



مطالعه اثر دما، زمان و نحوه پیش پلیمر شدن بر شکل شناسی ذرات در پلیمر شدن دوغابی پروپیلن با کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر - ناتا

غلامرضا پیر چراغی، سعید پورمه‌دیان*، محمد وطن خواه
تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳
دریافت: ۸۵/۷/۱۸، پذیرش: ۸۶/۷/۱۷

چکیده

در این مقاله، اثر دما، زمان و نحوه پیش پلیمر شدن بر شکل شناسی ذرات پلی پروپیلن بررسی شده است. پلیمر شدن پروپیلن به روش دوغابی با استفاده از یک کاتالیزور تجاری نسل چهارم زیگلر - ناتا، سیکلو هگزیل متیل دی متوکسی سیلان به عنوان الکترون دهنده خارجی و تری اتیل آلومینیم به عنوان کمک کاتالیزور انجام شده است. پیش پلیمر شدن به دو روش هم دما و ناهم دما صورت گرفته است. برای تحلیل شکل شناسی از چگالی توده، توزیع اندازه ذرات و شکل ذرات پلیمر به کمک تصاویر SEM استفاده شده است. تغییرات شرایط اولیه پیش پلیمر شدن با تغییر ساز و کار شکست کاتالیزور بر شکل شناسی محصول اثر مستقیم دارد. پیش پلیمر شدن هم دما منجر به تولید ذرات کروی با ویژگی های هم سان می شود. در پیش پلیمر شدن هم دما در دمای کم ذراتی با سطح متخلخل دیده می شود. با افزایش دمای پیش پلیمر شدن ترک های سطح ذرات کمتر می شود. در پیش پلیمر شدن ناهم دما ذرات با شکل شناسی های مختلفی دیده می شود. افزایش دمای پیش پلیمر شدن در هر دو شیوه باعث بهبود کلی شکل شناسی می شود. افزایش زمان پیش پلیمر شدن حساسیت به دمای پیش پلیمر شدن را کاهش می دهد. در همه آزمایش ها ذرات پلیمری هسته - پوسته ماندنی مشاهده می شود که به ساختار کاتالیزور نسبت داده شده است.

واژه های کلیدی

پیش پلیمر شدن،
شکل شناسی، پلی پروپیلن،
زیگلر - ناتا، پلیمر شدن دوغابی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

pourmahd@aut.ac.ir

Study on the Effects of Temperature, Time and the Policy of Prepolymerization on Particle Morphology in Propylene Slurry Polymerization with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts

G. Pircheraghi, S. Pourmahdian* and M. Vatankhah
Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875/4413, Tehran, Iran

Abstract

The effects of temperature, time and the strategy of prepolymerization were studied on the morphology of polypropylene particles. Propylene polymerization was carried out in slurry phase using 4th generation of Ziegler-Natta Catalyst, cyclohexylmethyl dimethoxysilane as external electron donor, and triethyl aluminum as co-catalyst. Prepolymerizations were carried out based on two strategies: isothermal and non-isothermal conditions. Particle imaging using SEM, bulk density, and particle size distribution was used to analyse the particle morphology. It was found that the variation of initial condition together with the change in the mechanism of particle fracture has a dominant effect on particle morphology. Each combination between the temperature and reaction time causes to have a special effect on the product particle morphology. It has become clear that in isothermal prepolymerization, spherical particles with identical properties were produced. In low temperature experiments particles with porous surface were observed. At increasing temperature, however, the pores disappeared. Non-isothermal prepolymerization produced different morphological types. In all experiments core-shell structures were observed that seemed to be related to the structure of catalysts.

Key Words

prepolymerization,
morphology, polypropylene,
Ziegler-Natta,
slurry polymerization

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pourmahd@aut.ac.ir

مقدمه

کنترل شکل شناسی و به دست آوردن دانه به طور مستقیم از راکتور از اهداف محققان در توسعه فناوری تولید پلی اولفین هاست [۱]. علاوه بر هدف نهایی فوق در استفاده از کاتالیزورهای بسیار فعال جدید، ساخت محصول با شکل شناسی خوب شامل شکل کروی ذرات، تخلخل کنترل شده و توزیع باریک اندازه ذرات مد نظر است [۲]. امروزه به طور کلی پذیرفته شده است که شکل و شکل شناسی اولیه پایه اصلی کاتالیزور و همچنین مسیری که کاتالیزور شکسته می شود شکل و شکل شناسی نهایی ذره پلیمر را معین می کند [۳].

مسیری که کاتالیزور می شکنند، علاوه بر نوع، ساختار و روش تهیه پایه کاتالیزور به شرایط اولیه واکنش هم وابسته است. هر چه زنجیرهای پلیمر در حفره های کاتالیزور به طور کنترل شده تری تشکیل شوند، شکست کاتالیزور هم حساب شده تر بوده و احتمال تشکیل ذرات بسیار ریز کمتر می شود. همچنین، با توجه به فعالیت شدید کاتالیزور در لحظات اولیه انتقال گرمای مناسب اهمیت فراوان می یابد. فقدان سطح کافی برای انتقال گرما موجب افزایش دما در مرکز ذره یا گریز دمایی (runaway temperature) می شود [۴].

برای رفع مشکل یاد شده و به دست آوردن محصولی با شکل شناسی مناسب هنگام استفاده از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا بر پایه منیزیم کلرید، در صنعت از مرحله پیش پلیمر شدن استفاده می شود. پیش پلیمر شدن به پلیمر شدن در شرایط ملایم، دما و فشار کم و سرعت پایین واکنش، گفته می شود [۲،۴]. سرعت کم واکنش در این مرحله به کاتالیزور اجازه می دهد که کاملاً فعال شود، افزایش سطح باعث انتقال بهتر گرما و ممانعت از گریز دمایی و موجب شکست کنترل شده ذره می شود. همه این عوامل شکل شناسی و کیفیت محصول نهایی را بهبود می بخشد.

مطالعه شکل شناسی در لحظات اولیه واکنش توسط Kakugo [۵،۶] و Noristi [۷] انجام شده است. Kakugo، ماهیت چنددانه ای ذره پلیمر را بعد از شکست اولیه نشان داده است [۶]. تاکنون مدل های مختلفی برای چگونگی شکست کاتالیزور و رشد ذره پلیمر پیشنهاد شده است. Ferrero و همکاران مدل شکست لایه به لایه را پیشنهاد کرده اند. در این مدل، شکست کاتالیزور از سطح بیرونی آغاز شده و به سمت مرکز ادامه می یابد [۸]. در حالی که Pater شکستی نامنظم و اتفاقی را در همه کاتالیزور پیشنهاد می کند که در طول واکنش ادامه می یابد تا کاتالیزور به ریزترین اندازه خود برسد [۴].

Zheng هر دو نوع رفتار شکست را گزارش کرده است [۳]. همچنین، Weikert با اذعان به تشکیل لایه ای از پلیمر در اطراف کل ذرات شکسته شده، شکست آبی کاتالیزور را پیشنهاد می کند [۹]. Zheng اثر کوپلیمر شدن بر رفتار شکست کاتالیزور را نیز گزارش کرده است. کوپلیمر شدن پروپیلن با

اتیلن موجب تعدیل تنش های ایجاد شده در حفره ها شده و شکست را به تاخیر می اندازد، ولی بر نوع رفتار شکست اثری ندارد [۱۰]. گروه Weikert به طور مستقیم اثر پیش پلیمر شدن را در پلیمر شدن توده پروپیلن گزارش کرده اند [۲،۴]. Chu و Soares اثر پیش پلیمر شدن را بر ریز ساختار کوپلیمر اتیلن و ۱-هگزین بررسی کرده اند [۱۱].

در این پژوهش، اثر دما، زمان و نحوه پیش پلیمر شدن بر شکل شناسی محصول نهایی بررسی شده است. دما و زمان پیش پلیمر شدن سرعت و تعداد زنجیرهای تشکیل شده در دقایق اولیه پلیمر شدن را تغییر می دهد. از این رو، انتظار می رود این عوامل باعث تغییر ساز و کار شکست شده و شکل شناسی محصول نهایی را تغییر دهد. مرحله پیش پلیمر شدن به دو روش هم دما (IPP) و ناهم دما (NIPP) و مرحله پلیمر شدن اصلی پروپیلن، به روش دوغابی در محیط هگزان نرمال انجام شده است. شرایط پلیمر شدن اصلی برای همه آزمایش ها ثابت است. شکل شناسی محصول با پارامترهایی مثل شکل ذرات، چگالی توده و توزیع اندازه ذرات بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، برای پلیمر شدن دوغابی پروپیلن از یک کاتالیزور نسل چهارم زیگلر - ناتا طبق دسته بندی Moore [۱۲] استفاده شد که با نام تجاری GTF۲ موجود است و از مجتمع پتروشیمی نوید زرشیمی تهیه شد. با روش طیف سنجی جذب اتمی به وسیله دستگاه Spectrascan UV ۲۶۰۰، درصد وزنی تیتانیم در کاتالیزور ۱۷ به دست آمد. هگزان خشک، گاز پروپیلن مصرفی در واحد تولید PP مجتمع پتروشیمی بندرامام به عنوان مونومر و نیترورژن از همان مجتمع تهیه شد. سیکلو هگزیل دی متوکسی متیل سیلان معروف به C donor به عنوان الکترون دهنده خارجی و تری اتیل آلومینیم به عنوان کمک کاتالیزور از شرکت مرک آلمان تهیه شد. هیدروژن به عنوان عامل انتقال به زنجیر از شرکت رهام تهیه گردید.

دستگاهها

در این پژوهش، میکروسکوپ الکترونی SEM مدل XL۳۰ ساخت شرکت Philips از کشور هلند و همچنین دستگاه لایه نشانی طلا ساخت شرکت Bal-Tec از کشور سوئیس به کار گرفته شد. از یک راکتور دو لیتری ضد زنگ مجهز به هم زن و تحت فشار ساخت شرکت میتسویی ژاپن برای پلیمر شدن استفاده شد.

روش ها

هموپلیمر شدن دوغابی پروپیلن

پلیمر شدن دوغابی در محیط هگزان نرمال با شرایط متغیر دما و زمان در مرحله پیش پلیمر شدن و شرایط ثابت در مرحله پلیمر شدن انجام شد. نسبت مولی Al/Ti برابر ۱۵۰ و نسبت مولی Al/Si برابر ۱۰ در نظر گرفته شد. این نسبت ها بر اساس چند آزمایش اولیه با نسبت های مختلف و تجربه موجود در آزمایشگاه برای داشتن محصولی مناسب انتخاب شد. مقدار آلومینیم در محیط واکنش ۲/۷ mmol، مقدار کاتالیزور ۵۰ mg و مقدار هیدروژن ۲۰۰ mL در شرایط استاندارد (برابر با ۸/۹ mmol) بود. حجم هگزان مصرفی در هر آزمایش یک لیتر بود. کاتالیزور به شکل تعلیق در هگزان استفاده شد و مقدار مورد نظر آن با سرنگ به داخل راکتور تزریق شد. پلیمر شدن در راکتور ۲ لیتری از جنس فولاد ضد زنگ، مجهز به ژاکت بیرونی به منظور سرمایش و گرمایش و هم زن پروانه ای برای اختلاط با دور ۴۰۰ rpm، انجام شد. دمای پلیمر شدن اصلی ۷۰°C و فشار ۷ bar و زمان واکنش در این مرحله برای همه آزمایش ها ۲ h تنظیم شد.

در هر آزمایش، ابتدا واکنش در دماهای پیش پلیمر شدن، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۵°C به دو روش هم دما و ناهم دما و زمان های مشخص ۱۰، ۲۰ و ۳۰ min در فشار ثابت ۱ bar مونومر انجام و سپس دمای راکتور سریعاً به دمای ۷۰°C و فشار به ۷ bar افزایش می یافت. به علت محدودیت های انتقال گرما برای افزایش دمای راکتور از پیش پلیمر شدن به پلیمر شدن زمانی حدود ۵ تا ۷ min صرف می شد. در این دوره شرایط انتقالی حاکم است. برای ایجاد پروفیل دمایی مورد نظر از دو سیرکولاتور به طور هم زمان استفاده شد. شکل ۱ پروفیل دمایی مورد استفاده را نشان می دهد. پس از پایان زمان واکنش گازهای واکنش نداده از راکتور خارج و واکنش متوقف شد و محصول نهایی در زیر هود به مدت ۲۴h خشک گردید.

چگالی توده

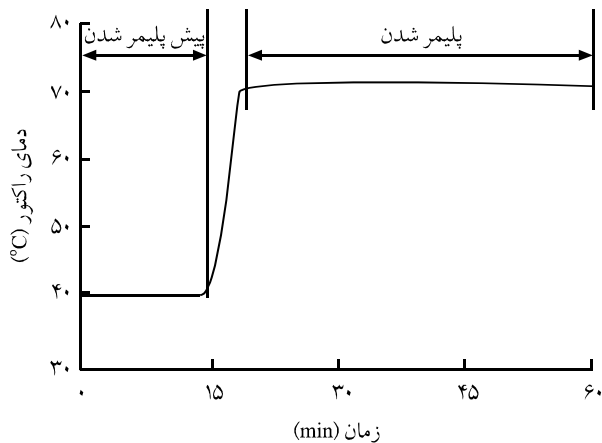
چگالی توده بر اساس قیف و ظرف پیشنهاد شده در استاندارد ASTM D ۱۸۹۵ نوع A اندازه گرفته شد.

توزیع اندازه ذرات

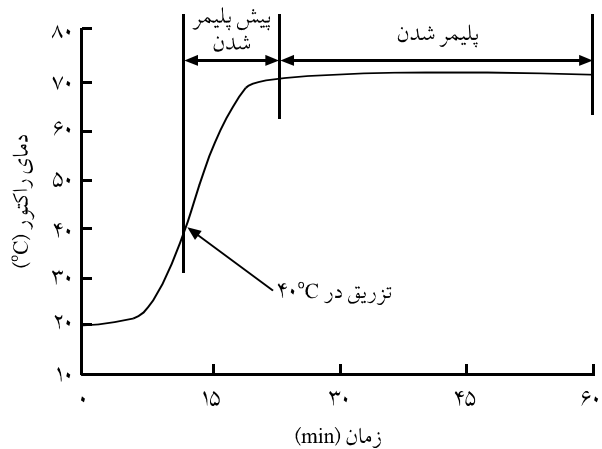
توزیع اندازه ذرات با استفاده از الک های ۱۴۰۰، ۱۱۸۰، ۱۰۰۰، ۷۱۰، ۵۰۰، ۳۵۵ و ۲۵۰ μm با استفاده از دستگاه تکان دهنده به دست آمد.

میکروسکوپ الکترونی

شکل شناسی ذرات پلیمری سنتز شده پس از پوشش دهی با لایه نازک طلا با میکروسکوپ الکترون پوششی بررسی شد.



(الف)

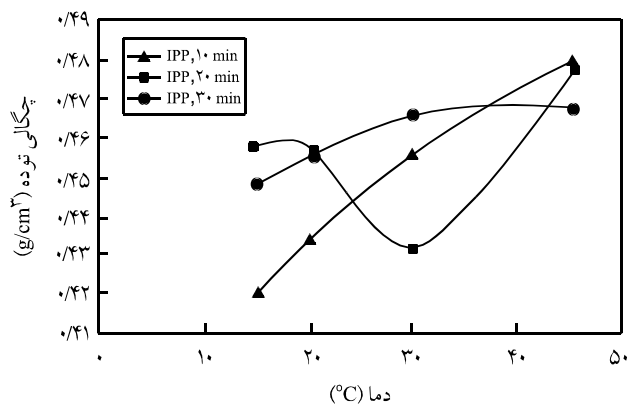


(ب)

شکل ۱- پروفیل دمایی در پیش پلیمر شدن: (الف) هم دما و (ب) ناهم دما [۴].

طراحی آزمایش

در این پژوهش، از طراحی آزمایش کامل استفاده شده است. برای هر نوع پیش پلیمر شدن چهار سطح دما و سه سطح زمان در نظر گرفته شد. انتخاب سطوح دما برای پوشش دادن یک محدوده وسیع انجام شده است. انتخاب دو دمای ۱۵ و ۲۰°C با اختلاف اندک آنها به این منظور است که اثر اختلاف های اندک دما مطالعه شود. همچنین، در شرایط ثابت نتایج این دو دما بتواند تأیید کننده یک دیگر و صحت آزمایش باشد. اختلاف ۱۵ درجه بین دماهای ۳۰ و ۴۵°C به منظور مطالعه افزایش تغییرات دما نزدیک به دمای پلیمر شدن اصلی در نظر گرفته شده است. بنابراین، برای هر نوع پیش پلیمر شدن ۱۲ آزمایش و در مجموع ۲۴ آزمایش طراحی شد. از این تعداد دو آزمایش در مجموعه ناهم دما انجام شد. همچنین، یک آزمایش بدون پیش پلیمر شدن و یک آزمایش بدون

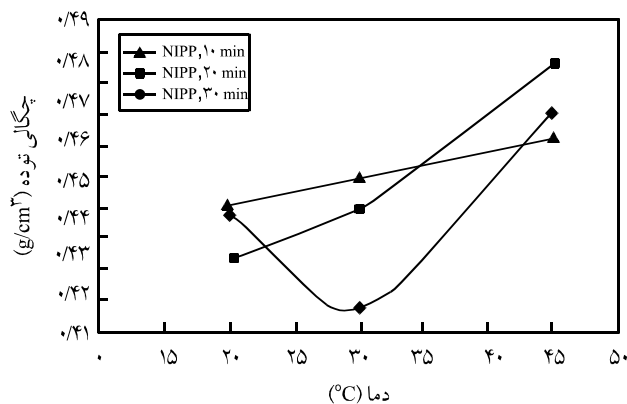


شکل ۲- اثر دما در پیش پلیمر شدن هم دما در زمان های مختلف بر چگالی توده پلی پروپیلن.

می شود. با این نتایج به نظر می رسد در ابتدای واکنش پدیده های مختلف سینتیکی یا مقاومت های انتقال با هم در رقابت هستند. هر گاه شرایط دما و زمان مناسب برای پدیده ای فراهم شود، آن پدیده غالب می شود و اثر خود را به شکل کمینه یا بیشینه در منحنی نشان می دهد. با توجه به آنچه گفته شد، می توان ترکیب هایی از دما، زمان و نحوه پیش پلیمر شدن را یافت که منجر به نتایج مشابه شوند [۱۳].

توزیع اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات نشان می دهد که ذرات تولید شده نسبت به شرایط پلیمر شدن دوغابی و فشار ۷ bar درشت اند [۱۴]، به طوری که ذرات زیر $355 \mu\text{m}$ مقدار بسیار ناچیزی هستند. اکثر ذرات درشت، کروی و دانه مانند هستند. منظم ترین و باریک ترین توزیع اندازه ذرات (شکل ۴) در پیش پلیمر شدن هم دما، در 20°C و 20 min مشاهده شد. در حالی که 75



شکل ۳- اثر دما در پیش پلیمر شدن ناهم دما در زمان های مختلف بر چگالی توده پلی پروپیلن.

مرحله اصلی پلیمر شدن انجام شد. به علاوه برای بررسی تکرارپذیری نتایج دو آزمایش تکرار گردید. در مجموع ۲۶ نمونه پلیمر سنتز شد. جدول ۱ شرایط هر آزمایش را نشان می دهد.

نتایج و بحث

کاتالیزور مورد استفاده در شرایط آزمایشگاه دارای بازدهی در محدوده 8000 g گرم پلیمر به گرم کاتالیزور در شرایط $IPP30 \times 30$ است. تغییر شرایط اولیه باعث تغییر بازده کاتالیزور و تغییر شاخص جریان مذاب می شود. این نتایج در مقاله دیگری ارائه می شود.

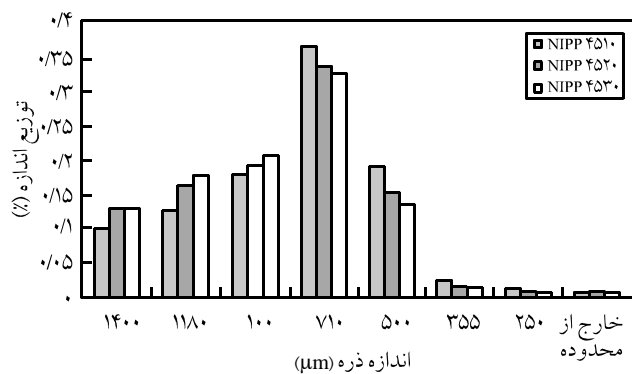
چگالی توده

شکل ۲ چگالی توده را بر حسب دمای پیش پلیمر شدن هم دما در زمان های مختلف نشان می دهد. استفاده از مرحله پیش پلیمر شدن موجب افزایش چگالی توده در همه آزمایش ها نسبت به آزمایش بدون پیش پلیمر شدن NPP با چگالی توده 0.408 g/cm^3 شده است. در زمان پیش پلیمر شدن 10 min یک منحنی صعودی با شیب زیاد دیده می شود، در حالی که در زمان 30 min منحنی دارای یک ناحیه افقی مستقل از دما می شود. بنابراین، با افزایش زمان پیش پلیمر شدن اثر تغییرات دما بر چگالی توده کاهش می یابد.

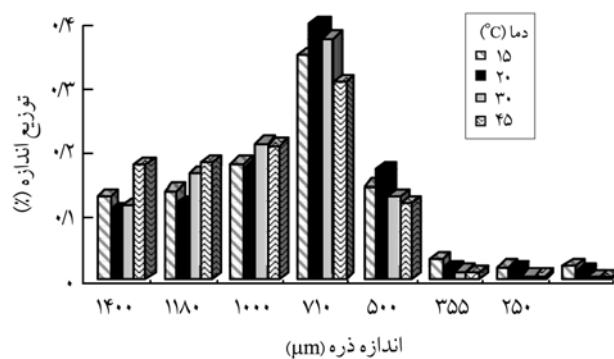
شکل ۳ چگالی توده را بر حسب دما در زمان های مختلف برای پیش پلیمر شدن ناهم دما نشان می دهد. در این مورد هم افزایش دمای شروع پیش پلیمر شدن ناهم دما موجب افزایش چگالی توده شده است. در این نمودار برای زمان های 20 و 30 min منحنی ها صعودی هستند، ولی برای زمان 10 min و دمای 30°C یک کمینه دیده می شود. در پیش پلیمر شدن هم دما هم کمینه ای در دمای 30°C و زمان 20 min دیده

جدول ۱- شرایط هر آزمایش.

دما (°C)	۳۰	۲۰	۱۵	زمان (min)
۴۵				
۱۰	IPP۲۵۱۰	IPP۳۰۱۰	IPP۲۰۱۰	IPP۱۵۱۰
۲۰	NIPP۲۵۱۰	NIPP۳۰۱۰	NIPP۲۰۱۰	-----
۲۰	IPP۲۵۲۰	IPP۳۰۲۰	IPP۲۰۲۰	IPP۱۵۲۰
۲۰	NIPP۲۵۲۰	NIPP۳۰۲۰	NIPP۲۰۲۰	NIPP۱۵۲۰
۳۰	IPP۲۵۳۰	IPP۳۰۳۰	IPP۲۰۳۰	IPP۱۵۳۰
۳۰	NIPP۲۵۳۰	NIPP۳۰۳۰	NIPP۲۰۳۰	-----



شکل ۵- توزیع اندازه ذرات پلیمر در پیش پلیمر شدن ناهم دمای شروع شده در دمای 45°C بر حسب زمان.



شکل ۴- توزیع اندازه ذرات پلیمر تولیدی برای پیش پلیمر شدن هم دما در 20 min و دماهای مختلف.

توزیع اندازه ذرات در دمای شروع 45°C در NIPP بر حسب زمان‌های مختلف در شکل ۵ آمده است. در شرایط ناهم دما توزیع اندازه ذرات باریک تر است. در این نوع پیش پلیمر شدن توزیع اندازه ذرات

درصد این ذرات بیش از 710 μm قطر دارند. افزایش دما در پیش پلیمر شدن هم دما باعث افزایش مقدار ذرات درشت و کاهش مقدار ذرات متوسط، 710 μm می شود.



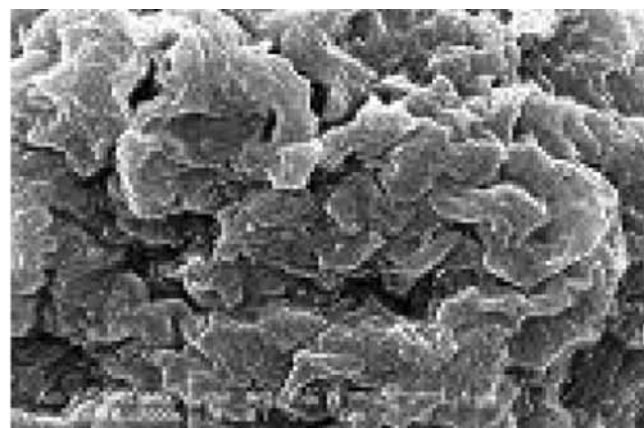
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

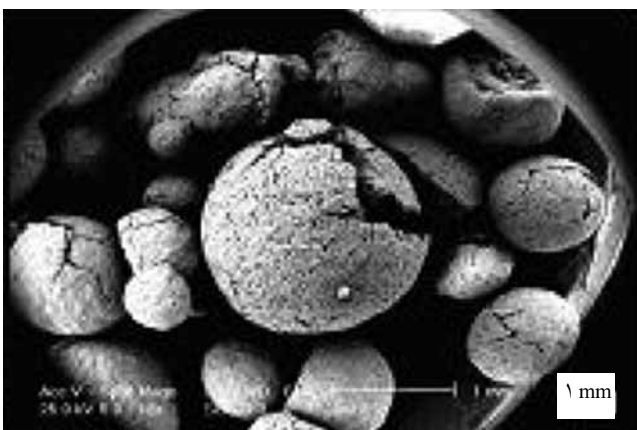
شکل ۶- ذرات کاتالیزور: (الف) توزیع اندازه ذرات، (ب) یک ذره کاتالیزور با اجزای کوچک چسبیده به آن، (ج) سطح ذره و (د) کاتالیزور با شکاف (با بزرگ‌نمایی 500 μm).



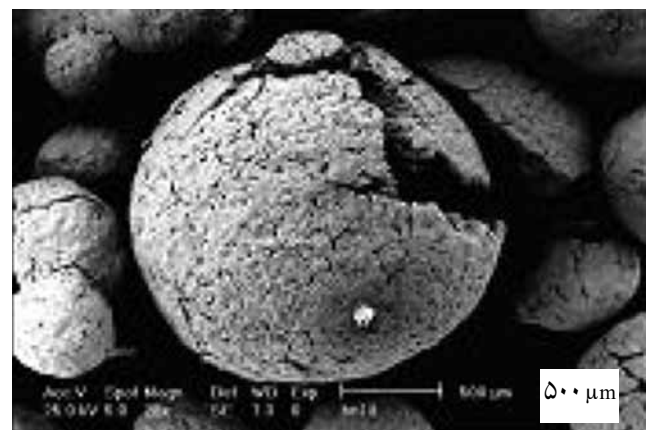
(ب)



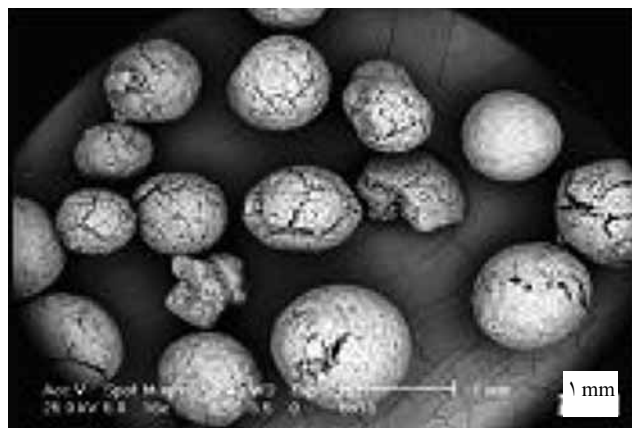
(الف)



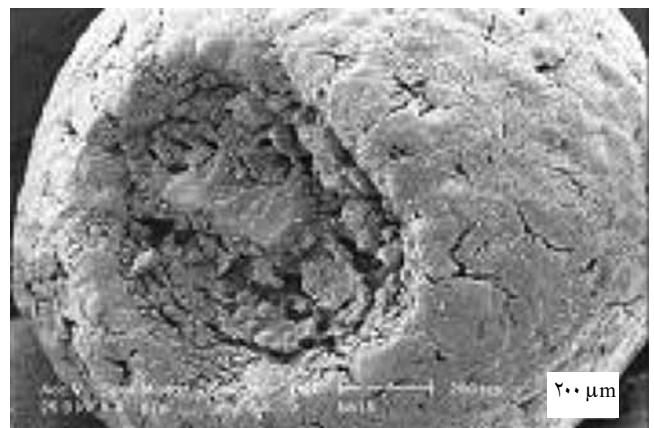
(د)



(ج)



(و)



(هـ)

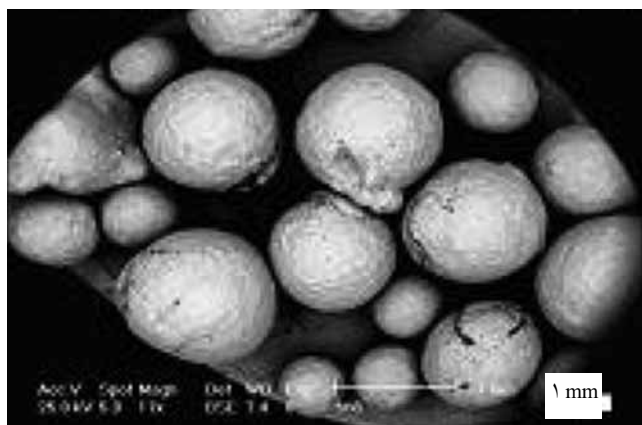
شکل ۷- شکل شناسی ذرات با پیش پلیمر شدن هم دما در 15°C و زمان های مختلف: (الف) و (ب) ۱۰ min، (ج) و (د) ۲۰ min، (ه) و (و) ۳۰ min.

می شود، ولی نیمه راست منحنی توزیع تحت تأثیر شرایط اولیه نیست.

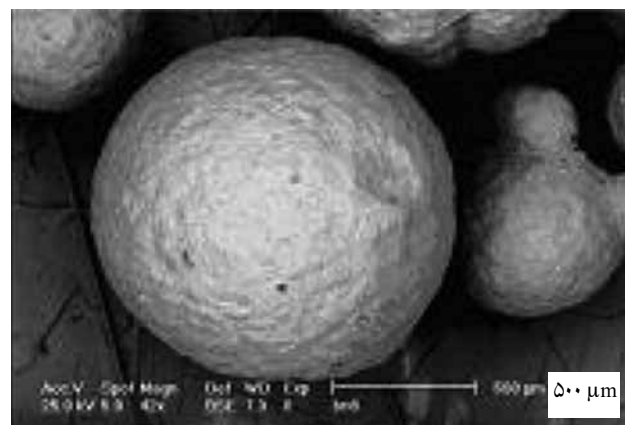
تصاویر SEM

تصاویر SEM، شکل ۶، نشان دهنده ساختار کروی و متخلخل ذرات

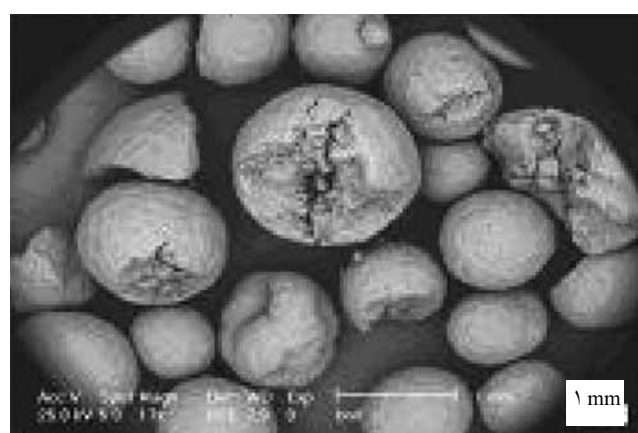
کمتر تحت تأثیر تغییرات زمان است. تغییرات دمای شروع پیش پلیمر شدن ناهم دما در زمان های ثابت موجب تغییرات سهم ذرات درشت می شود، ولی در کل توزیع اندازه ذرات تغییرات زیادی مشاهده نمی شود. به طور کلی، تغییر شرایط اولیه باعث تغییر سهم ذرات درشت



(ب)



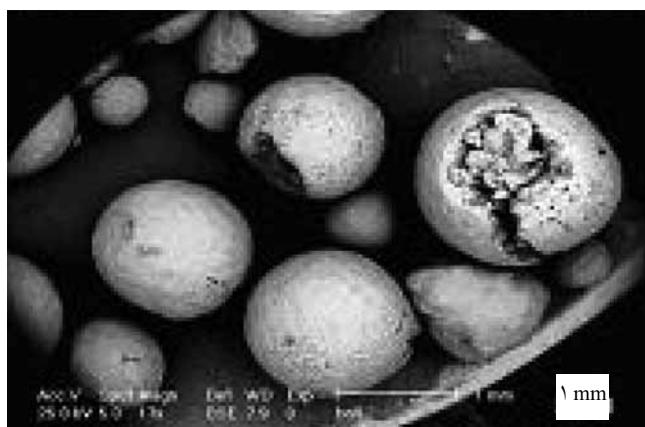
(الف)



(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۸- شکل شناسی ذرات با پیش پلیمر شدن هم دما در 45°C و زمان های مختلف: (الف) و (ب) 10 min ، (ج) و (د) 20 min ، (ه) و (و) 30 min .

شدت اثر می گذارند. قطر یک کره کاتالیزور در حدود $40\text{ }\mu\text{m}$ است. شکل ۷ تصاویر ذرات با پیش پلیمر شدن هم دما را در 15°C و شکل ۸ تصاویر ذرات را با پیش پلیمر شدن هم دما در 45°C نشان می دهد.

کاتالیزور است. همچنین، توزیع اندازه ذرات کاتالیزور نسبتاً باریک است. اکثر ذرات کاتالیزور دارای شکافی بزرگ و یک یا دو جزء کاتالیزور چسبیده به خود هستند که روی شکل شناسی نهایی ذره به

هستند. پیش پلیمر شدن در دمای 15°C باعث تولید ذراتی می شود که در سطح آنها ترک های زیادی، به شکل شیارهای عمیق یا کم عمق، مشاهده می شود. در حالی که سطح ذراتی که در دمای 45°C پیش پلیمر شده اند، کاملاً بدون ترک است. این حالت تاکنون در مراجع گزارش نشده است. در پیش پلیمر شدن هم دما در 30°C هر دو نوع ذره دیده می شود.

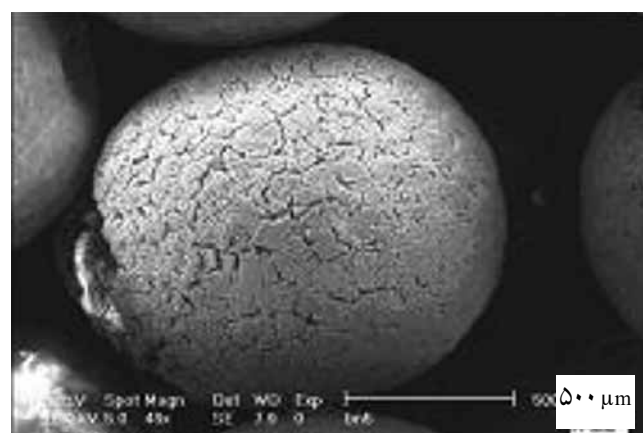
شکل شناسی سطحی خاص ذرات، ناشی از ساز و کار خاص شکست کاتالیزور و رشد ذره است [۱۵]. بدین ترتیب می توان نتیجه گرفت که با تغییرات دمای پیش پلیمر شدن ساز و کار شکست کاتالیزور تغییر کرده است. به نظر می رسد در دماهای زیادتر پیش پلیمر شدن، کاتالیزور به شدت می شکنند و یک ذره کاتالیزور به تعداد بسیار زیادی جزء تبدیل می شود. با رشد هم زمان این اجزا فضای خالی کمی بین آنها باقی می ماند و در نهایت سطحی صاف و بدون ترک ایجاد می شود.

در دماهای کم، 15°C ، به علت کندبودن سرعت واکنش ابتدا زنجیرهای پلیمر در کانال های اصلی کاتالیزور تشکیل می شود و فقط این کانال ها را پر می کنند. بنابراین، کاتالیزور ابتدا به چند تکه بزرگ تقسیم می شود، سپس با رشد ذرات هر تکه به نوبه خود به اجزای ریزتر تقسیم می شود، تا در نهایت ذره نهایی شکل بگیرد. در این شیوه عملیات شکست کاتالیزور به طور اتفاقی در مدت زمان بیشتر و به شکل مرحله ای انجام می شود. ذره نهایی از تعداد کمتری ذرات اولیه تشکیل شده است. رشد ناهماهنگ تکه های بزرگ کاتالیزور موجب ایجاد فضاهای خالی در ذره می شود. بنابراین، ذرات ساخته شده علاوه بر سطح بسیار متخلخل، ساختار داخلی متخلخل هم دارند [۱۶]. شاهد این موضوع کاهش چگالی توده با کاهش دمای پیش پلیمر شدن است. با افزایش دما رقابت بین دو نوع ساز و کار شکست شروع می شود. در دمای 30°C هر دو نوع ساز و کار دخالت دارد، در حالی که در دمای 45°C ساز و کار شکست آنی غالب می شود. شکل ۹ اثر افزایش دمای پیش پلیمر شدن هم دما را بر شکل شناسی ذرات نشان می دهد.

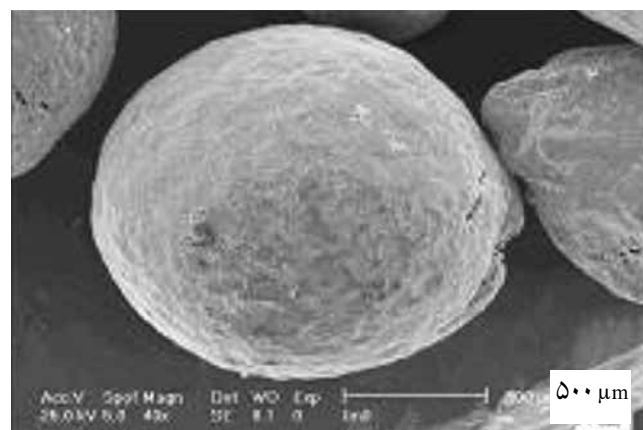
شکل ۱۰ تصویر SEM ذرات تولید شده را با پیش پلیمر شدن ناهم دما نشان می دهد. در پیش پلیمر شدن ناهم دما با توجه به شرایط متغیر پیش پلیمر شدن در یک آزمایش ذرات مختلفی وجود دارند. برای آزمایش هایی که از دمای کم شروع می شوند، ذرات متخلخل و صاف هم زمان وجود دارند. ابتدا در دمای کم ساز و کار تشکیل ذرات متخلخل، شکست مرحله ای کاتالیزور بر بعضی ذرات حاکم می شود، سپس با افزایش دما با توجه به افزایش سرعت واکنش ساز و کار تشکیل ذرات صاف، شکست سریع و شدید حاکم می شود. با افزایش دمای شروع پیش پلیمر شدن و افزایش زمان، شرایط به پیش پلیمر شدن هم دما نزدیک تر می شود. بنابراین، در آزمایش های NIPP4530 و NIPP4520 ذرات متخلخل کمتر دیده می شوند. با افزایش دمای شروع



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۹- اثر افزایش دمای پیش پلیمر شدن بر شکل شناسی ذرات در پیش پلیمر شدن هم دما: (الف) 15°C ، (ب) 30°C و (ج) 45°C .

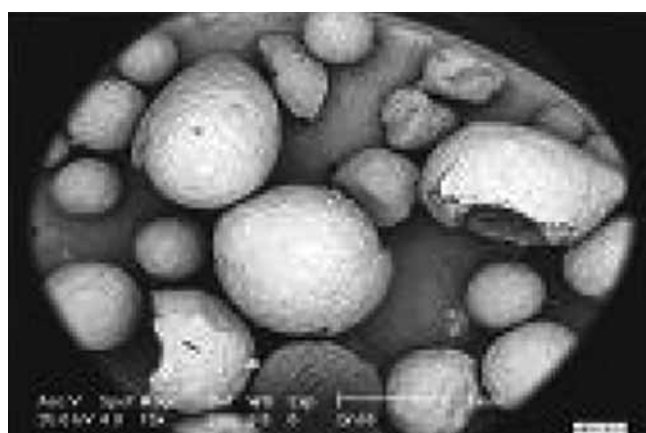
پیش پلیمر شدن هم دما اکثر ذرات تولید شده کروی اند و اشکال بی نظم و تصادفی در آنها کمتر دیده می شود. همچنین، ذرات حاصل بسته به شرایط پیش پلیمر شدن دارای شکل شناسی های سطحی مختلف



(ب)



(الف)



(د)



(ج)



(و)

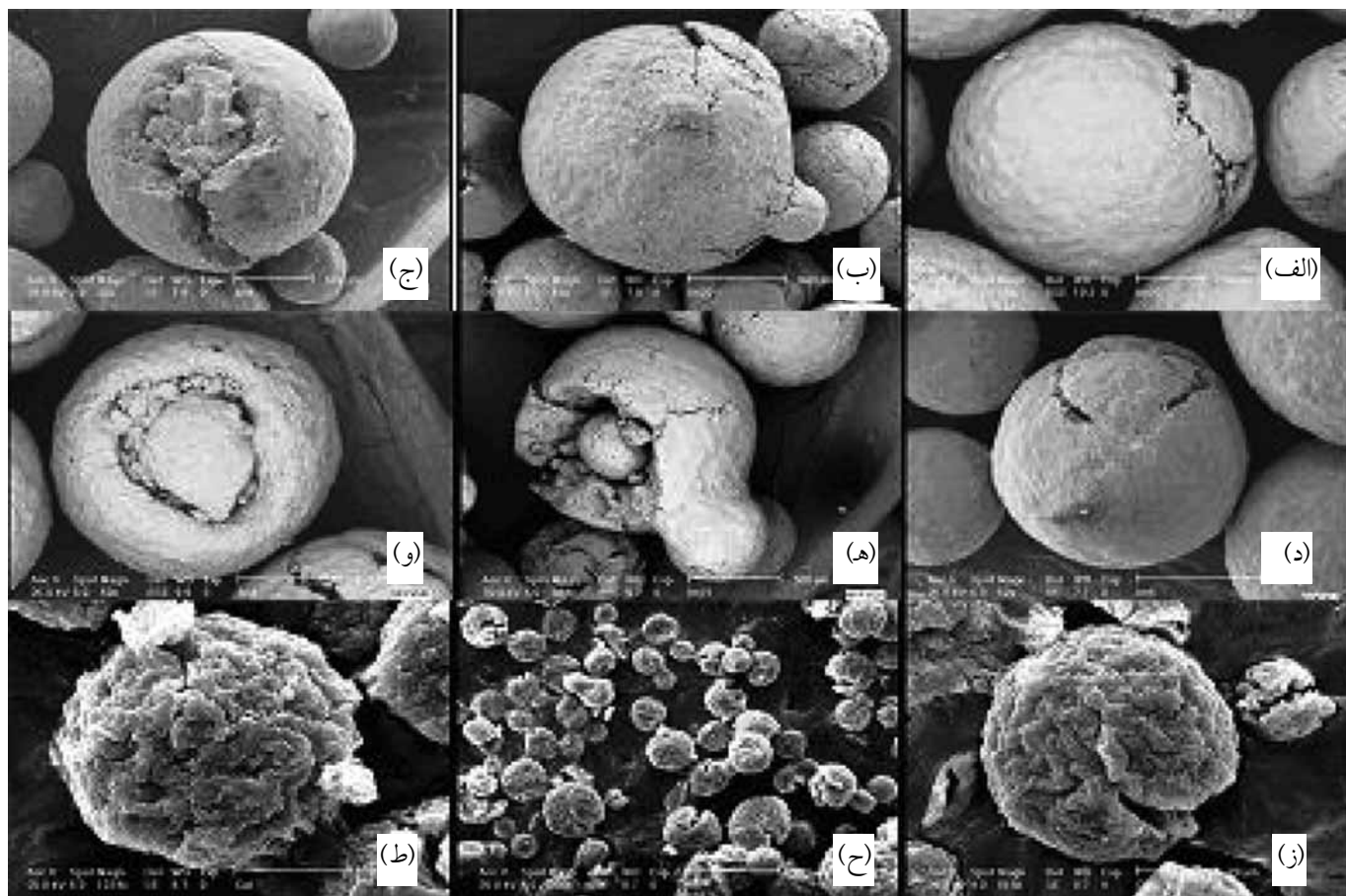


(ه)

شکل ۱۰- شکل شناسی ذرات پلیمر در پیش پلیمر شدن ناهم دما با بزرگ‌نمایی ۱ mm: (الف) NIPP۱۵۲۰، (ب) NIPP۲۰۲۰، (ج) NIPP۲۰۳۰، (د) NIPP۳۰۲۰، (ه) NIPP۴۵۳۰ و (و) NIPP۴۵۲۰.

تولید شده شکل شناسی ظاهری مناسبی ندارند. در همه آزمایش‌ها تعداد زیادی ذرات بی‌شکل، در هم رفته، شکسته و بسیار نامنظم مشاهده می‌شود.

پیش پلیمر شدن و کاهش شیب انتقال، ذرات از شکل شناسی بهتری برخوردار می‌شوند. در هر حال، با توجه به ماهیت متغیر این نوع پیش پلیمر شدن ذرات



شکل ۱۱- ذرات هسته - پوسته مانند : (الف) NIPP۲۰۲۰، (ب) IPP۱۵۲۰، (ج) IPP۴۵۳۰، (د) IPP۴۵۱۰، (ه) NIPP۱۵۲۰، (و) NIPP۴۵۳۰ و (ز) - (ط) شکل شناسی اولیه کاتالیزور (شکل ۶) با بزرگ‌نمایی $500\mu\text{m}$.

نتیجه‌گیری

برای کاتالیزور استفاده شده در این پژوهش، استفاده از پیش پلیمر شدن موجب بهبود شکل شناسی ذرات تولید شده می‌شود. همچنین، با توجه به ثابت بودن شرایط پلیمر شدن اصلی برای همه آزمایش‌ها، تغییرات مشاهده شده در شکل شناسی محصول ناشی از تغییر در شرایط اولیه است. در پیش پلیمر شدن ساز و کار شکست و شکل شناسی نهایی محصول دیکته می‌شود. با توجه به شرایط پیش پلیمر شدن، دما، زمان و نحوه پیش پلیمر شدن زنجیره‌های پلیمر با سرعت و شتاب مختلف در حفره‌های کاتالیزور تشکیل می‌شوند، در نتیجه کاتالیزور با رفتارهای متفاوتی می‌شکند. بنابراین، تغییر شرایط پیش پلیمر شدن موجب تغییر شکل شناسی نهایی ذرات پلیمر محصول می‌شود.

پیش پلیمر شدن هم‌دما در دماهای زیاد (45°C)، موجب بهبود شکل شناسی می‌شود. با توجه به شکست آبی و غلبه سریع مکان‌های فعال، شکل شناسی در این مجموعه تابعیت زیادی با زمان

تصاویر SEM نشان‌دهنده وجود ذرات هسته - پوسته مانند در همه آزمایش‌هاست. این شکل شناسی از دو ذره بزرگ و کوچک تشکیل شده که ذره بزرگتر ذره کوچک را در بر گرفته است. ذره کوچک هیچ‌گاه در مرکز ذره بزرگتر واقع نشده است. بنابراین، همه ساختارها هسته - پوسته نامتقارن هستند. این ذرات در همه آزمایش‌ها صرف نظر از دما، زمان و نحوه پیش پلیمر شدن دیده می‌شوند. شکل ۱۱ این شکل شناسی را در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. بنابراین، وجود آنها مربوط به تغییر شرایط اولیه نیست. اگر به شکل شناسی کاتالیزور دقت شود، ذرات کوچک چسبیده به کاتالیزور مشاهده می‌شود. این ذرات به طور مجزا همراه با ذره اصلی کاتالیزور رشد می‌کنند. ذره بزرگتر با رشد سریع، ذره کوچکتر را در بر می‌گیرد و چنین شکل شناسی تشکیل می‌شود. این موضوع اثر شدید شکل شناسی کاتالیزور را بر شکل شناسی محصول و وجود پدیده تکرار را نشان می‌دهد. اگر ذره کاتالیزوری چسبیده بتواند مونومر دیگری را پلیمر کند، آن‌گاه دو فاز پلیمری مجزا در کنار هم وجود دارند. این حالت بیانگر ساخت ذره‌ای آلیاژی است.

شکل شناسی محصول می شود.

کاتالیزور به کار برده شده از نظر استحکام مکانیکی در حد بسیار مطلوبی قرار دارد، به طوری که در هیچ یک از شرایط پیش پلیمر شدن به کار برده شده ذرات کاتالیزور از هم پاشیده نمی شوند و پیوستگی خود را از دست نمی دهند. ذرات هسته - پوسته مانند مشاهده شده در همه آزمایش ها دلیلی بر وجود پدیده تکرار و معماری سه بعدی خوب کاتالیزور است.

قدردانی

از شرکت سهامی پتروشیمی بندر امام به دلیل پشتیبانی مالی این طرح با قرارداد شماره ق ۳۰/۵۸۸ ت و از خانم مهندس عیدیوند، رئیس مرکز تحقیق و توسعه بندر امام به دلیل مساعدت در انجام آن تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Galli P. and Vecellio G., Technology: Driving Force Behind Innovation and Growth of Polyolefins, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1287-1336, 2001.
- Pater J.T.M., Weickert G. and Van Swaaij W.P.M., Propene Bulk Polymerization Kinetics: Role of Prepolymerization and Hydrogen, *AIChE J.*, **49**, 180-193, 2003.
- Zheng X. and Loos J., Morphology Evolution in the Early Stages of Olefin Polymerization, *Macromol. Symp.*, **236**, 249-258, 2006.
- Pater J.T.M., Weickert G., Loos J. and Van Swaaij W.P.M., High Precision Prepolymerization of Propylene at Extremely Low Reaction Rates-Kinetics and Morphology, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 4107-4120, 2001.
- Kakugo M., Sadatoshi H., Sakai J. and Yokoyama M., Growth of Polypropylene Particles in Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerization, *Macromolecules*, **22**, 3172-3177, 1989.
- Kakugo M., Sadatoshi H., Yokohama M. and Kojima K., Transmission Electron Microscopic Observation of Nascent Polypropylene Particles Using a New Staining Method, *Macromolecules*, **22**, 547-551, 1989.
- Noristi L., Marchetti E., Baruzzi G. and Sgarzi P., Investigation on the Particle Growth Mechanism in Propylene Polymerization with MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3047-3059, 1994.
- Ferrero M.A., Kon E., Sommer R. and Conner W.C., Characterization of the Changes in the Initial Morphology for MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Polymerization Catalysts, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2131-2141, 1992.
- Pimplapure M.S., Zheng X., Loos J. and Weickert G., Low-rate Propylene Slurry Polymerization: Morphology and Kinetics, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1155-1158, 2005.
- Zheng X., Pimplapure M.S., Weickert G. and Loos J., Influence of Copolymerization on Fragmentation Behavior Using Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 15-20, 2006.
- Chu K., Soares J., Penlidis A. and Ihm S.K., Effect of Prepolymerization and Hydrogen Pressure on the Microstructure of Ethylene/1-Hexene Copolymer Made with MgCl₂-Supported TiCl₃ Catalysts, *Eur. Polym. J.*, **36**, 3-11, 2000.
- Moore E.P., *Polypropylene Handbook-Polymerization, Characterization, Properties, Processing and Application*, Chap. 2, Munich, Hanser, 1996.
- Kissin Y.V., Multicenter Nature of Titanium Based Ziegler-Natta Catalysts: Comparison of Ethylene and Propylene Polymerization Reaction, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1745-1758, 2003.
- Abedi S., Daftari-Besheli M. and Shafiei S., Highly Active Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1744-1749, 2005.
- Pater J.T.M., Weickert G. and Van Swaaij W.P.M., Polymeriza-

tion of Liquid Propylene with a Fourth-Generation Ziegler-Natta Catalyst: Influence of Temperature, Hydrogen, Monomer Concentration, and Prepolymerization Method on Powder Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1421-1435, 2003.

16. Hutchinson R.A., Chen C.M. and Ray W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1389-1414, 1992.