



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

دانشکده علوم  
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
(گرایش شیمی آلی)

بررسی ساختار کریستالی  $MgCl_2$  به عنوان ساپورت  
مناسب کاتالیست و ساخت کاتالیست زیگلر-ناتا برای  
پلیمریزاسیون پروپیلن

اساتید راهنما:

غلامحسین ظهوری - مهدی نکو منش حقیقی

استاد مشاور:

ناصر تجبیر

نگارش:

ملیکا افتخار

تیر ۱۳۸۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

حمد و ستایش خداوند منان را که لطفش مرا  
به این صراط راه‌نمایی کرد و کرمش  
موجب توقیتم شد.

چه سنگفت آوراست کذر زندگی از هزاران پیچ و خم زمان، هربار که در میان می ایستی شروعی دیگر  
در پیش روی می بینی و چون پیش بنگری زندگی همیشه در آغاز است. در این پایان نه تنها این اوراق  
مکتوب بلکه شیرین ترین لحظات زندگی را تقدیم می دارم

به پدر عزیزم

که نه تنها اندیشه بار به من آموخت بلکه اندیشیدن را نیز از او آموختم

به مهربان مادرم

وزین ترین کلام در دیباچه هستی من، به پاس سالهای صبورش

به خواهر و برادر نازنینم

که حضورشان الهامی پیوسته و جاری برای دانش اندوزیم بود.

و تقدیم به همه آنان که

به من آموخته اند

و خواهند آموخت.

## تقدیر و سپاس از:

استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر ظهوری که علاوه بر تحقیق و پژوهش با نظرات و راهنمایی

های ارزنده و مدیرانه خود بهتر فکر کردن، بهتر زندگی کردن و بهتر بودن را به من آموختند.

استاد ارجمند جناب آقای دکتر نگوینش که با راهنمایی های ارزنده شان من را در جهت انجام

هر چه بهتر این پروژه هدایت کردند.

استاد گرامی جناب آقای دکتر تجر که از هر گونه تلاش در جهت رفع مشکلات اینجانب دریغ

نکردند.

تامی دوستان و همکاران محترم و گرامی خانمها احمدی بنگدار، عسکری و آقایان دماوندی و

سندروس که بازحات بی دریغ و کمک های فکری شان من را همراهی نمودند.



نام و نام خانوادگی: ملیکا افتخار

شماره دانشجویی: ۸۴۲۳۳۱۵۰۱۱

رشته: شیمی محض گرایش آلی

دانشکده: علوم پایه

دوره: نوبت دوم

مقطع: کارشناسی ارشد

**عنوان پایان نامه:** بررسی ساختار کریستالی  $MgCl_2$  به عنوان ساپورت مناسب کاتالیست و ساخت کاتالیست

زیگلر-ناتا برای پلیمریزاسیون پروپیلن

تاریخ دفاع: ۱۳۸۷/۴/۳۱

**کلمات کلیدی:** کاتالیست زیگلر-ناتا؛ منیزیم کلرید؛ تیتانیوم کلرید؛ سلیکا؛ پروپیلن؛ مورفولوژی؛

متوسط وزن مولکولی

**استاد راهنما:** غلامحسین ظهوری - مهدی نکو منش حقیقی

**استاد مشاور:** ناصر تجرّ

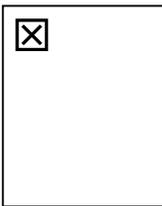
#### چکیده:

در این رساله اداکت اتانول - کلرید منیزیم ساخته شد و بررسی طیفی تاثیر پارامترهای دما، زمان و نسبت استوکیومتری بر ساختار کریستالی کلرید منیزیم صورت گرفت. در ادامه سیستم کاتالیستی دوساپورتی زیگلر-ناتا بر پایه تیتانیوم برای پلیمریزاسیون پروپیلن تهیه شد. تری اتیل آلومینیوم (TEA) به عنوان کمک کاتالیست، دی نرمال بوتیل فتالات به عنوان دانه داخلی و دی متوکسی متیل سیکلو هگزیل سیلان به عنوان دانه خارجی مورد استفاده قرار گرفت. اثر غلظت TEA، هیدروژن، دما، فشار مونومر، زمان، و دانه روی پلیمریزاسیون و شاخص تک آرایشی مورد مطالعه قرار گرفت. افزایش غلظت TEA در ابتدا باعث افزایش محصول دهی و پس از رسیدن به مقدار بهینه باعث کاهش محصول دهی شد. از گاز هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر استفاده شد. افزایش غلظت گاز هیدروژن باعث افزایش محصول دهی پلیمر و پس از رسیدن به مقدار بهینه باعث کاهش محصول دهی پلیمر می شود. پلیمریزاسیون در دمای ۵۰ تا ۷۰ درجه سانتی گراد انجام شد. حداکثر محصول دهی در دمای ۶۰°C به دست آمد. افزایش فشار از ۲ تا ۷ بار بطور قابل توجهی محصول دهی پلیمر را افزایش داد. افزایش غلظت TEA، دما، فشار و گاز هیدروژن باعث کاهش شاخص تک آرایشی و افزایش دانه باعث افزایش این شاخص شد. وزن مولکولی متوسط برای تعدادی از پلیمرهای بدست آمده اندازه گیری شد. افزایش دما و گاز هیدروژن باعث کاهش وزن مولکولی و افزایش فشار باعث افزایش وزن مولکولی شد. کاتالیست تهیه شده مورفولوژی ساپورت را تا حدود زیادی نسخه برداری کرد و ذرات کاتالیست تولید شده تقریباً یکنواخت بود. پلیمر بدست آمده تا حدود زیادی مورفولوژی مناسبی دارد.

**Thesis Abstract Information**

**Name :** Melika Eftekhari  
**Field :-**  
**Section :** M.Sc

**Student No. :** 8423315011  
**Faculty :** Science



**Thesis title :** Structural Study of  $MgCl_2$  as a Support For Ziegler-Natta Catalyst For Polymerization Of Propylene.

**Date of thesis defense :** 31/4/1387

**Keywords :** Ziegler-Natta catalyst,  $MgCl_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $SiO_2$ , Propylene Morphology, Molecular Weight

---

**Thesis Supervisor :** Gholam Hossein Zohuri , Mehdi Nekoomanesh

**Thesis Advisor :**

---

**Abstract:**

In order to improve morphology of  $MgCl_2$  , The commercial  $MgCl_2$  was adducted with ethanol. The effect of  $[MgCl_2]: [EtOH]$  molar ratio, temperature and reaction time on structure of the  $MgCl_2$  was studied. A bisupported Ziegler-Natta Catalyst was prepared using an spherical  $SiO_2$  and the adducted  $MgCl_2/nEtOH$ . The Catalyst was used for polymerization propylene while di-n-butyl phthalate (DNBP) and di-methoxy methyl cyclohexyl silan (DMMCHS) were used as internal and external donors respectively. The effect of triethyl aluminum (TEA),  $H_2$  concentrations, monomer pressure, Polymerization time on activity of the catalyst and isotacticity index (I.I) of Polypropylene obtained were studied. Optimum activity was obtained at  $[Al]: [Ti]=810:1$  molar ratio and  $60^\circ C$ .

Viscosity average molecular weight ( $M_v$ ) of the polymer obtained was measured. The  $M_v$  was increased with monomer pressure and decreased with polymerization temperature and  $H_2$  concentration. However no much effect on the  $(I.I \pm 2)$  was observed with monomer pressure, polymerization temperature and TEA concentration.

# فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ تاریخچه پلیمریزاسیون کاتالیستی پروپیلن
۴	۳-۱ نظم فضایی
۶	۴-۱ دسته بندی کاتالیت های زیگلر- ناتا
۶	۱-۴-۱ کاتالیست های همگن زیگلر- ناتا
۶	۲-۴-۱ کاتالیست های شبه همگن زیگلر- ناتا
۷	۳-۴-۱ کاتالیست های ناهمگن زیگلر - ناتا
۷	۵-۱ تاریخچه توسعه کاتالیست های فضا ویژه
۷	۱-۵-۱ کاتالیست های نسل اول
۸	۲-۵-۱ کاتالیست های نسل دوم
۹	۳-۵-۱ کاتالیست های نسل سوم
۹	۴-۵-۱ کاتالیست های نسل چهارم
۱۰	۵-۵-۱ کاتالیست های نسل پنجم
۱۰	۶-۵-۱ کاتالیست های نسل ششم (متالوسن ها)
۱۱	۶-۱ کاتالیست ایده آل و عوامل مؤثر روی کارایی آن

## فصل دوم:

۱۳	۱-۲ مقدمه
۱۳	۲-۲ تعریف کاتالیست های زیگلر- ناتا
۱۴	۳-۲ نقش اجزای تشکیل دهنده کاتالیست
۱۴	۱-۳-۲ فلز واسطه
۱۴	۲-۳-۲ کمک کاتالیست

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱۵	۱-۲-۳-۲ نقش کمک کاتالیست در سینتیک پلیمریزاسیون
۱۶	۳-۲-۳-۲ نقش کمک کاتالیست در مورفولوژی پودر پلیمر
۱۶	۲-۲-۳-۲ نقش کمک کاتالیست در نظم فضایی زنجیر پلیمر
۱۶	۳-۳-۲ ساپورت
۱۷	۱-۳-۳-۲ کاتالیست های دو ساپورتی
۱۷	MgCl <sub>2</sub> ۲-۳-۳-۲
۱۸	MgCl <sub>2</sub> ۳-۳-۳-۲ انواع ساختارهای بلوری
۱۸	MgCl <sub>2</sub> ۴-۳-۳-۲ نقش
۱۹	MgCl <sub>2</sub> ۵-۳-۳-۲ روش های فعالسازی
۲۰	۶-۳-۳-۲ سیلیکا
۲۰	SiO <sub>2</sub> ۷-۳-۳-۲ هیدروکسیل زدایی سطح
۲۲	۸-۳-۳-۲ اندرکنش پیش کاتالیست و نگهدارنده در کاتالیست های زیگلر-ناتا دوساپورتی
۲۳	۴-۳-۲ الکترون دهنده داخلی
۲۴	۵-۳-۲ الکترون دهنده خارجی
۲۵	۱-۵-۳-۲ نقش الکترون دهنده خارجی
۲۶	۴-۲ مکانیسم پلیمریزاسیون
۲۶	۱-۴-۲ پلیمریزاسیون شامل مکانیسم تک فلزی
۲۷	۲-۴-۲ پلیمریزاسیون شامل مکانیسم دو فلزی
۲۹	۵-۲ مورفولوژی
۲۹	۶-۲ کنترل مورفولوژی ساپورت و کاتالیست

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۲۹	۱-۶-۲ روش سرد کردن مذاب
۳۱	۲-۶-۲ روش تبلور مجدد
۳۲	۳-۶-۲ روش خشک کردن پاششی
۳۲	۴-۶-۲ روش خنک کردن پاششی
۳۲	۷-۲ اثر شرایط پلیمریزاسیون بر مورفولوژی پلیمر
۳۳	۱-۷-۲ مکانیسم رشد ذرات پلیمری بر پایه کاتالیست های ساپورت شده بر کلرید منیزیم
۳۴	۸-۲ پیش پلیمریزاسیون
۳۵	۱-۸-۲ دلایل استفاده از پیش پلیمریزاسیون
۳۶	۹-۲ مطالعه اگر توزیع مراکز فعال در کاتالیست های زیگلر-ناتا ساپورت شده با $MgCl_2$
۳۷	۱۰-۲ سینتیک پلیمریزاسیونهای زیگلر-ناتا

### فصل سوم:

۴۳	۱-۳ مقدمه
۴۳	۲-۳ مواد
۴۶	۳-۳ وسایل و تجهیزات
۴۶	۱-۳-۳ گلاوباکس
۴۷	۲-۳-۳ سیر کولاتور مخصوص ساخت کاتالیست
۴۷	۳-۳-۳ پمپ خلاء
۴۸	۴-۳-۳ راکتور تهیه کاتالیست
۴۸	۵-۳-۳ راکتور پلیمریزاسیون
۵۱	۴-۳ تهیه اداکت $MgCl_2$ n-EtOH
۵۱	۵-۳ روش ساخت کاتالیست

## فهرست مطالب

### صفحه

### عنوان

۵۲	۶-۳ تهیه دوغاب کاتالیست
۵۳	۷-۳ تهیه محلول کمک کاتالیست
۵۳	۸-۳ تهیه محلول الکترون دهنده خارجی
۵۳	۹-۳ تعیین مقدار عنصر تیتانیوم در کاتالیست
۵۴	۱-۹-۳ اندازه گیری جذب محلولهای استاندارد و محلول کاتالیست
۵۵	۲-۹-۳ تهیه محلول کاتالیست برای اندازه گیری یون تیتانیوم
۵۵	۱۰-۳ آماده سازی راکتور پلیمریزاسیون
۵۶	۱۱-۳ پلیمریزاسیون پروپیلن
۵۶	۱۲-۳ اندازه گیری شاخص تک آرایشی پلیمر
۵۷	۱۳-۳ دستگاهها و تکنیک های مورد استفاده
۵۷	۱-۱۳-۳ میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)
۵۷	۲-۱۳-۳ گرما سنجی روبشی تفاضلی (DSC)
۵۷	۳-۱۳-۳ دستگاه طیف سنجی فرا بنفش UV
۵۷	۴-۱۳-۳ پراشه اشعه ایکس (XRD)
۵۸	۵-۱۳-۳ ویسکومتر
۵۹	۱۴-۳ اندازه گیری متوسط ویسکوزیته جرم مولکولی

### فصل چهارم:

۶۲	۱-۴ مقدمه
۶۳	۲-۴ تهیه اداکت $MgCl_2 \cdot nEtOH$ و بررسی تأثیر تغییرات زمان، دما و نسبت مولی بر ساختار کریستالی
۶۳	۳-۴ تأثیر زمان بر ساختار کریستالی کلرید منیزیم اداکت شده
۶۵	۴-۴ تأثیر نسبت مولی $EtOH/MgCl_2$ بر ساختار کریستالی کلرید منیزیم اداکت شده

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۶۶	۵-۴ تأثیر دما بر ساختار کریستالی کلرید منیزیم اداکت شده
۸۰	۶-۴ تأثیر غلظت تری اتیل آلومینیوم (کمک کاتالیست)
۸۴	۷-۴ بررسی سینتیک پلیمریزاسیون (تأثیر زمان بر رفتار کاتالیست)
۸۵	۸-۴ تأثیر دما بر پلیمریزاسیون
۸۷	۹-۴ تأثیر فشار مونومر بر پلیمریزاسیون
۹۹	۱۰-۴ تأثیر غلظت الکترون دهنده خارجی بر پلیمریزاسیون
۱۰۲	۱۱-۴ تأثیر غلظت گاز هیدروژن بر پلیمریزاسیون
۱۰۶	۱۲-۴ بررسی مورفولوژی
	<b>فصل پنجم:</b>
۱۱۴	نتیجه گیری
۱۱۵	مراجع

## فهرست اشکال

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱ میزان مصرف پلی پروپیلن ۲
- شکل ۲-۱ سه نوع آرایش فضایی پلی پروپیلن ۵
- شکل ۱-۲ مکانسیم عمل تری اتیل آلومینیوم، (A)، تتراکلرید تیتانیوم (B) واکنش آلکیلاسیون ۱۶
- شکل ۲-۲ واکنش بین دو سیلانول مجاور از طریق پیوند هیدروژنی با سطح سیلیکا ۲۱
- شکل ۳-۲ شماتیکی از واکنش سطحی  $TiCl_4$  با سیلیکا ۲۲
- شکل ۴-۲ برهم کنش الکترون دهنده داخلی با مکان‌های ویژه روی سطح کریستالی کلرید منیزیم ۲۴
- شکل ۵-۲ مکانسیم تک فلزی کوزی ۳۰
- شکل ۶-۲ مکانسیم دو فلزی ۳۱
- شکل ۷-۲ جزئیات مکانسیم تشکیل ذرات میکرو و میانی پلیمر ۳۴
- شکل ۸-۲ طرح نمایشی تبدیل در مقابل زمان ۳۸
- شکل ۱-۳ گلاوباکس ۴۷
- شکل ۲-۳ راکتور تهیه کاتالیست ۴۹
- شکل ۳-۳ راکتور buchi مدل bmd 300 ۵۰
- شکل ۴-۳ شمایی از گرانروی سنج آبلهود ۵۸
- شکل ۱-۴ طیف XRD کلرید منیزیم خالص ۶۷
- شکل ۲-۴ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. زمان = ۵ ساعت، نسبت مولی = ۲/۵ ۶۸
- شکل ۳-۴ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. زمان = ۵ ساعت، نسبت مولی = ۳ ۶۹
- شکل ۴-۴ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. زمان = ۱۰ ساعت، نسبت مولی = ۳ ۷۰
- شکل ۵-۴ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. زمان = ۱۰ ساعت، نسبت مولی = ۲/۵ ۷۱
- شکل ۶-۴ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. زمان = ۲۰ ساعت، نسبت مولی = ۲/۵ ۷۲
- شکل ۷-۴ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. زمان = ۲۰ ساعت، نسبت مولی = ۳ ۷۳
- شکل ۸-۴ طیف XRD زمان = ۲۰ ساعت، نسبت مولی =  $۱۱۰ \pm ۲$  ۷۴

## فهرست اشکال

صفحه

عنوان

- شکل ۴-۹ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. شرایط آزمایش زمان = ۲۰ ساعت، نسبت مولی = ۲/۵،  
دما =  $115 \pm 2$  درجه سانتی گراد ۷۵
- شکل ۴-۱۰ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. شرایط آزمایش زمان = ۲۰ ساعت، نسبت مولی = ۲/۵،  
دما =  $120 \pm 2$  درجه سانتی گراد ۷۶
- شکل ۴-۱۱ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. شرایط آزمایش زمان = ۲۰ ساعت، نسبت مولی = ۳،  
دما =  $110 \pm 2$  درجه سانتی گراد ۷۷
- شکل ۴-۱۲ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. شرایط آزمایش زمان = ۲۰ ساعت، نسبت مولی = ۳،  
دما =  $115 \pm 2$  درجه سانتی گراد ۷۸
- شکل ۴-۱۳ طیف XRD کلرید منیزیم اداکت شده. شرایط آزمایش زمان = ۲۰ ساعت، نسبت مولی = ۳،  
دما =  $120 \pm 2$  درجه سانتی گراد ۷۹
- شکل ۴-۱۴ کمپلکس های پیشنهادی برای  $MgCl_2$  و  $C_2H_5OH$  ۶۶
- شکل ۴-۱۵ تأثیر TEA بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو ساپورتی ۸۲
- شکل ۴-۱۶ تأثیر TEA بر شاخص تک آرایشی پلیمر ۸۳
- شکل ۴-۱۷ تأثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو ساپورتی ۸۹
- شکل ۴-۱۸ تأثیر زمان بر شاخص تک آرایشی پلیمر ۹۰
- شکل ۴-۱۹ تأثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو ساپورتی ۹۱
- شکل ۴-۲۰ تأثیر دما بر شاخص تک آرایشی پلیمر ۹۲
- شکل ۴-۲۱ ترموگرام DSC نمونه پلیمر ۹۳
- شکل ۴-۲۲ تأثیر دما بر  $T_m$  نمونه پلیمر ۹۴
- شکل ۴-۲۳ تأثیر دما بر متوسط وزن مولکولی ۹۵

## فهرست اشکال

صفحه

عنوان

- 
- |     |   |
|-----|---|
| ۹۶  | شکل ۴-۲۴ تأثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دوساپورتی                  |
| ۹۷  | شکل ۴-۲۵ تأثیر فشار بر شاخص تک آرایشی پلیمر   |
| ۹۸  | شکل ۴-۲۶ تأثیر فشار بر متوسط وزن مولکولی  |
| ۱۰۰ | شکل ۴-۲۷ تأثیر الکترون دهنده خارجی بر رفتار پلیمریزاسیون                                    |
| ۱۰۱ | شکل ۴-۲۸ تأثیر الکترون دهنده خارجی بر شاخص تک آرایشی پلیمر                                  |
| ۱۰۴ | شکل ۴-۲۹ تأثیر هیدروژن بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو ساپورتی              |
| ۱۰۵ | شکل ۴-۳۰ تأثیر هیدروژن بر شاخص تک آرایشی پلیمر  |
| ۱۰۷ | شکل ۴-۳۱ تصویر SEM ذرات $\text{SiO}_2$ با بزرگنمایی ۱۰۰                                     |
| ۱۰۷ | شکل ۴-۳۲ تصویر SEM ذرات $\text{MgCl}_2$ با بزرگنمایی ۱۰۰                                    |
| ۱۰۸ | شکل ۴-۳۳ تصاویر SEM (a= $\text{SiO}_2$ ، b= $\text{MgCl}_2$ ، c=کاتالیست) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ |
| ۱۰۹ | شکل ۴-۳۴ تصاویر SEM (a= $\text{SiO}_2$ ، b= $\text{MgCl}_2$ و c=کاتالیست) در بزرگنمایی ۵۰۰۰ |
| ۱۱۰ | شکل ۴-۳۵ تصاویر SEM پلیمر با بزرگ نمایی ۱۰۰   |
| ۱۱۱ | شکل ۴-۳۶ تصاویر SEM (a کاتالیست، b و c پلیمر) با بزرگنمایی ۱۰۰۰                             |
| ۱۱۲ | شکل ۴-۳۷ تصویر SEM پلیمر با بزرگنمایی ۵۰۰۰  |

## فهرست جداول

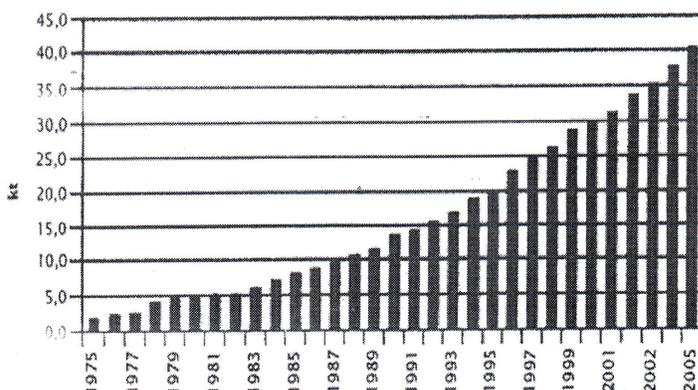
صفحه

عنوان

۵۴	جدول ۱-۳ غلظت یون تیتانیوم و جذب محلول های استاندارد و نمونه کاتالیست
۶۰	جدول ۲-۳ محاسبه متوسط وزن ملکولی یک نمونه پلیمر
۶۴	جدول ۱-۴ شرایط آزمایش های انجام شده برای بررسی اثر زمان
۶۵	جدول ۲-۴ شرایط آزمایش های انجام شده برای بررسی اثر نسبت مولی
۸۱	جدول ۳-۴ تأثیر TEA بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن با استفاده از کاتالیست دوساپورتی
۸۵	جدول ۴-۴ تاثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو ساپورتی
۸۶	جدول ۵-۴ تاثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو ساپورتی
۸۷	جدول ۶-۴ تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو ساپورتی
۹۹	جدول ۷-۴ تاثیر الکترون دهنده خارجی بر رفتار پلیمریزاسیون
۱۰۲	جدول ۸-۴ تاثیر هیدروژن بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو ساپورتی
۱۰۳	جدول ۹-۴ بررسی تاثیر غلظت گاز هیدروژن بر متوسط وزن مولکولی

## ۱-۱ مقدمه

صنعت پلی‌اولفین‌ها یکی از معروفترین، پررونق‌ترین و متداول‌ترین صنایع در سطح جهان می‌باشد. همگام با پیشرفت صنعت تولید پلی‌اولفین‌ها، مصرف جهانی آنها نیز با رشدی صعودی افزایش یافت. در دهه شصت میلادی سهم پلی‌اولفین‌ها در بازار جهانی ترموپلاستیک‌ها ۲۰٪ بود، اما در سال ۲۰۰۰ میلادی این میزان به ۶۵٪ رسید. در واقع پلی‌اولفین‌ها توانستند جانشین مناسبی برای بسیاری از ترموپلاستیک‌ها گردند. در میان پلی‌اولفین‌ها، مصرف پلی‌پروپیلن با نرخ رشدی بین ۶ تا ۷ درصد در سال بیشترین سرعت رشد را به خود اختصاص داده است. سرعت چشمگیر در میزان مصرف تولید پلی‌پروپیلن مدیون توانایی آن در عرضه محصولات جدید با قابلیت جانشینی موادگران قیمت رایج و کاهش قیمت آن به دلیل افزایش مداوم ظرفیت تولید می‌باشد [۱].



شکل ۱-۱ میزان مصرف پلی‌پروپیلن از سال ۱۹۵۴ تا ۲۰۰۵ میلادی [۱].

با نگرش دقیق به روند رشد بی نظیر مصرف پلی‌پروپیلن در میان سایر ترموپلاستیک‌ها (شکل ۱-۱)، می‌توان نقش عوامل زیر را بیش از سایر عوامل دانست:

- کشف کاتالیست‌های زیگلر-ناتا در سال ۱۹۵۴،
- کشف کاتالیست‌های بسیار فعال زیگلر-ناتا با ساپورت کلرید منیزیم در سال ۱۹۷۵،
- کشف کاتالیست‌های نسل‌های بعدی زیگلر-ناتا [۱].

## ۱-۲ تاریخچه پلیمریزاسیون کاتالیستی پروپیلن

قبل از سال ۱۹۵۰ میلادی، هنوز ماهیت پلیمر برای دانشمندان کاملاً آشکار نبود و تعداد کمی از آنها به امکان پلیمر شدن منظم فضایی پی برده بودند. در سال ۱۹۵۰ میلادی شیمیدانان با پلی اتیلن بلوری آشنا شدند ولی پروپیلن بلوری هنوز مشاهده نشده بود [۲].

در سال ۱۹۵۲ Ziegler واکنش آفا<sup>۱</sup> را ارائه داد. در این واکنش تصور می شد رشد زنجیر از طریق نفوذ<sup>۲</sup> اتیلن به پیوند Al-C، تری آلکیل آلومینیوم انجام می شود. زیگلر ساخت مجموعه آزمایشگاهی را برای واکنش آفا آغاز کرد، اما واکنش فقط تا یک مرحله پیشرفت کرد. بجای آلکن های سنگین ۱- بوتن تشکیل شد. بررسی ها نشان داد حضور ناخالصی نیکل در راکتور مانع مرحله انتشار اتیلن و موجب توقف واکنش می شود. سپس او ترکیبات فلزات واسطه دیگری را تحت آزمایش قرارداد. در حضور کروم مقدار کمی از پلیمر با جرم مولکولی بالا به دست آمد و پس از آن با استفاده از فلز زیرکونیم مقدار زیادی پلیمر سنتز شده، که خطی و بسیار بلوری بود. در مورد تیتانیوم هم واکنش بسیار سریع پیشرفت کرد بطوریکه راکتور به گونه غیرقابل کنترل گرم شد و محصول پلی اتیلن خطی با وزن مولکولی بالا تولید شد. زیگلر پلی پروپیلن را مورد آزمایش قرارداد. اما موفقیت آمیز نبود. او متوجه حلالیت بسیار بالای پروپیلن در حلال مورد استفاده نشد، عاملی که مانع پیشرفت واکنش می شد. از این رو نتیجه گرفت پروپیلن و سایر اولفین ها در واکنش آفا کارایی ندارند [۳].

از سوی دیگر Giulio Natta و همکارانش علی رغم گزارش نتایج منفی در مورد پلیمریزاسیون پروپیلن از سوی Ziegler، توجه خود را روی پلیمریزاسیون این مونومر متمرکز کردند و در سال ۱۹۵۴ به نتایج چشمگیری دست یافتند. گروه ناتا پس از پلیمریزاسیون کاتالیستی پروپیلن، جزء آمورف محصول پلی پروپیلن را به روش استخراج با حلال جدا کردند. ناتا با بررسی نتایج به دست آمده از X-ray پلی پروپیلن

<sup>۱</sup> - Aufbau

<sup>۲</sup> - Insertion

متوجه بلورینگی بالای آن شد و سه نوع آرایش بندی<sup>۱</sup> برای این ماده به نامهای ایزوتاکتیک<sup>۲</sup>، سندیوتاکتیک<sup>۳</sup> و اتاکتیک<sup>۴</sup> تعریف کرد [۴].

اولین نسل پلی پروپیلن فرآیند تولیدی مشکلی داشت و پایداری گرمایی ضعیفی نشان می داد. در اواخر دهه ۱۹۶۰ معرفی  $MgCl_2$  به عنوان یک ساپورت ایده آل برای کاتالیست های زیگلر-ناتا فضای جدیدی را در زمینه پلیمریزاسیون این کاتالیست ها هم از نقطه نظر تئوری و هم از نقطه نظر صنعتی ایجاد کرد. در طول دهه ۱۹۸۰ توسعه کاتالیست های فوق العاده فعال<sup>۵</sup> زیگلر-ناتا بر پایه  $MgCl_2$  منجر به رشد انفجاری محصولات پلی اولفینی در مقایسه با گذشته شد. همچنین در طول این دهه پیشرفت کاتالیست ها با بکارگیری ترکیبات فتالات بعنوان الکترون دهنده داخلی و الکوکسی سیلان ها بعنوان الکترون دهنده خارجی منجر به تولید پلیمرهایی با نظم فضایی بالا شد [۵].

### ۳-۱ نظم فضایی

این مسئله آنقدر حائز اهمیت است که زیگلر ناتا در سال ۱۹۶۳ جایزه نوبل در شیمی را به خاطر اهمیت کارشان در زمینه بررسی نظم فضایی پلیمر، دریافت کردند.

برای پلی پروپیلن سه نوع آرایش فضایی امکان پذیر می باشد [۶]:

۱- ایزوتاکتیک: در زنجیره کربنی همه کربن ها دارای پیکربندی یکسان می باشند.

۲- سندیوتاکتیک: در زنجیره کربنی، کربن ها به صورت یک در میان دارای پیکربندی یکسان می باشند.

۳- اتاکتیک: در زنجیره کربنی، پیکربندی کربن ها دارای یک توزیع کاملاً اتفاقی است.

این سه آرایش با نظم فضایی در شکل ۱-۲ نشان داده شده اند.

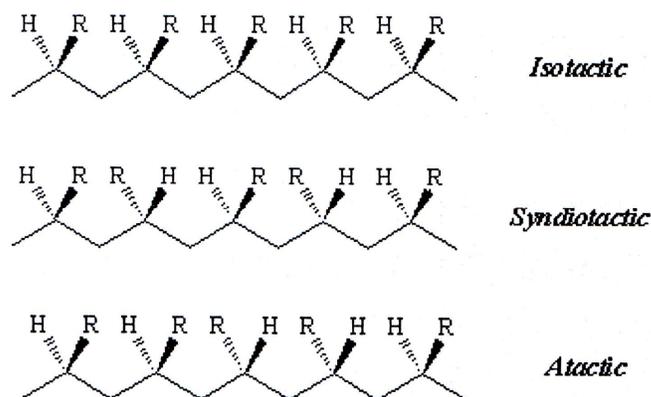
<sup>1</sup> Conformation

<sup>2</sup> - Isotactic

<sup>3</sup> - Syndiotactic

<sup>4</sup> - Atactic

<sup>5</sup> - Super active Catalyst



شکل ۱-۲ سه نوع آرایش فضایی پلی پروپیلن [۶].

اینکه چه نوع پلیمری از نظر نظم فضایی داشته باشیم کاملاً وابسته به دما، حلال و به خصوص نوع کاتالیست می باشد. این پلیمرها از نظر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی کاملاً با یکدیگر متفاوت هستند. به عنوان مثال، پلی پروپیلن اتاکتیک دارای دمای انتقال شیشه پایین و فاقد دمای ذوب می باشد. این پلیمر، یک پلیمر بی شکل<sup>۱</sup> می باشد و دارای وزن مولکولی بسیار پایین، در حد الیگومر است، بنابراین دارای مصارف فوق العاده محدود می باشد. در مقابل پلی پروپیلن ایزوتاکتیک دارای دمای ذوب ۱۷۰ درجه سانتیگراد است و یک پلیمر بلوری<sup>۲</sup> با وزن مولکولی بالاست، بنابراین به خوبی می تواند تولید الیاف کند و از استحکام فوق العاده بالایی برخوردار است. پلیمرسندیوتاکتیک، دارای خصوصیات فیزیکی و مکانیکی ضعیف تری نسبت به ایزوتاکتیک می باشد [۴].

<sup>۱</sup> - Amorphous  
<sup>۲</sup> - Crystalline