

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



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

نگارش

نرجس صمدیه

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

تقدیم به

روح پر فوق پدر بزرگوارم

که اگر چه ۱۶ سال است که در کنارم نیست اما آموزه هایش همیشه سر لوحه ی زندگی من است و به یاد او زنده ام
و اسوه ی صبر و دل سوزی، حامی و مشوق محطه های زندگی،

مادر فد اکارم

که مهربانی و گذشت را در کوشم زمرمه کردو

پدر بزرگ و مادر بزرگ عزیزم

که سخت کوشی و جدیت را به من آموختند و

همسر مهربانم

که شاه کلید اعتماد به نفس من نگاه تائید کردی و وجودش کرمانش زندگی ام و

خواهر و برادران عزیزم

که همیشه همراه و مشوق من در تمامی مراحل زندگی بوده و هستند...

تقدیر و سپاس فراوان از:

- زحمات و حمایت های بی دریغ استاد ارجمند جناب آقای دکتر نظوری که رهنمودهای ایشان بهواره روشنگر را بهم بود و من مدیون مساعدت

های ایشان خواهم بود.

- استاید محترم جناب آقای دکتر مسعودی و سرکار خانم دکتر پتول اخلاقی نیا که کار داوری پایان نامه ی برابر عمده داشتند.

- کلیه استاید گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد که طی این دوره از تجارب علمی ایشان بهره مند بودم.

- همکاری و مساعدت دوستان عزیزم خانم اعتمادی نیا و کاظمی و آقایان محمدی، دکتر سندروس، نظیف، دکتر دواندی و کلیه ی دوستانم در

آزمایشگاه تحقیقاتی سونو شیمی.

پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست های

Late transition metal بر اساس فلز نیکل

چکیده:

کاتالیست [۳،۶-دی ترشیوبوتیل-۱-(فنیل ایمینو متیلن) نفتالن-۲-اکسی] نیکل دی برماید تحت شرایط کنترل شده از ۳،۶-دی-ترشیوبوتیل-۲-هیدروکسی نفتالن-۱-کربالدهید و آنیلین سنتز شد و برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفت. متیل آلومینوکسان (MAO) به عنوان کمک کاتالیست و رباینده آلودگی مورد استفاده واقع شد. بیشترین فعالیت کاتالیست در دمای 12°C به دست آمد که با افزایش دما، فعالیت کاتالیست کاهش یافت. بیشترین اکتیویته در زمان ۱۳ دقیقه پس از شروع واکنش بود و پس از این زمان فعالیت کاتالیست کاهش یافت. همچنین وزن مولکولی متوسط پلیمر به دست آمده در دماهای مختلف، برای کاتالیست محاسبه شد. وزن مولکولی متوسط در دمای 0°C ، $3/1 \times 10^5$ دالتون به دست آمد اما در دمای 60°C به مقدار $7/5 \times 10^4$ دالتون کاهش یافت. درصد بلورینگی و نقطه ذوب پلیمر با افزایش دما به ترتیب از ۵۸٪ به ۱۴٪ و از 130°C به 89°C کاهش نشان دادند. طیف های ^{13}C NMR و ^1H NMR در دماهای 20°C و 60°C بررسی شد و مشخص شد که با افزایش دما پلیمر حاصل شاخه دارتر می شود.

فهرست

فصل اول: معرفی، تاریخچه و معرفی انواع پلی اتیلن

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ پلی اتیلن ۳
- ۳-۱ تاریخچه ۳
- ۴-۱ طبقه بندی انواع پلی اتیلن ۵
- ۱-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) ۵
- ۲-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی بالا با پیوند عرضی (HDXLPE or PEX) ۶
- ۳-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی پایین خطی (LLDPE) ۶
- ۴-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی پایین LDPE ۷
- ۵-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی بسیار پایین (VLDPE) ۸
- ۶-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی متوسط (MDPE) ۸
- ۷-۴-۱ پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE) ۸
- ۵-۱ خواص پلی اتیلن ۱۰

فصل دوم: پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن

- ۱-۲ تاریخچه پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن ۱۲
- ۲-۲ کاتالیست های زیگلر-ناتا ۱۲
- ۱-۲-۲ دسته بندی کاتالیست های زیگلر-ناتا ۱۵
- ۱-۱-۲-۲ کاتالیست های همگن زیگلر-ناتا ۱۵
- ۲-۱-۲-۲ کاتالیست های شبه همگن زیگلر-ناتا ۱۵
- ۳-۱-۲-۲ کاتالیست های ناهمگن زیگلر-ناتا ۱۶
- ۳-۲ کاتالیست های متالوسن ۱۶
- ۱-۳-۲ دلایل جذابیت کاتالیست های متالوسن ۱۹
- ۴-۲ کاتالیست های Late transition metal ۱۹
- ۱-۴-۲ فرآیند SHOP ۲۰
- ۱-۴-۲ انواع لیگاندها ۲۲

۲۲	۱-۴-۲ لیگاندهای دو دندان (پالادیوم و نیکل).....
۲۴	۲-۴-۲ لیگاندهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین.....
۲۶	۳-۴-۲ کاتالیست های نیکل با لیگاندهای کیلیت ساز N,O.....
۲۸	۳-۴-۲ سایر لیگاندها.....
۳۱	۲-۴-۲ کمک کاتالیست.....
۳۲	۱-۲-۴-۲ نقش کمک کاتالیست بر پلیمریزاسیون.....

فصل سوم: سنتز کاتالیست‌های کیلیت دهنده N, O و مکانیسم پلیمریزاسیون

۳۴	۱-۳ مقدمه.....
۳۵	۲-۳ سنتز کاتالیست های N,O.....
۳۵	۱-۲-۳ سنتز لیگاندهای کیلیت دهنده ی N,O.....
۳۶	۲-۲-۳ واکنش لیگاندها با پیش ماده کاتالیست.....
۴۰	۳-۳ نقش اجزاء تشکیل دهنده کاتالیست بر پلیمریزاسیون.....
۴۰	۱-۳-۳ اثر فلز واسطه.....
۴۱	۲-۳-۳ اثر نوع استخلاف روی حلقه آریل.....
۴۱	۳-۳-۳ اثر کمک کاتالیست.....
۴۳	۱-۳-۳-۳ اثر کمک کاتالیست بر پلیمریزاسیون.....
۴۳	۲-۳-۳-۳ اثر کمک کاتالیست بر مورفولوژی پلیمر.....
۴۳	۴-۳ نگهدارنده (ساپورت).....
۴۵	۵-۳ مکانیسم پلیمریزاسیون.....

فصل چهارم: بخش تجربی

۴۹	۱-۴ مقدمه.....
۴۹	۲-۴ مواد.....
۵۰	۳-۴ وسایل و تجهیزات.....
۵۱	۱-۳-۴ سیستم دستگاه تقطیر.....
۵۱	۲-۳-۴ سیستم نگهداری و انتقال اجزاء کاتالیست.....
۵۱	۳-۳-۴ گلاوباکس.....
۵۲	۴-۳-۴ راکتور پلیمریزاسیون.....
۵۲	۵-۳-۴ سیرکولاتور.....

۵۲۶-۳-۴ پمپ خلاء.....
۵۳۷-۳-۴ ستون تزریق منومر.....
۵۳۴-۴ بخش تجربی.....
۵۳۱-۴-۴ روش سنتز کاتالیست.....
۵۳۱-۱-۴-۴ سنتز لیگاند.....
۵۸۲-۱-۴-۴ سنتز کاتالیست.....
۶۰۲-۴-۴ محلول کمک کاتالیست.....
۶۰۳-۴-۴ پلیمریزاسیون اتیلن.....
۶۰۱-۳-۴-۴ پلیمریزاسیون در فشار پایین اتیلن.....
۵۹۲-۳-۴-۴ پلیمریزاسیون در فشارهای بالای اتیلن.....
۵۹۴-۴-۴ دستگاه‌ها و تکنیک‌های مورد استفاده.....
۵۹۱-۴-۴-۴ ویسکومتر.....
۶۴۲-۴-۴-۴ گرماسنجی روبش تفاضلی (DSC).....
۶۴۳-۴-۴-۴ طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته‌ای.....

فصل پنجم: بحث و نتیجه‌گیری

۶۶۱-۵ مقدمه.....
۶۳۲-۵ بررسی تأثیر غلظت کمک کاتالیست MAO بر رفتار پلیمریزاسیون.....
۶۶۳-۵ بررسی سینتیک پلیمریزاسیون (تأثیر زمان بر رفتار کاتالیست در پلیمریزاسیون).....
۷۰۴-۵ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار کاتالیست.....
۶۸۵-۵ محاسبه ی جرم ملکولی نمونه با استفاده از روش ویسکومتر.....
۷۲۱-۵-۵ بررسی تأثیر دما بر متوسط ویسکوزیته ی وزن مولکولی.....
۷۱۶-۵ آنالیز حرارتی نمونه‌های پلیمری (DSC).....
۷۴۱-۶-۵ اثر دما بر بلورینگی و نقطه ذوب پلیمر.....
۷۳۷-۵ آنالیز ریز ساختار پلیمر توسط طیف ^{13}C NMR.....
۷۶۸-۵ نتیجه‌گیری.....
۷۷مراجع.....
۸۵ضمائم.....

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱ ساختار سه بعدی پلی اتیلن [۴]..... ۳
- شکل ۱-۲ ساختار سه بعدی HDPE [۶]..... ۶
- شکل ۱-۳ مصرف جهان HDPE [۶]..... ۶
- شکل ۱-۴ پلی اتیلن با چگالی پایین خطی (LLDPE) [۶]..... ۷
- شکل ۱-۵ ساختار فضایی LDPE [۹]..... ۸
- شکل ۱-۶ مصرف جهانی LDPE [۹]..... ۸
- شکل ۲-۱ پلی اتیلن LDPE , HDPE [۱۴]..... ۱۴
- شکل ۲-۲ پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست زیگلر-ناتا [۱۸]..... ۱۳
- شکل ۲-۳ کاتالیست های متالوسن [۲۸]..... ۱۶
- شکل ۲-۴ ساختار متیل آلومینوکسان [۳۵]..... ۱۸
- شکل ۲-۵ واکنش کاتالیست متالوسن با MAO و ایجاد ذره فعال کاتالیستی [۳۶]..... ۱۸
- شکل ۲-۶ کاتالیست های Late Transition Metal [۴۳]..... ۲۰
- شکل ۲-۷ الیگومریزاسیون اتیلن با کاتالیست Late metal [۴۳]..... ۲۱
- شکل ۲-۸ مکانیسم فرآیند SHOP [۴۵]..... ۲۱
- شکل ۲-۹ کاتالیست های α -دی ایمین [۴۶]..... ۲۲
- شکل ۲-۱۰ مکانیسم شاخه دار شدن پلی اتیلن توسط کاتالیست های α -دی ایمین [۵۱]..... ۲۳
- شکل ۲-۱۱ ساختار کلی کاتالیست های ۲و۶-بیس (آریل ایمینو) پیریدین [۴۶]..... ۲۴
- شکل ۲-۱۲ گروه های کربونیل لیگاندهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین [۵۸]..... ۲۵
- شکل ۲-۱۳ گروه های آمینی لیگاندهای بیس (آریل ایمینو) پیریدین [۵۸]..... ۲۶
- شکل ۲-۱۴ ساختار کاتالیست های نیکل با لیگاندهای کیلیت ساز N,O [۵۹]..... ۲۷
- شکل ۲-۱۵ واکنش تهیه کاتالیست های نیکل با لیگاندهای کیلیت ساز N,O [۶۱]..... ۲۷
- شکل ۳-۱ برخی کاتالیست های N,O نیکل [۷۷]..... ۳۴
- شکل ۳-۲ سنتز کتوانامین [۷۸]..... ۳۵
- شکل ۳-۳ سنتز سالیسیل الیدیمین [۷۹]..... ۳۵
- شکل ۳-۴ تبدیل لیگاندهای 3a-g به کاتالیست 4a-g [۷۹]..... ۳۶

- شکل ۳-۵ کاتالیست های بسیار فعال نیکل در پلیمریزاسیون اتیلن [۸۱، ۸۲]..... ۳۷
- شکل ۳-۶ سنتز کاتالیست سالیسیل الیدیمیناتو نیکل [۷۹]..... ۳۸
- شکل ۳-۷ سنتز پلی اتیلن با کمپلکس نیکل II بر پایه ی لیگاند های انولاتوایمینو [۷۸]..... ۴۰
- شکل ۳-۸ اثر استخلاف بر وزن مولکولی [۹۱]..... ۴۱
- شکل ۳-۹ تشکیل کاتالیست late transition metal ساپورت شده [۹۶]..... ۴۴
- شکل ۳-۱۰ مکانیسم پلیمریزاسیون توسط کاتالیست های Late transition metal [۳۰]..... ۴۶
- شکل ۳-۱۱ مکانیسم های پیشنهاد شده برای فرآیند انتقال زنجیر [۹۸]..... ۴۷
-
- شکل ۴-۱ رآکتور Buchi..... ۵۲
- شکل ۴-۲ سنتز ۳،۶-دی-ترشیوبوتیل-۲-هیدروکسی نفتالن-۱-کربالدهید..... ۵۳
- شکل ۴-۳ طیف $^1\text{HNMR}$ ۳،۶-دی-ترشیوبوتیل-۲-هیدروکسی نفتالن-۱-کربالدهید..... ۵۴
- شکل ۴-۴ سنتز لیگاند ۳،۶-دی متیل-۱-(فنیل ایمینو متیلن) نفتالن-۲-ال..... ۵۵
- شکل ۴-۵ طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند ۳،۶-دی متیل-۱-(فنیل ایمینو متیلن) نفتالن-۲-ال..... ۵۶
- شکل ۴-۶ ساختار کاتالیست [۳،۶-دی متیل-۱-(فنیل ایمینو متیلن) نفتالن-۲-اکسی] نیکل دی برماید..... ۵۷
- شکل ۴-۷ طیف IR کاتالیست [۳،۶-دی متیل-۱-(فنیل ایمینو متیلن) نفتالن-۲-اکسی] نیکل دی برماید..... ۵۷
- شکل ۴-۸ شمایی از ویسکومتر آبلهود..... ۵۹
-
- شکل ۵-۱ نمودار بررسی تاثیر غلظت MAO بر رفتار کاتالیست در پلیمریزاسیون..... ۶۴
- شکل ۵-۲ بررسی تاثیر زمان بر کاتالیست..... ۶۶
- شکل ۵-۳ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار کاتالیست..... ۶۸
- شکل ۵-۴ نمودار M_v بر حسب دما..... ۷۰
- شکل ۵-۵ ترموگرام DSC نمونه پلیمر به دست آمده در شرایط..... ۷۲
- شکل ۵-۶ ترموگرام DSC نمونه پلیمر به دست آمده در شرایط..... ۷۲
- شکل ۵-۷ طیف رزونانس مغناطیسی کربن ۱۳ پلیمر تولیدی در دمای ۲۰ درجه ی سانتی گراد..... ۷۳
- شکل ۵-۸ طیف رزونانس مغناطیسی پروتون پلیمر تولیدی در دمای ۲۰ درجه ی سانتی گراد..... ۷۳
- شکل ۵-۹ طیف رزونانس مغناطیسی کربن ۱۳ پلیمر تولیدی در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد..... ۷۴
- شکل ۵-۱۰ طیف رزونانس مغناطیسی پروتون پلیمر تولیدی در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد..... ۷۵

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۱ برخی از خواص اصلی انواع پلی اتیلن [۹]..... ۹
- جدول ۱-۲ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-X [۶۲]..... ۲۸
- جدول ۲-۲ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-N [۶۲]..... ۲۹
- جدول ۳-۲ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-O [۶۲]..... ۳۰
- جدول ۴-۲ لیگاندهای مربوط به کی لیت P-O [۶۲]..... ۳۱
- جدول ۱-۵ تاثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون..... ۶۴
- جدول ۲-۵ بررسی تاثیر زمان بر رفتار کاتالیست..... ۶۶
- جدول ۳-۵ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار کاتالیست..... ۶۷
- جدول ۴-۵ بررسی تاثیر دما بر متوسط ویسکوزیته وزن مولکولی پلیمر..... ۷۰
- جدول ۵-۵ نتایج حاصل از ترموگرام های DSC..... ۷۱

فصل اول

معرفی، تاریخچه و

طبقه‌بندی انواع پلی اتیلن

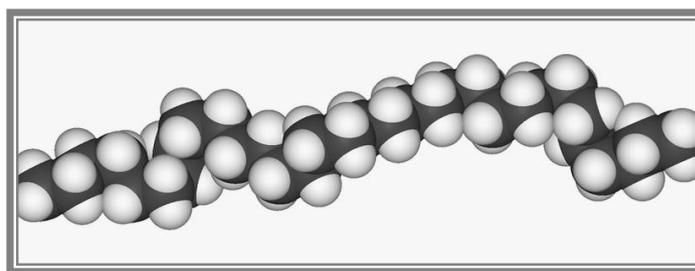
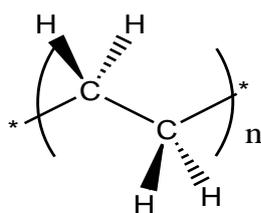
۱-۱ مقدمه

یونانیان باستان مواد را به سه دسته ی حیوانی، گیاهی و مواد معدنی تقسیم کرده بودند که بخش عمده ی مواد گیاهی و حیوانی را پلیمرها تشکیل می دهند [۱]. پلیمرها در حقیقت مولکول های بسیار بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی از مولکول های کوچک به نام مونومر تشکیل می شوند، که این واحدهای تکرار شونده ی مونومری از طریق پیوند کوالانسی به هم متصل هستند. مونومرها به طور کلی مولکول های ساده ای هستند که شامل یک پیوند دوگانه یا حداقل دو گروه عاملی فعال می باشند. وجود پیوند دوگانه و یا گروه عاملی فعال به عنوان نیروهای پیش برنده عمل می کند تا مولکول های تکرار شونده به هم متصل شوند و مولکول پلیمر ساخته شود. این فرایند تبدیل مولکول مونومر به مولکول پلیمر به عنوان پلیمریزاسیون شناخته شده است [۲].

امروزه از پلیمرها در بسیاری از زمینه ها استفاده می شود. از میان ترکیبات آلی هیچ کدام به اندازه پلیمرها و مواد پلیمری بر زندگی روزمره انسان اثر نگذاشته است و حضورشان در صنعت و زندگی ملموس نمی باشد. استفاده از این ترکیبات در ساخت ظروف یکبار مصرف، مصالح ساختمانی کامپوزیت های مختلف منسوجات تا ساخت ریز پردازنده های کامپیوتر و استفاده در علم پزشکی گسترده است. در این بین پلی اولفین ها از نظر کمی، بیشترین سهم را به خود اختصاص داده اند. صنعت پلی اولفین یکی از مهمترین صنایع در سطح جهان می باشد و تولید جهانی آن ها 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. با وجود این که حدود نیم قرن از تجاری شدن پلی اولفین گذشته است. به علت طبیعت کالایی پلی اولفین ها این صنعت تا به امروز نیز در دارای سریعترین رشد در میان صنایع پلیمر و دیگر صنایع می باشد [۳]. یکی از مهمترین و پر مصرف ترین پلی اولفین ها در سراسر جهان پلی اتیلن می باشد. در این فصل انواع پلی اتیلن مورد بررسی قرار می گیرد و تاریخچه و روش های سنتز انواع پلی اتیلن به طور اجمالی بیان می شود.

۲-۱ پلی اتیلن

پلی اتیلن یکی از ساده ترین و ارزان ترین پلیمر هاست. این ماده از پلیمریزاسیون اتیلن به دست می‌آید و به طور خلاصه PE نشان داده می شود. سنتز پلی اتیلن از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی، افزایش یونی، کئوردیناسیون یونی یا پلیمریزاسیون افزایش کاتیونی است. هر روش نوع متفاوتی از پلی اتیلن را تولید می‌کند. پلیمریزاسیون کئوردیناسیونی جایگاه خاصی را در علم و تکنولوژی پلیمر به خود اختصاص داده است. اگر چه مدت کوتاهی است که این نوع پلیمریزاسیون به عنوان شاخه ای از علم پلیمر گسترش یافته، اما سهم بسیاری در پیشرفت روز افزون علم پلیمر داشته است [۴]. در شکل ۱-۱ ساختار فضایی پلی اتیلن نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ ساختار سه بعدی پلی اتیلن [۴].

۳-۱ تاریخچه

اولین بار پلی اتیلن به صورت کاملا تصادفی در سال ۱۸۹۸ توسط شیمیدان آلمانی Hans von- pechmann- در اثر حرارت دادن دی آزومتان سنتز شد. پس از آن که همکارانش Friedrich Tschirner و Eugen Bamberger مشخص کردند که جامدی سفید رنگ و موم مانند است او متوجه شد که این ماده شامل زنجیرهای طولی از CH_2 است و آن را پلی متیلن نامید. همچنین سنتز صنعتی و کاربردی پلی اتیلن برای اولین بار (کاملا تصادفی) در سال ۱۹۳۳ در انگلستان در شرکت ICI (صنایع شیمیایی سلطنتی) توسط Eric Fawcett و Reginald Gibson انجام شد. زمانی که اتیلن و بنز آلدهید را در

فشار های بسیار بالا (چند صد اتمسفر) مخلوط کردند، ماده ای مومی و سفید رنگ به دست آوردند. دلیل چنین واکنشی وجود اکسیژن به صورت ناخالصی در دستگاه بود که به عنوان آغازگر پلیمریزاسیون عمل کرده بود. در سال ۱۹۳۵ Michel Perrin از دیگر شیمیدان های ICI این روش را توسعه داد و پلی اتیلن را تحت فشار بالا سنتز کرد و این روش در سال ۱۹۳۹ اساس تولید صنعتی LDPE^۱ شد [۵].

با کشف چندین کاتالیست که پلیمریزاسیون اتیلن در دما و فشار ملایم تری نسبت به روش های دیگر امکان پذیر شد، اتفاقی مهم در سنتز پلی اتیلن رخ داد. اولین کاتالیست کشف شده تری اکسید کروم بود که در شرکت Philips Petroleum توسط J.Paul Hogan و Robert Banks در سال ۱۹۵۱ ارائه شد. Karl Ziegler شیمی دان آلمانی در سال ۱۹۵۳ سیستم های کاتالیزوری شامل هالید های تیتان و ترکیبات آلی آلومینیوم را ارائه داد که در شرایط ملایم تری نسبت به کاتالیست های فیلیپس قابل استفاده بودند. ولی پلی اتیلن حاصل در این روش ساختار منظم تری داشت. البته هر دوی این روش ها، روش های صنعتی هستند. ناتا نیز کاتالیست های زیگلر را توسعه داد و از آنها برای سنتز پلی پروپیلن استفاده کرد، به همین دلیل این کاتالیست ها به عنوان کاتالیست های زیگلر- ناتا مطرح می شوند [۵].

سومین نوع سیستم های کاتالیستی، متالوسن ها بودند که در آلمان در سال ۱۹۷۶ توسط Walter Kaminsky و Hansjörg Sinn کشف شد. کاتالیست های متالوسن و زیگلر در کوپلیمریزاسیون اتیلن با اولفین های دیگر بسیار انعطاف پذیر بودند.

بسیاری از رزین های پلی اتیلن امروزی مثل VLDPE^۲، LLDPE^۳ و MDPE^۴ بر همین اساس تولید می شوند. اخیرا از متالوسن ها در تهیه ی کاتالیست های تک سایتی فعال برای پلیمریزاسیون اتیلن استفاده می شود. سری جدیدی از کاتالیست های مناسب برای پلیمریزاسیون اتیلن کاتالیزورهای Late Transition Metal هستند که بر پایه فلزاتی مثل Pd, Pt, Ni, Fe, Co می باشند. از مزایای این کاتالیست ها فعالیت بالا و سهولت استفاده از آنها می باشد [۵].

^۱ Low density polyethylene

^۲ Very low density polyethylene

^۳ Linear low density polyethylene

^۴ Medium density poly ethylene

۴-۱ طبقه بندی انواع پلی اتیلن

خواص مکانیکی پلی اتیلن به متغیرهای مهمی از قبیل مقدار و نوع شاخه ها، ساختار کریستالی و وزن مولکولی بستگی دارد. پلی اتیلن بر اساس چگالی یا شاخه دار بودن به چند دسته تقسیم می شود:

۱-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE)^۱

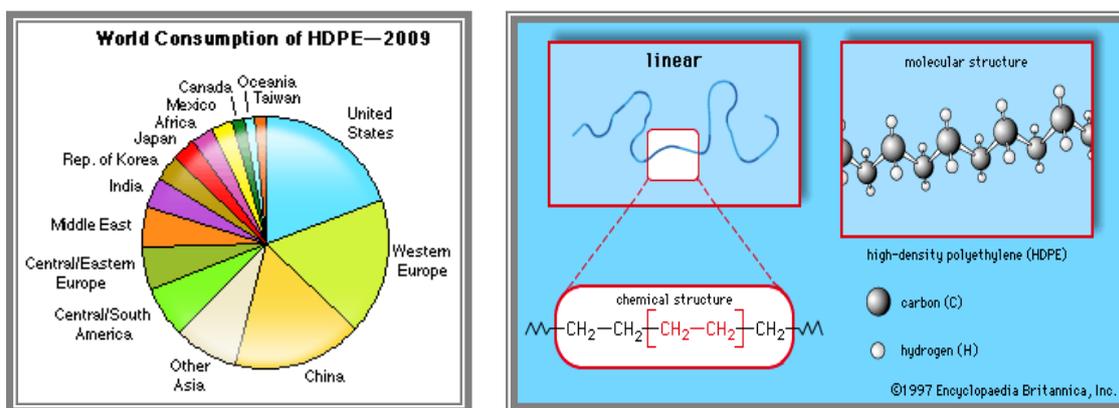
این نوع پلی اتیلن دارای چگالی بیشتر یا مساوی 0.941 g/cm^3 می باشد. HDPE دارای درجه پایینی از انشعاب و شاخه می باشد و در نتیجه نیروی بین مولکولی بیشتر و استحکام کششی بهتری خواهد داشت. این پلی اتیلن با استفاده از کاتالیست های کروم/سیلیکا، زیگلر-ناتا و یا متالوسن سنتز می شود. با انتخاب کاتالیست مناسب (کروم یا زیگلر-ناتا) و شرایط واکنش میزان شاخه ای بودن و بدون شاخه بودن تضمین می شود [۶].

امروزه بیشتر HDPE ها توسط سیستم های کاتالیستی فیلیپس (Philips) و زیگلر-ناتا ساخته می شود. دو سیستم کاتالیستی دو نوع پلیمر متفاوت تولید می کنند که هر کدام برای کاربرد های متفاوتی مناسب می باشند.

کاتالیست های تک مرکزی متالوسن بر پایه ی زیرکونیوم و تیتانیوم نیز HDPE تولید می کنند، HDPE تولید شده بر این اساس کمتر از یک درصد کل HDPE تولید شده است [۷].

در شکل ۱-۲ ساختار سه بعدی HDPE و همچنین در شکل ۱-۳ مصرف جهانی آن را مشاهده می کنید [۶].

¹ High density poly ethylene



شکل ۱-۲ ساختار سه بعدی HDPE [۶]. شکل ۱-۳ مصرف جهان HDPE [۶].

۱-۴-۲ پلی اتیلن با چگالی بالا با پیوند عرضی (HDXLPE or PEX)

پلی اتیلن PEX یک پلی اتیلن با چگالی متوسط تا چگالی بالا می باشد که شامل پیوند های عرضی در ساختار پلیمر است و ترمو پلاست (گرمانرم) را به یک الاستومر تغییر می دهد. خواص پلیمر در درجه حرارت بالا بهبود یافته، مقاومت شیمیایی آن افزایش می یابد.

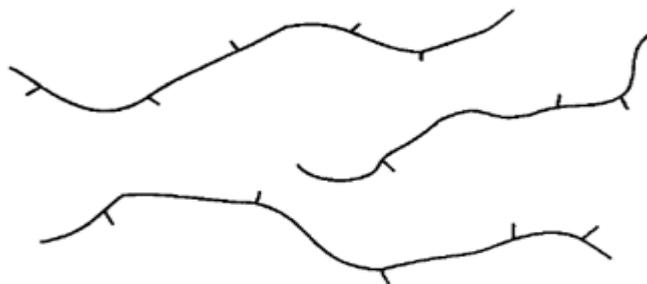
HDXLPE در بعضی سیستم های لوله کشی آب آشامیدنی به کار می رود [۶].

۱-۴-۳ پلی اتیلن با چگالی پایین خطی (LLDPE)

در واقع LLDPE که معمولا با کوپلیمریزاسیون اتیلن با α -اولفین های کوتاه زنجیر (۱- بوتن، ۱- هگزن، و ۱- اکتن) تهیه می شود، پلیمری خطی با تعدادی شاخه های کوتاه می باشد. جرم مولکولی رزین های LLDPE تجاری معمولا بین ۵۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ است. در صنعت رزین های LLDPE تولید شده به وسیله ی کاتالیست های زیگلر ناتا بر پایه ی تیتانیوم و کاتالیست های متالوسن به دست می آیند [۸].

¹ High density cross-linked polyethylene

LLDPE در بسته بندی، اسباب بازی، پوشش کابل، ظروف و لوله‌ها و . . . استفاده می شود و به علت چسبندگی و انعطاف پذیری نسبی در ساخت فیلم های بسته بندی استفاده می شود [۶]. در شکل ۴-۱ ساختار LLDPE را مشاهده می کنید.



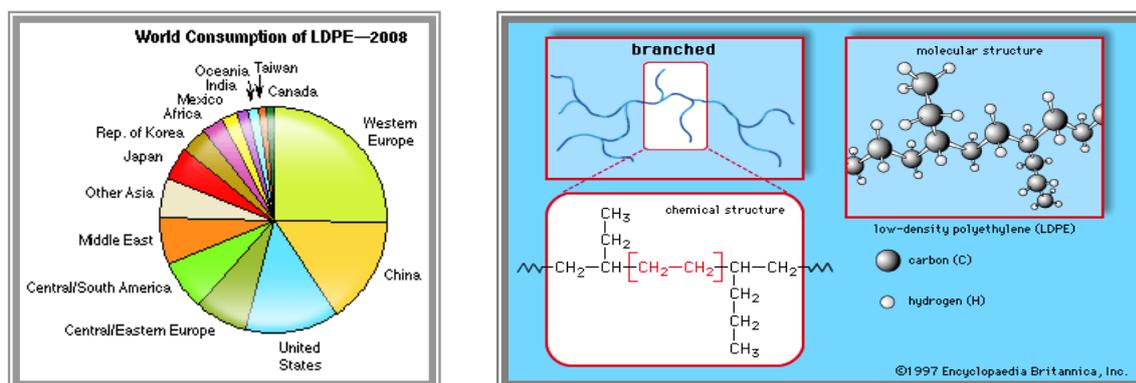
شکل ۴-۱ پلی اتیلن با چگالی پایین خطی (LLDPE) [۶].

۴-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی پایین LDPE^۱

LDPE درجه بالایی از شاخه های زنجیری کوتاه یا بلند را دارا می باشد، بنابراین زنجیرها به داخل شبکه‌ی کریستالی به خوبی فشرده نمی شوند، در نتیجه نیروی بین مولکولی قوی مثل دو قطبی لحظه‌ای و دو قطبی القایی کمتر است، استحکام کششی نیز پایین تر می باشد و انعطاف پذیری افزایش می یابد.

این نوع پلی اتیلن از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تولید می شود و LDPE حاصل دارای درجه بالایی از شاخه‌ها با زنجیر های بزرگ منحصر به فرد، ذوب شده و خواص سیالی مناسب می باشد. در شکل ۵-۱ ساختار فضایی LDPE و در شکل ۶-۱ مصرف جهانی آن را مشاهده می کنید [۹].

^۱ Low density polyethylene



شکل ۵-۱ ساختار فضایی LDPE [۹]. شکل ۶-۱ مصرف جهانی LDPE [۹].

۵-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی بسیار پایین (VLDPE)^۱

این پلی اتیلن کاربرد بسیار کمی داشته و چگالی آن خیلی پایین است. VLDPE پلیمری خطی با سطوح بالایی از شاخه های کوتاه زنجیر می باشد که اغلب از طریق کاتالیست های متالوسن ساخته می شود [۱۰].

۶-۴-۱ پلی اتیلن با چگالی متوسط (MDPE)^۲

این پلی اتیلن به وسیله ی کاتالیست های کروم/سیلیکا، متالوسن و یا زیگلر-ناتا تهیه می شود. این پلیمر ضربه پذیر بوده و در برابر ترک تنشی مقاومت بهتری نسبت به HDPE دارد [۱۱]. این پلیمر در اتصالات فیلم های انقباضی و بسته بندی، درپوش، لوله های گاز، پیچ و ... کاربرد دارد [۶].

۷-۴-۱ پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE)^۳

این پلی اتیلن دارای وزن مولکولی بین ۳/۱ تا ۵/۶ میلیون می باشد. وزن مولکولی بالای آن ماده ای بسیار سفت را ایجاد می کند در نتیجه زنجیرها طوری در ساختار کریستالی قرار می گیرند که چگالی

¹ Very low density polyethylene

² Medium density polyethylene

³ Ultra high molecular weight polyethylene

این پلیمر از چگالی پلی اتیلن HDPE کمتر می شود. این پلی اتیلن از طریق هر یک از روش های کاتالیستی می تواند ساخته شود اما معمولی ترین آن ها کاتالیست های زیگلر-ناتا می باشند [۱۱]. از انواع دیگر پلی اتیلن، پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا (HMWPE) و پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار پایین (ULMWPE or PE-WHX) می باشد [۱۱].

در جدولی که در زیر آورده شده است، برخی ویژگی های انواع پلی اتیلن بیان شده است [۹]. به این ترتیب می توان مقایسه ای بین انواع پلی اتیلن در نقطه ی ذوب، چگالی و ... انجام داد.

جدول ۱-۱ برخی از خواص اصلی انواع پلی اتیلن [۹].

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	—

¹ High molecular weight polyethylene

² Ultra low molecular weight polyethylene