

مطالعه پلیمر شدن دوغابی اتیلن در مجاورت ضد جرم آمین چرب با کاتالیزور زیگلر - ناتا به روش طراحی آزمایش فاکتوریل کامل ۲^۳

Slurry Polymerization of Ethylene in the Presence of Fatty Amine Anti-fouling by Ziegler-Natta Catalyst through a 2³ Full Factorial Experimental Design

سید مجتبی موسوی، شکوفه حکیم*، مهدی نکومنش حقیقی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مهندسی پلیمریزاسیون،

صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

در یافت: ۸۳/۱۰/۲۹، پذیرش: ۸۴/۳/۱۰

چکیده

در این پژوهش، از طراحی آزمایش فاکتوریل کامل ۲^۳ برای ارزیابی پلیمر شدن اتیلن، در مجاورت ضد جرم آمین چرب آروستات ۳۰۰ به عنوان عامل ضد الکتریسیته ساکن، استفاده شده است. نسبت مولی کمک کاتالیزور به کاتالیزور Al/Ti، دما و غلظت ضد جرم بر حسب g/mmol Ti به عنوان متغیرهای مستقل بررسی شده‌اند. متغیرهای وابسته شامل، فعالیت کاتالیزور، MFI، دمای ذوب و درصد بلورینگی پلیمر است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری فعالیت کاتالیزور و مشخصات پلیمر به روش پاسخ سطح بررسی و مدل شده‌اند. مشاهده شده است که غلظت ضد جرم، بیشترین اثر را بر فعالیت کاتالیزور داشته. در صورتی که تغییرات آن بر خواص پلیمر بی اثر است. MFI و دمای ذوب پلیمر تحت تأثیر عامل دما تغییر می‌کنند و بلورینگی آن با تغییر سطوح متغیرهای مستقل دچار تغییر نشده است.

واژه‌های کلیدی

جرم، کاتالیزور زیگلر-ناتا، پلیمر شدن دوغابی، اتیلن، طراحی آزمایش

مقدمه

به عنوان پروتون عمل کند [۱]. مثال این نگهدارنده‌ها، سیلیکا، آلومینا و منیزیم اتیلات است. در اثر واکنش این مراکز اسیدی با زنجیرهای پلیمر، یون کربونیوم تشکیل می‌شود. یونهای کربونیوم هیدروکربنهایی با بار مثبت‌اند که به وسیله واکنش با محل اسیدی شکل

به جز فرایند پلیمر شدن در محلول که کاتالیزورها معمولاً در محیط حل می‌شوند در پلیمر شدن دوغابی اتیلن بهتر است که کاتالیزور روی نگهدارنده قرار گیرد. نگهدارنده در سطح خود دارای گروه OH- است که به عنوان عامل اسیدی شناخته می‌شود و هیدروژن این گروه قادر است

Key Words

fouling, Ziegler-Natta catalyst, slurry polymerization, ethylene, experimental design

دمای اتاق به راکتور تزریق شد. راکتور مورد استفاده، مجهز به ژاکت کنترل دما و همزن بود. در تمام مدت آزمایش (۱h) دور همزن ۸۰۰ rpm و فشار درون ظرف به کمک ورود پیوسته مونومر اتیلن در ۸ bar ثابت نگه داشته شد. قبل از پلیمر شدن، راکتور به وسیله جریان گاز نیتروژن، تخلیه شد. این عمل به مدت ۳۰ min و حدود ۲۰ مرتبه تکرار شد. در نهایت راکتور با گاز اتیلن اشباع شد سپس، تزریق ضد جرم، کمک کاتالیزور و کاتالیزور تحت فشار اتیلن انجام گرفت. در تمام آزمایشها مقدار ۰/۱۵ g هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر به ظرف تزریق شده، سپس با ورود مداوم اتیلن فشار درون ظرف، به مقدار ۸ bar رسانده شد. در پایان واکنش، جریان مونومر قطع و دمای پلیمر شدن به دمای محیط رسیده، واکنش متوقف شد.

طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کامل

هدف از طراحی آزمایش تلاش برای مشخص کردن متغیرهای مستقل یا عواملی است که سبب تغییر در خروجی یا متغیرهای وابسته می شوند [۷]. طراحی آزمایش با یک تکرار برای مطالعه اثر ضد جرم آرموستات ۳۰۰ در پلیمر شدن اتیلن انجام گرفت. داده‌های آماری مربوط به پلیمر شدن، با استفاده از نرم افزار Minitab بر اساس تجزیه واریانس بررسی شد. جدول تجزیه واریانس با محاسبه جمع مربعات، درجات آزادی، میانگین مربعات متغیرهای مستقل و برهمکنشهای بین آنها بدست می‌آید [۸]. در اینجا طراحی آزمایش فاکتوریل کامل با متغیرهای مستقل Al/Ti که معرف نسبت مولی کمک کاتالیزور به کاتالیزور است، غلظت ضد جرم بر حسب g/mmol Ti و دما، در دو سطح بررسی شد. سطوح عوامل مستقل در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. بهتر است در طراحی انجام شده تکرارپذیری انجام گیرد. این امر اجازه می‌دهد که خطای آزمایش در کنار اهداف دیگر تخمین زده شود [۸]. در این پژوهش، آزمایشها با یک تکرار انجام شده است. در طراحی این آزمایش روش فاکتوریل کامل ۳۳ بکار رفته، سه عامل در دو سطح در نظر گرفته شده‌اند. بنابراین، ۱۶ آزمایش انجام شده است.

جدول ۱ سطوح عوامل متغیر مستقل در پلیمر شدن اتیلن.

سطح بالا	سطح پایین	متغیرهای مستقل
۲۰۰	۱۰۰	نسبت مولی Al/Ti
۸۰	۶۰	دما (°C)
۰/۶۶	۰/۱۶	آرموستات ۳۰۰ (g/mmol Ti)

می‌گیرند [۲]. در فاز دوغابی مهمترین علت ایجاد بار الکتریکی ساکن، جذب و دفع ذرات جامد است، ضمن اینکه این مسأله به قطبیت محیط نیز وابسته است [۳]. این ذرات باردار برای تخلیه بار ساکن خود، تمایل دارند که به سطح دیواره راکتور بچسبند به این ترتیب با شروع پلیمر شدن، ذرات پلیمر به شکل موضعی روی سطح راکتور می‌نشینند و به مرور زمان بازده انتقال گرما کاهش یافته، شکل شناسی ذرات پلیمر تغییر می‌کند و با ادامه روند تشکیل جرم عملکرد راکتور با مشکل مواجه خواهد شد [۴]. برای جلوگیری از ایجاد جرم می‌توان از افزودنیهای مناسب به نام ضد جرم (anti-fouling) استفاده کرد [۴-۶]. در این پژوهش، اثر ضد جرم نوع آمین چرب (آرموستات ۳۰۰) به عنوان عامل ضد الکتریسیته ساکن بر فعالیت کاتالیزور زیگلر - ناتا حاصل واکنش $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ با TiCl_4 ، مطالعه و خواص پلیمر به روش طراحی آزمایش فاکتوریل کامل بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی اتیلن ساخته شده در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گازهای اتیلن، هیدروژن و نیتروژن با خلوص ۹۹/۹ درصد، هگزان خشک نگهداری شده روی الک مولکولی در مجاورت نوار سدیم به عنوان رقیق کننده و کاتالیزور زیگلر - ناتا ساخت مجتمع پتروشیمی اراک با نسبت اتمی Ti/Mg/Cl : ۰/۱۳۵/۱/۲۳ استفاده شد. همچنین، کمک کاتالیزور AlEt_3 ساخت شرکت Schring AG و ضد جرم آمین چرب (Armostat ۳۰۰) با فرمول (۲-hydroxyethyl)amine AlkylC_{۱۴}-C_{۱۸}bis ساخت شرکت Akzo Nobel Chemical بکار رفت.

دستگاهها

در این پژوهش، شاخص جریان مذاب پلیمر به وسیله دستگاه Ceast مدل ۷۰۲۶ ساخت ایتالیا در دمای ۱۹۰°C با وزنه ۲/۱۶ kg طبق استاندارد ASTM D۱۲۳۸-۹۵ و درصد بلورینگی و دمای ذوب (T_m) پلیمر به وسیله دستگاه DSC مدل ۸۲۰-E DSC-۴ Mattler Toledo ساخت سوئیس مطابق استاندارد ASTM D ۳۴۱۸-۹ اندازه گیری شد. همچنین، راکتور بوچی همزن دار با حجم ۱L از جنس فولاد ضد زنگ برای پلیمر شدن بکار رفت.

روشها

جور پلیمر شدن دوغابی اتیلن

۴۰۰mL هگزان خشک نگهداری شده در الک مولکولی و نوار سدیم در

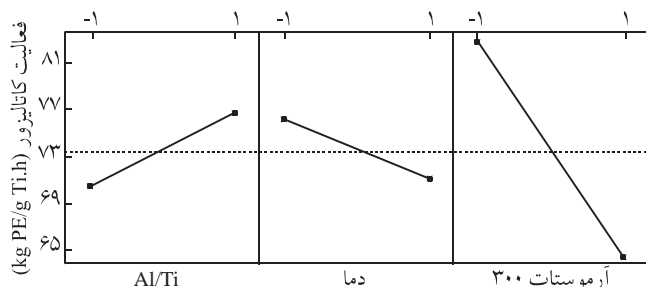
نتایج و بحث

x نشان داده شده، دمای واکنش (y) و غلظت ضد جرم (z)، در پلیمر شدن اتیلن بررسی شده است. مقادیر x، y و z که معرف سطوح هر عامل هستند با +1 و -1 مشخص می شوند. شکل ۱ اثر اصلی مربوط به هر عامل را روی فعالیت نشان می دهد. در این شکل مشاهده می شود که بیشترین اثر بر فعالیت کاتالیزور ناشی از عامل ضد جرم آرموستات ۳۰۰ است.

در نرم افزار Minitab اثر هر عامل بر فعالیت کاتالیزور و ضریبی که این عوامل بر فعالیت آن اعمال می کنند، قابل محاسبه و ارزیابی است. اثر اصلی، معرف میزان تغییر در پاسخ به ازای تغییر در سطح عامل است [۸]. این نرم افزار، با تجزیه واریانس (Two-Way ANOVA) اثرات اصلی دو عامل (دو عامل مستقل با چند سطح) و آزمایش برهمکنش بین آنها را بررسی می کند. برهمکنش بین هر دو عامل در شکل ۲ مشاهده می شود. برهمکنش بین دو عامل معرف وابستگی پاسخ یک عامل در سطح مورد نظر نسبت به سطوح عوامل دیگر است [۸]. همان طور که در شکل های ۲ (الف) و (ب) مشاهده می شود بین عوامل آرموستات ۳۰۰ و Al/Ti همچنین بین آرموستات ۳۰۰ و دما برهمکنش وجود ندارد. در صورتی که بین عوامل Al/Ti و دما برهمکنش مضاعف دیده می شود. در جدول ۵ اثر هر عامل یا ضریب آن بر پاسخهای مورد نظر مشخص شده است. همان طور که در جدول ۵ مشاهده می شود، بیشترین اثر بر پاسخ فعالیت کاتالیزور، مربوط به برهمکنش دما و Al/Ti با ضریب -۷۰۴۹ بوده، ولی با توجه به مقدار P در جدول ۴، هیچ یک از برهمکنشهای روی پاسخ اثر قابل توجهی نداشته اند. پاسخ سطح فعالیت کاتالیزور برای سه عامل x، y و z به شکل نمودار سطح در شکل ۳ نشان داده شده است. برای بیان رابطه بین عوامل و متغیر پاسخ از مدل Cubic استفاده شده است [۹، ۱۰].

معادله پاسخ سطح با توجه به جدول ۵ به شکل معادله (۱) بیان می شود:

$$\text{فعالیت} = ۷۳/۶۶۶ + ۳/۱۳۷x - ۲/۵۱۸y - ۹/۱۳z - ۷۰۴۹xy + ۰/۸۷۴xz + ۰/۴۳۴yz + ۰/۶۹۷xyz \quad (1)$$



شکل ۱ اثرات اصلی Al/Ti، دما و آرموستات ۳۰۰ بر فعالیت کاتالیزور.

در جدول ۲ طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کامل نشان داده شده است. در این جدول اعداد -1 و +1 کدهای معرف سطوح پایین و بالای هر عامل است که در نرم افزار تعریف شده اند.

در جدول ۳ اطلاعات مربوط به اندازه گیری فعالیت کاتالیزور (Kg PE/g Ti.h)، MFI پلیمر (g/۱۰min)، درصد بلورینگی و دمای ذوب برای نمونه های پلی اتیلن حاصل از ۱۶ آزمایش بر اساس طراحی آزمایش فاکتوریل کامل نشان داده شده است. در جدول ۴ اهمیت احتمال مقدار P (P-value) برای متغیرهای وابسته ذکر شده است. اثر متغیرهای مستقل Al/Ti، دما و غلظت ضد جرم بر پاسخهای مورد بررسی، زمانی از اهمیت برخوردارند که مقدار P از ۰/۰۵ کمتر باشد [۹].

در ادامه از این جدول برای بررسی اثر هر متغیر و اهمیت برهمکنش متغیرها بر پاسخ استفاده خواهد شد.

پاسخ سطح برای فعالیت کاتالیزور

تغییرات فعالیت کاتالیزور به وسیله سه عامل نسبت مولی Al/Ti که با متغیر

جدول ۲ کدگذاری سطوح عوامل برای طراحی آزمایش فاکتوریل کامل در پلیمر شدن اتیلن.

آزمایش	Al/Ti	دما (°C)	آرموستات ۳۰۰ (g/mmol Ti)
۱	-۱	-۱	-۱
۲	-۱	-۱	-۱
۳	-۱	-۱	+۱
۴	-۱	-۱	+۱
۵	-۱	+۱	+۱
۶	-۱	+۱	-۱
۷	-۱	+۱	-۱
۸	-۱	+۱	-۱
۹	-۱	-۱	+۱
۱۰	-۱	-۱	+۱
۱۱	-۱	+۱	+۱
۱۲	-۱	+۱	+۱
۱۳	+۱	-۱	+۱
۱۴	+۱	-۱	+۱
۱۵	+۱	+۱	+۱
۱۶	+۱	+۱	+۱

جدول ۳ مقادیر فعالیت کاتالیزور (kg PE/g Ti.h)، MFI، %X_c و T_m اندازه گیری شده برای ۱۶ آزمایش بر اساس طراحی آزمایش فاکتوریل کامل ۲^۳.

آزمایش	Al/Ti	دما (°C)	آرموستات ۳۰۰ (g/mmol Ti)	فعالیت کاتالیزور (kg PE/g Ti.h)	(MFI) (g/۱۰min)	دمای ذوب (°C)	بلورینگی (%)
۱	۱۰۰	۶۰	۰/۱۶	۷۳/۰۰	۰/۰۸۳	۱۳۵/۲۷	۶۵/۳۲
۲	۱۰۰	۶۰	۰/۱۶	۸۶/۹۸	۰/۰۶۵	۱۳۵/۲۵	۶۵/۱۰
۳	۱۰۰	۶۰	۰/۶۶	۸۵/۴۵	۰/۰۵۷	۱۳۵/۱۱	۶۶/۳۱
۴	۱۰۰	۶۰	۰/۶۶	۶۹/۵۶	۰/۰۴۸	۱۳۵/۰۶	۶۸/۷۲
۵	۱۰۰	۸۰	۰/۶۶	۵۵/۶۷	۰/۷۳۰	۱۳۴/۳۷	۶۸/۶۲
۶	۱۰۰	۸۰	۰/۶۶	۶۵/۴۱	۰/۴۳۰	۱۳۴/۸۸	۶۵/۰۵
۷	۱۰۰	۸۰	۰/۱۶	۶۹/۵۶	۰/۷۱۰	۱۳۴/۹۶	۶۶/۷۷
۸	۱۰۰	۸۰	۰/۱۶	۸۵/۶۰	۰/۳۱۰	۱۳۴/۲۵	۷۰/۳۰
۹	۲۰۰	۶۰	۰/۱۶	۸۳/۵۰	۰/۰۷۱	۱۳۵/۳۳	۶۷/۲۴
۱۰	۲۰۰	۶۰	۰/۱۶	۹۹/۵۱	۰/۰۵۵	۱۳۵/۳۸	۶۵/۴۰
۱۱	۲۰۰	۸۰	۰/۱۶	۷۶/۵۴	۰/۵۵۰	۱۳۵/۲۷	۶۷/۱۳
۱۲	۲۰۰	۸۰	۰/۱۶	۸۷/۶۸	۰/۶۸۰	۱۳۵/۰۷	۶۹/۲۳
۱۳	۲۰۰	۶۰	۰/۶۶	۶۷/۹۳	۰/۰۴۸	۱۳۵/۱۸	۶۵/۳۵
۱۴	۲۰۰	۶۰	۰/۶۶	۷۶/۵۴	۰/۰۴۲	۱۳۵/۲۵	۶۶/۲۱
۱۵	۲۰۰	۸۰	۰/۶۶	۵۹/۱۵	۰/۷۶	۱۳۴/۹۱	۶۶/۳۷
۱۶	۲۰۰	۸۰	۰/۶۶	۶۹/۵۸	۰/۴۰	۱۳۴/۷۵	۶۴/۳۵

$$(۲) \quad ۹/۱۳z - ۷۳/۶۶۶ = \text{فعالیت}$$

با توجه به ضریب منفی z در معادله (۲) مشاهده می شود که عامل آرموستات ۳۰۰ در سطوح بالای غلظت، فعالیت کاتالیزور را کاهش داده، در سطوح پایین سبب افزایش فعالیت آن می شود.

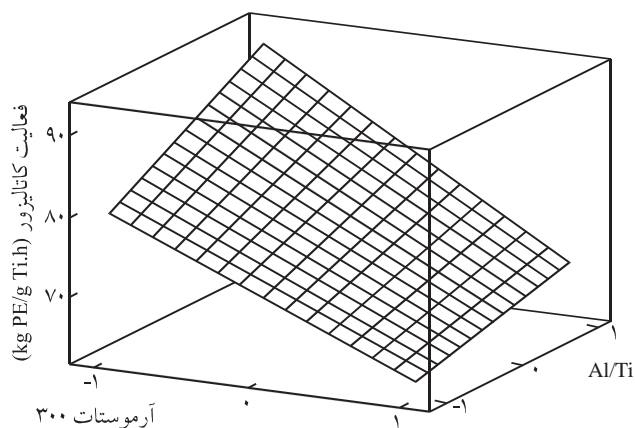
شکل ۳ نمودارهای پاسخ سطح فعالیت کاتالیزور را تحت تأثیر عوامل Al/Ti، دما و آرموستات ۳۰۰ نشان می دهد. همان طور که در شکل ۳ (ج) مشاهده می شود، انحنا در پاسخ سطح نشان دهنده وجود برهمکنش بین Al/Ti و دماست [۱۰]. این برهمکنش نسبت به دیگر برهمکنشها دارای ضریب بزرگتری است، اما با توجه به مقدار P و بزرگ بودن آن، اثر آن بر فعالیت کاتالیزور ناچیز است.

شکلهای ۳ (الف)، (ب) و (ج) نشان می دهند که بیشترین تغییر در فعالیت کاتالیزور ناشی از تغییر سطح آرموستات ۳۰۰ است. این نکته به وسیله جدول مقادیر P نیز تأیید می شود. مقدار P مربوط به عامل آرموستات ۳۰۰ برابر ۰/۰۴ است که از مقدار احتمال خطای ۰/۰۵ کوچکتر است و نشان دهنده اهمیت اثر عامل ضد جرم بر فعالیت کاتالیزور است.

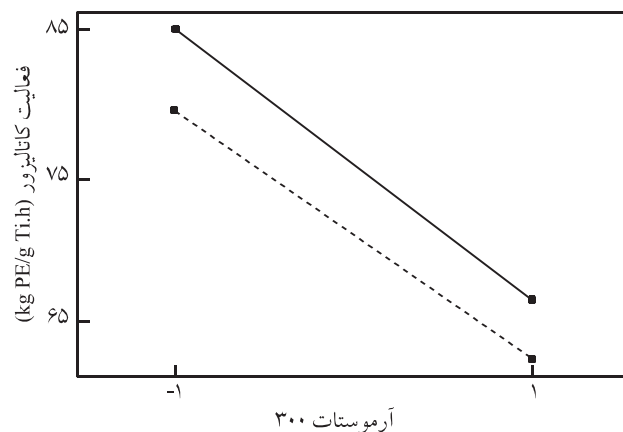
با توجه به جدول ۴ و مقادیر P تنها عامل غلظت (آرموستات ۳۰۰) روی فعالیت کاتالیزور مؤثر است و عوامل دیگر حذف می شوند. بنابراین معادله (۱) به شکل معادله (۲) ساده می شود:

جدول ۴ مقادیر P برای فعالیت کاتالیزور، MFI، T_m و %X_c در طراحی آزمایش فاکتوریل کامل ۲^۳.

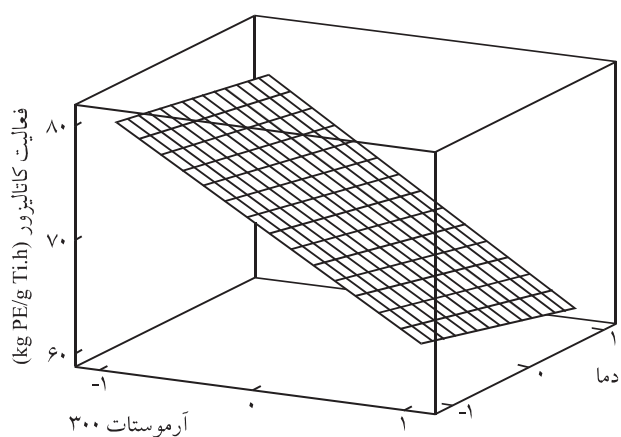
عوامل	فعالیت کاتالیزور (kg PE/g Ti.h)	(MFI) (g/۱۰min)	T _m (°C)	%X _c
Al/Ti	۰/۲۱۳	۰/۸۴۳	۰/۰۶۲	۰/۲۲۶
دما (y)	۰/۳۰۹	۰/۰۰۰	۰/۰۰۶	۰/۹۴۰
آرموستات ۳۰۰ (z)	۰/۰۰۴	۰/۹۶۳	۰/۲۰۳	۰/۸۱۹
x-y	۰/۶۶۳	۰/۷۵۸	۰/۲۶۸	۰/۶۲۴
x-z	۰/۷۱۶	۰/۷۱۸	۰/۴۹۸	۰/۹۲۲
y-z	۰/۸۵۶	۰/۷۷۹	۰/۹۹۲	۰/۷۴۵
x-y-z	۰/۷۷۱	۰/۷۰۳	۰/۴۱۴	۰/۵۶۰



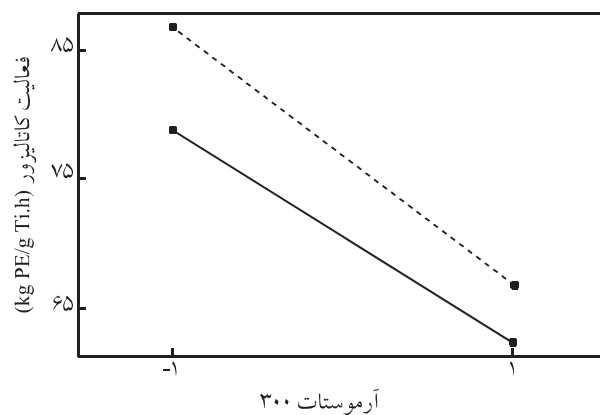
(الف)



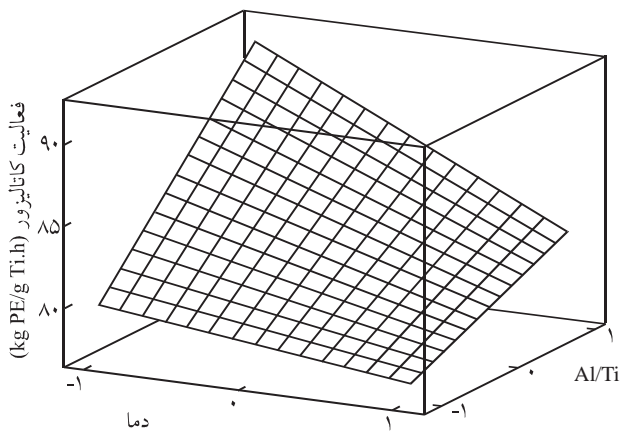
(الف)



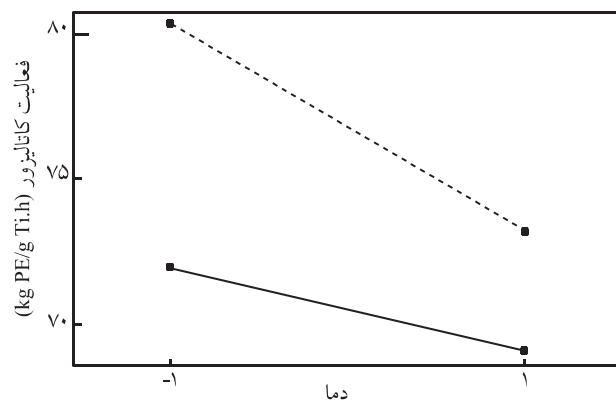
(ب)



(ب)



(ج)



(ج)

شکل ۲ اثرات برهمکنش بین عوامل Al/Ti، دما و آرموستات ۳۰۰ بر فعالیت کاتالیزور در پلیمر شدن اتیلن.

شکل ۳ پاسخ سطح عوامل Al/Ti، دما و آرموستات ۳۰۰ بر فعالیت کاتالیزور در پلیمر شدن اتیلن.

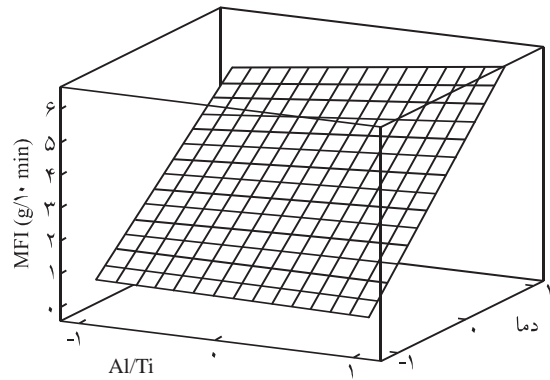
شکل ۴ نشان دهنده نمودار پاسخ سطح مربوط به MFI پلیمر شدن اتیلن است. در شکل‌های ۴ (الف)، (ب) و (ج) مشاهده می‌شود که با تغییر

پاسخ سطح برای MFI

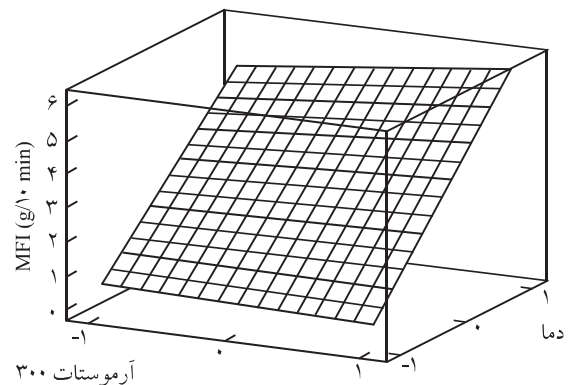
وابستگی پاسخ MFI به عوامل غلظت آرموستات ۳۰۰، دما و نسبت مولی Al/Ti همانند فعالیت کاتالیزور بررسی شد.

سطح دما، پاسخ MFI به شدت تغییر می کند.

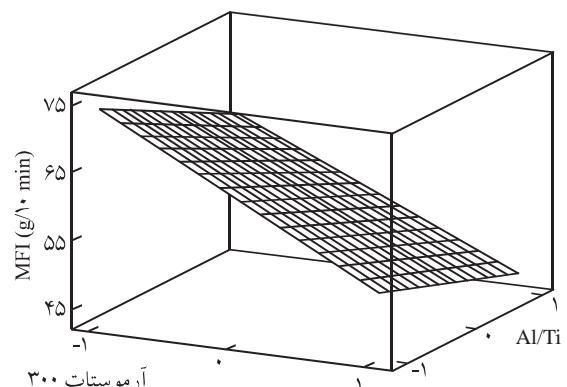
تغییر MFI در شکل‌های ۴ (الف)، (ب) و (ج) مستقل از تغییرات سطح Al/Ti و آرموستات ۳۰۰ است به طوری که با تغییر سطوح این دو عامل،



(الف)



(ب)



(ج)

پاسخ MFI تقریباً ثابت باقی می ماند.

اثر اصلی این عوامل در شکل ۵ مشاهده می شود. همان طور که از شکل پیداست اثر اصلی ناشی از عامل دما در مقایسه با دو عامل Al/Ti و آرموستات ۳۰۰ (که افقی هستند)، بر پاسخ MFI بسیار بیشتر است. با توجه به جدول ۴، در ستون مربوط به MFI مشاهده می شود که مقدار P مربوط به عامل دما از مقدار احتمال ۰/۰۵ کمتر است. این نیز نشان دهنده اهمیت اثر عامل دما بر پاسخ MFI است.

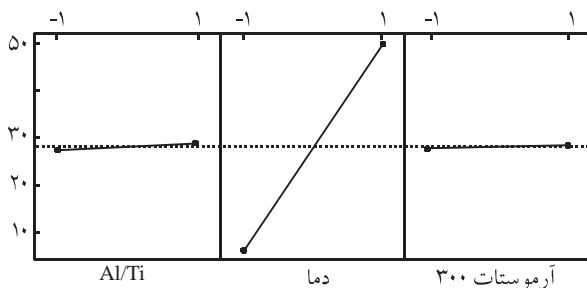
در شکل ۶ برهمکنش بین هر دو عامل در سطوح مورد نظر نشان داده شده است. مشاهده می شود که بین عوامل Al/Ti و دما همچنین، بین Al/Ti و آرموستات ۳۰۰ برهمکنش وجود دارد در صورتی که بین دو عامل دما و ضد جرم آرموستات ۳۰۰ برهمکنشی دیده نمی شود. با توجه به جدول تجزیه واریانس، معادله (۳) پاسخ سطح MFI را به شکل زیر نشان می دهد:

$$MFI = 0.3174 + 0.083x + 0.2588y + 0.0194z + 0.129xy - 0.151xz + 0.118yz - 0.16xyz \quad (3)$$

در معادله یاد شده ضرایب از جدول ۵ بدست آمده اند. با توجه به مقادیر P به جز دما، عوامل دیگر و برهمکنش بین آنها اثری روی MFI ندارند. به این ترتیب معادله یاد شده به شکل معادله (۴) خلاصه می شود:

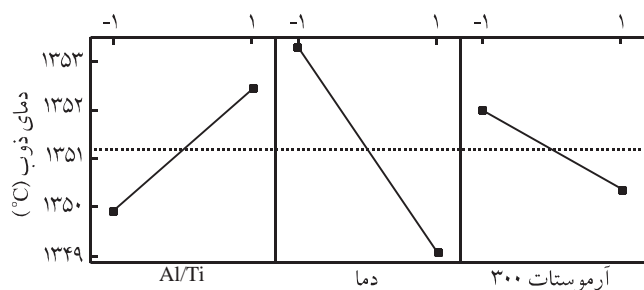
$$MFI = 0.3174 + 0.2588y \quad (4)$$

عامل دما در پاسخ سطح دارای ضریب مثبت است، به طوری که در سطوح بالای دما، MFI را افزایش می دهد و دما مانند عامل انتقال زنجیر عمل می کند. از آنجا که پلیمر شدن اتیلن در شرایط ثابت غلظت هیدروژن (یا عامل انتقال زنجیر) انجام می شود، پاسخ MFI وابسته به تغییرات Al/Ti، دما و غلظت آرموستات ۳۰۰ است. انتقال زنجیر در کاتالیزور زیگلر - ناتا در پلیمر شدن اتیلن وابسته به حساسیت کاتالیزور



شکل ۵ اثرات اصلی Al/Ti، دما و آرموستات ۳۰۰ بر MFI پودر.

شکل ۴ پاسخ سطح عوامل Al/Ti، دما و آرموستات ۳۰۰ بر MFI در پلیمر شدن اتیلن.



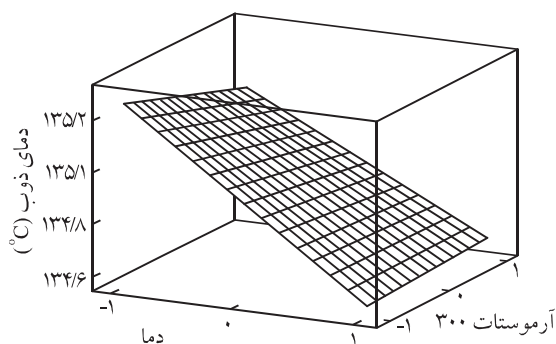
شکل ۷ اثرات اصلی Al/Ti، دما و آرموستات ۳۰۰ بر T_m پودر پلی اتیلن.

عمل می کند [۱۲] اما، در دامنه $Al/Ti = 1000-200$ و تغییر غلظت ضد جرم، اثری بر شاخص MFI مشاهده نمی شود. MFI به وسیله تغییر در دما، دستخوش تغییرات می شود و در دماهای بالاتر MFI پلیمر، افزایش می یابد بنابراین، سازوکار انتقال زنجیر به وسیله دما نسبت به دیگر عوامل محسوستر است. بین دما و غلظت ضد جرم برهمکنشی وجود ندارد، در صورتی که بین دما و عامل Al/Ti برهمکنش مشاهده می شود. در هر صورت با توجه به جدول مقادیر P، اثر این برهمکنشها روی پاسخ MFI ناچیز است.

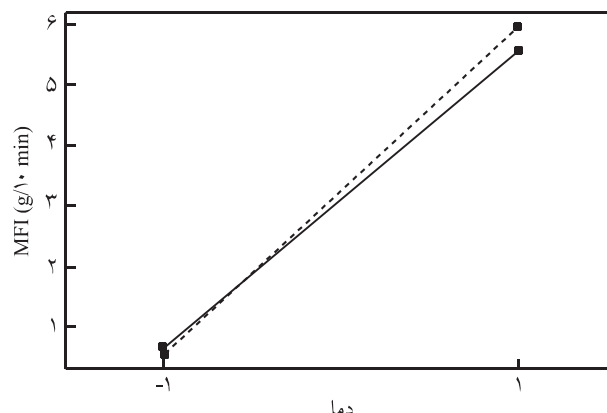
پاسخ سطح برای دمای ذوب و درصد بلورینگی

مشاهده می شود که بین اثرات اصلی عوامل، تنها دما باعث تغییر اصلی در دمای ذوب (T_m) می شود. اثرات اصلی در شکل ۷ نشان داده شده است. پاسخ سطح دمای ذوب پلیمر با توجه به جدول مقادیر P تنها به تغییرات دما به شکل جزئی حساس است و اثر عوامل دیگر و برهمکنشهای بین اجزا روی T_m ناچیز است. این مطلب در شکل ۸ که پاسخ سطح مربوط به برهمکنش دما و آرموستات ۳۰۰ بر T_m است نشان داده شده است.

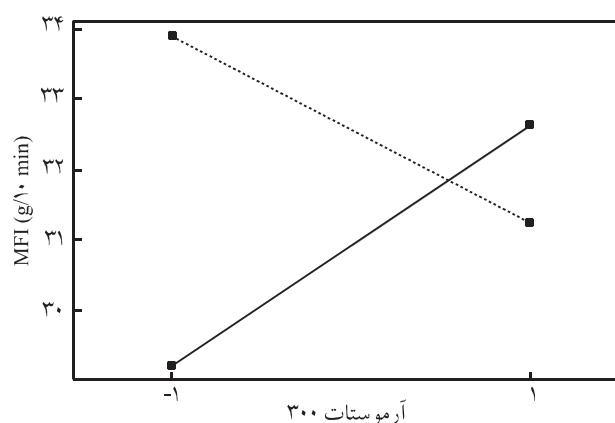
بنابراین معادله پاسخ T_m با توجه به جدول ۵ به شکل معادله (۵) بیان می شود.



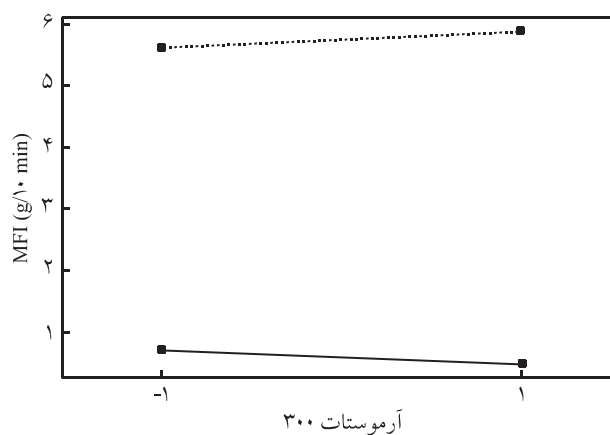
شکل ۸ اثر برهمکنش بین عوامل دما و آرموستات ۳۰۰ بر T_m پودر پلی اتیلن.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۹ برهمکنش بین عوامل Al/Ti، دما و آرموستات ۳۰۰ بر MFI در پلیمر شدن اتیلن.

به هیدروژن، غلظت، نوع کمک کاتالیزور و عوامل افزودنی است [۱۱]. به خوبی مشخص است که کمک کاتالیزور مانند عامل انتقال زنجیر

جدول ۵ اثر عوامل و برهمکنش آنها بر ضرایب فعالیت کاتالیزور، MFI، T_m و X_c در طراحی آزمایش فاکتوریل کامل ۲۳.

عوامل	ضرایب فعالیت کاتالیزور	ضرایب MFI	ضرایب T_m	ضرایب X_c
ثابت	۷۳/۶۶۶	۰/۳۱۷۴۴	۱۳۵/۰۱۸	۶۶/۵۲۹
Al/Ti	۳/۱۳۷	۰/۰۰۸۳۱	۰/۱۲۴	-۰/۱۸۶۹۴
دما	-۲/۵۱۸	۰/۲۵۸۸۱	-۰/۲۱۱	-۰/۰۵۱۹
آرموستات ۳۰۰	-۹/۱۳۰	۰/۰۰۱۹۴	-۰/۰۷۹	-۰/۱۵۶۹
برهمکنش دما و Al/Ti	-۱/۰۴۹	۰/۰۱۲۹۴	۰/۶۸	-۰/۳۳۸۱
برهمکنش آرموستات ۳۰۰ و Al/Ti	-۰/۸۷۴	-۰/۰۱۵۱۹	-۰/۰۴۱	۰/۰۶۶۹
برهمکنش دما و آرموستات ۳۰۰	۰/۴۳۴	۰/۰۱۱۸۱	-۰/۰۰۱	-۰/۲۲۳۱
برهمکنش دما، آرموستات ۳۰۰ و Al/Ti	۰/۶۹۷	-۰/۰۱۶۰۶	-۰/۰۴۹	۰/۴۰۳۱

اهمیت پارامترهای مستقل Al/Ti، دما و غلظت ضد جرم بر پاسخ فعالیت و خواص پودر پلی اتیلن مانند X_c ، T_m و MFI بررسی شد. مشاهدات پاسخ سطح نشان داد که ضد جرم آرموستات ۳۰۰ بیشترین اثر را بر فعالیت کاتالیزور داشته، اثر آن بر MFI، T_m و X_c ناچیز است. علاوه بر این برهمکنش بین ضد جرم و دیگر عوامل روی فعالیت کاتالیزور و خواص پلیمر با توجه به جدول مقادیر P ناچیز است. با بررسی پاسخ سطح MFI و دمای ذوب پلیمر مشاهده شد که با تغییر سطوح دما این دو پاسخ تغییر می کنند. بنابراین، دما به عنوان عامل انتقال زنجیر سبب افزایش MFI شد و عوامل مورد نظر اثری بر درصد بلورینگی نداشتند.

$$T_m = 135.018 + 0.211y \quad (5)$$

با توجه به جدول ۴ از اثر تمام عوامل بر پاسخ درصد بلورینگی (X_c) صرف نظر شده، مشاهده می شود که بلورینگی پلیمر مستقل از هر عامل و برهمکنشهای بین آنهاست. با توجه به رابطه مستقیمی که بین چگالی و درصد بلورینگی وجود دارد [۱۳] این مشاهده، نشان دهنده عدم تغییر چگالی پلیمر است.

نتیجه گیری

با استفاده از طراحی آزمایش فاکتوریل کامل ۲۳ و تجزیه واریانس اثر

مراجع

- Jones E. and Walker J., Polymerization Process, *US Pat. 4,012,574*, 1977.
- Cates B.C., Katzer J.R. and Schuit Gc.A., Introduction to Catalysis, www.unb.ca/che/che5134/catalysis.htm.
- Gotoh K. and Masadla H., *Powder Technology Handbook*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 133-142, 1997.
- Etherton B.P., Hlatky G.G. and Meas J.H., Olefin Polymerization Process with Fatty Amine Additives for Improved Activity and Reduced Fouling, *US Pat 6, 201,076*, 2001.
- Wang Sh., Olefin Polymerization Process Using Fatty Amine Additives and Boron-modified Supported Catalyst, *US Pat. 6,476,165*, 2002.
- Daire E. and Speakman J.G., Gas Phase Olefin Polymerization Process, *US Pat. 5,283,278*, 1994.
- Nachtigall S.M.B., Neto R.B. and Mauler R.S., Factorial Design Applied to Polypropylene Functionalization with Maleic Anhydride, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 630-637, 1999.
- Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 5th ed., John Wiley, New York, 228-242, 2001.
- Fort M.M.C., Cunha F.O.V. and Santos J.H.Z., Ethylene and 1-Butene Copolymerization Catalyzed by a Ziegler-Natta/Metallocene Hybrid Catalyst through a 2³ Factorial Experimental Design, *Polymer*, **44**, 1377-1384, 2002.
- Shearer G. and Tzoganakis C., Free Radical Hydrosilylation of Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 439-447, 1997.
- Hindryckx F., Dubois Ph., Jerome R. and Marti M.G., Ethylene

- Polymerization by a High Activity $MgCl_2$ Supported Ti Catalyst in the Presence of Hydrogen and/or 1-Octene, *Polymer*, **39**, 3, 621-629, 1998.
12. Marques M.M.V., Nunes C.P., Tait P.J.T. and Dias A.R., Polymerization of Ethylene Using a High-Activity Ziegler-Natta Catalyst. II. Molecular Weight Regulation, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, **31**, 219-225, 1993.
13. Hangen J.P., *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., **16**, John Wiley, New York, 421-433, 1981.