

بررسی پلیمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزور فعال زیگلر-ناتا بر اساس تیتانیم تتراکلرید نگهداری شده روی منیزیم اتوکسید

Study on Ethylene Polymerization by Active Ziegler-Natta Catalyst Based $TiCl_4$
Supported on $Mg(OEt)_2$

غلامحسین ظهوری^۱، مهدی نکومش حقیقی^۲، سید مصطفی حسینی بیان^۱، رقیه جم‌جاه^۲

۱- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم؛ ۲- پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۷۵/۱۱/۶، پذیرش: ۷۶/۵/۱۱

چکیده

کاربرد عمده کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در پلیمر شدن اولفینها نظیر اتیلن، پروپیلن و کوپلیمر آنهاست. در این پژوهش، نخست کاتالیزور ناهمگن بر پایه منیزیم اتوکسید تهیه و سپس منیزیم اتوکسید در فرایند تولید کاتالیزور به منیزیم کلرید تبدیل شده است. این کاتالیزور به عنوان پایه برای یونهای تیتانیم موجود در تیتانیم تتراکلرید عمل می‌کند. پلیمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزور $Mg(OEt)_2 / DNBP / TiCl_4 / TEA$ در حلال هپتان نرمال بررسی شده است. بهترین نسبت مولی تری‌اتیل آلومینیم به تیتانیم حدود 170 بدست آمده است. محدوده دمایی 45 تا 70 °C مطالعه شده و بهترین دما از نظر محصول دهی کاتالیزور برابر 55 °C بدست آمده است. اثر میزان هیدروژن بر محصول دهی و متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانیوز نیز بررسی شده است. پلیمر شدن در بهترین نسبت مولی تری‌اتیل آلومینیم به تیتانیم و دمای 55 °C در محدوده فشارهای 1 تا 9 atm مطالعه شده است. پلیمر بدست آمده از نوع پلی‌اتیلن سنگین با چگالی متوسط 0.945 g/cm³ است. منحنی سینتیک پلیمر شدن اتیلن در این شرایط از نوع کاهشی است، هر چند افزایش شدید در سرعت پلیمر شدن در مراحل اولیه مشاهده شده است. میزان تبلور نمونه‌هایی از پلیمرهای حاصل به کمک گرماسنج تفاضلی پویا بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور زیگلر-ناتا، تیتانیم تتراکلرید، منیزیم اتوکسید، پلیمر شدن، اتیلن

Key Words: Ziegler-Natta catalyst, titanium tetrachloride, magnesium ethoxide, polymerization, ethylene

مقدمه

پلی‌اتیلن با دو روش رادیکال آزاد و زیگلر-ناتا تولید می‌شود. روش رادیکال آزاد در فشارهای زیاد و دمای حدود 300 °C انجام می‌پذیرد. فرایندهای زیگلر-ناتا معمولاً در شرایط ملایمتری صورت می‌گیرد. پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE)، پلی‌اتیلن سنگین (HDPE) و

پلی‌پروپیلن (PP) با فرایند پلیمر شدن کاتالیزوری زیگلر-ناتا تولید می‌شوند [۱].

در سال ۱۹۵۳ زیگلر و همکارانش [۲] با استفاده از آلکلیلهای آلومینیم به همراه بسیاری از هالیدهای فلزات واسطه پلیمر شدن را در فشار و دمای معمولی انجام دادند. روش زیگلر-ناتا

تولون شرکت مرک روی همان نوع الک نگهداری و دی نرمال بوتیل فتالات (DNBP) شرکت مرک به کمک کلسیم هیدرید مرک کاملاً خشک شده است.

منیزیم اتوکسید از پتروشیمی اراک تهیه شده و تیتانیم تراکلرید شرکت مرک مورد استفاده قرار گرفته است. آلومینیم تری اتیل از پتروشیمی اراک تهیه شده و بدون هیچ گونه خالص سازی بکار برده شده است. غلظت آلومینیم تری اتیل Hex ۲۹/۵ g/L است. اتیلن از پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شده و با عبور دادن آن از ستون دارای الک مولکولی نوع ۴A خالص شده است.

نیترژن با درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت نیروگاز تهیه شده و به منظور خالص سازی بیشتر از ستونهای الک مولکولی نوع ۴A/۱۳X، پتاس و فسفر پنتوکسید عبور داده شده است.

کلرو بنزن شرکت مرک و دکالین (دکا هیدرو نفتالین، ۹۸ درصد، مخلوط ایزومرهای سیس و ترانس) شرکت آلدریج مصرف شده است. یادآوری می شود که در ۵۰۰ mL دکالین، ۵/۰ g (۱/۰ درصد) ضد اکسنده (۴،۲ - دی ترشیو بوتیل پاراکرزول) اضافه شده است.

دستگاهها

به منظور شناسایی نمونه ها از دستگاه فلورسان پرتو ایکس (XRF) ساخت شرکت لینک مدل ۳۰۰ XRF استفاده شده است. با این دستگاه امکان شناسایی عناصری که در جدول تناوبی مکانهای پایتزر از کربن را اشغال کرده اند وجود ندارد.

برای تهیه فیلم مورد نیاز در مراحل مختلف شناسایی از دستگاه پرس داون تست با فشار 150 kg/cm^2 استفاده شده است. شناسایی به کمک طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه پروکر مدل IFS ۴۸ انجام شده است. برای تعیین چگالی از دستگاه چگالی سنج شش ستونی داون تست استفاده شده است.

بررسی خواص گرمایی با استفاده از گرماسنج تفاضلی پویسی ساخت پلیمر لاب DSC PL مدل STA ۷۸۰ انجام گرفته است. تجزیه توام گرمایی- مکانیکی به منظور تعیین دمای انتقال شیشه ای (T_g) به کمک دستگاه DMTA شرکت PL انجام شده است.

به منظور تعیین متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانشی، گرانشی نمونه هایی از پلیمر تولیدی در مجاورت ضد اکسنده اندازه گیری شده است. دستگاه مورد استفاده از نوع گرانشی سنج پوشش دار طراحی شده در پژوهشگاه پلیمر ایران بوده است که طرح کلی آن در شکل ۱ مشاهده می شود. حلال مصرف شده دکالین بوده و اندازه گیری گرانشی در کلروبنزن جوشان (دمای $128 \pm 1^\circ \text{C}$) انجام گرفته است.

تنها فرایندی است که برای تولید پروپیلن و کوبلیمرهای آن نظیر پروپیلن - اتیلن بکار می رود، زیرا پروپیلن را نمی توان با پلیمر شدن رادیکال آزاد تولید کرد. واکنش پلیمر شدن می تواند در چندین موضع فعال روی ذرات کاتالیزور آغاز گردد و سرعت انجام واکنش در این مواضع با یکدیگر تفاوت دارد [۴، ۳، ۱].

کاتالیزورهای زیگلر- ناتا بواسطه دارا بودن مواضع فعال و ساختار متفاوت، تعداد زیاد اجزا و همچنین ایجاد پدیده های فیزیکی- شیمیایی نظیر محدودیتهای انتقال جرم در فصل مشترک گاز- مایع در راکتورهای دوغابی، خرد شدن کاتالیزور در ابتدای پلیمر شدن، محدودیت انتقال مونومر به مواضع فعال و راههای انتقال گرما سینتیک پیچیده ای دارند [۵].

کاتالیزورهای زیگلر - ناتا شکلهای متفاوتی از قبیل کاتالیزورهای همگن [۶، ۴، ۳] کاتالیزورهای شبه همگن [۷-۵، ۲] و کاتالیزورهای ناهمگن نگهداری شده و بدون نگهدارنده دارند [۶-۳]. در کاتالیزورهای نگهداری شده از یک پایه به منظور توزیع مناسب مواضع فعال استفاده می گردد [۵، ۴].

کاتالیزورهای بسیار فعال برای پلیمر شدن اتیلن با واکنش میانی تیتانیم تری کلرید و آلکوکسیدهای منیزیم بدست می آید. ساختار اولیه آلکوکسید در خلال واکنش تخریب شده و قطعات جدیدی با سطح مخصوص زیاد بدست می آید. بوهوم [۸] کاتالیزور بسیار فعالی را با استفاده از Mg(OEt)_2 و TiCl_4 و به کمک کاتالیزور AlEt_3 بدست آورد. برای افزایش فعالیت کاتالیزور باید نسبت آلومینیم به تیتانیم را به حدود ۲۰۰-۸۰ به یک رساند. از ترکیبات دیگر منیزیم نظیر Mg(OH)Cl ، Mg(OH)_2 و Mg(OR)_2 نیز استفاده می شود [۹، ۱، ۳].

در مورد پلیمر شدن کاتالیزوری مکانیسمهای متفاوتی پیشنهاد شده، اما به علت پیچیدگی فرایند پلیمر شدن هنوز مکانیسم مورد قبولی ارائه نشده است. هدف از انجام این طرح تهیه کاتالیزور خیلی فعال است که در آن میزان پلیمر تولید شده نسبت به واحد وزن کاتالیزور مصرفی بیشتر می شود و در نتیجه هزینه های تولید کاهش می یابد.

تجربی

مواد

هپتان نرمال و هگزان نرمال بترتیب از مجتمعهای پتروشیمی بندر امام و اراک تهیه شده است. این مواد نخست تقطیر شده و سپس روی بستری از الک مولکولی نوع ۴A/۱۳X و مقداری سیم سدیم قرار گرفته است تا کاملاً خشک و عاری از هر گونه ناخالصی گردد.

گرانروی برای هر نمونه سه بار تکرار شده است. در داخل مخزن (۱) کلروبتزن جوشان قرار دارد و فرصت داده می شود تا دما در داخل پوشش یکپوخت گردد. سپس، با فشار گاز نیتروژن پلیمر حل شده در دکالین به حبایهای بالای گرانروی سنج رانده شده و زمان عبور آن از لوله موین اندازه گیری می شود.

روشها

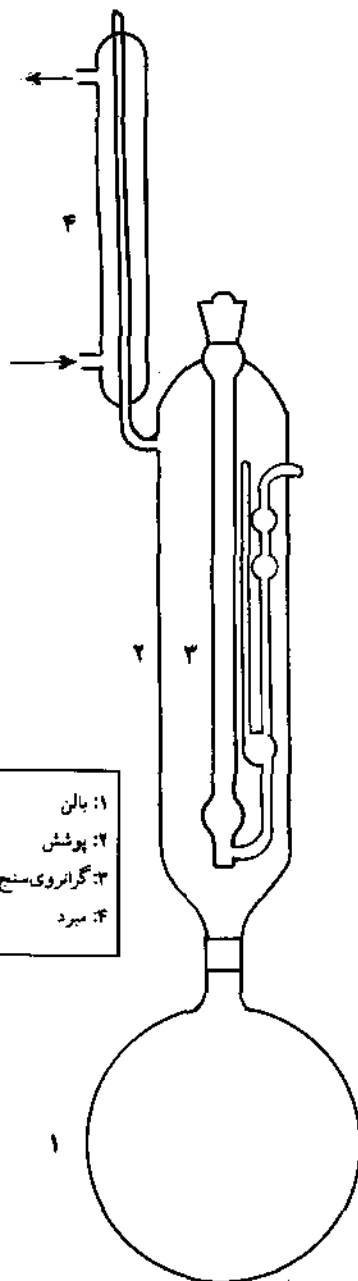
تهیه کاتالیزور $Mg(OC_4H_9)_2/DNBP/TiCl_4$

مقدار ۸ g ۱۰ منیزیم اتوکسید در داخل راکتور تهیه کاتالیزور، که طرح کلی آن در شکل ۲ آمده است، قرار داده شد. ۸۰ mL تولوئن و سپس ۲۰ mL تیتانیم تتراکلرید به راکتور اضافه شد. همراه با عمل همزدن شدید دما تا $90^{\circ}C$ افزایش داده شد. سپس ۲/۷ mL دی نرمال بوتیل فتالات به مخلوط یادشده اضافه و دما تا $115^{\circ}C$ افزایش داده شد. عمل همزدن شدید در این دما به مدت دو ساعت ادامه یافت. سپس دما به $90^{\circ}C$ کاهش داده شده و در این دما محصول واکنش طی دو مرحله و هر بار با ۱۰۰ mL تولوئن شستشو داده شد. سپس، ۸۰ mL تولوئن و پس از آن ۲۰ mL تیتانیم تتراکلرید به محصول واکنش اضافه و مخلوط حاصل به مدت دو ساعت در دمای $115^{\circ}C$ بهم زده شد. محصول بدست آمده در $40^{\circ}C$ طی ده مرحله و هر بار بوسیله ۱۰۰ mL هگزان نرمال شستشو داده شد. محلول آخرین مرحله شستشو برای اطمینان از عدم وجود تیتانیم مورد آزمایش قرار گرفت. محصول در $40^{\circ}C$ تحت خلاء خشک گردید. تمام مراحل تهیه کاتالیزور در اتمسفر نیتروژن خشک انجام شد.

پلیمر شدن اتیلن

پلیمر شدن اتیلن در فشار یک اتمسفر و با استفاده از راکتور شیشه‌ای نیم لیتری در دمای $60^{\circ}C$ انجام گرفت. راکتور مورد استفاده (شکل ۳) از نوع بوچی مدل ۴۸۸ bds است.

برای ثابت نگه داشتن فشار در حین پلیمر شدن از سیستم کنترلی استفاده گردید که مونومر را با همان سرعتی که مصرف می شد وارد راکتور می کرد. ۲۵۰ mL هپتان نرمال به عنوان محیط پلیمر شدن به درون راکتور منتقل و به مدت یک ساعت تحت خلاء (0.5 bar) قرار گرفت. در این مدت راکتور بطور متوسط سه مرتبه بوسیله نیتروژن و سه مرتبه با مونومر پر و خالی شد. این عمل به منظور حذف ناخالصیها و حل شدن مونومر در حلال و کاهش انحلال پذیری ناخالصیها در آن انجام می گیرد. پس از گذشت این زمان، ابتدا آلومینیم تری اتیل به داخل راکتور تزریق شد و بعد از تقریباً ۵ دقیقه کاتالیزور تحت نیتروژن خشک به صورت دوغابی با سرنگ به راکتور اضافه شد. پلیمر شدن به مدت دو ساعت در دمای مورد نظر انجام گرفت.

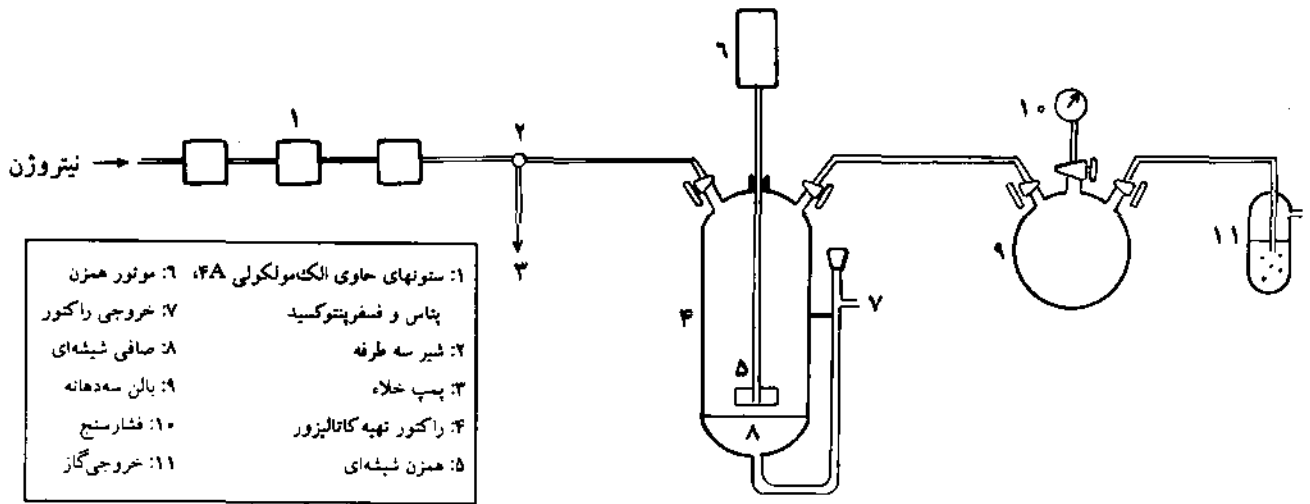


شکل ۱- طرح گرانروی سنج آبله‌ود پوشش دار.

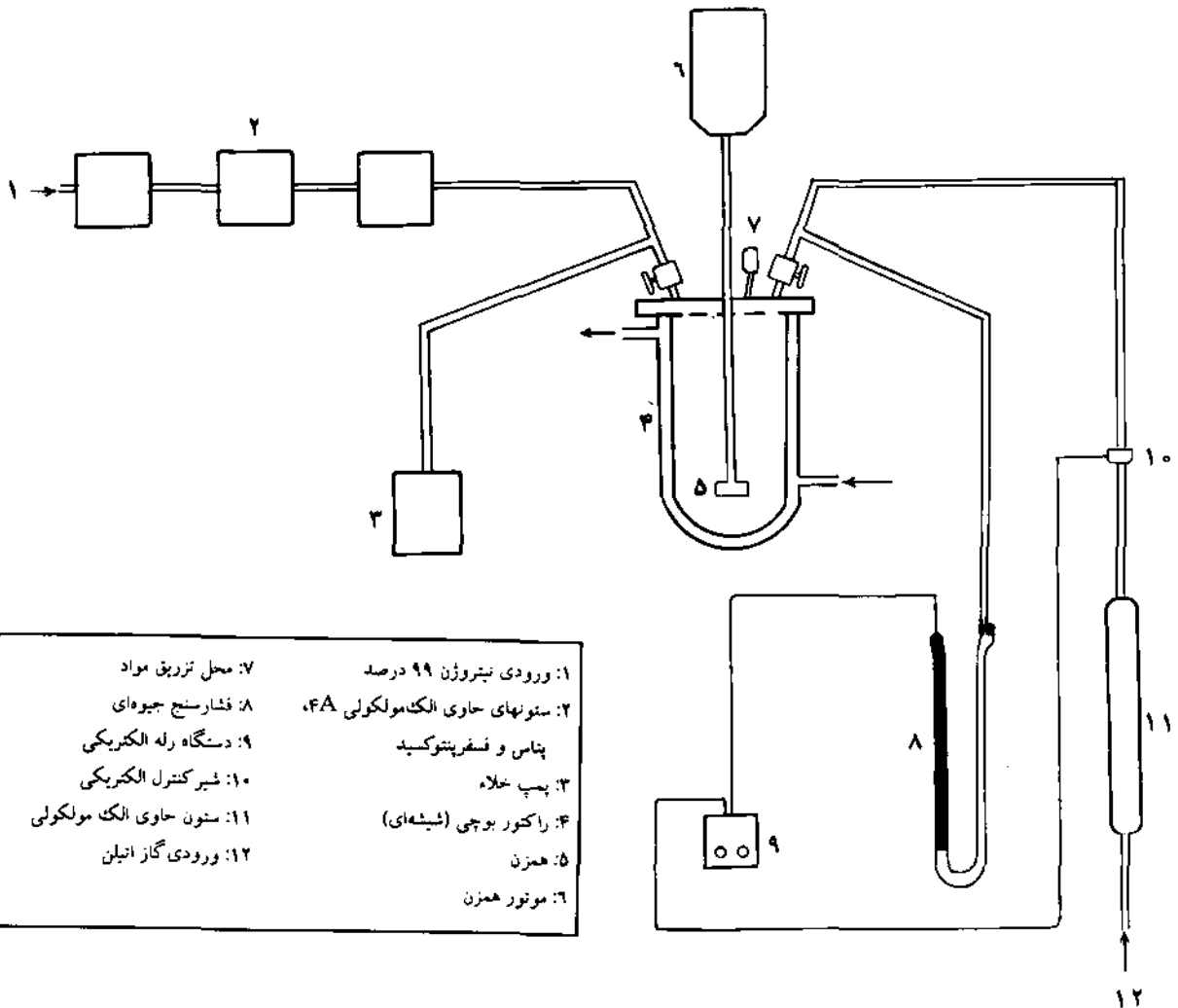
متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانروی از معادله ۱ محاسبه می شود:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha \quad (1)$$

مقادیر K و α در سیستم مورد استفاده بترتیب برابر $10^{-4} \times 6/77$ و $0/67$ است [۱۱]. قطر داخلی لوله موین ۴ mm است. به منظور افزایش دقت در این شرایط، اندازه گیری



شکل ۲ - طرح راکتور تهیه کاتالیزور.



شکل ۳ - طرح راکتور پلیمر شدن.

جدول ۱ - عناصر موجود در کاتالیزور.

نام عنصر	درصد وزنی
منیزیم	۵/۴۱۶۶
کلر	۴۸/۷۶۱۷
تیتانیوم	۱۰/۱۵۲۴

در تمام آزمایشها دور همزن در محدوده ۷۰۱ تا ۷۰۸ rpm تنظیم شد، محدوده‌ای که در آن مشکل انتقال جرم وجود ندارد [۳]. همزن مورد استفاده از نوع پارویی و از جنس فولاد ضدزنگ بود.

نتایج و بحث

شناسایی به کمک فلوروسان پرتو ایکس

عناصر موجود در کاتالیزور تهیه شده با پرتو ایکس شناسایی شد، که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است.

برای تعیین عناصر موجود در پودر پلیمر نیز از فلوروسان پرتو ایکس استفاده شد که نتایج بدست آمده در جدول ۲ ثبت شده است. نکته قابل توجه در این جدول، کاهش میزان کلر در نمونه شستشو شده است. در مصارف پزشکی پلیمرها، یکی از عوامل مهم مقدار کلر است که به علت سمی بودن، مقدار آن نباید از حد معینی تجاوز کند. با توجه به این نکته، پلی اتیلن نوع پزشکی با شستشو بدست می آید.

نسبت مولی آلومینیم به تیتانیوم

نخستین مرحله آزمایشها بدست آوردن نسبت مولی بهینه آلومینیم به تیتانیوم است. در تمام آزمایشهای این قسمت غلظت کاتالیزور 10^{-3} mmol/L است. جدول ۳ نتایج آزمایشهای انجام شده در این مرحله را نشان می دهد.

نسبت مولی بهینه آلومینیم به تیتانیوم حدود ۱۷۰ بدست آمد. با

جدول ۲ - درصد وزنی عناصر موجود در نمونه‌های پلیمری بدست آمده.

نام عنصر	درصد وزنی		
	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۲ (شستشو شده)
آلومینیم	۰/۶۶۸۴	۰/۶۶۸۲	۱/۷۲۷۰
کلر	۳/۷۸۲۷	۳/۷۱۱۱	۱/۹۷۲۷
تیتانیوم	۰/۲۴۲۸	۰/۳۲۲۳	۰/۴۹۶۸

جدول ۳ - تغییرات میزان پلیمر تولیدی با نسبت مولی Al/Ti (زمان پلیمر شدن ۲ ساعت، غلظت تیتانیوم 10^{-3} mmol/L ، حجم هپتان ۲۵۰ mL، دما 60°C و فشار ۱ atm است).

شماره آزمایش	مقدار TEA ی مصرف شده (mmol)	نسبت مولی آلومینیم به تیتانیوم (Al/Ti)	میزان پلی اتیلن تولیدی در ۲ ساعت (g)
۱	۳۷/۳۰	۱۰۸	۲۷/۰۷
۲	۴۶/۶۳	۱۳۵	۵۲/۶۵
۳	۵۱/۸۱	۱۵۰	۵۷/۴۰
۴	۵۶/۹۹	۱۶۵	۵۸/۰۰
۵	۵۹/۴۱	۱۷۲	۵۹/۳۰
۶	۶۲/۱۷	۱۸۰	۵۷/۶۵
۷	۶۴/۵۹	۱۸۷	۵۶/۴۷
۸	۶۷/۳۵	۱۹۵	۵۵/۷۱
۹	۷۷/۳۷	۲۲۴	۵۵/۱۶
۱۰	۸۷/۷۳	۲۵۴	۵۴/۷۴
۱۱	۹۸/۰۹	۲۸۴	۵۱/۱۸

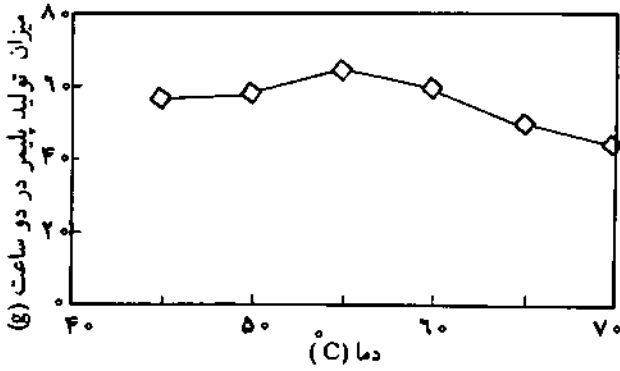
توجه به داده‌های حاصل مشخص می شود که با افزایش میزان آلومینیم تری اتیل تولید پلیمر افزایش یافته و بعد از رسیدن به یک مقدار حداکثر با بیشتر شدن میزان آلومینیم تری اتیل تولید پلیمر کاهش می یابد. افزایش اولیه تولید پلیمر به کاهش تیتانیوم از ظرفیت چهار به سه بوسیله آلومینیم تری اتیل و سپس به آلکیل دار شدن مواضع کاتالیزوری و تبدیل آنها به مواضع فعال نسبت داده می شود.

آلومینیم آلکیل علاوه بر فعالسازی سبب از بین رفتن ناخالصیها می گردد. وجود مقادیر کم آلومینیم تری اتیل مانع کاهش و آلکیل دار شدن تمام مواضع فعال کاتالیزوری ممکن می شود. مکانیسم کاهش و آلکیل دار شدن در آزمایشهای انجام شده توسط چند گروه از پژوهشگران [۱۷-۱۲] اثبات شده است.

کاهش وزن مولکولی پلیمر با افزایش غلظت آلومینیم تری اتیل را می توان به سهولت واکنشهای انتقال نسبت داد. آزمایشهای انجام شده توسط کاشیوا و همکارانش [۱۸] مؤید نظریه فوق است.

آلومینیم تری اتیل اضافی اتمهای تیتانیوم را کاهش داده و Ti^{3+} را به Ti^{2+} تبدیل می کند. فعالیت Ti^{2+} در پلیمر شدن اتیلن کمتر از Ti^{3+} است و در پلیمر شدن پروپیلن فعال نیست [۱۹].

در نسبتهای کم آلومینیم به تیتانیوم واکنش از بین رفتن فعالیت کاتالیزور از درجه اول بوده و در نسبتهای بیشتر آلومینیم به تیتانیوم، واکنش درجه دوم خواهد بود [۲۰].



شکل ۵- منحنی تغییرات میزان تولید پلیمر نسبت به دما (شرایط همانند جدول ۴ است).

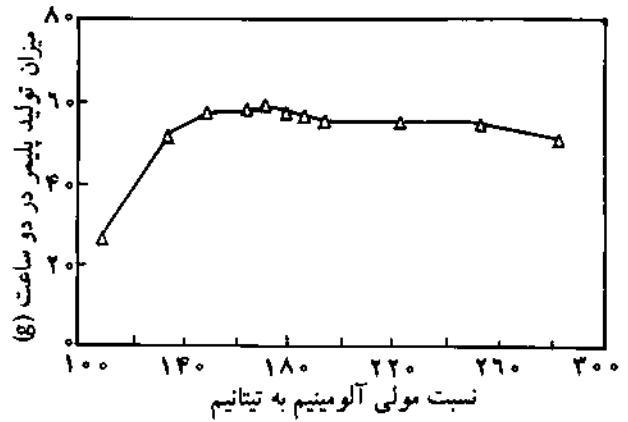
دمای بالاتر سبب برخورد بیشتر مولکولهای گاز با سطح مایع می شود، ولی اثر اصلی افزایش دما این است که قسمت اعظم مولکولهای حل شده دارای انرژی جنبشی لازم برای خروج از مایع می شوند. انحلال پذیری گازها در مایعات بجز در موارد استثنایی با افزایش دما کاهش می یابد [۲۱].

اثر فشار

برای بررسی اثر فشار مونومر بر میزان پلیمر تولیدی، پلیمر شدن در فشارهای متفاوت انجام گردید. بدین منظور نسبت مولی آلومینیم به تیتانیم ۱۷۲ و دمای ۵۵°C انتخاب شد. با توجه به جدول ۵ مشخص می شود که با ازدیاد فشار، میزان تولید پلیمر نیز بطور پیوسته افزایش می یابد. فشار یکی از پارامترهای مهم در اکثر فرایندهای پلیمر شدن است. در پلیمر شدن اتیلن بوسیله کاتالیزور مورد استفاده، همان طور که از نتایج بدست آمده پیداست، بیشتر شدن فشار، تولید پلیمر را بصورت نمایی افزایش می دهد (شکل ۶). با شروع پلیمر شدن و رشد زنجیرهای پلیمری تعدادی از مواضع فعال در زیر لایه های پلیمری قرار می گیرند. افزایش فشار سبب شکستن ذرات کاتالیزور شده و در نتیجه، مواضع

جدول ۵ - میزان تولید پلیمر در فشارهای مختلف (شرایط پلیمر شدن همانند جدول ۴ است).

شماره آزمایش	فشار (bar)	میزان پلیمر تولیدی در دو ساعت (g)
۱	۱	۵۹/۳۰
۲	۳	۹۶/۷۶
۳	۵	۱۴۰/۶۵
۴	۷	۱۹۷/۳۲
۵	۹	۲۵۰/۲۸



شکل ۴- منحنی میزان تولید پلیمر در برابر نسبت مولی آلومینیم به تیتانیم، شرایط پلیمر شدن همانند جدول ۳ است.

اثر دما

اثر دما در محدوده ۴۵ تا ۷۰°C بر میزان پلیمر تولیدی در نسبت مولی آلومینیم به تیتانیم ۱۷۲ و فشار یک اتمسفر بررسی شد. نتایج بدست آمده در جدول ۴ و شکل ۴ ارائه شده است.

همان طور که از داده های این جدول مشاهده می شود، بیشترین مقدار پلیمر در دمای ۵۵°C بدست آمده است. با افزایش دما میزان پلیمر تولیدی افزایش یافته و بعد از رسیدن به یک مقدار حداکثر، کاهش نشان می دهد (شکل ۵). در دمای پایین مرحله تعیین کننده سرعت، واکنش شیمیایی است، که با زیاد شدن دما سرعت آن افزایش می یابد. لذا، در مراحل اولیه با بالا رفتن دما تولید پلیمر بیشتر می شود. دماهای بسیار بالا سبب تخریب برگشت ناپذیر مواضع فعال می شود [۵]. از طرفی، با افزایش دما، نفوذ مونومر تعیین کننده سرعت پلیمر شدن می گردد. از این رو، میزان پلیمر تولیدی در دماهای بالا روند کاهشی خواهد داشت. افزایش دما انحلال پذیری گاز را در مایع کم می کند. اگر چه

جدول ۴ - تغییرات میزان تولید پلیمر نسبت به دما (زمان پلیمر شدن ۲ ساعت، نسبت مولی آلومینیم به تیتانیم ۱۷۲، حجم هپتان ۲۵۰ mL و فشار ۱ atm است).

شماره آزمایش	دما (C)	میزان پلیمر تولیدی در دو ساعت (g)
۱	۴۵/۰	۵۶/۳۲
۲	۵۰/۰	۵۸/۰۲
۳	۵۵/۰	۶۴/۶۸
۴	۶۰/۰	۵۹/۳۰
۵	۶۵/۰	۴۹/۷۷
۶	۶۹/۸	۴۴/۶۲

جدول ۶ - میزان تولید پلیمر در حجمهای مختلف هیدروژن (زمان پلیمر شدن ۲ ساعت، غلظت تیتانیم 10^{-3} mmol/L ، $1/38 \times 10^{-2}$ حجم هپتان 0.25 mL ، دما 55°C و فشار 1 atm است).

شماره آزمایش	حجم هیدروژن (mL)	میزان پلی اتیلن تولیدی در دو ساعت (g)
۱	۱۰	۳۷/۸۵
۲	۲۰	۵۳/۷۲
۳	۳۰	۲۲/۱۹

عبور دکالین خالص از لوله مویین و در مراحل بعد زمانهای عبور دکالین به همراه پلیمر با غلظتهای متفاوت اندازه گیری می شود. روش محاسبات بطور نمونه در مورد آزمایشی که در آن از 10 mL هیدروژن استفاده شده در جدول ۷ نشان داده شده است. در این جدول، η_{rel} نشان دهنده گرانروی نسبی و η_{sp} معرف گرانروی ویژه است.

طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

برای شناسایی پلیمر، نمونه هایی از پلیمر تولیدی به کمک دستگاه FTIR شناسایی شد. نمونه مورد نظر در نسبت آلومینیم به تیتانیم حدود 170 ، فشار 1 atm و دمای 55°C پلیمر شد. طیف بدست آمده در شکل ۷ ارائه شده است.

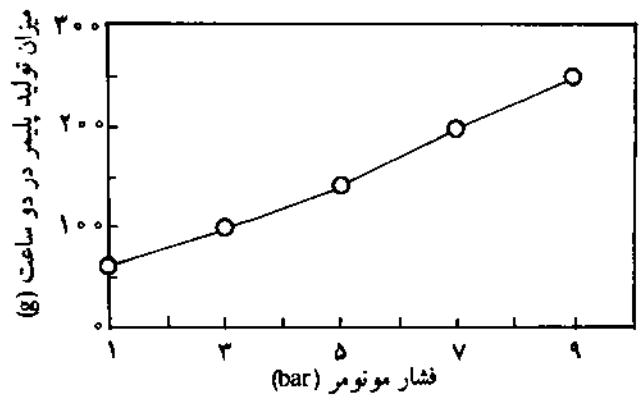
از روی این طیف و مقایسه آن با طیفهای مرجع ساتلر [۲۴] و بروکر [۲۵] مشخص می شود که نمونه مورد نظر HDPE است.

تعیین چگالی

چگالی دو نمونه پلیمر در دمای 23°C اندازه گیری شده است (جدول ۸). چگالی نمونه های تولید شده در محدوده چگالی گزارش شده برای پلی اتیلن سنگین (حدود $0.970 - 0.940 \text{ g/cm}^3$) قرار می گیرد [۲۶].

گرماسنجی

با توجه به منحنیهای بدست آمده از گرماسنجی پوشی تفاضلی و اندازه گیری انرژی لازم برای ذوب نمونه های مورد نظر و مقایسه آن با



شکل ۶ - منحنی تغییرات میزان تولید پلیمر نسبت به فشار (شرایط همانند جدول ۵ است).

جدیدی را که قابلیت پلیمر شدن دارند در معرض محیط واکنش قرار می دهد. شکسته شدن ذرات کاتالیزور، بویژه در مراحل اولیه پلیمر شدن، در آزمایشهای انجام شده توسط وب [۲۲] و کیسن و همکارانش [۲۳] اثبات شده است. از طرفی، با افزایش فشار غلظت مونومر در فاز مایع افزایش می یابد.

اثر هیدروژن

حجمهای مختلفی از هیدروژن به منظور کنترل وزن مولکولی به داخل راکتور تزریق شد. هیدروژن تقریباً سه دقیقه پس از کمک کاتالیزور اضافه گردید که نتایج حاصل در جدول ۶ آمده است.

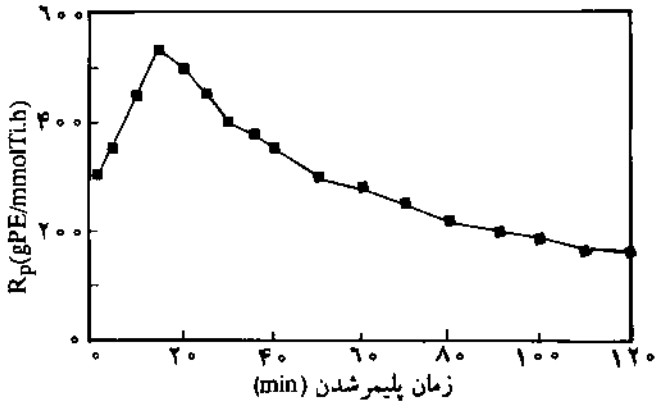
از هیدروژن در پلیمر شدن زیگلر-ناتا به عنوان عامل انتقال دهنده زنجیر استفاده می شود. واکنشهای انتقال کنترل کننده وزن مولکولی اند. افزایش میزان هیدروژن تزریق شده به داخل راکتور کاهش وزن مولکولی را بیشتر می کند. بنابراین، درصدی از زنجیرهای کوچک در محیط واکنش حل شده و در نتیجه، میزان پلیمر تولید شده در مقادیر زیاد هیدروژن کاهش نشان می دهد. ممکن است غلظت زیاد هیدروژن باعث تغییر مواضع فعال و کاهش فعالیت آنها گردد [۳].

تعیین متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانروی

به منظور تعیین متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانروی، ابتدا زمان

جدول ۷ - محاسبات انجام شده برای پلیمر با تزریق 40 mL Hep (شرایط پلیمر شدن همانند جدول ۶ است).

$\ln(\eta_{sp}/C)$	η_{sp}/C	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	$\ln(\eta_{rel})$	$\eta_{rel} = 1/l_0$	$C(\text{g}/100 \text{ mL})$
۵/۸۲۸	۱۳/۱۶۸	۳/۲۹۲	۱/۴۵۷	۴/۲۹۲	۰/۲۵۰
۵/۸۳۰	۱۰/۵۹۶	۱/۹۹۲	۱/۰۹۶	۲/۹۹۱	۰/۱۸۸
۵/۸۶۹	۹/۴۱۳	۱/۴۱۲	۰/۸۸۰	۲/۴۱۲	۰/۱۵۰
۵/۸۹۱	۸/۷۰۴	۱/۰۸۸	۰/۷۳۶	۲/۰۸۸	۰/۱۲۵



شکل ۸- منحنی سینتیکی سرعت-زمان برای کاتالیزور تهیه شده (زمان پلیمر شدن ۲ ساعت، نسبت مولی آلومینیم به تیتانیم حدود ۱۷۰، حجم هپتان ۲۵۰ mL، دما ۵۵°C و فشار ۱ atm است).

۲ برابر ۸۴/۵۸°C - بدست آمده است.
 منحنی سینتیکی رسم شده با کمک دستگاه شمارنده در شکل ۸ ارائه شده است.

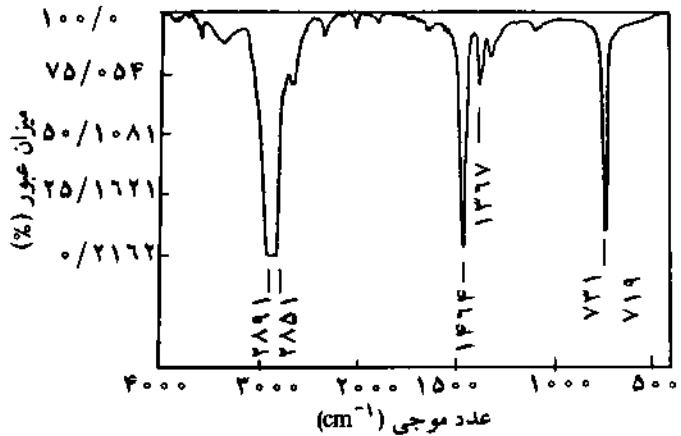
نتیجه گیری

پلیمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتا از چند جنبه مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج حاصل بشرح زیر است:

- ۱- سرعت پلیمر شدن، ابتدا افزایش و پس از رسیدن به یک حداکثر کاهش می یابد، که مشخصه پلیمر شدن با استفاده از کاتالیزورهای نگهداری شده روی ترکیبات منیزیم است.
- ۲- غلظت آلومینیم آلکیل اثر عمده ای بر پلیمر شدن دارد. برای هر نوع کاتالیزور مقدار بهینه ای وجود دارد. برای کاتالیزور مورد استفاده مقدار بهینه در نسبت مولی آلومینیم به تیتانیم حدود ۱۷۰ بدست می آید.
- ۳- دمای بهینه برای پلیمر شدن حدود ۵۵°C حاصل می شود.
- ۴- حداکثر محصول پلیمر در تزریق هیدروژن به میزان ۸۰ mL H₂/L Hep بدست می آید.
- ۵- پلیمر تهیه شده از نوع پلی اتیلن سنگین است.
- ۶- منیزیم اتوکسید به عنوان نگهدارنده انتخاب خوبی است، زیرا خاصیت جذب رطوبت کمتری نسبت به منیزیم کلرید دارد.

فقدانی

بدینوسیله از مسئولان محترم دفتر پژوهش و توسعه مجتمع های شرکت سهامی پتروشیمی ایران، پتروشیمی اراک و بندر امام که در تهیه مواد



شکل ۷- طیف FTIR پلی اتیلن تولید شده (شرایط پلیمر شدن همانند جدول ۶ است).

انرژی لازم برای ذوب پلی اتیلن صد درصد بلوری، درصد تبلور نمونه ها با در نظر گرفتن تناسب مستقیم تعیین می شود که نتایج آن در جدول ۹ ارائه شده است.

در پلیمر شدن نمونه شماره دو، بعلت وجود هیدروژن، واکنش انتقال بیشتر انجام گرفته و باعث کاهش وزن مولکولی شده است. با کاهش وزن مولکولی، قرار گرفتن زنجیرهای کوتاه در واحدهای بلوری راحت تر انجام می گیرد و در نتیجه، میزان تبلور این نمونه افزایش می یابد. با استفاده از دستگاه DMTA دمای انتقال شیشه ای نمونه شماره جدول ۸- چگالی پلیمر تولید شده در دو دمای مختلف (شرایط پلیمر شدن همانند جدول ۶ است).

شماره نمونه ها	دمای پلیمر شدن (°C)	میزان تزریق هیدروژن (mL)	چگالی (g/cm ³)
۱	۵۵	۰	۰/۹۴۵۰
۲	۶۰	۲۰	۰/۹۴۸۹

جدول ۹- درصد تبلور پلیمر های تولید شده (شرایط پلیمر شدن همانند جدول ۶ است).

شماره نمونه	گرمای ذوب (ΔH _f) (cal/g)	درصد تبلور
پلی اتیلن یک ^۱	۳۷۰/۰۳	۱۰۰
دو ^۲	۴۲/۸۸	۵۰/۱۱

۱: بدون تزریق هیدروژن

۲: با تزریق ۸۰ mL H₂/L Hep

۳: از مرجع ۲۶ بدست آمده است.

- 12 Keii T. et al.; *Makromol. Chem.*; **183**, 2285-2304 , 1982.
- 13 Chien J. C. W. and Wu J. C.; *J. Polym. Sci. , Polym. Chem.*; **20**, 2461-76, 1982.
- 14 Ammendola P. and Zambelli A.; *Makromol. Chem.*; **185**, 2451-57, 1984.
- 15 Nirisen Φ. et al.; *Makromol. Chem.; Rapid Commun.*; **7**, 103-8, 1986.
- 16 Chien J. C. W. et al.; *J. Polym. Sci. , Polym. Chem.*; **27**, 1499-1514, 1989.
- 17 Kohara K. et al.; *Makromol. Chem.*; **180**, 2139-51, 1979.
- 18 Kashiwa N. et al.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; **25**, 43-70, 1986.
- 19 Forte M.C. and Coutinho F.M.B.; *Eur. Polym. J.*; **32**, 2, 223-31, 1996.
- 20 Farina M.; *Trends in Polymer Science*; **2**, 3, 80-6, 1994.
- 21 Kakugo M. et al.; *Macromolecules*; **21**, 314, 1988.
- 22 Webb S. W. et al.; *Can. J. Chem. Eng.*; **69**, 665-81, 1991.
- 23 Kissin Y. V. et al.; *Eur. Polym. J.*; **6**, 267, 1970.
- 24 *Sadtler Research Laboratories, Spectra Displayed*; Copyright 1980.
- 25 *Bruker Analytische Messtechnik, Spectra Displayed*; Copyright 1984.
- 26 Mark H. F. et al.; *Encyclopedia of Polymer Science & Technology*; John Wiley & Sons, **6**, 454-77, 1986.

اولیه جهت اجرای این طرح همکاری صمیمانه داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- 1 Boor J.; *J. Polym. Sci.*; **C1**, 257 , 1963.
- 2 Tait P. J. T. and Watkins N. D.; *Comprehensive Polymer Science*; Allen G. and Bevington J. C. (Eds.), Pergamon, **4**, 533-73, 1989.
- 3 Boor J.(Jr.); *Ziegler - Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic, 1979
- 4 Nenitzescu C. D. et al.; *Angew. Chem.*; **68**, 438, 1956.
- 5 Cossee P.; *Proceedings of the 6th International Congress on Coordination Chemistry*; Macmillan, 241, 1961.
- 6 Locatelli P.; *Trends in Polymer Science*; **2**, 3, 87-91, 1994.
- 7 Stevens P.; *Polymer Chemistry*; Oxford University, 271-295, 1992.
- 8 Bohm L.L.; *J. Appl. Poly. Sci.*; **29**, 279-289, 1984.
- 9 Dusseault J. J. A. and Hsu C.C.; *J. M. S. Rev. Macromol. Chem. Phys.*; **C33**, 2, 103-45, 1993.
- 10 Gloor P. E.; *An Intensive Short Course on Polymer Production Technology*; Greece, 1-32, 1981.
- 11 Ystenses M.; *J. Catal.*; **129**, 383-401, 1991.