



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## بررسی تأثیر نسبت مولی آلومینیم به تیتانیم در پلیمریزاسیون اتیلن و تأثیر حذف هیدروژن بر افزایش جرم مولکولی

وحید حدادی اصل\*، محمدرضا صائب

دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

خیابان حافظ - تهران - ایران

[haddadi@aut.ac.ir](mailto:haddadi@aut.ac.ir)

### چکیده

در این مقاله با استفاده از کاتالیست فعال زیگلر-ناتا، تأثیر نسبت مولی اجزاء کاتالیست یعنی نسبت مولی آلومینیوم به تیتانیم مورد بررسی قرار گرفته است. در یک راکتور ۲ لیتری مجهز به همزن، گاز اتیلن وارد بستر سیال یا محیط واکنش نرمال هگزان، شده و در حضور کاتالیست و فعال کننده دستخوش پلیمریزاسیون گردیده است. با تغییر نسبت‌های مولی ذکر شده، بهترین نسبت مولی در حد ۹۰ بدست آمده است. در ادامه، تأثیر حذف گاز هیدروژن در روند واکنش مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که با حذف هیدروژن بدلیل حذف اثر واکنش‌های انتقال، میزان جرم مولکولی که در قالب نرخ مصرف مونومر گزارش شده، افزایش نشان می‌دهد.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست زیگلر-ناتا، اتیلن، پلیمریزاسیون، جرم مولکولی

## مقدمه

به طور کلی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا به کاتالیست‌هایی اطلاق می‌گردد که بر اساس دامنه وسیعی از ترکیبات فلزات واسطه بنا شده اند و قادر به پلیمریزاسیون  $\alpha$  - الفینها و دیانها هستند. عموماً پلیمرهای ساخته شده با استفاده از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا شامل پلی‌اتیلن سنگین (HDPE)، پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) و پلی‌الفینهای ایزوتاکتیک بلورین مانند پلی‌پروپیلن (PP) هستند [۳-۱].

اساس کاتالیست‌های زیگلر - ناتا شامل دو جزء عمده است. جزء نخست مشتقی از فلز واسطه (مانند تیتانیوم، وانادیم، کرم یا زیرکونیم) است که معمولاً این فلزات بصورت کلرینه هستند. جزء دوم، که معمولاً فعال کننده<sup>(۱)</sup> نامیده می‌شود، یک ترکیب آلی فلزی است که معمولاً این ترکیب آلی، آلومینیم است [۴]. این کاتالیست‌ها براساس حلالیت ترکیب فلز واسطه و محصول بدست آمده از برهمکنش فلز واسطه با فعال کننده در محیط پلیمریزاسیون به سه گروه کاتالیست‌های همگن، شبه همگن و ناهمگن زیگلر - ناتا دسته‌بندی می‌شوند [۵].

در این پژوهش از کاتالیست ناهمگن تیتانیوم تتراکلراید ( $TiCl_4$ )، فعال کننده تری اتیل آلومینیم ( $Al(Et)_3$ ) و نگهدارنده  $MgCl_2$  استفاده شده و واکنش پلیمریزاسیون، در محیط خنثای نرمال هگزان در یک راکتور دولیتری صورت گرفته است.

بدلیل آنکه ذرات پلیمری تشکیل شده در محیط واکنش، (حلال نرمال هگزان)، به حالت معلق در می‌آیند این نوع واکنش، پلیمریزاسیون دوغابی یا تعلیقی نامیده می‌شود [۶ و ۷].

## بخش تجربی

### مواد

حلال هگزان، به منظور خارج نمودن حبابهای گاز حل شده، که جریان نیتروژن به صورت حباب در این حلال دمیده می‌شود. گاز نیتروژن با درجه خلوص ۹۹ درصد گاز اتیلن در سیلندر ۱۳/۶ کیلوگرمی و تحت فشار اولیه ۱۵۰ اتمسفر که با استفاده از شیر تنظیم کننده<sup>(۲)</sup> در فشار مورد نظر استفاده گردید. گاز هیدروژن در سیلندر موجود بوده و در فشار مطلوب تنظیم گردید. شایان ذکر است که تمامی گازهای مورد استفاده از بستر غربال مولکولی از نوع X ۱۳ عبور داده شدند تا از ورود هر گونه آلودگی مانند اکسیژن، دی اکسیدکربن، آب و دیگر آلودگی‌های مخرب کاتالیست جلوگیری به عمل آید.

کاتالیست و فعال کننده از شرکت ژاپنی Mitsui تهیه گردید و شرایط عملیاتی واکنش نیز بر اساس مدارک شرکت مذکور اعمال گردید.

(<sup>۱</sup>) activator

(<sup>۲</sup>) regulator valve

## دستگاهها

جعبه فلزی دستکش‌دار<sup>(۳)</sup>، که تحت زدایش نیتروژن قرار دارد و نمونه برداری از کاتالیست و فعال کننده، جهت تزریق به راکتور، داخل آن صورت می‌گیرد. راکتور پلیمریزاسیون از جنس فولاد ضدزنگ که حجم آن دو لیتر است. فشار عملکرد راکتور ۱۰ bar بوده و شیر ایمنی آن در فشار ۱۵ bar عمل کرده و به اتمسفر باز می‌شود. این راکتور مجهز به یک همزن با دور متغیر بین صفر تا ۸۰۰ دور بر دقیقه (rpm) است. طول پره‌های همزن نیز ۲/۵ cm بوده و دمای محیط پلیمریزاسیون توسط ژاکت که مجهز به ورودی‌های آب است کنترل می‌گردد. راکتور دارای سه ورودی برای گازهای نیتروژن، اتیلن و هیدروژن است که بر سر هر یک شیری نصب شده است.

## پلیمریزاسیون روش

ابتدا یک لیتر نرمال‌هگزان آبگیری شده توسط جریان نیتروژن و غربال مولکولی ۱۳ X، در حالی که درب راکتور محکم شده و داخل آن تحت زدایش نیتروژن قرار دارد، از دریچه خوراک‌دهی وارد می‌شود. در حالی که دمای هگزان درون راکتور در حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد است و همزن در دور ۱۰۰ rpm کار می‌کند، دریچه ورودی باز شده و مقدار ۲ cm<sup>۳</sup> از کاتالیست، که توسط سرنگ از ظرف کاتالیست و در داخل محفظه دستکش دار برداشته شده، به داخل راکتور تزریق می‌گردد. مقدار فعال کننده مورد نیاز، همانگونه که در بخش بعد ذکر خواهد شد، می‌تواند متغیر انتخاب شود. سپس دریچه خوراک‌دهی کاملاً محکم شده و سیستم تحت زدایش نیتروژن قرار می‌گیرد. به منظور حصول اطمینان از اینکه در محیط تنها گاز اتیلن وجود خواهد داشت، شیر مربوط به گاز اتیلن باز شده و راکتور کمی (در حدود ۱-۲ bar) فشار می‌گیرد و سپس تخلیه می‌گردد. این عمل چند بار صورت می‌گیرد تا درجه اطمینان بالا رود. سپس با استفاده از شیر بخار سریعاً دمای راکتور در ۷۵ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شده و دور همزن در ۷۵۰ rpm ثابت می‌گردد. سپس شیر اتیلن باز شده و واکنش انجام می‌شود. شایان ذکر است که بدلیل گرمازا بودن واکنش، در ابتدا افزایش دما مشاهده می‌گردد و با مصرف گاز اتیلن توسط کاتالیست، دما در ۸۰ درجه سانتی‌گراد کنترل می‌گردد. به منظور بررسی مصرف مونومر (که در واقع معیاری از سرعت واکنش پلیمریزاسیون است)، عدد مربوط به دبی گاز ورودی از روی جریان سنجی که بر سر راه راکتور قرار دارد هر ۵ دقیقه یکبار بر حسب (Cm<sup>۳</sup> / S) یادداشت می‌شود. پس از گذشت ۲ تا ۲/۵ ساعت واکنش خاتمه می‌یابد. پس از سرد شدن سیستم می‌توان با برداشتن درب راکتور، پلیمر معلق در هگزان را جداسازی و خشک نمود.

## نتایج و بحث نتایج

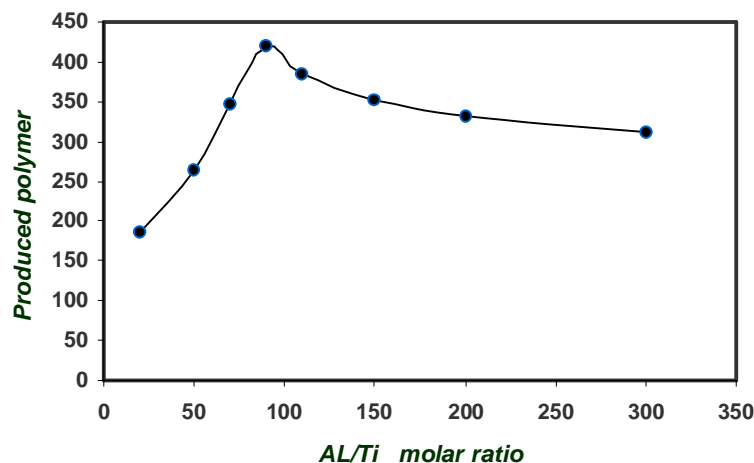
تأثیر غلظت فعال کننده تری اتیل آلومینیم بر سرعت پلیمریزاسیون، با ثابت در نظر گرفتن مقدار و غلظت کاتالیست (۰/۰۱ میلی مول بر لیتر)، و متغیر فرض کردن نسبت مولی آلومینیوم به تیتانیوم (Al/Ti)، در فشار کلی ۸ bar و فشار جزئی هیدروژن ۱/۵ bar و در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفته و پس از خشک کردن پلیمر، وزن پودر پلیمری تعیین گردید.

(<sup>۳</sup>) gloved box

جدول ۱ - مقدار پلیمر تولید شده بر حسب غییرات نسبت مولی آلومینیم به تیتانیوم در شرایط ذکر شده

شماره آزمایش	نسبت مولی Al/Ti	پلیمر تولید شده بر حسب گرم
۱	۲۰	۱۸۵
۲	۵۰	۲۶۳
۳	۷۰	۳۴۷
۴	۹۰	۴۲۱
۵	۱۱۰	۳۸۵
۶	۱۵۰	۳۵۳
۷	۲۰۰	۳۳۱
۸	۳۰۰	۳۳۱

داده‌های حاصل از واکنش پلیمریزاسیون را می‌توان به صورت منحنی نیز نمایش داد.

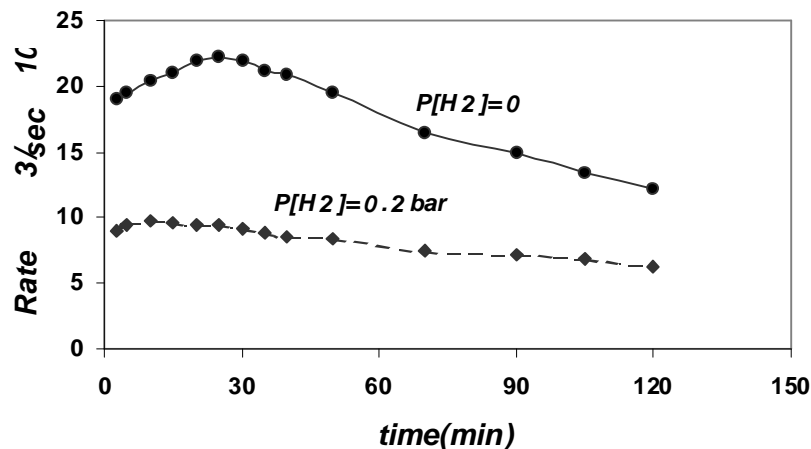


شکل ۱ - منحنی میزان پلیمر بدست آمده بر حسب نسبت مولی Al/Ti

سرعت پلیمریزاسیون در لحظات اولیه واکنش، شدیداً افزایش یافته و با گذشت زمان افت می‌کند. با افزایش نسبت مولی Al/Ti، منحنی سرعت - زمان به سمت سرعت‌های بالاتر جابجا می‌شود تا اینکه مطابق شکل، در نسبت مولی  $Al/Ti = 90$  بیشترین مقدار پلیمر بدست آمده و بازده کاتالیست به بیشترین حد ممکن می‌رسد. در واقع در نسبت مولی فوق، تمامی مراکز جهت واکنش مناسب هستند. افزایش اولیه تولید پلیمر بدلیل کاهش تیتانیوم از ظرفیت چهار به سه، بوسیله فعال کننده و سپس آلکیل دار شدن مواضع کاتالیزوری و تبدیل آنها به موقعیت‌های فعال است. با افزایش غلظت فعال کننده، بدلیل سهولت در انجام واکنش‌های

انتقال، وزن مولکولی پلیمر کاهش یافته و اتمهای تیتانیوم سه ظرفیتی به دو ظرفیتی تبدیل می‌شوند که فعالیت آنها به مراتب کمتر است و منحنی افت پیدا می‌کند. در نسبت‌های کم Al/Ti واکنش تخریب کاتالیست از درجه اول و در نسبت‌های بیشتر و بالاتر، واکنش درجه دوم خواهد شد [۸].

به منظور بررسی نقش هیدروژن بر تغییرات وزن مولکولی، دو مرحله آزمایش صورت گرفت. در فشار کل ۱ bar، در همان دمای ۷۵ درجه سانتی گراد، غلظت کاتالیست معادل ۰/۰۱ میلی مول بر لیتر و در دور ۷۵۰ rpm، یکبار فشار جزئی هیدروژن برابر ۰/۲ bar در نظر گرفته شده و بار دیگر در غیاب هیدروژن آزمایش صورت گرفت. مدت زمان آزمایش ۲ ساعت بود که در واقع پس از گذشت این مدت دیگر مونومری توسط کاتالیست مصرف نشد و تأیید آن توسط جریان سنج صورت گرفت. در واقع نشانگر مربوط به جریان سنج پس از گذشت این زمان بطور کامل افت کرده و به عدد صفر رسید.



شکل ۲ - منحنی مقدار مصرف اتیلن در فشار کل ۱ bar در حضور و غیاب هیدروژن

همانگونه که در شکل مشهود است، در آزمایشی که از گاز هیدروژن استفاده نشد منحنی سرعت به میزان قابل توجهی افزایش نشان می‌دهد و این پدیده بدلیل آن است که در فشار جزئی ۰/۲ bar برای جریان هیدروژن، واکنش‌های انتقال زنجیر وجود داشته و باعث کاهش وزن مولکولی می‌گردند [۹ و ۱۰].

## نتیجه گیری

در پلیمریزاسیون انجام شده با کاتالیست ذکر شده، در یک نسبت مولی خاص از Al/Ti، که برابر ۹۰ است، حداکثر میزان پلیمر بدست می‌آید و دلیل آن وجود مراکز فعال کافی جهت واکنش و اتمهای فعال سه ظرفیتی تیتانیوم است. در اثر حضور هیدروژن نیز بدلیل واکنش‌های انتقال زنجیر، جرم مولکولی افت چشمگیری دارد و با حذف هیدروژن جرم مولکولی افزایش می‌یابد.

## منابع و مراجع

1. Keii, T., "Kinetics of Zeigler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo (1972).
2. Boor, J., "Zeigler-Natta Catalysts and Polymerization", Acad. Press. N. Y. (1979).
3. Krenstel, B. A., "Polymers and Copolymers of tigher  $\alpha$ -Olefins", Hanser Pub.N. Y. (1997).
4. Pino, P., Cioni, P., Wei, J., Rotzinger, B. and Arizzi, S., "Transition Metal Catalyzed Polymeriation", Ed. Qurik, R. P., Cambridge Univ. Press. N. Y. (1988).
5. Tait, P. J. T., "Transition Metals and Organometallic as Catalysis for Olefin Polymerization" Ed. Kaminsky, W. and Sinn, H., Springer-Verlag, Berlin, P.309 (1988).
6. Han, T. K., Choi, K., Jeung, D. W. and Seon L hi, Macromol. Chem. Phys., pp. 2637-2647 (1999).
7. Tait, P. J. T., "History of Polyolefins", Ed. Seymour, R. B. and Cheng, T., Reidle. N. y., P. 213 (1986).
8. Farina, M., "Trends in Polymer Scince", pp. 80-86 (1994).
9. Czaja, M. and Bialek, M. J. App. Poly. Sci. 79, pp. 356-360 (2001).
10. Czaja, M. and Bialek, M., J App. Poly. Sci. 79, pp. 361-365 ( 2001).