

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
(گرایش شیمی آلی)

**پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست های
Late transition metal بر اساس فلز نیکل**

اساتید راهنما:

دکتر غلامحسین ظهوری و دکتر سید محمد سیدی

تحقیق و نگارش:

زهرا اعتمادی نیا

شهریور ۱۳۹۰

خدای مهربان را سپاس می گویم که فرصتی برای کسب علوم و تجارب جدید در اختیارم قرار داد و یاریم کرد که راهی را که با امید و توکل به او شروع کرده بودم با استعانت از درگاه ربوبیتش به پایان برسانم.

تقدیم به

اسوه های صبر و امیدم:

پدر عزیزم مایه آسایش و تنذیس شکوهم که محبت و صفای باطنش روشنگر راهم و

مادر فداکارم که قلب رؤف و نگاه مهربانش همواره منبع الهام و اطمینانم بوده

و آنچه دارم از دعاهای خالصانه ایشان است.

تقدیر و تشکر

بر خود لازم می‌دانم که به رسم ادب و حق شناسی کمال اتقان و نهایت ارادت قلبی ام را نسبت به تمامی عزیزانی که صمیمانه مریاری رسانند ابراز نمایم.

از اساتید ارجمندم، جناب آقای دکتر نظوری و جناب آقای دکتر سیدی به پاس راهبانیهای ارزنده و زحمات بی‌دریغ، و لطف بی‌پایانشان.

سپاس و قدردانی از اساتید محترم مدعو جناب آقای دکتر مسعودی و سرکار خانم دکتر اخلاقی نیا که قبول زحمت فرموده و داوری این پایان نامه را به عهده گرفتند و کلیه اساتید گروه شیمی.

از دوستان و همکارانم در آزمایشگاه پلیمر خانم باکاظمی و صدیه و آقایان دکتر سندروس، محمدی، ثلثیف، دکتر دماوندی، پور تقی و وسایر دوستانم در آزمایشگاه سونو شیمی.

چکیده

کاتالیست بیس (۲-فلوئورو فنیل ایمینو) اسنفتن نیکل دی بروماید، از واکنش بین دی متوکسی اتان نیکل دی بروماید و بیس (۲-فلوئورو فنیل ایمینو) اسنفتن، تحت شرایط کنترل شده تهیه شده و همراه با کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان (MAO) برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفت. برای بدست آوردن شرایط بهینه، پلیمریزاسیون در دما، فشار و زمانهای متغیر و نیز نسبت‌های مختلف ([Al]:[Ni]) انجام گردید. بیشترین فعالیت کاتالیست در دمای 25°C ، زمان ۵ دقیقه و نسبت مولی کمک کاتالیست به کاتالیست، [Al]:[Ni]، ۱:۱۰۰۰ به دست آمد و همچنین فعالیت کاتالیست با افزایش فشار مونومر افزایش یافت. وزن مولکولی متوسط پلیمرهای به دست آمده در دماها و فشارهای مختلف، محاسبه شد که در محدوده دمایی $20-50^{\circ}\text{C}$ ، وزن مولکولی از $1/2 \times 10^5$ تا $9/5 \times 10^3$ کاهش نشان داد و با افزایش فشار، وزن مولکولی از $2/4 \times 10^5$ تا $2/6 \times 10^5$ افزایش یافت. دمای ذوب و درصد بلورینگی نیز با افزایش دما، به ترتیب از $105/2^{\circ}\text{C}$ تا 26°C و از $52/55$ تا $3/35$ درصد کاهش نشان داد. با توجه به طیف ^{13}C NMR نمونه های پلیمری، در دمای بالا نسبت به دمای کمتر، پلی اتیلن با شاخه های جانبی بالاتر حاصل می شود.

فصل اول: معرفی و طبقه‌بندی انواع پلی اتیلن

فصل اول: معرفی و طبقه‌بندی انواع پلی اتیلن.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ پلی اتیلن.....	۲
۳-۱ تاریخچه.....	۳
۴-۱ طبقه‌بندی انواع پلی اتیلن.....	۴
۱-۴-۱ پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE).....	۵
۲-۴-۱ پلی اتیلن با دانسیته‌ی پایین (LDPE).....	۵
۳-۴-۱ پلی اتیلن خطی با دانسیته‌ی پایین (LLDPE).....	۵
۴-۴-۱ پلی اتیلن با دانسیته‌ی خیلی پایین (VLDPE).....	۶
فصل دوم: مقدمه‌ای بر پلیمرزاسیون کاتالیستی اتیلن.....	۸
۱-۲ مقدمه.....	۹
۲-۲ انواع پلیمرزاسیون اتیلن در صنعت.....	۹
۳-۲ تاریخچه پلیمرزاسیون کاتالیستی اتیلن.....	۹
۴-۲ کاتالیست های زیگler- ناتا.....	۹
۵-۲ مکانیسم و منشا فضاگزینی.....	۱۰
۶-۲ دسته بندی کاتالیست های زیگler- ناتا بر اساس حلالیت.....	۱۱
۱-۶-۲ کاتالیست های همگن زیگler- ناتا.....	۱۲
۲-۶-۲ کاتالیست های شبه همگن زیگler- ناتا.....	۱۲
۳-۶-۲ کاتالیست های ناهمگن زیگler- ناتا.....	۱۲
۷-۲ نسلهای کاتالیست های زیگler- ناتا.....	۱۳

- ۱۳..... کاتالیست‌های نسل اول ۱-۷-۲
- ۱۴..... کاتالیست‌های نسل دوم ۲-۷-۲
- ۱۵..... کاتالیست‌های نسل سوم ۳-۷-۲
- ۱۵..... کاتالیست‌های نسل چهارم ۴-۷-۲
- ۱۶..... کاتالیست‌های نسل پنجم ۵-۷-۲
- ۱۶..... کاتالیست‌های نسل ششم ۶-۷-۲
- ۱۸..... فعالیت کمپلکس متالوسن ۸-۲
- ۱۸..... فعال کننده‌ی کمپلکس متالوسن ۱-۸-۲
- ۲۰..... توسعه کاتالیست‌های متالوسن ۲-۸-۲
- ۲۰..... علل جذابیت کاتالیزورهای متالوسن ۲-۸-۲
- ۲۱..... کاتالیست‌های Late transition metal ۹-۲
- ۲۲..... انواع لیگاندها ۱۰-۲
- ۲۲..... لیگاندهای سه دندانه آهن و کبالت ۱-۱۰-۲
- ۲۴..... لیگاندهای دو دندانه (پالادیوم و نیکل) ۲-۱۰-۲
- ۲۷..... سایر لیگاندها ۳-۱۰-۲
- ۳۱..... فصل سوم: سنتز کاتالیست های α دی ایمین، سینتیک و مکانیسم پلیمریزاسیون
- ۳۲..... ۱-۳ مقدمه
- ۳۲..... ۲-۳ سنتز کاتالیست های α -دی ایمین
- ۳۲..... ۱-۲-۳ سنتز لیگاندهای α -دی ایمین
- ۳۴..... ۲-۲-۳ واکنش لیگاندها با پیش ماده کاتالیست
- ۳۵..... ۳-۳ کمک کاتالیست
- ۳۶..... ۴-۳ نقش کمک کاتالیست بر پلیمریزاسیون
- ۳۶..... ۵-۳ سینتیک پلیمریزاسیون

۳۹	۶-۳ مکانیسم پلیمریزاسیون
۴۱	۷-۳ نقش اجزای تشکیل دهنده کاتالیست
۴۱	۱-۷-۳ نوع فلز واسطه
۴۲	۲-۷-۳ اثر نوع استخلاف
۴۴	۳-۷-۳ اثر کمک کاتالیست
۴۵	۸-۳ نگهدارنده (ساپورت)
۴۸	فصل چهارم: بخش تجربی
۴۹	۱-۴ مقدمه
۴۹	۲-۴ مواد
۵۰	۳-۴ وسایل و تجهیزات
۵۱	۱-۳-۴ گلاویاکس
۵۱	۲-۳-۴ راکتور پلیمریزاسیون
۵۲	۳-۳-۴ پمپ خلاء
۵۲	۴-۳-۴ ستون تزریق منومر
۵۲	۵-۳-۴ سیستم دستگاه تقطیر
۵۲	۶-۳-۴ سیستم نگهداری و انتقال اجزاء کاتالیست
۵۲	۴-۴ بخش تجربی
۵۲	۱-۴-۴ روش سنتز کاتالیست
۵۲	۱-۱-۴-۴ سنتز لیگاند
۵۴	۲-۱-۴-۴ سنتز کاتالیست
۵۴	۲-۲-۴-۴ محلول کمک کاتالیست
۵۴	۳-۴-۴ پلیمریزاسیون اتیلن
۵۵	۱-۳-۴-۴ پلیمریزاسیون در فشار پایین اتیلن

۵۵ ۲-۳-۴-۴ پلیمریزاسیون در فشارهای بالای اتیلن
۵۶ ۴-۴-۴ دستگاه‌ها و تکنیک های مورد استفاده
۵۶ ۱-۴-۴-۴ ویسکومتر
۵۷ اندازه گیری متوسط وزن مولکولی
۵۸ ۲-۴-۴-۴ گرماسنجی روبش تفاضلی (DSC)
۵۸ ۳-۴-۴-۴ طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته ای
۵۹ فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری
۶۰ ۱-۵ مقدمه
۶۰ ۲-۵ بررسی تأثیر غلظت کمک کاتالیست MAO بر رفتار کاتالیست
۶۳ ۳-۵ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار کاتالیست
۶۴ ۴-۵ بررسی اثر تغییر فشار بر رفتار کاتالیست
۶۵ ۵-۵ بررسی سینتیک پلیمریزاسیون (تأثیر زمان بر رفتار کاتالیست)
۶۷ ۶-۵ محاسبه ی جرم ملکولی نمونه با استفاده از روش ویسکومتری
۶۷ ۱-۶-۵ بررسی تأثیر دما بر متوسط وزن مولکولی
۶۹ ۲-۶-۵ تأثیر فشار بر متوسط وزن ملکولی پلیمر
۷۰ ۷-۵ آنالیز حرارتی نمونه‌های پلیمری (DSC)
۷۰ ۱-۷-۵ اثر دما بر بلورینگی و نقطه ذوب پلیمر
۷۱ ۸-۵ بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ نمونه های پلیمری
۷۴ ۹-۵ نتیجه گیری
۷۶ ۱۰-۵ مراجع و ضمائم
۷۶ ۱-۱۰-۵ مراجع
۸۳ ۲-۱۰-۵ ضمائم

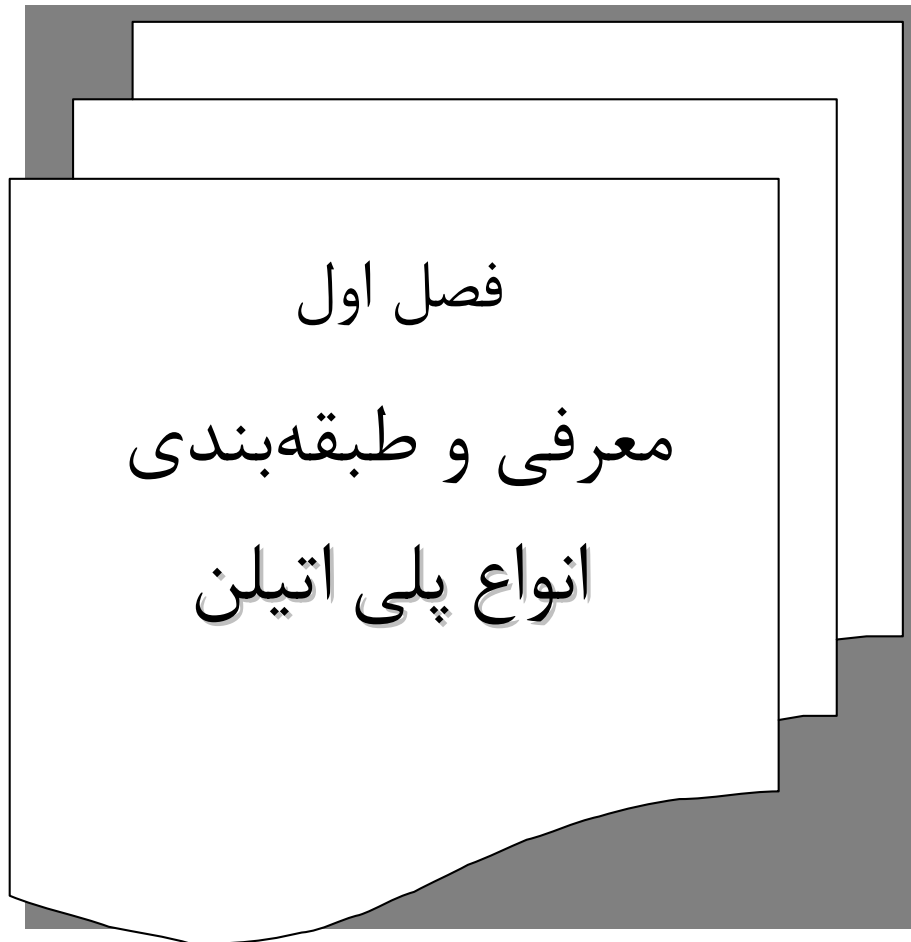
فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ ساختار شیمیایی پلی اتیلن ۲
- شکل ۱-۲ نمایش شماتیک انواع پلی اتیلن ۶
- شکل ۱-۲ واکنش فضاگزين کاتالیست زیگلر ناتا با پروپیلن ۱۰
- شکل ۲-۲ ساختار کمپلکس متالوسن (زیرکونوسن) ۱۶
- شکل ۳-۲ ساختار متیل آلومینوکسان ۱۹
- شکل ۴-۲ واکنش کاتالیست متالوسن با MAO و ایجاد ذره فعال کاتالیستی ۲۰
- شکل ۵-۲ تولید PP آتاکتیک و ایزوتاکتیک به کمک کاتالیست های ansa-metallocenes ۲۰
- شکل ۶-۲ کاتالیست های Late Transition Metal ۲۲
- شکل ۷-۲ ساختار کلی کاتالیست های ۲ و ۶- بیس (آریل ایمینو) پیریدین ۲۲
- شکل ۸-۲ گروه های کربونیل لیگاندهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین ۲۳
- شکل ۹-۲ گروه های آمینی لیگاندهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین ۲۴
- شکل ۱۰-۲ کاتالیست های α - دی ایمین ۲۵
- شکل ۱۱-۲ مکانیسم شاخه دار شدن پلی اتیلن توسط کاتالیست های α - دی ایمین ۲۶
- شکل ۱-۳ سنتز لیگاندهای α -دی ایمین ۳۳
- شکل ۲-۳ تنوع لیگاندهای سنتز شده ۳۳
- شکل ۳-۳ تنوع کاتالیست های سنتز شده ۳۴
- شکل ۴-۳ ساختارهای پیشنهاد شده برای آلومینوکسان ها ۳۵
- شکل ۵-۳ مکانیسم پلیمریزاسیون توسط کاتالیست های Late Transition Metal ۴۰
- شکل ۶-۳ مکانیسم های پیشنهاد شده برای فرآیند انتقال زنجیر ۴۰
- شکل ۷-۳ مکانیسم سنتز لیگاند cyclophane ۴۳
- شکل ۸-۳ اثر استخلاف بر وزن مولکولی ۴۴
- شکل ۹-۳ تشکیل کاتالیست late transition metal ساپورت شده ۴۶
- شکل ۱-۴-۱ راکتور Buchi ۵۱
- شکل ۲-۴ سنتز لیگاند [بیس (۲- فلورو فنیل ایمینو) اسنفتن] ۵۳
- شکل ۳-۴ طیف NMR لیگاند [بیس (۲- فلورو فنیل ایمینو) اسنفتن] ۵۳

- شکل ۴-۴ ساختار کاتالیست ۱و۲- بیس (۲ - فلورو فنیل ایمینو) اسنفتن نیکل دی برماید. ۵۴
- شکل ۴-۵ ویسکومتر آبلهود. ۵۶
- شکل ۵-۱ تاثیر غلظت MAO بر رفتار کاتالیست. ۶۱
- شکل ۵-۲ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار کاتالیست. ۶۳
- شکل ۵-۳ بررسی تاثیر فشار بر رفتار کاتالیست. ۶۵
- شکل ۵-۴ بررسی سینیتیک پلیمریزاسیون. ۶۶
- شکل ۵-۵ نمودار Mv بر حسب دما. ۶۸
- شکل ۵-۶ اثر فشار بر وزن مولکولی. ۶۹
- شکل ۵-۷ ترموگرام DSC نمونه پلیمر به دست آمده در شرایط. ۷۰
- شکل ۵-۸ موقعیت کربن های متیلن نسبت به کربن های متین. ۷۱
- شکل ۵-۹ طیف $^{13}CNMR$ نمونه های پلیمری. ۷۲
- شکل A-۱ نمونه آزمایش شماره ۸. ۸۱
- شکل A-۲ نمونه آزمایش شماره ۹. ۸۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ برخی از خواص اصلی انواع پلی اتیلن.....۷
- جدول ۱-۲ طبقه بندی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا را بر اساس حلالیت.....۱۱
- جدول ۲-۲ نمونه ای از فعالیت کاتالیست‌های مختلف $TiCl_4/MgCl_2$ و بازده پلی پروپیلن بلورین ۱۵۰.....
- جدول ۲-۳ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-X.....۲۷
- جدول ۲-۴ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-O.....۲۸
- جدول ۲-۵ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-N.....۲۹
- جدول ۲-۶ لیگاندهای مربوط به کی لیت P-O.....۳۰
- جدول ۵-۱ اثر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون.....۶۱
- جدول ۵-۲ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار پلیمریزاسیون.....۶۳
- جدول ۵-۳ تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون.....۶۴
- جدول ۵-۴ بررسی تاثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون.....۶۶
- جدول ۵-۵ بررسی تاثیر دما بر متوسط وزن مولکولی پلیمر.....۶۸
- جدول ۵-۶ بررسی تاثیر فشار بر متوسط وزن مولکولی پلیمر.....۶۹
- جدول ۵-۷ نتایج حاصل از ترموگرام های DSC.....۷۰
- جدول ۵-۸ تعیین جابجایی شیمیایی ^{13}C NMR حاصل از ریزساختار پلی اتیلن I, II.....۷۳



فصل اول

معرفی و طبقه‌بندی

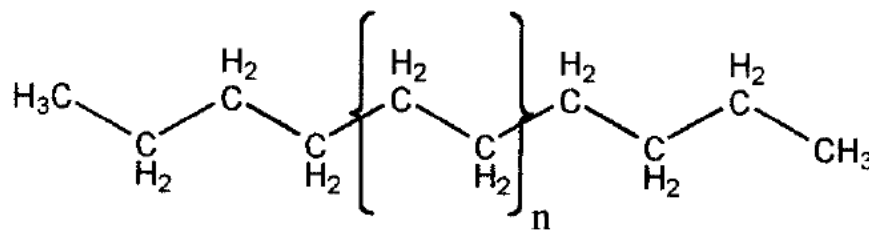
انواع پلی اتیلن

۱-۱ مقدمه

صنعت پلی اولفین یکی از معروفترین، پررونق‌ترین و متداولترین صنایع در سطح جهان به شمار می‌آید. همگام با پیشرفت صنعت تولید پلی اولفین‌ها، مصرف جهانی آن نیز با رشد صعودی افزایش یافت. در دهه شصت میلادی سهم پلی اولفین‌ها در بازار جهانی ترموپلاستیک‌ها ۲۰ درصد بود، اما در سال ۲۰۰۰ این میزان به ۶۵ درصد رسید. در واقع پلی اولفین‌ها توانستند جانشین مناسبی برای بسیاری از توموپلاستیک‌ها گردند. سالانه بالغ بر ۱۶۰ بیلیون پوند درآمدزایی از صنعت پلی اولفین‌ها بدست می‌آید که در این میان تنها پلی اتیلن از جمله پرمصرف‌ترین پلی اولفین‌ها با مبلغی افزودن بر ۱۰۰ بیلیون پوند را دارا می‌باشد. علی‌رغم این مقدار و همچنین سهم عمده پلی اتیلن در تجارت پلی اولفین‌ها، همچنان تولید آنها به سرعت در حال رشد می‌باشد [۱،۲].

۲-۱ پلی اتیلن

پلی اتیلن یکی از ساده‌ترین و ارزانترین پلیمرهاست. این ماده از پلیمریزاسیون اتیلن به دست می‌آید و به طور خلاصه به صورت PE نشان داده می‌شود. شکل ۱-۱ ساختار پلی اتیلن را نشان مبدهد.



شکل ۱-۱ ساختار شیمیایی پلی اتیلن

نام آیوپاک مونومر آن، برخلاف آنچه که در گذشته اتیلن ذکر شده، اتن می‌باشد. بنابراین نام آیوپاک این پلیمر، پلی اتن خواهد بود. البته این نام هرگز توسط شیمییدان‌ها به کار نمی‌رود و این پلیمر به نام متداول خود یعنی پلی اتیلن نامیده می‌شود [۳].

۳-۱ تاریخچه

اولین بار تهیه‌ی پلی‌اتیلن توسط فون پچمن^۱ در سال ۱۸۹۸ ثبت شد [۴]. کمی بعد از آن بامبرگر^۲ و شیمیر^۳ هم موفق به تهیه‌ی پلی‌اتیلن شدند [۵]. در هر دو مورد ذکر شده، پلی‌اتیلن تولید شده، از تجزیه‌ی حرارتی دی‌آزومتان حاصل شد. این ماده جامدی مومی و سفیدرنگ و شامل زنجیرهای بزرگی از -CH- بوده و آن را پلی‌متیلن نامیدند. فردریچ^۴ و مارول^۵ در مقاله‌ی در سال ۱۹۳۰ پلیمریزاسیون اتیلن و تولید یک محصول غیر گازی را گزارش کردند [۶]. البته این دو نفر اهمیت چندانی به این اتفاق ندادند و در مورد واکنش پلیمریزاسیون تحقیقات وسیعی صورت نگرفت. تا اینکه در همان سال کاروتز^۶ تولید یک ماده‌ی پارافینی مومی شکل را که از واکنش سدیم با دکا متیلن برماید به دست آمده بود، گزارش نمود [۷]. بیشترین جرم مولکولی پلی‌اتیلن قابل حصول از این روش ۱۴۰۰ بود.

تولید یک ماده‌ی پارافینی مومی شکل از احیاء دی‌اکسید کربن به وسیله‌ی هیدروژن در سال ۱۹۳۵ گزارش شد، که به وسیله‌ی کخ^۷ و ایپینگ^۸ انجام شده بود [۸]. در این روش بیشترین جرم مولکولی پلیمر حاصل، نزدیک به ۲۰۰۰ بود. اما باز هم اهمیت این کشف مهم نادیده گرفته شد و مورد توجه قرار نگرفت.

در اوایل دهه‌ی ۱۹۳۰ کمپانی انگلیسی صنایع شیمیایی^۹ ICI برنامه‌های تحقیقاتی اش را بر روی واکنش‌های شیمیایی ترکیبات در فشارهای بالا متمرکز نمود. اتیلن هم یکی از این مواد مورد نظر بود. در ۲۹ مارس ۱۹۳۳، اریک فاوست^{۱۰} و رجینالد گیبسون^{۱۱} تحقیقاتی پیرامون واکنش اتیلن با بنز آلدهید در فشار بالا انجام دادند و به هدفی که در نظر داشتند، رسیدند (بنز آلدهید هیچ تغییری نکرده بود) اما در ظرف واکنش، مقدار کمی جامد سفید رنگ مومی شکل مشاهده کردند. و برای اولین بار، پلی‌اتیلن

^۱ - Von Pechmann

^۲ - Bamberger

^۳ - Tschimer

^۴ - Feriedrich

^۵ - Marvel

^۶ - Carothers

^۷ - Koch

^۸ - Ibing

^۹ - Imperial Chemical Industries

^{۱۰} - Eric Fawcett

^{۱۱} - Reginald Gibson

شناسایی شد. این آزمایش دوباره تکرار نشد. چرا که هر بار انجام مجدد واکنش، غیر قابل کنترل بود. این بدان علت بود که گرمای ایجاد شده و یا فشار بیش از حد، موجب تخریب سیستم آزمایشی می شد.

در دسامبر ۱۹۳۵ مایکل پیرین^۱ توانست شرایطی فراهم آورد تا پلیمریزاسیون اتیلن به صورت طولانی و مداوم انجام شود. اولین نتیجه‌ی آزمایش او ۸ گرم پلی اتیلن بود. او مقداری اکسیژن وارد واکنش کرد که با اتیلن واکنش داد و پراکسید ایجاد شد که متعاقب آن پراکسید، تجزیه شده و رادیکال تولید نمود که این رادیکال آغازگر واکنش پلیمریزاسیون بود. پلی اتیلنی که پیرین تولید نمود ماده‌ی نرمی با دمای ذوب ۱۱۵ درجه‌ی سانتیگراد بود [۹]. بعد از جنگ جهانی دوم کارل زیگلر^۲ رهبری گروه تحقیقاتی انستیتو ماکس پلانگ^۳ را در آلمان غربی بر عهده گرفت، و تحقیقات عمده شان روی واکنشهای ارگانومتال متمرکز شد [۱۰، ۱۱]. یکی از ترکیبات مورد استفاده، تری اتیل آلومینیوم بود. یکی از دانشجویان وی متوجه شد که اتیلن در حضور تری اتیل آلومینیوم دیمریزه شده و به بوتن تبدیل شده است. این واکنش اتفاقی همراه با مقدار زیادی نیکل که از ظرف واکنش جدا شده و با تری اتیلن مخلوط شده بود، کاتالیست را به وجود آورده بود و بدین ترتیب اولین پلیمریزاسیون کاتالیستی پلی اتیلن توسط زیگلر پایه ریزی شد [۱۲].

ناتان^۴ هم شخصی بود که به موازات تحقیقات زیگلر تحقیقات خود را بیشتر روی پروپیلن و فضا ویژه بودن این کاتالیست ها متمرکز نمود و به نتایج قابل توجهی دست پیدا کرد [۱۳]. این دو در سال ۱۹۶۳ برنده‌ی جایزه‌ی نوبل شیمی شدند.

۴-۱ طبقه‌بندی انواع پلی اتیلن

چگالی انواع پلی اتیلن در محدوده ۰/۹۱۰ تا ۰/۹۶۵ g/cm³ می باشد. و تغییر جزئی در چگالی باعث تغییر قابل توجه ای در ویژگی‌های پلیمر می شود. به طور کلی با افزایش چگالی، خطی بودن، سفتی، استحکام

^۱ - Michael Perrin

^۲ - Karl Ziegler

^۳ - Max Planck Institute

^۴ - Natta

کششی، استحکام پارگی، دمای نرم شدن، شکنندگی و تمایل به ترک برداشتن افزایش می‌یابد [۱۴]. پلی‌اتیلن بر اساس چگالی یا شاخه‌دار بودن به دسته‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شود.

۱-۴-۱ پلی‌اتیلن با دانسیته بالا (HDPE)^۱

این پلیمر از نظر ساختار شیمیایی به پلی‌اتیلن خالص نزدیک است. این نوع پلی‌اتیلن اصولاً ملکولهایی با ساختار طولی بدون شاخه هستند که ساختار آن در شکل ۱-۲-الف، نشان داده شده است. محدوده‌ی دانسیته برای این نوع پلی‌اتیلن، ۰/۹۴ - ۰/۹۷ گرم بر سانتیمتر مکعب است. به علت نداشتن یا کمی شاخه‌های جانبی به این نوع پلی‌اتیلن، پلی‌اتیلن خطی (LPE)^۲ هم می‌گویند [۱۵، ۱۶].

۲-۴-۱ پلی‌اتیلن با دانسیته‌ی پایین (LDPE)^۳

این نوع پلی‌اتیلن شاخه‌های جانبی قابل توجهی دارد و این امر از فرایند بلورینگی ممانعت نموده، در نتیجه، دانسیته‌ی این نوع رزین، بسته به میزان شاخه‌های جانبی پایین می‌آید. شاخه‌های جانبی در این نوع پلی‌اتیلن، معمولاً گروه‌های اتیل و بوتیل و تعداد کمی هم شاخه‌های جانبی بلند تر است (شکل ۱-۲-ب). علت پر شاخه بودن این نوع پلیمر در واقع، نوع فرایند پلیمریزاسیون آن است و چون این فرایند در فشار بالا انجام می‌شود، شاخه‌های زیادی از گروه‌های اتیل و بوتیل با فاصله‌های نامنظم در کنار هم روی زنجیر اصلی قرار می‌گیرد. همه‌ی این عوامل روی هم رفته موجب کاهش بلورینگی و کاهش دانسیته خواهد شد. محدوده دانسیته برای پلی‌اتیلن با دانسیته‌ی پایین ۰/۹۰ - ۰/۹۴ گرم بر سانتیمتر مکعب است [۱۷].

۳-۴-۱ پلی‌اتیلن خطی با دانسیته‌ی پایین (LLDPE)^۴

معمولاً مولکولهای این نوع پلیمر، ساختار خطی با شاخه‌های کوتاه است. جهت تولید این نوع پلیمر معمولاً از پلیمریزاسیون اتیلن با ۱-آلکن‌ها استفاده می‌شود. شکل ساختاری آن به صورت شماتیک در شکل ۱-۲-ج، آمده است. محدوده‌ی دانسیته‌ی این نوع پلی‌اتیلن، بین ۰/۹۰ - ۰/۹۴ گرم بر سانتیمتر مکعب است [۱۹، ۱۸].

^۱ -High density polyethylene

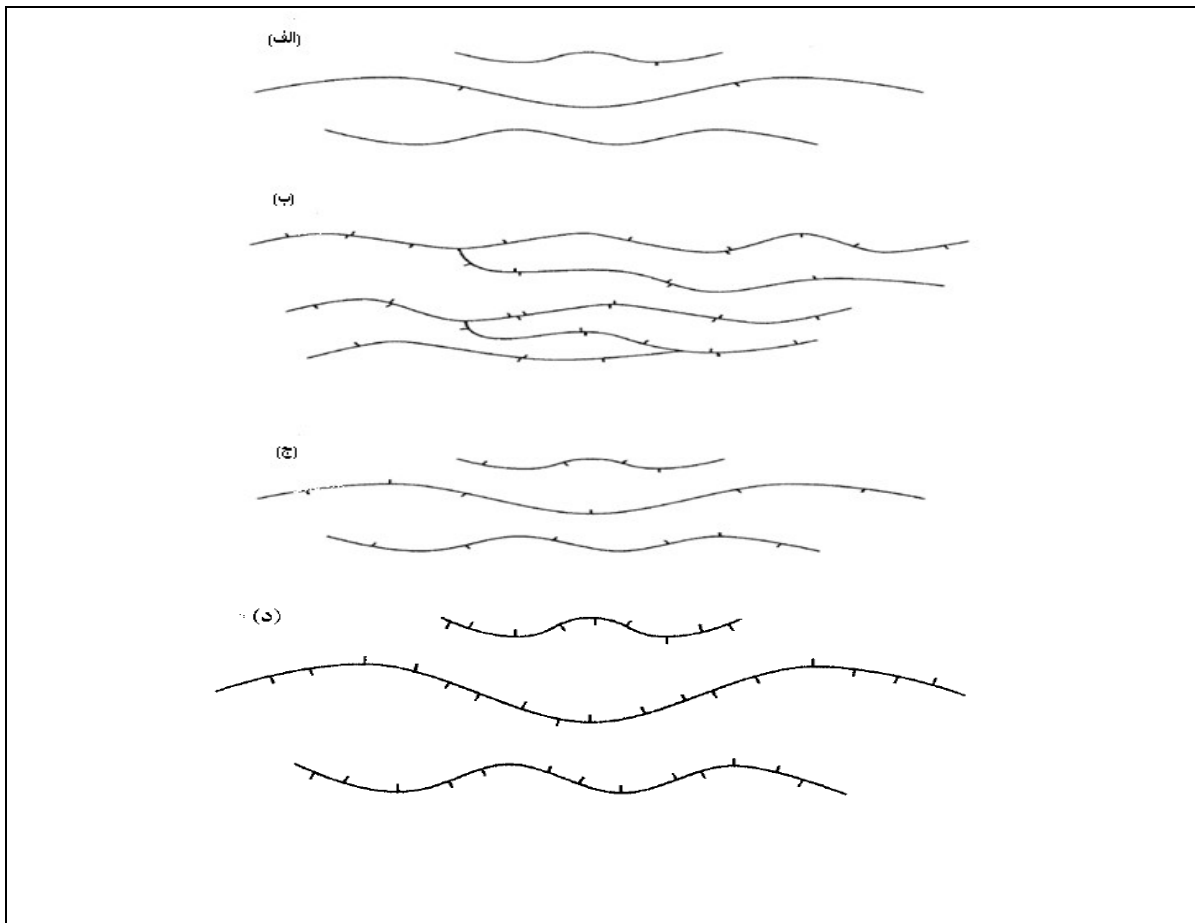
^۲ -Linear polyethylene

^۳ - Low density polyethylene

^۴ - Linear Low Density Polyethylen

۴-۴-۱ پلی اتیلن با دانسیته‌ی خیلی پایین (VLDPE)^۱

نوع خاصی از پلی اتیلن با زنجیر اصلی کوتاه و شاخه‌های جانبی کوتاه می باشد که به صورت شماتیک در شکل ۱-۲-د، نشان داده شده. عامل اصلی باز دارنده بلورینگی آن شاخه‌های جانبی است که این نوع پلی اتیلن را غیر بلورینه کرده است. محدوده‌ی دانسیته‌ی آن ۰/۸۶-۰/۹۰ گرم بر سانتیمتر مکعب است [۲۰]. طبقه بندی اصلی پلی اتیلن در شکل ۱-۲ به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ نمایش شماتیک انواع پلی اتیلن. (الف) پلی اتیلن با دانسیته‌ی بالا؛ (ب) پلی اتیلن با دانسیته‌ی پایین؛ (ج) پلی اتیلن خطی با دانسیته‌ی پایین؛ (د) پلی اتیلن با دانسیته‌ی خیلی پایین [۲۱]

^۱ - Very Low Density Polyethylene

در جدول ۱-۱ برخی از خواص اصلی انواع پلی اتیلن ارائه شده است.

جدول ۱-۱ برخی از خواص اصلی انواع پلی اتیلن [۲۱].

Property	HDPE	LDPE	LLDPE	VLDPE
Density (g/cm^3)	0.94–0.97	0.91–0.94	0.90–0.94	0.86–0.90
Degree of crystallinity (% from density)	62–82	42–62	34–62	4–34
Degree of crystallinity (% from calorimetry)	55–77	30–54	22–55	0–22
Flexural modulus (psi @ 73°F)	145,000–225,000	35,000–48,000	40,000–160,000	<40,000
Tensile modulus (psi)	155,000–200,000	25,000–50,000	38,000–130,000	<38,000
Tensile yield stress (psi)	2,600–4,500	1,300–2,800	1,100–2,800	<1,100
Tensile strength at break (psi)	3,200–4,500	1,200–4,500	1,900–6,500	2,500–5,000
Tensile elongation at break (%)	10–1,500	100–650	100–950	100–600
Shore hardness Type D	66–73	44–50	55–70	25–55
Izod impact strength (ft-lb/in. of notch)	0.4–4.0	No break	0.35–No break	No break
Melting temperature (°C)	125–132	98–115	100–125	60–100
Heat distortion temperature (°C@66 psi)	80–90	40–44	55–80	—

فصل دوم

مقدمه‌ای بر پلیمریزاسیون
کاتالیستی اتیلن