

۳۲۳۶

قصه

۱۷/۱/۱۰۶۲۱۲
۱۷/۱۲/۳

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۰۸۸۷۱

۸۷۱۱۶۹۲۱۴
۸۷۱۲۵



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی
گروه مهندسی پلیمر

رساله دکترای مهندسی پلیمر

ساخت نانوکاتالیستهای زیگلر-ناتا با استفاده از

سیلیکا برای پلیمریزاسیون اتیلن

علیرضا عقیلی

استاد راهنما:

دکتر محمدعلی سمسارزاده

استاد مشاور:

دکتر ابراهیم واشقانی فراهانی

۱۳۸۷ / ۱۱ / ۱۳

پاییز ۱۳۸۷

کتابخانه مرکزی
تربیت مدرس

۱۰۸۸۷۱



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای علیرضا عقیلی رساله ۲۴ واحدی خود را با عنوان ساخت نانو کاتالیسهای زیگزر

- ناتا با استفاده از سیلیکا SiO_2 برای پلیمریزاسیون اتیلن در تاریخ

۱۳۸۷/۹/۱۸ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش

آنها برای تکمیل درجه دکتری مهندسی شیمی - پلیمر پیشنهاد می کنند.

اعضا	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیات داوران
	استاد	دکتر محمد علی سمسار زاده	استاد راهنما
	استاد	دکتر ابراهیم واشقانی فراهانی	استاد مشاور
	استادیار	دکتر مهدی رزاقی کاشانی	استاد ناظر
	استاد	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد ناظر
	دانشیار	دکتر مهدی نکومنش حقیقی	استاد ناظر
	استاد	دکتر وحید حدادی اصل	استاد ناظر
	استادیار	دکتر مهدی رزاقی کاشانی	نماینده شورای تحصیلات تکمیلی

این نسخه به عنوان نسخه نهایی در تاریخ ۱۳۸۷/۹/۱۸ در مورد تایید است.

اعضای هیات داوران

آیین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت

مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاستهای پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان نامه/ رساله نیز منتشر می شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب و یا نرم افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره های ملی، منطقه ای و بین المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت ریسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم الاجرا است.

عنا
۸۷/۱۲/۲۹

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی پلیمر است که در سال ۱۳۸۷ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر محمدعلی سمسارزاده و مشاوره جناب آقای دکتر ابراهیم واشقانی فراهانی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب علیرضا عقیلی دانشجوی رشته مهندسی پلیمر مقطع دکترا تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: علیرضا عقیلی

تاریخ و امضا: ع

۸۷/۱۲/۱۰

تقدیم به

پدر و مادرم

قدردانی

اکنون که با یاری پروردگار دانا و توانا توانسته‌ام تحقیق حاضر را به حد قابل قبولی برسانم، بر خود لازم می‌دانم از تمام کسانی که در طول انجام این تحقیق مرا یاری نمودند، تشکر و قدردانی کنم.

از استاد راهنمای محترم، جناب آقای دکتر محمدعلی سمسارزاده که مشکلات متعدد انجام این پژوهش با مساعدتهای ایشان بر طرف گردید.

از استاد مشاور محترم، آقای دکتر ابراهیم واشقانی فراهانی که در انجام این رساله، از رهنمودها و نظرات ارزشمند ایشان برخوردار بودم.

از استاد ممتحن محترم آقای دکتر مهدی نکومنش حقیقی که در تهیه بعضی مواد آزمایشگاهی و در تهیه رآکتور شیشه‌ای دوجداره که برای ساخت کاتالیستها مورد استفاده قرار گرفت، با بنده همکاری صمیمانه داشتند.

از دوست گرامی آقای مهندس مهرداد سیفعلی که در تهیه بعضی مواد آزمایشگاهی به بنده کمک کردند.

چکیده

در این مطالعه نانوساختارهای جدید سیلیکا شامل MCM41 و SBA16 ساخته و شناسایی گردیدند. این ساختارها به همراه سیلیکای معمولی SiO_2 که ساختاری بی شکل دارد به عنوان پایه کاتالیست زیگلرنا تا مورد استفاده قرار گرفتند. کاتالیست های زیگلرنا تا به شکل TiCl_4 و $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ ، با نسبت های مولی Mg/Ti کنترل شده، روی این پایه ها سنتز شدند. این سامانه های کاتالیستی برای پلیمریزاسیون اتیلن در فشار اتمسفری در رآکتور شیشه ای به کار رفتند. کاتالیست بر پایه MCM41 در مقایسه با پایه های دیگر، فعالیت بیشتری از خود نشان داد. پلیمرهای حاصل از سامانه های کاتالیستی بر پایه MCM41 در مقایسه با SiO_2 نقطه ذوب بالاتر، درصد کریستال بیشتر و وزن ملکولی بالاتری دارند. این نتیجه حاصل شد که ساختارهای کریستالی نانوکانه های MCM41 و SBA16 می توانند در نوع و تشکیل و رشد زنجیرهای پلیمری نقش مؤثری داشته باشد، به طوری که پلیمرهای حاصل از سامانه های کاتالیستی بر این پایه ها، دارای ساختارهای نانوفایبر هستند، در صورتی که نانوفایبری در پلیمر حاصل از کاتالیست بر پایه SiO_2 ساخته نمی شود. مشاهده شد که حضور MgCl_2 هم باعث افزایش فعالیت و هم باعث افزایش میزان نانوفایبرها در کاتالیست های بر پایه MCM41 و SBA16 می شود. نانوفایبرهای حاصل از کاتالیست بر پایه SBA16 به نسبت MCM41 ضخامت بیشتر و طول کوتاهتری دارند. نشان داده شد که سامانه کاتالیستی $\text{MCM41/MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ در واکنش پلیمریزاسیون اتیلن دچار پدیده شکست ذرات نمی شود. مشاهده شد که افزایش فشار پلیمریزاسیون باعث افزایش میزان فعالیت کاتالیست و میزان نانوفایبر در کاتالیست های ساخته شده بر پایه MCM41 می گردد.

واژه های کلیدی: نانوکاتالیست، زیگلرنا تا، پلیمریزاسیون اتیلن، نانوفایبر

فصل اول

۲	۱- مقدمه.....
۲	۱-۱- پلی اتیلن: تولید، مصرف و توسعه.....
۲	۱-۱-۱- روند میزان تولید و مصرف پلی اتیلن در جهان.....
۳	۱-۱-۲- روند توسعه روشهای تولید پلی اتیلن.....
۵	۲- سامانه‌های کاتالیستی زیگلر ناتا.....
۵	۳-۱- مکانیزم عملکرد کاتالیستهای زیگلر ناتا.....
۸	۴-۱- عوامل مؤثر بر روند توسعه کاتالیستهای زیگلر ناتا.....
۹	۵-۱- نسلهای متفاوت کاتالیستهای زیگلر ناتا.....
۹	۱-۵-۱- نسل اول.....
۹	۲-۵-۱- نسل دوم.....
۱۰	۳-۵-۱- نسل سوم.....
۱۰	۴-۵-۱- نسل چهارم.....
۱۱	۵-۵-۱- نسل پنجم.....
۱۱	۶-۵-۱- نسل ششم.....
۱۱	۷-۵-۱- نسل هفتم.....
۱۱	۸-۵-۱- نسل هشتم.....
۱۲	۶-۱- کاتالیستهای نگهداری شده روی پایه‌ها.....
۱۳	۱-۶-۱- انواع پایه‌های متداول.....
۱۳	۱-۶-۱-۱- پایه‌های کلرید منیزیم.....
۱۴	۱-۶-۱-۲- پایه‌های سیلیکا.....
۱۴	۷-۱- کوکاتالیست.....
۱۵	۱-۷-۱- نقش کوکاتالیست در پلیمریزاسیون.....
۱۶	۸-۱- انواع فرآیندهای پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیستهای زیگلر ناتا.....
۱۶	۱-۸-۱- روش محلولی.....
۱۸	۲-۸-۱- روش دوغابی.....
۲۲	۳-۸-۱- فرایند فاز گازی.....

فصل دوم

- ۲- مروری بر مطالعات انجام شده ۲۵
- ۲-۱- مقدمه ۲۵
- ۲-۲- مکانیزم پلیمریزاسیون ۲۷
- ۲-۳- رشد ذرات در پلیمریزاسیون اتیلن ۳۰
- ۲-۴- پایه‌های مورد استفاده در سامانه‌های کاتالیستی زیگلر-ناتا ۳۲
- ۲-۵- سامانه‌های کاتالیستی دوپایه‌ای $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ ۳۶
- ۲-۶- شکست ذرات کاتالیست در پلیمریزاسیون ۴۰
- ۲-۷- ساختارهای جدید کریستالی سیلیکا ۴۵
- ۲-۸- روشهای شناسایی ساختارهای کریستالی متخلخل ۴۸
- ۲-۹- روش ساخت سیلیکا با ساختار MCM-41 ۵۵
- ۲-۱۰- روش ساخت سیلیکا با ساختار SBA16 ۵۷
- ۲-۱۱- ساخت نانوفایبر پلی‌اتیلن با استفاده از نانوساختارهای جدید سیلیکا ۶۱
- ۲-۱۲- تعریف رساله و اهداف انجام آن ۶۶

فصل سوم

- ۳- بخش تجربی ۶۸
- ۳-۱- مواد ۶۸
- ۳-۲- واکنشهای شیمیایی ۶۸
- ۳-۱-۲- ساخت پایه MCM41 ۶۸
- ۳-۲-۲- ساخت پایه SBA16 ۶۹
- ۳-۲-۳- ساخت سامانه‌های کاتالیستی $\text{Silica}/\text{TiCl}_4$ ۷۰
- ۳-۲-۴- ساخت سامانه‌های کاتالیستی $\text{Silica}/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ ۷۰
- ۳-۲-۵- پلیمریزاسیون اتیلن ۷۰
- ۳-۳- آزمایشهای شناسایی ۷۱
- ۳-۳-۱- شناسایی ساختارهای پایه‌ها ۷۱
- ۳-۳-۱-۱- آنالیز دماوزن سنجی ۷۱
- ۳-۳-۱-۲- آنالیز پراش پرتو X ۷۲
- ۳-۳-۱-۳- آنالیز جذب و دفع نیتروژن ۷۲
- ۳-۳-۱-۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی ۷۴
- ۳-۳-۱-۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری ۷۵
- ۳-۳-۲- شناسایی کاتالیست ۷۵

- ۷۵..... ICP آنالیز طیف‌سنجی ۱-۲-۳-۳
- ۷۶..... شناسایی پلیمر ۳-۳-۳
- ۷۶..... DSC آنالیز گرماسنجی دیفرانسیلی ۱-۳-۳-۳
- ۷۶..... آنالیز پراش پرتو X (XRD) ۲-۳-۳-۳
- ۷۶..... آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳-۳-۳-۳
- ۷۷..... اندازه‌گیری وزن ملکولی ۴-۳-۳-۳
- ۷۸..... آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) ۵-۳-۳-۳
- ۷۸..... آماده‌سازی تجهیزات برای انجام آزمایشها ۴-۳-۳-۳
- ۷۸..... خالص‌سازی گازهای نیتروژن و اتیلن ۱-۴-۳
- ۷۹..... گلاوباکس ۲-۴-۳
- ۷۹..... کوره ۳-۴-۳
- ۸۰..... رآکتور ساخت کاتالیست ۴-۴-۳
- ۸۱..... رآکتور پلیمریزاسیون ۵-۴-۳
- ۸۲..... طراحی آزمایش ۶-۴-۳
- ۸۳..... تجهیز رآکتور بوچی ۷-۴-۳

فصل چهارم

- ۸۵..... نتایج و بحث ۴-۱-۴
- ۸۵..... ساختارهای سیلیکا ۱-۴-۱-۴
- ۸۵..... شناسایی ساختار MCM41 ۱-۱-۴-۱-۴
- ۸۵..... آنالیز دماوزن‌سنجی (TGA) ۱-۱-۴-۱-۴
- ۸۶..... آنالیز پراش پرتو X (XRD) ۲-۱-۴-۱-۴
- ۸۷..... آنالیز جذب و دفع نیتروژن ۳-۱-۴-۱-۴
- ۹۰..... آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۴-۱-۴-۱-۴
- ۹۱..... آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۵-۱-۴-۱-۴
- ۹۲..... شناسایی ساختار SBA16 ۲-۱-۴-۱-۴
- ۹۲..... آنالیز پراش پرتو X (XRD) ۱-۲-۴-۱-۴
- ۹۳..... آنالیز جذب و دفع نیتروژن ۲-۲-۴-۱-۴
- ۹۷..... آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳-۲-۴-۱-۴
- ۹۷..... آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۴-۲-۴-۱-۴
- ۹۸..... شناسایی ذرات سیلیکای معمولی SiO_2 ۳-۱-۴-۱-۴
- ۹۸..... آنالیز پراش پرتو X (XRD) ۱-۳-۴-۱-۴

۹۹۲-۳-۱-۴- آنالیز جذب و دفع نیتروژن
۱۰۰۳-۳-۱-۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM)
۱۰۰۲-۴- شناسایی کاتالیست ها
۱۰۲۳-۴- پلیمریزاسیون اتیلن
۱۰۲۱-۳-۴- فعالیت سامانه‌های کاتالیستی
۱۰۴۲-۳-۴- آنالیز گرماسنجی دیفرانسیلی (DSC)
۱۰۵۳-۳-۴- اندازه‌گیری وزن ملکولی
۱۰۸۴-۳-۴- بررسی مورفولوژی پلی‌اتیلن‌های حاصل از کاتالیست بر پایه MCM41
۱۱۴۵-۳-۴- مکانیزم تشکیل نانوفایبرهای پلی‌اتیلن از کاتالیست بر پایه MCM41
۱۱۵۶-۳-۴- بررسی ساختار کریستالی پلی‌اتیلن‌های حاصل از کاتالیست بر پایه MCM41
۱۱۷۷-۳-۴- بررسی مورفولوژی پلی‌اتیلن‌های حاصل از کاتالیست بر پایه SBA16
۱۲۱۸-۳-۴- بررسی مورفولوژی پلی‌اتیلن‌های حاصل از کاتالیست بر پایه SiO ₂
۹-۳-۴- بررسی پدیده شکست ذرات در پلیمریزاسیون با کاتالیست
۱۲۳MCM41/MgCl ₂ /TiCl ₄
۱۲۵۱۰-۳-۴- محاسبه غلظت اتیلن در هگزان
۱۱-۳-۴- تأثیر فشار در پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست‌های بر پایه
۱۳۱MCM41
۱۲-۳-۴- بررسی مورفولوژی پلی‌اتیلن حاصل از پلیمریزاسیون در فشارهای بالاتر از
۱۳۳اتم‌سفر
۱۳-۳-۴- بررسی ساختار کریستالی پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی بر پایه
۱۴۱MCM41 در فشار بالا

فصل پنجم

۱۴۶۵- نتیجه‌گیری و پیشنهاد برای تحقیقات آینده
۱۴۶۱-۵- نتیجه‌گیری
۱۴۹۲-۵- پیشنهاد برای تحقیقات آینده
۱۵۰فهرست منابع
۱۵۹واژه‌نامه انگلیسی به فارسی
۱۶۳واژه‌نامه فارسی به انگلیسی
۱۶۷ضمیمه الف برنامه کامپیوتری محاسبه غلظت اتیلن در هگزان
۱۷۱ضمیمه ب محاسبه مدول تیل در بررسی سینتیک پلیمریزاسیون اتیلن

- جدول ۱-۲ فعالیت سامانه‌های کاتالیستی $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ در نسبت‌های مختلف Mg/Ti ۳۹
- جدول ۱-۳ لیست مواد مورد استفاده در انجام این رساله ۶۹
- جدول ۱-۴ مشخصات پیکهای XRD ساختار MCM41 ۸۶
- جدول ۲-۴ اندازه قطر نانوکانه‌های MCM41 به دست آمده از آنالیز XRD ۸۷
- جدول ۳-۴ مشخصات ساختار MCM41 محاسبه شده با استفاده از روش BET روی داده‌های جذب نیتروژن ۸۹
- جدول ۴-۴ مشخصات ساختار MCM41 محاسبه شده با استفاده از روش BJH روی داده‌های جذب نیتروژن ۹۳
- جدول ۵-۴ مشخصات پیکهای XRD ساختار SBA16 ۹۵
- جدول ۶-۴ مشخصات ساختار SBA16 محاسبه شده با استفاده از روش BET روی داده‌های جذب نیتروژن ۹۵
- جدول ۷-۴ مشخصات ساختار SBA16 محاسبه شده با استفاده از روش BJH روی داده‌های جذب نیتروژن ۹۷
- جدول ۸-۴ مشخصات سیلیکا گزارش شده توسط سازنده حاصل از آنالیز جذب نیتروژن ۹۹
- جدول ۹-۴ مقایسه مشخصات ساختاری پایه‌ها ۱۰۰
- جدول ۱۰-۴ مقادیر Mg و Ti جذب شده روی سطح پایه ها ۱۰۱
- جدول ۱۱-۴ نتایج حاصل از پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست‌های سنتز شده ۱۰۳
- جدول ۱۲-۴ نتایج حاصل از آنالیز DSC بر روی پلی‌اتیلن‌های سنتز شده ۱۰۵
- جدول ۱۳-۴ نتایج حاصل از اندازه‌گیری وزن ملکولی بر روی پلی‌اتیلن‌های سنتز شده ۱۰۷
- جدول ۱۴-۴ داده‌های ورودی برنامه محاسبه غلظت اتیلن در هگزان ۱۲۹
- جدول ۱۵-۴ نتایج برنامه محاسبه غلظت اتیلن در هگزان ۱۳۰
- جدول ۱۶-۴ نتایج حاصل از پلیمریزاسیون اتیلن در فشارهای مختلف ۱۳۲
- جدول ۱۷-۴ نتایج حاصل از طیف FT-IR نمونه‌های پلی‌اتیلن از سامانه‌های کاتالیستی بر پایه MCM41 ۱۴۳
- جدول ب-۱ مدول تیل محاسبه شده برای کاتالیست‌های زیگلر-ناتا ۱۷۳

- شکل ۱-۱ روند توسعه فرایندهای تولید پلی‌اتیلن..... ۴
- شکل ۱-۲ احاطه شدن اتم فلز واسطه توسط لیگاندها..... ۶
- شکل ۱-۳ نمایی از مکانیزم پلیمریزاسیون Cossee-Arlman..... ۷
- شکل ۱-۴ تداخل اربیتالهای ملکولی در مکانیزم Cossee-Arlman..... ۷
- شکل ۱-۵ نمایی از مکانیزم پلیمریزاسیون Rodriguez-Van Looy..... ۸
- شکل ۱-۶ فرایند پلیمریزاسیون محلولی شرکت DuPont..... ۱۸
- شکل ۱-۷ فرایند پلیمریزاسیون دوغابی شرکت Hoechst..... ۱۹
- شکل ۱-۸ فرایند پلیمریزاسیون دوغابی شرکت فیلیپس..... ۲۰
- شکل ۱-۹ فرایند پلیمریزاسیون دوغابی شرکت Mitsui..... ۲۱
- شکل ۱-۱۰ فرایند فاز گازی شرکت BP..... ۲۳
- شکل ۱-۲ مقیاسهای مختلف در بررسی فرایند پلیمریزاسیون الفین‌ها..... ۲۶
- شکل ۲-۲ روند رشد ذرات در پلیمریزاسیون الفینها..... ۳۱
- شکل ۲-۳ مکانیزم نگهداری شدن $TiCl_4$ روی صفحات کریستالی $MgCl_2$ ۳۴
- شکل ۲-۴ مکانیزم نگهداری شدن $TiCl_4$ روی سیلیکا..... ۳۵
- شکل ۲-۵ مکانیزم نگهداری شدن $TiCl_4$ روی سیلیکا و تشکیل مراکز فعال..... ۳۵
- شکل ۲-۶ مکانیزم تأثیر $MgCl_2$ روی تشکیل مراکز فعال در کاتالیست $SiO_2/TiCl_4$ ۳۷
- شکل ۲-۷ مکانیزم تشکیل مراکز فعال دوفلزی Mg/Ti ۳۸
- شکل ۲-۸ دو ساختار مراکز دوفلزی Mg/Ti ۳۸
- شکل ۲-۹ مکانیزم تشکیل کمپلکسهای دوفلزی Mg/Ti و جذب شیمیایی آنها روی سیلیکا..... ۳۹
- شکل ۲-۱۰ نمای شکست ذرات در داخل حفره های کاتالیست..... ۴۱
- شکل ۲-۱۱ مکانیزم شکست برای کاتالیست زیگلر-ناتای نگهداری شده روی کلرید منیزیم و سیلیکا..... ۴۳
- شکل ۲-۱۲ سینتیک واکنش پلیمریزاسیون پروپیلن و روند شکست ذرات با گذشت زمان برای کاتالیست متالوسن نگهداری شده روی سیلیکا..... ۴۴
- شکل ۲-۱۳ ساختار شیمیایی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید..... ۴۶
- شکل ۲-۱۴ ساختارهای مختلف سیلیکا از خانواده M41S..... ۴۶
- شکل ۲-۱۵ (الف) ساختار شش ضلعی MCM41 (ب) ساختار کریستالی مکعبی $Im3m$ برای SBA16..... ۴۷

- شکل ۲-۱۶ ساختارهای متفاوت کopolymerهای قطعه‌ای مورد استفاده در ساخت SBA ۴۸
- شکل ۲-۱۷ الف) انواع ایزوترمهای جذب ب) گونه‌های مختلف حلقه‌های پسماند ۵۱
- شکل ۲-۱۸ تأثیر طول حفرات و میزان انرژی اکتیواسیون جذب بر روی نوع پسماند ۵۵
- شکل ۲-۱۹ تغییرات ساختارهای مایسلها به نسبت غلظت عامل سطحی ساز ۵۶
- شکل ۲-۲۰ نمای ساخت سیلیکای MCM41 ۵۶
- شکل ۲-۲۱ نمودار تفرق پرتو X ساختار MCM41 ۵۷
- شکل ۲-۲۲ نمودار جذب و دفع نیتروژن برای ساختار MCM41 ۵۷
- شکل ۲-۲۳ نمای ساخت سیلیکای SBA16 ۵۹
- شکل ۲-۲۴ تأثیر زمان دهی روی تشکیل حفرات یکنواخت و غیریکنواخت در سنتز ساختارهای سیلیکای SBA ۵۹
- شکل ۲-۲۵ نمودار تفرق پرتو X ساختار SBA16 ۶۰
- شکل ۲-۲۶ نمودار جذب و دفع نیتروژن برای ساختار SBA16 ۶۰
- شکل ۲-۲۷ نانوفایبرهای پلی‌اتیلن حاصل از سامانه کاتالیست متالوسن نگهداری شده روی (a) MCM41 و (b) SBA15 ۶۲
- شکل ۲-۲۸ نمای تشکیل نانوفایبر پلیمری از داخل کانالهای سیلیکا ۶۲
- شکل ۲-۲۹ مکانیزم تشکیل میکروفایبر از نانوفایبرهای پلی‌اتیلن ۶۳
- شکل ۲-۳۰ طیف XRD برای پلی‌اتیلن با ساختار زنجیر کشیده ۶۴
- شکل ۲-۳۱ الف) نانوفایبرهای پلی‌اتیلن حاصل از سامانه کاتالیست MCM41/TiCl₄ ب) افزایش میزان نانوفایبرهای پلی‌اتیلن در صورت استفاده از β -Cyclodextrin ۶۵
- شکل ۲-۳۲ نانوفایبرهای پلی‌اتیلن حاصل از سامانه کاتالیست MCM41/MgCl₂/TiCl₄ ۶۵
- شکل ۳-۱ تصویر از کوره و لوله U شکل ۸۰
- شکل ۳-۲ رآکتور شیشه‌ای دوجداره و پایه ۸۱
- شکل ۳-۳ رآکتور شیشه‌ای پلیمریزاسیون در فشار اتمسفری ۸۲
- شکل ۳-۴ رآکتور بوجی و متعلقات آن ۸۳
- شکل ۴-۱ نمودارهای TG و DTG برای پایه MCM41 ۸۵
- شکل ۴-۲ طیف XRD ساختار MCM41 ۸۶
- شکل ۴-۳ نمودارهای جذب و دفع نیتروژن برای ساختار MCM41 ۸۸
- شکل ۴-۴ نمودار محاسباتی BET برای ساختار MCM41 ۸۹
- شکل ۴-۵ نمودار توزیع اندازه حفرات محاسبه شده با روش BJH برای ساختار MCM41 ۹۰
- شکل ۴-۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از دو نمونه از ذرات MCM41 با بزرگنمایی متفاوت ۹۱
- شکل ۴-۷ تصویر TEM از ساختار MCM41 ۹۲

- شکل ۴-۸ طیف XRD ساختار SBA16 ۹۳
- شکل ۴-۹ نمودار های جذب و دفع نیتروژن برای ساختار SBA16 ۹۴
- شکل ۴-۱۰ نمودار محاسباتی BET برای ساختار SBA16 ۹۵
- شکل ۴-۱۱ نمودار توزیع اندازه حفرات محاسبه شده با روش BJH برای ساختار SBA16 ۹۶
- شکل ۴-۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از ذرات SBA16 ۹۷
- شکل ۴-۱۳ تصویر TEM از ساختار SBA16 ۹۸
- شکل ۴-۱۴ طیف XRD ساختار SiO₂ ۹۹
- شکل ۴-۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از ذرات SiO₂ ۱۰۰
- شکل ۴-۱۶ مقایسه مقادیر Ti جذب شده روی کاتالیستها ۱۰۲
- شکل ۴-۱۷ مقایسه فعالیت سامانه های کاتالیستی ۱۰۳
- شکل ۴-۱۸ نمودارهای DSC برای پلیمرهای سنتز شده با استفاده از کاتالیست های ساخته شده بر پایه SiO₂ و MCM41. اعداد روی شکل نسبت های مولی Mg/Ti را نشان می دهند ۱۰۵
- شکل ۴-۱۹ رگرسیون خطی برای محاسبه وزن ملکولی ۱۰۶
- شکل ۴-۲۰ نتیجه آزمون GPC برای یک نمونه پلیمر سنتز شده از کاتالیست بر پایه MCM41 ۱۰۸
- شکل ۴-۲۱ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/TiCl₄ با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر ۱۰۹
- شکل ۴-۲۲ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/TiCl₄ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر ۱۰۹
- شکل ۴-۲۳ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/TiCl₄ با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر ۱۱۰
- شکل ۴-۲۴ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/MgCl₂/TiCl₄ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۰/۵ با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر ۱۱۰
- شکل ۴-۲۵ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/MgCl₂/TiCl₄ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۰/۵ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر ۱۱۱
- شکل ۴-۲۶ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/MgCl₂/TiCl₄ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۰/۵ با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر ۱۱۱
- شکل ۴-۲۷ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/MgCl₂/TiCl₄ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر ۱۱۲
- شکل ۴-۲۸ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/MgCl₂/TiCl₄ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر ۱۱۲
- شکل ۴-۲۹ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی MCM41/MgCl₂/TiCl₄ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر ۱۱۲

- شکل ۴-۳۰ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر ۱۱۳
- شکل ۴-۳۱ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر ۱۱۳
- شکل ۴-۳۲ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر ۱۱۴
- شکل ۴-۳۳ مکانیزم تشکیل نانوفایبرها در کاتالیست‌های بر پایه $MCM41$ ۱۱۵
- شکل ۴-۳۴ طیف های XRD پلیمرهای حاصل از سامانه‌های کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت های مولی Mg/Ti برابر با (A) ، ۰ ، (B) ، ۰/۵ ، (C) و ۱ و (D) ۲ ۱۱۷
- شکل ۴-۳۵ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SBA16/TiCl_4$ با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر ۱۱۷
- شکل ۴-۳۶ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SBA16/TiCl_4$ با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر ۱۱۸
- شکل ۴-۳۷ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SBA16/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ با بزرگنمایی ۷۲۰۰ برابر ۱۱۸
- شکل ۴-۳۸ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SBA16/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر ۱۱۹
- شکل ۴-۳۹ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SBA16/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ با بزرگنمایی ۳۴۰۰ برابر ۱۱۹
- شکل ۴-۴۰ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SBA16/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ با بزرگنمایی ۶۸۰۰ برابر ۱۲۰
- شکل ۴-۴۱ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SiO_2/TiCl_4$ با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر .. ۱۲۱
- شکل ۴-۴۲ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SiO_2/TiCl_4$ با بزرگنمایی ۷۵۰۰ برابر .. ۱۲۱
- شکل ۴-۴۳ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SiO_2/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر ۱۲۲
- شکل ۴-۴۴ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $SiO_2/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر ۱۲۲
- شکل ۴-۴۵ تصویر SEM پایه کاتالیست پس از سوزاندن پلیمر ۱۲۴
- شکل ۴-۴۶ طیف XRD پلیمر حاصل از کاتالیست $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت Mg/Ti برابر با ۲ ۱۲۴
- شکل ۴-۴۷ طیف XRD پایه کاتالیست پس از سوزاندن پلیمر ۱۲۵

- شکل ۴-۴۸ الگوریتم محاسبه غلظت اتیلن در هگزان..... ۱۲۹
- شکل ۴-۴۹ تأثیر دما بر غلظت اتیلن در هگزان..... ۱۳۱
- شکل ۴-۵۰ تأثیر فشار بر غلظت اتیلن در هگزان..... ۱۳۱
- شکل ۴-۵۱ مقایسه فعالیت سامانه‌های کاتالیستی در بررسی تأثیر فشار مونومر..... ۱۳۳
- شکل ۴-۵۲ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/TiCl_4$ در فشار ۳ atm با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۱۳۴
- شکل ۴-۵۳ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/TiCl_4$ در فشار ۳ atm با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۱۳۴
- شکل ۴-۵۴ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/TiCl_4$ در فشار ۵ atm با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۱۳۵
- شکل ۴-۵۵ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/TiCl_4$ در فشار ۵ atm با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۱۳۵
- شکل ۴-۵۶ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ در فشار ۳ atm با بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر..... ۱۳۶
- شکل ۴-۵۷ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ در فشار ۳ atm با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۱۳۶
- شکل ۴-۵۸ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ در فشار ۵ atm با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۱۳۷
- شکل ۴-۵۹ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۱ در فشار ۵ atm با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۱۳۷
- شکل ۴-۶۰ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار ۳ atm با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر..... ۱۳۸
- شکل ۴-۶۱ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار ۳ atm با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۱۳۸
- شکل ۴-۶۲ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار ۳ atm با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۱۳۹
- شکل ۴-۶۳ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار ۵ atm با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۱۳۹
- شکل ۴-۶۴ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار ۵ atm با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۱۴۰
- شکل ۴-۶۵ تصویر SEM پلیمر حاصل از سامانه کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار ۵ atm با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۱۴۰

شکل ۴-۶۶ طیف XRD پلیمر حاصل از سامانه‌های کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت

۱۴۲ مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار پلیمریزاسیون برابر با Δatm

شکل ۴-۶۷ طیف FT-IR پلیمر حاصل از سامانه‌های کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت

۱۴۳ مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار پلیمریزاسیون برابر با Δatm

شکل ۴-۶۸ طیف FT-IR پلیمر حاصل از سامانه‌های کاتالیستی $MCM41/MgCl_2/TiCl_4$ با نسبت

۱۴۴ مولی Mg/Ti برابر با ۲ در فشار اتمسفری

فصل اول

مقدمه