



دانشکده علوم

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

(گرایش شیمی آلی)

پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست های

*Late Transition Metal* بر اساس فلز آهن

استاد راهنما

دکتر غلامحسین ظهوری

نگارش

علی محمدی

شهریور ۸۸

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم که همیشه دعای خیر آنان در سخت ترین

مراحل زندگی، امید بخش زندگانی من بوده است.

تشکر و سپاس

بر خود واجب می دانم که از راهنمایی ها و همکاری های صمیمانه استاد بزرگوار و گرمی خود، جناب آقای دکتر غلامحسین ظهوری تشکر و قدردانی نمایم. استادی به معنای واقعی مشتاق و دلسوز که همواره تلاش دارند آموزش را با تشویق دانشجویانشان توأم سازند. همچنین از دوستان عزیز آقایان سامان دماوندی، رضا سندروس، علی نظیف و حمید پور تقی در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر سپاسگزارم.

## چکیده

کاتالیست ۲ و ۶- دی استیل بیس (۲ و ۴ و ۶- تری متیل فنیل ایمینو) پیریدین- آهن (II) دی کلرید تحت شرایط کنترل شده تهیه گردید و برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفت. متیل آلومینوکسان (MAO) و تری ایزوبوتیل آلومینیوم (TIBA) به ترتیب به عنوان کمک کاتالیست و رباینده آلودگی مورد استفاده قرار گرفت. بیشترین فعالیت کاتالیست در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به دست آمد اما با افزایش دما، فعالیت کاتالیست کاهش یافت. فعالیت کاتالیست با افزایش فشار مونومری و همچنین با افزایش نسبت مولی کمک کاتالیست به کاتالیست ([Al]:[Fe])، افزایش یافت. هر چند که پدیده فولینگ رآکتور با افزایش فشار مونومری و میزان MAO به کار رفته برای پلیمریزاسیون هموزن، به طرز چشمگیری افزایش یافت. وزن مولکولی متوسط پلیمر به دست آمده در دماهای مختلف، محاسبه شد. با افزایش دما وزن مولکولی متوسط کاهش یافت. وزن مولکولی متوسط در دمای  $23^{\circ}\text{C}$  و فشار مونومری ۲ بار،  $3/5 \times 10^5$  به دست آمد اما در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مقدار  $0/96 \times 10^5$  کاهش یافت. همچنین درصد بلورینگی با افزایش فشار مونومری کاهش یافت. درصد بلورینگی در فشار مونومری ۴ بار،  $58/86\%$  به دست آمد ولی در فشار مونومری ۶ بار به  $45/69\%$  کاهش یافت.

## فهرست مطالب

فصل اول: معرفی و طبقه بندی انواع پلی اتیلن ها.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۱
۲-۱ پلی اتیلن ها.....	۲
۳-۱ معرفی و روش های سنتز انواع پلی اتیلن .....	۳
۱-۳-۱ پلی اتیلن با دانسیته بالا.....	۳
۲-۳-۱ پلی اتیلن خطی با دانسیته پائین.....	۵
۳-۳-۱ پلی اتیلن با دانسیته پائین.....	۶
فصل دوم: مقدمه ای بر پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن.....	۸
۱-۲ تاریخچه پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن.....	۸
۲-۲ کاتالیست های زیگلر-ناتا.....	۸
۳-۲ کاتالیست های متالوسن.....	۱۰
۴-۲ کاتالیست های Late Transition Metal.....	۱۳
۱-۴-۲ فرآیند SHOP.....	۱۵
۲-۴-۲ کاتالیست های $\alpha$ -دی ایمین.....	۱۷
۳-۴-۲ لیگاند های بیس (آریل ایمینو) پیریدین.....	۲۰
۴-۴-۲ سایر لیگاندها.....	۲۴
فصل سوم: سینتیک و مکانیسم پلیمریزاسیون.....	۲۸
۱-۳ مقدمه.....	۲۸
۲-۳ سنتز لیگاندهای ۲و۶-بیس (آریل ایمینو) پیریدین.....	۲۸
۳-۳ سنتز کاتالیست های آهن (II) و کبالت (II).....	۳۲
۴-۳ کاتالیست های آهن (II).....	۳۳
۵-۳ کاتالیست های کبالت (II).....	۳۶
۶-۳ کمک کاتالیست.....	۳۸
۱-۶-۳ نقش کمک کاتالیست بر پلیمریزاسیون.....	۳۹
۷-۳ نقش اجزاء تشکیل دهنده کاتالیست بر پلیمریزاسیون.....	۴۰

۴۰	..... اثر فلز واسطه ۱-۷-۳
۴۱	..... اثر استخلاف های حلقه های آریل ۲-۷-۳
۴۲	..... مکانیسم پلیمریزاسیون ۸-۳
۴۶	..... سینتیک پلیمریزاسیون ۹-۳
۵۰	..... <b>فصل چهارم: بخش تجربی</b>
۵۰	..... ۱-۴ مقدمه
۵۰	..... ۲-۴ مواد
۵۳	..... ۳-۴ وسایل و تجهیزات
۵۳	..... ۱-۳-۴ گلاوباکس
۵۴	..... ۲-۳-۴ راکتور پلیمریزاسیون
۵۶	..... ۳-۳-۴ سیرکولاتور
۵۶	..... ۴-۳-۴ پمپ خلأ
۵۶	..... ۴-۴ تجربی
۵۶	..... ۱-۴-۴ روش تهیه لیگاند
۵۸	..... ۲-۴-۴ روش تهیه کاتالیست
۶۰	..... ۳-۴-۴ محلول کمک کاتالیست
۶۰	..... ۵-۴ پلیمریزاسیون اتیلن
۶۰	..... ۱-۵-۴ پلیمریزاسیون در فشار پائین اتیلن
۶۱	..... ۲-۵-۴ پلیمریزاسیون در فشارهای بالای اتیلن
۶۲	..... ۶-۴ دستگاه ها و تکنیک های مورد استفاده
۶۲	..... ۱-۶-۴ گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)
۶۲	..... ۲-۶-۴ طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)
۶۳	..... ۷-۴ ویسکومتر
۶۳	..... ۱-۷-۴ اندازه گیری متوسط وزن مولکولی
۶۷	..... <b>فصل پنجم: نتایج و بحث ها</b>
۶۷	..... ۱-۵ مقدمه
۶۷	..... ۲-۵ تأثیر غلظت کمک کاتالیست MAO بر پلیمریزاسیون
۷۱	..... ۳-۵ تأثیر زمان واکنش بر رفتار پلیمریزاسیون
۷۴	..... ۴-۵ تأثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون

۷۷	۵-۵ تأثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون.....
۸۰	۶-۵ بررسی رفتار گرمائی پلیمر بدست آمده.....
۸۴	۷-۵ نتیجه گیری.....
۸۵	فصل ششم: مراجع و ضمائم.....
۸۵	۱-۶ مراجع.....
۸۹	۲-۶ ضمائم.....

### فهرست شکل ها

۷	شکل ۱-۱ ساختار LDPE، LLDPE و HDPE.....
۹	شکل ۱-۲ پلی اتیلن HDPE، LDPE.....
۱۰	شکل ۲-۲ کاتالیست های متالوسن.....
۱۲	شکل ۳-۲ واکنش کاتالیست متالوسن با MAO.....
۱۳	شکل ۴-۲ کاتالیست های ansa-metallocenes.....
۱۴	شکل ۵-۲ کاتالیست های Late Transition Metal.....
۱۵	شکل ۶-۲ لیگومریزاسیون اتیلن با کاتالیست Late Metal.....
۱۶	شکل ۷-۲ مکانیسم فرآیند SHOP.....
۱۷	شکل ۸-۲ کاتالیست های $\alpha$ -دی ایمین.....
۱۹	شکل ۹-۲ مکانیسم شاخه دار شدن پلی اتیلن توسط کاتالیست های $\alpha$ -دی ایمین.....
۲۰	شکل ۱۰-۲ ساختار کلی کاتالیست های ۲و۶-بیس (آریل ایمینو) پیریدین.....
۲۲	شکل ۱۱-۲ گروه های کربونیل لیگاندهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین.....
۲۳	شکل ۱۲-۲ گروه های آمینی لیگاندهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین.....
۳۲	شکل ۱-۳ روش سنتز لیگاندهای ۲و۶-بیس (آریل ایمینو) پیریدین.....
۳۳	شکل ۲-۳ روش سنتز کاتالیست های آهن (II) و کبالت (II).....
۳۴	شکل ۳-۳ ساختار بلوری اشعه ایکس کاتالیست بیس (۲-یدوفنیل ایمینو).....
۳۵	شکل ۴-۳ نمای جانبی از کاتالیست بیس (۲و۴و۶-تری متیل فنیل ایمینو).....
۳۶	شکل ۵-۳ نمای جانبی از کاتالیست بیس (۲و۶-دی ایزوپروپیل فنیل ایمینو).....
۳۷	شکل ۶-۳ ساختار بلوری اشعه ایکس کاتالیست بیس (۲و۶-دی ایزو پروپیل فنیل ایمینو).....
۳۹	شکل ۷-۳ ساختارهای پیشنهاد شده برای آلومینوکسان ها.....



- شکل ۳-۸ اثر استخلاف های حلقه های آریل کاتالیست بر پلیمریزاسیون ..... ۴۲
- شکل ۳-۹ مکانیسم پلیمریزاسیون توسط کاتالیست های Late Transition Metal ..... ۴۳
- شکل ۳-۱۰ مکانیسم های پیشنهاد شده برای فرآیند انتقال زنجیر ..... ۴۴
- شکل ۴-۱ گلاوباکس ..... ۵۴
- شکل ۴-۲ رآکتور Buchi ..... ۵۵
- شکل ۴-۳ ساختار ۲و۶- دی استیل بیس (۲و۴و۶- تری متیل فنیل ایمینو) پیریدین ..... ۵۷
- شکل ۴-۴ طیف NMR لیگاند تهیه شده ..... ۵۷
- شکل ۴-۵ ساختار X-ray کاتالیست تهیه شده ..... ۵۸
- شکل ۴-۶ طیف NMR کاتالیست تهیه شده ..... ۵۹
- شکل ۴-۷ ویسکومتر آبلهود ..... ۶۶
- شکل ۵-۱ نمودار تاثیر غلظت کمک کاتالیست MAO بر رفتار پلیمریزاسیون توسط کاتالیست Fe ..... ۷۰
- شکل ۵-۲ نمودار تاثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون توسط کاتالیست Fe ..... ۷۳
- شکل ۵-۳ نمودار تاثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون توسط کاتالیست Fe ..... ۷۶
- شکل ۵-۴ نمودار تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون توسط کاتالیست Fe ..... ۷۹
- شکل ۵-۵ ترموگرام DSC نمونه پلیمر تحت فشار ۶ بار ..... ۸۲
- شکل ۵-۶ ترموگرام DSC نمونه پلیمر تحت فشار ۴ بار ..... ۸۳
- ضمیمه A شکل ۶-۱ ترموگرام DSC نمونه پلیمر در دمای  $23^{\circ}\text{C}$  ..... ۸۹
- ضمیمه A شکل ۶-۲ ترموگرام DSC نمونه پلیمر در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۰
- ضمیمه A شکل ۶-۳ ترموگرام DSC نمونه پلیمر در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۱
- ضمیمه A شکل ۶-۴ ترموگرام DSC نمونه پلیمر در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۲

## فهرست جدول ها

- جدول ۱-۱ مصرف جهانی پلی اولفین ها در سال ۲۰۰۴ میلادی ..... ۳
- جدول ۱-۲ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-X ..... ۲۴
- جدول ۲-۲ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-O ..... ۲۵
- جدول ۳-۲ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-N ..... ۲۶
- جدول ۴-۲ لیگاندهای مربوط به کی لیت P-O ..... ۲۷
- جدول ۱-۳ کاتالیست های بیس (ایمینو) پیریدین برای پلیمریزاسیون اتیلن ..... ۲۹
- جدول ۲-۳ کاتالیست های بیس (ایمینو) پیریدین برای الیگومریزاسیون اولفین ها ..... ۳۱
- جدول ۱-۴ محاسبه متوسط جرم مولکولی نمونه پلیمر در دمای  $23^{\circ}\text{C}$  و فشار ۲ بار ..... ۶۵
- جدول ۱-۵ تاثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون توسط کاتالیست Fe ..... ۶۹
- جدول ۲-۵ تاثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون توسط کاتالیست Fe ..... ۷۲
- جدول ۳-۵ تاثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون توسط کاتالیست Fe ..... ۷۵
- جدول ۴-۵ تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون توسط کاتالیست Fe ..... ۷۸
- جدول ۵-۵ نتایج حاصل از ترموگرام های DSC و محاسبات جرم مولکولی ..... ۸۱

فصل اول:

معرفی و طبقه‌بندی انواع

پلی اتیلن‌ها

## ۱-۱ مقدمه

یونیان باستان مواد را به سه دسته حیوانی، گیاهی و موادمعدنی تقسیم کرده بودند و می‌دانیم که بخش عمده مواد گیاهی و حیوانی را پلیمرها تشکیل می‌دهند و غالباً مهمتر از مواد معدنی بوده‌اند. واژه پلیمر Polymer از دو واژه یونانی poly و Meros مشتق شده است و به معنی بسیار می‌باشد. بعضی از دانشمندان ترجیح می‌دهند از اصطلاح Macromolecule به معنی درشت مولکول استفاده کنند [۱].

یک پلیمر در حقیقت مولکول بسیار بزرگی است که در اثر تکرار یک واحد تکرارشونده که می‌تواند مونومر یا باقی مانده مونومر باشد و اتصال این واحدها به یکدیگر از طریق پیوند کووالانسی حاصل می‌شود [۲]. از میان ترکیبات آلی هیچکدام به اندازه پلیمرها و مواد پلیمری بر زندگی روزمره انسان اثر نگذاشته‌اند و حضورشان در صنعت و زندگی ملموس نمی‌باشد. پلیمرها به صورت موادی از قبیل انواع پلاستیک‌ها، رنگها، و به شکل ظروف، پارچه، دريچه مصنوعي قلب و دهها شیء دیگر در صحنه‌های مختلف زندگی آدمی حضور دارند [۱، ۲]. امروزه صنعت پلی‌اولفین‌ها، یکی از معروف‌ترین و پررونق‌ترین صنایع در سطح جهان به شمار می‌آید. همراستا با پیشرفت صنعت پلی‌الفین‌ها، مصرف آنها نیز به سرعت در حال افزایش است. به طور مثال در دهه ۶۰ میلادی سهم پلی‌الفین‌ها در بازار جهانی ترموپلاستیک‌ها ۲۰ درصد بود، ولی در سال ۲۰۰۰ این میزان به ۶۵ درصد رسید. امروزه، سالانه درآمدزایی حاصل از صنعت پلی‌الفین‌ها بالغ بر ۱۶۰ بیلیون پوند می‌باشد که در این میان تنها پلی‌اتیلن از جمله پرمصرف‌ترین پلی‌الفین‌ها با مبلغی افزون بر ۱۰۰ بیلیون پوند را دارا می‌باشد.

## ۱-۲ پلی اتیلن ها

پلی الفین ها بخصوص پلی اتیلن ها پلیمرهای تجاری، صنعتی و علمی مهمی هستند و پیشرفت قابل توجهی را نشان داده اند. پلی اتیلن شاخه دار شده یا پلی اتیلن با دانسیته پایین<sup>۱</sup> LDPE، اولین پلی اتیلن تجاری در اوایل دهه ۱۹۳۰ توسط پلیمریزاسیون رادیکال آزاد با استفاده از دما و فشار بالا تولید شده است. در اواسط دهه ۱۹۵۰ محققین موفق شدند با استفاده از کاتالیست های فعال در دما و فشار پایین پلی اتیلن خطی یا پلی اتیلن با دانسیته بالا<sup>۲</sup> HDPE را تولید کنند [۳،۴]. توسعه دیگری در تکنولوژی کاتالیستی منجر به تولید کوپلیمرهایی از اتیلن با مقادیر اندکی از یک  $\alpha$ -الفین شده است [۵،۶]. این روش پلیمریزاسیون تعدادی شاخه یا زنجیرهای کوتاهی را به اسکلت پلی اتیلن متصل می کند؛ پلیمرهای نتیجه شده پلی اتیلن خطی با دانسیته پایین<sup>۳</sup> LLDPE توسعه یافته در اواخر دهه ۱۹۷۰ بودند. پلی اتیلن با جرم مولکولی فوق العاده بالا UHDPE با ساختاری مشابه HDPE نیز توسط فرآیند زیلگر- ناتا تولید شده است [۴].

پیشرفتهایی در کاتالیستهای متالوسن تک مرکزی در تولید پلی اتیلن ها که اولین بار در اواخر دهه ۱۹۹۰ به صورت تجاری درآمده، حاصل گشت [۴].

امروزه پلی اتیلن ها یکی از مهم ترین و پرمصرف ترین پلاستیک ها در سطح جهان می باشند.

---

<sup>۱</sup> - Low density polyethylene

<sup>۲</sup> - High density polyethylene

<sup>۳</sup> - Linear low density polyethylene

سه گروه مهم از پلی اتیلن‌ها به صورت HDPE, LDPE, LLDPE نمایش داده می‌شوند که تفاوت اصلی آنها در درجه تبلور آنهاست [۷].  
در جدول ۱-۱ مصرف جهانی اولفین‌ها در سال ۲۰۰۴ میلادی ارائه شده است.

جدول ۱-۱ مصرف جهانی پلی اولفین‌ها در سال ۲۰۰۴ میلادی [۷].

پلیمرها	کل پلی اتیلن‌ها	LDPE	LLDPE	HDPE	کل پلی اتیلن‌ها	کل پلاستیک‌ها
میلیون پوند مصرف شده	۱۳۴/۶	۳۸/۰	۳۸/۰	۵۸/۷	۸۲/۸	۲۱۷/۵
درصد همه پلاستیک‌های مصرف شده	۶۲/۰	۱۷/۰	۱۷/۰	۲۷/۰	۳۸/۰	۱۰۰/۰
درصد PE مصرف شده	۱۰۰/۰	۲۸/۰	۲۸/۰	۴۴/۰	-	-

### ۱-۳ معرفی و روش‌های سنتز انواع پلی اتیلن

#### ۱-۳-۱ پلی اتیلن با دانسیته بالا

HDPE یکی از پرمصرف‌ترین انواع پلی اتیلن‌هاست و دانسیته‌ای بالاتر از  $g \cdot cm^{-3}$  ۰/۹۳۵-۰/۹۴۰ دارد. HDPE هموپلیمری از اتیلن یا کوپلیمری از اتیلن و  $\alpha$ - اولفین‌هایی از قبیل ۱-بوتن، ۱-هگزن، ۱-اکتن یا ۴-متیل-۱-پنتن است [۸]. تاریخچه HDPE و به طور کلی پلی اولفین‌ها در دهه ۱۸۹۰ میلادی با سنتز پلی متیلن از تجزیه دی آزومتان آغاز شد. بین سالهای ۱۸۹۷ و ۱۹۳۸ مقالات زیادی در

این زمینه گزارش شده است [۹،۱۰]. فرمول تجربی محصولات به دست آمده  $\text{CH}_2$  بود [۱۱].

امروزه HDPE توسط سیستم‌های کاتالیستی فیلیپس<sup>۴</sup> و زیگلر-ناتا ساخته می‌شود. دو سیستم کاتالیستی، دو نوع متفاوت پلیمر تولید می‌کنند که هر کدام برای کاربردهای متفاوتی مناسب هستند. کاتالیستهای تک مرکزی متالوسن بر پایه زیرکونیوم و تیتانیوم نیز HDPE تولید می‌کنند. اما HDPE که تولید می‌کنند کمتر از یک درصد کل HDPE تولید شده است.

کاتالیست فیلیپس که شاید حدود ۳۰٪ از کل تولیدات HDPE را برعهده دارد، معمولاً با فعال‌سازی اکسید کروم بر روی سطوحی از قبیل سیلیکاژل کلسینه شده در دمای  $500-900^\circ\text{C}$  ساخته می‌شود [۱۲].

از آنجا که کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، MWD باریکتری نسبت به کاتالیستهای فیلیپس نشان می‌دهند، اغلب برای کاربردهای متفاوت در مقایسه با کاتالیستهای فیلیپس استفاده می‌شوند. بعلاوه محصول پلیمر بدست آمده از کاتالیستهای فیلیپس دارای پیوند دوگانه انتهایی زیادی می‌باشد [۱۳].

HDPE در گرما نسبتاً پایدار است که به انرژی بالای پیوند C-C مربوط می‌شود. در دمای بالاتر از  $290-300^\circ\text{C}$  زنجیرهایی که پیوند عرضی را ایجاد می‌کنند می‌شکنند. در دمای  $500^\circ\text{C}$  و اتمسفر خنثی، HDPE به سرعت به مخلوطی از آلکانها، الکنها و دی‌انهای با جرم مولکولی کمتر پیرولیز می‌شوند [۸].

---

<sup>4</sup> - Phillips

### ۱-۳-۲ پلی اتیلن خطی با دانسیته پایین

صنعت شیمیایی رزین‌های پلی‌اتیلن متنوعی را می‌سازد. قسمت بزرگی از آنها کوپلیمر شبه کریستالی اتیلن- $\alpha$ -اولفینی هستند که مقدار کمی از یک  $\alpha$ -اولفین را شامل می‌شوند و دانسیته پایین‌تری نسبت به هموپلیمرهای اتیلن که HDPE نامیده می‌شوند دارند (دانسیته‌ای حدود  $0.95-0.96 \text{ g. cm}^{-3}$ ).

این دسته از پلی‌اتیلن‌ها با پلیمرهای اتیلنی که شاخه‌های طولانی دارند و از واکنش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی در فشار بالا تولید می‌شوند، متفاوت هستند. دانسیته و درجه تبلور کوپلیمرهای اتیلن- $\alpha$ -اولفین به شدت به ترکیب آنها وابسته است. کوپلیمرهای اتیلن- $\alpha$ -اولفین دو نوع ساختار دارند:

۱- ساختار یکنواخت

۲- ساختار غیریکنواخت

فرق مهمی در خواص مکانیکی و فیزیکی رزین‌های LLDPE با توزیع ساختار یکنواخت و غیریکنواخت وجود دارد. محدوده جرم مولکولی رزین‌های LLDPE تجاری معمولاً از ۵۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ است. نقطه ذوب آنها از  $135^\circ\text{C}$  برای هموپلیمراتیلن به  $120^\circ\text{C}$  برای کوپلیمری که ۲-۱/۵٪  $\alpha$ -اولفین دارا می‌باشد و به  $110^\circ\text{C}$  برای کوپلیمری که ۳/۵٪  $\alpha$ -اولفین را شامل می‌شوند کاهش می‌یابد.

نقطه ذوب رزین‌های LLDPE با توزیع ساختار غیریکنواخت خیلی به ساختار کوپلیمر حساس نیست و معمولاً حدود  $135-120^\circ\text{C}$  است [۱۴].



رزین‌های LLDPE تولید شده در صنعت از طریق سه دسته کاتالیست بدست می‌آیند. کاتالیست‌های زیگلر-ناتا بر پایه تیتانیوم، کاتالیست‌های فیلیپس بر پایه اکسید کروم و کاتالیست‌های متالوسن. در حال حاضر سیستم‌های کاتالیستی زیگلر-ناتا در صنعت بزرگترین تولیدکننده رزین‌های LLDPE (بیش از ۷۵٪) هستند. شرط لازم برای هر کاتالیست برای سنتز LLDPE کارایی آن در کوپلیمریزه کردن  $\alpha$ -اولفین‌ها با اتیلن است. همه کاتالیست‌های جامد زیگلر-ناتا مخلوطی از مراکز فعال در انواع مختلف را شامل می‌شوند و ترکیب غیریکنواختی از کوپلیمرهای اتیلن  $\alpha$ -اولفین را تولید می‌کنند. حضور چندین نوع از مراکز فعال در کاتالیست باعث ایجاد MWD پهنی از کوپلیمرها می‌شود. کوپلیمرهای اتیلن  $\alpha$ -اولفین تولید شده توسط کاتالیست‌های فیلیپس نیز MWD پهنی حدود ۱۲-۳۵ را ارائه می‌دهند.

در سال ۲۰۰۴ میلادی حدود ۱۵٪ از LLDPE در ایالات متحده با استفاده از کاتالیست‌های متالوسن تولید شده است. پیش‌بینی می‌شود که این میزان در سال ۲۰۱۰ به ۲۵٪ خواهد رسید. کاتالیست‌های متالوسن قادر به تولید کوپلیمرهای اتیلن  $\alpha$ -اولفین با توزیع ساختاری یکنواخت و MWD کاملاً باریک حدود ۲ هستند [۱۴].

### ۳-۳-۱ پلی اتیلن با دانسیته پایین

اولین پلی‌اولفین ترموپلاستیک استفاده شده LDPE بود. این پلی‌اولفین تجاری توسط کمپانی ICI<sup>۵</sup> از طریق فرآیند رادیکال آزاد تولید شد. طبق این روش اتیلن در فشار بالا (۲۰۰۰-۳۰۰۰ atm) و در دمای ۲۰۰-۳۰۰ °C پلیمریزه می‌شود.

<sup>5</sup> - Imperial Chemical Industries

پلی اتیلن تولید شده، نقطه ذوبی در حدود  $150^{\circ}\text{C}$  و دانسیته ای حدود  $0.91 - 0.92 \text{ g. cm}^{-3}$  را داراست. علی رغم ویژگی های بهتر و قیمت کمتر HDPE و LLDPE، هنوز هم LDPE در بسیاری از کاربردها استفاده می شود [۸].

در شکل ۱-۸، ساختارهای این سه نوع پلی اتیلن را مشاهده می کنید.



شکل ۱-۱ ساختار LDPE، LLDPE و HDPE [۸].

فصل دوم:

مقدمه‌ای بر پلیمریزاسیون

کاتالیستی اتیلن

## ۱-۲ تاریخچه پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن

پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن از اوایل دهه ۱۹۵۰ میلادی آغاز گردید و به سرعت گسترش یافت و در طی بیش از ۵۰ سال اخیر پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در این زمینه صورت گرفته است. اولین سری کاتالیست‌های مورد استفاده کاتالیست‌های زیگلر-ناتا بودند که در سطح وسیعی در تعداد بسیار زیادی از پتروشیمی‌ها در سراسر جهان از جمله بیش از ۱۶ پتروشیمی در ایران مورد استفاده قرار می‌گیرند. سری دوم از کاتالیست‌های مناسب برای پلیمریزاسیون اتیلن کاتالیست‌های متالوسن بودند که مزایای خاص خود، علاوه بر فعالیت بیشتر را دارا هستند. سری جدید از کاتالیست‌های مناسب برای پلیمریزاسیون اتیلن کاتالیست‌های Late Transition Metal هستند که بر پایه فلزاتی مانند: Ni, Fe, Pt, Pd, Co می‌باشند. فعالیت بالا و سهولت استفاده از این کاتالیست‌ها از مزایای آنها می‌باشد [۳،۴].

## ۲-۲ کاتالیست‌های زیگلر-ناتا

پلیمریزاسیون اتیلن در سال ۱۹۳۳ میلادی کشف شد اما اولین نسل کاتالیزورهای فلزات واسطه فعال ۲۰ سال بعد توسط زیگلر و ناتا کشف گردید [۱۵،۱۶]. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا بر پایه فلزات واسطه گروه‌های IV-VIII جدول تناوبی از قبیل تیتانیوم، زیرکونیوم و وانادیوم می‌باشند و اتیلن را در دما و فشار پایین (۸۰-۶۰ °C، ۱ atm) پلیمریزه می‌کنند. این پلیمر، پلی‌اتیلن با دانسیته بالا نامیده می‌شود و در شکل ۱-۲ می‌توان نمایی از آن را دید.

<sup>6</sup> . Ziegler-Natta catalysts