



پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

(گرایش شیمی آلی)

پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست های

Late transition metal بر اساس فلز نیکل

استاد راهنما

دکتر غلامحسین ظهوری و دکتر سید محمد سیدی

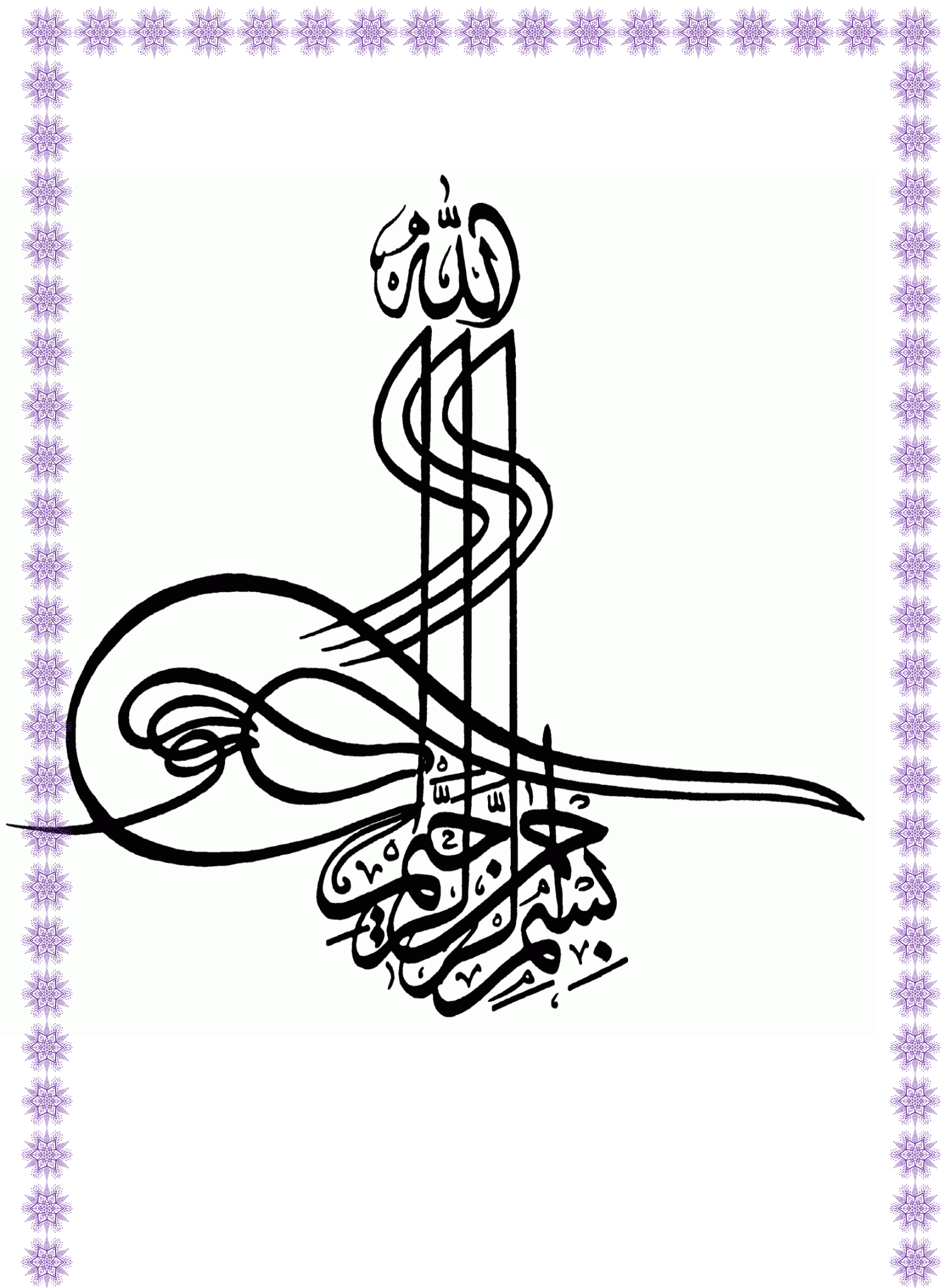
استاد مشاور

دکتر سعید موحد

نگارش

مأده حسن پور منصور

مرداد ۱۳۸۹



بارالمی، کاش اقلیم قلم به وصف اندرون دلم، توانا بود...

تقدیم به

اسوه صبر و دلسوزی، حامی و مشوق لحظه های زندگی

همسر مهربان و بزرگوارم که شاه کلید اعتماد به نفس من نگاه تایید گر اوست و

پدر عزیزم که سخت کوشی و جدیت رابه من آموخت و

مادرم فدای کارم که مهربانی و گذشت راد کوشم زمرمه کرد

و، پختن پدر و مادر بزرگوار، همسر

که بی شک در سایه اکرام، دعا های خیر و رحمت دلسوزانه پدران و مادرانمان است که عافیت

و عاقبتمان به خیر و نیکی است... انشاء الله

تقدیر و سپاس

قدردانی از زحمات و حمایت‌های اساتید معزز و پر تلاش و وظیفه کوچک من است هر چند در برابر الطاف ایشان بسیار ناچیزی نمایم اما باید از راه‌نمایی‌ها، حمایت‌ها و سه صدر اساتید دلسوز و ساعی جناب آقای دکتر سید محمد سیدی، جناب آقای دکتر غلامحسین ظهوری، جناب آقای دکتر سعید موحد و سرکار خانم دکتر بتول اخلاقی نیاکمال شکر و سپاسگزاری را داشته باشم. همچنین از همکاری و مساعدت جناب آقای دکتر دماوندی و دکتر سندروس و دوستان دیگر در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی پلیمر نیز قدردانی می‌نمایم.

از نگاه ذات الهی برای تمامی اساتیدم در دانشکده علوم توفیق و بهروزی توأم با عافیت در جوار بارگاه ملکوتی آقا امام رضا (علیه السلام) را آرزو مندم.

پیامبر اعظم (ص): العلم اکثر من أن یحصی فخذ من کل شیء أحسنه

علم پیش از آن است که به شماره آید پس از هر چیز، نیکوترینش را فراگیر

دانی که بی انتها بود سیری علم؟

با جهل و سیاهی است درگیری علم؟

فرمود نبی به هر مسلمان چونماز

واجب شده سعی در فراگیری علم

چکیده

کاتالیست‌های late transition metal بر پایه فلز نیکل و لیگاند های α دی ایمین دارای تنوع بسیار زیادی می باشند. کاتالیست ۹، ۱۰- بیس (۶،۲- دی ایزو پروپیل فنیل) فناترن دی ایمین نیکل دی برماید، از واکنش بین دی متوکسی اتان نیکل دی برماید و لیگاند ۹، ۱۰- بیس (۶،۲- دی ایزو پروپیل فنیل) فناترن دی ایمین، تحت شرایط کنترل شده تهیه شده و برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفت. متیل آلومینوکسان (MAO) به عنوان کمک کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. برای بدست آوردن شرایط بهینه، پلیمریزاسیون در دما، فشار، زمان و نسبت های مختلف ([Al]:[Ni]) انجام گردید. بیشترین فعالیت کاتالیست در دمای 28°C به دست آمد، اما با افزایش دما فعالیت کاتالیست کاهش یافت. فعالیت کاتالیست با افزایش فشار مونومری تا فشار ۵ بار افزایش یافته و پس از آن به تدریج کاهش پیدا نمود. همچنین با افزایش نسبت مولی کمک کاتالیست به کاتالیست ([Al]:[Ni]) فعالیت کاتالیست افزایش یافته و پس از نسبت ۲۰۰۰ به تدریج کاهش فعالیت مشاهده گردید. وزن مولکولی متوسط پلیمرهای به دست آمده در دماهای مختلف، محاسبه شد که با افزایش دما، در ابتدا وزن مولکولی افزایش یافت و پس از آن با افزایش دمای بیشتر وزن مولکولی کاهش یافت. پلیمریزاسیون هتروژن اتیلن توسط ساپورت کردن کاتالیست با سیلیکا (SiO_2) انجام شد که در نتیجه آن مورفولوژی پلیمر بهبود پیدا کرد. نکته قابل توجه اینکه پدیده فولینگ رآکتور با بکار بردن سیستم کاتالیستی ساپورت شده حذف شد. و پلیمری با وزن مولکولی و نقطه ذوب بالا بدست آمد. پلیمر حاصله از ساپورت کردن کاتالیست با سیلیکا (SiO_2) دارای شکل یکنواخت و توزیع سایز ذرات باریکتری می باشد.

فهرست مطالب

فصل اول: معرفی و طبقه‌بندی انواع پلی‌اتیلن

۱-۱	مقدمه.....	۲
۲-۱	طبقه بندی پلیمر ها.....	۳
۳-۱	ساختار پلی اتیلن.....	۵
۴-۱	تاریخچه.....	۶
۵-۱	انواع پلی اتیلن.....	۸
۶-۱	معرفی و انواع روش های سنتز پلی اتیلن.....	۹
۱-۶-۱	پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE).....	۹
۲-۶-۱	پلی اتیلن خطی با دانسیته پایین (LLDPE).....	۱۱
۳-۶-۱	پلی اتیلن با دانسیته پایین (LDPE).....	۱۲
۴-۶-۱	پلی اتیلن با دانسیته خیلی پایین (VLDPE).....	۱۳

فصل دوم: مقدمه ای بر پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن

۱-۲	انواع پلیمریزاسیون اتیلن در صنعت.....	۱۶
۲-۲	پلیمریزاسیون رادیکالی.....	۱۶
۳-۲	مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی.....	۱۷
۴-۲	تاریخچه پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن.....	۱۹
۵-۲	کاتالیست های زیگلر-ناتا.....	۲۰
۶-۲	مکانیسم و منشاء فضاگزینی.....	۲۱
۷-۲	دسته بندی کاتالیست های زیگلر-ناتا بر اساس حلالیت.....	۲۱
۱-۸-۲	کاتالیست همگن های زیگلر-ناتا.....	۲۳

۲۳.....	۲-۸-۲ کاتالیست شبه همگن های زیگلر-ناتا.....
۲۳.....	۳-۷-۲ کاتالیست نا همگن های زیگلر-ناتا.....
۲۴.....	۷-۲ نسل های کاتالیست زیگلر-ناتا.....
۲۵.....	۱-۸-۲ کاتالیست های نسل اول.....
۲۶.....	۲-۸-۲ کاتالیست های نسل دوم.....
۲۶.....	۳-۸-۲ کاتالیست های نسل سوم.....
۲۷.....	۴-۸-۲ کاتالیست های نسل چهارم.....
۲۸.....	۵-۸-۲ کاتالیست های نسل پنجم.....
۲۸.....	۶-۸-۲ کاتالیست های نسل ششم.....
۲۸.....	۹-۲ کاتالیست های متالوسن.....
۲۹.....	۱-۹-۲ کاتالیست های متالوسن ابتدایی.....
۳۰.....	۲-۹-۲ کاتالیست های متالوسن کامینسکی و سین.....
۳۴.....	۳-۹-۲ کاتالیست های متالوسن یونی.....
۳۴.....	۴-۹-۲ کاتالیست های تک متالوسنی.....
۳۵.....	۱۰-۲ کاتالیست های Late transition metal.....

فصل سوم: سنتز کاتالیست های α دی ایمین، سینتیک و مکانیسم پلیمریزاسیون و...

۴۰.....	۱-۳ مقدمه.....
۴۰.....	۲-۳ انواع لیگاند ها.....
۴۰.....	۱-۲-۳ کاتالیست هایی با لیگاند P,O (فرایند SHOP).....
۴۳.....	۲-۲-۳ لیگاند های α دی ایمین (پالادیوم و نیکل).....
۴۸.....	۳-۲-۳ لیگاند های سه دندان آهن و کبالت.....
۵۰.....	۴-۲-۳ کاتالیست های نیکل با لیگاند کلیت ساز N,O.....
۵۲.....	۵-۲-۳ سایر لیگاند ها.....
۵۶.....	۳-۳ سنتز کاتالیست های α دی ایمین.....

۵۶.....	۱-۳-۳ سنتز لیگاند های α دی ایمین.....
۵۷.....	۲-۳-۳ واکنش لیگاند ها با پیش ماده کاتالیست.....
۵۹.....	۴-۳ کمک کاتالیست.....
۶۱.....	۵-۳ نقش کمک کاتالیست بر پلیمریزاسیون.....
۶۱.....	۶-۳ سینیتیک پلیمریزاسیون.....
۶۵.....	۷-۳ مکانیسم پلیمریزاسیون.....
۶۸.....	۸-۳ نقش اجزای تشکیل دهنده کاتالیست.....
۶۸.....	۱-۸-۳ نوع فلز واسطه.....
۶۹.....	۲-۸-۳ اثر نوع استخلاف.....
۷۱.....	۳-۸-۳ اثر کمک کاتالیست.....
۷۳.....	۱-۳-۸-۳ اثر کمک کاتالیست بر پلیمریزاسیون.....
۷۳.....	۲-۳-۸-۳ اثر کمک کاتالیست بر مورفولوژی پلیمر.....
۷۳.....	۹-۳ نگهدارنده(ساپورت).....

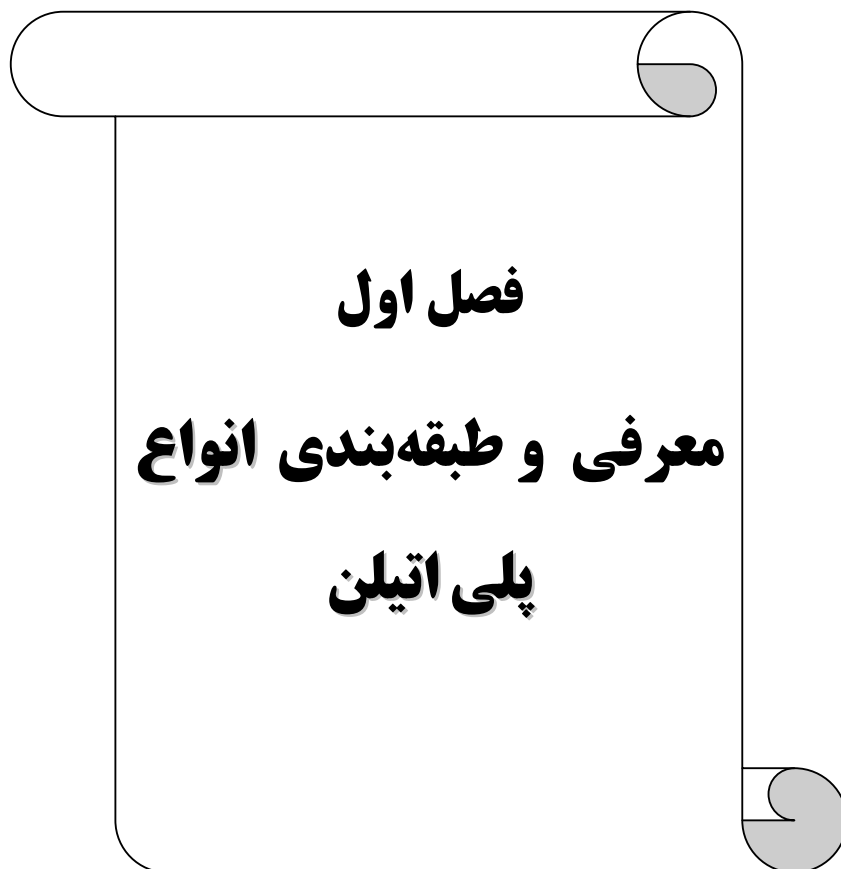
فصل چهارم: بخش تجربی

۷۷.....	۱-۴ مقدمه.....
۷۷.....	۲-۴ مواد.....
۸۰.....	۳-۴ وسایل و تجهیزات.....
۸۰.....	۱-۳-۴ گلاوباکس.....
۸۲.....	۲-۳-۴ سیرکولاتور.....
۸۲.....	۳-۳-۴ پمپ خلا.....
۸۲.....	۴-۳-۴ راکتور پلیمریزاسیون.....
۸۴.....	۵-۳-۴ سیستم دستگاه تقطیر.....
۸۵.....	۶-۳-۴ ستون تزریق مونومر.....
۸۶.....	۴-۴ تجربی.....

۱-۴-۴	روش تهیه ۹ و ۱۰ فنانترن کینون	۸۶
۲-۴-۴	روش تهیه لیگاند	۹۰
۳-۴-۴	روش تهیه کاتالیست	۹۱
۴-۴-۴	محلول کمک کاتالیست	۹۳
۵-۴	پلیمریزاسیون اتیلن	۹۳
۱-۵-۴	پلیمریزاسیون در فشار پایین اتیلن	۹۳
۲-۵-۴	پلیمریزاسیون در فشارهای بالای اتیلن	۹۴
۶-۴	دستگاه ها و تکنیک مورد استفاده	۹۵
۱-۶-۴	گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)	۹۵
۲-۶-۴	میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)	۹۶
۷-۴	ویسکومتر	۹۷
۱-۷-۴	اندازه گیری متوسط وزن مولکولی	۹۷

فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری

۱-۵	مقدمه	۱۰۱
۲-۵	تاثیر غلظت کمک کاتالیست MAO بر پلیمریزاسیون	۱۰۱
۳-۵	تاثیر زمان واکنش بر رفتار پلیمریزاسیون	۱۰۶
۴-۵	تاثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون	۱۰۹
۵-۵	تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون	۱۱۲
۶-۵	محاسبه جرم مولکولی نمونه با استفاده از روش ویسکومتری	۱۱۵
۱-۶-۵	بررسی تاثیر دما بر متوسط وزن مولکولی	۱۱۵
۷-۵	بررسی اثر ساپورت بر مورفولوژی، درصد بلورینگی و نقطه ذوب پلیمر	۱۱۷
۸-۵	نتیجه گیری	۱۲۲
۹-۵	Reference	۱۲۳



فصل اول

معرفی و طبقه‌بندی انواع

پلی اتیلن

۱-۱ مقدمه

پلیمرها، مولکول های بسیار بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی مولکول کوچکتر ساخته شده اند. مولکول های کوچکی که مولکول پلیمر را به وجود می آورند، مونومر نامیده می شوند و واکنشی که طی آن اتصال این مولکول ها به هم انجام می شود پلیمریزاسیون (بسپارش) است.

در یک مولکول پلیمر، صدها، هزاران، ده ها هزار و حتی تعداد زیادتری از مولکولها را می توان یافت که به هم متصل شده اند، پس هنگامی که از پلیمرها گفتگو می شود موادی مورد نظر است که وزن مولکولی آنها ممکن است به میلیونها برسد [۱].

یک پلیمر در حقیقت مولکول بسیار بزرگی است که در اثر تکرار یک واحد تکرارشونده که می تواند مونومر یا باقی مانده مونومر باشد و اتصال این واحدها به یکدیگر از طریق پیوند کووالانسی حاصل می شود [۲]. از پلیمرهای فراوانی به طور طبیعی بوسیله بشر در گذشته بهره برداری شده است، اما ساختار این پلیمرها، حتی یک طرح کلی برای مدت های طولانی ناشناخته مانده بود.

پیشرفت در شیمی پلیمر مدرن از آغاز دهه ۱۹۳۰ شروع شد. زمانی که Carothers سنتز پلیمرها را از منومرهای چند عاملی بوسیله واکنش های تراکمی انجام داد [۳]. از میان ترکیبات آلی هیچکدام به اندازه پلیمرها و مواد پلیمری بر زندگی روزمره انسان اثر نگذاشته اند و حضورشان در صنعت و زندگی ملموس نمی باشد. پلیمرها به صورت موادی از قبیل انواع پلاستیکها، رنگها، و به شکل ظروف، پارچه، دريچه مصنوعي قلب و دهها شيء ديگر در صحنه های مختلف زندگی آدمی حضور دارند [۲،۴].

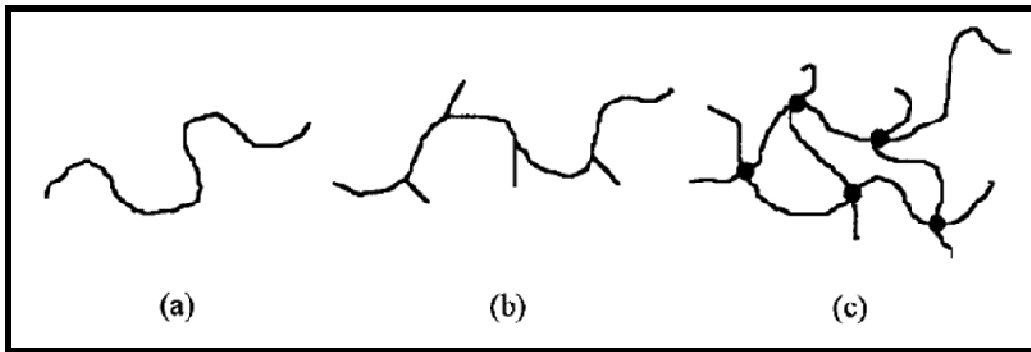
صنعت پلی اولفین ها یکی از مهمترین صنایع در سطح جهان می باشد و تولید جهانی آنها بالغ بر ۱۶۰ میلیون پوند در سال است و پلی اتیلن به تنهایی بیش از ۱۰۰ میلیون پوند از این صنعت را

به خود اختصاص داده است. باوجود این که نیم قرن از تجاری شدن پلی اولفین ها گذشته است، به علت طبیعت کالائی پلی اولفین ها این صنعت تا به امروز نیز دارای سریعترین رشدترین صنایع پلیمر و دیگر صنایع می باشد [۵،۶].

۲-۱ طبقه بندی پلیمر ها

طبقه بندی بسیاری برای پلیمر ها وجود دارد، اما دو نوع طبقه بندی کارا و مفید به شرح ذیل می باشد.

(۱) طبقه بندی بر اساس ساختار: این گروه شامل پلیمر های خطی، شاخه دار و شبکه ای می باشد. در شکل ۱-۱ ساختار این نوع از پلیمر ها مشاهده می شود. در سال های اخیر تمایل برای سنتز ساختار های پیچیده تر از موارد نشان داده شده در شکل افزایش یافته است.



شکل ۱-۱ نمایش شماتیک (a) پلیمر های خطی (b) پلیمر های شاخه دار (c) پلیمر های شبکه ای [۷]

۲) طبقه بندی بر اساس خواص: (ترمو) پلاستیک، لاستیک (الاستومر) و ترموست.

ترموپلاستیک ها شامل مولکول های خطی و شاخه دار می باشند. این نوع پلیمرها در اثر فشار، تغییر شکل^۱ می دهند و بعد از حذف نیروی خارجی، این تغییر شکل، همچنان باقی می ماند. به عبارت دیگر این پلیمرها، خاصیت پلاستیسیته دارند. این پلیمرها در اثر گرما بتدریج نرم می شوند. با افزایش دما به حالت مذاب در می آیند. بعد از حذف گرما به حالت فیزیکی جامد خود تبدیل می شوند. این خصلت، کاربرد صنعتی این نوع پلیمرها را تضمین می کند.

اگر ترموپلاستیکی را به صورت پودر یا حلقه های کوچک در آوریم و سپس حرارت دهیم، ابتدا نرم و سپس مذاب و ویسکوز می شود و اگر آنرا در قالب بگیریم، شکل قالب را به خود می گیرد و این علت کاربرد بسیار زیاد این مواد است.

الاستومرها، پلیمرهایی هستند که در اثر نیروی خارجی تغییر شکل پیدا می کنند. بعد از حذف نیرو، تغییر شکل از بین می رود و دوباره به حالت اولیه باز می گردند. این پلیمرها در اثر گرما نرم می شوند، ولی برخلاف ترموپلاستیکها به حالت ویسکوز یا مایع سیال در نمی آیند. موقعی که این پلیمرها در اثر حرارت نرم شدند، آنرا با اضافه کردن افزودنیهای مورد نیاز در داخل قالب پخت می کنند. عملیات پخت را **Curing** گویند.

ترموست ها پلیمر های شبکه ای هستند که دارای مقادیر بیشتری از پیوند های عرضی می باشند و یک شبکه سه بعدی متراکم را به وجود می آورد. این پلیمرها، پلیمرهایی هستند که در اثر گرما نرم نمی شوند بلکه با افزایش دما، سختتر و محکمتر می شوند و با بالا رفتن بیشتر دما، درجه

^۱ - Deformation

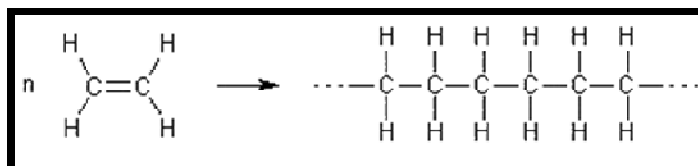
سختی آنها افزایش می‌یابد. این پلیمرها برای قالب گیری درون قالب ریخته می‌شوند و قالب گیری می‌شوند. گاهی ممکن است فرایند پلیمریزاسیون نیز همزمان درون قالب انجام شود و بعد از پلیمریزاسیون، پلیمر شکل قالب را به خود می‌گیرد.

در دو نوع طبقه بندی ذکر شده خواص و ساختار ارتباط نزدیکی با یکدیگر دارند، در نتیجه این دو دسته از طبقه بندی مرتبط با یکدیگر می‌باشند [۷].

۳-۱ ساختار پلی اتیلن

پلی اتیلن یکی از ساده ترین و ارزاترین پلیمرها و پر مصرف ترین ماده پلاستیکی در جهان است [۸]. این ماده از پلیمریزاسیون اتیلن بدست می‌آید و به طور خلاصه به صورت PE نشان داده می‌شود.

ساده ترین فرم پلی اتیلن مولکولی شامل یک زنجیر طولانی با پیوند کووالانسی، بین تعداد زیادی اتم کربن است که هر کدام از کربن ها به یک جفت هیدروژن، متصلند. در دو انتهای زنجیر معمولاً دو گروه متیل قرار دارد.



شکل ۳-۱ واکنش تهیه پلی اتیلن

پلی اتیلن خالص، ملکولی است شامل آلکانهایی با فرمول $C_{2n}H_{4n+2}$ که "n" درجه پلیمریزاسیون است. یعنی تعداد ملکول اتیلنی که در طول یک زنجیر پلیمریزه می شود. بر خلاف ترکیبات آلی، پلی اتیلن هیچ گاه ملکولهای یکسان و هم اندازه ندارد. به عبارتی رزین پلی اتیلن، شامل ملکولهایی با طولهای مختلف (به دلیل تعداد منومر متفاوت در طول زنجیر) می باشد. درجه پلیمریزاسیون برای پلی اتیلن، معمولا از ۱۰۰ تا ۲۵۰۰۰۰ و حتی بیشتر، متفاوت است [۹].

۴-۱ تاریخچه

اولین بار تهیه ی پلی اتیلن توسط فون پچمن^۲ در سال ۱۸۹۸ ثبت شد [۱۰]. کمی بعد از آن بامبرگر^۳ و شیمیر^۴ هم موفق به تهیه ی پلی اتیلن شدند [۱۱]. در هر دو مورد ذکر شده، پلی اتیلن تولید شده، از تجزیه ی حرارتی دی آزومتان حاصل شد. این ماده جامدی مومی و سفیدرنگ و شامل زنجیرهای بزرگی از -CH- بوده و آن را پلی متیلن نامیدند. فردریچ^۵ و مارول^۶ در مقاله ای در سال ۱۹۳۰ پلیمریزاسیون اتیلن و تولید یک محصول غیر گازی را گزارش کردند [۱۲].

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^۷ تولید یک ماده ی پارافینی مومی شکل را که از واکنش سدیم با دکا متیلن برماید به دست آمده بود، گزارش نمود [۱۳]. بیشترین جرم مولکولی پلی اتیلن قابل حصول از این روش ۱۴۰۰ بود.

^۲ - Von Pechmann

^۳ - Bamberger

^۴ - Tschimer

^۵ - Feriedrich

^۶ - Marvel

^۷ - Carothers

تولید یک ماده ی پارافینی مومی شکل از احیاء دی اکسید کربن به وسیله ی هیدروژن در سال ۱۹۳۵ گزارش شد، که به وسیله ی کخ^۸ و ایبینگ^۹ انجام شده بود [۱۴]. 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 دهه ی ۱۹۳۰ کمپانی انگلیسی صنایع شیمیایی^{۱۰} ICI برنامه های تحقیقاتی اش را بر روی واکنش های شیمیایی ترکیبات در فشارهای بالا متمرکز نمود. اتیلن هم یکی از این مواد مورد نظر بود. در ۲۹ مارس ۱۹۳۳، اریک فاوست^{۱۱} و رجینالد گیبسون^{۱۲} تحقیقاتی پیرامون واکنش اتیلن با بنز آلدهید در فشار بالا انجام دادند و به هدفی که در نظر داشتند، نرسیدند (بنز آلدهید هیچ تغییری نکرده بود) اما در ظرف واکنش، مقدار کمی جامد سفید رنگ مومی شکل مشاهده کردند. و برای اولین بار، پلی اتیلن 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 پرین^{۱۳} توانست شرایطی فراهم آورد تا پلیمریزاسیون اتیلن به صورت طولانی و مداوم انجام شود. اولین نتیجه ی 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 پرین تولید نمود ماده ی نرمی با دمای ذوب ۱۱۵ درجه ی سانتیگراد بود [۱۵].

^۸ - Koch

^۹ - Ibing

^{۱۰} - Imperial Chemical Industries

^{۱۱} - Eric Fawcett

^{۱۲} - Reginald Gibson

^{۱۳} - Michael Perrin

بعد از جنگ جهانی دوم کارل زیگلر^{۱۴} رهبری گروه تحقیقاتی انستیتو ماکس پلانگ^{۱۵} را در آلمان غربی بر عهده گرفت، و تحقیقات عمده شان روی واکنشهای ارگانومتال متمرکز شد [۱۶، ۱۷]. 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 [۱۸].

ناتا^{۱۶} 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 [۱۹]. این دو به سال ۱۹۶۳ برنده ی جایزه ی نوبل شیمی شدند.

۱-۵ انواع پلی اتیلن

سه گروه مهم از پلی اتیلن ها به صورت HDPE^{۱۷}، LDPE^{۱۸} و LLDPE^{۱۹} نمایش داده می شوند، که تفاوت اصلی آنها در درجه تبلور آنهاست [۲۰].

پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE) یک هموپلیمر خطی نیمه بلورین با $T_m \sim 135^{\circ}C$ است که به روش پلیمریزاسیون کئوردیناسیون زیگلر - ناتا (Ziegler-Natta) تهیه می شود. پلی اتیلن خطی با دانسیته پائین (LLDPE) یک کوپلیمر تصادفی شامل اتیلن و α - اولفینهای نظیر ۱-

^{۱۴} - Karl Ziegler

^{۱۵} - Max Planck Institute

^{۱۶} - Natta

^{۱۷} - High Density Polyethylene

^{۱۸} - Low Density Polyethylene

^{۱۹} - linear Low Density Polyethylene

بوتن، ۱- هگزن و یا ۱- اکتن است که بصورت تجاری با استفاده از کاتالیست های زیگلر - ناتا و متالوسن تهیه می شود.

پلی اتیلن با دانسیته پائین (LDPE) یک هموپلیمر شاخه دار است که بوسیله دما و فشار بالا در فرایند رادیکال آزاد تولید می شود که قدیمی ترین روش برای تولید پلی اتیلن می باشد. پلیمر بدست آمده از این طریق، در مقابل ازن و اشعه ماوراء بنفش تخریب می شود. بنابراین استفاده از کاتالیست ها یک امر اجتناب ناپذیر در تهیه پلی اولفین ها است. البته کوپلیمرهای اتیلن با اولفین های عامل دار شده ای نظیر متیل متا اکریلات، متا اکریلیک اسید و ونیل استات، پلیمرهای تجاری مهمی هستند که به طریق صنعتی توسط فرایند رادیکال آزاد نظیر تهیه LDPE، بدون حضور این کاتالیست ها، تهیه می شوند [۲۱].

۱-۶ معرفی و روش های سنتز انواع پلی اتیلن

۱-۶-۱ پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE)

HDPE، هموپلیمری از اتیلن یا کوپلیمری از اتیلن و α - اولفین هایی از قبیل ۱-بوتن، ۱- هگزن، ۱- اکتن یا ۴-متیل-۱-پنتن است [۸]. امروزه HDPE توسط سیستم های کاتالیستی فیلیپس^{۲۰} و زیگلر- ناتا ساخته می شود. دو سیستم کاتالیستی، دو نوع متفاوت پلیمر تولید می کنند.

HDPE تهیه شده توسط کاتالیست های ذکر شده نسبت به پلیمر بدست آمده از پلیمریزاسیون رادیکالی دارای درجه کمتری از شاخه دار شدن است (۱۵ تا ۳۰ گروه متیل به ازای هر ۵۰۰

^{۲۰} - Philips

واحد مونومر). این نوع پلی اتیلن اصولاً ملکولهایی با ساختار طولی بدون شاخه هستند که ساختار آن در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. درجه کمتر شاخه دار شدن منجر به بلورینگی بالاتر، دانسیته بالاتر ($0.935 - 0.940 \text{ g. cm}^{-3}$) و دمای ذوب بلورینگی بالاتر (۱۳۳-۱۳۸) برای پلیمر های خطی می شود. میانگین وزن مولکولی اغلب پلی اتیلن هایی که دارای دانسیته بالا هستند در دامنه ۵۰۰۰۰-۲۵۰۰۰۰ می باشد. این مواد کاربرد های گسترده ای دارند [۲۳،۲۲].

از جمله موارد استفاده HDPE تولید بطری های مخصوص شیر، غذا و شوینده ها می باشد. همچنین در تولید لوازم خانگی، اسباب بازی ها، لوله، تیوپ، سیم و کابل نیز از این پلیمر ها استفاده می شود.



شکل ۱-۳- پلی اتیلن با دانسیته بالا