

فهرست مطالب

1	چکیده
2	فصل اول
2	مقدمه
3	فصل دوم
3	مروری بر مطالعات انجام شده
3	1-2 مقدمه
3	2-2 پلی اتیلن
4	3-2 انواع پلی اتیلن
4	1-3-2 پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE)
5	2-3-2 پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)
5	3-3-2 پلی اتیلن با پیوند عرضی (PEX or XLPE)
5	4-3-2 پلی اتیلن با چگالی متوسط (MDPE)
6	5-3-2 پلی اتیلن با چگالی پایین خطی (LLDPE)
6	6-3-2 پلی اتیلن با چگالی پایین (LDPE)
7	7-3-2 پلی اتیلن با چگالی بسیار پایین (VLDPE)
7	4-2 تاریخچه تولید پلی اتیلن
8	5-2 خواص فیزیکی پلی اتیلن
9	6-2 انواع روش های پلیمریزاسیون اتیلن در صنعت
9	1-6-2 پلیمریزاسیون رادیکالی
9	2-6-2 پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن
11	7-2 کاتالیست زیگلر-ناتا
12	1-7-2 دسته بندی کاتالیست های زیگلر-ناتا
13	8-2 کاتالیست های متالوسن
13	8-2 الف - فعالیت کمپلکس متالوسن
14	8-2 ب - فعال کننده ی کمپلکس متالوسن
15	8-2 ج - توسعه کاتالیست های متالوسن
15	8-2 د - علل جذابیت کاتالیزورهای متالوسن
15	9-2 کاتالیست های Late transition metal

16	1-9-2 انواع لیگاندها.....
16	1-9-2 الف لیگاندهای سه دندانه در کاتالیست های آهن و کبالت.....
17	1-9-2 ب لیگاندهای دو دندانه (پالادیوم و نیکل).....
22	10-2 کمک کاتالیست.....
23	1-10-2 نقش کمک کاتالیست بر پلیمریزاسیون.....
23	11-2 سنتز کاتالیست های α -دی ایمین.....
23	1-11-2 سنتز لیگاندهای α -دی ایمین.....
24	2-11-2 واکنش لیگاندها با پیش ماده کاتالیست.....
26	12-2 مکانیسم پلیمریزاسیون.....
28	13-2 نقش اجزای تشکیل دهنده کاتالیست.....
28	1-13-2 نوع فلز واسطه.....
29	2-13-2 نوع استخلاف.....
29	3-13-2 اثر کمک کاتالیست.....
31	فصل سوم.....
31	تجربی.....
31	1-3 مواد و تجهیزات.....
31	1-1-3 مواد.....
32	2-1-3 روش خشک کردن و خالص سازی مواد مورد استفاده در پلیمریزاسیون.....
33	3-1-3 تجهیزات.....
33	الف. گلاوباکس.....
33	ب. راکتور پلیمریزاسیون.....
33	2-3 مراحل کار.....
33	1-2-3 ساخت لیگاند 2،6 (دی ایزو پروپیل فنیل) فناترن دی امین.....
34	2-2-3 ساخت کاتالیست (2، 3- بیس (2،6 دی ایزوپروپیل فنیل) فناترن دی ایمین نیکل بر مابند.....
34	3-2-3 پلیمریزاسیون.....
34	3-3 طراحی آزمون های پلیمریزاسیون.....
	4-3 روش های شناسایی.....
	1-4-3 گرما سنجی روبشی تفاضلی (DSC).....
36	2-4-3 طیف سنجی رزونانس مغناطیسی (NMR).....
36	3-4-3 تست CHN.....

36	4-4-3 تست ویسکومتری
36	5-4-3 وزن سنجی حرارتی (TGA)
38	فصل چهارم
38	نتیجه گیری و بحث
38	1-4 شناسایی ترکیبات سنتز شده
	4-1-1-الف شناسایی و بررسی تشکیل لیگاند 2،6 (دی ایزو پروپیل فنیل) فناترن دی امین با استفاده از
38	NMR
39	4-1-1-ب شناسایی تشکیل لیگاند با استفاده از آنالیز عنصری
40	4-1-2 شناسایی کاتالیست (2، 3- بیس (2، 6 دی ایزوپروپیل فنیل) فناترن دی ایمین نیکل برماید
40	4-2 بررسی نتایج بدست آمده از طراحی آزمون با نرم افزار Minitab 16.0
41	4-2-1 نتایج طراحی آزمون و نقطه بهینه ی پلیمریزاسیون اتیلن
49	4-3 بررسی نتایج بدست آمده از DSC
52	4-4 بررسی تعداد و توزیع شاخه ها در زنجیر پلیمر با استفاده از مطالعات NMR
55	4-5 بررسی وزن مولکولی نمونه با استفاده از ویسکومتری
55	4-6 آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA
57	فصل پنجم
57	پیشنهادات
57	5-1 جمع بندی کلی نتایج
58	مراجع

فهرست شکل ها

4

شکل 2-1 ساختار سه بعدی پلی اتیلن 3

شکل 2-2 ساختار سه بعدی HDPE و شکل 2-3 مصرف جهانی HDPE 5

شکل 2-4 پلی اتیلن با پیوند عرضی 5

شکل 2-5 ساختار LLDPE 6

شکل 2-6 ساختار فضایی LDPE و شکل 2-7 مصرف جهانی LDPE 6

شکل 2-8 واکنش آفبای زیگلر، اثر نیکل و فرآیند فشار پایین تولید پلی اتیلن خطی با چگالی بالا 10

شکل 2-9 سه نوع ساختار فضایی پلی پروپیلن 11

شکل 2-10 پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست زیگلر-ناتا 11

شکل 2-11 ساختار کمپلکس متالوسن (زیرکونوسن) 13

شکل 2-12 واکنش کاتالیست متالوسن با MAO و ایجاد ذره فعال کاتالیستی 14

شکل 2-13 تولید PP آتاکتیک و ایزوتاکتیک به کمک کاتالیست های ANSA-METALLOCENES 15

شکل 2-14 کاتالیست های LATE TRANSITION METAL 16

شکل 2-15 ساختار کلی کاتالیست های 2 و 6- بیس (آریل ایمینو) پیریدین 16

شکل 2-16 گروه های آمینی لیگاندهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین 17

شکل 2-17 کاتالیست های α -دی ایمین 17

شکل 2-18 مکانیسم شاخه دار شدن پلی اتیلن توسط کاتالیست های α -دی ایمین 18

شکل 2-19 ساختارهای پیشنهاد شده برای آلومینوکسان 23

شکل 2-20 سنتز لیگاندهای α -دی ایمین 24

شکل 2-21 تنوع لیگاندهای سنتز شده 24

شکل 2-22 تنوع کاتالیست های سنتز شده 25

شکل 2-23 مکانیسم پلیمریزاسیون 27

شکل 2-24 مرحله انتشار و ایزومر شدن 24

شکل 2-25 مکانیسم انتقال زنجیر کاتالیست های α -دی ایمین 28

- شکل 2-26 اثر نوع استخلاف..... 29
- شکل 4-1 طیف NMR مربوط به لیگاند 2،6 (دی ایزو پروپیل فیل) فناترن دی امین..... 38
- شکل 4-2 طیف FTIR لیگاند سنتز شده..... 39
- شکل 4-3 طیف FTIR کاتالیست سنتزی..... 40
- شکل 4-4 فعالیت کاتالیست به عنوان تابعی از دما و میزان کمک کاتالیست..... 42
- شکل 4-5 فعالیت کاتالیست به عنوان تابعی از فشار و غلظت کمک کاتالیست..... 43
- شکل 4-6 فعالیت کاتالیست نسبت به فشار و دمای پلیمریزاسیون..... 44
- شکل 4-7 نمودار بهینه سازی بدست آمده توسط نرم افزار..... 45
- شکل 4-9 فعالیت نسبت به فشار و غلظت کمک کاتالیست در دمای ثابت..... 46
- شکل 4-10 فعالیت نسبت به دما و فشار در غلظت ثابت کمک کاتالیست..... 46
- شکل 4-11 اثر اصلی پارامترهای متغیر فرایندی بر فعالیت کاتالیست..... 47
- شکل 4-12 پیش بینی مطابقت مدل با واقعیت..... 49
- شکل 4-13 منحنی DSC نمونه 4 طراحی آزمون..... 49
- شکل 4-14 منحنی DSC نمونه 15 طراحی آزمون..... 50
- شکل 4-15 منحنی DSC نمونه 12 طراحی آزمون..... 50
- شکل 4-16 منحنی DSC نمونه 11 طراحی آزمون..... 51
- شکل 4-17 نمونه PE کاملاً آمورف..... 51
- شکل 4-18 نمونه PE (11) نیمه کریستالی..... 52
- شکل 4-19 طیف NMR نمونه PE سنتزی..... 53
- شکل 4-20 طیف NMR نمونه PE سنتزی..... 53
- شکل 4-21 طیف های وزن سنجی حرارتی از نمونه PE..... 56

جدول 1-2 برخی از خواص اصلی انواع پلی اتیلن.....8						
N-	لیت	کی	به	مربوط	لیگاندهای	جدول 2-2
						X.....19
N-	لیت	کی	به	مربوط	لیگاندهای	جدول 3-2
						O.....19
N-	لیت	کی	به	مربوط	لیگاندهای	جدول 4-2
						N.....21
P-	لیت	کی	به	مربوط	لیگاندهای	جدول 5-2
						O.....22
در	استفاده	مورد	مواد	لیست		جدول 1-3
						پلیمریزاسیون.....31
جدول 1-3 آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار بر اساس تغییرات دما، فشار مومومرو غلظت کمک کاتالیست.....35						
های	و پاسخ	Box-Behnken	آزمایشی	طرح		جدول 1-4
						حاصل.....41
بینی	پیش		ضرایب			جدول 2-4
						شده.....47
پاسخ	برای	آنووا	نتایج			جدول 3-4
						سیستم.....48
پلی	زنجیر	در	مختلف	های	شاخه	فراوانی
						اتیلن.....54
هر	در	شاخه	کلی	درصد		جدول 5-4
						نمونه.....54

چکیده

در این پژوهش پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست Late transition metal بر پایه Ni مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا ابتدا لیگاند مورد نظر سنتز شد و به دنبال آن کمپلکس کاتالیست مربوط ساخته شد و در ادامه تاثیر پارامترهای فرایندی شامل دما، فشار و غلظت کمک کاتالیست بر روی فعالیت کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی پارامترهای فوق از میان روش های طراحی آزمون، روش Box-Behnken که از جمله روش های سطح پاسخ (RSM) است، انتخاب گردید و محدوده های مشخصی برای هر یک از پارامترهای مذکور تعریف گردید. بر این اساس محدوده ی دمایی $25-45^{\circ}\text{C}$ ، فشاری $1-5\text{ atm}$ و نسبت مولی Al/Ni در محدوده ی $600-1400\text{ mmol}$ انتخاب گردید. پلیمرهای حاصله به طور عمده خاصیت رابری داشته و به جز موارد معدودی هیچ کدام نقطه ذوبی در طیف های DSC از خود نشان ندادند همچنین در تعدادی از نمونه ها با توجه به طیف CNMR و پاره ای از محاسبات که در بخش های بعد آمده است درصد شاخه ها بر روی شاخه اصلی محاسبه شد.

واژگان کلیدی: کاتالیست های Late transition metal، کاتالیست های α -دی ایمین نیکل، پلیمریزاسیون اتیلن و پلی اولفین

فصل اول

مقدمه

پلیمریزاسیون اتیلن مدت های مدیدی است که از روش های مختلف انجام شده است این روش ها از پلیمریزاسیون رادیکالی در دما و فشار بالا آغاز شد و به مرور زمان حجم تولید آن با استفاده از سیستم های کاتالیستی به شدت افزایش یافت. پلیمریزاسیون های کاتالیستی نسبت به روش های سابق پلیمریزاسیون مزایای بسیار زیادی در برداشت که از جمله می توان به پایین آمدن دما و فشار واکنش تا حد بسیار قابل توجه اشاره کرد. اما یکی از اشکالات عمده این سیستم ها حساسیت بالای سایت های کاتالیستی به جفت الکترون آزاد است که این مطلب موجب غیر فعال شدن کاتالیست های زیگلر-ناتا قبل از شروع پلیمریزاسیون میگردد.

دسته ی دیگر از کاتالیست هایی که اخیرا بکار گرفته شده اند کاتالیست های LTM هستند، از جمله مزایای سیستم های کاتالیست Late transition metal می توان به مقاومت بیشتر آنها نسبت به عوامل مسموم کننده و در نتیجه سهولت نگه داری آنها اشاره نمود. با استفاده از این گروه کاتالیست ها می توان انواع مختلف پلی اتیلن از ساختارهای پرشاخه تا پلی اتیلن های خطی تر را تولید کرد که در این خصوص می توان با تغییر فلز مرکزی و نوع لیگاند در ساختار کاتالیست پلیمر خاصی را تولید کرد. در سالهای اخیر کاتالیست های Late transition metal با کشف لیگاندهای جدید که سرعت انتقال زنجیر حین پلیمریزاسیون را کاهش می دهند توسعه یافتند.

انواع لیگاندهای مورد استفاده در کاتالیست های late metal به دو دسته عمده تقسیم می شوند که شامل لیگاندهای سه دندانه ای در کاتالیست های آهن و کبالت و لیگاندهای دودندانه در کمپلکس های نیکل و پالادیوم می باشد [1].

کمپلکس های α -دی ایمین پالادیوم و نیکل (که موضوع این پروژه می باشد) اغلب پلی اتیلن هایی شاخه دار تولید می کنند مکانیسم شاخه دار شدن به طور مفصل در فصل بعدی توضیح داده شده است تعداد و طول شاخه ها با انتخاب مناسب شرایط پلیمریزاسیون قابل کنترل می باشد [2].

فصل دوم

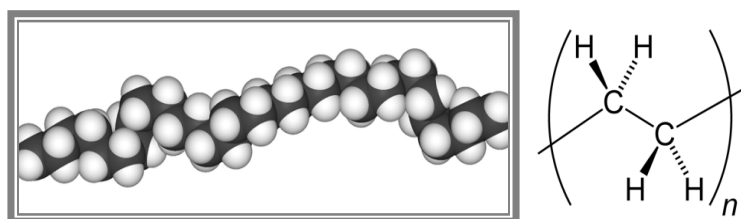
مروری بر مطالعات انجام شده

2-1 مقدمه

امروزه از پلیمرها در بسیاری از زمینه‌ها استفاده می‌شود. از میان ترکیبات آلی هیچکدام به اندازه پلیمرها و مواد پلیمری بر زندگی روزمره انسان اثر نگذاشته‌اند و حضورشان در صنعت و زندگی ملموس نیست. استفاده از این ترکیبات در ساخت ظروف یکبار مصرف، مصالح ساختمانی، کامپوزیت‌های مختلف، منسوجات، تا ساخت ریزپردازنده‌های کامپیوتر، استفاده در علم پزشکی و در موارد دیگر بسیار گسترده است. در این بین پلی اولفین‌ها از نظر کمی، بیشترین سهم را به خود اختصاص داده‌اند. صنعت تولید پلی اولفین‌ها یکی از مهمترین صنایع در سطح جهان می‌باشد. با وجود این که نیم قرن از تجاری شدن پلی اولفین‌ها گذشته است، به علت استفاده وسیع پلی اولفین‌ها در تولید انواع کالا، این صنعت تا به امروز نیز دارای سریعترین رشد در بین صنایع پلیمر را به خود اختصاص داده است [3]. در میان پلی اولفین‌ها پلی اتیلن یکی از مهم‌ترین و پر مصرف‌ترین پلی اولفین‌ها در سراسر جهان است. در ادامه بیشتر به خصوصیات و ساختار این پلیمر پرداخته می‌شود.

2-2- پلی اتیلن

پلی اتیلن پلیمری گرمانرم شامل زنجیرهای طولانی تشکیل شده از منومر اتیلن (نام آیوپاک: اتن) می‌باشد [3]. پلی اتیلن از پلیمریزاسیون اتیلن ساخته می‌شود. این سنتز می‌تواند از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی، آنیونی، کئوردیناسیونی یا پلیمریزاسیون کاتیونی باشد. استفاده از این روش‌ها به این دلیل است که اتیلن، هیچ گروه قابل تعویضی ندارد که بتواند بر روی گسترش سر پلیمر اثرگذار باشد. هر کدام از این روش‌ها، نوع مختلفی از پلی اتیلن را تولید می‌کنند. پلیمریزاسیون کئوردیناسیونی جایگاه ویژه‌ای را در علوم و تکنولوژی پلیمر به خود اختصاص داده است. در شکل 2-1 ساختار فضایی پلی اتیلن نشان داده شده است [3].



شکل 2-1 ساختار سه بعدی پلی اتیلن [3]

2-3- انواع پلی اتیلن

پلی اتیلن غالباً به صورت زیردسته بندی می شود [4]:

- پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE)¹

- پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار پایین (ULMWPE or PE-WAX)²

- پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا (HMWPE)³

- پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)⁴

- پلی اتیلن با پیوند عرضی با چگالی بالا (HDXLPE)⁵

- پلی اتیلن با پیوند عرضی (PEX or XLPE)⁶

- پلی اتیلن با چگالی متوسط (MDPE)⁷

- پلی اتیلن با چگالی پایین خطی (LLDPE)⁸

- پلی اتیلن با چگالی پایین (LDPE)⁹

- پلی اتیلن با چگالی بسیار پایین (VLDPE)¹⁰

2-3-1 پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE)

UHMWPE به پلی اتیلنی با وزن مولکولی بین 3/1 تا 6 میلیون اتلاق می شود که به عنوان یک پلیمر گرمانرم استفاده می شود و بالاترین استحکام ضربه ای را نسبت به هر گرمانرمی که تاکنون ساخته شده است دارد. مقاومت بسیار زیادی در برابر مواد شیمیایی خورنده دارد. وزن مولکولی بالای آن باعث ایجاد ماده ای بسیار محکم و سفت می شود. اما قرار گرفتن ناکارآمد زنجیرها در ساختار کریستالی منجر به چگالی پایین تر آن ها نسبت به پلی اتیلن با چگالی بالا شده است (برای مثال : 0/930-0/935 g/cm³). عموماً هر زنجیر UHMWPE، شامل 100/000 تا 250/000 منومر است. این ماده از طریق فرایند پلیمریزاسیون کاتالیستی ساخته می شود و معمولاً در سنتز آن استفاده از کاتالیست های زیگلر-ناتا بسیار رایج است. این ماده به دلیل سختی فوق العاده و مقاومت شیمیایی و سایشی بسیار خوب، در طیف متنوعی از کاربردها قابل استفاده بوده که از جمله میتوان به ساخت قوطی ها و ظروف حمل قطعات، بلبرینگ، چرخ دنده ها مفاصل مصنوعی و... اشاره نمود همچنین این نوع پلی اتیلن با الیاف آرامید در ساخت جلیقه های ضد گلوله رقابت کرده و بطور وسیعی در ساخت بخش های مفصلی ایمپلنت هایی که در تعویض زانو استفاده می شوند، کاربرد دارد [5].

¹ Ultra high molecular weight polyethylene

² Ultra low molecular weight polyethylene

³ High molecular weight polyethylene

⁴ High density polyethylene

⁵ High density cross-linked polyethylene

⁶ Cross-linked polyethylene

⁷ Medium density polyethylene

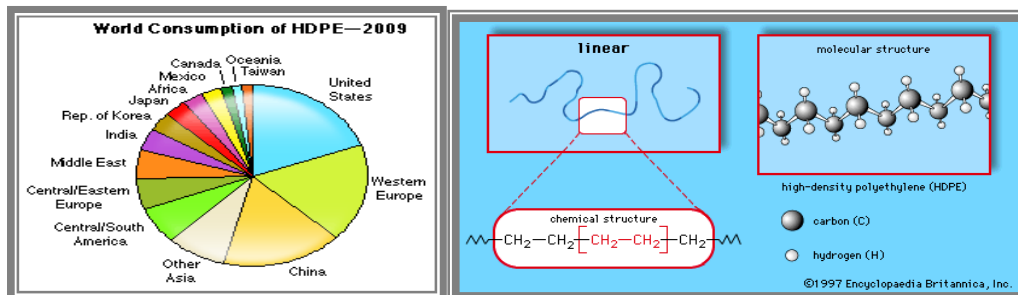
⁸ Linear low density polyethylene

⁹ Low density polyethylene

¹⁰ Very low density polyethylene

2-3-2- پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)

چگالی این نوع پلی اتیلن بیشتر یا مساوی $0/941 \text{ g/cm}^3$ است. HDPE درجه پایینی از انشعاب و شاخه را داراست و بنابراین نیروی بین مولکولی قویتر و استحکام کششی بسیار خوبه را از خود نشان می دهد. این نوع پلی اتیلن بوسیله کاتالیست های کروم/سیلیکا، زیگلر-ناتا یا متالوسن تهیه می شود. نبودن شاخه با انتخاب مناسب کاتالیست (کروم یا زیگلر-ناتا) و شرایط واکنش تضمین می شود. HDPE در محصولات و بسته بندی هایی مثل بطری شیر، بطری مواد شوینده، وان و لوله های آب استفاده می شود. در شکل 2-2 ساختار سه بعدی HDPE و همچنین در شکل 3-2 مصرف جهانی آن ارائه گردیده است [5].

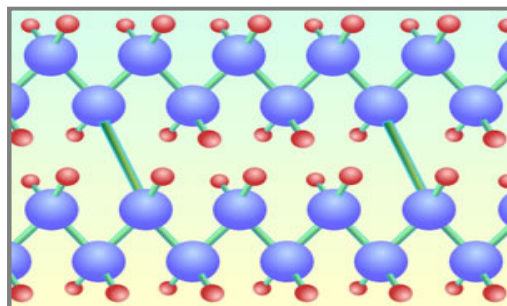


شکل 2-3 مصرف جهانی HDPE [5]

شکل 2-2 ساختار سه بعدی HDPE [5]

2-3-3- پلی اتیلن با پیوند عرضی (PEX or XLPE)

پلی اتیلن PEX یک پلی اتیلن با چگالی متوسط تا بالاست که شامل پیوندهای عرضی در ساختار پلیمر است و پلی اتیلن گرمانرم را به یک الاستومر تغییر می دهد. خواص پلیمر در درجه حرارت بالا بهبود می یابد و مقاومت شیمیایی آن افزایش می یابد. PEX در بعضی از سیستم های لوله کشی آب آشامیدنی استفاده می شود. در شکل 2-4 ساختار PEX ارائه گردیده است [5].



شکل 2-4 پلی اتیلن با پیوند عرضی

2-3-4- پلی اتیلن با چگالی متوسط (MDPE)

چگالی این نوع پلی اتیلن در محدوده $0/926-0/940 \text{ g/cm}^3$ می باشد. MDPE بوسیله کاتالیست های زیگلر-ناتا، متالوسن یا کروم سیلیکا تولید می شود. MDPE در برابر فرسودگی و ضربه مقاومت خوبی دارد و نسبت به شکاف و بریدگی حساسیت کمتری از HDPE دارد و در برابر ترک تشنی مقاومت بهتری از HDPE نشان می دهد. MDPE نوعاً در لوله های گاز و اتصالات، فیلم های انقباضی و بسته بندی، درپوش، پیچ، کیسه های حامل و..... کاربرد دارد [5].

2-3-5 پلی اتیلن با چگالی پایین خطی (LLDPE)

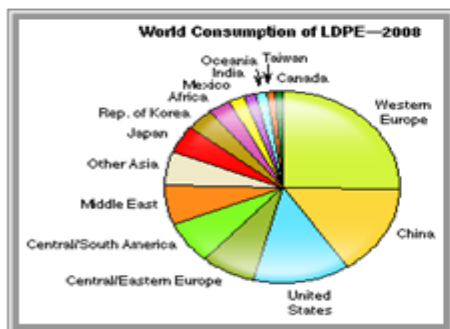
محدوده چگالی این پلی اتیلن بین $0.915-0.925 \text{ g/cm}^3$ است. در واقع LLDPE پلیمر خطی با تعدادی شاخه کوتاه است که معمولاً بوسیله کوپلیمریزاسیون اتیلن با α -اولفین‌های کوتاه زنجیر (برای مثال 1 بوتن، 1 هگزن و 1-اکتن) تهیه می‌شود. استحکام کششی بالاتری از LDPE دارد و در برابر سوراخ شدگی و ضربه مقاومت بهتری نسبت به LDPE نشان می‌دهند. LLDPE در بسته‌بندی، پوشش کابل‌ها، اسباب‌بازی، سرپوش‌ها و لوله‌ها استفاده می‌شود و همچنین بعلاوه چسبندگی و انعطاف پذیری نسبی در ساخت فیلم‌ها استفاده می‌شود. در شکل 2-5 ساختار LLDPE ارائه شده است [5].



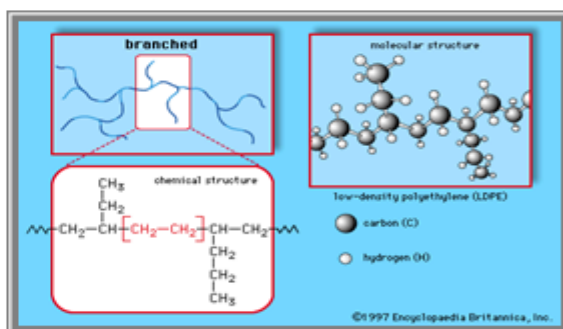
شکل 2-5 ساختار LLDPE [5]

2-3-6 پلی اتیلن با چگالی پایین (LDPE)

چگالی این نوع پلی اتیلن $0.910-0.940 \text{ g/cm}^3$ است. LDPE درجه بالایی از شاخه‌هایی با زنجیرهای کوتاه و بلند را داراست و ساختار زنجیرها اجازه تشکیل شبکه کریستالی فشرده را به آنها نمی‌دهد. بنابراین نیروی بین مولکولی قوی مثل دوقطبی القاشده و دوقطبی لحظه‌ای کمتری دارند و در نتیجه استحکام کششی پایین‌تر است و ضربه پذیری افزایش می‌یابد. LDPE بوسیله پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه می‌شود و پلی اتیلن با درجه بالا شاخه‌دار بودن به دست می‌دهد. LDPE هم برای ظروف سفت و محکم و هم برای فیلم پلاستیکی استفاده می‌شود. در شکل 2-6 ساختار فضایی LDPE و در شکل 2-7 مصرف جهانی آن ارائه گردیده است [6].



شکل 2-7 مصرف جهانی LDPE [6]



شکل 2-6 ساختار فضایی LDPE [6]

2-3-7 پلی اتیلن با چگالی بسیار پایین (VLDPE)

VLDPE یک پلیمر خطی با سطوح بالایی از شاخه‌های کوتاه زنجیر با محدوده چگالی 0.915 g/cm^3 -0/880 است که عموماً بوسیله کوپلیمریزاسیون اتیلن با α -اولفین‌های کوتاه زنجیر (برای مثال: 1-بوتن، 1-هگزن و 1-اکتن) تهیه می‌شود. VLDPE اغلب با استفاده از کاتالیست‌های متالوسن تهیه می‌شود به این علت که اتصال کومنومر بیشتری توسط این کاتالیست‌ها وارد می‌شود. VLDPE گاهی با پلیمرهای دیگر مخلوط می‌شود و در وسایل خانه، لوله کشی، کیسه‌های غذایی یخ‌زده بسته‌بندی‌های غذایی و... استفاده می‌شود [6].

2-4 تاریخچه تولید پلی اتیلن

اولین بار پلی اتیلن در سال 1898 توسط شیمی‌دان آلمانی Hans von Pechmann در جریان حرارت دادن دی‌آزومتان بصورت تصادفی سنتز شد او متوجه شد که این ماده شامل زنجیرهای بزرگی از $-\text{CH}_2-$ است و آن را پلی متیلن نامید. اولین سنتز صنعتی و کاربردی پلی اتیلن (باز هم بصورت تصادفی) در 1933 در انگلستان و در شرکت ICI (صنایع شیمیایی سلطنتی) انجام شد. هنگامیکه اتیلن و بنزالدهید را در فشارهای بسیار بالا (چند صد اتمسفر) مخلوط کردند یک ماده مومی و سفید رنگ بدست آمد. علت این واکنش وجود ناخالصی اکسیژن در دستگاه بود که بعنوان ماده آغازگر پلیمریزاسیون عمل کرده بود. در سال 1935 Micheal Perrin یکی از شیمی‌دان‌های ICI این روش را توسعه داد و پلی اتیلن را تحت فشار بالا سنتز کرد و این روش اساسی برای تولید صنعتی LDPE در سال 1939 شد [7]. اتفاق مهم در سنتز پلی اتیلن، کشف چندین کاتالیزور بود که پلیمریزاسیون اتیلن را در دما و فشار ملایم‌تری نسبت به روش‌های دیگر امکان‌پذیر می‌کرد. اولین کاتالیزور کشف شده در این زمینه تری اکسید کروم بود که در سال 1951 توسط Robert Banks و J. Paul Hogan در شرکت Philips Petroleum کشف شد.

در سال 1953 Karl Ziegler شیمی‌دان آلمانی سیستم‌های کاتالیزور شامل هالیدهای تیتان و ترکیبات آلی آلومینیوم را توسعه داد که در شرایط ملایم‌تری نسبت به کاتالیزورهای فیلیپس قابل استفاده بودند و پلی اتیلن کاتالیست‌های Ziegler و Philips در تولید HDPE استفاده شد. نوع سوم سیستم‌های کاتالیستی، متالوسن‌ها بودند که در سال 1976 پس از کشف کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان در آلمان توسط Walter Kaminsky و Hansörg Sinn گزارش شدند. کاتالیست‌های متالوسن و زیگلر در کوپلیمریزاسیون اتیلن با اولفین‌های دیگر بسیار انعطاف‌پذیر بودند و اساسی برای تولید بسیاری از زین‌های پلی اتیلن امروزی شامل HDPE, VLDPE, LLDPE, MDPE و... هستند. این رزین‌ها به شکل یاف، جایگزینی مناسب بجای آرامید در بسیاری از کاربردها با استحکام بالا هستند. از متالوسن‌ها برای تهیه کاتالیست‌های تک سایت فعال برای پلیمریزاسیون اتیلن استفاده می‌شود که عموماً بر پایه Zirconocene dichloride می‌باشند.

Fujita در شرکت Mitsui Corporation کمپلکس‌های سالیسیل آلدیمین مخصوص از گروه IV فلزات واسطه سنتز کرد که فعالیت بیشتری از متالوسن‌ها نشان دادند و به دنبال آن نوع دیگری از کاتالیزورها به نام کمپلکس ایمینوفتالات با فلزات گروه VI مورد توجه قرار گرفته‌اند که کارکرد بالاتری نسبت به متالوسن‌ها نشان دادند. سری جدید از کاتالیست‌های مناسب برای پلیمریزاسیون اتیلن کاتالیست‌های Transition Late Metal هستند که بر پایه فلزاتی مانند Ni، Fe، Co، Pt و Pd می‌باشند و فعالیت بالا و سهولت استفاده از این کاتالیست‌ها از مزایای آنها محسوب می‌شود [7].

2-5 خواص فیزیکی پلی اتیلن:

بسته به میزان کریستالیتی و وزن مولکولی، نقطه ذوب و Tg انواع پلی اتیلن متفاوت است. نقطه ذوب برای انواع تجاری رایج پلی اتیلن با چگالی بالا یا متوسط، معمولاً در محدوده 120 تا 130 °C است. نقطه ذوب در مورد پلی اتیلن با چگالی پایین، معمولاً 105 تا 115 °C است. انواع LDPE، MDPE، HDPE مقاومت شیمیایی بسیار خوبی دارند و در درجه حرارت اتاق به دلیل کریستالینیتی بالا حل نمی‌شوند. پلی اتیلن معمولاً می‌تواند در درجه حرارت بالا در هیدروکربن‌های آروماتیک مثل تولوئن، زایلن یا حلال‌های کلردار مثل تری کلرواتان (کلروفرم) یا تری کلروبنزن حل شود. در جدول 1-2 برخی از خواص اصلی انواع پلی اتیلن ارائه شده است.

جدول 1-2 برخی از خواص اصلی انواع پلی اتیلن [5]

Property	HDPE	LDPE	LLDPE	VLDPE
Density (g/cm ³)	0.94-0.97	0.91-0.94	0.90-0.94	0.86-0.90
Degree of crystallinity (% from density)	62-82	42-62	34-62	4-34
Degree of crystallinity (% from calorimetry)	55-77	30-54	22-55	0-22
Flexural modulus (psi @ 73°F)	145,000-225,000	35,000-48,000	40,000-160,000	<40,000
Tensile modulus (psi)	155,000-200,000	25,000-50,000	38,000-130,000	<38,000
Tensile yield stress (psi)	2,600-4,500	1,300-2,800	1,100-2,800	<1,100
Tensile strength at break (psi)	3,200-4,500	1,200-4,500	1,900-6,500	2,500-5,000
Tensile elongation at break (%)	10-1,500	100-650	100-950	100-600
Shore hardness Type D	66-73	44-50	55-70	25-55
Izod impact strength (ft-lb/in. of notch)	0.4-4.0	No break	0.35-No break	No break
Melting temperature (°C)	125-132	98-115	100-125	60-100
Heat distortion temperature (°C@66 psi)	80-90	40-44	55-80	—

2-6 انواع روش های پلیمریزاسیون اتیلن در صنعت

پلی اتیلن در مقیاس تجاری عمدتاً به دو روش پلیمریزاسیون رادیکالی و کاتالیستی تهیه می شود.

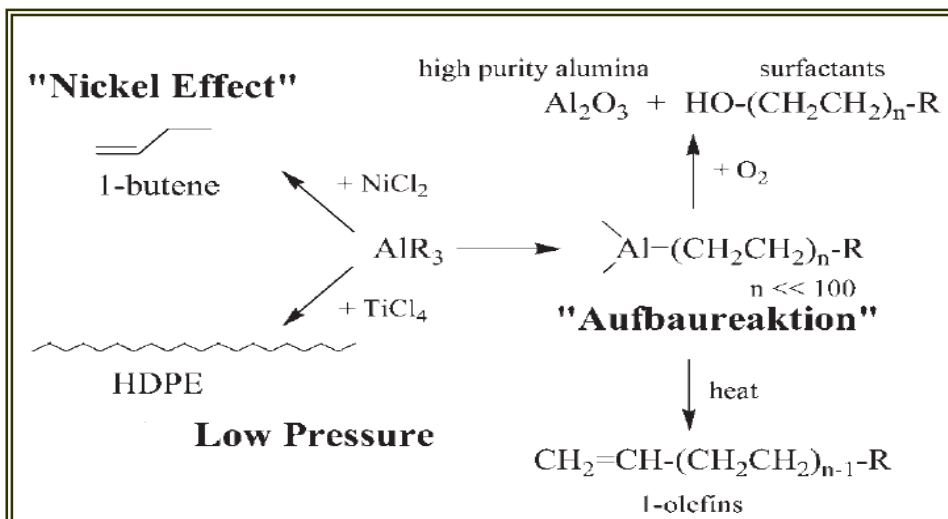
2-6-1 پلیمریزاسیون رادیکالی

فرآیند شیمیایی تولید پلی اتیلن در این روش از طریق واکنش های رادیکالی انجام می گیرد. فرایند در فشار و دمای بالا انجام می شود و کنترلی روی تولید زنجیرهای مختلف وجود ندارد. به همین دلیل پلیمری با شاخه های بزرگ و کوچک تشکیل می شود. با مقدار کمی آغازگر (یعنی ترکیبی که بتواند رادیکال آزاد تولید کند)، در فشار و دمای بالا واکنش آغاز می شود و بدین ترتیب پلیمریزاسیون اتفاق می افتد. این پلیمریزاسیون همانند بسیاری از واکنش های زنجیری شامل سه مرحله ی آغاز، انتشار و پایان است. خواص پلیمر حاصل همچون درجه ی پلیمریزاسیون و بلورینگی در این روش به عواملی مانند دما، فشار، حلال پلیمریزاسیون و غیره، بستگی دارد.

2-6-2 پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن

در این دسته بندی، پلیمریزاسیون کاتالیستی (کتوردیناسیونی) اتیلن قرار می گیرد که اکثر کاتالیست های مورد استفاده در این روش در این فصل توضیح داده می شود. مهم ترین ویژگی این روش ها امکان انجام فرایند پلیمریزاسیون در دما و فشار پایین است، که امکان ایجاد زنجیرهای بلند و خطی پلی اتیلن را فراهم می کند. همچنین از نظر ایمنی کار، بسیار مناسب است. روش ها و تجهیزات در این نوع پلیمریزاسیون، با هزینه ی کمتری فراهم می گردد و معمولاً از روش تهیه ی رادیکالی مقرون به صرفه تر است. اگر نگاهی به تاریخچه این روش پلیمریزاسیون بیندازیم در می یابیم که چندین گروه تحقیقاتی در تلاش بودند تا بر مشکلات فشار و دمای بالا برای پلیمریزاسیون فائق آیند. Max Fischer در BASF AG کشف کرد که اتیلن در حضور مخلوط پودر Al با $TiCl_4$ تولید مایع با وزن مولکولی بالا و پلیمر جامد به عنوان محصول فرعی می کند [8]. در اوایل دهه 1950 سه گروه تحقیقاتی Standard Oil of Indiana، Phillips Petroleum Co و Karl Ziegler و همکارانش در Mulheim/Ruhr به طور مستقل سه کاتالیست متفاوت برای پلیمریزاسیون اولفین ها کشف کردند، که می توانستند HDPE را در دما و فشار پایین تولید کنند. این سه کاتالیست بر پایه پلیمریزاسیون کتوردیناسیونی و به سه روش متفاوت عمل می کردند. کاتالیست Standard Oil، اکسید مولیبدن ساپورت شده روی آلومینا و کاتالیست Phillips، اکسید کروم ساپورت شده روی سیلیکا بود. کاتالیست های Ziegler هم از واکنش هالیدهای فلزات واسطه با ترکیبات آلی فلزی تهیه شده بود. بعد ها دو روش آخر به شکل گسترده ای تجاری شدند [9].

اوایل دهه 1920 Ziegler تحقیقاتش را روی دسته جدیدی از ترکیبات آلی فلزی و کاربردشان در تشکیل پیوند C-C متمرکز کرد و در ادامه تحقیقاتش در سال 1952 واکنش آفبا¹ را ارائه داد. در این واکنش تصور می شد که رشد زنجیر از طریق نفوذ² اتیلن به پیوند Al-C (تری آلکیل آلومینیوم) انجام می شود. زیگلر ساخت مجموعه آزمایشگاهی را برای واکنش آفبا آغاز کرد، اما واکنش فقط تا یک مرحله پیشرفت کرد. بجای آلکن های سنگین، 1-بوتن تشکیل شد [10]. 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 قرار داد. در حضور کروم مقدار کمی از پلیمر با جرم مولکولی بالا بدست آمد و پس از آن با استفاده از فلز زیرکونیوم مقدار زیادی پلیمر سنتز شد 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 قرار داد. اما موفقیت آمیز نبود. علت این امر پایداری بالای رادیکال آلیل تولید شده در واکنش بود [10]. کل فرآیند پلیمر شدن زیگلر در شکل 2-8 ارائه شده است.



شکل 2-8 واکنش آفبای زیگلر، اثر نیکل و فرآیند فشار پایین تولید پلی اتیلن خطی با چگالی بالا [10]

Giulio Natta و همکارانش یکسال بعد از کشف زیگلر موفق به پلیمریزاسیون پروپیلن با استفاده از کاتالیست زیگلر شدند. ناتا تشخیص داد که پلی پروپیلن بدست آمده از دیاستئرومرهای³ با خواص فیزیکی متفاوت تشکیل شده است. آنها جداسازی به روش استخراج با حلال را انجام دادند. ناتا با بررسی نتایج بدست آمده از X-ray پلی پروپیلن، سه نوع آرایش بندی⁴ برای این ماده به نام ایزوتاکتیک (یا تک نظم)، سندیوتاکتیک (هم نظم) و اتاکتیک (بی نظم)⁵ تعریف کرد (شکل 2-9).

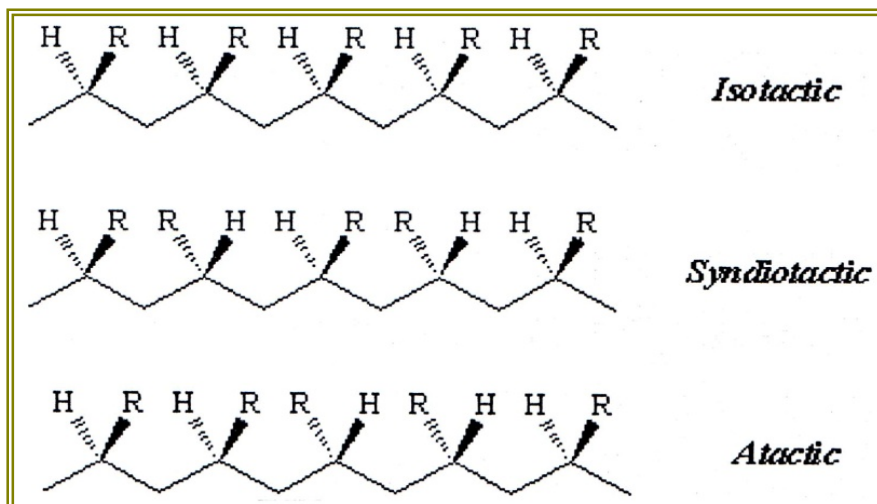
¹ Aufbau

² Insertion

³ Diastereoisomer

⁴ Conformation

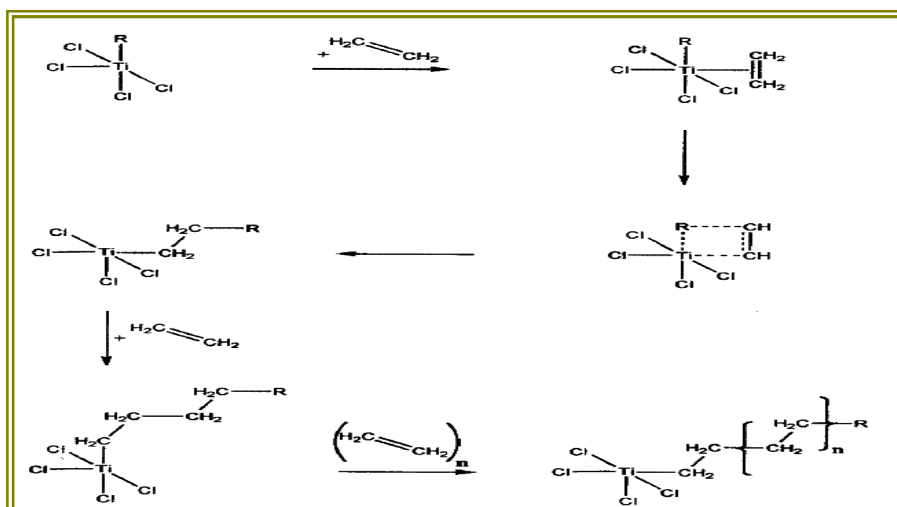
⁵ Atactic



شکل 2-9 سه نوع ساختار فضایی پلی پروپیلن [11]

7-2 کاتالیست زیگلر-ناتا

کاتالیست زیگلر-ناتا عموماً به کمپلکسی گفته می‌شود که از ترکیب آلکیل هالید با نمک فلز واسطه به دست می‌آید. معمول ترین کاتالیست زیگلر-ناتا کمپلکسی از تری اتیل آلومینیم و تیتانیم کلراید است. شمای کلی واکنش در شکل 2-10 نشان داده شده است.



شکل 2-10 پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست زیگلر-ناتا [12]

این واکنش در شرایط نسبتاً ملایمی انجام گرفته و پلیمر بدون شاخه تولید می‌گردد، به همین دلیل پلیمر حاصله دانسیته ی بالایی داشته و مهم ترین روش تولید پلی اتیلن با دانسیته ی بالا محسوب می‌شود. در دهه 1960 بدلیل فعالیت و فضاگزینی پایین کاتالیست‌ها، خالص سازی به وسیله حلال های استخراج انجام می‌گردید. فرایند تولیدی برای اولین نسل پلی پروپیلن، فرآیند مشکلی را به همراه داشت و همچنین پلیمر تولیدی پایداری گرمایی ضعیفی را نشان می‌داد. در اواخر دهه 1960 کاتالیست های زیگلر-ناتا ساپورت شده بر روی $MgCl_2$ معرفی شدند. در این روش نیاز به حذف باقیمانده های کاتالیستی و محصولات فرعی نبود. معرفی $MgCl_2$ به عنوان یک ساپورت ایده آل برای کاتالیست های زیگلر-ناتا یک فضای جدیدی را

در زمینه پلیمریزاسیون این کاتالیست‌ها هم از نقطه نظر تئوری و هم از نقطه نظر صنعتی ایجاد کرد. در طول دهه 1980 توسعه کاتالیست‌های فوق العاده فعال¹ زیگلر-ناتا بر پایه $MgCl_2$ منجر به رشد انفجاری محصولات پلی اولفینی در مقایسه با گذشته شد. معرفی ساپورت‌های کاتالیستی به طور قابل توجهی پیچیدگی ساختمان کاتالیستی را به همراه داشت به طوری که علیرغم استفاده بسیار زیاد این مواد در صنعت و تحقیقات گسترده که توسط مؤسسات دانشگاهی و صنعتی روی این کاتالیست‌ها انجام گرفته، هنوز درک کاملی از رفتار کاتالیست بدست نیامده است. نه تنها خود کاتالیست بلکه پدیده‌های فیزیکی-شیمیایی نظیر محدودیت‌های انتقال جرم از سطح مشترک گاز-مایع در راکتورهای دوغابی، رفتار شکافته شدن² کاتالیست انتقال منومر به مراکز فعال و انتقال گرمای تولید شده سینتیک مشاهده شده را پیچیده تر می‌کند [12]

2-7-1 دسته بندی کاتالیست‌های زیگلر-ناتا

دسته بندی کاتالیست‌های زیگلر-ناتا فقط به فاکتورهای مرتبط با کاربردهای صنعتی محدود نمی‌شود، این دسته بندی حتی شامل کاتالیست‌هایی که در فرآیندهای پلیمریزاسیون صنعتی کاربرد دارند نیز می‌باشد. کاتالیست‌های مورد استفاده در پلیمریزاسیون اولفین‌ها را به سه گروه عمده تقسیم می‌کنند [13-15].

1- کاتالیست‌های همگن³

2- کاتالیست‌های شبه همگن⁴

3- کاتالیست‌های ناهمگن⁵

2-8 کاتالیست‌های متالوسن

بعد از کشف کاتالیست‌های زیگلر-ناتا تلاش‌های زیادی برای دست یابی به کاتالیست‌های همگن و فضا ویژه انجام گرفت اما هیچ کدام نتیجه ای در بر نداشت، تا اینکه کشف و سنتز کاتالیست‌های متالوسن با ساختار حجیم و سخت، با استفاده از فلزات واسطه‌ی گروه چهارم، نظیر زیرکونیم و هافنیم، همراه متیل آلومینوکسان (MAO) در یچه ای جدید در صنعت پلیمر گشود. این کشف هم از نظر علمی و هم صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرد. چرا که علاوه بر ارزش بالای علمی، راه جدیدی به سوی تولید پلیمرهایی با خواص منحصر به فرد باز کرد. ساختار کمپلکس کاتالیست متالوسن اولیه در شکل 2-11 نشان داده شده است [15-17].

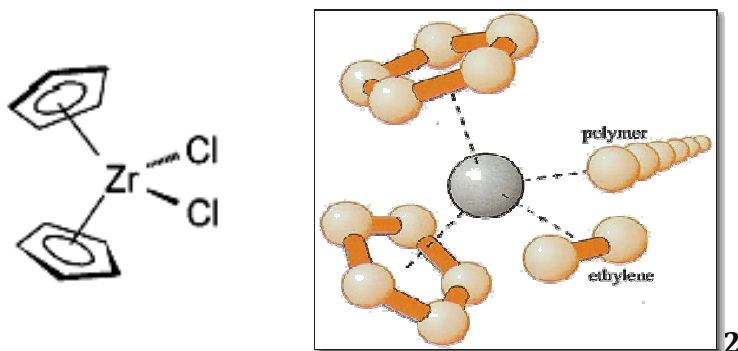
¹ Super active catalyst

² Fragmentation

³ Homogeneous

⁴ Pseudo-homogeneous

⁵ Heterogeneous



شکل 2-11 ساختار کمپلکس متالوسن (زیرکونوسن) [15].

در اواسط دهه‌ی 1950، برسلو¹ و نیوبرگ² اولین افرادی بودند که کاتالیست متالوسن را کشف کردند این سیستم کاتالیستی عبارت بود از کمپلکس بیس سیکلو پنتادی انیل تیتانیوم دی کلراید (Cp_2TiCl_2)، و دی آلکیل آلومینیم ($AlEt_2Cl$ یا $AlMe_2Cl$). آنها متوجه شدند که این ترکیب، اتیلن را پلیمریزه می‌کند و به این ترتیب نسل ششم کاتالیست‌های زیگلر-ناتا پا به عرصه گذاشت [17]. دسته‌ی معدودی از کاتالیست‌های زیگلر-ناتا به عنوان کاتالیست‌های هموزن شناخته شده‌اند، که کاتالیست‌های متالوسن، مهم ترین دسته از این نوع کاتالیست‌ها محسوب می‌شوند. کاتالیست‌های هموزن بر پایه‌ی تیتانوسن و کمک کاتالیست دی آلکیل آلومینیم کلرید، برای اولین بار در کوپلیمریزاسیون اتیلن و پروپیلن استفاده شد. مهم ترین ویژگی قابل توجه در مورد کوپلیمر حاصل، درجه‌ی یکنواختی بالایی بود که در محصول مشاهده شد [18].

مشکل اساسی در مورد این سیستم کاتالیستی، فعالیت بسیار ضعیفی بود که در پلیمریزاسیون اولفین‌ها از خود نشان داد. حتی کمپلکس‌های زیرکونوسن بوسیله‌ی دی آلکیل آلومینیم کلراید، فعال نمی‌شدند و فعالیت پلیمریزاسیون بسیار ناچیزی داشتند. به همین دلیل این کشف بزرگ خیلی زود به فراموشی سپرده شد و نزدیک به 20 سال مورد توجه قرار نگرفت [18].

2-8-الف فعالیت کمپلکس متالوسن

در شرایط یکسان، فعالیت پلیمریزاسیون انواع مختلف کمپلکس متالوسن، بسته به نوع لیگاند و فلز واسطه متفاوت است. معمولاً هرچه گروه‌های استخلافی الکترون کشنده‌تر باشد، مرکز فعال کمپلکس تمایل بیشتری به جذب الکترونهای π منومر خواهد داشت و فعالیت افزایش می‌یابد. از طرفی طرز آرایش فضایی این گروه‌های حجیم، موجب تولید پلیمرهای فضا ویژه می‌گردد. نوع اتم مرکزی هم در فعالیت پلیمریزاسیون تأثیر گذار است. کمپلکس‌های زیرکونوسن فعالیت بیشتری نسبت به کمپلکس‌های تیتانیم و هافنیم دارد. کمپلکس‌های هافنوسن پلیمرهایی با جرم مولکولی بالاتر تولید می‌کند [19].

¹ Breslow

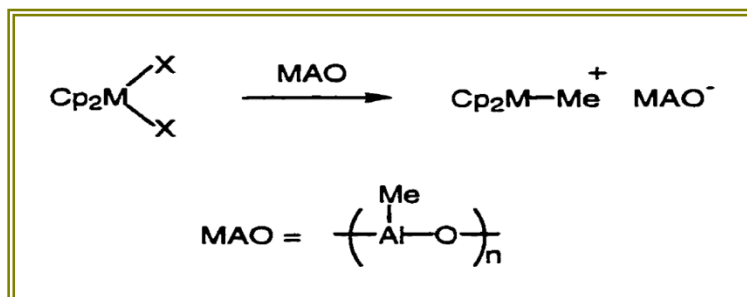
² Newberg

2-8-ب فعال کننده‌ی کمپلکس متالوسن

سیستم کاتالیستی متالوسن، شامل دو جزء می‌باشد. کمپلکس متالوسن و کمک کاتالیست که به عنوان فعال کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تولید پلیمر در مقیاس تجاری، هر دو جزء کاتالیست مورد توجه بوده و تحقیقات وسیعی به منظور یافتن سیستم کاتالیستی مناسب تر، انجام گرفته است. اولین کمک کاتالیست استفاده شده برای این سیستم ها، دی آلکیل آلومینیم کلراید (AlMe_2Cl , AlEt_2Cl) بود [20]. در ادامه از ترکیبات ارگانو متال دیگری از همین خانواده مانند AlMe_3 و AlR_2F استفاده شد، که فعال کننده‌های بهتری بودند [21].

مناسب ترین کمک کاتالیست برای متالوسن ها، آلومینوکسان ها هستند. آلومینوکسان ها ترکیباتی هستند که از آلکیل های آلومینیم مشتق شده اند. ساختار آنها معمولاً با فرمول $[\text{Al}(\text{R})-\text{O}]_n$ نشان داده می‌شود که گروه R می‌تواند متیل، اتیل، ایزو بوتیل و یا ترشیو بوتیل باشد، و n هم بین 4 تا 25 متغیر است [22]. با توجه به گروه آلکیل، آلومینوکسان ها به نامهای متیل آلومینوکسان (MAO)، اتیل آلومینوکسان (EAO) و ترشیو بوتیل آلومینوکسان (TBAO) و غیره نامگذاری شده اند. متیل آلومینوکسان واکنش پذیرترین و فعال کننده ترین، آلومینوکسان است. این ترکیب به صورت خالص، جامدی سفید رنگ، غیر بلورین و آتش گیر است و در حلالهای آروماتیک حل می‌شود [23]. مهم ترین مسأله در مورد متیل آلومینوکسان سنتز آن است. پیش ماده‌ی مورد نیاز برای سنتز آن، تری متیل آلومینیم است که شدیداً واکنش پذیر، و از طرفی بسیار گران قیمت است. دلیل آن هم این است، که تری متیل آلومینیم از کلرومتان تهیه می‌شود. اما در مقابل، ترکیباتی مثل تری اتیل آلومینیم، مستقیماً از اتیلن تهیه شده و سنتز آن کم هزینه تر است [24].

ساختار واقعی متیل آلومینوکسان به طور دقیق شناسایی نشده است. داده‌های NMR نشان داده که همه‌ی اتمهای آلومینیم 4 کئوردینه و همه‌ی اتم های اکسیژن 3 کئوردینه اند [25]. همانطور که در شکل 2-12 دیده می‌شود واکنش جابه‌جایی لیگاندسریعی برای تولید Cp_2MMe در مجاورت مقدار اضافی MAO رخ می‌دهد و سیستم از نظر کاتالیستی فعال می‌گردد [26].



شکل 2-12 واکنش کاتالیست متالوسن با MAO و ایجاد ذره فعال کاتالیستی [26].