

مطالعه اثر دما، فشار نسبی گاز اتیلن به پروپیلن و غلظت دیان (ENB) روی خواص و راندمان الاستومرهای EPDM سنتز شده با کاتالیستهای زیگلر-ناتای بر پایه وانادیم

محمد و کیلی، غلامحسین ظهوری، رقیه جم جاه، مهدی نکومنش

تهران - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

A.Vakili@proxy.ipi.ac.ir

چکیده

سیستم کاتالیستی VCl_4 -TiBA از نوع زیگلر-ناتا تهیه شد. ترپلیمرزاسیون اتیلن/ پروپیلن/ دیان ENB با این کاتالیست اثرات پارامترهای دمای پلیمرزاسیون، نسبت فشار P/E و غلظت دیان روی راندمان کاتالیست و خصوصیات الاستومر EPDM به دست آمده بررسی شد. مشاهده شد، که با افزایش دمای پلیمرزاسیون راندمان کاتالیست تا حدود دمای $70^\circ C$ تغییر چندانی نداشت، اما درصد اتیلن در ترپلیمر با افزایش دما، افزایش یافت. مطالعه دمای انتقال شیشه‌ای این نمونه‌ها نشان داد که با افزایش درصد اتیلن، بر خلاف انتظار، T_g افزایش می‌یابد. مطالعه نسبت فشار P/E نشان داد که با کاهش این نسبت درصد اتیلن در ترپلیمر افزایش و T_g کاهش می‌یابد، همچنین مشاهده شد که تغییر نسبت فشاری P/E تاثیر عمده‌ای روی راندمان کاتالیست ندارد. مطالعه اثر غلظت دیان روی راندمان کاتالیست نشان داد که افزایش غلظت دیان تا $(4.7 \times 10^{-2} \text{ mol/lit})$ سبب افزایش راندمان کاتالیست می‌شود، افزایش بیشتر غلظت دیان سبب کاهش راندمان کاتالیست گردید.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست زیگلر-ناتا؛ کاتالیست همگن؛ ترپلیمرزاسیون؛ EPDM

اثرات دما روی کاتالیست و پلیمرزاسیون ناشی از تاثیر آن روی مراکز فعال کاتالیست، تغییر حلالیت مونومرهای گازی و تغییرات ویسکوزیته محیط پلیمرزاسیون است [۲]. کاتالیستهای رایج زیگلر-ناتا بر پایه وانادیم که در سنتز EPDM به کار می‌روند، معمولاً در دمای پایین (زیر ۱۰۰) به کار گرفته می‌شوند. در دماهای بالاتر این کاتالیستها اغلب تخریب می‌شوند [۳، ۴]. البته با ساپورت کردن این کاتالیستها و

مقدمه

دما فاکتور مهمی است که پایداری کاتالیست، سرعت پلیمرزاسیون و خصوصیات پلیمر تولید شده را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در صنعت معمولاً بین پایداری کاتالیست، دمای پلیمرزاسیون و زمان بازداری در راکتور بر مبنای مسائل اقتصادی موازنه‌ای برقرار می‌شود [۱].

ترتیب مقادیر لازم از دی‌ان، کمک کاتالیست، پیش کاتالیست و در نهایت پیش برنده CHCl_3 تزریق شد. بعد از ۳۰ دقیقه پلیمریزاسیون، واکنش متوقف شده و محلول به وسیله متانول ۲٪ اسیدی رسوب داده و سپس با متانول خالص شستشو شده و در دمای 60°C برای مدت ۲۴ ساعت تحت فشار کاهش یافته خشک گردید.

آنالیز و اندازه‌گیری

محتوای اتیلن و پروپیلن به وسیله دستگاه FT-IR BRUKER مدل IF505 بر طبق ASTM D1648 انجام شد.

اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای با استفاده از DSC و به این طریق انجام شد که ابتدا نمونه‌ها با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 180°C گرم کرده و سپس تا دمای 75°C سرد شده و به مدت یک دقیقه در این دما ثابت نگه داشته و سپس شروع به گرم نمونه‌ها با سرعت $20^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 120°C شد. برای اندازه‌گیری دی‌ان ENB از دستگاه FT-IR بر طبق استاندارد ASTM D6047 استفاده شد.

برای بررسی صحت داده‌های فوق و تهیه منحنی کالیبراسیون از دستگاه HNMR مدل BRUKER 200 استفاده شد.

نتایج و بحث

اثرات دمای پلیمریزاسیون بر راندمان کاتالیست در جدول آمده ۱ است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش دما تا حدود 70°C تغییرات عمده‌ای در راندمان کاتالیست رخ نمی‌دهد، اما از دمای 75°C به بالا افت شدیدی در راندمان کاتالیست رخ می‌دهد که احتمالاً مربوط به تخریب مراکز فعال کاتالیست است. با افزایش دما احیاء $V(+3)$ که گونه‌های فعال در پلیمریزاسیون محسوب می‌شوند به وانادیم $V(+2)$ افزایش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش دما راندمان کاتالیست کاهش یابد [۱۱]، گرچه ممکن است

یا استفاده از کاتالیستهای متالوسن می‌توان پلیمریزاسیون را در دماهای بالاتر انجام داد [۶-۴].

برای دستیابی به ترکیب دلخواه ترپلیمر معمولاً فشارهای نسبی مختلفی از پروپیلن به اتیلن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷، ۸]. کاتالیستهای رایج زیگلر-ناتا بر وانادیم فعالیت پلیمریزاسیونی مختلفی برای اتیلن و پروپیلن دارند و به طور کلی این کاتالیستها فعالیت پلیمریزاسیون بزرگتری برای اتیلن نسبت به پروپیلن دارند [۹]، بنابراین مطالعه فشار نسبی P/E روی راندمان و خواص پلیمر به دست آمده، مهم است.

حضور دی‌ان فعالیت کاتالیست را تحت تاثیر قرار داده و سبب کاهش راندمان کاتالیست می‌شود. دی‌ان اثرات متفاوتی روی اجزاء مختلف کاتالیست دارد به همین علت برای تهیه یک کاتالیست فعال و الاستومر EPDM با خواص خوب بررسی رفتار دی‌ان لازم است [۱۰].

در این مطالعه کاتالیست محلول بر پایه $\text{VCl}_4\text{-TiBA}$ به CHCl_3 به روش درجا تهیه و اثرات دما، فشار نسبی پروپیلن به اتیلن و غلظت دی‌ان روی راندمان و خواص الاستومر EPDM با این کاتالیست بررسی شده است.

بخش تجربی

مراحل ساخت کاتالیست در glove box تحت اتمسفر نیتروژن انجام گرفت و پلیمریزاسیون در راکتور یک لیتری بوجی و با استفاده از کنترل کننده bmd300 انجام گرفت (شکل ۱).

در ابتدا حدود ۵۰۰ میلی لیتر هپتان نرمال به عنوان محیط پلیمریزاسیون وارد راکتور شد. سپس گاز نیتروژن که از ستونهای محتوی سیلیکاژل، KOH و الک‌های مولکولی 4A عبور می‌کرد جهت عاری کردن محیط پلیمریزاسیون از هوا و اکسیژن با خلاء و پرچ متناوب نیتروژن به کار گرفته شد. وقتی که دمای در مقدار مورد نظر تثبیت شد راکتور با گازهای اتیلن و پروپیلن با نسبت معین اشباع شده و سپس به

دمای انتقال شیشه‌ای نیز کاهش می‌یابد و بیانگر این است که اتیلن با پروپیلن و دی‌ان‌به صورت تصادفی واکنش کرده است. تغییرات فشار نسبی P/E در خوراک تأثیر چندانی روی راندمان کاتالیست ندارد.

فعالیت کاتالیست به وسیله حضور دی‌ان ENB تا حدی تعدیل می‌شود، در حقیقت باند دوگانه دارای فعالیت بالاتر احتمال کئوردیناسیون و واکنش با مراکز آغازی را بیشتر می‌کند. غلظت دی‌ان ENB در دامنه $1.48 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$ تا $1.48 \times 10^{-1} \text{cm}^{-1}$ در نسبت مولی $Al/V=9/6:1$ و فشار نسبی $P/E=1.3:1$ بررسی شد.

ENB با مراکز فعال واکنش کرده و تا حدود غلظت $4.7 \times 10^{-2} \text{mol/lit}$ با افزایش غلظت دی‌ان، راندمان کاتالیست افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر مقدار دی‌ان، راندمان کاتالیست سیر نزولی پیدا می‌کند.

با وجود اینکه تعداد کل مراکز فعال بر طبق داده‌های تبدیل کمتر می‌شود، اما احتمالاً حضور دی‌ان تا غلظت مشخصی ($4.7 \times 10^{-2} \text{mol/lit}$) هم‌وزنی معینی را به اجزاء کاتالیستی می‌دهد. این مشاهدات تجربی ممکن است، به این صورت تشریح گردد که کئوردیناسیون ENB به مراکز فعال کاتالیستی در مقایسه با سایر لیگاندهای رقیب پایدارتر و انتخابی‌تر است و کئوردیناسیون ENB روی مراکز کاتالیستی را می‌توان از طریق الکترون‌دهندگی آن بررسی کرد که تا غلظت ($4.7 \times 10^{-2} \text{mol/lit}$) سبب افزایش راندمان می‌شود با افزایش بیشتر ENB، احتمالاً تعداد زیادی از مراکز فعال را به دلیل تشکیل کمپلکس پایدارتر آن غیر فعال می‌سازد و به همین علت راندمان کاتالیست افت می‌کند.

که سرعت واکنش در لحظات اولیه افزایش یابد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما تا حدود 35°C درصد اتیلن افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر دما درصد اتیلن به مقدار ثابت حدود ۶۵٪ می‌رسد.

علت رفتار فوق احتمالاً به دلیل افزایش مراکز فعال کاتالیست تا حدود دمای 35°C است. همانطور که اشاره شد با افزایش دما تعداد گونه‌های $V(+2)$ که فقط قادر به پلیمریزه کردن اتیلن هستند افزایش می‌یابد که در نتیجه هنگام آنالیز نمونه‌های فوق با روش‌های اسپکتروسکوپی مقدار اتیلن بیشتری مشاهده می‌شود.

با افزایش دما و افزایش درصد اتیلن در ترپلیمر Tg افزایش می‌یابد. انتظار بر این بود که وقتی درصد اتیلن در ترپلیمر افزایش می‌یابد Tg کاهش یابد، اما با افزایش دما، درصد اتیلن ابتدا افزایش یافته و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد Tg نیز با افزایش دما و افزایش درصد اتیلن افزایش می‌یابد. از مشاهدات فوق چنین نتیجه می‌شود که با افزایش دما اتیلن به صورت همو، پلیمریزه می‌شود که ذرات هموی پلی اتیلن پراکنده شده در فاز الاستومری سبب افزایش Tg می‌شود، اما دلیل اینکه با افزایش دما تولید هموپلیمر افزایش می‌یابد احتمالاً همان تبدیل گونه‌های $V(+3)$ به $V(+2)$ است که قادر به پلیمریزه کردن پروپیلن و الفینهای بالاتر نیست. نتایج مشابهی در تغییر ظرفیت وانادیم در مطالعه رفتار سینتیکی کاتالیستهای وانادیمی گزارش شده است [۱۲].

به منظور دستیابی به ترکیب دلخواه ترپلیمر معمولاً فشارهای نسبی مختلفی از پروپیلن و اتیلن مورد استفاده قرار می‌گیرد، برای بررسی اثرات فشارهای نسبی مختلف P/E بر ترکیب پلیمر، راندمان کاتالیست و دمای انتقال شیشه‌ای دامنه فشار نسبی P/E از ۱/۲۵ تا ۰/۸۹ بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۲ آمده است، همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش فشار جزئی گاز اتیلن درصد اتیلن در ترپلیمر افزایش یافته و

نتیجه گیری

- افزایش دمای پلیمریزاسیون تا حدود 70°C تاثیر چندانی بر راندمان کاتالیست ندارد. اما با افزایش بیشتر دما افت شدیدی در راندمان کاتالیست حاصل می شود.
- دما روی ترکیب کوپلیمر موثر بوده و با افزایش دما درصد اتیلن افزایش می یابد اما با وجود افزایش درصد اتیلن T_g تر پلیمر افزایش یافت.
- با تغییر فشار نسبی P/E ترکیب کوپلیمر متناسب با آن تغییر می کند. با کاهش فشار نسبی P/E درصد اتیلن در ترپلیمر افزایش می یابد و T_g کاهش می یابد.
- با افزایش غلظت دیان تا غلظت $(4.7 \times 10^{-2} \text{ mol/lit})$ راندمان کاتالیست افزایش می یابد، با افزایش بیشتر مقدار دیان، راندمان کاتالیست کاهش می یابد.

جدول ۱ مطالعه اثر دما روی راندمان کاتالیست، ترکیب ترپلیمر و دمای انتقال شیشه ایی

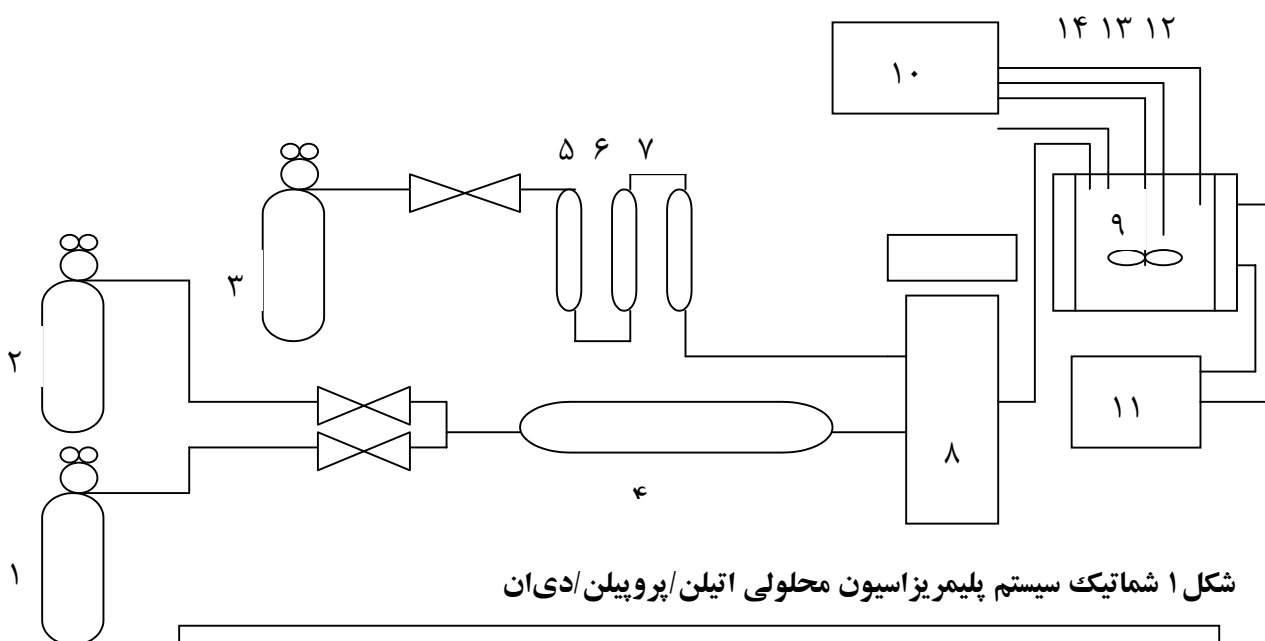
دمای انتقال شیشه ایی	فعالیت کاتالیست (PEPDM gr /mmol.V.h.bar)	مقدار محصول (گرم)	در صد اتیلیدین نوربورنن	درصد اتیلن در ترپلیمر	دمای شروع پلیمریزاسیون و دامنه تغییرات
-۳۱	۸۸/۵	۲۰/۳	۱۳	۴۷/۲	۱۹-۳۷
-۲۲	۹۱/۲	۲۰/۶	-	۷۰/۳	۳۰-۴۶/۴۶
-	۹۲/۹	۲۱/۱	۱۰	-	۴۰-۵۵
-۱۹	۸۲/۵	۱۸/۶	۶/۳	۶۵/۵	۵۰-۶۱/۷
-۱۵	۷۸/۱	۱۷/۶	۴/۶	۶۳/۳	۶۰-۷۴
-	۳۰/۹	۷/۲	-	-	۷۰-۸۲

شرایط پلیمریزاسیون: $T=40^{\circ}\text{C}$ ، $t_p=30 \text{ min}$ ، $\text{VCl}_4=0.226 \text{ mmol}$ ، $\text{TiBA}=2 \text{ mmol}$ ،

$\text{CHCl}_3=0.8 \text{ ml}$ ، $\text{ENB}=3.2 \text{ cc}$ ، $\text{P}_p/\text{P}_E=1.3:1$ ، فشار کل داخل راکتور 1 ± 0.1 بار.

جدول ۲ مطالعه اثر Al/V روی راندمان کاتالیست ، ترکیب ترپلیمر و دمای انتقال شیشه ایی

کاتالیست کارایی	مقدار محصول (گرم)	دمای انتقال شیشه‌ای	درصد اتیلن در ترپلیمر	فشار نسبی پروپیلن به اتیلن	فشار اتیلن (bar)	دانسیته (gr/Cm ³)
۸۱/۷	۱۸/۵	-۲۹/۱۵	۳۷/۹۱	۱/۲۵	۱/۲۲	۰/۵۸
۸۴/۴	۱۹/۱	-۳۲/۹۴	۴۴/۵۸	۱/۱۳	۱/۳۵	۰/۵۹
۸۹/۵	۲۰/۲۴	-۳۴/۲۸	۴۷/۰۲	۱/۰۰	۱/۵۳	۰/۵۱
۸۵/۳	۱۹/۳	-۳۶/۶۴	۴۹/۷۰	۰/۸۹	۱/۷۱	۰/۴۶



شکل ۱ شماتیک سیستم پلیمریزاسیون محلولی اتیلن/پروپیلن/دی‌ان

۱- اتیلن	۵- سیلیکاژل	۹- راکتور بوجی	۱۳- فشارسنج
۲- پروپیلن	۶- پتاس	۱۰- نمایشگر دما و فشار	۱۴- همزن
۳- نیتروژن	۷- الک مولکولی 3A	۱۱- سیر کولاتور	
۴- الک مولکولی 3A	۸- کنترلر	۱۲- دماسنج	

- 1- W.Kuran,"*Principles of Coordination Polymerization*" P108, John Wiley, New York, (2001).
- 2- Thomas, J. M. Lambert, R.Michael, "Characterization of catalyst" John Wiley, P111, (1980).
- 3- Tait, J.T., *Monoalkene polymerization: Ziegler-Natta and transition metal Catalysts*, in comprehensive polymer science, Pergamonpress, uxford, 1989, 4 PP 1-25.
- 4- SRI REPORT (1998).And M. Marqus, Z. Yu, M. Raush and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Part A*, **33**, 2787-2793, (1995).
- 5- Kaminsky, w., *Macromol. Symp.* **179**, 269-276 (2001).
- 6- Kaminsky, W. and Miri, M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23**, 2151 (1985).
- 7- Starate, G.V., in "*Encycl. Polym. Sci., Eng.*" Ed. By J.I. Kroschwitz, J. Wiley & Sons, New York, P. 522, (1986).
- 8- A. Malamberg, B. Lofgren, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 35-44. (1997).
- 9-J. C. W. Chien and d. He, *J. Polym. Sci., Part A* **29**, 1609 (1991). And F. C. W. Chien and B.XU, *Makromol. Chem., Rapid Commun*, **14**, 109, (1993). And Chien, J.C.W., and He, *D.J. of Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **29**, 1595-1601 (1991).
- 10- J C. W. Chien Y. Zhengtian, M. Marques, and M. D. Rausch, *J. Polym. Sci., Part A* **23**, 2795, (1995).
- 11- G. Natta, A. Zambelli, G. lanzi, I. Pasquon, E. R. Mognaschi, A. L. Segere, and P. Centola, *Macromol. Chem*, **81**, 161, (1965). M. C. Haag, J. H. Z. D. Santos, J. Dupont, A. R. Secchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 425-438 (2000).
- 12- M. H. Lehr, *Macromolecules*, **1**, 178, (1968).