



اثر هیدروژن و کومونومر بر سینتیک پلیمر شدن دوغابی اتیلن و خواص پلی اتیلن تولید شده با کاتالیزور $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$

مهشید مشهدی حسن شیرازی^۱، رضا مرندی^۱، مهدی سلامی کلجاهی^۲،

وحید حدادی اصل^۲، سید مهدی قافله باشی زرناد^{۱*}

۱- تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، گروه پژوهش های پلیمری، کد پستی ۱۴۲۵۸

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

دریافت: ۸۷/۶/۲۶، پذیرش: ۸۷/۱۱/۲۱

چکیده

در این پژوهش، پلیمر شدن دوغابی اتیلن در مجاورت کاتالیزور $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ در شرایط مختلف بررسی شده است. برای این منظور، ابتدا پلیمر شدن در نسبت های مختلف $[Al]/[Ti]$ برای به دست آوردن مقدار بهینه این پارامتر انجام شد و اثر آن بر سرعت پلیمر شدن و بازده کاتالیزور به دست آمد. هم چنین، اثر مقدار کاتالیزور بر بازده، درصد بلورینگی، دمای ذوب و چگالی محصول بررسی شد. برای تعیین درجه واکنش نسبت به مونومر، پلیمر شدن در فشارهای مختلف اتیلن انجام شد و اثر این پارامتر بر سرعت واکنش و فعالیت کاتالیزور به دست آمد. هم چنین، اثر فشار هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر بر سرعت پلیمر شدن، فعالیت کاتالیزور، وزن مولکولی، شاخص پراکندگی، دمای ذوب، بلورینگی، چگالی و شاخص جریان مذاب بررسی شد. برای بررسی اثر کومونومر بر خواص محصول نهایی، ۱- بوتن در مجاورت هیدروژن و بدون آن استفاده شد و خواص محصول مانند وزن مولکولی به دست آمد. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار کاتالیزور بازده کاتالیزور افزایش می یابد. هم چنین، درجه پلیمر شدن نسبت به فشار مونومر برابر با ۱/۵۲ است و افزایش فشار مونومر سرعت پلیمر شدن را افزایش می دهد. افزایش فشار هیدروژن باعث کاهش شدید وزن مولکولی و فعالیت کاتالیزور می شود و دمای ذوب را کاهش و چگالی را اندکی افزایش می دهد. هم چنین، افزایش مقدار کومونومر باعث کاهش دمای ذوب، بلورینگی و چگالی می شود.

واژه های کلیدی

پلیمر شدن اتیلن،
کاتالیزور زیگلر-ناتا،
سینتیک، هیدروژن، کومونومر

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

m.ghafelebashi@npc-rt.ir

Effect of Hydrogen and Comonomer on the Kinetics of Slurry Polymerization of Ethylene and Properties of Produced Polyethylene over $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ Catalyst

M. Mashhadi-Hasan-Shirazi¹, R. Marandi¹, M. Salami-Kalajahi², V. Haddadi-Asl², and
S.M. Ghafelebashi-Zarand^{1*}

1. Polymer Research Group, Petrochemical Research and Technology Company, National Petrochemical
Company, Postal Code: 14258, Tehran, Iran

2. Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran
Received 16 September 2008, accepted 9 February 2009

Abstract

In this study, the slurry polymerization of ethylene over $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ was obtained. Firstly, to obtain the optimum value of $[Al]/[Ti]$, the effect of $[Al]/[Ti]$ on polymerization rate and catalyst yield was studied. Also, the effect of catalyst content on yielding, crystallization, melting point and density of product were obtained. To determine the order of reaction, the monomer pressure was varied, and hydrogen was used as transfer agent. Also, we used 1-butene as comonomer. According to the results, hydrogen decreases the catalyst efficiency, melting temperature and molecular weight and increases the melt flow index. The crystallinity is increased first and then it is reduced with increasing H_2 content and the density of the product has changed slightly by variation of hydrogen pressure. Also, with increase in 1-butene content, as a comonomer to control polymer density, the density, crystallinity, melting temperature and thickness of crystal lamella decrease and the melt flow index increases. Likewise, the rate of polymerization is initially increased and then it is decreased with comonomer content.

Key Words

ethylene polymerization,
Ziegler-Natta catalyst,
kinetics, hydrogen, comonomer

(* To whom correspondence should
be addressed.

E-mail: m.ghafelebashi@npc-rt.ir

مقدمه

کاتالیزورهای زیگلر - ناتا تحت تأثیر درونی نظیر نوع ترکیب، ساختار، شکل و اندازه ذرات و هم چنین عوامل بیرونی مانند دما، فشار، نوع و غلظت کمک کاتالیزور روی سرعت واکنش، تسهیل فرایند و در نهایت بر مقدار محصول و خواص آن اثر می گذارند. تاکنون تلاش های زیادی انجام شده است تا سینتیک و ساز و کار هر سامانه کاتالیزوری به طور دقیق مشخص شود. اما، ویژگی های ویژه این نوع کاتالیزورها مانند تنوع مراکز فعال و وابستگی شدید فعالیت آنها به مقدار ترکیبات استفاده شده در سامانه کاتالیزوری باعث شده است تا از کاتالیزوری به کاتالیزور دیگر سینتیک واکنش و خواص محصول نهایی تغییر کند [۴-۱]. بنابراین، برای شناخت دقیق ساز و کار واکنش برای هر کاتالیزور خاص، انجام آزمایش های پلیمر شدن در شرایط مختلف به وسیله آن امری اجتناب ناپذیر است.

در فرایند پلیمر شدن اولفین ها، با کاتالیزورهای زیگلر - ناتا هیدروژن معمولاً به عنوان عامل انتقال زنجیر و برای کنترل وزن مولکولی پلیمر و در نتیجه بهبود فرایندپذیری آن به کار می رود. اثر قابل توجه غیرفعال کنندگی هیدروژن روی کاتالیزورهای زیگلر - ناتا برپایه $TiCl_4/MgCl_2$ به خوبی بررسی شده است.

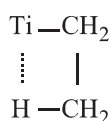
Zakharov و همکاران در مدل خود برای اولین بار واکنش انتقال به هیدروژن را در نظر گرفتند [۵،۶]. در سال ۱۹۷۸، Böhm مدلی ارائه کرد که در آن تمام واکنش های موجود در پلیمر شدن اتیلن به ویژه واکنش انتقال به هیدروژن در مجاورت کاتالیزورهای زیگلر - ناتا در نظر گرفته شده بود [۷-۹].

Hindryckxa و همکاران نیز پلیمر شدن اتیلن را با استفاده از کاتالیزورهای برپایه تیتانیم و در مجاورت هیدروژن و کومونومر ۱-اکتن مطالعه کردند [۱۰]. سپس، Kissin و همکاران سینتیک و ساز و کار واکنش پلیمر شدن اتیلن را در مجاورت هیدروژن بررسی کردند [۱۱،۱۲، ۱۴، ۱۵].

Ha و همکاران پدیده های نفوذ را همراه با سینتیک واکنش در نظر گرفتند و اثر غلظت هیدروژن و اندازه ذرات کاتالیزور را روی پلیمر شدن اولفین ها بررسی کردند [۱۳]. هم چنین، Czaja و همکاران اثر هیدروژن را روی سینتیک کاتالیزورهای برپایه وانادیم و تیتانیم مطالعه کردند. آنها دریافتند، هیدروژن اثری بر شاخص پراکندگی پلیمر به دست آمده و نیز پایداری مراکز فعال ندارد و فقط پیش از شروع پلیمر شدن می تواند برخی از مراکز فعال را غیرفعال کند [۱۴، ۱۵]. پس از آن، Kissin اثر هیدروژن را روی سینتیک هموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن اتیلن و هم چنین منحنی های توزیع وزن مولکولی به دست آورد. وی در این پژوهش، مدل جدیدی ارائه کرد که در آن دلیل بسیاری از پدیده های غیرمتعارف، که در پلیمر شدن اتیلن رخ می دهند، توضیح داده شد [۱۶].

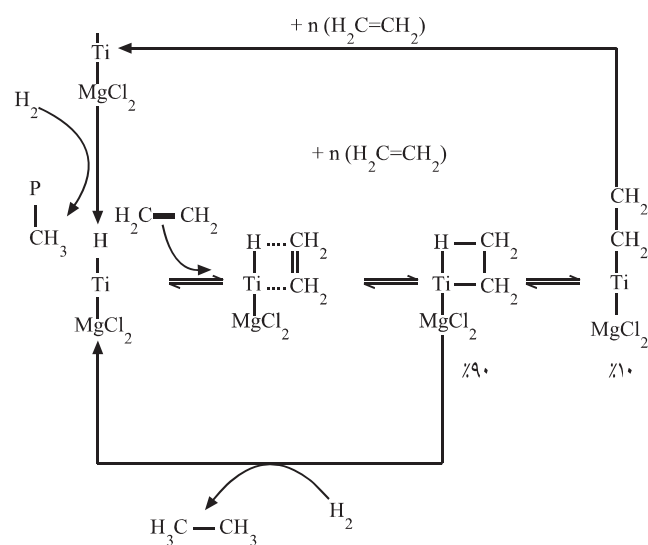
Garoff و همکاران نیز با بررسی اثر هیدروژن روی سینتیک

پلیمر شدن اتیلن دریافتند، وارد کردن مقدار کمی هیدروژن در محیط واکنش از فعالیت مراکز فعال می کاهد. اما، اگر غلظت هیدروژن زیاد باشد، زمان فعال شدن کاتالیزور را به تأخیر می اندازد [۱۷]. Kissin و همکاران گزارش کردند که اثر غیرفعال سازی هیدروژن به دلیل تشکیل کوئوردیناسیون بتا آگوستیک، به وسیله اتم هیدروژن با گروه اتیلنی، هنگام افزوده شدن اولین مونومر پس از انجام واکنش انتقال به هیدروژن است [۱۲]. اثر منفی هیدروژن بر سینتیک پلیمر شدن اتیلن در طرح ۱ آورده شده است. همان طور که در این طرح معلوم است، در مجاورت هیدروژن واکنش انتقال به هیدروژن رخ می دهد که باعث تشکیل ترکیب Ti-H می شود. این ترکیب در واکنش با یک مونومر تبدیل به ترکیب پایدار بتا آگوستیک می شود که در پلیمر شدن نقش فعالی ندارد:



بنابراین، با ازدیاد فشار هیدروژن و در نتیجه افزایش مقدار این ترکیب، سرعت پلیمر شدن کاهش می یابد [۱۶]. یکی از روش های غلبه بر اثر منفی هیدروژن روی پلیمر شدن اتیلن، استفاده از کومونومر است.

در این پژوهش، سینتیک واکنش پلیمر شدن دوغابی اتیلن در مجاورت کاتالیزور $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ و در فشارهای مختلف هیدروژن بررسی شده و برخی خواص محصول مانند دمای ذوب، چگالی، شاخص جریان مذاب، بلورینگی و وزن مولکولی در شرایط مختلف برای بررسی اثر هیدروژن بر خواص محصول به دست آمده است. هم چنین، برای بررسی اثر کومونومر بر خواص محصول از



طرح ۱ - ساز و کار تشکیل ترکیب پایدار بتا آگوستیک.

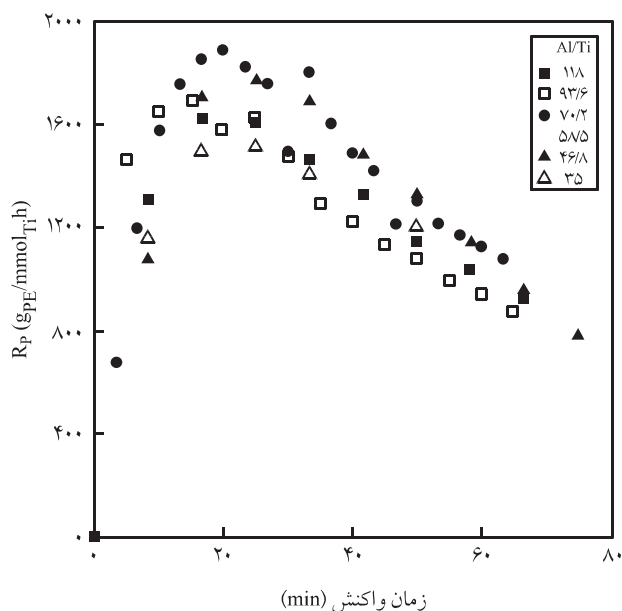
شناسایی محصول تولید شده

درصد بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌های پلیمری به کمک دستگاه DSC و به وسیله نرم افزار STARE V.8.01، اندازه‌گیری شده است. تعیین شاخص جریان مذاب طبق استاندارد ASTM 1238 انجام شد. در این استاندارد پلی اتیلن معمولاً در دمای 190°C و بار $2/16$ یا 5 kg بررسی می‌شود. تعیین وزن مولکولی و توزیع آن، با استفاده از نمونه‌های پلیمری و به وسیله رنگ‌نگار ژل تراوا (GPC) انجام شده است. ترکیب درصد عناصر موجود در کاتالیزور با استفاده از دستگاه جذب اتمی معین شد.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی سامانه کاتالیزوری

در ابتدا برای به دست آوردن سامانه کاتالیزوری مناسب، آزمایش‌هایی برای تعیین مقادیر بهینه نسبت $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ و مقدار کاتالیزور انجام شد. بدین منظور، مقدار کاتالیزور ثابت نگه داشته و مقدار کمک کاتالیزور تغییر داده شد و مقدار فعالیت سامانه کاتالیزور و سرعت پلیمر شدن به دست آمد. شکل‌های ۱ و ۲ تغییرات فعالیت سامانه کاتالیزور و سرعت پلیمر شدن را در غلظت $[\text{Ti}]$ برابر $13/3\text{ mmol/L}$ نشان می‌دهند.



شکل ۱ - تغییرات سرعت پلیمر شدن با زمان در پلیمر شدن دوغابی در نسبت‌های مختلف $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ (شرایط واکنش: $T = 80^{\circ}\text{C}$ ، $P_T = 8\text{ bar}$ ، $[\text{Ti}] = 13/3\text{ mmol/L}$ و $[\text{H}_2] = 0\text{ bar}$ ، $N = 500\text{ rpm}$).

کومونومر ۱ - بوتن در واکنش استفاده شده است و خواص محصول نهایی در مجاورت هیدروژن و بدون آن بررسی شده است.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، از گاز اتیلن با خلوص ۹۹/۵ درصد، گاز نیتروژن با خلوص بیش از ۹۹/۷ درصد و گاز هیدروژن همگی محصول شرکت Air Product استفاده شده است. هگزان محصول پتروشیمی تبریز به عنوان رقیق کننده و محیط دوغابی استفاده شده است. این هگزان مقدار کمی رطوبت داشت که با عبور از غربال‌های مولکولی مقدار آن کاهش داده شد. کاتالیزور $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ تهیه شده از شرکت پتروشیمی مارون برای انجام پلیمر شدن استفاده شد. این کاتالیزور دارای ۶/۴ درصد وزنی تیتانیم و ۷/۶ درصد وزنی منیزیم است. کمک کاتالیزور استفاده شده در این پژوهش AlEt_3 محصول Aldrich بود.

در این کار، راکتور پنج لیتری از جنس فولاد ضد زنگ ساخت شرکت Buchi به کار گرفته شد. سامانه پلیمر شدن استفاده شده دارای MFC ساخت شرکت Brooks برای اندازه‌گیری شدت جریان مونومر است. برای تزریق کومونومر به سامانه از پمپ سنجشی استفاده شده است. از گرماسنج پویسی تفاضلی (DSC) مدل ۸۲۲، ساخت شرکت METTLER TOLEDO، دستگاه ساخت Zwick مدل ۴۱۰۰ برای اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب، رنگ‌نگار ژل تراوا (GPC) ALLIQ-NCE و دستگاه جذب اتمی استفاده شد.

روش‌ها

پلیمر شدن

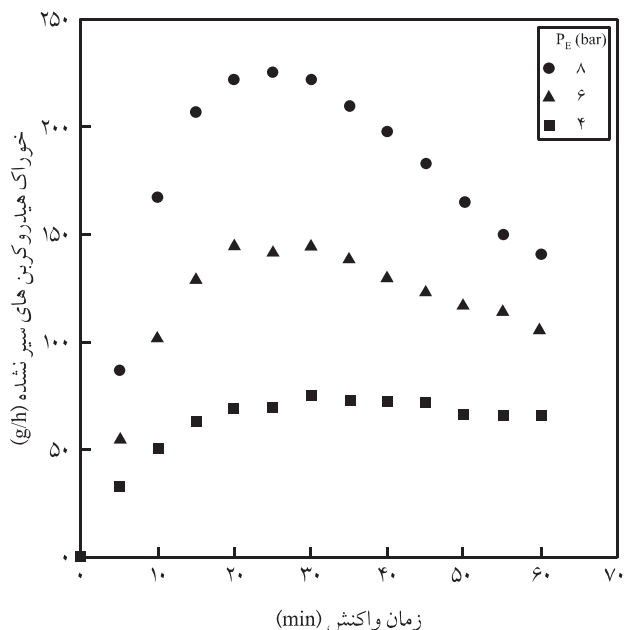
پس از آماده‌سازی حلال و سامانه کاتالیزوری و اطمینان از عاری بودن راکتور از ناخالصی‌ها، جریان آرام نیتروژن برای زدودن هوا و اکسیژن در دمای 70°C از راکتور عبور داده شد. پس از پاک‌سازی اولیه راکتور، حلال زیر جریان نیتروژن به راکتور اضافه شده و در سرعت‌های هم‌زن 500 و 800 rpm ، کمک کاتالیزور (AlEt_3) و سپس کاتالیزور به سامانه افزوده شد. دما در این مرحله به 80°C افزایش یافت. سپس، جریان نیتروژن با کومونومر (در صورت استفاده)، هیدروژن (در صورت استفاده) و گاز اتیلن (فشار کل 8 bar) جای‌گزین و پلیمر شدن به آرامی شروع شد و تا 1 h ادامه یافت. پس از اتمام پلیمر شدن، با قطع جریان اتیلن و باز کردن درب راکتور، پودر از راکتور خارج و در گرم‌خانه خلاء به مدت 12 h خشک شد.

جدول ۱ - اثر مقدار کاتالیزور بر مقدار و خواص پلی اتیلن تولید شده (شرایط واکنش: $T = 80^{\circ}\text{C}$, $P_t = 8 \text{ bar}$, $N = 800 \text{ rpm}$, $[Al]/[Ti] = 46/8$, $t = 1 \text{ h}$ و $[H_2] = 0 \text{ bar}$).

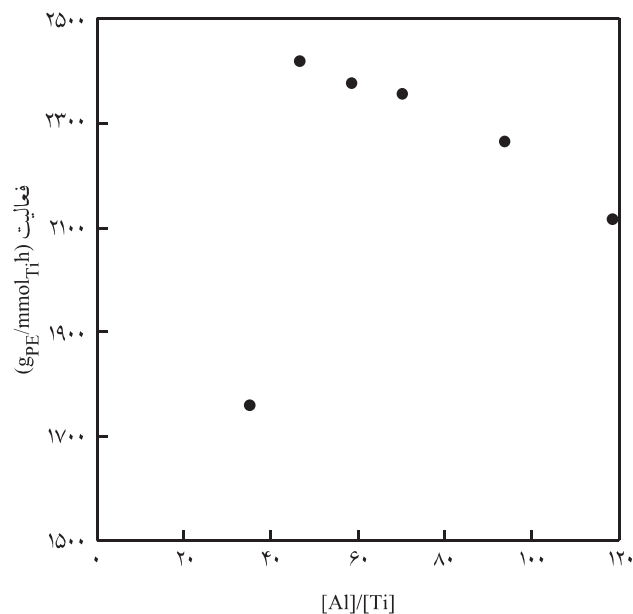
| مقدار کاتالیزور (mmol _{Ti}) | بازده (g) | درصد بلورینگی | دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$) | چگالی (g/cm^3) |
|---------------------------------------|-----------|---------------|---------------------------------|----------------------------------|
| ۰/۱۳۳ | ۳۱۰ | ۵۸/۴۲ | ۱۳۸/۲۴ | ۰/۹۴۰ |
| ۰/۱۹۹۵ | ۳۴۷ | ۷۱/۴۲ | ۱۳۶/۹۱ | ۰/۹۴۱ |
| ۰/۲۳۹۴ | ۳۶۰ | ۱۳۶/۲۱ | ۰/۹۴۲ | |

اثر فشار اتیلن

با توجه به اهمیت فشار مونومر در سامانه‌های پلیمر شدن کاتالیزوری زیگلر-ناتا، پلیمر شدن در فشارهای مختلف اتیلن (۴ تا ۸ bar) انجام شد. نتایج تغییرات سرعت با زمان برای این آزمایش‌ها در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به نتایج با افزایش فشار اتیلن سرعت پلیمر شدن نیز افزایش می‌یابد. اما، این امر اثر خاصی بر روند تغییرات با سرعت ندارد و مقدار بیشینه سرعت در همه آزمایش‌ها تقریباً در یک زمان (حدود ۲۵ min) رخ می‌دهد [۲،۳]. هم‌چنین، در شکل ۴ درجه پلیمر شدن نسبت به فشار مونومر به دست آمده که مقدار آن برابر با ۷۵۲ است.



شکل ۳ - تغییرات سرعت پلیمر شدن با زمان در پلیمر شدن دوغابی و در فشارهای مختلف اتیلن (شرایط واکنش: $T = 80^{\circ}\text{C}$, $N = 500 \text{ rpm}$, $[Al]/[Ti] = 46/8$ و $[Ti] = 1333 \text{ mmol/L}$).



شکل ۲ - تغییرات فعالیت سامانه کاتالیزوری با نسبت $[Al]/[Ti]$ در پلیمر شدن دوغابی اتیلن ($[Ti] = 125 \text{ mmol/L}$ ، $t = 1 \text{ h}$ و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).

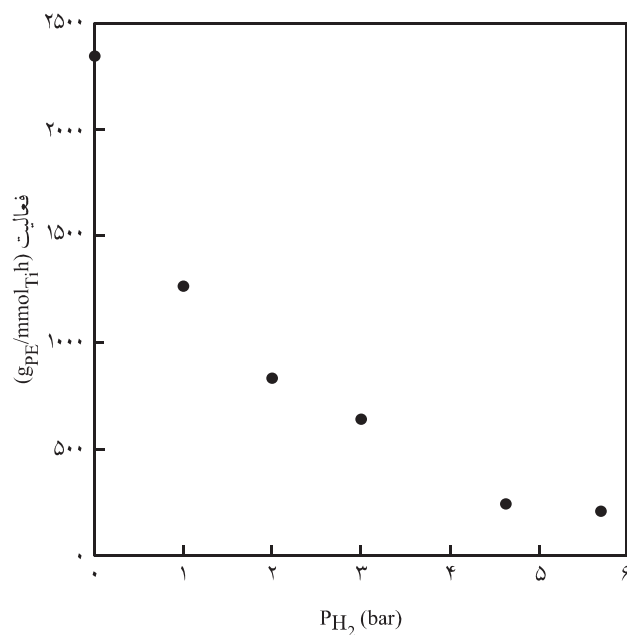
همان‌طور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار سرعت در $[Al]/[Ti]$ برابر ۴۶/۸ دست آمده است. هم‌چنین، با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار فعالیت کاتالیزور در $[Al]/[Ti]$ برابر ۴۶/۸ به دست آمده است. با افزایش نسبت $[Al]/[Ti]$ مراکز فعال بیشتری تولید می‌شوند. اما، از مقدار بهینه به بعد با افزایش این نسبت مراکز فعال احیا شده و Ti^{4+} به Ti^{3+} و با افزایش بیشتر به Ti^{2+} تبدیل می‌شوند که همین امر باعث کاهش فعالیت کاتالیزور می‌شود.

اثر مقدار کاتالیزور

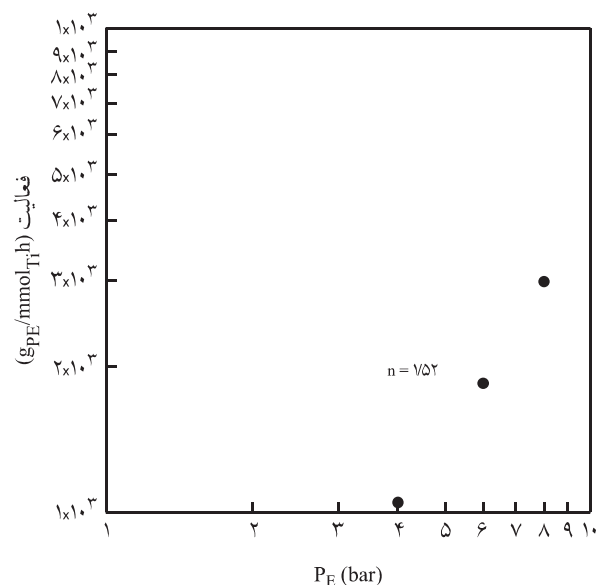
برای بررسی اثر مقدار کاتالیزور در پلیمر شدن اتیلن بر مقدار و خواص محصول به دست آمده، آزمایش‌هایی در نسبت $[Al]/[Ti]$ بهینه در غلظت‌های مختلف تیتانیوم انجام شد. نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کاتالیزور، بازده با توجه به بیشتر شدن مقدار مراکز فعال افزایش می‌یابد. اما این افزایش، اثر خاصی بر چگالی ندارد و دمای ذوب کاهش یافته است [۱۸]. دلیل این امر ازدیاد تعداد مراکز فعال و ثابت بودن مقدار مونومر در سامانه است که باعث تولید زنجیرهایی با طول کوتاه‌تر و کم شدن گره‌خوردگی و در نتیجه کاهش دمای ذوب می‌شود. با افزایش مقدار کاتالیزور بلورینگی روند خاصی را دنبال نمی‌کند.

این امر با توجه به مطالعات Kissin (که قبلاً نیز به آن اشاره شد) [۱۲] و اثر بتا آگوستیک هیدروژن بر سینتیک پلیمر شدن به راحتی قابل توجیه است. هم چنین، افزایش مقدار هیدروژن اثر خاصی بر روند نیم رخ سرعت ندارد و این به معنای اثر یکسان هیدروژن بر سرعت فعال و غیرفعال شدن مراکز است. با افزایش هیدروژن، زمان رسیدن به بیشترین حد مصرف اتیلن نیز کاهش می یابد و نیم رخ سرعت در مدت زمان کوتاه تری به حالت پایدار می رسد. دلیل این امر افزایش اثر بتا آگوستیک با ازدیاد فشار هیدروژن و در نتیجه غیرفعال شدن بیشتر مراکز فعال است. این موضوع باعث می شود، کاتالیزور رفته رفته فعالیت خود را از دست دهد و بیشترین مقدار مصرف مونومر به زمان های کمتر جا به جا می شود. در شکل ۶ مشاهده می شود، فعالیت کاتالیزور نیز با افزایش فشار هیدروژن کاهش یافته و در نتیجه آن شیب کاهش فعالیت کمتر می شود که این امر می تواند به دلیل ماهیت تعادلی واکنش تشکیل کمپلکس بتا آگوستیک باشد.

در جدول ۲ اثر فشار هیدروژن روی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی پلی اتیلن تولید شده آمده است. نتایج نشان می دهد، با افزایش فشار هیدروژن، وزن مولکولی پلیمر کاهش می یابد. زیرا، هیدروژن طی واکنش به عنوان عامل انتقال زنجیر عمل می کند و با افزایش مقدار آن در محیط مقدار واکنش های انتقال به هیدروژن افزایش می یابد و باعث کاهش وزن مولکولی پلیمر می شود [۳]. هم چنین، نتایج نشان می دهد،



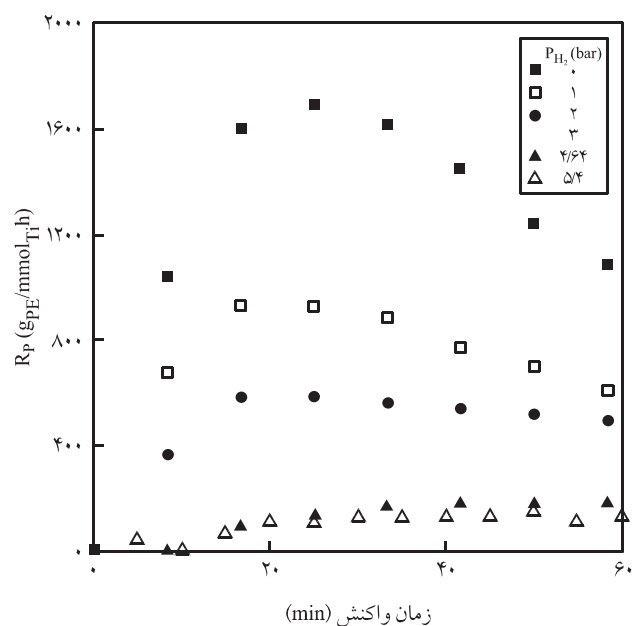
شکل ۶ - تغییرات فعالیت سامانه کاتالیزوری با فشار هیدروژن در پلیمر شدن دوغابی اتیلن ($[Ti] = 13/3 \text{ mmol/L}$, $[Al]/[Ti] = 46/8$, $t = 1 \text{ h}$ و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).



شکل ۴ - درجه سرعت پلیمر شدن نسبت به فشار اتیلن در فاز دوغابی ($[Al]/[Ti] = 46/8$, $Ti = 12/5 \text{ mmol/L}$ و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).

اثر هیدروژن

در شکل ۵ نمودار سرعت پلیمر شدن اتیلن در برابر زمان نشان داده شده است. با توجه به نتایج مشاهده می شود، با افزایش فشار هیدروژن مقدار مصرف اتیلن و در نتیجه سرعت پلیمر شدن کاهش پیدا کرده است. دلیل



شکل ۵ - تغییرات سرعت پلیمر شدن دوغابی اتیلن با فشار هیدروژن ($[Al]/[Ti] = 46/8$, $[Ti] = 13/3 \text{ mmol/L}$ و $t = 1 \text{ h}$ و سایر شرایط مانند شکل ۱ است).

که برای $M_w > 510$ ، X_C ، درصد بلورینگی در غیاب هیدروژن و $\beta = 68/8 \text{ bar}^{-1}$ و برای $M_w < 510$ ، X_C درصد بلورینگی در فشار هیدروژن 3 bar و $\beta = 20/65 \text{ bar}^{-1}$ است. در وزن مولکولی بیشتر از 510 با کاهش وزن مولکولی (افزایش فشار هیدروژن) درصد بلورینگی افزایش می یابد. بر اساس نظریه Lida [۱۹] برای بلور شدن پلی اتیلن مذاب، با افزایش وزن مولکولی بلورینگی افزایش می یابد. با کاهش وزن مولکولی، زنجیرهای پلیمری به طور منظم در داخل سلول های بلور قرار می گیرند و درصد بخش بی شکل کاهش و در نتیجه مقدار بلورینگی افزایش می یابد. در وزن مولکولی کمتر از 510 با افزایش فشار هیدروژن مقدار بلورینگی کاهش می یابد. در این محدوده با کاهش وزن مولکولی زنجیرها، تعداد انتهای آزاد زنجیرهایی که به عنوان ناخالصی فاز بلور عمل می کنند، افزایش و با قرار گرفتن انتهای آزاد زنجیرها در مناطق بی شکل، درصد بلورینگی کاهش می یابد.

با توجه به نتایج با افزایش فشار هیدروژن، شاخص جریان مذاب پلیمر نیز افزایش می یابد. زیرا، وزن مولکولی زنجیرهای پلیمری کاهش می یابد و گره خوردگی زنجیرها کم می شود. بنابراین، با اعمال نیرو بر مذاب پلیمر به دلیل تحرک زنجیرها و نیز فرایندپذیری بیشتر جریان مذاب بیشتری در زمان آزمون از دستگاه آزمون بیرون می آید. چگالی محصول نیز با افزایش فشار هیدروژن مقدار کمی افزایش نشان می دهد.

اثر کومونومر

خواص نهایی محصول تولید شده در مجاورت کومونومر ۱- بوتن و در غیاب هیدروژن در جدول ۴ آورده شده است. مقدار بلورینگی، دمای ذوب و چگالی پلیمر به غلظت ۱- بوتن در خوراک وابسته است و با افزایش مقدار کومونومر بلورینگی، دمای ذوب و چگالی کاهش می یابند. با ورود کومونومر، هم شکل بودن زنجیرهای پلی اتیلن بر اثر قرارگیری شاخه های کوتاه روی زنجیر اصلی از بین می رود و

جدول ۴- اثر غلظت کومونومر ۱- بوتن در غیاب هیدروژن بر خواص پلی اتیلن تولید شده در سرعت هم زن 800 rpm (شرایط واکنش مانند جدول ۲ است).

| مقدار ۱- بوتن (mL) | درصد بلورینگی | دمای ذوب (°C) | چگالی (g/cm ³) |
|--------------------|---------------|---------------|----------------------------|
| ۲/۵ | ۶۹/۷ | ۱۳۷/۹۸ | ۰/۹۵۴ |
| ۵ | ۵۷/۳ | ۱۳۰/۵ | ۰/۹۳۴ |
| ۲۵ | ۵۴/۳ | ۱۲۵/۴۳ | ۰/۹۳۰۷ |
| ۵۰ | ۴۹ | ۱۲۳/۱۱۶ | ۰/۹۲۲۰ |

جدول ۲- اثر فشار هیدروژن بر وزن مولکولی و شاخص پراکندگی پلی اتیلن تولید شده $[Ti] = 13/3 \text{ mmol/L}$ و سایر شرایط واکنش مانند جدول ۱ است).

| فشار هیدروژن (bar) | متوسط عددی وزن مولکولی | متوسط وزنی وزن مولکولی | شاخص پراکندگی |
|--------------------|------------------------|------------------------|---------------|
| ۱ | ۳۳۶۲۶ | ۱۶۶۳۴۳ | ۴/۹۴۶۷۵ |
| ۳ | ۲۲۷۵۰ | ۱۰۲۳۳۸ | ۴/۹۹۸۳۴ |
| ۵/۴۶ | ۷۱۳۱ | ۲۸۰۰۵ | ۳/۹۲۶۹۲ |

شاخص پراکندگی پلیمر مقداری کاهش یافته است. این امر می تواند به دلیل اثر بیشتر هیدروژن روی مراکز فعالی باشد که وزن مولکولی بیشتری تولید می کنند. در نتیجه این اثرگذاری وزن های مولکولی زیاد به شدت افت می کنند، در حالی که کاهش وزن های مولکولی کمتر زیاد قابل توجه نیست. بنابراین، پلیمر تولید شده دارای زنجیرهای با وزن مولکولی کم و در یک محدوده باریک تر است.

در جدول ۳ اثر هیدروژن روی برخی از خواص محصول نهایی (دمای ذوب، بلورینگی، چگالی و شاخص جریان مذاب) آورده شده است. با توجه به نتایج، با افزایش فشار هیدروژن دمای ذوب کاهش می یابد. زیرا، با کاهش وزن مولکولی گره خوردگی بین زنجیرها کاهش و در نتیجه قابلیت تحرک زنجیرها افزایش می یابد. هم چنین، با ازدیاد فشار هیدروژن بلورینگی محصول نهایی ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. در واقع تغییرات بلورینگی با فشار هیدروژن شامل دو بخش است و معادله زیر را برای این تغییرات می توان ارائه کرد [۱۰]:

$$X_C = X_C^0 + \beta P_{H_2} \quad (1)$$

جدول ۳- اثر فشار هیدروژن بر خواص پلی اتیلن تولید شده (شرایط واکنش مانند جدول ۲ است).

| فشار هیدروژن (bar) | شاخص جریان مذاب (g/10min) | درصد بلورینگی | دمای ذوب (°C) | چگالی (g/cm ³) |
|--------------------|---------------------------|---------------|---------------|----------------------------|
| ۰ | - | ۶۰/۸۹ | ۱۳۸/۲۴ | ۰/۹۴ |
| ۱ | - | ۶۵/۹۹ | ۱۳۸/۱۷ | ۰/۹۴۸ |
| ۲ | ۰/۲۲۷ | ۶۷/۲۵ | ۱۳۷/۲۷ | ۰/۹۵ |
| ۳ | ۵/۹۹۷ | ۶۴/۰۹ | ۱۳۵/۵۰ | ۰/۹۴۵ |
| ۴/۶۴ | ۷/۴۶۷ | ۷۳/۴۹ | ۱۳۳/۳۲ | ۰/۹۶ |

جدول ۵- اثر غلظت کومونومر ۱- بوتن در مجاورت هیدروژن بر خواص پلی اتیلن تولید شده در سرعت هم زن ۸۰۰ rpm (شرایط واکنش مانند جدول ۱ است).

| مقدار ۱- بوتن (mL) | شاخص جریان مذاب (g/۱۰min) | درصد بلورینگی | دمای ذوب (°C) | چگالی (g/cm ³) | فعالیت (gPE/mmolTi ^h) |
|--------------------|---------------------------|---------------|---------------|----------------------------|-----------------------------------|
| ۱۲۵ | ۹/۵۷ | ۶۲/۶۴ | ۱۲۸/۲۴ | ۰/۹۳۴ | ۲۴۶۰ |
| ۲/۵ | ۶/۵۷ | ۶۳/۵۸ | ۱۲۷/۸ | ۰/۹۳۰۷ | ۲۵۸۴ |
| ۵ | ۱۷/۰۵ | ۵۴/۱۳ | ۱۲۶/۳۰ | ۰/۹۲۲۰ | ۲۰۸۰ |

هم چنین، شاخص پراکندگی نیز با افزایش غلظت کومونومر تغییر چندانی نیافته است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، پلیمر شدن اتیلن در شرایط مختلف و در مجاورت هیدروژن انجام شد. با توجه به نتایج با افزایش فشار هیدروژن مقدار مصرف اتیلن و در نتیجه سرعت پلیمر شدن به علت اثر بتا آگوستیک هیدروژن کاهش پیدا کرد. هم چنین، افزایش مقدار هیدروژن اثر خاصی بر نیم رخ سرعت نداشت، این به معنای اثر یکسان هیدروژن بر سرعت فعال و غیرفعال شدن مراکز است. فعالیت کاتالیزور نیز با افزایش فشار هیدروژن کاهش یافت. هم چنین نتایج نشان داد، با افزایش فشار هیدروژن، وزن مولکولی پلیمر به دلیل واکنش انتقال به هیدروژن کمتر شد. شاخص پراکندگی پلیمر نیز مقداری کاهش یافت. با ازدیاد فشار هیدروژن دمای ذوب کاهش می یابد. هم چنین، با ازدیاد فشار هیدروژن بلورینگی محصول نهایی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته و شاخص جریان مذاب پلیمر افزایش می یابد.

با افزایش مقدار کومونومر بلورینگی، دمای ذوب و چگالی به دلیل ایجاد شاخه های کوتاه روی زنجیر اصلی کاهش پیدا می کنند. با افزایش مقدار کومونومر و شاخه های کوتاه، شاخص جریان مذاب، ابتدا به دلیل افزایش درگیری بین زنجیرها کاهش و در مقادیر بیشتر کومونومر، به دلیل زیاد بودن تعداد شاخه های کوتاه در یک زنجیر پلیمر و درگیری زنجیر با بخش های مختلف آن افزایش می یابد. هم چنین، مقاومت کمتری در برابر جریان زنجیرها ایجاد می شود و جریان مذاب افزایش پیدا می کند.

شاخه های کوتاه مانع از تشکیل لایه های بلوری کامل زنجیرها شده و باعث کاهش ضخامت لایه های بلوری می شوند. بنابراین، مقدار بلورینگی و دمای ذوب در مقایسه با پلی اتیلن سنگین کاهش می یابد. چگالی توده نیز به دلیل وجود شاخه های کوتاه و افزایش حجم خالی بین زنجیرها کاهش می یابد.

در **جدول ۵** اثر کومونومر در مجاورت هیدروژن روی خواص محصول نهایی آورده شده است. مشاهده می شود که روند تغییرات برای درصد بلورینگی، دمای ذوب و چگالی مطابق نتایج قبلی است. با افزایش مقدار کومونومر و شاخه های کوتاه، درگیری بین زنجیرها زیاد شده و تحرک زنجیرها کم می شود و بنابراین شاخص جریان مذاب کاهش می یابد. در مقادیر بیشتر کومونومر، به دلیل زیاد بودن تعداد شاخه های کوتاه در یک زنجیر پلیمر، یک زنجیر درگیری بیشتری با بخش های مختلف خود پیدا می کند و از تماس با سایر زنجیرها کاسته می شود. بدین ترتیب، مقاومت کمتری در برابر جریان زنجیرها وجود داشته و جریان مذاب افزایش می یابد [۲۰، ۲۱].

جدول ۶ تغییرات وزن مولکولی و شاخص پراکندگی را برای نمونه های تولید شده در غلظت های مختلف کومونومر نشان می دهد. مشاهده می شود، تغییرات وزن مولکولی با افزایش مقدار کومونومر کاهش یافته و کومونومر به عنوان عامل انتقال زنجیر عمل نکرده است.

جدول ۶- اثر غلظت ۱- بوتن در مجاورت هیدروژن بر وزن مولکولی در سرعت هم زن ۸۰۰ rpm (شرایط مانند جدول ۲ است).

| مقدار ۱- بوتن (mL) | M _n | M _w | M _w /M _n |
|--------------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| ۱۲۵ | ۱۳۱۰۰ | ۴۵۰۰۰ | ۳/۴۳ |
| ۲/۵ | ۱۲۹۰۰ | ۵۰۹۰۰ | ۳/۹۴ |
| ۵ | ۱۲۹۰۰ | ۴۶۴۰۰ | ۳/۵۹ |

مراجع

- Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., and Borandolini A.J., Kinetics and Mechanism of Ethylene Homopolymerization and Copolymerization Reactions with Heterogeneous Ti-based Ziegler-Natta Catalysts, *Top Catal.*, **7**, 69-88, 1999.
- Kissin Y.V., Mink R.I., and Nowlin T.E., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts. II. Ethylene Polymerization Kinetics and Kinetic Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4255-4272, 1999.
- Kissin Y.V., Multicenter Nature of Titanium-based Ziegler-Natta Catalysts: Comparison of Ethylene and Propylene Polymerization Reactions, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1745-1758, 2003.
- Kissin Y.V., Chadwick J.C., Mingozzi I., and Morini G., Iselectivity Distribution of Isospecific Centers in Supported Titanium-based Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 961-966, 2006.
- Zakharov V.A., Chumaevskii N.B., Bukatov G.D., and Yermakov Y., Study of the Mechanism of Propagation and Transfer Reactions in the Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, 2. The Influence of Polymerization Temperature on the Kinetic Characteristics of Propagation, *Makromol. Chem.*, **177**, 763-775, 1976.
- Zakharov V.A., Bukatov G.D., Chumaevskii N.B., and Yermakov Y., Study of the Mechanism of Propagation and Transfer reactions in the Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, 4. The Kinetic Scheme for Propagation and Chain Transfer Reactions, *Makromol. Chem.*, **178**, 967-980, 1977.
- Böhm L.L., Reaction Model for Ziegler-Natta Polymerization Processes, *Polymer*, **19**, 545-552, 1978.
- Böhm L.L., Ethylene Polymerization Process with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst: 1. Kinetics, *Polymer*, **19**, 553-561, 1978.
- Böhm L.L., Ethylene Polymerization Process with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst: 2. Molecular Weight Regulation, *Polymer*, **19**, 562-566, 1978.
- Hindryckxa F., Duboisas Ph., Jérôme 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**, 621-629, 1998.
- Kissin Y.V. and Borandolini A.J., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts. II. Ethylene Polymerization Reactions in Presence of Deuterium, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4273-4280, 1999.
- Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., and Borandolini A.J., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts. III. Chain-end Structures and Polymerization Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4281-4294, 1999.
- Ha K., Yoo K., and Rhee H., Modeling and Analysis of a Slurry Reactor System for Heterogeneous Olefin Polymerization: The Effects of Hydrogen Concentration and Initial Catalyst Size, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2480-2493, 2001.
- Czaja K. and Bialek M., Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on $MgCl_2(THF)_2$. II. Studies of the Chain-transfer Reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 356-360, 2001.
- Czaja K. and Bialek M., Effect of Hydrogen on the Ethylene Polymerization Process over Ziegler-Natta Catalysts Supported on $MgCl_2(THF)_2$. II. Kinetic Studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 361-365, 2001.
- 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.
- Garoff T., Johansson S., Pesonen K., Waldvogel P., and Lindgren D., Decrease in Activity Caused by Hydrogen in Ziegler-Natta Ethene Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **38**, 121-132, 2002.
- Marques M.M.V., Nunes C.P., and Tait P.J.T., Polymerization of Ethylene Using A High-Active Ziegler-Natta Catalyst. I. Kinetic Studies, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 209-218, 1993.
- Mark J., *Physical Properties of Polymers*, Cambridge, Washington D.C., 178-184, 1984.
- Ewen J.A., Mechanisms of Stereochemical Control in Propylene Polymerizations with Soluble Group 4B Metallocene/Methylalumoxane Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355-6364, 1984.
- Da Silva A.A., Adilson F., Soares J.B.P., and De Galland G.B., Measurement and Mathematical Modeling of Molecular Weight and Chemical Composition Distributions of Ethylene/ α -Olefin Copolymers Synthesized with a Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1226-1234, 2000.