



شهرشگاه پلیمر و ترشیمی ایران

پژوهشکده مهندسی

بررسی رفتار و خواص آلیاژ پلی پروپیلن / لاستیک اتیلن-پروپیلن ساخته شده در  
درون راکتور

پایانامه دکتری رشته مهندسی صنایع پلیمر

حامد باقری

اساتید راهنما:

آقای دکتر مهدی تکومش

خانم دکتر شکوفه حکیم

استاد مشاور:

آقای دکتر یوسف جهانی

## تشکر و قدردانی

شکر و سپاس قدیمی را که عقل بیارگاه کبریا، قدمش قدمی فرا پیش نهاد، بصیری که در مشکلات زجاجی بصر، بجراغ ادراک، پرتو جمال حقیقتش نتوان دید.

در انجام این تحقیق از همکاری و مساعدت دوستان بسیاری استفاده شده است که در اینجا مراتب سپاس و قدردانی خود را نسبت به همگی آنان ابراز می دارم.

- همسر مهربان و فداکارم که با از خود گذشتگی این مسیر صعب را برایم هموار ساخت و فرزند عزیزم امیرحسین که همراه لحظه های سخت این قسمت از زندگیمان بود
- پدر و مادر عزیزم که تمام موفقیت های زندگی را مدیون محبت و دعای خیر ایشان هستم
- دانشمند بزرگوار جناب آقای دکتر لطفی و همسر گرامیشان که در تمام این مسیر از لطف و راهنمایی ایشان بهره مند بودم
- اساتید بزرگوار، دلسوز و فرزانه ام، جناب آقای دکتر نکومنش و سرکار خانم دکتر حکیم و جناب آقای دکتر جهانی که درس انسانیت و اخلاق را از ایشان آموختم
- اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر افشار، جناب آقای دکتر همتی، جناب آقای دکتر عربی، جناب آقای دکتر قاسمی که زحمت داوری این پایانامه را بر عهده داشتند
- استاد عزیز جناب آقای پروفیسور فن که در این تحقیق از کمک های ارزشمند ایشان استفاده بسیاری شد
- استاد بزرگوار جناب آقای دکتر احمدی که در این پژوهش مرا بسیار یاری نمودند
- اعضای کادر اداری پژوهشگاه پلیمر و خصوصا مسئولین محترم آموزش و سایر بزرگوارانی که در این راه مرا مورد لطف خود قرار دادند

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج معالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به پژوهشگاه  
پلیمر و پتروشیمی ایران میباشد.

## تاییدیه صحت و اصالت نتایج

بسمه تعالی

اینجانب حامد باقری به شماره دانشجویی ۸۵۴۲۰۲ دانشجوی رشته مهندسی پلیمر مقطع تحصیلی دکتری تایید می‌نمایم که کلیه نتایج این پایان‌نامه/رساله حاصل کار اینجانب و بدون هر گونه دخل و تصرف است و موارد نسخه برداری شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام. در صورت اثبات خلاف مندرجات فوق، به تشخیص پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت از حقوق مولفان و مصنفان و قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی، ضوابط و مقررات آموزشی، پژوهشی و انضباطی...) با اینجانب رفتار خواهد شد و حق هرگونه اعتراض در خصوص احقاق حقوق مکتسب و تشخیص و تمییز تخلف و مجازات را از خویش سلب می‌نمایم. در ضمن، مسئولیت هرگونه پاسخگویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع ذیصلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده اینجانب خواهد بود و پژوهشگاه هیچ‌گونه مسئولیتی در این خصوص نخواهد داشت.

**نام و نام خانوادگی : حامد باقری**

**امضا و تاریخ: ۱۳۹۰/۶/۲۳**

تقدیم به:

همسر و فرزند عزیزم  
که با صبر و ایستادگی  
همچون کوه  
در کنار من  
دوشادوش هم  
این مسیر را طی کردیم

و به تمام آزاداندیشانی که راه کسب علم و دانش را انتخاب می نمایند و جز رضای خدا و پیشرفت جامعه هدفی دیگر را دنبال نمی کنند.

چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه.....	۲
فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده.....	۴
۱-۲ فرایند آلیاژ سازی در راکتور.....	۴
۲-۲ مزایای روش تولید.....	۶
۳-۲ معرفی کاتالیست.....	۶
۱-۳-۲ کاتالیست های زیگلر- ناتا با فعالیت بالا.....	۷
۲-۳-۲ شیمی کاتالیست زیگلر ناتا.....	۸
۳-۳-۲ ساختار.....	۹
۴-۲ مورفولوژی کاتالیست زیگلر ناتا بر پایه دی کلرید منیزیم و پلیمر حاصل.....	۱۱
۵-۲ مکانیزم رشد ذره پلیمر و کنترل آن.....	۱۷
۶-۲ یک مثال از کاتالیست مورد استفاده در آلیاژسازی و فرایند مرتبط با آن.....	۱۹
۷-۲ تکنیکهای آلیاژ سازی در راکتور.....	۲۱
۱-۷-۲ فرایند اسفیریول.....	۲۱
۲-۷-۲ فرایند اسفریلن.....	۲۱
۳-۷-۲ فرایند راکتور چند ناحیه ای.....	۲۳
۸-۲ رئولوژی آلیاژهای پلیمری و ارتباط متقابل آن با مورفولوژی فازی.....	۲۵
۹-۲ مدل‌های امولسیون.....	۲۹
۱۰-۲ مطالعه برهم کنش بین سطحی بر روی خواص آلیاژهای پلیمری.....	۳۸
۱۱-۲ کنترل واکنش بین سطوح.....	۳۸
۱-۱۱-۲ کوپلیمرهای بلاکی بعنوان سازگار کننده بین دو سطح.....	۳۹
۲-۱۱-۲ فرایند واکنشی روشی برای افزایش سازگاری بین سطوح.....	۴۰
۳-۱۱-۲ مشخصات سطح مشترک.....	۴۳
۴-۱۱-۲ روشهای دیگر اصلاح سطح مشترک دو فاز.....	۴۵
۱۲-۲ تاثیر سطح مشترک بر روی خواص آلیاژهای درون راکتور.....	۴۸

۵۴	فصل سوم : تجربی.....
۵۴	۱-۳ مواد مورد استفاده.....
۵۶	۲-۳ روش انجام فرایند پلیمریزاسیون.....
۵۷	۱-۲-۳ پیش پلیمریزاسیون.....
۵۸	۲-۲-۳ هموپلیمریزاسیون.....
۵۸	۳-۲-۳ کوپلیمریزاسیون.....
۶۰	۳-۳ روش جداسازی فازها.....
۶۰	۱-۳-۳ جداسازی کوپلیمرهای راندم از آلیاژ.....
۶۰	۲-۳-۳ جداسازی کوپلیمرهای بلاکی از هموپلیمر.....
۶۱	۴-۳ روش دست یابی دوباره به فاز پراکنده.....
۶۱	۵-۳ روش ها و دستگاههای شناسائی.....
۶۱	۱-۵-۳ اندازه گیری توزیع وزن مولکولی.....
۶۲	۲-۵-۳ اندازه گیری خواص حرارتی.....
۶۲	۳-۵-۳ اندازه گیری شاخص کربن نوع سوم $^{13}\text{C-NMR}$ .....
۶۲	۳-۵-۳ اندازه گیری خواص رئولوژی.....
۶۲	۴-۵-۳ اندازه گیری خواص مکانیکی.....
۶۳	۵-۵-۳ بررسی مورفولوژی آلیاژها.....
۶۴	فصل چهارم: نتایج و بحث.....
۶۴	۱-۴ مطالعات آزمایشگاهی بر روی نمونه های ساخته شده در آزمایشگاه به روش پلیمریزاسیون چند مرحله ای.....
۶۴	۱-۱-۴ نتایج بدست آمده از پلیمریزاسیون و جداسازی نمونه ها.....
۶۵	۲-۱-۴ تاثیر تعداد دفعات سویچ بر روی وزن مولکولی و توزیع آن در آلیاژهای درون راکتور.....
۶۷	۳-۱-۴ آنالیز حرارتی.....
۷۱	۴-۱-۴ بررسی راندمان جداسازی با استفاده از شاخص $^{13}\text{CNMR}$ .....
۷۵	۵-۱-۴ مطالعه مورفولوژی.....
۷۸	۶-۱-۴ رفتار رئولوژیکی آلیاژهای درون راکتور.....
۸۲	الف) اثر درجه حرارت بر پارامترهای رئولوژیکی.....
۹۲	ب) ارزیابی وابستگی رفتار به درجه حرارت بوسیله اصل بر هم نهی زمان - دما.....
۹۴	ج) تعیین چسبندگی بین سطحی در اجزاء آلیاژ.....

۹۶.....	(د) تابع توزیع زمان آسایش.....
۹۶.....	۷-۱-۴ خواص مکانیکی درآلیاژهای درون راکتور.....
۹۸.....	۲-۴ مطالعات آزمایشگاهی بر روی نمونه های صنعتی.....
۹۸.....	۱-۲-۴ میزان درصد فاز متفرق به تفکیک اجزا و خواص مکانیکی آلیاژها.....
۹۹.....	۲-۲-۴ بررسی توزیع وزن مولکولی با استفاده از دستگاه GPC.....
۱۰۳.....	۳-۲-۴ آنالیز حرارتی.....
۱۰۹.....	۴-۲-۴ بررسی رئولوژیکی آلیاژهای ساخته شده در درون راکتور.....
۱۱۱.....	الف) اثر درجه حرارت بر پارمترهای رئولوژیکی.....
۱۱۳.....	ب) منحنی های تابع توزیع زمان آسایش.....
۱۱۷.....	۵-۲-۴ بررسی رئولوژیکی اجزاء آلیاژ.....
۱۲۳.....	۳-۴ مقایسه رفتار آلیاژهای درون راکتور با مدل.....
۱۳۰.....	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۱۳۵.....	مراجع.....



## فصل دوم

- شکل ۱-۲ انواع مختلف الکترون دهنده های داخلی..... ۸
- شکل ۲-۲- مکانیزم رشد برای رشد پلیمر بر روی کاتالیست کروی زیگلر- ناتا..... ۱۰
- شکل ۳-۲- ذرات کاتالیست زیگلر- ناتا..... ۱۱
- شکل ۴-۲- آغاز خرد شدن کاتالیست در اثر فرایند هموپلیمریزاسیون..... ۱۲
- شکل ۵-۲- گرانول کروی پلی پروپیلن..... ۱۲
- شکل ۶-۲- مکانیزم پیشنهادی برای رشد پلیمر بر روی کاتالیست کروی زیگلر- ناتا..... ۱۳
- شکل ۷-۲- قرار گیری فاز لاستیکی در میان گویچه های هموپلیمر..... ۱۴
- شکل ۸-۲- قرار گیری کریستالهای پلی اتیلن در میان هموپلیمر پلی پروپیلن..... ۱۵
- شکل ۹-۲- نمائی از ساختار کاتالیست کروی زیگلر- ناتا..... ۱۶
- شکل ۱۰-۲- ساختار کاتالیست پس از مرحله هموپلیمریزاسیون..... ۱۷
- شکل ۱۱-۲- ساختار آلیاژ ساخته شده در راکتور..... ۱۸
- شکل ۱۲-۲- مکانیزم پیشنهادی برای رشد پلیمر در فرایند کاتالوئی..... ۱۸
- شکل ۱۳-۲- دانه های پلیمری از آلیاژ پلی پروپیلن/ پلی اتیلن توسط فناوری آلیاژسازی گرانول در راکتور..... ۲۰
- شکل ۱۴-۲- شماتیک فرایند اسفریپول..... ۲۱
- شکل ۱۵-۲- شماتیک فرایند اسفریلن..... ۲۲
- شکل ۱۶-۲- نمودار توزیع جرم مولکولی پلی اتیلن تولید شده توسط فرایند اسفریلن..... ۲۳
- شکل ۱۷-۲- شماتیک فرایند پلیمریزاسیون چند ناحیه ای..... ۲۴
- شکل ۱۸-۲- انواع مهم و اساسی وابستگی ویسکوزیته آلیاژ به ترکیب درصد..... ۲۶
- شکل ۱۹-۲- چهار نوع حالت مختلف وابستگی ویسکوزیته - غلظت در آلیاژها با تغییر پارامتر  $\beta$  و  $\eta_{max}$ ..... ۲۷
- شکل ۲۰-۲- ساختمان فازی آلیاژ پلیمری طی جریان درون لوله مویینه..... ۲۸
- شکل ۲۱-۲- طیف زمان آسودگی وزنی برای آلیاژ ( پلی استایرن/ پلی متیل متاکریلات) (درصد وزنی PS معادل ۸٪) پیکان محل قرارگیری زمان آسودگی  $\tau_1$  را نشان می دهد..... ۳۱
- شکل ۲۲-۲- منحنی های تئوری  $G'(\omega)$  و  $G''(\omega)$  برای امولسیون دو سیال ویسکوالاستیک با رفتار رئولوژیک یکسان - جزء حجمی فاز متفوق ۰/۲ اندازه متوسط ذرات  $30 \mu m$ ..... ۳۲
- شکل ۲۳-۲- تطابق رفتار بین دو مدل پالیرن و بوسمینا در درصدهای متفاوت از فاز پراکنده..... ۳۶
- شکل ۲۴-۲- تطابق رفتار بین دو مدل پالیرن و بوسمینا و نتایج تجربی..... ۳۷
- شکل ۲۵-۲- نمائی شماتیک از یک اکسترودر پلاستیک..... ۴۰
- شکل ۲۶-۲- واکنش شماتیک تولید کوپلیمر پلی اتیلن/ پلی استایرن..... ۴۱
- شکل ۲۷-۲- واکنش شماتیک تولید کوپلیمر پلی اتیلن- پلی آمید ۶،۶..... ۴۲
- شکل ۲۸-۲- واکنش شماتیک تولید کوپلیمر پلی استایرن/ الاستومر..... ۴۳
- شکل ۲۹-۲- تاثیر میزان سازگار کننده بر اندازه فاز پراکنده..... ۴۵

- شکل ۲-۳۰- تاثیر میزان و نوع سازگار کننده بر اندازه فاز متفرق..... ۴۶
- شکل ۲-۳۱- تاثیر اثر کوپلیمر به عنوان سازگار کننده بر اندازه ذرات..... ۴۷
- شکل ۲-۳۲- سه لایه تشکیل شده در زمان آلیاژسازی در راکتور..... ۵۰
- شکل ۲-۳۳- تصویر SEM از آلیاژ درون راکتور استخراج شده با زایلن در  $C 25^{\circ}$ ..... ۵۲
- شکل ۲-۳۴- تصویر SEM از آلیاژ درون راکتور استخراج شده با زایلن در  $C 80^{\circ}$ ..... ۵۲
- شکل ۲-۳۵- نمای شماتیک از فرایند پلیمریاسیون چند مرحله ای در آزمایشگاه..... ۵۳

### فصل سوم

- شکل ۳-۱- تصویر راکتور فاز گازی..... ۵۶

### فصل چهارم

- شکل ۴-۱- نمودار توزیع وزن مولکولی برای جز غیر محلول در هپتان..... ۶۶
- شکل ۴-۲- نمودار توزیع وزن مولکولی برای جز محلول در هپتان..... ۶۶
- شکل ۴-۳- نمودار آنالیز حرارتی برای نمونه های آلیاژسازی در راکتور..... ۶۷
- شکل ۴-۴- نمودار مسیر سرد کردن در آنالیز DSC نمونه های آلیاژسازی در راکتور..... ۶۹
- شکل ۴-۵- نمودار آنالیز حرارتی برای جزء محلول در زایلن سرد از نمونه های سنتز شده..... ۷۰
- شکل ۴-۶- نمودار آنالیز حرارتی برای جزء محلول در هپتان از نمونه های سنتز شده..... ۷۰
- شکل ۴-۷- نمودار آنالیز حرارتی برای جزء نامحلول در هپتان از نمونه های سنتز شده..... ۷۱
- شکل ۴-۸- طیف  $^{13}C-NMR$  برای جز غیر محلول نمونه EP5..... ۷۳
- شکل ۴-۹- طیف  $^{13}C-NMR$  برای جز غیر محلول نمونه EP20..... ۷۴
- شکل ۴-۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست EP5, EP10, EP20..... ۷۵
- شکل ۴-۱۱- نمودار مدول الاستیک در مقابل فرکانس برای آلیاژهای ساخته شده در راکتور در  $C 180^{\circ}$ ..... ۷۹
- شکل ۴-۱۲- نمودار مدول اتلافی در مقابل فرکانس برای آلیاژهای ساخته شده در راکتور در  $C 180^{\circ}$ ..... ۸۰
- شکل ۴-۱۳- نمودار ویسکوزیته در مقابل فرکانس برای آلیاژهای ساخته شده در راکتور در  $C 180^{\circ}$ ..... ۸۱
- شکل ۴-۱۴- نمودار ویسکوزیته در مقابل فرکانس برای آلیاژهای ساخته شده در راکتور در  $C 210^{\circ}$ ..... ۸۳
- شکل ۴-۱۵- نمودار ویسکوزیته در مقابل فرکانس برای آلیاژهای ساخته شده در راکتور در  $C 230^{\circ}$ ..... ۸۴
- شکل ۴-۱۶- نمودار ویسکوزیته در مقابل فرکانس برای نمونه EP5 در دماهای مختلف..... ۸۴
- شکل ۴-۱۷- نمودار ویسکوزیته در مقابل فرکانس برای نمونه EP10 در دماهای مختلف..... ۸۵
- شکل ۴-۱۸- نمودار ویسکوزیته در مقابل فرکانس برای نمونه EP20 در دماهای مختلف..... ۸۶
- شکل ۴-۱۹- رفتار اتلافی برای نمونه های EP5 (a), EP10 (b), EP20 (c) در دماهای مختلف..... ۸۸
- شکل ۴-۲۰- مدول الاستیک نمونه های آلیاژهای ساخته شده در راکتور در دماهای  $210^{\circ}$ ،  $230^{\circ}$  و  $250^{\circ}C$ ..... ۹۰
- شکل ۴-۲۱- نمودار  $(G'-G'')$  برای نمونه های EP5 (a), EP10 (b), EP20 (c) در دماهای مختلف..... ۹۱
- شکل ۴-۲۲- نمودار  $\delta-G^*$  برای EP20 (c), EP10 (b), EP5 (a) در دماهای مختلف..... ۹۳
- شکل ۴-۲۳- نمودار  $\eta''$  در مقابل  $\eta'$  برای آلیاژهای ساخته شده در راکتور در  $C 180^{\circ}$ ..... ۹۵

- شکل ۴-۲۴- نمودار تابع توزیع زمان آسایش برای آلیاژهای ساخته شده در راکتور در  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۶
- شکل ۴-۲۵- نمودار توزیع وزن مولکولی برای جز پلی پروپیلن حاصل از جداسازی نمونه های صنعتی..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۶- نمودار توزیع وزن مولکولی برای جز کوپلیمر بلاکی حاصل از جداسازی نمونه های صنعتی..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۷- نمودار توزیع وزن مولکولی برای جز کوپلیمر راندم حاصل از جداسازی نمونه های صنعتی..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۸- نمودار آنالیز حرارتی برای نمونه های صنعتی..... ۱۰۴
- شکل ۴-۲۹- نمودار مسیر سرد کردن در آنالیز DSC نمونه های صنعتی..... ۱۰۶
- شکل ۴-۳۰- نمودار آنالیز حرارتی برای جزء محلول در زایلن در نمونه های صنعتی..... ۱۰۷
- شکل ۴-۳۱- نمودار آنالیز حرارتی برای جزء محلول در هپتان در نمونه های صنعتی..... ۱۰۸
- شکل ۴-۳۲- نمودار آنالیز حرارتی برای جزء نا محلول در هپتان در نمونه های صنعتی..... ۱۰۹
- شکل ۴-۳۳- نمودار مدول الاستیک در مقابل فرکانس برای نمونه های صنعتی در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۰
- شکل ۴-۳۴- نمودار مدول اتلافی در مقابل فرکانس برای نمونه های صنعتی در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۰
- شکل ۴-۳۵- نمودار ویسکوزیته کمپلکس در مقابل فرکانس برای نمونه های صنعتی در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۱
- شکل ۴-۳۶- نمودار ویسکوزیته کمپلکس در مقابل فرکانس برای نمونه RA2 در دماهای مختلف..... ۱۱۲
- شکل ۴-۳۷- نمودار ویسکوزیته کمپلکس در مقابل فرکانس برای نمونه های صنعتی در دمای  $210^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۳
- شکل ۴-۳۸- نمودار تابع توزیع زمان آسایش برای آلیاژهای صنعتی ساخته شده در راکتور در  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۴
- شکل ۴-۳۹- نمودار نمودار  $\eta'$  در مقابل  $\eta''$  برای آلیاژهای صنعتی ساخته شده در راکتور در  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۵
- شکل ۴-۴۰- نمودار  $G''-G'$  برای آلیاژهای صنعتی ساخته شده در راکتور در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۶
- شکل ۴-۴۱- نمودار ون-گروپ برای دو نمونه در  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۷
- شکل ۴-۴۲- نمودار مدول الاستیک در مقابل فرکانس برای جز پلی پروپیلن از نمونه های سنتز شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۷
- شکل ۴-۴۳- نمودار ویسکوزیته کمپلکس در مقابل فرکانس برای جز پلی پروپیلن از نمونه های سنتز شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۸
- شکل ۴-۴۴- نمودار مدول الاستیک در مقابل فرکانس برای جز EPR از نمونه های سنتز شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۹
- شکل ۴-۴۵- نمودار ویسکوزیته کمپلکس در مقابل فرکانس برای جز EPR از نمونه های سنتز شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۹
- شکل ۴-۴۶- نمودار مدول الاستیک در مقابل فرکانس برای جز پلی پروپیلن از نمونه های صنعتی در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۲۰
- شکل ۴-۴۷- نمودار ویسکوزیته کمپلکس در مقابل فرکانس برای جز پلی پروپیلن از نمونه های صنعتی در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۲۱
- شکل ۴-۴۸- نمودار ویسکوزیته کمپلکس در مقابل فرکانس برای جز EPR از نمونه های صنعتی در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۲۱
- شکل ۴-۴۹- نمودار مدول الاستیک در مقابل فرکانس برای جز EPR از نمونه های صنعتی در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۲۲
- شکل ۴-۵۰- مقایسه مدول مختلط حاصل از نتایج تجربی با مدلها برای نمونه EP5..... ۱۲۵
- شکل ۴-۵۱- مقایسه مدول مختلط حاصل از نتایج تجربی با مدلها برای نمونه EP20..... ۱۲۵
- شکل ۴-۵۲- مقایسه مدول مختلط حاصل از نتایج تجربی با مدلها برای نمونه RA2..... ۱۲۶
- شکل ۴-۵۳- مقایسه مدول مختلط حاصل از نتایج تجربی با مدلها برای نمونه RA3..... ۱۲۷
- شکل ۴-۵۴- محاسبه مدول مختلط سطح مشترک با استفاده از مدل لی-پارک برای دو نمونه..... ۱۲۸

## فهرست جدولها

## فصل دوم

- جدول ۱-۲- رفتار الکترون دهندهای مختلف..... ۹
- جدول ۲-۲- مقایسه دو مدل پالیرن و بوسمینا از منظر روابط موجود در دو مدل..... ۳۵
- جدول ۳-۲- تاثیر شرایط پلیمریزاسیون بر روی ساختمان آلیاژهای درون راکتور..... ۴۹
- جدول ۴-۲- تاثیر شرایط کوپلیمریزاسیون بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژهای درون راکتور..... ۴۹

## فصل سوم

- جدول ۱-۳- مشخصات مواد مورد استفاده جهت پلیمریزاسیون..... ۵۵
- جدول ۲-۳- مشخصات دو نمونه صنعتی مورد استفاده جهت بررسی چسبندگی بین سطحی..... ۵۵
- جدول ۳-۳- زمانهای پلیمریزاسیون و تعداد دفعات سوئیچ برای نمونه های تولید شده در هر بار..... ۵۹

## فصل چهارم

- جدول ۱-۴- داده های مقادیر حاصل از جداسازی..... ۶۵
- جدول ۲-۴- نتایج داده های حاصل از آنالیز DSC..... ۶۸
- جدول ۳-۴- درصد تخصیص کوپلیمر بلاکی به هر ذره در نمونه های سنتز شده..... ۷۷
- جدول ۴-۴- مقادیر محاسبه شده شاخص پاورلا برای نمونه آلیاژهای ساخته شده در راکتور..... ۸۲
- جدول ۵-۴- مقایسه بین مدول کمپلکس محاسبه شده و تجربی برای نمونه آلیاژهای ساخته شده در راکتور..... ۹۴
- جدول ۶-۴- خواص مکانیکی برای آلیاژهای ساخته شده در راکتور..... ۹۷
- جدول ۷-۴- خواص مکانیکی نمونه های صنعتی آلیاژ شده در درون راکتور و نتایج تفکیک اجزا..... ۹۹
- جدول ۸-۴- داده های آنالیز GPC و مقادیر حاصل از جداسازی برای نمونه های صنعتی..... ۱۰۳
- جدول ۹-۴- نتایج داده های حاصل از آنالیز DSC..... ۱۰۵
- جدول ۱۰-۴- مقادیر محاسبه شده شاخص پاورلا برای نمونه آلیاژهای صنعتی ساخته شده در راکتور..... ۱۱۵
- جدول ۱۱-۴- مقادیر کشش سطحی محاسبه شده توسط مدلها..... ۱۲۶

## چکیده:

پایانامه حاضر به بررسی نقش برهم کنش بین سطحی در تشکیل و توسعه مورفولوژی، رئولوژی، خواص حرارتی، ساختمان مولکولی و خواص مکانیکی آلیاژهای ساخته شده در درون راکتور با استفاده از روش کولیمیرزاسیون متناوب و چند مرحله ای می پردازد. در این رابطه با شبیه سازی این روش پلیمرزاسیون در آزمایشگاه موفق به تغییر در اندازه فاز پراکنده و بعبارت دیگر تغییر در مورفولوژی شدیم و این پدیده با مشاهده توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد ارزیابی کیفی و کمی قرار گرفت. با استفاده از آنالیز (GPC) ساختمان مولکولی فازهای پراکنده و ماتریس مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت و بر این اساس تاثیر تناوب در زمان کولیمیرزاسیون بر روی مشخصات ساختمانی این آلیاژها بررسی گردید. با استفاده از آنالیز حرارتی (DSC) تاثیر تغییر در تعداد دفعات سوئیچ بر مشخصات حرارتی نمونه ها مانند دمای ذوب و حجم بلورینگی بررسی شد. خواص ویسکوالاستیک خطی آلیاژهای ساخته شده در درون راکتور با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی رنومتري مکانیکی بررسی شد. بر اساس این نتایج کشش بین سطحی نمونه ها مورد ارزیابی قرار گرفت و نهایتا ارتباط مورفولوژی و رئولوژی در این نوع آلیاژها مطالعه گردید و میزان تغییر در کشش سطحی مورد محاسبه قرار گرفت. آنالیز کربن نوع سوم (NMR) تاییدی بود بر نتایج حاصل از آزمایشات رئولوژیکی و حرارتی مبنی بر افزایش کشش سطحی و درهم رفتگی بین مولکولی بیشتر، بدلیل افزایش تعداد دفعات سوئیچ و در نهایت آزمایشات مکانیکی مانند مقاومت در مقابل ضربه و بررسی مدول خمشی نمونه ها تاثیر افزایش دفعات سوئیچ و خواص مکانیکی را روشن نمود.

مجموعه نتایج نشان می دهد که با افزایش دفعات تناوب در زمان کولیمیرزاسیون و یا به عبارتی دفعات سوئیچ وریزتر شدن اندازه ذرات، بدون آنکه در ساختمان مولکولی ماده تغییری ایجاد شود بدلیل افزایش میزان هم-بلورینگی مشترک در سطح مشترک ماتریس و فاز پراکنده و میزان گره خوردگی در این ناحیه، چسبندگی بین سطحی افزایش می یابد و این عامل باعث بالاتر رفتن خواص نظیر مقاومت در مقابل ضربه و مدول خمشی در نمونه ها می گردد. از طرف دیگر با استفاده از آنالیزهای رئولوژیکی تغییرات کشش بین سطحی در اثر افزایش دفعات سوئیچ در نمونه ها محاسبه گردید و نتایج نشان از افزایش قابل توجه چسبندگی بین سطحی در نمونه های دارای ذرات ریزتر و با تعداد دفعات سوئیچ بیشتر دارد. همچنین با استفاده از بررسی های رئولوژیکی تاثیر افزایش درجه حرارت بر خواص این آلیاژها بررسی گردید و مشخص شد در درجه حرارت  $230^{\circ}\text{C}$  به بالا پدیده انعقاد ذرات فاز پراکنده رخ می دهد.

در این پروژه سعی شد به صورت همزمان تمامی عملیات فوق بر روی دو نمونه صنعتی نیز بمنظور بررسی هرچه بهتر و بیشتر ارتباط متقابل بین رئولوژی و مورفولوژی و در نتیجه کشش سطحی بین دو فاز در این آلیاژها انجام شود. این دو نمونه علیرغم استفاده از دو کاتالیست متفاوت، مورفولوژی یکسانی را از خود نشان می دادند. این موضوع زمینه را برای بررسی ساختمانی (GPC)، حرارتی (DSC)، رئولوژیکی و مکانیکی فراهم ساخت. همچنین تلاش گردید تا با فرایند جداسازی اجزا تشکیل دهنده این آلیاژ از هم جدا شده و مورد بررسی رئولوژیکی با استفاده از دستگاه رنومتر مکانیکی قرار بگیرد. نتایج نشان دهنده آن بود که دو آلیاژ ساخته شده در درون راکتور با مورفولوژی یکسان و ساختمان مولکولی یکسان دارای خواص مقاومت در مقابل ضربه متفاوتی می باشند، که این امر ناشی از چسبندگی بین سطحی ضعیف در بین دو فاز می باشد. مطالعات رئولوژیکی نشان از تفاوت فاحش در میزان مدول آلیاژها خصوصا در فرکانس های پائین علیرغم یکسان بودن ساختمان مولکولی اجزا آلیاژ و همچنین درصد فاز پراکنده در هر دو نمونه می باشد. مطالعه رئولوژیکی هر فاز به تنهایی نشان داد که خواص رئولوژیکی فاز پراکنده تاثیر مستقیم و بسیار زیادی بر روی خواص نهائی آلیاژ می گذارد.

**کلمات کلیدی:** آلیاژهای درون راکتور، پلیمرزاسیون چند مرحله ای، رئولوژی آلیاژها، ارتباط رفتار و خواص.

## فصل اول

### مقدمه

آلیاژهای دو فازی پلیمری یکی از گروههای مواد پلیمری می باشند که بدلیل برخورداری از ویژگیهای نظیر انعطاف پذیری در انتخاب مواد و طراحی محصول برای کاربردهای متنوع و نیز جنبه های اقتصادی در سالهای اخیر از جایگاه ویژه ای برخوردار گردیده و توجه گسترده ای را به خود معطوف داشته است . یکی از عوامل اصلی در تعیین خواص و رفتار رئولوژیکی آلیاژها، مورفولوژی، اندازه ذرات و نحوه توزیع یکی از این فازها در دیگری است. در آلیاژسازی به روش مکانیکی مورفولوژی خود تحت تاثیر پارامترهای فرایندی نظیر میدان جریان در حین اختلاط، رفتار رئولوژیکی اجزا و برهم کنش بین سطحی قرار دارد، در شرایط آلیاژسازی درون راکتور مورفولوژی تحت تاثیر عواملی نظیر شرایط پلیمریزاسیون و نوع کاتالیست قرار میگیرد. از آنجا که این آلیاژها باید در شرایط یکسان عملکردی با آلیاژ های سنتی قرار بگیرند و همچنین این مورفولوژی پس از اختلاط میتواند در فرایند های بعدی دستخوش تغییر شده و ناپایداری خواص و رفتار رئولوژیکی را موجب شود، بنابراین پارامترهای موثر بر تشکیل و تثبیت مورفولوژی باید مورد توجه قرار بگیرند.

یکی از کلیدی ترین پارامترها در این زمینه برهم کنش سطحی بین فازها است. این پارامتر نقش اصلی را در مسئله بهم پیوستن ذرات و در نتیجه پایداری مورفولوژی به عهده داشته و توسط آن میتوان نحوه ارتباط متقابل مورفولوژی و رفتار رئولوژیکی یک آلیاژ دو فازی پلیمری را شناخت.

در حال حاضر که ساخت آلیاژ در راکتور در شکل تجاری خود تولید میشود و تحقیقات زیادی در زمینه مورفولوژی حاصل در این آلیاژها و عوامل تاثیر گذار بر این مورفولوژی انجام پذیرفته است، لیکن تاکنون

تحقیق زیادی در زمینه عوامل تاثیر گذار بر این مورفولوژی نظیر برهم کنش سطحی و همچنین مقایسه این آلیاژها از این دیدگاه با آلیاژهای ساخته شده به روش مکانیکی انجام نشده است.

هدف از اجرای این پروژه بررسی رفتار و خواص آلیاژهای درون راکتور و به طور خاص مطالعه ارتباط بین رئولوژی و مورفولوژی در این آلیاژها و نقش برهم کنش بین سطحی در فازهای شکل دهنده آنها می باشد. به منظور دستیابی به اهداف فوق مطالعه در دو مسیر انجام پذیرفت از یک طرف با استفاده از تغییر در شرایط پلیمریزاسیون تلاش شد تا تغییری محسوس در مورفولوژی ایجاد شود بدون آنکه سایر پارامترهای ساختمانی ماده دچار تغییر گردد و از طرف دیگر با استفاده از دو نمونه صنعتی که دارای مورفولوژی های یکسانی بودند ارتباط متقابل رئولوژی و مورفولوژی و در نهایت کشش سطحی بین دو فاز مورد مطالعه قرار بگیرد.

رساله حاضر مشتمل بر ۵ فصل می باشد. پس از مقدمه در فصل دوم مروری کلی بر روشهای آلیاژ سازی در راکتور و نکات مهم در بررسی این آلیاژها انجام شده است. همچنین بررسی اجمالی بر مشخصات رئولوژیکی آلیاژهای پلیمری و مشخصات کشش بین سطحی در این آلیاژها در این فصل انجام شده است. فصل سوم به مواد، دستگاهها و روشهای تجربی به کار گرفته شده در این تحقیق اختصاص دارد و در فصل چهارم نتایج کارهای تجربی به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار می گیرد. فصل پنجم به نتیجه گیری کلی اختصاص داده شده است. امید است که تلاش حاضر به عنوان نقطه شروع و پایه ای برای پژوهش های بعدی در رابطه با بررسی رفتار رئولوژیکی و کشش بین سطحی در آلیاژهای ساخته شده درون راکتور مورد استفاده قرار بگیرد.

## فصل دوم

### مروری بر مطالعات انجام شده

#### ۱-۲ فرایند آلیاژ سازی در راکتور

پلی پروپیلن یکی از انواع پلی الفین ها است که دارای خواص بسیار منعطف و خوبی برای کاربرد های متنوع میباشد. این پلاستیک دارای کاربردهای متنوعی است ، به همین دلیل خواص متنوعی را نیز طلب میکند که تمامی آنها در پلی پروپیلن به تنهایی موجود نمیشد. لذا لازم است تا پلی پروپیلن به شکل آلیاژ با سایر پلاستیکها استفاده شود.

آلیاژ سازی تا قبل از سال ۲۰۰۰ میلادی بوسیله دستگاه های مکانیکی انجام می شد، که علاوه بر هزینه بالاتر معمولاً به حالت ایده ال در آلیاژ سازی نمیرسید ولی از سال ۲۰۰۰ تاکنون با معرفی فناوری آلیاژ سازی گرانول در راکتور<sup>۱</sup> توسط شرکت بازل یک تغییر گسترده در فرایند آلیاژ سازی بوجود آمد، به این صورت که آلیاژ سازی به صورت مستقیم در راکتور صورت میگیرد و جزئی از فرایند پلیمریزاسیون است. بحث آلیاژ سازی در راکتور یا اصطلاحاً کاتالوی<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۰ معرفی شد و کاتالیست هائی که امکان انجام چنین واکنشی را داشتند توسط گروه ناتا<sup>۳</sup> در شرکت مانتل<sup>۴</sup> به صورت تجاری معرفی شدند.

در سال ۲۰۰۱ سشینی [۱-۲] از شرکت بازل طی مقاله ای تولید این نوع محصولات را گزارش داد و سپس در همان سال مکانیزم پیشنهادی برای رشد ذرات بر روی این نوع از کاتالیست های زیگلر ناتا را ارائه نمود.

<sup>1</sup> Reactor Granule Technology

<sup>2</sup> Catalloy

<sup>3</sup> Nata

<sup>4</sup> Montel



مطابق مندرجات مکانیزم رشد فاز لاستیکی بر روی ذرات هموپلیمر پلی پروپیلن به این شکل خواهد بود که این فاز بر روی سطح ذرات کاتالیست تشکیل شده و سپس به واسطه فعالیت زیاد خود به درون منافذ هموپلیمر نفوذ می‌کند. در سال ۲۰۰۱ مک کنا و همکارانش [۳] شکل فرایند واکنش را برای آلیاژسازی در راکتور پیشنهاد کردند. در سال ۲۰۰۲ زانگ [۴] از کشور چین تاثیر شرایط پلیمریزاسیون را بر روی ساختمان و خواص آلیاژهای ساخته شده در راکتور بررسی کرد و چنین نتیجه گرفت که خواص محصول به شدت به مقدار، توزیع و ساختمان زنجیره‌های اجزاء کوپلیمر وابسته است. در سال ۲۰۰۵ فن و همکارانش [۵] تاثیر ساختمان زنجیره‌ها را بر روی مورفولوژی و سرعت رشد آلیاژهای ساخته شده در راکتور بررسی کردند و چنین نتیجه گرفتند که مورفولوژی نهایی در آلیاژهای ساخته شده در راکتور با وضعیت بلورینگی<sup>۱</sup> تغییر خواهد کرد.

در همان سال دوشو تقابل بین فازی را به عنوان تابعی از ترکیب درصد بررسی کرد. در سال ۲۰۰۶ مک کنا [۶] توزیع الاستومر در پلی پروپیلن ضربه پذیر<sup>۲</sup> را بررسی کرد و نتیجه گرفت که ذرات لاستیک اتیلن پروپیلن<sup>۳</sup> ابتدا در مراکز فعال به شکل ذراتی قابل تشخیص شکل می‌گیرند و سپس با افزایش درصد، فاز لاستیکی توسعه یافته و سطح گرانولها را اشغال می‌کند و همچنان که درصد فاز لاستیکی افزایش می‌یابد فاز لاستیک به درون هموپلیمری که ابتدا شکل گرفته نفوذ خواهد کرد.

در سال ۲۰۰۷ فن و همکاران [۷] با اصلاح کوکاتالیست موفق به بهبود خواص آلیاژ پلی پروپیلن / لاستیک اتیلن - پروپیلن ساخته شده در راکتور شدند. در نهایت در همان سال ایشان با شبیه سازی فرایند راکتور چند مرحله ای<sup>۴</sup> در یک راکتور حلقوی خواص بسیار خوبی از این نوع از آلیاژها گرفتند. این کار علاوه بر آنکه باعث شده تا سرعت تولید و آلیاژ سازی بالاتر رود، دستگاه های سنتی آلیاژ سازی را برای این منظور از رده خارج ساخته است.

امروزه گستره وسیعی از آلیاژ های پلی پروپیلن معرفی شده اند که در مقایسه با آلیاژ های سابق علاوه بر هزینه تولید کمتر دارای خواص بسیار متنوعی هستند که در هیچکدام از انواع پلی پروپیلن سنتی موجود نبوده است.

این فرایند به گونه ای طراحی شده است تا بتواند بصورت مستقیم با تکرار مونومرهای مختلف در خلال پلیمریزاسیون پلی پروپیلن یک آلیاژ چند فازی را در راکتور تولید کند.

محصول این فرایند رزین های کروی شکل میباشند که دارای گستره وسیعی از خواص می باشند که در هیچ فرایند دیگری از فرایند های پلی پروپیلن بدست نمی آید.

فرایند کاتالوی یک فرایند چند مرحله ای خیلی انعطاف پذیر و اساسا بر اساس پلیمریزاسیون فاز گازی است. سنتز آلیاژهای پلی پروپیلن بصورت مستقیم در راکتور قابلیت دادن خصوصیات غیرقابل پیش بینی جدیدی را دارا میباشند که میتواند خواص پلی الفین ها را توسعه بدهد.

<sup>1</sup> crystallization

<sup>2</sup> High Impact Polypropylene

<sup>3</sup> EPR

<sup>4</sup> Multizone Circulating Reactor

امروزه کاتالوی توانائی دارد که یک گروه از محصولات پلی پروپیلن با خواصی نظیر استحکام خیلی بالا و یا همو پلیمر هائی با جریان پذیری بالا همراه با استحکام بالا / قدرت ضربه پذیری بالا و یا کوپلیمر های شفاف و ضربه پذیر و همچنین آلیاژهای خیلی نرم را معرفی نماید. همچنین امکان آلیاژ سازی پلی پروپیلن را با اکثر مونومرها مربوطه برای رسیدن به خواص مورد نظر دارا میباشد.

## ۲-۲- مزایای روش تولید آلیاژ در راکتور

الف) امکان انجام این تولید در تمام واحد های تولید پلی پروپیلن که دارای دو راکتور سری میباشد بدون نیاز به سرمایه گذاری اضافی برای تولید مواد بسیار پر مصرف و دارای خواص منحصر به فرد.  
 ب) ساده شدن کار واحد گرانول ساز بدلیل تولید گرانولی شکل مواد در فرایند پلیمریزاسیون.  
 ج) تولید مواد به فرم یکدست و به شکل گرانول.  
 د) امکان رقابت گسترده در صناعی که به نوعی نیاز به آلیاژسازی دارند مانند صنعت خودرو، صنعت لوازم خانگی و.... بدلیل قیمت بسیار پائین تر ساخت این مواد به روش آلیاژ سازی در راکتور  
 ه) معرفی انواع جدید پلی پروپیلن با خواص منحصر به فرد بمنظور استفاده در صناعی نظیر الیاف، لوله، و.....

## ۲-۳ معرفی کاتالیست

کاتالیستهای زیگلر-ناتا در بن سایر کاتالیست هادارای تنوع فعالیت گسترده تر و درجه کنترل بیشتری بر روی ساختمان پلیمر می باشند. این مطلب به تنهایی برای پلیمریزاسیون الفین ها کافی است. کاتالیستهای زیگلر-ناتا توانائی ساخت محدوده وسیعی از محصولات را از خیلی بلوری مانند ایزو تاکتیک پلی پروپیلن و پلی اتیلن با دانسیته بالا تا انواع کاملاً تصادفی مانند لاستیک اتیلن- پروپیلن دارند.  
 همچنین محصولات میانه ای مانند کوپلیمرهای پروپیلن و اتیلن تصادفی<sup>۱</sup>، کوپلیمرهای دسته ای<sup>۲</sup>، که معمولاً با نام کوپلیمرهای نامتقارن نامیده میشوند میتوانند بوسیله این کاتالیست ها تولید شوند.  
 محصولات اشاره شده در بالا اغلب بوسیله کاتالیست های مخصوصی تولید میشوند که عموماً با هم متفاوتند. برای مثال در فرایند های اخیر تولید کنندگان برای تولید پلیمرهای بلوری معمولاً از کاتالیست هائی بر پایه نمکهای تیتانیم و برای تولید پلیمر های الاستومری آمورف از کاتالیست هائی بر پایه نمکهای وانادیم استفاده میکنند.

<sup>۱</sup> Random

<sup>۲</sup> Block

امروزه نسل جدیدی از کاتالیست های با فعالیت بالا بر پایه نمکهای تیتانیم غیر محلول ساخته شده است. این خانواده از کاتالیستها به وسیله دی کلرید منیزیم<sup>۱</sup> حمایت می شوند و اخیرا به مقدار زیاد وارد بازار شده اند. ویژگی این کاتالیست ها تولید پلیمرهائی را با مورفولوژی گرانولی و ساختمان مولکولی ویژه می باشد.

### ۲-۳- کاتالیست های زیگلر-ناتا با فعالیت بالا

تحقیقات اخیر بر روی ساختمان و رفتار کاتالیستهای با پایه دی کلرید منیزیم و ارتباط آن با سایر عناصر سیستم کاتالیست متمرکز است [۱-۳]. این تحقیقات نشان داده است که کاتالیست های پایه منیزیم فعالیت خیلی زیاد در مقایسه با کاتالیست های دیگر از خود نشان میدهند. این رفتار نشانگر تاثیر استفاده از اتمهای انتقالی یک فلز واسطه است که باعث افزایش تعداد مراکز فعال شده و عامل افزایش فاحش در بهره وری تیتانیم خواهد شد و همچنین ثابت سرعت رشد را افزایش می دهد. همچنین وجود دی کلرید منیزیم دو احتمال دیگر را ایجاد میکند:

- بدلیل ماهیت اسیدی، کلرید منیزیم، با تعداد وسیعی از بازهای لوئیس واکنش میدهد. بسیاری از این واکنشها باعث افزایش فعالیت در کاتالیست می شوند. بدلیل تغییر مکان دهی در کمپلکس ناهمگن کاتالیست زیگلر-ناتا بر پایه کلرید منیزیم و ترکیبات تیتانیم و بازهای لوئیس و الکیل های آلومینیوم می توان شروع، رشد و اختتام زنجیر را در پلیمریزاسیون کنترل کرد که این مطلب خود تعیین کننده درصد بلوری و توزیع وزن مولکولی می باشد.
- با استفاده از پایه دی کلرید منیزیم می توان دسته بزرگی از آلیاژهای متفاوت با دامنه ای وسیع از مشخصات فیزیکی را تولید نمود.
- این کاتالیست کاملا تنظیم شده است تا یک گرانول پلیمری را با شکل و تراکم مورد نظر ایجاد کند که این گرانول میتواند پارامترهای ضروری را برای آن ماده داشته باشد [۲].

تولید نسل های جدید از کاتالیستهای زیگلر-ناتا این امکان را بوجود آورده اند که تولید پلی الفین ها بسیار اقتصادی تر از قبل بشود و مراحل فرایند فقط به دو مرحله ساده شود: مرحله واکنش و مرحله جداسازی پلیمر از مونومر.

بدلیل رفتار جالب و انعطاف پذیر این کاتالیست ها استفاده از آنها در مقایسه با سایر کاتالیست ها مرتبا در حال افزایش است. آنها بشکل کاملا مشخصی بهتر از فناوری های ظرفیت پائین مانند کاتالیست های تیتانیم قدیمی عمل می کنند. آنها همچنین بسیار عالی تر از کاتالیست های بر پایه کروم عمل میکنند که

<sup>۱</sup> MgCl<sub>2</sub>

علاوه بر آنکه فعالیت بالائی ندارند امکان تولید پلیمرهایی با کیفیت بالا را نیز نداشته و هنوز سوالاتی در مورد خطرات زیست محیطی آنها وجود دارد [۱].

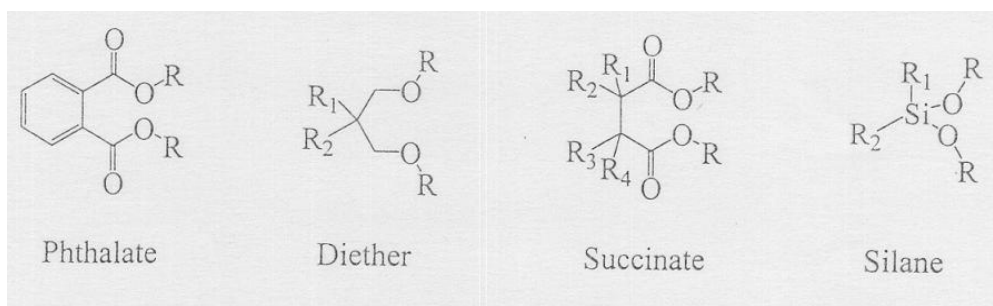
## ۲-۳-۲ شیمی کاتالیست زیگلر ناتا

کاتالیست مورد استفاده در آلیاژ سازی درون راکتور از خانواده کاتالیست های ناهمگن زیگلر ناتا با فعالیت بالا میباشد. این کاتالیست ها ذرات جامد بر پایه دی کلرید منیزیم ، تیتانیوم تتراکلراید و یک الکترون دهنده داخلی می باشد.

در هنگام پلیمریزاسیون معمولا از یک آلکیل آلومینیوم به عنوان کوکاتالیست و یک الکترون دهنده خارجی استفاده می شود. چندین سال طول کشید تا ماهیت رفتار الکترون دهنده های خارجی و داخلی درک شد، می توان گفت رفتار کاتالیست در بخش فعالیت و فضا گزینی<sup>۱</sup> بشدت تحت تاثیر نوع الکترون دهنده های داخلی و خارجی قرار میگیرد. برای مثال میتوان به انواع آنها نظیر اتیل بنزوات / آروماتیک اترها یا زوج دی بوتیل فتالات / آلكوكسى سیلان و در سالهای اخیر دی اترها مانند ۲،۲، دی متوکسی پروپان که می تواند با یک آلكوكسى سیلان یا بدون آن استفاده شود اشاره نمود.

علاوه بر بحث فعالیت و فضا گزینی عوامل دیگری نظیر پاسخ به هیدروژن و توزیع وزن مولکولی نیز در این انتخاب می تواند تحت تاثیر قرار بگیرد. در این دسته بندی کاتالیست های پایه فتالات با مشخصاتی نظیر فضا گزینی بالا ، حساسیت به هیدروژن متوسط و ایجاد یک پلی پروپیلن با توزیع وزن مولکولی متوسط میتواند مورد توجه واقع شود.

کاتالیست های پایه دی اترها دارای مشخصاتی نظیر فعالیت خیلی بالا ، فضا گزینی متوسط – بالا ، حساسیت به هیدروژن بالا و قابلیت ایجاد پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی بسیار باریک میباشد. در سالهای اخیر شرکت بازل موفق به معرفی سیستمهای کاتالیست جدیدی بر پایه یک خانواده ویژه از الکترون دهنده های داخلی به نام ساکسیناتها شده است که می تواند پلیمرهایی با ساختمان فضائی بسیار منظم و توزیع وزن مولکولی پهن تولید نماید. در شکل ۱-۲ انواع مختلف الکترون دهنده های مورد استفاده در ساخت آلیاژ در راکتور دیده میشود .



شکل ۱-۲ انواع مختلف الکترون دهنده های داخلی [۱]

<sup>1</sup> stereoselectivity