

*

(/ / / / / /)

PQ-MS-3050

LC

PQ-MS-3050

bar

از سیلیکا می‌باشد [۱].

اکسیدهای معدنی مانند سیلیکا و اکسید آلومینیوم به علت سطح ویژه بالا و مورفولوژی مناسب به عنوان نگهدارنده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این وجود کاتالیست‌های از نوع تیتانیوم با نگهدارنده سیلیکا فعالیت کمی از خود نشان می‌دهند. برای غلبه بر این مشکلات کاتالیست‌های دونگهدارنده تتراکلرور تیتانیوم مورد استفاده بوده‌اند [۴-۵]. Kim و همکاران هموپلیمر شدن اتیلن و کوپلیمر شدن اتیلن و ۱-بوتن با کاتالیست $\text{THF/MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ با نگهدارنده سیلیکا را بدون در نظر گرفتن چند مرکزی بودن مراکز فعال و رفتار آنها بررسی نمودند [۵-۶].

دنبال کردن وضعیت نگهدارنده درحین پلیمر شدن به دلیل ذرات خرد شده کاتالیست در داخل ذرات پلیمر در حال رشد قرار می‌گیرند مشکل می‌باشد [۱]. خارج کردن پلیمر بوسیله استخراج با حلال شکل، اندازه و توزیع اندازه ذرات و محل نگهدارنده باقیمانده را تغییر می‌دهد. دو روش بهتر برای مشاهده خرد شدن ذرات کاتالیست

برای به دست آوردن پلیمر با مورفولوژی تعیین شده، استفاده از نگهدارنده برای کاتالیست بسیار لازم می‌باشد. نوع نگهدارنده کاتالیست، فعالیت کاتالیست‌های ناهمگن را نشان می‌دهد و تعیین کننده نوع خرد شدن ذرات کاتالیست است [۱]. کاتالیست‌های مختلفی براساس سیستم سه جزئی $\text{THF/MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ توسط محققان مختلف ساخته شده‌اند که دارای فعالیت کاتالیستی متوسط، پاسخ به هیدروژن مناسب، قابلیت ورود کومونومر و هزینه پایین تولید بوده‌اند [۲-۳].

هرچند MgCl_2 آب دار، به عنوان یک نگهدارنده خوب برای کاتالیست‌های زیگلر-ناتا جهت پلیمر شدن الفین‌های با بازده بالا شناخته شده است، لیکن این نگهدارنده برای استفاده به دلیل این که سرعت کاهش فعالیت آنها بالا بوده و امکان رسیدن به مورفولوژی خوب با آن مشکل است نامناسب می‌باشد. MgCl_2 به عنوان یک نگهدارنده برای کاتالیست در مقادیر بازده کم پلیمر به میزان بسیار گسترده‌تری می‌شکند. این ماده از کلوخه کریستال‌های کوچک تشکیل شده، سست‌تر و شکننده‌تر

ای شده صورت گرفت. حلال مورد استفاده ۱، ۲ و ۴-تری کلروبنزن در دمای 145°C بوده است.

برای بررسی مورفولوژی پلیمر و نگهدارنده از میکروسکوپ نوری انعکاسی از نوع Carl Zeiss مدل Jenavert و برای ذوب کردن پلیمر از دستگاه Linkom Hot Stage مدل TMS 92 و از کوره Tube Furnace مدل Thermolyne برای کلسینه کردن سیلیکا استفاده شده است.

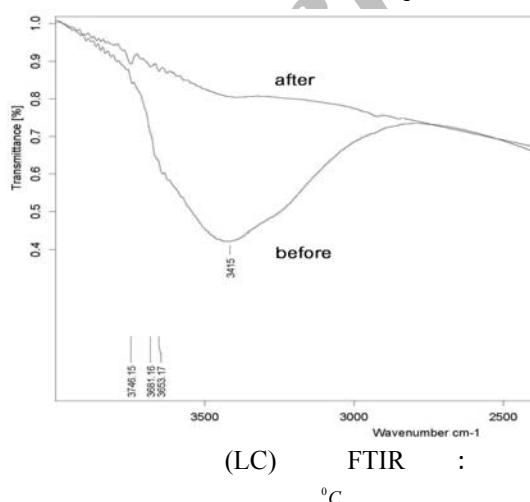
ساخت کاتالیست شامل مراحل زیر می باشد :

۱. کلسینه کردن سیلیکا
۲. سنتز پیش ساز
۳. واکنش پیش ساز و سیلیکا و پیش کاهش دهی کاتالیست با TEAL [۸، ۹].

۱- کلسینه کردن سیلیکا

مقدار لازم از سیلیکا را به درون کوره لوله ای ریخته و در دمای 600°C به مدت ۶ ساعت حرارت داده می شود. سپس سیلیکا تحت جریان نیتروژن خنک می شود و بعد از انتقال به گلاوپاکس (به کمک یک ارلن دو دهانه) برای استفاده در مراحل بعدی در آنجا نگهداری می گردد.

همان طور که در شکل (۱) مشاهده می شود با کلسینه کردن سیلیکا پیک پهن آب جذب سطحی شده، کاملاً حذف گردیده است.



۲- تهیه پیش ساز $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{THF}$

۱ گرم (0.0151 mol) از MgCl_2 بی آب به ۵۰ سانتی متر مکعب THF خشک افزوده گردیده سپس

عبارتند از : ۱- سوزاندن ذرات پلیمر در کوره با دمای 650°C درجه سلسیوس و بررسی آنها در حالت پخش شده در معرض امواج فراصوت. ۲- استفاده از ویدیو میکروسکوپی برای مشاهده حالت مذاب پلیمر.

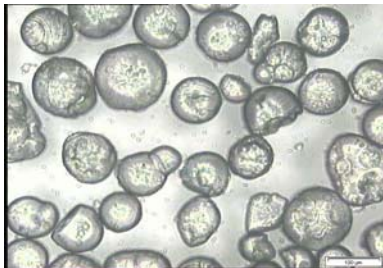
Zheng و همکاران تأثیر مراحل اولیه هموپلیمریزاسیون پروپیلن و کوپلیمریزاسیون پروپیلن - اتیلن بر روی خرد شدن ذرات کاتالیست زیگلر ناتا را بررسی نمودند [۷]. یافته‌های آنها نشان داد که خرد شدن به صورت لایه - لایه یا به صورت لحظه‌ای اتفاق می‌افتد. کومونومر اتیلن پدیده خرد شدن را آهسته می‌کند.

در این تحقیق کاتالیست $\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4/\text{THF}/\text{MgCl}_2$ ساخته شد و هموپلیمریزاسیون اتیلن با آن انجام گردید. از دو نوع سیلیکا برای مطالعه مورفولوژی استفاده شد و پدیده خرد شدن با بررسی تصاویر مذاب پلیمر با گذشت زمان و مطالعه تصاویر خاکستر حاصل از سوزاندن پلیمر مورد مطالعه قرار گرفت. سپس با نوع برتر سیلیکا از نظر مورفولوژی، ادامه آزمایش ها جهت تعیین تعداد مراکز فعال، رفتار آنها و تأثیر شرایط فرآیندی بر جرم مولکولی صورت گرفت.

تتراکلورو تیتانیوم ۹۹٪، تتراهیدروفوران و ۲،۶-دی-تری بیوتیل پاراکرزول (پایدار کننده) از شرکت مرک ، n-هگزان و گاز اتیلن از پتروشیمی اراک، تری اتیل آلومینیوم (TEAL)، دکاهیدرونتالین (دکالین) و ۹۷٪ و منیزیم دی کلراید (بی آب) از شرکت آلدریچ تهیه گردید. همچنین از دو نوع سیلیکای (LC) و (MS-3050) که به ترتیب از شرکت صنایع لاستیک کرمان و شرکت PQ تهیه شده بودند استفاده گردید.

برای پلیمریزاسیون از راکتور یک لیتری مدل ۳۰۰ Buchi bmd با همزن از نوع پدالی استفاده گردید. برای بررسی تغییر غلظت گروه‌های هیدروکسیل سطحی طی کلسینه کردن سیلیکا از دستگاه FTIR ساخت شرکت Bruker مدل Equinox ۵۵ استفاده شده است. اندازه گیری توزیع جرم مولکولی با استفاده از دستگاه GPC نوع PL MIX ۲۲۰ با سه ستون پر شده از پلی استایرن شبکه

نظر شروع می گردد. بعد از اتمام پلیمریزاسیون شیر ورودی گاز اتیلن بسته شده و پس از خارج شدن گازها و خنک شدن راکتور، راکتور باز و محصول خارج می گردد [۱۰].



PQ-MS-3050 : -
()
() :
 $P_{Et} = 8 \text{ bar}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $Al/Ti=237.4$,
 $[Ti] = 3.37 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $t=2\text{h}$, $P_{H_2}=0$

مورفولوژی نگهدارنده و پلیمر به کمک میکروسکوپ نوری انعکاسی بررسی شد. با توجه به شکل (۲-الف) سیلیکای PQ-MS-3050 مورفولوژی خوبی داشته و کاملاً کروی می باشد که به همین دلیل در پلیمر حاصل نیز درصد قابل توجهی ذرات کروی مشاهده می شود (شکل ۲-ب). سیلیکای LC لاستیک کرمان (شکل ۳-الف) گرچه به کمک الک، دانه بندی شده و اندازه ذرات با مش ۸۰-۱۰۰ در سنتز به کار رفته است لیکن ذرات سیلیکا گوشه های تیز داشته و به علت استحکام مکانیکی کم در هنگام حین ساخت کاتالیست و در حین پلیمریزاسیون خرد شده است که در نهایت پلیمر با مورفولوژی خوبی به دست نمی آید. (شکل ۳-ب).

خرد شدن ذرات تابع دو عامل زیر می باشد

[۱، ۱۱ و ۱۲]:

تحت جریان نیتروژن در دمای $60 \text{ }^\circ\text{C}$ محلول هم زده می شود (هم زدن تا زمانی که تمام $MgCl_2$ حل شود ادامه می یابد). سپس $0/5$ سانتی متر مکعب $(0/0045 \text{ mol})$ $(Mg/Ti \sim 2)$ $TiCl_4$ که در THF رقیق شده است قطره قطره وارد محلول می گردد.

پس از افزودن $TiCl_4$ تا یک ساعت بازروانی در دمای $60 \text{ }^\circ\text{C}$ انجام می شود. بعد از سرد شدن نمونه تا دمای اتاق، 190 سانتی متر مکعب n-هگزان خشک در مدت 15 دقیقه به راکتور اضافه می گردد. بعد از جدا کردن رسوب، دوبار با هگزان خشک شستشو شده سپس محلول حاصل را به راکتور ساخت کاتالیست وارد می نمایند و در دمای حمام روغن تا $60 \text{ }^\circ\text{C}$ بالا برده شده و خشک کردن پیش ساز را تا رسیدن به یک پودر روان ادامه می دهند.

۳- واکنش پیش ساز و سیلیکا و پیش کاهش دهی کاتالیست

در راکتور ساخت کاتالیست، حدود 5 گرم از سیلیکای کلسینه شده و 1 گرم از پیش ساز را وارد نموده، سپس با 50 cc رقیق کننده هگزان خشک رقیق می سازند. در ادامه بعد از هم زدن و همگن شدن محلول، مقدار 2 سانتی متر مکعب $1(M)$ TEAL به راکتور تزریق می شود. حال با افزایش دما تا $60 \text{ }^\circ\text{C}$ و هم زدن پیوسته محلول با سرعت 70 rpm بعد از 6 ساعت واکنش تکمیل می گردد. سپس حلال از پائین راکتور خارج و تحت جریان نیتروژن کاتالیست در دمای $60 \text{ }^\circ\text{C}$ به مدت 6 ساعت خشک شده تا یک پودر روان قهوه ای رنگ تبدیل گردد.

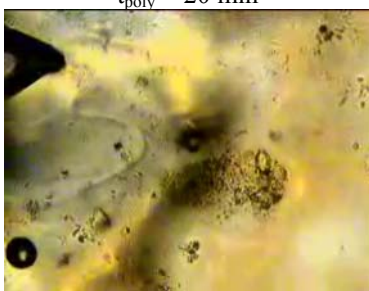
قبل از پلیمریزاسیون، راکتور تحت جریان نیتروژن در دمای $80 \text{ }^\circ\text{C}$ خشک و هوا زدایی می شود. سپس پرچ اتیلن انجام می گردد و به ترتیب 500 سانتی متر مکعب رقیق کننده n-هگزان و مقدار لازم از کمک کاتالیزور TEAL و کاتالیزور به راکتور تزریق گردیده و در نهایت مونومر اتیلن وارد راکتور می شود. در این مرحله اجازه داده می شود که کمی گاز اتیلن از راکتور خارج شود تا این اطمینان حاصل گردد که نیتروژن کاملاً از راکتور خارج شده است. بعد از این که دمای راکتور به مقدار مورد نظر رسید دور هم زن در 800 rpm و فشار توسط رگلاتور در میزان مورد نظر تنظیم شده و واکنش در دمای مورد

شدن می باشد (شکل ۴).

مطالعه خاکستر پلیمر: برای مطالعه خاکستر پلیمر ۲ گرم از پودر پلیمر که در کوره لوله ای کاملاً سوخته جمع آوری و در آب معلق می شود. سپس با قرار گرفتن این سوسپانسیون در معرض امواج فراصوت، ذرات آن کاملاً از هم جدا می شوند. در نهایت با حذف آب به کمک حرارت دادن به مشاهده خاکستر حاصل زیر میکروسکوپ با بزرگ نمایی های مختلف پرداخته می شود (شکل ۵). این تصاویر نیز به خوبی پدیده خرد شدن را نشان می دهند.



$t_{poly} = 20 \text{ min}$



$t_{poly} = 60 \text{ min}$



$t_{poly} = 240 \text{ min}$

() ()
 $P_{Et} = 8 \text{ bar}, T = 70 \text{ }^\circ\text{C}, Al/Ti = 237.4,$
 $[Ti] = 28.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, t = 2 \text{ h}, P_{H_2} = 0.5 \text{ bar}$

با توجه به مورفولوژی بهتر کاتالیست تهیه شده از نگهدارنده سیلیکای PQ-MS-3050 در ادامه مطالعات پلیمریزاسیون و بررسی تغییر جرم مولکولی با این کاتالیست انجام شده است. از آن جا که جرم مولکولی تولید شده در هر مرکز فعال تابع نسبت بین سرعت انتشار

۱. فشار هیدرولیک که توسط پلیمر تولید شده درون

کاتالیست ایجاد می شود؛

۲. استحکام پایه.

برای به دست آوردن مورفولوژی مناسب، نگهدارنده به کار رفته باید استحکام کافی داشته تا هنگام ساخت کاتالیست و پلیمریزاسیون سالم بماند و ذرات ریز ایجاد ننماید ضمن این که باید استحکام تا حد لازم کم باشد تا حین پلیمریزاسیون با سرعت مناسبی خرد شده و مورفولوژی را به خوبی به ذرات پلیمر انتقال دهد.

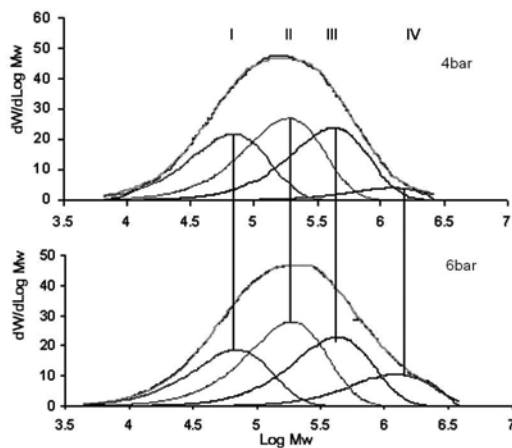


() LC : -
() :
 $P_{Et} = 8 \text{ bar}, T = 70 \text{ }^\circ\text{C}, Al/Ti = 237.4,$
 $[Ti] = 3.37 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, t = 2 \text{ h}, P_{H_2} = 0$

برای دنبال کردن پدیده خرد شدن از دو روش استفاده شد که شامل مطالعه تصویر مذاب پلیمر و مطالعه خاکستر پلیمر می باشد [۱].

مطالعه تصویر مذاب پلیمر: پلیمرهای تهیه شده در زمانهای پلیمریزاسیون مختلف را زیر میکروسکوپ مجهز به Hot Stage ذوب کرده و حین ذوب از آنها فیلم برداری می شود. سپس از فیلم حاصل عکسهایی تهیه می گردد. همان طوری که این تصاویر نشان می دهند با گذشت زمان پلیمریزاسیون، درصد پلیمر موجود در هر ذره بالا رفته، در نتیجه فاصله ذرات از هم بیشتر شده است و پلیمر حاصل فاصله ذرات را پر نموده ضمن این که ذرات شکسته و کوچک تر شده اند که نشان دهنده پدیده خرد

برای نشان دادن این که واقعا کدام مکانیسم غالب است عمل پلیمریزاسیون در دو فشار ۴ و ۶ بار تحت شرایط یکسان انجام گرفت و منحنی توزیع جرم مولکولی نمونه ها توسط GPC بررسی گردید. بعد از جداسازی پیک GPC بر اساس تابع فلوری چهار مرکز فعال در کاتالیست دیده شد که در شکل (۶) نشان داده شده است. جدول (۱) نشان دهنده نتایج انتگرال گیری زیر هر منحنی فلوری (شکل ۶) و مقدار متوسط عددی جرم مولکولی می باشد. در شکل (۶) و جدول (۱) مشاهده می شود که با افزایش فشار جرم مولکولی پلیمر تولید شده در هر مرکز فعال تغییر نکرده بلکه کسر محصول اجزائی که دارای جرم مولکولی بیشتر می باشند زیادتیر شده است که این مشاهده در نهایت مکانیسم انتقال زنجیر به مونومردو مولکولی را برای این کاتالیست دو نگهدارنده تأیید می کند.



T = 70 °C, Al/Ti=60.6, t =2 h, [Ti]=6.66×10⁻⁵ mol/L, P_{H₂}=0.5bar

T = 70 °C, Al/Ti=60.6, t =2 h, [Ti]=6.66×10⁻⁵ mol/L, P_{H₂}=0.5bar

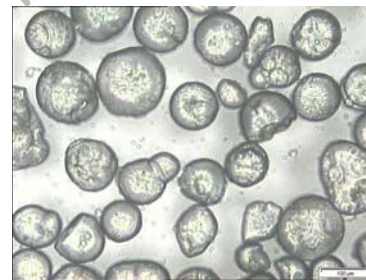
Active center	fraction (4bar)	fraction (6bar)	M _n *10 ⁻⁴ (4bar)	M _n *10 ⁻⁴ (6bar)
I	28.28	22.98	3.5	3.45
II	35.65	35.03	9.4	9.4
III	31.33	28.77	21.3	21.53
IV	4.72	13.2	76	75

در شکل (۷) اثر غلظت مونومر روی متوسط جرم مولکولی ویسکومتری نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود عکس جرم مولکولی متوسط

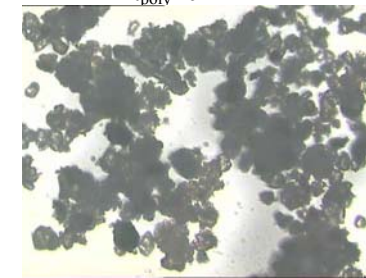
به سرعت های انتقال زنجیر است پس داریم :

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{tr}^M}{k_p} + \frac{1}{k_p[M]} (k_{tr}^\beta + k_{tr}^A[A]^m + k_{tr}^{H_2}[H_2]^n) \quad (1)$$

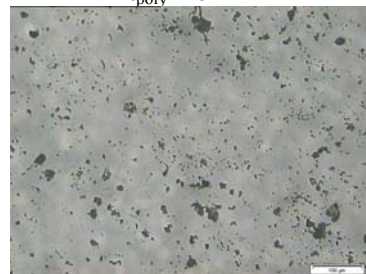
تعداد متوسط مونومرها در هر زنجیر، k_p ثابت سینتیکی واکنش انتشار، M غلظت مونومر، C^* غلظت مراکز فعال، A غلظت کوکاتالیست، H₂ غلظت هیدروژن، k_{tr}^β ثابت سینتیکی واکنش انتقال بتا، k_{tr}^M ثابت سینتیکی واکنش انتقال به مونومر، k_{tr}^A ثابت سینتیکی واکنش انتقال به کوکاتالیست و $k_{tr}^{H_2}$ ثابت سینتیکی واکنش انتقال به هیدروژن می باشد. این رابطه نشان می دهد که اگر انتقال زنجیر دو مولکولی واکنش غالب اختتام زنجیر باشد جرم مولکولی با تغییر غلظت مونومر تغییر نمی کند، اما اگر انتقال زنجیر تک مولکولی (حذف β) غالب باشد جرم مولکولی به طور خطی با غلظت مونومر زیاد می شود [۱۳ و ۱۴].



t_{poly}=0 min



t_{poly}=20 min



t_{poly}=240 min

() ()
P_{Et} = 8 bar , T = 70 °C , Al/Ti=237.4,
[Ti] =28.6×10⁻⁵mol/L, t=2h, P_{H₂}=0.5 bar

$$P_{Et} = 8 \text{ bar}, Al/Ti=60.6, [Ti] = 6.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, t=2h, P_{H_2}=0.0 \text{ bar}$$

T (c)	M v (g/mol)*10 ⁻⁴
65	192
70	140
75	98
80	79

همان طور که رابطه (۱) نشان می دهد با افزایش غلظت تری اتیل آلومینیوم به علت انتقال زنجیر به کوکاتالیست جرم مولکولی کم می شود. نتایج در جدول (۳) درج شده است.

TEAL :

$$P_{Et} = 8 \text{ bar}, T = 70 \text{ }^\circ\text{C}, [Ti] = 6.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, t=2h, P_{H_2}=0.0 \text{ bar}$$

Al/Ti (mol/mol)	M v (g/mol)*10 ⁻⁴
48.5	211
66.7	145
90.9	110
121.3	87

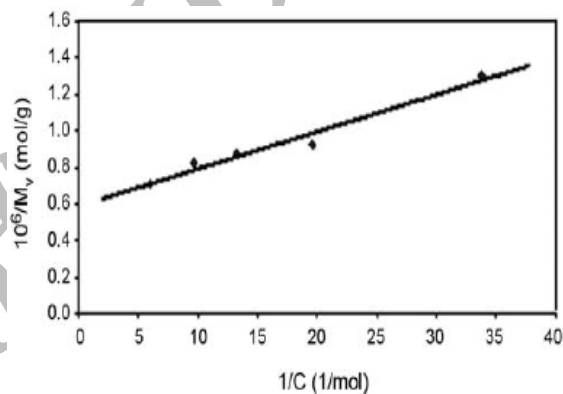
تأثیر تغییرات زمان بر جرم مولکولی در (شکل ۸) نمایش داده شده است. جرم مولکولی با زمان به آرامی زیاد شده و بعد از مدتی در یک مقدار مشخص ثابت می ماند که علت آن را با بررسی تغییر فعالیت مراکز فعال می توان توضیح داد. مراکز تولید کننده جرم مولکولی کمتر، سریع تر فعال شده و همین طور سریع تر نابود می شوند ولی مراکزی که جرم بالاتری تولید می کنند به آرامی فعال شده و طول عمر بیشتری دارند پس جرم مولکولی متوسط به آرامی زیاد و بعد از مدتی به یک حد ثابت می رسد [۱۳].

تغییرات جرم مولکولی پلی اتیلن حاصل از این تحقیق با غلظت هیدروژن از رابطه (۳) تبعیت می کند.

$$\frac{10^6}{M_v} = 1.0095 \frac{\sqrt{[H_2]}}{[Et]} + 0.585 \quad (3)$$

در شکل (۹) تغییرات جرم مولکولی با هیدروژن نمایش داده شده است. با توجه به رابطه (۱) جرم مولکولی

ویسکومتری با عکس غلظت مونومر به طور خطی افزایش می یابد. با توجه به نتایج مشابه ای که در سال ۱۹۹۳ به دست آمده است و با در نظر گرفتن رابطه (۱) در آن زمان، مکانیسم حذف β به عنوان مکانیسم غالب انتقال زنجیر معرفی می گردد. در حالی که این افزایش به علت زیاد شدن کسر وزنی پلیمر با جرم مولکولی بالا (مانند مرکز IV) بوده و جرم اندازه گیری شده نماینده کل پلیمر است نه محصول هر مرکز فعال [۱۳ و ۱۴]. Kissin نیز با بررسی منحنی توزیع جرم مولکولی برای برخی از کاتالیست های بر پایه تیتانیوم نشان داد که در غلظت های مختلف مونومر جرم مولکولی برای هر جزء فلوری ثابت می باشد [۱۳].



$$T = 70 \text{ }^\circ\text{C}, Al/Ti=60.6, t=2 \text{ h}, [Ti] = 6.66 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, P_{H_2}=0.0 \text{ bar}, R^2 = 0.97$$

تأثیر تغییرات دما بر جرم مولکولی

جرم مولکولی نسبت مستقیم با سرعت انتشار و نسبت عکس با سرعت انتقال زنجیر دارد. انرژی فعال سازی انتقال زنجیر خیلی بزرگ تر از واکنش انتشار است و از طرفی با توجه به معادله آرنیوس (۲) مقدار افزایش ثابت سرعت با دما به انرژی فعال سازی بستگی دارد یعنی هر چه انرژی فعال سازی بیشتر باشد شتاب افزایش ثابت سرعت با دما بیشتر است [۱۵]. بنابراین در واکنش پلیمریزاسیون اتیلن با افزایش دما، سرعت انتقال زنجیر بسیار بیشتر از سرعت واکنش انتشار افزایش می یابد و جرم مولکولی افت می نماید.

$$\frac{d \ln k}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{E}{R} \quad (2)$$

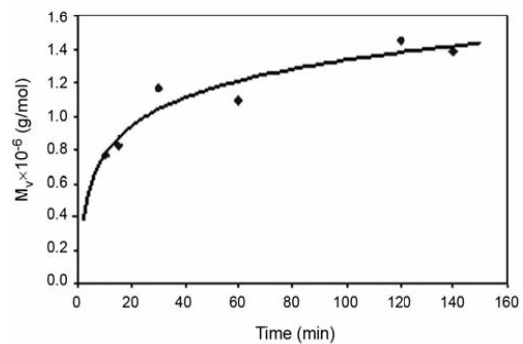
و این پیش بینی ها با آنچه از اندازه گیری جرم مولکولی در جدول (۲) دیده می شود هماهنگی دارند.

۲. اثر نگهدارنده روی مورفولوژی پلیمر با استفاده از دو نوع نگهدارنده LC و PQ-MS3050 که در ساخت کاتالیست به کار رفته اند مورد مطالعه قرار گرفت و هم چنین فرآیند خرد شدن ذرات کاتالیست طی زمان پلیمریزاسیون به روش ویدئو میکروسکوپی مذاب پلیمر و مطالعه میکروسکوپی خاکستر پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که با افزایش استحکام نگهدارنده مورفولوژی بهتر انتقال می یابد.

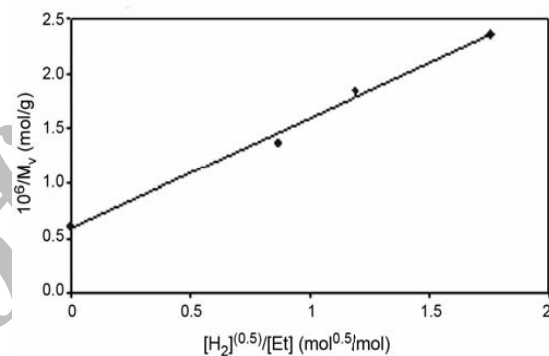
۳. پلیمریزاسیون در شرایط مختلف انجام و پلیمرهای تهیه شده از لحاظ متوسط جرم مولکولی ویسکومتری مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته اند. اثر عوامل مختلف مثل دما، فشار مونومر، هیدروژن و زمان بر روند تغییر جرم مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ها نشان می دهند که با افزایش TEAL، هیدروژن و دما متوسط جرم مولکولی پلی اتیلن تولیدی کاهش می یابد و با افزایش فشار مونومر یا طولانی شدن زمان واکنش جرم مولکولی متوسط افزایش می یابد.

۴. با جداسازی پیک نمودار توزیع جرم مولکولی GPC، چهار مرکز فعال مشاهده می شود. اثر فشار در تغییر وزن مولکولی و کسر وزنی محصول تولیدی هر مرکز، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیان گر این است که با افزایش غلظت مونومر متوسط وزن مولکولی تولید شده در هر مرکز تغییر نمی کند بلکه کسر وزنی محصول مرکز IV زیاد شده و کسر وزنی محصول مراکز I، II و III کاهش یافته است در نهایت با توجه به تئوری های موجود، سینتیک انتقال دو مولکولی به عنوان مکانیسم غالب در اختتام زنجیرها برای این سیستم کاتالیستی پیشنهاد گردید.

هر مرکز فعال با افزایش غلظت هیدروژن افت می نماید که دلیل آن عمل کردن هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر می باشد [۱۳ و ۱۴].



$$P_{Et} = 8 \text{ bar}, T = 70 \text{ }^\circ\text{C}, Al/Ti=237.4, \\ [Ti] = 3.37 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, P_{H_2} = 0.0 \text{ bar}$$



$$P_{Et} = 8 \text{ bar}, T = 70 \text{ }^\circ\text{C}, Al/Ti=237.4, \\ [Ti] = 3.37 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, t=2\text{h}$$

. کاتالیست دو نگهدارنده ای با دو سیلیکای مختلف با فرمول عمومی $SiO_2/TiCl_4/THF/MgCl_2$ تهیه شده است.

- 1 - Abboud, M., Denifl, P. and Reichert, K. (2005). "Fragmentation of Ziegler-Natta catalyst particles during propylene polymerization." *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 290, PP. 558-564.
- 2 - Lou, H., Tang, R. and Gao, K. J. (2002). "Studies on the formation of new, highly active silica-supported Ziegler-Natta catalyst for ethylene polymerization." *J. Cat.*, Vol. 210, PP. 328-339.
- 3 - Schreck, D. J. and Wenzel, T. T. (2003). *Catalyst preparation method*. US. Patent 6,656,866.
- 4 - Shih, K.Y. (2004). *Supported dual transition metal catalyst systems*. US. Patent 6,686,306.
- 5 - Kim, I., Kim, J. H. and Woo, S. (1990). "Kinetic Study of Ethylene Polymerization by Highly Active Silica Supported $TiCl_4/MgCl_2$ Catalysts." *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 39, PP. 837-854.

-
- 6 - Kim, J. H., Jeong, Y. T. and Woo, S. I., (1994). "Copolymerization of ethylene and 1-butene with highly active $TiCl_4/THF/MgCl_2$, SiO_2 and $TiCl_3^*/3AlCl_3$ catalysts." *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem.*, Vol. 32, No. 15, PP. 2979-2987.
 - 7 - Zheng, X., Pimplapure, M. S., Weickert, G. and Loos, J. (2006). "Influence of copolymerization on fragmentation behavior using Ziegler-Natta catalysts." *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 27, PP. 15-20.
 - 8 - Zohuri, G. H., Azimfar, F., Jamjah, R. and Ahmadjo, S. (2003). "Polymerization of propylene using the high Activity Ziegler-Natta catalyst system $SiO_2/MgCl_2$ (ethoxide type)/ $TiCl_4/Di-n$ -butyl phthalate/triethylaluminum/dimethoxy methyl cyclohexylsilane." *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 89, PP. 1177-1181.
 - 9 - Karol, J. and George, L. (1981). *Preparation of Ethylene Copolymers in Fluidized Bed Reactor*. US. Patent 4, 302,566.
 - 10 - Mousavi, M., Hakim, Sh. and Nekoomanesh, M. (2006). "Effect of Fatty Amine and Perfluorocarbon as Anti-fouling Agent on the Catalyst Activity and Titanium Oxidation State in Slurry Polymerization of Ethylene." *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 102, PP. 257-260.
 - 11 - Ray, W. H. and Debling, J. A. (2001). "Morphological Development of Impact Polypropylene Produced in Gas Phase With a $TiCl_4/MgCl_2$ Catalysts." *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 81, PP. 3085-3106.
 - 12 - Pater, G. and Weickert, G. (2003). "Polymerization of Liquid Propylene with a Fourth Generation Ziegler-Natta catalysts: Powder Morphology." *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 87, PP. 1421-1435.
 - 13 - Kissin, Y. V. and Mink, R. I. (1999). "Kinetics and Mechanism of Ethylene Homo-polymerization and Copolymerization Reactions with Heterogeneous Ti-based Ziegler-Natta Catalysts." *Topics in Catalysis*, Vol. 7, PP. 69-88.
 - 14 - Marques, M. M. V., Nunes, C. P. and Dias, A. R. (1993). " Polymerization of Ethylene Using a Highly-Active Ziegler-Natta Catalyst. II. Molecular Weight Regulation." *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, Vol. 31, PP. 219-225.
 - 15 - Bergstra, M. F. and Weickert, G. (2005). "Ethylene Polymerization Kinetics with a Heterogeneous Metallocene Catalysts-Composition of Gas and Slurry Phases." *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 290, PP. 610-620.