



اثر زمان پلیمریزاسیون برمورفولوژی پلیاتیلن حاصل از

كاتاليست زيگلر-ناتا

حسین حسن پور'، غلامحسین ظهوری*'

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی.

چکیدہ

پلیمریزاسیون اتیلن در فرایند دوغابی توسط کاتالیست BCE با تری اتیل آلومینیم (TEA) به عنوان کمک کاتالیست انجام شد. به دلیل اهمیت پدیدهی نسخهبرداری پلیمر از ذره کاتالیست، رشد و تکامل مورفولوژی پلیمر در مراحل اولیه پلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. در مراحل اولیه پلیمریزاسیون به دلیل فشار هیدرودینامیکی ناشی از پلیمر تشکیل شده در سطح ذره کاتالیست، پدیدهی شکفته شدن اتفاق افتاد. اثر زمان از ۱ تا ۶۰ دقیقه بر رشد و تکامل درات پلیمر مطالعه گردید. به منظور بررسی تغییرات سطح و مورفولوژی از میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد . از نمودار سیتیکی کاتالیست و تصاویر SEM مشخص شد که بعد از گذشت ۱۰ دقیقه، پدیدهی شکفته شدن و نسخهبرداری از کاتالیست تقریبا به طور کامل اتفاق افتاده است. مورفولوژی ذرات پلیمر در زمانهای بعدی پلیمریزاسیون تغییر محسوسی نداشت.

واژه های کلیدی: مورفولوژی، نسخهبرداری، پلیمریزاسیون دوغابی، شکفته شدن کاتالیست، پلیمریزاسیون کاتالیستی، کاتالیست زیگلر-ناتا.

مقدمه

پلیاتیلن و پلیپروپیلن دو دسته از پلیمرهای مرسوم وکاربردی در دنیای پلاستیکها هستند [۳–۱]. این پلیمرها به دلیل خواص مکانیکی، شیمیایی و شیمی فیزیکی از قبیل دانسیته پایین، دمای ذوب بالا، پایداری شیمیایی بالا، ماهیت بیاثر و قیمت پایینی که دارند کاربرد گستردهای پیدا کردهاند و حجم بالایی از مصرف را به خود اختصاص دادهاند [۴].

کاتالیست های زیگلر-ناتا بر پایه منیزیم کلرید نقش انکارناپذیری

در صنعت پلی الفین دارند [۵–۷]. در این سیستمهای کاتالیستی کنترل مراحل اولیه پلیمریز اسیون از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. به منظور حفظ مور فولوژی کاتالیست و پلیمر حاصله مطالعات زیادی در این زمینه صورت گرفته است [۸, ۹]. در این پروژه، با کنترل دقیق شرایط پلیمریز اسیون تاثیر پدیدهی شکفته شدن کاتالیست بر رشد و تکامل مور فولوژی پلیمر در مراحل اولیه پلیمریز اسیون بررسی گردید.

^{*} نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir



جهار مین کتفرانس سیمی کاربردی ایران (IACC4)



۳-۱ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

بخش تجربی مواد و تجهیزات

کاتالیست بسیار فعال ۲iCl4 بر پایه MgCl₂ با نام تجاری BCE از شرکت Ticl4 Division درات ۱۰ میکرون (Ti=/۵/۲۵) و متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون (از پتروشیمی جم)، محلول تریاتیل آلومینیم (/۹۹) و *n*-هگزان (۵۸/۱، دکتر مجللی) بهترتیب از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و شرکت کیان شیمی خریداری شد. تمامی حلالهای مورد استفاده باید بهصورت خشک شده استفاده شوند. تمامی مراحل حساس به رطوبت در گلاوباکس تحت گاز بی اثر مراحل حساس به رطوبت در اکتور فلزی(bmd300) ایرا مراحل حساس به رطوبت در آلاوباکس تحت گاز بی اثر برگون انجام شد. آزمایش ها در راکتور فلزی(bmd300) استفاده شد. مراحل میز به همزن مکانیکی انجام و بمنظور تنظیم دمای بلیمریزاسیون از سیر کولاتور(C380) Huber استفاده شد. آرمایش، رآکتور به مدت یک ساعت در دمای ۲۰ تحت گاز آرگون قرار گرفت. دمای رآکتور تحت گاز آرگون تا محمیط توسط سیستم (Lauda (RE107) محش یافت.

پليمريزاسيون اتيلن

با انتقال *n*-هگزان (۲۰۰ میلیلیتر) به رآکتور، تزریق محلول یک مولار TEA به عنوان کمک کاتالیست و تزریق کاتالیست، پلیمریزاسیون آغاز گردید. بعد از رسیدن به زمان مورد نظر محتوی رآکتور به بشر حاوی متانول اسیدی (٪۵) منتقل شد. محصول به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای ۲۰۰۲ خشک گردید.

نتایج و بحث

به منظور مطالعه رشد و تکامل مورفولوژی ذرات پلیمر-کاتالیست، پلیمریزاسیون در زمان های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۶۰ انجام شد. طبق نمودار مصرف مونومر (شکل ۱) بدست آمده از

کاتالیست، در مراحل اولیه پلیمریزاسیون به دلیل شکفته شدن ذرات کاتالیست (شکل ۲) مصرف بالایی از مونومر وجود دارد. كنترل دقيق شرايط پليمريزاسيون در اين مرحله بسيار با اهميت است [۱۰]. نمودار (شکل ۱) و تصویر SEM (شکل ۲) سینتیک دو مرحلهای این سیستمهای کاتالیستی را مطابق گزارشات منتشر شده تایید میکند [۱۱]. در زمان ۱ دقیقه (شکل ۵،۲) از پليمريزاسيون، بدليل فشار هيدروديناميكي پليمر تشكيل شده، کاتالیست شروع به شکفته شدن می کند. شکل ۲ (b) نشان میدهد در زمان پلیمریزاسیون ۵ دقیقه خلل و فرج سطح كاتاليست-پليمر(مقايسه سطح شكل ۱، a, b) افزايش يافته است در نتیجه مونومر راحت تر به مرکز فعال میرسد، بنابراین افزایش در مصرف مونومر مشاهده می شود (شکل ۱). این امر باعث شکفتگی بیشتر کاتالیست میشود. طبق نمودار مصرف مونومر (شکل ۱) بیشترین مصرف در زمان ۱۰ دقیقه از آغاز پلیمریزاسیون مشاهده می گردد. تصاویر SEM نشان داد بعد از گذشت ۱۰ دقیقه (شکل ۲، C) از آغاز پلیمریزاسیون، شکفتگی كاتاليست تقريبا به طور كامل اتفاق افتاد. مشاهده گرديد مورفولوژی ذرات بعد از گذشت ۱۰ دقیقه به یک ثبات مناسبی میرسد. مورفولوژی ذرات در زمان پلیمریزاسیون ۲۰ و ۶۰ دقیقه (شکل ۲، C, d) تغییر محسوسی را نسبت به زمان ۱۰ دقیقه نشان نمیدهد. در فرایند شکفتگی، ذرات پلیمر با مورفولوژی شبيه الياف باعث حفظ ساختار مي شود (شكل ۲، C, d).



شكل ١. نمودار مصرف مونومر.



چهارمین کنفرانس سیمی کاربردی ایران (IACC4) ۳-۱ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه



در اثر شکفته شدن، ذرات کاتالیست به عنوان الگو عمل کرده و شکل خود را به پلیمر بدست آمده اعمال می کنند [۱۲]. بمنظور بررسی پدیده نسخه برداری، با کنترل دقیق شرایط پلیمریزاسیون تصاویر SEM مربوطه در مدت زمان پلیمریزاسیون پلیمریزاسیون می SEM مربوطه در مدت زمان پلیمریزاسیون (میکل ۴، f ، f) و ۵ دقیقه (شکل ۳، f) و ۵ دقیقه (شکل ۳، c, g) تهیه گردید.

تصاویر SEM (شکل ۲ و ۳) نشان میدهد کنترل دقیق شرایط در مراحل اولیه پلیمریزاسیون بمنظور شکفته شدن همگن کاتالیست و نسخه برداری مطلوب از اهمیت ویژهای برخوردار است.



شکل۲. تصاویر SEM در زمانهای ۱ (a)، ۵ (b)، ۱۰ (c)، ۲۰ (c)، ۲۰ (b)، دقیقه ۲۰ (e).





شکل۳. تصاویر SEM نسخهبرداری پلیمر از کاتالیست (a-d پلیمر، e-h کاتالیست).

طبق فعالیت کاتالیست که در جدول ۱ و نمودار سینتیکی (شکل ۴) ارائه شده، در زمانهای بعد از ۱۰ دقیقه، راندمان پلیمر تولیدی افزایش می یابد ولی مورفولوژی ذرات تفاوت محسوسی ندارد (شکل۲). بنابراین کنترل و مطالعه شرایط واکنش در ابتدای پلیمریزاسیون، برای شکفته شدن همگن کاتالیست بسیار با اهمیت است.

نتيجهگيري

در واکنش پلیمریزاسیون، با بررسی اثر زمان بر رشد و تکامل مورفولوژی پلیمر-کاتالیست مشخص گردید در بازهی زمانی ۱۰ دقیقه شکفته شدن کاتالیست تقریبا به طور کامل افتاده



حهارمین کنفرانس سیمی کاربردی ایران (IACC4)



۳-۱ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

application. *Mrs Bulletin*, 2013. 38(3): 229-233.
[3] Mortiz, B.; Martin, Z.; Stefan, M.; Post-Metallocenes in the Industrial Production of Polyolefins. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014. 53(37): 9722-9744.
[4] Chung, T.M., Functional polyolefins for energy applications. *Macromolecules* 2013. 46(17): 6671-

applications. *Macromolecules*. **2013**, 46(17): 6671-6698. [5] Zhao, N.; Ruihua, C.; Xuelian, H.; Zhen, L.;

[5] Zhao, N.; Ruinua, C.; Xuenan, H.; Zhen, L.; Boping, L.; A Novel SiO₂-Supported Cr–V Bimetallic Catalyst Making Polyethylene and Ethylene/1-Hexene Copolymers with Bimodal Molecular Weight Distribution. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2014**, 215(18): 1753-1766.

[6] Sami, P.; Kumudini, J.; Peter, D.; tuula, T.P.; Ziegler-Natta catalysts supported on crystalline and amorphous MgCl₂/THF complexes. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014, 395: 434-439. [7] Ahmad, Sh.; Mohammed, H. Ch.; Shah, J.; Mohd, A. H.; Walter, K.; Purushothaman, V. A.; Wageeh, A. Y.; The influence of Ziegler-Natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability. Materials. 2014, 7(7): 5069-5108. [8] Audrey, D. M.; Guenter, W.; Timothy, F. L. McK.; Contributions to the Experimental Investigation of the Nascent Polymerisation of Ethylene on Supported Catalysts, 1: A Quenched-Flow Apparatus for the Study of Particle Morphology and Nascent Polymer Properties. Macromolecular Reaction Engineering. 2007, 1(1): 165-184.

[9] Fabricio, M.; Enrique, L. L.; Jose, C. P.; Timothy, F. McK.; An experimental study on the early stages of gas-phase olefin polymerizations using supported Ziegler–Natta and metallocene catalysts. *Polymer Engineering & Science*. 2011, 51(2): 302-310.
[10] Sumant, D.; Toshiaki, T.; Minoru, T.; Understanding the chemical and physical transformations of a Ziegler–Natta catalyst at the initial stage of olymerization kinetics: The key role of alkylaluminum in the catalyst activation process. Macromolecular Chemistry and Physics, 2014. 215(18): 1698-1706.

[11] Akbar, Kh.; Yintian, G.; Zhisheng, F.; Zhiqiang, F.; Kinetics of short-duration ethylene polymerization with MgCl2-supported Ziegler–Natta catalyst: Two-stage initiation evidenced by changes in active center concentration. *Journal of Applied Polymer Science*, **2017**. 134(33): 45187.

[12] Jonas, F.; and Anne G.; Support Designed for Polymerization Processes, in Multimodal Polymers with Supported Catalysts. **2019**, *Springer* 55-80 است. نتایج SEM نشان داد با کنترل دقیق شرایط پلیمریزاسیون در این بازه زمانی، ذرات کاتالیست به عنوان الگو عمل کرده و شکل خود را به پلیمر حاصله منتقل میکنند.



شكل٤. نمودار سينتيكي پليمريزاسيون اتيلن.

	Time (min)	g PE/g cat.bar.h
١		רר
٥		122/2
۱.		۲۱٤/۸
۲.		۳
٦.		٤١٤/٨

حسب زمان	لۍ ډ	ىلەر ا تىا	تەلىد	ميزان	حدول ١.
	7.07				

Polymerization condition: ethene pressure 4 bar, temperature 80°C, [Ti] 0.03 mmole, [Al] 0.03 mmol.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد برای تأمین اعتبار مالی این پژوهش به شماره (طرح ۳/۴۷۱۴۷) تشکر و قدردانی میشود. همچنین سپاس از حمایت گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد و تمامی همکاران آزمایشگاه شیمی پلیمر.

منابع

[1] Jinliang, Q.; Meifang, G.; Liangshi, W.; Dongbing, L.; Xiaofan, Z.; Luqiang, Y.; Wenbo, S.; Yiqun, L.; Recent advances in polyolefin technology. *Polymer Chemistry*, **2011**. 2(8): 1611-1623.

[2] Markus, G.; Petar, D.; Luigi, R.; Heterogeneous Ziegler-Natta, metallocene, and post-metallocene catalysis: Successes and challenges in industrial





Effect of polymerization time on development of polyethylene morphology using a Ziegler-Natta catalyst

Hossein Hasanpour^a, Gholam Hossein Zohuri^{a*}

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Abstract:

Polymerization of ethylene was carried out using TiCl₄/MgCl₂ Ziegler-Natta catalyst. The study was concerned on the growth and development of the polymer particles morphology in the early stage of the polymerization which is very important. The polymerization was carried out for one to 60 minutes. Scanning Electron Microscopy (SEM) reveal that fragmentation of the catalyst occur at the early stage of the reaction and after about 10 minute of the reaction the fragmentation completed. The replication phenomena was observed with precise control of the polymerization parameter.

Keywords: morphology; replication; slurry polymerization; fragmentation; catalytic polymerization; Ziegler-Natta catalyst.

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir