



بررسی اثر پارامترهای سینتیکی مختلف بر سنتز پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد

مهدی سلامی کلجاهی، وحید حدادی اصل*، محمد نجفی

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

دریافت: ۸۶/۸/۱۶، پذیرش: ۸۷/۸/۸

چکیده

در این پژوهش، ابتدا کاتالیزور فعال زیگلر - ناتا بر پایه Ti ساخته شد. سپس، برای تولید پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد، پلیمر شدن دوغابی در شرایط مختلف انجام و اثر پارامترهایی مانند فشار، دما، ترکیب درصد کاتالیزور و فشار هیدروژن بررسی شد. با توجه به نتایج، با افزایش نسبت $[Al]/[Ti]$ و دما سرعت پلیمر شدن ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همچنین، افزایش فشار مونومر و دور هم زن و کاهش فشار هیدروژن، سرعت مصرف مونومر و وزن مولکولی پلیمر تولید شده را افزایش می‌دهد. پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد نیز در شرایط خاص و در غیاب هیدروژن تولید می‌شود.

واژه‌های کلیدی

کاتالیزور زیگلر-ناتا،

پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد،

سینتیک، پلیمر شدن،

وزن مولکولی

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

haddadi@aut.ac.ir

Investigating the Effect of Different Kinetic Parameters on UHMWPE Synthesis

M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl* and M. Najafi

Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology,

P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

Received 7 November 2007; accepted 6 April 2008

Abstract

In the present work, a titanium-based Ziegler-Natta catalyst was employed to synthesize ultra molecular weight polyethylene in a slurry medium. The effect of different parameters such as ethylene pressure, temperature, catalyst composition, and hydrogen pressure was studied. As the results indicate, increasing either $[Al]/[Ti]$ ratio or temperature causes polymerization rate to go through a maximum. In addition, an increase in either monomer pressure or stirrer speed augments polymer molecular weight. Reducing hydrogen pressure also raises polymer molecular weight. Finally, ultra high molecular weight polyethylene is produced in the absence of hydrogen.

Key Words

Ziegler-Natta catalyst, UHMWPE, kinetics, polymerization, molecular weight

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haddadi@aut.ac.ir

مقدمه

پرواضح است که پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد (UHMWPE) در مقایسه با پلی اتیلن معمولی ترکیبی از خواص مناسب، مانند مقاومت ضربه زیاد، مقاومت شیمیایی عالی و مقاومت گرمایی خوبی دارد. این خواص به طور مستقیم به ساختار مولکولی پلیمر ارتباط دارد که به وسیله سامانه کاتالیزوری و شرایط پلیمر شدن معین می شود [۱-۴].

کاتالیزور نقش اصلی را در فرایند پلیمر شدن و کیفیت محصول نهایی ایفا می کند. کاتالیزور تحت تأثیر عوامل درونی نظیر نوع ترکیب، ساختار، شکل و اندازه ذرات و همچنین عوامل بیرونی مانند دما، فشار، نوع و غلظت کمک کاتالیزور در پلیمر شدن است، که در مجموع این عوامل بر سرعت واکنش و تسهیل فرایند و در نهایت بر مقدار محصول و خواص پلیمر تولید شده اثر می گذارند.

پژوهش ها نشان می دهد، تهیه کاتالیزورهای زیگلر - ناتا نگهداری شده (supported) با سیلیکا باعث یکنواختی مراکز فعال و در نتیجه کنترل بهتر پلیمر شدن از نظر شکل شناسی محصول به دست آمده می شود [۵-۸]. استفاده از $MgCl_2$ یا ترکیبات آلی منیزیم در سامانه کاتالیزور نیز باعث افزایش فعالیت کاتالیزور می شود [۹-۱۲].

تاکنون پژوهش های زیادی نیز روی اثر پارامترهای فرایندی بر سینتیک فرایند پلیمر شدن انجام شده است. پژوهشگران مختلف اثر شرایط مختلف را بر سرعت پلیمر شدن و وزن مولکولی پلیمر تولید شده بررسی کرده اند. همچنین، سینتیک پلیمر شدن و کوپلیمر شدن اتیلن و آلفا اولفین ها با کاتالیزورها و کومونومرهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳-۲۲]. این در حالی است که اغلب پژوهش های یاد شده روی پلیمر شدن پلی اولفین ها با وزن های مولکولی متوسط و کم انجام شده است و به وضوح فقدان پژوهش های لازم روی پلیمر شدن UHMWPE (پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد) و بررسی پارامترهای مختلف و مؤثر بر سینتیک آن احساس می شود. بنابراین، در پژوهش حاضر، هدف تهیه سامانه کاتالیزوری مناسب و تولید UHMWPE است.

در این مقاله، پس از تهیه سامانه کاتالیزوری سیلیکا/ $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ ، اثر پارامترهای مختلف، مانند دما، فشار مونومر و هیدروژن، دور هم زن و غلظت کمک کاتالیزور روی پلیمر شدن و وزن مولکولی UHMWPE بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این روش، از گاز اتیلن با خلوص ۹۹/۵ درصد (پژوهشگاه صنعت

نفت)، گاز نیتروژن با خلوص بیش از ۹۹/۷ (تولید پتروشیمی بندر امام) و گاز هیدروژن (محصول شرکت پتروشیمی اراک) استفاده شده است. هگزان (تولید پتروشیمی بندر امام) به عنوان رقیق کننده و محیط دوغابی استفاده شده است. هگزان مصرفی در حدود ۹۰ ppm آب دارد که با استفاده از ستون های الک مولکولی مقدار آن تا ۵ ppm کاهش داده شد.

روش ها

برای تهیه کاتالیزور، ابتدا $MgCl_2$ (Aldrich، ۹۸٪) در بوتانول نرمال (Aldrich، ۹۹٪) حل شد. سپس، سیلیکا (Aldrich، ۹۹/۸٪ با مساحت سطح $255 m^2/g$) به آن اضافه و در دمای $80^\circ C$ به مدت ۱۲ h هم زده شد. الکل مخلوط حاصل در دما و خلأ از آن جدا و پودر به دست آمده به مدت ۸ h در $TiCl_4$ (Aldrich) مخلوط و اضافی با هگزان حذف شد. کاتالیزور به دست آمده دارای ۳/۹ درصد وزنی تیتانیم بود.

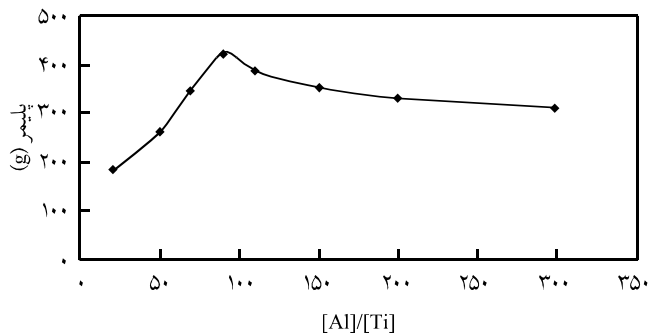
کاتالیزورهای زیگلر - ناتا در صورت وجود ناخالصی فعالیت خود را به سرعت از دست می دهند. بنابراین، باید در انجام آزمایش ها ناخالصی های مسموم کننده کاتالیزور از سامانه زدوده شود. برای بررسی مقدار سموم موجود در محیط واکنش، از معرف آکریدین استفاده شده است.

ابتدا ۲۵ mL از محتویات راکتور زیر جو نیتروژن داخل بالن ریخته شده و سپس ۱ mL آکریدین (در حدود یک قطره) به آن اضافه و به آرامی هم زده شد. چنان چه ذرات و دانه های سفید رنگ (بلور مانند) مشاهده شود، محیط سمی است و ناخالصی های سامانه باید با افزایش کمک کاتالیزور حذف شوند.

پس از آماده سازی حلال و سامانه کاتالیزوری و اطمینان از عاری بودن راکتور از ناخالصی ها، جریان آرام نیتروژن برای زدودن هوا و اکسیژن در دمای $60^\circ C$ از راکتور عبور داده شد. پس از پاک سازی اولیه راکتور، حلال زیر جو نیتروژن به راکتور اضافه شد.

محتویات درون راکتور به آرامی (۸۰-۱۰۰ rpm) مخلوط و کمک کاتالیزور ($AlEt_3$ ، Witco) و سپس کاتالیزور به سامانه اضافه شد. جریان نیتروژن با گاز اتیلن جایگزین و پلیمر شدن به آرامی شروع شد. با تنظیم فشار و دما در مقدار مطلوب، پلیمر شدن انجام شد. پس از اتمام پلیمر شدن، با قطع جریان اتیلن و باز کردن درب راکتور، پودر از راکتور خارج و درون گرم خانه در دمای $80^\circ C$ به مدت ۱۲ h خشک گردید.

همچنین، اندازه گیری وزن مولکولی با گرانشی سنج در داخل حمام سیلیکون با دمای $150^\circ C$ انجام شده است. ابتدا پلی اتیلن در حلال دکالین و در دمای $150^\circ C$ در داخل گرم خانه به مدت ۲ h حل شد. سپس، مقدار مشخصی از آن داخل گرانشی سنج ریخته شده و زمان سقوط آن اندازه گیری شد.

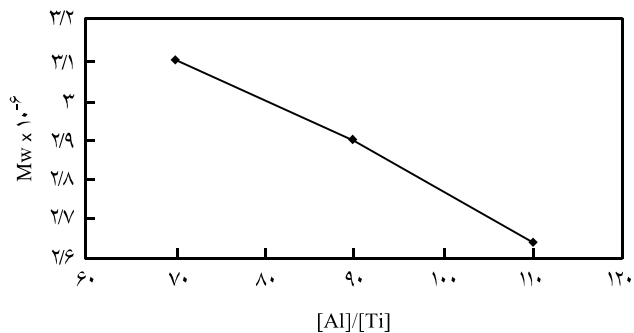


شکل ۳ - اثر نسبت $[Al]/[Ti]$ بر مقدار پلیمر تولیدشده بعد از ۲h (دما $75^{\circ}C$ ، فشار هیدروژن ۷۵ bar، غلظت تیتانیوم ۰/۱mmol/L و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).

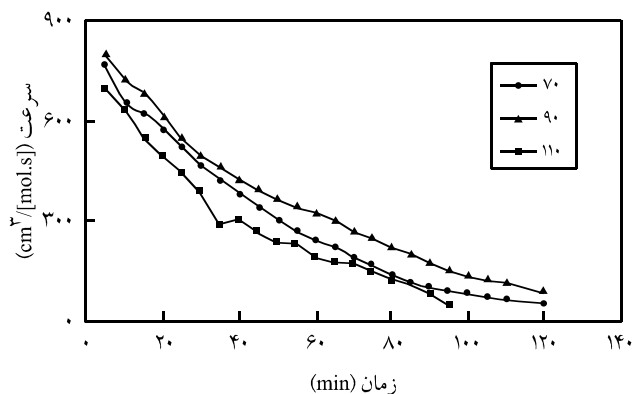
شکل ۲ نیز تغییرات متوسط سرعت مصرف مونومر را با نسبت $[Al]/[Ti]$ نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل معلوم است، با افزایش نسبت $[Al]/[Ti]$ سرعت متوسط از مقداری بیشینه عبور می‌کند.

شکل ۳ نیز تغییرات مقدار پلیمر تولیدشده را با نسبت $[Al]/[Ti]$ نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نیز دیده می‌شود، با افزایش $[Al]/[Ti]$ ، مقدار پلیمر تولیدشده ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در ابتدا با توجه به افزایش غلظت مراکز فعال تولیدکننده پلیمر، بازده کاتالیزور افزایش می‌یابد، ولی با افزایش نسبت $[Al]/[Ti]$ ، پس از گذر از نسبت بیشینه، غلظت مراکز مناسب همو پلیمر شدن اتیلن (Ti^{+2} و Ti^{+3} ، Ti^{+4}) کاهش می‌یابد که می‌تواند دلیل مهمی برای این نتایج باشد.

شکل ۴ متوسط گرانیوی وزن مولکولی پلیمرهای به دست آمده را در نسبت‌های مختلف $[Al]/[Ti]$ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج با افزایش $[Al]/[Ti]$ در محدوده بررسی وزن مولکولی کاهش یافته است. دلیل این امر می‌تواند در اثر افزایش واکنش‌های انتقال به کمک کاتالیزور



شکل ۴ - اثر نسبت $[Al]/[Ti]$ بر وزن مولکولی در غیاب هیدروژن (شرایط واکنش مانند شکل ۱ است. ثوابت مارک - هونینگ برای پلی اتیلن سنگین: $a = 749$ و $k = 5/37 \times 410$).

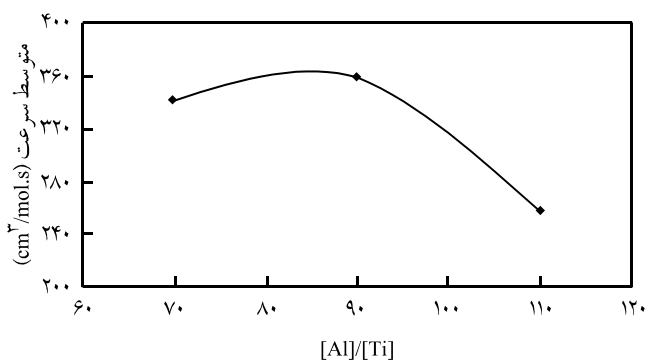


شکل ۱ - اثر نسبت $[Al]/[Ti]$ بر سرعت پلیمر شدن اتیلن (دما $70^{\circ}C$ ، فشار کل ۸ bar، فشار هیدروژن ۲ bar، دور هم‌زن ۸۰۰ rpm، غلظت تیتانیوم ۰/۰۲mmol/L و حجم هگزان ۱L).

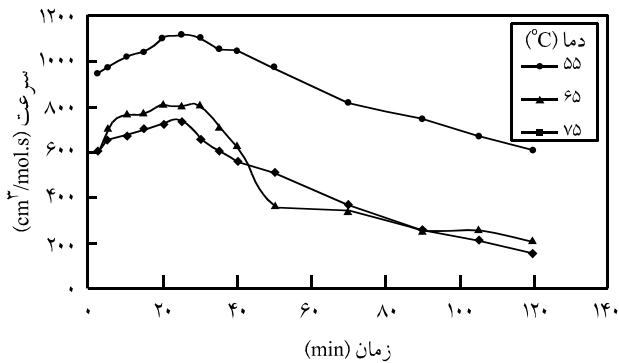
نتایج و بحث

اثر نسبت آلومینیم به تیتانیوم

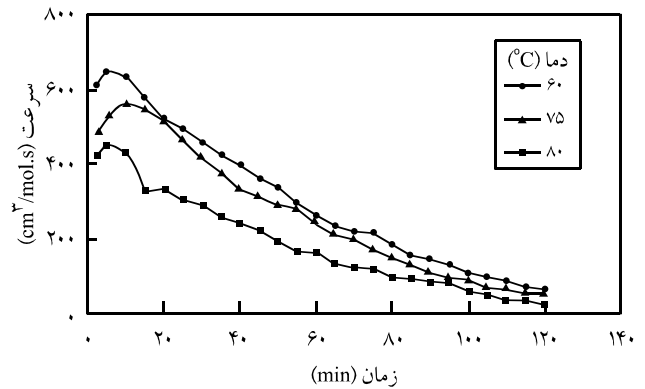
شکل ۱ تغییرات سرعت مصرف مونومر را با زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، با افزایش نسبت Al/Ti سرعت پلیمر شدن ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در ابتدا با افزایش غلظت کمک کاتالیزور نسبت به کاتالیزور، مراکز فعال بیشتری تولید می‌شوند و طبق قانون اول کاتالیزور [۲۳]، چون سرعت پلیمر شدن با غلظت مراکز فعال نسبت مستقیم دارد، در نتیجه سرعت پلیمر شدن افزایش می‌یابد. با ازدیاد بیشتر نسبت $[Al]/[Ti]$ ، کمک کاتالیزور مراکز فعال با عدهای اکسایش پایین ایجاد می‌کند. به عنوان مثال، Ti^{+1} به Ti^{+2} که در هموپلیمر شدن اتیلن فعالیت چندانی ندارد، تبدیل می‌شوند. بنابراین، سهم مراکز فعال با سرعت بیشتر در پلیمر شدن و در نتیجه سرعت پلیمر شدن کاهش می‌یابد.



شکل ۲ - اثر نسبت $[Al]/[Ti]$ بر سرعت متوسط مصرف اتیلن (همه شرایط مانند شکل ۱ است).



شکل ۷ - اثر افزایش دما بر سرعت مصرف اتیلن در غیاب هیدروژن شرایط مانند شکل ۱ است). و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).



شکل ۵ - اثر افزایش دما بر سرعت مصرف اتیلن ($[Al]/[Ti]=90$) و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).

باشد که بر وزن مولکولی اثر منفی می گذارد [۲۴،۲۵].

اثر دما

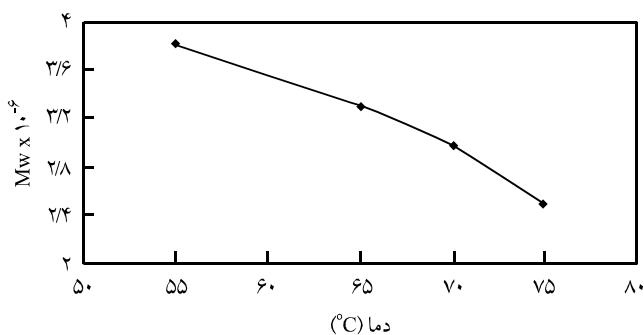
شکل ۵ اثر تغییرات دما را بر سرعت مصرف مونومر نشان می دهد. با افزایش دما، سرعت پلیمر شدن به علت افزایش فعالیت کاتالیزور، کاهش اثر مقاومت های نفوذی در برابر مونومر در سطح مشترک گاز - مایع و افزایش نفوذ مونومر از درشت ذرات پلیمری تشکیل شده در محیط واکنش افزایش می یابد. با بالا رفتن بیشتر دما، سرعت مصرف مونومر کاهش یافته است، که دلیل آن ممکن است ناپایداری کاتالیزور در دماهای بیشتر (و تخریب ساختار آن) و غلبه سرعت غیر فعال شدن آن بر سرعت تشکیل مراکز فعال باشد [۱۵].

در شکل ۶ مقادیر MFI پلیمرهای تولید شده در دماهای مختلف آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش دمای پلیمر شدن مقدار MFI پلیمر تولید شده افزایش می یابد. با توجه به این که مقدار MFI با وزن مولکولی پلیمر نسبت عکس دارد، نتیجه می شود که وزن

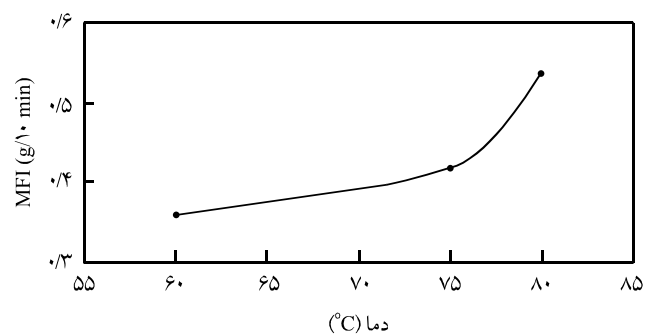
مولکولی پلیمر تولید شده با افزایش دما کم می شود. این کاهش می تواند به دلیل افزایش واکنش های انتقال باشد، چون در دماهای بیشتر واکنش های انتقال راحت تر انجام می شوند و با توجه به کاهش نسبت واکنش انتشار به واکنش های انتقال، وزن مولکولی کم می شود. همچنین، با افزایش دما مقدار مراکز فعال تولید شده در واکنش نیز افزایش می یابد که این امر می تواند باعث کاهش وزن مولکولی شود [۲۳].

برای تولید پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد (UHMWPE)، باید عامل کنترل وزن مولکولی (هیدروژن) در محیط واکنش نباشد. بنابراین، پلیمر شدن در سه دمای ۵۵، ۶۵ و ۷۵°C در غیاب هیدروژن انجام شده است. نتایج سینتیک پلیمر شدن در شکل ۷ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش دمای پلیمر شدن سرعت مصرف مونومر بیشتر می شود که دلیل آن افزایش فعالیت مراکز فعال در اثر افزایش دماست.

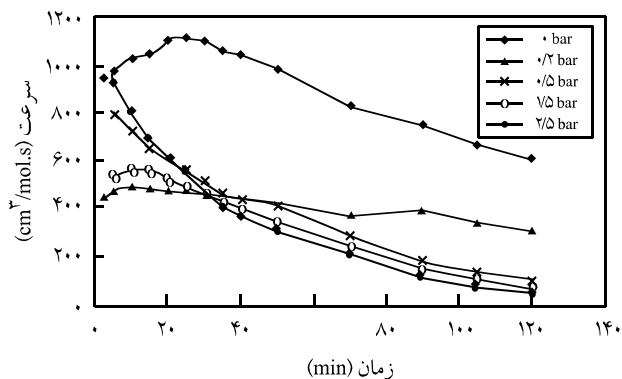
شکل ۸ اثر دما را بر وزن مولکولی در غیاب هیدروژن نشان می دهد. با توجه به نتایج، با افزایش دما وزن مولکولی پلیمر تولیدی کاهش می یابد. دلیل این امر افزایش مقدار انتقال مراکز فعال در طول واکنش بر



شکل ۸ - اثر افزایش دما بر وزن مولکولی در غیاب هیدروژن شرایط مانند شکل ۱ است). و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).



شکل ۶ - مقادیر MFI پلیمرهای تولید شده در دماهای مختلف ($[Al]/[Ti]=90$) و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).



شکل ۱۱ - اثر فشار هیدروژن بر سرعت مصرف اتیلن ($[Al]/[Ti]=90$) و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).

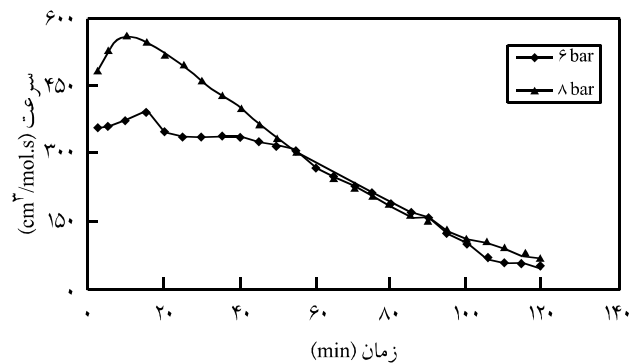
با افزایش غلظت مونومر واکنش برگشت بر واکنش رفت غلبه و در نتیجه سرعت پلیمر شدن افزایش می‌یابد [۲۷-۲۹]. همچنین، افزایش فشار مونومر باعث افزایش غلظت آن در سطح کاتالیزور و باعث انجام بیشتر واکنش انتشار می‌شود. با کاهش فشار، MFI از ۰/۰۴ به ۰/۷۵ g/۱۰ min افزایش پیدا می‌کند که نشان دهنده کاهش وزن مولکولی با کاهش فشار مونومر است. با توجه به سینتیک واکنش اتیلن با افزایش فشار مونومر، میزان مراکز فعال افزایش می‌یابد. همچنین، مقدار واکنش رشد و انتقال به مونومر نیز بیشتر می‌شود. چون وزن مولکولی با نسبت سرعت انتشار به واکنش‌های اختتام ارتباط دارد. با افزایش غلظت مونومر غلظت مراکز فعال نیز ازدیاد می‌یابد و با توجه به ثوابت سینتیکی نسبت سرعت انتشار به سرعت‌های اختتام زیاد می‌شود [۲۹].

اثر دور هم‌زن

در شکل ۱۰ اثر مقدار دور هم‌زن بر سرعت پلیمر شدن نشان داده شده است. با توجه به شکل، با کاهش دور هم‌زن سرعت مصرف مونومر کاهش یافته است که آن را می‌توان به شکسته شدن کمتر کلوخه‌های کاتالیزوری و ایجاد سطح کاتالیزوری کمتر برای پلیمر شدن نسبت داد. افزایش مقاومت‌های انتقال جرم و در نتیجه کاهش مقدار مونومر در سطح کاتالیزور نیز عامل مؤثری در کاهش سرعت پلیمر شدن است. همچنین، با کاهش دور هم‌زن از ۸۰۰ به ۶۰۰ rpm، MFI پلیمر از ۰/۴ به ۰/۶ g/۱۰ min افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه باعث کاهش وزن مولکولی می‌شود.

اثر فشار هیدروژن

شکل ۱۱ اثر افزایش فشار هیدروژن بر سرعت مصرف مونومر را نشان می‌دهد. آشکار است که در غیاب هیدروژن سرعت پلیمر شدن بسیار بیشتر از سایر موارد در حضور هیدروژن است، چون هیدروژن اثر منفی بر

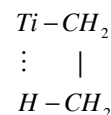


شکل ۹ - اثر افزایش فشار مونومر بر سرعت مصرف آن ($[Al]/[Ti]=90$)، دما $75^{\circ}C$ و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).

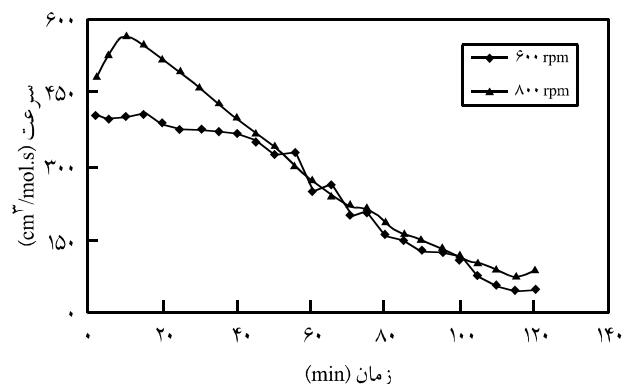
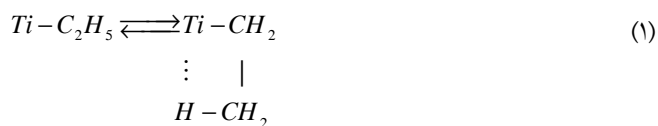
اثر افزایش دما و جلوگیری از رشد زنجیرهای پلیمری است که باعث تولید زنجیره‌هایی با وزن مولکولی کم می‌شود [۲۶].

اثر فشار اتیلن

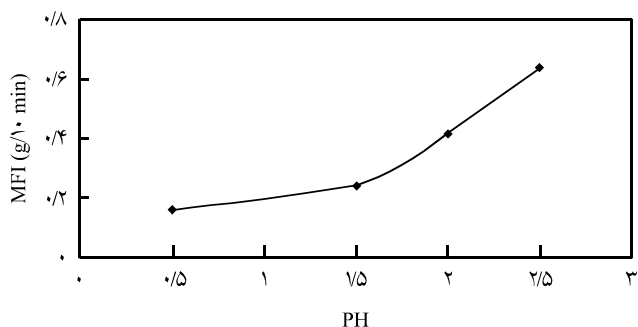
در شکل ۹ اثر افزایش فشار مونومر بر سرعت پلیمر شدن نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش فشار مونومر سرعت پلیمر شدن افزایش می‌یابد. در پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا ترکیب پایدار زیر تشکیل می‌شود:



این ترکیب در واکنش تعادلی (۱) شرکت می‌کند:



شکل ۱۰ - اثر دور هم‌زن بر سرعت مصرف مونومر ($[Al]/[Ti]=90$)، دما $75^{\circ}C$ و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).



شکل ۱۲ - مقادیر MFI پلیمرهای تولیدشده در فشارهای مختلف هیدروژن $[Al]/[Ti]=90$ ، دما $75^{\circ}C$ و سایر شرایط مانند شکل ۱ است.

نتیجه گیری

پس از بررسی پلیمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتای نگهداری شده نتایج زیر به دست آمد:

شکل منحنی سرعت پلیمر شدن با کاتالیزور تیتانیوم تتراکلرید ناهمگن و کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیم کاهشی و شرایط عملیاتی در شکل عمومی منحنی بی اثر است.

با افزایش نسبت $[Al]/[Ti]$ ، سرعت پلیمر شدن و مقدار پلیمر تولیدشده ابتدا افزایش و سپس کاهش و وزن مولکولی پلیمر تولیدشده کاهش می یابد.

با افزایش دما، سرعت پلیمر شدن ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد، ولی وزن مولکولی پلیمر تولیدشده همواره کمتر می شود.

افزایش فشار مونومر و دور هم زن، باعث بیشتر شدن سرعت پلیمر شدن و وزن مولکولی پلیمر تولیدشده می شود.

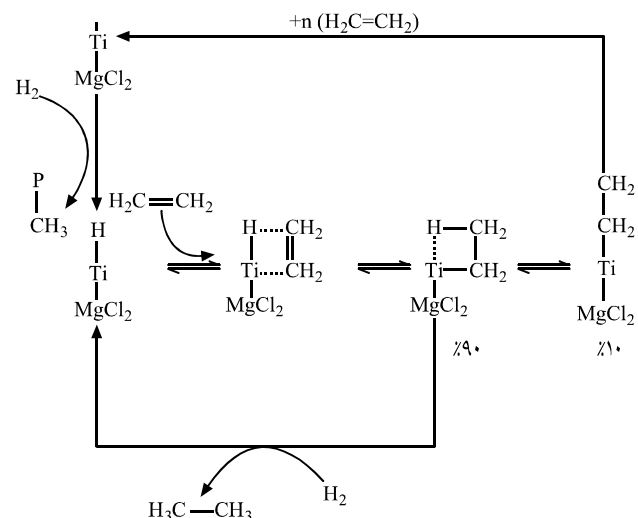
حذف هیدروژن باعث افزایش شدید سرعت پلیمر شدن و وزن مولکولی می شود.

افزایش فشار هیدروژن سبب کاهش سرعت پلیمر شدن و وزن مولکولی پلیمر تولیدشده می شود.

دست یابی به پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد، به کمک حذف هیدروژن میسر است. کاهش دما نیز باعث افزایش بیشتر وزن مولکولی می شود.

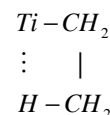
مراجع

1. Avanzini A., Mechanical Characterization and Finite Element Modeling of Cyclic Stress-Strain Behavior of Ultra High Molecular Weight Polyethylene, *Mater. Design*, **29**, 330-343,



طرح ۱- ساز و کار تشکیل ترکیب پایدار بتاآگوستیک.

فعالیت مراکز فعال دارد. در حالتی که هیدروژن در سامانه پلیمر شدن وجود دارد، سرعت پلیمر شدن با افزایش فشار هیدروژن کاهش می یابد [۲۹]. اثر منفی هیدروژن بر سینتیک پلیمر شدن اتیلن در طرح ۱ آورده شده است. همان طور که در این طرح پیداست، در حضور هیدروژن واکنش انتقال به هیدروژن رخ می دهد که باعث تشکیل ترکیب Ti-H می شود. این ترکیب در واکنش با یک مونومر به ترکیب پایدار بتاآگوستیک زیر تبدیل می شود که در پلیمر شدن نقش فعالی ندارد:



بنابراین، با افزایش فشار هیدروژن و در نتیجه افزایش مقدار این ترکیب، سرعت پلیمر شدن کاهش می یابد.

همچنین، شکل ۱۲ اثر فشار هیدروژن بر MFI پلیمر تولیدشده را نشان می دهد. همان طور که از نتایج مشخص است، با افزایش فشار هیدروژن مقدار MFI نیز افزایش می یابد. زیرا، هیدروژن به عنوان عامل انتقال عمل می کند و با افزایش فشار آن امکان کمتری به زنجیرها برای رشد و رسیدن به وزن مولکولی زیاد می دهد. در نتیجه تنها زنجیرهای با وزن مولکولی کم تولید می شود که حاصل آن افزایش مقدار MFI است.

2008.

2. Szabo T.L., *Plastics*, 3rd ed., Elsevier, London, 133-173, 2005.

3. Park H., Kwak S. and Kwak S., Wear-resistant UHMWPE/Zir-

- conia Composites Prepared by in situ Ziegler-Natta Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 945-950, 2005.
4. Spiegelberg S., *The UHMWPE Handbook*, Elsevier, London, 263-285, 2004.
 5. Velikova M., Minkova L., Damyanov D. and Rangelov S., The Influence of Polymerization Conditions on the Structure and Properties of High Molecular Weight Polyethylene Obtained on Supported Vanadium Catalysts System, *Eur. Polym. J.*, **33**, 403-409, 1997.
 6. Velikova M., Study of Effect of the Nature of Catalyst Systems on the Molecular Structure and Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1255-1262, 2001.
 7. Korach L., Czaja K., Mrowiec-Bialon J. and Jarzebski A., Effect of Silica-type Sol-gel Carrier's Structure and Morphology on a Supported Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **42**, 3085-3092, 2006.
 8. Ghosh S., Influence of Supported Vanadium Catalyst on Ethylene Polymerization Reactions, *Polym. Int.*, **57**, 261-267, 2008.
 9. Czaja K. and Bialek M., Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on $MgCl_2(THF)_2$. I. Studies of the Chain-Transfer Reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 356-360, 2001.
 10. Wang J., Wang L., Gao H., Wang W., Wang W., Zhao Z., Sun T. and Feng L., Ethylene Polymerization Using a Novel $MgCl_2/SiO_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst, *Polym. Int.*, **55**, 299-304, 2006.
 11. Chen Y., Fan Z., Liao J. and Liao S., Molecular Weight Distribution of Polyethylene Catalyzed by Ziegler-Natta Catalyst Supported on $MgCl_2$ Doped with $AlCl_3$, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1768-1772, 2006.
 12. Zohuri G. H., Jamjah R. and Ahmadjo S., Comparative Study of Propylene Polymerization Using Mono-supported and Bi-supported Titanium-based Ziegler-Natta Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2220-2226, 2006.
 13. Kim J.H., Kim I. and Woo S.I., Computer Simulation Study of Ethylene Polymerization Rate Profile Catalyzed over Highly Active Ziegler-Natta Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2074-2079, 1991.
 14. Bohm L.L., The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5010-5030, 2003.
 15. Kissin Y.V., Mink R.I. and Nowlin T.E., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts. I. Ethylene Polymerization Kinetics and Kinetic Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4255-4272, 1999.
 16. Luo H., Tang R. and Gao K., Studies on the Formation of New, Highly Active Silica-supported Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene Polymerization, *J. Catal.*, **210**, 328-339, 2002.
 17. Mulhaupt R., Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years after the Discovery of Ziegler's Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 289-327, 2003.
 18. Choi H.K., Kim J.H., Ko Y.S. and Woo S.I., Prediction of the Molecular Weight of Polyethylene Produced in a Semibatch Slurry Reactor by Computer Simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1337-1342, 1997.
 19. Gambarotta S., Vanadium-based Ziegler-Natta: Challenges, Promises, Problems, *Coord. Chem. Res.*, **237**, 229-243, 2003.
 20. Abedi S., Hosseinzadeh M., Kazemzadeh M.A. and Daftari-Besheli M., Effect of Polymerization Time on the Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 368-371, 2006.
 21. Garoff T., Johansson S., Pesonen K., Waldvogel P. and Lindgren D., Decrease in Activity Caused by Hydrogen in Ziegler-Natta Ethylene Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **38**, 121-132, 2002.
 22. Oh S.J., Lee J. and Park S., Prediction of Pellet Properties for an Industrial Bimodal High-Density Polyethylene Process with Ziegler-Natta Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8-20, 2005.
 23. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E. and Brandolini A.J., Kinetics and Mechanism of Ethylene Homopolymerization and Copolymerization Reactions with Heterogeneous Ti-based Ziegler-Natta Catalysts, *Top Catal.*, **7**, 69-88, 1999.
 24. Mark J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University, London, 1999.
 25. Shimitzu F., Pater J.T.M., Van Swaaij W.P.M. and Weickert G., Kinetic Study of a Highly Active $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst in Liquid Pool Propylene Polymerization. II. The Influence of Alkyl Aluminum and Alkoxy silane on Catalyst Activation and Deactivation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2669-2679, 2002.
 26. Kissin Y.V., Peculiarities of Ethylene Polymerization Reactions with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts: Kinetic Analysis, *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 67-76, 2002.

27. Kissin Y.V., Main Kinetic Features of Ethylene Polymerization Reactions with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts in the Light of a Multicenter Reaction Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1681-1695, 2001.
28. Haddadi-Asl V. and Salami-Kalajahi M., An Introduction to Ziegler-Natta Catalysts, Petrochemical Research and Technology Company, Tehran, 2007.
29. Salami-Kalajahi M., Haddadi-Asl V., Najafi M. and Ghafelbashi Zarand S.M., Investigation of Ethylene Polymerization Kinetics over Ziegler-Natta Catalysts: Employing Moment Equation Modeling to Study the Effect of Different Active Centers on Homopolymerization Kinetics, *e-Polymers*, **4**, 2008.