعت کاهش می یابد.

بطور کلی، کاتالیزورهای زیگلر-ناتای بر پایه ترکیبات منیزیم دارای منحنی سرعت-زمان پلیمر شدن از نوع کاهشی هستند. بطور مسلم یکی از نقشهای TEA در کاتالیزورها آلکیل دار کردن مراکز فعال و ایجاد پیوند Ti-C است. از این رو، در غلظتهای کم TEA و در دماهای پایین آلکیل دار شدن به کندی انجام می گیرد یا حتی ممکن است همه مراکز بالقوه فعال آلکیل دگر شوند.

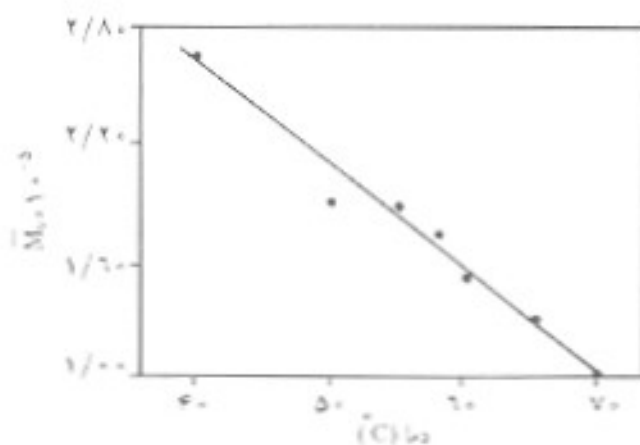
در غلظتهای زیاد ترکیب آلکیل آکومینیم و دمای بالا همه مراکز بلافاصله آلکیل دار می شوند، از این رو مدت زمان تثبیت در منحنی سرعت کاهش می یابد یا اصلاً مشاهده نمی شود. رفتار کاهشی پلیمر شدن پس از رسیدن به حداکثر سرعت را می توان به دو پدیده فیزیکی و شیمیایی نسبت داد.

۲- شاخص تک آرایشی پلیمر حاصل با افزایش نسبت مولی TEA:Ti کاهش می یابد، در حالی که شاخص تک آرایشی با افزایش خلقت الکترون دهنده خارجی افزایش می یابد.

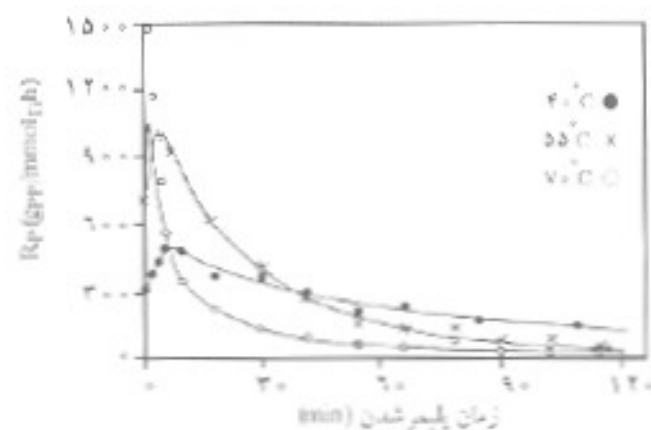
۳-  $\bar{M}_n$  با افزایش نسبت مولی TEA:Ti کاهش می یابد، در حالی که با افزایش الکترون دهنده خارجی  $\bar{M}_n$  افزایش پیدا می کند. افزایش دما سبب کاهش  $\bar{M}_n$  نیز می شود.

۴- با افزایش دما محصول دهی کاتالیزور افزایش و سپس کاهش می یابد، در واقع ماکسیمم محصول دهی در دمای خاصی بدست می آید. حداکثر شاخص تک آرایشی نیز در دمای معینی حاصل می شود.

۵- در محاورت الکترون دهنده خارجی منحنیهای سرعت-زمان بدست آمده از پایداری پیشتری برخوردارند.



شکل ۹- اثر تغییرات دما بر وزن مولکولی متوسط بر مبنای گرانروی برای سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA/PMT$  (شرایط پلیمر شدن مطابق توضیح جدول ۳ است).



شکل ۸- منحنی تغییرات سرعت پلیمر شدن در برابر زمان برای سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4-TEA/PMT$  (شرایط پلیمر شدن مطابق توضیح جدول ۳ است).

پدیده فیزیکی

پدیده فیزیکی را می‌توان چنین توجیه کرد:

- محبوس شدن مراکز فعال توسط لایه‌ای از پلیمر تشکیل شده در مراحل اولیه پلیمر شدن. این لایه سدی برای نفوذ مونومر به مراکز فعال می‌شود [۳۲-۳۰].

- تجمع ذرات کاتالیزور در نتیجه تشکیل پلیمر [۲۰].

پدیده شیمیایی

پدیده شیمیایی شامل غیرفعال شدن مراکز فعال است. معلوم شده است که حتی در غیاب مونومر برای سیستم کاتالیزوری  $MgCl_2/EB/TiCl_4$  فعالیت کاتالیزور کاهش می‌یابد. این خود دلالت بر این دارد که کاهش سرعت پلیمر شدن ناشی از عدم یا کاهش سرعت نفوذ مونومر به مرکز فعال نیست. در هر حال، پدیده شیمیایی را می‌توان به صورت زیر توجیه کرد:

- وجود دو نوع مرکز فعال در سیستم کاتالیزور، مراکز پایدار و مراکز ناپایدار نسبت به زمان.

- کاهش اضافی (over-reduction)  $Ti$  بوسیله آلومینیم آلکیل به  $Ti^{2+}$  که برای پلیمر شدن پروپیلن فعال نیست [۳۳، ۷].

کاهش شاخص تک آرایشی با افزایش غلظت آلومینیم آلکیل را پژوهشگران زیادی گزارش کرده‌اند [۳۵-۳۳]. کاهش این شاخص را می‌توان ناشی از استخراج الکترون‌دهنده داخلی بوسیله آلومینیم آلکیل [۳۶، ۳۴] یا ناشی از افزایش واکنش انتقال زنجیر پلیمر دانست که باعث ایجاد پلیمر با جرم مولکولی کم شده است. در این شرایط پلیمرهای تک آرایش یا جرم مولکولی کم نیز بوسیله هیپان نرمال جوشان استخراج می‌شود. در حالت اول استخراج الکترون‌دهنده داخلی بوسیله آلومینیم آلکیل سبب کاهش مراکز تولید کننده پلیمر تک آرایش می‌شود و بدین ترتیب مراکز تولید کننده پلیمر بی آرایش افزایش می‌یابد. کاهش  $M_n$  با افزایش TEA را می‌توان ناشی از افزایش واکنش انتقال به زنجیر آلکیل دانست.

کاهش سرعت پلیمر شدن در اثر افزایش الکترون‌دهنده خارجی را می‌توان به محبوس شدن برخی از مراکز فعال کاتالیزوری بوسیله الکترون‌دهنده دانست. در حالی که افزایش شاخص تک آرایشی ناشی از تبدیل مراکز فعال با دو کوئوردیناسیون خالی، یعنی مراکزی که پلیمر بی آرایش ایجاد می‌کنند، به مراکزی با یک کوئوردیناسیون خالی است، یعنی مراکزی که پلیمر تک آرایش ایجاد می‌کنند [۳۷، ۳۸، ۳۴، ۷]. در مجاورت الکترون‌دهنده خارجی، به علت واکنش امید و بازی که بین الکترون‌دهنده و ترکیب آلکیل فلزی رخ می‌دهد، کمپلکس امید و باز تولید می‌شود [۳۹]. این کمپلکس موجب کاهش غلظت آلکیل فلزی آزاد در محیط پلیمر شدن می‌گردد [۴۰، ۳۳]. بنابراین، انتقال زنجیر به

آلکیل فلزی کاهش یافته و در نتیجه جرم مولکولی افزایش می‌یابد. از طرفی این کمپلکس نمی‌تواند مراکزی با  $Ti^{4+}$  را به  $Ti^{3+}$  کاهش دهد، از این رو میزان کاهش سرعت پلیمر شدن با زمان در مجاورت الکترون‌دهنده خارجی کمتر است.

افزایش ماکسیمم سرعت پلیمر شدن و کوتاه شدن زمان تثبیت با افزایش دما را می‌توان ناشی از سهولت رسیدن ترکیب آلکیل فلزی و مونومر به مراکز فعال در دمای بالا و غلظت زیاد آلکیل فلزی دانست. کاهش محصول‌دهی کاتالیزور در دمای بالاتر از دمای مطلوب را می‌توان به کاهش غلظت مراکز فعال نسبت داد. در حالی که اثر دما بر شاخص تک آرایشی را می‌توان ناشی از اختلاف انرژی فعالسازی مرحله انتشار پلیمر تک آرایش و بی آرایش دانست.

افزایش دما هم بر واکنش انتشار و هم بر واکنشهای پایان اثر می‌گذارد. سرعت واکنش انتشار با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد، زیرا  $K_p$  زیاد می‌شود. کاهش  $M_n$  با بالا رفتن دما خود گواه افزایش سرعت واکنشهای پایان است.

### نتیجه‌گیری

پلی پروپیلن با شاخص تک آرایشی زیاد را می‌توان با استفاده از کاتالیزور  $TiCl_4$  بر پایه  $MgCl_2$  در مجاورت الکترون‌دهنده خارجی بدست آورد. عیب این سیستم کاتالیزوری کاهش سریع سرعت پلیمر شدن با گذشت زمان است. نسبت مولی TEA:Ti در این پلیمر شدن امری کلیدی است. محصول‌دهی بهینه در نسبت مولی خاص بدست می‌آید. دما هم بر سرعت پلیمر شدن و هم بر  $M_n$  اثر می‌گذارد و بیشتر محصول‌دهی کاتالیزور در یک دمای خاص بدست می‌آید. در حالی که  $M_n$  بطور پیوسته با افزایش دما کاهش می‌یابد، با انتخاب نسبت مولی TEA:PMETi و دما می‌توان پلیمری با شاخص تک آرایشی و  $M_n$  مورد نظر را بدست آورد.

### مراجع

- ۱- ظهوری غلامحسین، مجموعه مقالات سمینار بین‌المللی علوم و تکنولوژی پلیمر، جلد دوم، صفحه ۱۱۲۲، شیراز، ۱۲ تا ۱۴ اردیبهشت ۱۳۷۳.
- 2 Chien J. C. W. and Hsein J. T.; *Coordination Polymerization: A Memorial to Ziegler*; Academic, New York, 1975.
- 3 Keii T.; *Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*; Kodansha, Tokyo, 2, 1972.



- 21 Cossee P.; *Proceeding of the 6th International Congress on Coordination Chemistry*; McMillan, New York, 241, 1961.
- 22 Arlman J.; *Proceeding of the International Congress of Catalysis*; 3 February, 2, 957, 1964.
- 23 Ystenes M.; *J. Catalysis*, **129**, 383, 1991.
- 24 Van der Nat and Adrianus A. B.; *Eur. Pat. Appl.* 0, 019, 312, 1980.
- 25 Natta G. and Pasquon I.; *Advance in Catalysis*; Academic, New York, 11, 1, 1959.
- 26 Kisinger J. B.; *J. Phys. Chem.*; **69**, 2002, 1959.
- 27 Brandrup J. and Immergut H. H.; *Polymer Handbook*; 3rd ed., VII, 1 and 7, 1989.
- 28 Böhm L. L.; *Polymer*; **19**, 553, 1978.
- 29 Keii T., Doi Y. and Kobayashi H.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **11**, 1881, 1973.
- 30 Muñoz-Escalona A., Hernandez J. G. and Gallardo J. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **29**, 1187, 1984.
- 31 Singh D. and Merrill R. P.; *Macromolecules*; **4**, 599, 1971.
- 32 Muñoz-Escalona A. and Villalba J.; *Polymer*; **18**, 179, 1977.
- 33 Keii T., Suzuki E., Tamura M. and Doi Y.; *Makromol. Chem.*; **183**, 2285, 1982.
- 34 Galli P., Barbe P. C. and Noristi L.; *Angew. Makromol. Chem.*; **120**, 73, 1984.
- 35 Doi Y. et al.; *Eng. Chem. Prod., Res. Dev.*; **21**, 580, 1982.
- 36 Cai S., Liu H., Wang H. and Xiao S.; *Guilun Xuebao*; **3**, 1, 7, 1982.
- 37 Soga K., Sano T., Yamamoto K. and Shiono T.; *Chem. Lett.*; 425, 1982.
- 38 Langer A. W., Burkhardt T. J. and Steger J.; *J. Polym. Sci. Tech.*; **19**, 225, 1983.
- 39 Kissin Y. V. and Sivak A.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **22**, 3747, 1984.
- 40 Keii T. et al.; *Makromol. Chem.*; **185**, 1537, 1984.
- 4 Natta G., Corradini P. and Allegra G.; *Atti. Accad. Nazl. Lincei. Rend.; Classe Sc. Fis. Mat. e Nat.*, **26**, 155, 1959.
- 5 Torqvist E. G. M., Seelback C. W. and Langer A. W.; *US Pat.* 3,128,252, 1964.
- 6 Natta G.; *J. Polym. Sci.*; **43**, 21, 1959.
- 7 Galli P., Luciani L. and Cecchin G.; *Angew. Makromol. Chem.*; **94**, 63, 1981.
- 8 Mitsui Petrochemical Industries; *Ger. Pat.* 6,911,791; 1968.
- 9 Mitsui Petrochemical Industries; *US Pat.* 3,642,746; 1968.
- 10 Hoechst A. G.; *Belg. Pat.* 755,185; 1969.
- 11 Giannini U.; *Makromol. Chem. Suppl.*; **5**, 216, 1981.
- 12 Goodall B. I.; *Transition Metal Catalysed Polymerization: Alkene and Dienes*; Quirk R. P. (Ed.), Harwood Academic, **4**, A, 355, 1983; *ibid*, Kashiwa N., 379.
- 13 Kamieski C. W.; *Synthesis and Properties of Diorganomagnesium Compounds*; Ph. D Thesis, University of Tennessee, USA, 1967.
- 14 Burkhardt T. J., Langer A. W. and Barist D.; *Transition Metal Catalyzed Polymerization: Ziegler-Natta and Metathesis Polymerization*; Quirk R. P. (Ed.), Cambridge University, 227, 1988.
- 15 Jeong Y. and Lee D.; *Makromol. Chem.*; **191**, 1487, 1990.
- 16 Jeong Y. and Lee D.; *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*; **12**, 5, 1991.
- 17 Yermakov Y. I., Bukatov G. D. and Zakharov V. A.; *Kinet. Katal.*; **12**, 263, 1971.
- 18 Chien J. C. W., Wu J. C. and Kuo C. I.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **20**, 2019, 1982.
- 19 Guyot A., Spitz R., and Lacombe S.; *Studies in Surface Science and Catalysis*; Keii T. and Soga K. (Eds.), Kodansha, Tokyo, 25, 147, 1986.
- 20 Tait P. J. T. and Watkins N. D.; *Monoalkene Polymerization: Mechanisms*; Bevington A. (Ed.), Pergamon, 4, 533, 1989.