

# بررسی اثر هیدروژن بر روی عملکرد کاتالیست تجاری نسل چهارم زیگلر - ناتا در پلیمر شدن دوغابی پروپیلن

زهرا سخاوت پور، عباس شکروی\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه تربیت معلم، دانشکده شیمی، کد پستی ۱۵۷۱۹۱۴۹۱۱

نویید نادرپور

بندر امام خمینی، مرکز پژوهش پتروشیمی بندر امام خمینی، صندوق پستی ۱۳۸

**چکیده:** در این مقاله اثر هیدروژن روی پلیمر شدن پروپیلن با استفاده از یک کاتالیست تجاری نسل چهارم زیگلر - ناتا از نظر فعالیت کاتالیست، شاخص ایزوتاکتیسیته، شاخص جریان مذاب و دمای ذوب پلیمرهای به دست آمده، بررسی می شود. برای تحلیل مورفولوژی از دانسیته توده، توزیع اندازه ذره ها و عکس های SEM ذره های پلیمر استفاده شده است. بر اساس نتیجه های به دست آمده، افزایش هیدروژن به محیط پلیمر شدن، فعالیت کاتالیست و شاخص ایزوتاکتیسیته را تا یک حد مقدار بیشینه افزایش و سپس کاهش می دهد. دمای ذوب پلیمرهای به دست آمده نیز همین روند را نشان می دهد. همچنین، افزایش هیدروژن موجب افزایش شاخص جریان مذاب شده است، که نشان دهنده کاهش وزن مولکولی پلیمرها و عملکرد مناسب هیدروژن در واکنش انتقال زنجیر است. حضور هیدروژن منجر به افزایش درصد ذره های درشت تر پلیمری شده است. نمودارهای توزیع اندازه ذره های کاتالیست و پلیمر وقوع پدیده تکرار را تأیید می کنند. تصاویرهای SEM، تشکیل ساختار هسته - پوسته را در همه پودرهای پلیمری به دست آمده نشان می دهد. افزایش سرعت پلیمر شدن در حضور هیدروژن منجر به بهبود مورفولوژی ذره های پلیمر شده است.

**واژه های کلیدی:** هیدروژن، کاتالیست زیگلر-ناتا، پلیمر شدن، واکنش انتقال به زنجیر.

**KEY WORDS:** Hydrogen, Ziegler-Natta catalyst, Polymerization, Chain transfer reaction.

## مقدمه

برای پلیمر شدن پروپیلن شامل  $MgCl_2$ ،  $TiCl_4$  به عنوان نگهدارنده و آلکیل استر دی اسیدهای آروماتیک به عنوان الکترون دهنده داخلی می باشد. این کاتالیست های جامد در واکنش های پلیمر شدن با ترکیب هایی چون  $AlEt_3$  (کمک کاتالیست) و آلکیل آلکوکسی سیلان یا آریل آلکوکسی سیلان (به عنوان دهنده خارجی)، فعال می شوند. هیدروژن نیز به عنوان یک عامل انتقال زنجیر، برای کنترل وزن مولکولی پلیمر در تولید صنعتی پلی الفین هایی

پلی پروپیلن یکی از پر مصرف ترین فراورده های پلیمری در جهان است که مصرف آن روز به روز رو به افزایش است. با کشف کاتالیست های کنوردیناسیونی توسط زیگلر و ناتا در دهه ۱۹۵۰ میلادی، پلی پروپیلن ایزوتاکتیک برای اولین بار تهیه شد. توسعه این کاتالیست های ناهمگن بسیار سریع بوده است و در حال حاضر این کاتالیست ها با شاخص های منحصر به فردی همچون فعالیت و فضاویژگی بالا شناخته می شوند. نسل چهارم این کاتالیست ها

\*E-mail: abbas\_shockravi@yahoo.co.uk

\*عهده دار مکاتبات

اما افزایش فعالیت در پلیمرشدن با استفاده از کاتالیست‌های پایه‌دار در مقایسه با سیستم کاتالیستی  $TiCl_3$  بارزتر بود.

در این مطالعه به بررسی اثر هیدروژن در پلیمرشدن پروپیلن با استفاده از یک کاتالیست تجاری نسل چهارم زیگلر - ناتا، روی فعالیت و شاخص ایزوتاکتیسیته، شاخص جریان مذاب و دمایی ذوب پلیمرهای به‌دست آمده، پرداخته شده است. همچنین، مورفولوژی پلیمر از طریق عکسبرداری با میکروسکپ الکترونی (SEM)، اندازه‌گیری دانسیته توده و توزیع اندازه ذره‌های<sup>(۱)</sup> پلیمر و کاتالیست مورد بحث قرار گرفته است.

### بخش تجربی

#### مواد

در این پژوهش از یک کاتالیست تجاری نسل چهارم زیگلر - ناتا با نام GTF۲ ساخت شرکت بازل استفاده شد. این کاتالیست با غلظت ۲۳۰ گرم بر لیتر از مجتمع پتروشیمی نوید زر شیمی تهیه شد. مواد مصرفی مورد استفاده از جمله هگزان خشک، تری اتیل آلومینیم ( $[TEA] = ۱/۳ \text{ mol/L}$ )، گازهای پروپیلن، هیدروژن و نیتروژن از مجتمع پتروشیمی بندر امام و سیکلو هگزیل متیل دی متوکسی سیلان  $((Cy)(CH_3)Si(CH_3O)_2)$  به عنوان دهنده خارجی و زایلین مورد استفاده برای اندازه‌گیری شاخص ایزوتاکتیسیته<sup>(۲)</sup> (I.I) از شرکت مرک آلمان تأمین شد. همچنین برای حذف ناخالصی‌های احتمالی موجود، گازهای هیدروژن و پروپیلن قبل از ورود به راکتور، از ستون‌های پر شده با غربال مولکولی عبور داده شدند.

#### هموپلیمرشدن دوغابی پروپیلن

پلیمرشدن دوغابی پروپیلن با نسبت مولی  $Al/Ti=200$  در محیط نرمال هگزان خشک انجام شد. هگزان قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در مولکولارسیو نگهداری شد، تا اندک ناخالصی‌های ممکن در آن حذف شود. همچنین، برای حذف اکسیژن از ظرف حاوی آن برای چند دقیقه، گاز نیتروژن در آن دمیده شد. برای پلیمرشدن دوغابی پروپیلن ابتدا ۱ لیتر نرمال هگزان خشک، به راکتور افزوده شد. سپس کمک کاتالیست  $Al(CH_2CH_3)_3$  و دهنده خارجی  $(Cy)(CH_3)Si(CH_3O)_2$  با نسبت مولی  $Al/Si=15$  و پس از ۵ دقیقه،  $40 \text{ mg}$  کاتالیست به راکتور تزریق شد (کاتالیست به صورت تعلیق

همچون پلی اتیلن و پلی پروپیلن استفاده می‌شود. تأثیر هیدروژن به ویژه مکانیسم فعال کنندگی آن و واکنش انتقال زنجیر یکی از جنبه‌های ناشناخته در زمینه پلیمرشدن پلی‌الفین‌ها با استفاده از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا است. یکی از پاسخ‌های مهم برای این عدم قطعیت، پیچیده بودن مکان‌های فعال روی کاتالیست‌های ناهمگن است. تأثیر هیدروژن روی عملکرد این کاتالیست‌ها به طور چشمگیری بستگی به روش تهیه کاتالیست و نوع مواد استفاده شده دارد.

تأثیر هیدروژن روی سرعت پلیمرشدن الفین‌ها با استفاده از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا به نسبت پیچیده است. بسته به نوع کاتالیست، کمک کاتالیست و شرایط پلیمرشدن، سرعت پلیمرشدن ممکن است کاهش یا افزایش یابد، یا بدون تغییر باقی بماند. جیانینی و گوستالا [۱]، تأثیر افزایش فعالیت در پلیمرشدن پروپیلن را با استفاده از یک کاتالیست زیگلر - ناتای پایه‌دار بررسی کردند. آنها با افزایش هیدروژن به سیستم کاتالیستی  $MgCl_2/TiCl_4$  و تری اتیل آلومینیم (TEA)، افزایش معینی را در سرعت پلیمرشدن مشاهده کردند.

سوگا و شیونو [۲] ثابت کردند که افزایش هیدروژن در طول پلیمرشدن پروپیلن با  $AlCl_3/MgCl_2-TEA/EB$  (اتیل بنزوات)  $TiCl_4/EB$  منجر به کاهش فعالیت کاتالیست و فضاویژگی آن می‌شود. افزایش هیدروژن در پلیمرشدن پروپیلن با کاتالیست  $6,6,2,2$ -تترامتیل پیریدین  $TiCl_4/EB/TEA-MgCl_2$  کاهش فعالیت را نشان داده است [۳]. برخی از پژوهش‌گران اثر فعال‌سازی هیدروژن را با استفاده از  $TiCl_4/EB/MgCl_2$  [۴، ۵]،  $MgCl_2$  / فتالات استر  $TiCl_4$  [۶-۱۱] و  $MgCl_2$  / دی‌اتر  $TiCl_4$  [۱۲، ۱۳]، به همراه TEA و یک دهنده خارجی مشاهده کردند. چادوبیک و همکاران [۹]، نشان دادند که بزرگی اثر فعال‌سازی هیدروژن با استفاده از کاتالیست  $MgCl_2$  / فتالات استر  $TiCl_4$  به وسیله نوع آلکوکسی سیلان مورد استفاده به عنوان دهنده خارجی در پلیمرشدن، تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

موری و همکاران [۱۴]، اثر هیدروژن را در پلیمرشدن پروپیلن با چهار نوع متفاوت از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا شامل  $TiCl_4/EB/MgCl_2$ ،  $MgCl_2$  / دی‌ایزوبوتیل فتالات  $TiCl_4$ ،  $Mg(OEt)_2$  / دی‌ایزوبوتیل فتالات  $TiCl_4$  و  $AlCl_3$  /  $\delta-TiCl_3$  بررسی کردند. در همه موارد افزایش هیدروژن، افزایش فعالیت کاتالیست و کاهش چشمگیر در وزن مولکولی را به دنبال داشت،

(۱) Particle size distribution

(۲) Isotacticity index

جدول ۱- تأثیر هیدروژن روی پلیمر شدن دوغابی پروپیلن.

شماره آزمایش	P <sub>H2</sub> (bar)	فعالیت کاتالیست gPP/g	(wt%) I.I	(g/10min) MFI	T <sub>m</sub> (°C)	دانسیته توده (g/cm <sup>3</sup> )
۱	۰	۲۶۵۰	۹۰٫۷	۰٫۱۱	۱۶۲٫۱	۰٫۴۶۹
۲	۰٫۲۵	۵۴۶۲٫۵	۹۵٫۵	۱۰٫۵	۱۶۵٫۱	۰٫۴۷۷
۳	۰٫۵	۶۶۵۰	۹۸٫۶	۲۴٫۵۵	۱۶۶٫۹	۰٫۴۶۱
۴	۱	۳۱۶۷٫۵	۹۴٫۸	۴۹٫۵	۱۶۴٫۶	۰٫۴۷۲

۱۰۰۰، ۶۰۰، ۵۰۰ و ۲۵۰ میکرونی به دست آمد. چگالی توده نیز براساس قیف و ظرف پیشنهاد شده در استاندارد ASTM D 1895 نوع A اندازه گیری شد.

### نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش به منظور بررسی اثر هیدروژن روی سیستم کاتالیستی مورد استفاده و همچنین اثر آن بر روی برخی از ویژگی‌های محصول پلی پروپیلن تولیدی، تعدادی آزمایش پلیمر شدن انجام گرفت. شرح آزمایش‌ها و نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ ارایه شده است. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ مشاهده می‌شود، افزودن هیدروژن به محیط پلیمر شدن، منجر به افزایش فعالیت کاتالیست و مقدار پلیمر تولیدی شده است. مطابق شکل ۱، تغییرات فعالیت کاتالیست نسبت به فشار هیدروژن یک منحنی محدب را نشان می‌دهد.

افزایش بازده کاتالیست به همراه افزایش هیدروژن به محیط پلیمر شدن، نشان دهنده اثر هیدروژن روی واکنش انتقال زنجیر و فعالیت کاتالیست است. برای تفسیر این اثر سه فرض متفاوت وجود دارد:

- ۱- بعد از قرارگیری ۱٫۲<sup>(۴)</sup> مونومر در زنجیر در حال رشد، که از لحاظ فضایی برای تهیه پلیمر ایزوتاکتیک نامناسب است، رشد زنجیر پلیمر متوقف شده یا کاهش می‌یابد، اما در حضور هیدروژن و با واکنش انتقال زنجیر، این مرکزها دوباره فعال می‌شوند. حضور زنجیر پایانی نرمال بوتیل در پلیمر تهیه شده در حضور هیدروژن به صورت قوی از این فرضیه حمایت می‌کند [۱۵ و ۱۶].
- ۲- فرضیه دوم بر اساس فعال شدن دوباره محل‌های Ti<sup>2+</sup> به وسیله افزایش اکسایشی هیدروژن است (به نظر می‌رسد، در پلیمر شدن پروپیلن غیرفعال است) [۱۷].

در هگزان استفاده و به وسیله سرنگ به رآکتور تزریق شد). پلیمر شدن در فشار ثابت ۱۰ bar از پروپیلن، دمای ۷۰ °C (در شروع واکنش دما پایین‌تر در نظر گرفته شد تا دمای رآکتور در اثر شروع واکنش به بالای ۷۰ °C نرسد اما، بعد از آن واکنش در دمای ۷۰ °C ثابت نگهداری شد) و به ازای فشارهای متفاوتی از هیدروژن انجام شد. مدت زمان هر آزمایش ۹۰ دقیقه و دور همزن ۵۴۰ RPM انتخاب شد. در پایان زمان مقرر، گازهای باقیمانده از رآکتور خارج و واکنش متوقف شد. در نهایت پلیمر تولید شده، برای مدت ۲۴ ساعت زیر هود و در دمای اتاق خشک شد.

### دستگاه‌ها

در این تحقیق برای پلیمر شدن پروپیلن از یک رآکتور بوچی<sup>(۱)</sup> ضد زنگ مجهز به همزن با حجم ۱/۸ لیتر استفاده شد. برای اندازه گیری شاخص جریان مذاب<sup>(۲)</sup> پلیمر از دستگاه Ceast مدل ۷۰۲۶ ساخت کشور ایتالیا استفاده گردید. برای این کار طبق استاندارد ASTM D 1238 دمای دستگاه ۲۳۰ °C و وزنه ۲/۱۶ kg انتخاب شد. دمای ذوب پلیمر (T<sub>m</sub>) به وسیله دستگاه DSC، مدل Bahr Thermo Analyse 302 ساخت کشور آلمان با سرعت ۱۰ °C/min اندازه‌گیری شد. همچنین توزیع اندازه ذره‌ها، توزیع اندازه حفره‌ها، دانسیته توده و تخلخل ذره‌های کاتالیست به وسیله دستگاه تخلخل سنج با جیوه<sup>(۳)</sup>، مدل PASCAL 140 اندازه‌گیری شد. شاخص ایزوتاکتیسیته با استخراج پلیمر توسط زایلین در حال جوش در سوکسوله به دست آمد.

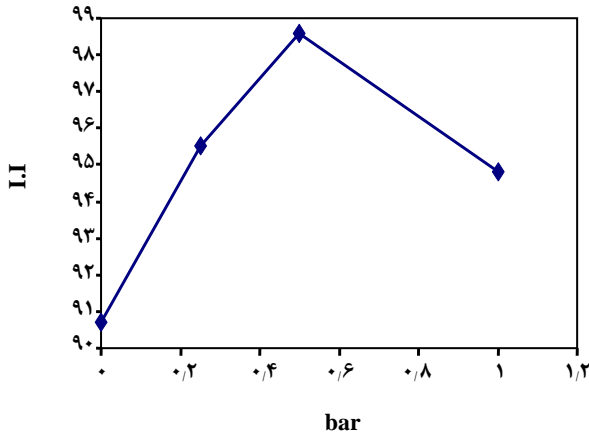
شکل شناسی ذره‌های پلیمر و کاتالیست با میکروسکپ الکترونی SEM دانشگاه شهید چمران اهواز، مدل VP1455 Leo ساخت کشور آلمان بررسی شد. توزیع اندازه ذره‌های پلیمرهای تولید شده با استفاده از دستگاه تکان دهنده و الک‌های ۲۰۰۰، ۱۴۰۰، ۱۱۸۰،

(۱) Buchi

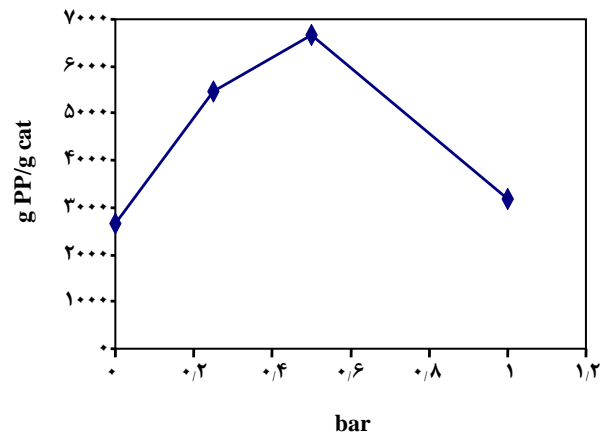
(۲) Melt flow index

(۳) Mercury porosimetry

(۴) 2,1 insertion



شکل ۲- اثر هیدروژن روی شاخص ایزوتاکتیسیته.

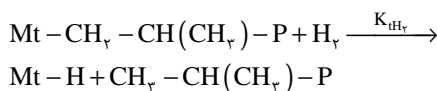


شکل ۱- اثر هیدروژن روی فعالیت کاتالیست.

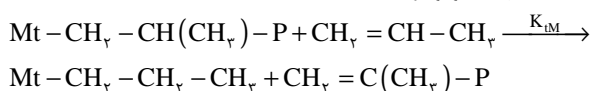
نشان دهنده اثر مثبت واکنش انتقال زنجیر با هیدروژن بر نظم فضایی مراکز فعال فضاویژه است. کاهش شاخص ایزوتاکتیسیته با افزایش فشار هیدروژن تا ۱ bar نیز تأیید می‌کند که مقدار هیدروژن در محیط دارای یک حد بهینه است، به طوری که افزودن هیدروژن بیش از این حد، موجب کاهش درصد I.I می‌شود. افزایش درصد پلیمر قابل حل در زایلین در حال جوش در اثر افزایش فشار هیدروژن نشان دهنده این موضوع است که زیاد بودن غلظت هیدروژن، علاوه بر اینکه فعالیت مرکزها را تحت تأثیر قرار می‌دهد، بر مرکزهای فعال بدون نظم فضایی بیشتر از مرکزهای فعال با نظم فضایی اثر گذاشته و انتقال زنجیر را بر روی آن مراکز بیشتر صورت می‌دهد. به این ترتیب مقدار پلیمر آتاکتیک یا بدون نظم فضایی افزایش پیدا می‌کند.

شکل ۳ اثر هیدروژن را بر شاخص جریان مذاب پلیمرهای به‌دست آمده در فشارهای متفاوت هیدروژن نشان می‌دهد. از شاخص جریان مذاب برای ارزیابی وزن مولکولی پلیمر استفاده می‌شود، زیرا رابطه معکوسی با وزن مولکولی پلیمر دارد. اختتام زنجیر پلیمری بیشتر زمان‌ها از طریق واکنش‌های زیر رخ می‌دهد:

## ۱- انتقال با هیدروژن

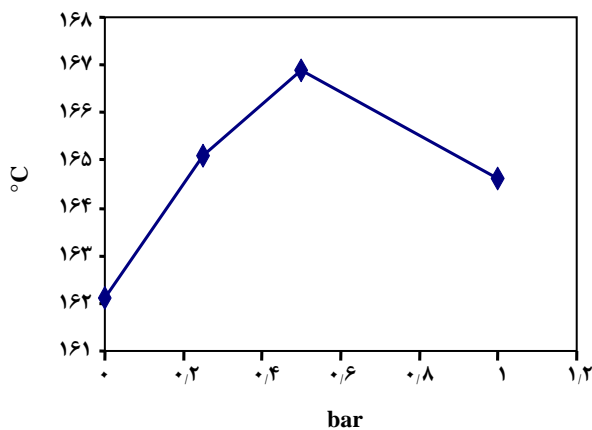


## ۲- انتقال با مونومر

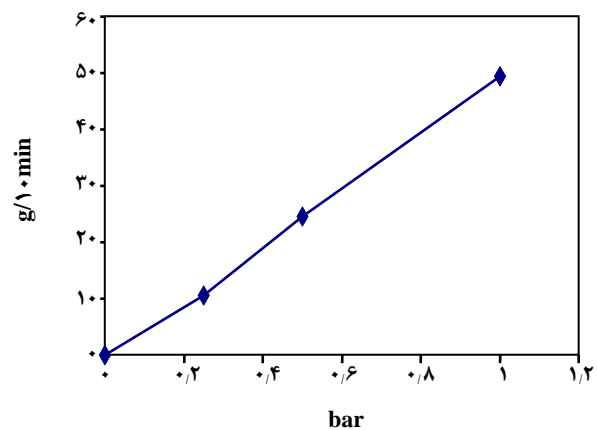


۳- فرضیه دیگر افزایش غلظت محل‌های فعال را به وسیله هیدروژن، موجب افزایش بازده پلیمر می‌داند. اما به نظر می‌رسد این فرضیه نادرست است. زیرا مطالعه‌ها نشان می‌دهد که فعالسازی به وسیله هیدروژن به علت افزایش غلظت محل‌های فعال نیست [۱۸]، بلکه در عمل غلظت محل‌های فعال در حضور هیدروژن کاهش یافته و این ثابت تکثیر است که افزایش می‌یابد. در شروع واکنش پلیمر شدن در حضور هیدروژن (در مقایسه با حالتی که هیدروژن وجود نداشت)، دمای واکنش به سرعت بالا رفت. بنابراین، حضور هیدروژن باعث افزایش سرعت پلیمر شدن پروپیلن و در نتیجه بازده کاتالیست شده است. فعال شدن مجدد مرکزهای غیر فعال به وسیله انتقال زنجیر با هیدروژن، افزایش سرعت پلیمر شدن و در نتیجه افزایش بازدهی کاتالیست را به دنبال دارد. کاهش مشاهده شده در فعالیت کاتالیست در فشار ۱ bar از هیدروژن به غلظت بالای این گاز در محیط مربوط است. این موضوع نشان می‌دهد، با وجود اینکه حضور هیدروژن در فرایند پلیمر شدن منجر به افزایش بازده می‌شود اما، غلظت آن در محیط نباید از یک حد بهینه بالاتر رود، زیرا افزایش هیدروژن بیش از حد بهینه به رقابت میان هیدروژن و پروپیلن برای رسیدن به مرکزهای فعال منجر می‌شود. همچنین تشکیل اجزای Ti-H به وسیله هیدروژن که سبب ایجاد واحدهای ایزوپروپیل-Ti غیر فعال می‌شود، به‌طور طبیعی کاهش در فعالیت کاتالیست را به دنبال دارد [۱۹].

شکل ۲، اثر هیدروژن را روی ایزوتاکتیسیته پلیمرهای به‌دست آمده نشان می‌دهد. روند مشاهده شده برای شاخص ایزوتاکتیسیته به ازای افزایش فشار هیدروژن، مشابه روند تغییرات فعالیت کاتالیست است. افزایش ایزوتاکتیسیته با افزودن هیدروژن،



شکل ۴- اثر هیدروژن روی دمای ذوب.



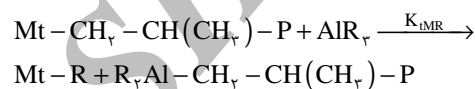
شکل ۳- اثر هیدروژن روی شاخص جریان مذاب.

در انتقال زنجیر تأیید می‌کند. زیرا هیدروژن با شرکت در این واکنش، اختتام زنجیر پلیمری را موجب شده و از بالا رفتن وزن مولکولی آن جلوگیری می‌کند. عدم حضور هیدروژن در محیط، پلیمری با وزن مولکولی بالا تولید می‌کند، زیرا فرآیند کارایی برای انتقال به زنجیر وجود ندارد.

شکل ۴، اثر فشار هیدروژن را روی دمای ذوب پلیمر نشان می‌دهد. مطابق این شکل افزایش فشار هیدروژن در ابتدا، دمای ذوب را افزایش داده، اما با افزایش بیشتر آن دمای ذوب کاهش یافته است.

دمای ذوب پلی‌پروپیلن افزون بر وزن مولکولی، به ایزوتاکتیسیته آن نیز وابسته است و ایزوتاکتیسیته بالا به معنی دمای ذوب بالا است [۲۱]. با وجود اینکه با افزایش هیدروژن، وزن مولکولی پلیمرها کاهش یافته است (مطابق با شکل ۳) و انتظار می‌رود دمای ذوب نیز کاهش یابد اما، مشاهده شده که دمای ذوب افزایش یافته است. پاسخ مناسب برای این تناقض این است که دمای ذوب پلیمرهای تولیدی در این شرایط، بیشتر تحت تأثیر شاخص ایزوتاکتیسیته است تا وزن مولکولی. مقایسه نمودارهای اثر هیدروژن روی ایزوتاکتیسیته (شکل ۲) و دمای ذوب نشان می‌دهد که روند تغییرات دمای ذوب با روند تغییرات ایزوتاکتیسیته به ازای افزایش هیدروژن متناسب است. هیدروژن با فعال کردن مرکزهای فعال فضاویژه و افزایش سرعت واکنش در این مرکزها، پلیمرهایی تولید می‌کند که افزون بر بازده از شاخص ایزوتاکتیسیته بالایی برخوردار هستند. در نتیجه برای ذوب این پلیمرهای منظم به انرژی و دمای بالاتری نیاز است.

۳- انتقال با کمک کاتالیست



در این واکنش‌ها Mt و P به ترتیب فلز واسطه و زنجیر پلیمری و  $K_{\text{IMR}}$ ،  $K_{\text{IH}_2}$ ،  $K_{\text{IM}}$  ثابت‌های سرعت انتقال زنجیر با مونومر، هیدروژن و کمک کاتالیست هستند. انتقال زنجیر با هیدروژن مهمترین عامل کنترل کننده وزن مولکولی پلیمر شناخته شده است، اما در غیاب هیدروژن و تحت شرایط عادی پلیمر شدن، انتقال با مونومر مهمترین فرآیند اختتام زنجیر برای کاتالیست‌های ناهمگن محسوب می‌شود. بنابراین انتقال زنجیر با مونومر، نقش چندانی در پلیمر شدن پروپیلن با کاتالیست‌های ناهمگن نگهداری شده با  $\text{MgCl}_2$  در دمای عادی پلیمر شدن و در حضور هیدروژن ندارد. مقادیرهای  $K_{\text{IM}}$  برای کاتالیست‌های نگهداری شده با  $\text{MgCl}_2$  نسبت به  $\text{TiCl}_3$  بیشتر است. برای کاتالیست‌های نگهداری شده با  $\text{MgCl}_2$  سرعت انتقال زنجیر با مونومر با کاهش فضاگزینی کاتالیست افزایش می‌یابد و مستقل از دمای پلیمر شدن می‌شود. انتقال زنجیر با کمک کاتالیست نقش به نسبت کمی بازی می‌کند، فقط وقتی که  $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  به عنوان کمک کاتالیست استفاده می‌شود، مهمترین واکنش اختتام می‌باشد. بنابراین، کاراترین فرآیند اختتام، انتقال زنجیر با هیدروژن است [۲۰].

مطابق شکل ۳ و با توجه به رابطه معکوس میان وزن مولکولی و شاخص جریان مذاب، افزایش فشار هیدروژن منجر به افزایش شاخص جریان مذاب شده است، که نشان دهنده کاهش وزن مولکولی پلیمر می‌باشد. این روند نقش اساسی هیدروژن را

### مورفولوژی ذره‌ها و اثر هیدروژن

در این مقاله، مورفولوژی ذره‌ها به وسیله سه عامل دانسیته توده، توزیع اندازه ذره‌ها و عکس‌های SEM بررسی شده است. پلیمری از مورفولوژی مناسب برخوردار است که دارای ذره‌های کروی، تخلخل کنترل شده و توزیع باریک اندازه ذره‌ها باشد. کنترل مورفولوژی و به‌دست آوردن دانه‌های پلیمری به طور مستقیم از رآکتور با اندازه مناسب از هدف‌های پژوهش‌گران در توسعه فناوری تولید پلی پروپیلن است.

دانسیته توده به صورت جرم ذره‌های یک محصول پلیمری به کل حجمی که آن ذره‌ها اشغال می‌کنند، تعریف می‌شود. حجم کل، شامل حجم ذره‌ها، حجم فضای خالی بین ذره‌ها و حجم حفره‌های داخلی است. دانسیته توده جزء ویژگی‌های ذاتی یک ماده نیست و مقدار آن می‌تواند بسته به شرایط اندازه‌گیری، متفاوت باشد. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده از جدول ۱ مشاهده می‌شود که روند خاصی بین تغییرات فشار هیدروژن و دانسیته توده وجود ندارد. از این‌رو، به نظر می‌رسد که در پلیمرشدن پروپیلن، هیدروژن اثر معینی روی دانسیته توده ندارد. اما، در مجموع این داده‌ها از مقدارهای بالا و قابل قبولی برخوردار هستند. لازم به ذکر است، که افزایش دانسیته توده به دو دلیل عمده اتفاق می‌افتد: متراکم بودن ذره‌های تولید شده و تخلخل کم درون ذره‌ها و توزیع اندازه ذره‌ها، به طوری که هنگام پر شدن ظرف، فضای خالی بین ذره‌ها باقی نماند.

باید توجه کرد که با وجودی که ذره‌های پلیمر تولیدی در غیاب هیدروژن دارای دانسیته توده بالا می‌باشند، اما از آنجا که توزیع اندازه ذره‌های آن پهن است (با توجه به شکل ۵)، از نظر مورفولوژی تأیید نمی‌شود. زیرا در این نمونه درصد ذره‌های بسیار ریز، زیاد است، به طوری که هنگام اندازه‌گیری و ریخته شدن در ظرف، ذره‌های ریز فضای بین ذره‌های بزرگ را پر کرده و موجب افزایش دانسیته توده می‌شود.

توزیع اندازه ذره‌های پلیمرهای تولیدی در شکل ۵ نشان داده شده است. توزیع اندازه ذره‌های پلیمرهای به‌دست آمده نشان می‌دهد که مقدار ذره‌های ریز در محدوده ۵۰۰ میکرون و کمتر از آن، بسیار اندک و ناچیز است. این موضوع نشان دهنده طراحی مناسب کاتالیست و شکست کنترل شده آن می‌باشد. البته درصد ذره‌های ریز در پلیمری که در غیاب هیدروژن تولید شده است، بیشتر می‌باشد. همچنین، سهم ذره‌ها با اندازه بیشتر از ۱۰۰۰ میکرون، در غیاب

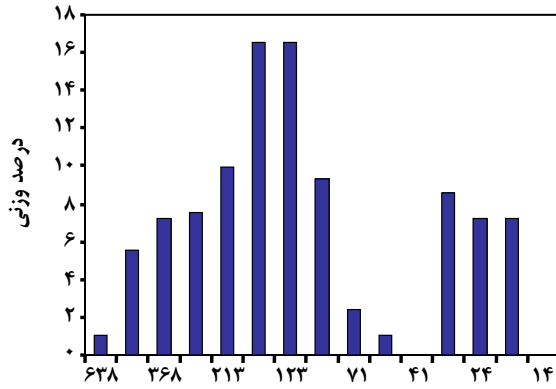
گاز هیدروژن از دیگر پلیمرهای تولیدی کمتر است. در حقیقت، افزایش هیدروژن به سیستم موجب درشت‌تر شدن اندازه ذره‌های پلیمر تولیدی شده است که نشان دهنده اثر فعال‌سازی کاتالیست در حضور هیدروژن می‌باشد.

با توجه به شکل ۵ نمودارهای توزیع اندازه ذره‌های پلیمرهای تولیدی در حضور هیدروژن از دو پیک برخوردار هستند. این پدیده، این فرض را تقویت می‌کند که شاید، ذره‌های پلیمر در شروع پلیمرشدن دچار شکست شده‌اند. برای رسیدن به پاسخ صحیح، در مورد درستی یا نادرستی این فرض، توزیع اندازه ذره‌های کاتالیست با استفاده از روش تخلخل سنجی با جیوه اندازه‌گیری شد. شکل ۶ توزیع اندازه ذره‌های کاتالیست اندازه‌گیری شده با این روش را نشان می‌دهد.

مطابق با شکل ۶، توزیع اندازه ذره‌های کاتالیست نیز دارای دو پیک است. بنابراین، فرض شکست ذره‌های پلیمری در حال تشکیل در شروع پلیمرشدن نادرست می‌باشد. شباهت توزیع اندازه ذره‌های پلیمر و کاتالیست از نظر کیفی، نشان دهنده وقوع پدیده‌ای به نام پدیده تکرار<sup>(۱)</sup> است. در شرایط ویژه پلیمرشدن، با استفاده از کاتالیست‌های ویژه، مورفولوژی و توزیع اندازه ذره‌های کاتالیست می‌تواند با رشد ذره در طول پلیمرشدن تکرار شود. با توجه به نمودارهای توزیع اندازه ذره‌های پلیمرهای تولیدی و ذره‌های کاتالیست، وقوع این پدیده به طور واضح در این آزمایش‌ها نتیجه می‌شود. همچنین عکس‌های SEM گرفته شده از ذره‌های کاتالیست (شکل ۷)، نشان می‌دهد که این ذره‌ها از نظر اندازه در یک محدوده قرار ندارند و این تأکیدی بر مشاهده دو پیک در منحنی توزیع اندازه ذره‌ها می‌باشد.

مطابق با این تصویرها، ذره‌های کاتالیست ذره‌هایی کروی هستند. قطر هر ذره کاتالیست به تقریب ۲۰ تا ۶۰ میکرون است. ذره‌های کاتالیستی کوچک چسبیده به ذره‌های بزرگتر در این شکل قابل توجه هستند، زیرا در مورفولوژی نهایی ذره‌های پلیمری تأثیر دارند. شکل ۸ ذره‌های پلی پروپیلن تولید شده را در شرایط متفاوت از نظر فشار هیدروژن نشان می‌دهد. از آنجا که پلیمر روی سطح کاتالیست رشد می‌نماید و آن را کپسوله می‌کند، کاتالیست می‌بایست یک بخش از محصول باشد. پدیده تکرار نیز در اینجا به روشنی قابل مشاهده است، زیرا که ذره‌های پلیمر نیز همانند ذره‌های کاتالیستی، کروی هستند. در بیشتر تصویرها، ذره‌های پلیمر به هم چسبیده مشاهده می‌شوند. این کره‌های پلیمری

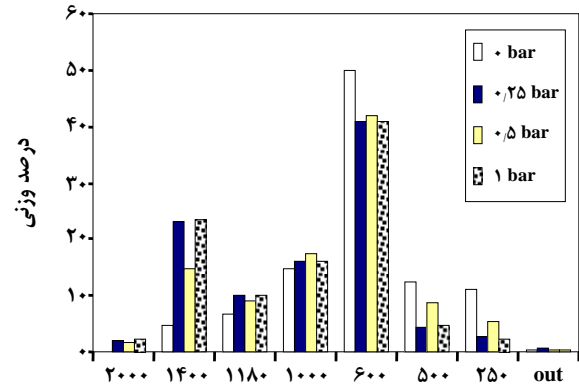
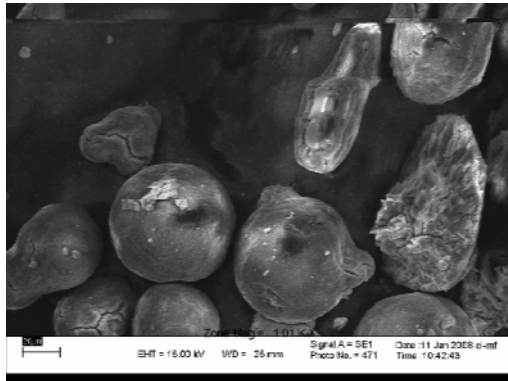
(۱) Replication



اندازه (میکرون)

شکل ۶- توزیع اندازه ذره‌های کاتالیست.

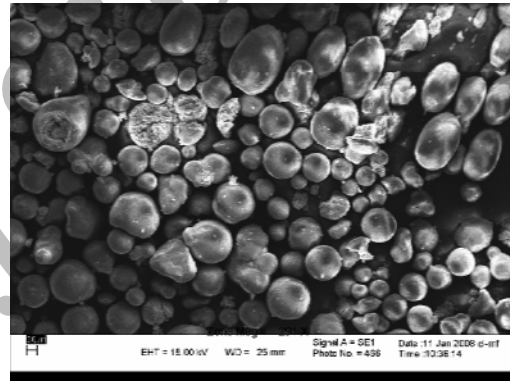
(۲)



اندازه (میکرون)

شکل ۵- توزیع اندازه ذره‌های پلیمری.

(۱)

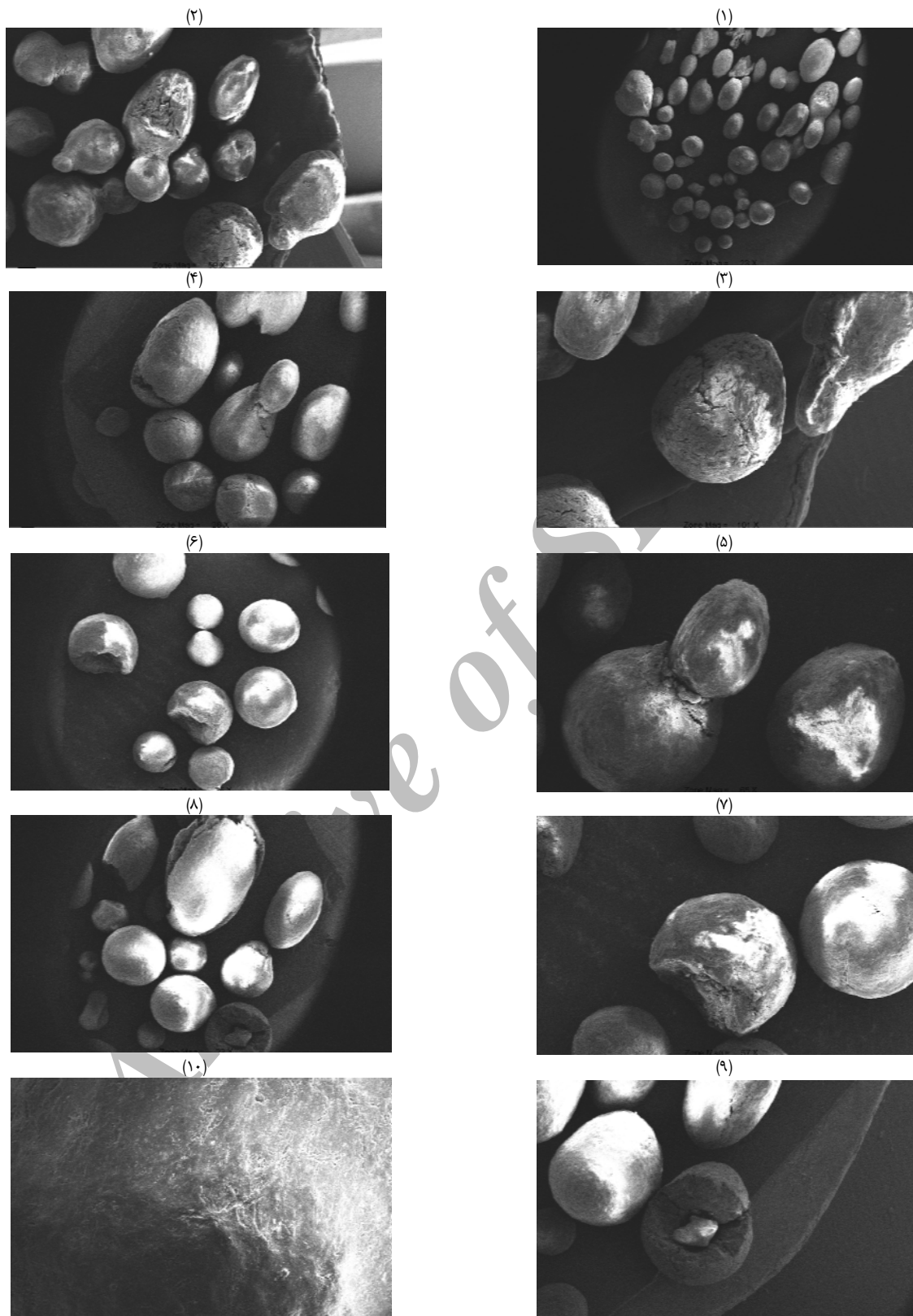


شکل ۷- مورفولوژی ذره‌های کاتالیست: (۱) توزیع اندازه ذره‌ها، (۲) ذره‌های ریز چسبیده به ذره‌های کاتالیست.

نسبت به دیگر نمونه‌ها، ترک‌هایی را در سطح برخی از ذره‌ها خود نشان می‌دهد. البته نمی‌توان به طور قطع این ترک‌ها را به عدم حضور هیدروژن در محیط پلیمر شدن و یا سطح صاف دیگر نمونه‌ها را به حضور هیدروژن نسبت داد. ولی از آنجا که تفاوت این نمونه‌ها تنها مربوط به حضور و عدم حضور هیدروژن می‌باشد، به احتمال فراوان ایجاد این مورفولوژی سطحی خاص را می‌توان با نبود هیدروژن در محیط مرتبط دانست. ویژگی‌های سطح ذره‌ها به مرحله شکست کاتالیست و رشد ذره مربوط است. رفتار شکست کاتالیست هم به سرعت واکنش وابسته می‌باشد [۲۲]. از آنجا که هیدروژن عاملی است که روی سرعت واکنش تأثیر می‌گذارد [۲۳] و موجب افزایش سرعت واکنش پلیمر شدن به ویژه در مرحله‌های آغازین آن می‌شود، از تأثیر آن روی مورفولوژی سطح ذره‌ها نمی‌توان صرف نظر کرد. سرعت اولیه بالای پلیمر شدن در حضور هیدروژن منجر به افزایش سریع فشار هیدرولیک و در نتیجه

اندازه یکسانی ندارند و به طور معمول یکی چند برابر دیگری است. این نوع مورفولوژی با نام ذره‌های هسته - پوسته<sup>(۱)</sup> شناخته می‌شود. یک ذره با مورفولوژی هسته - پوسته، دارای دو ذره بزرگ و کوچک است، که ذره بزرگتر ذره کوچکتر را در بر می‌گیرد. تصویر (۵) از شکل ۸ این نوع از مورفولوژی را به طور واضح نشان می‌دهد. ذره کوچکتر هیچگاه در مرکز ذره بزرگ واقع نمی‌شود و به همین دلیل به این ساختارها هسته - پوسته نامتقارن می‌گویند. در واقع منشأ ایجاد این نوع از مورفولوژی، ذره‌های کوچک کاتالیستی چسبیده به ذره‌های بزرگتر می‌باشند، که در بالا نیز به آنها اشاره شد. در هنگام پلیمر شدن، ذره چسبیده به کاتالیست هم رشد می‌کند، ولی رشد سریعتر ذره بزرگتر بر ذره کوچکتر غالب است و همین موضوع باعث می‌شود که ذره بزرگتر، ذره کوچکتر را در برگرد. مورفولوژی سطح ذره‌ها در چهار پلیمر تولید شده، به تقریب صاف است، فقط نمونه‌ای که در غیاب هیدروژن تهیه شده،

(۱) Core-shell



شکل ۸ - تصاویرهای (۱)، (۲) و (۳) مربوط به پلیمرهای تولیدی در غیاب هیدروژن، تصاویرهای (۴) و (۵) در  $P=0.25 \text{ bar}$ ، (۶) و (۷) در  $P=0.5 \text{ bar}$  و (۸)، (۹) و (۱۰) در  $P=1 \text{ bar}$ .



کوتاه شدن طول زنجیر پلیمری و کاهش وزن مولکولی پلیمر به دست آمده شده، که نتیجه آن با افزایش مقدار شاخص جریان مذاب قابل مشاهده است. دمای ذوب پلیمرها به وزن مولکولی و ایزوتاکتیسیته آنها وابسته است. اما، از آنجا که روند مشاهده شده برای دمای ذوب پلیمرها به ازای افزایش هیدروژن مشابه به روند ایزوتاکتیسیته است، می توان نتیجه گرفت که در اینجا عامل تعیین کننده دمای ذوب پلیمرها، درصد ایزوتاکتیسیته آنهاست. ذره های پلیمر تولیدی در حضور هیدروژن از توزیع اندازه باریک تری برخوردار هستند و درصد ذره های ریز در آنها (نسبت به ذره های پلیمر تولید شده در غیاب هیدروژن) کمتر است. نمودار توزیع اندازه ذره های پلیمرها دو پیک را نشان می دهد. از آنجا که نمودار توزیع اندازه ذره های کاتالیست نیز از دو پیک برخوردار است، رخداد پدیده تکرار نتیجه می شود.

عکس های SEM گرفته شده از ذره های پلیمر و کاتالیست نشان می دهد که ذره های پلیمر به دست آمده همانند ذره های کاتالیست، کروی هستند. این موضوع نیز وقوع پدیده تکرار را در مورد این سیستم کاتالیستی تأیید می کند. همچنین، پلیمرها مورفولوژی هسته - پوسته را نشان دادند که ناشی از رشد همزمان پلیمر بر روی ذره های کوچک چسبیده به ذره های بزرگتر کاتالیستی است. برخی ذره های پلیمر تولیدی در غیاب هیدروژن ترک هایی را در سطح خود نشان می دهند، در حالی که سطح ذره های تولید شده در حضور هیدروژن صاف و یکدست است. رخ دادن این پدیده سطحی به دلیل تأثیر هیدروژن روی سرعت واکنش پلیمر شدن و در نتیجه مرحله شکست ذره های کاتالیست می باشد.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت پتروشیمی بندر امام و به ویژه اعضای محترم مرکز پژوهش این شرکت به خاطر فراهم آوردن امکانات لازم برای انجام آزمایش ها و دانشکده شیمی و معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت معلم (تهران) به خاطر فراهم آوردن زمینه های لازم برای ارتباط با صنعت پتروشیمی تشکر و قدردانی می نماید.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۰/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۰/۲۸

موجب افزایش تعداد ذره های شکسته شده کاتالیست می شود. می توان فرض کرد که با رشد همزمان این اجزاء، فضای خالی کمی بین آنها باقی می ماند و در نهایت سطح ذره صاف و بدون ترک خواهد بود [۲۴]. در غیاب هیدروژن سرعت پلیمر شدن کمتر و تعداد قطعه های شکسته شده کاتالیست هم کم خواهند بود. هر تکه نیز با رشد ذره های پلیمر در مرکزهای فعال خود بزرگتر شده و احتمال شکست دوباره آن وجود دارد تا در نهایت ذره پلیمر نهایی شکل گیرد. در این حالت شکست کاتالیست در مدت زمان بیشتری صورت می گیرد و رشد ناهماهنگ ذره های کاتالیست موجب ایجاد فضای خالی در ذره و در نتیجه سطح متخلخل و ترک دار ذره ها می شود.

### نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی اثر هیدروژن روی یک کاتالیست تجاری زیگلر-ناتای نسل چهارم برای پلیمر شدن پروپیلن پرداخته شد. نتیجه های به دست آمده از پلیمر شدن در حضور این کاتالیست نشان می دهد، که با افزایش هیدروژن به محیط پلیمر شدن فعالیت کاتالیست و در نتیجه بازده پلیمر افزایش یافته است، این افزایش ناشی از فعال شدن مجدد مراکز غیر فعال به وسیله انتقال زنجیر با هیدروژن و افزایش سرعت واکنش است اما، افزودن بیش از حد هیدروژن به محیط به دلیل افزایش رقابت میان هیدروژن و پروپیلن در رسیدن به مراکز فعال، اثر معکوسی را بر این روند دارد، که نتیجه آن کاهش فعالیت کاتالیست است. همچنین، افزایش هیدروژن به محیط منجر به افزایش درصد ایزوتاکتیسیته شده است. اما، حضور هیدروژن در محیط در فشارهای بالا، با فعال سازی بیشتر مرکزهای فعال بدون نظم فضایی کاهش آن را موجب شده است. از اینرو می توان نتیجه گرفت که افزایش هیدروژن به محیط دارای یک حد بهینه است و افزایش بیش از حد موجب می شود که سیستم کاتالیستی کارایی کافی را نداشته باشد و کیفیت و کمیت پلیمر به دست آمده کاهش یابد. همچنین، افزایش هیدروژن موجب افزایش انتقال زنجیر و در نتیجه

### مراجع

- [1] Guastalla G., Giannini U., The Influence of Hydrogen on the Polymerization of Propylene and Ethylene with an  $MgCl_2$  Supported Catalyst, *Makromol. Chem., Rapid Commun*, **4**, p. 519 (1983).

- [2] Soga K., Shiono T., Effect of Hydrogen on the Molecular Weight of Polypropylene with Ziegler-Natta Catalysts, *Polym.Bull.*, **8**, p. 261 (1982).
- [3] Albizzati E., Galimberti M., Giannini U., Morini G., *Makromol.Chem, Makromol. Symp.*, **48/49**, 223, (1991), Cited in Albizzati E., Galimberti M., Catalyst for Olefins Polymerization, *Catalyst today*, **41**, p. 159 (1998).
- [4] Spitz R., Masson P., Bobichon C., Guyot A., Activation of Propene Polymerization by Hydrogen for Improved MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Makromol. Chem.*, **190**, p. 717, (1989).
- [5] Spitz R., Masson P., Bobichon C., Guyot A., Propene Polymerization with MgCl<sub>2</sub> Supported Ziegler Catalysts: Activation by Hydrogen and Ethylene, *Makromol. Chem.*, **189**, p. 1043 (1988).
- [6] Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A., Number of Active Centers and Propagation rate Constants in the Propene Polymerization on Supported Ti-Mg Catalysts in the Presence of Hydrogen, *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, p. 1751 (1995).
- [7] Parsons I.W., Al-Turki T.M., *Polym. Commun.*, **30**, p. 72 (1989). Cited in Mori H., Endo M., Terano M., Deviation of Hydrogen Response During Propylene Polymerization with Various Ziegler-Natta Catalysts, *J. Molec. Catal. A*, **145**, p. 211 (1999).
- [8] Chadwick J.C., Miedema A., Sudmeijer O., Hydrogen Activation in Propene Polymerization with MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts: the Effect of the External Donor, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, p. 167 (1994).
- [9] Chadwick J.C., Kessel G.M.M.V., Sudmeijer O., Regio- and Stereospecificity in Propene Polymerization with MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts: Effects of Hydrogen and the External Donor, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, p. 1431 (1995).
- [10] Balbontin G., Mingozi I., Albizzati E., Sudmeijer O., Propene Polymerization with MgCl<sub>2</sub>-Supported Catalysts: Effects of Using a Diether as External Donor, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, p. 1181 (1997).
- [11] Kojoh S., Kioka M., Kashiwa N., Itoh M., Mizuno A., A Study of Chain-End Structures of Polypropylene Prepared with MgCl<sub>2</sub>-Supported Titanium Catalyst, *polymer*, **36**, p. 5015 (1995).
- [12] Chadwick J.C., Morini G., Albizzati E., Balbontin G., Mingozi I., Cristofori A., Aspects of Hydrogen Activation in Propene Polymerization Using MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/diether Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, p. 2501 (1996).
- [13] Albizzati E., Giannini U., Morini G., Galimberti M., Barino L., Scordamaglia R., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **89**, p. 73 (1995). Cited in Mori H., Endo M., Terano M., Deviation of Hydrogen Response During Propylene Polymerization with Various Ziegler-Natta Catalysts, *J. Molec. Catal. A*, **145**, p. 211 (1999).
- [14] Mori H., Endo M., Terano M., Deviation of Hydrogen Response During Propylene Polymerization with Various Ziegler-Natta Catalysts, *J. Molec. Catal. A*, **145**, p. 211 (1999).

- [15] Chadwick J.C., Miedema A., Sudmeijer O., Hydrogen Activation in Propene Polymerization with  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts: the Effect of the External Donor, *Makromol. Chem.*, **195**, p. 167 (1994).
- [16] Busico V., Corradini P., Hydroooligomerization of Propene: a Fingerprint of a Ziegler-Natta Catalyst, 1. Preliminary Results for  $MgCl_2$ -Supported Systems, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **13**, p. 15 (1992).
- [17] Chien J.C.W., Nozaki T., High Activity Magnesium Chloride Supported Catalysts for Olefin Polymerization. XXIX. Molecular Basis of Hydrogen Activation of Magnesium Chloride Supported Ziegler-Natta Catalysts, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **29**, p. 505 (1991).
- [18] Kissin Y.V., Rishina L.A., Hydrogen Effects in Propylene Polymerization Reactions with Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts. I. Chemical Mechanism of Catalyst Activation, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, p. 1353 (2002).
- [19] Pasquini N., "Polypropylene Handbook, Product Technology market", Hanser Gardner Publication, Italy, pp. 47-67 (2005).
- [20] Pino P., Rotzinger B., von Achenbach E., *Makromol. Chem. Suppl.*, **25**, p. 461 (1985). Cited in Pasquini N., "Polypropylene Handbook, Product Technology market", Hanser Gardner Publication, Italy, pp. 47-67 (2005).
- [21] Gao M., Liu H., Wang J., Li C., Ma J., Wei G., Novel  $MgCl_2$ -Supported Catalyst Containing Diol Dibenzoate Donor for Propylene Polymerization, *Polymer*, **45**, p. 2175 (2004).
- [22] Pater J.T.M., Weickert G., Loos J., Swaaij W.P.M., High Precision Prepolymerization of Propylene at Extremely Low Reaction Rates-Kinetics and Morphology, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, p. 4107 (2001).
- [23] Spitz R., Bobichon C., Guyot A., Synthesis of Polypropylene with Improved  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts, Including Silane Compounds as External Bases, *Makromol. Chem.*, **190**, p. 707 (1989).
- [24] Pir Cheraghi G.H.R., Pour Mahdian S., Vatan Khah M., Study on the Effects of Temperature, Time and the Policy of Prepolymerization on Particle Morphology in Propylene Slurry Polymerization with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **89**, p. 417 (2008).