

توصیف اختراع

عنوان: تغییر در ساختار و خواص پلی پروپیلن با شیوه متفاوت استفاده از الکترون دهنده های خارجی

۱- زمینه فنی اختراع

این اختراع به طور کلی مربوط به ارائه یک راهکار جهت بهبود خاصیت ضربه پذیری پلی پروپیلن می باشد. همچنین به دست آوردن گستره پهن و وسیعی از خواص با تغییر در نحوه استفاده از الکترون دهنده های خارجی به صورت منفرد و مخلوط در یک نسبت ثابت مولی الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست از دیگر دستاوردهای این اختراع می باشد.

۲- مشکلات فنی و بیان اهداف اختراع

بالا بودن میزان فاز بلوری و فضا ویژگی پلی پروپیلن به طور معمول موجب پایین آمدن خاصیت ضربه پذیری محصول می شود که این امر یکی از نقاط ضعف برجسته پلی پروپیلن سنتز شده به وسیله کاتالیست زیگلر-ناتا می باشد. در کشور ما جهت بهبود خاصیت ضربه پذیری پلی پروپیلن، اقدام به تشکیل کوپلیمر اتیلن - پروپیلن می کنند که علاوه بر صرف وقت و هزینه زیاد جهت طراحی سیستم و...، حصول خواص مورد نظر برای محصول به دست آمده را با توجه به دخالت دیگر شرایط از قبیل نسبت مونومر های ورودی به سیستم، نسبت به سنتز هموپلیمر دشوارتر می کند. جهت بهبود خاصیت ضربه پذیری پلی پروپیلن به صورت هموپلیمر و عدم تشکیل کوپلیمر اتیلن - پروپیلن، از کاتالیستهای طراحی شده متالوسن نیز استفاده می شود که علاوه بر پیچیدگیهای بسیار زیاد، عامل اقتصادی نیز یکی از موانع برای راهیابی این نوع کاتالیست به چرخه تولید در کشور ما بوده است.

همچنین جهت بدست آوردن محدوده وسیعی از خواص برای کاربردهای مختلف، تغییر در عوامل میزان فضاویژگی کلی و درون مولکولی، توزیع وزن مولکولی و وزن مولکولی پلی پروپیلن سنتز شده، مورد نظر صنعتگران می باشد. دگرگونی در عوامل یاد شده توسط صنعتگران به ترتیب به وسیله تغییر در میزان نسبت مولی الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست و هیدروژن ورودی انجام می شود. تغییر در شرایط ذکر شده از

یک طرف قدرت کنترل صنعتگر را به واسطه اعمال تغییرات بیشتر بر شرایط واکنش می‌کاهد و از طرف دیگر هزینه بالاتری را به واسطه مصرف بیشتر اجزا پلیمری‌زاسیون علی‌الخصوص الکترون دهنده خارجی به صنعتگر تحمیل می‌کند.

تغییر در میزان نسبت الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست و همچنین میزان هیدروژن ورودی یکی از راههای پهن کردن گستره خواص بدست آمده محصول توسط صنعتگران می‌باشد که مشکلات و هزینه‌های زیادی را برای واحدهای صنعتی به همراه می‌آورد.

یکی از دستاوردهای این اختراع، تعیین سیستمی جدید و ساده جهت استفاده از الکترون دهنده خارجی می‌باشد که می‌تواند گامی موثر در جهت بهبود مسائل و مشکلات مطرح شده باشد.

یکی از راههای رسیدن به اهداف مورد نظر و حل مشکلات ذکر شده همراه با عدم تغییر در نسبت مولی الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست (ثابت بودن میزان حضور الکترون دهنده خارجی) و میزان هیدروژن ورودی، تغییر در نوع الکترون دهنده خارجی و استفاده از الکترون دهنده‌های خارجی به صورت مخلوط در یک نسبت ثابت الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست می‌باشد.

۳- شرح وضعیت دانش فنی پیشین

در سال ۱۹۵۳ تلاشهای فراوان زیگلر و ناتا در زمینه کاربرد ترکیبات فلزی برای پلیمر کردن اولفینها علی‌الخصوص اتیلن و بعدها پروپیلن، منجر به کشف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا شد که یکی از بزرگترین موفقیت‌های علمی در زمینه شیمی سنتز پلیمرها تاکنون بوده است. کاتالیستهای زیگلر-ناتا برای تولید پلی اولفینها، علی‌الخصوص پلی پروپیلن در طی گذر زمان تغییرات بسیار زیادی نسبت به نقطه آغاز داشته‌اند و به نسلها و گروههای مختلفی تقسیم بندی می‌شوند. متداولترین این نوع کاتالیستها، کاتالیست نسل چهارم زیگلر-ناتا می‌باشد که شامل، تیتانیم تتراکلراید، منیزیم دی کلراید و الکترون دهنده می‌باشد. این نوع کاتالیست دارای فضاویژگی و فعالیت بالا، به واسطه حضور کمک کاتالیست و الکترون دهنده خارجی به صورت همزمان می‌باشد. پلی پروپیلن تولیدی توسط این نوع کاتالیست در صنعت دارای فضاویژگی کلی و درون زنجیری بالا و بالتبع آن دارای فاز بلوری بالا می‌باشد. بالا رفتن میزان فاز بلوری پلی پروپیلن به طور معمول موجب پایین آمدن خاصیت ضربه پذیری محصول می‌شود که این امر یکی از نقاط ضعف برجسته پلی پروپیلن سنتز شده به وسیله کاتالیست زیگلر-ناتا می‌باشد. جهت برطرف نمودن این مشکل، تشکیل کوپلیمراتیلن-پروپیلن و استفاده از کاتالیستهای

متالوسن در دستور کار قرار گرفت که استفاده از هریک از این روشها پیچیدگیها و معایب خاص خود را دارد که در بخش قبل به تفصیل شرح داده شد.

۴- ارائه راه حل

در این اختراع مونومر پروپیلن تحت شرایط مناسب و در حضور ۲ نوع الکترون دهنده خارجی آلکوکسی سیلانی با نامهای سیکلوهاگزیل متیل دی متوکسی سیلان (الکترون دهنده C) و دی سیکلو پنتیل دی متوکسی سیلان (الکترون دهنده D) هم به صورت منفرد و هم به صورت مخلوط در نسبتهای حجمی ۱:۴ و ۱:۱ و ۴:۱ به وسیله یک کاتالیست صنعتی نسل چهارم زیگلر- ناتا پلیمریزه شد. جهت این امر واکنشهای پلیمریزاسیون دوغابی پروپیلن، در نسبت مولی ۱/۲۰ - ۱/۴۰ الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست آلکیل آلومینیومی و نسبت مولی آلومینیوم به تیتانیوم ۳۰۰-۷۰۰ انجام شد. پلیمریزاسیون در عدم حضور الکترون دهنده خارجی به عنوان نقطه شاهد نیز انجام شد. جدول ۱ نحوه استفاده از الکترون دهنده خارجی را نشان می دهد.

جدول ۱ - نحوه استفاده از الکترون دهنده خارجی در پلیمریزاسیون

Run	نحوه استفاده از الکترون دهنده خارجی
۱	بدون الکترون دهنده
۲	الکترون دهنده C به صورت منفرد
۳	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۱:۴
۴	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۱:۱
۵	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۴:۱
۶	الکترون دهنده D به صورت منفرد

۵- توضیح حداقل یک روش اجرایی برای به کارگیری اختراع:

پلیمریزاسیون پلی پروپیلن طی سه مرحله به شرح زیر صورت گرفت. قبل شروع واکنش جهت خروج رطوبت و اکسیژن موجود، دمای راکتور تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد افزایش و به مدت یک ساعت تحت Purge گاز نیتروژن قرار می گرفت. سپس پلیمریزاسیون بر طبق مراحل زیر ادامه پیدا می کرد.

مرحله اول: برای شروع واکنش دما تا حدود ۵۰-۳۵ درجه سانتی گراد کاهش یافته و بعد از پایدار شدن شرایط دمایی راکتور و قطع عبور گاز نیتروژن، مقدار مورد نیاز از مواد اولیه به ترتیب هپتان نرمال، کوکاتالیست آلکیل آلومینیومی و محلول الکترون دهنده خارجی به سیستم اضافه می شود.

مرحله دوم: سپس در مرحله دوم کاتالیست زیگلر ناتا (۱۵-۴۰ میلی گرم)، تری اتیل آلومینیوم و الکترون دهنده خارجی باقیمانده بر طبق محاسبات بر اساس میزان کاتالیست ورودی داخل راکتور تزریق شده به محض اتمام آخرین تزریق، شیر پروپیلن باز و جریان مونومر به داخل راکتور برقرار می شود. پس از آن یک پیش پلیمریزاسیون غیرهمدما در فشار ۲ bar و تغییرات دمایی ۲ درجه سانتیگراد بر دقیقه و به مدت ۱۵ دقیقه به منظور ایجاد مورفولوژی مطلوب صورت می پذیرفت و سپس مقدار مطلوب گاز هیدروژن به داخل راکتور تزریق می شد. پلیمریزاسیون به مدت ۲ ساعت در این شرایط ادامه می یافت.

مرحله سوم: پس از دو ساعت، پلیمریزاسیون با بسته شدن شیر مونومر متوقف می شد و شیر ونت راکتور به تدریج باز می شد تا مونومرهای واکنش نداده خارج شوند. سپس راکتور باز و محصول ایجاد شده خارج می شد و داخل راکتور به دقت تمیز می شد تا عاری از هر گونه محصول باقی مانده باشد. سپس محصول به دست آمده در دمای محیط خشک می شد. آزمون های مختلف انجام شده جهت بررسی خواص محصول بدست آمده عبارتند از تستهای: DSC، DMTA، GPC، ویسکومتری، MFI و سوکسیله با هپتان نرمال (جدول ۲).

جهت بهینه شدن واکنش پارامترهای مختلفی از جمله تاثیر نسبتهای آلومینیوم به تیتانیوم، میزان هیدروژن ورودی، نسبت الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست، دما و فشار ورودی مونومر بر فعالیت کاتالیست بررسی شد. شکل ۱ شمایی از سیستم پلیمریزاسیون را نشان می دهد.

جدول ۲- پارامترهای اندازه گیری شده مربوط به پلیمریزاسیون و خواص پلی پروپیلنهای سنتز شده

Run	نحوه استفاده از الکترون دهنده خارجی	فعالیت Kg/g cat	M_w (g/mol)	MFI g/۱۰ m	PDI	I.I	X_c (%)	M_v (g/mol)
۱	بدون الکترون دهنده	۰/۸۲۲	-----	۳۰/۵۷۸	-----	۸۵/۴	۳۷/۶۹	۲۲۷۸۷۹
۲	الکترون دهنده C به صورت منفرد	۴/۴۶	۲۳۴۹۸۵	۱۰/۷۷	۵/۲۸	۹۵/۸۲	۴۵/۸	۲۲۰۰۳۲
۳	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۱:۴	۳/۶۵۶	۱۶۴۵۲۷	۴۴/۴۲۳	۳/۶	۹۳/۵۴	۵۰/۸۲	۱۵۲۱۱۳
۴	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۱:۱	۳/۱	۱۹۱۳۵۲	۳۰/۰۰۲	۳	۹۳/۳۹	۴۹/۲۸	۱۵۹۰۱۴
۵	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۴:۱	۲/۱۸	۴۷۶۷۸۶	۱/۵۲۴۵	۴/۷۴	۹۲/۵	۴۵/۳۵	۴۶۸۷۲۵
۶	الکترون دهنده D به صورت منفرد	۴/۸۶	۱۸۴۰۶۹	۵/۱۲۵۶	۳/۳۸	۹۸/۵۷	۴۷/۱۳	۴۲۲۴۳۰

(۱) متوسط وزنی وزن مولکولی (۲) شاخص جریان مذاب (۳) فضاویژگی پلیمر سنتز شده (۴) میزان فاز بلوری نمونه

جدول ۳- اثر الکترون دهنده های خارجی بر خواص دینامیکی - مکانیکی پلی پروپیلن سنتز شده

Run	نحوه استفاده از الکترون دهنده	سطح زیر منحنی Tan Delta
۱	الکترون دهنده C به صورت منفرد	۴/۷۵۹۷
۲	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۱:۴	۴/۶۲۰۲
۳	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۱:۱	۵/۵۷۳۵
۴	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۴:۱	۵/۹۱۸۰
۵	الکترون دهنده D به صورت منفرد	۵/۱۲۶۳
۶	بدون الکترون دهنده	۵/۸۶۱۱

۶- مزایای اختراع

- ۱- حصول فعالیت برای سیستم پلیمریزاسیون در محدوده تقریبی ۲-۵ (kg/g cat)
- ۲- حصول فضا ویژگی در محدوده نسبتا پهن ۹۲-۹۹ برای پلیمرهای سنتز شده در نسبت ثابت الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست (جدول ۲).
- ۳- حصول متوسط وزنی وزن مولکولی در محدوده ۱۸۰۰۰۰-۴۸۰۰۰۰ برای پلیمرهای سنتز شده در نسبت ثابت الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست (جدول ۲).
- ۴- حصول توزیع وزن مولکولی برای پلیمرهای سنتز شده در محدوده تقریبی ۳-۵/۵ در نسبت ثابت الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست (جدول ۲).
- ۵- حصول میزان فاز بلوری برای پلیمرهای سنتز شده در محدوده تقریبی ۴۵-۵۱٪ در نسبت ثابت الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست (جدول ۲).
- ۶- ایجاد روندهای تغییر مختلف برای مدول ذخیره نسبت به دما در میزان ثابت حضور الکترون دهنده خارجی

۷- تغییر در طول ناحیه پلاتیو با تغییر در میزان وزن مولکولی در یک نسبت ثابت مولی الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست و میزان هیدروژن ورودی.

۸- ایجاد هموپلیمرهایی با قابلیت‌های مختلف اتلاف در یک نسبت ثابت الکترون دهنده خارجی به کوکاتالیست (جدول ۳).

۹- حصول گستره وسیعی از خواص برای پلیمرهای سنتز شده.

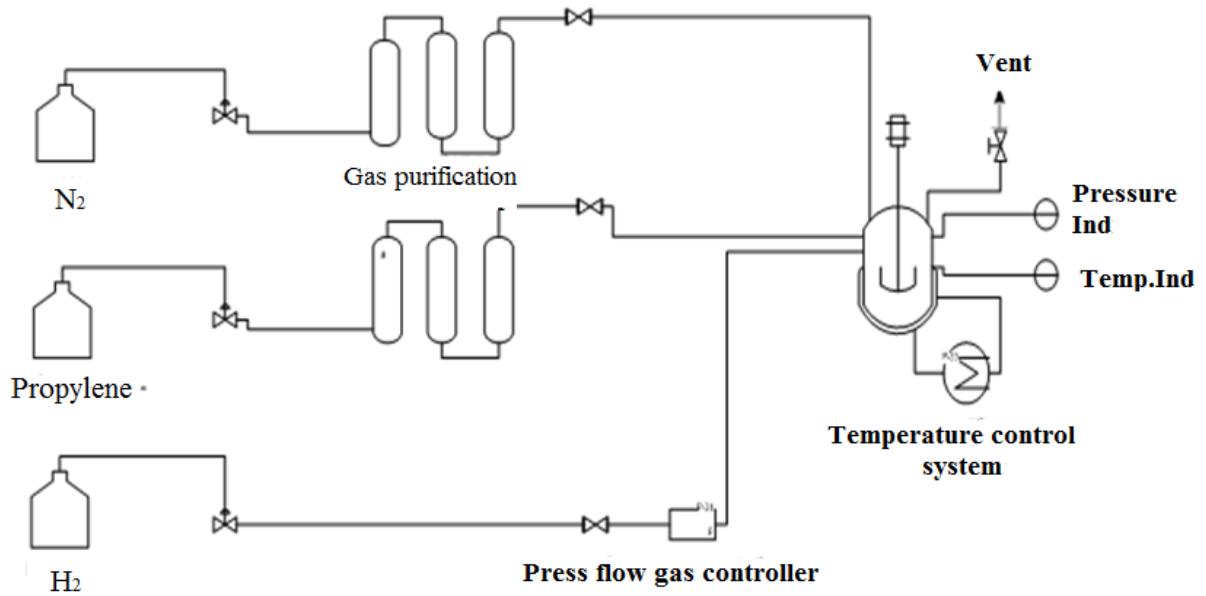
۷- کاربردها

کاربردهای پلیمرهای سنتز شده در این اختراع بصورت جدول زیر خلاصه شده است.

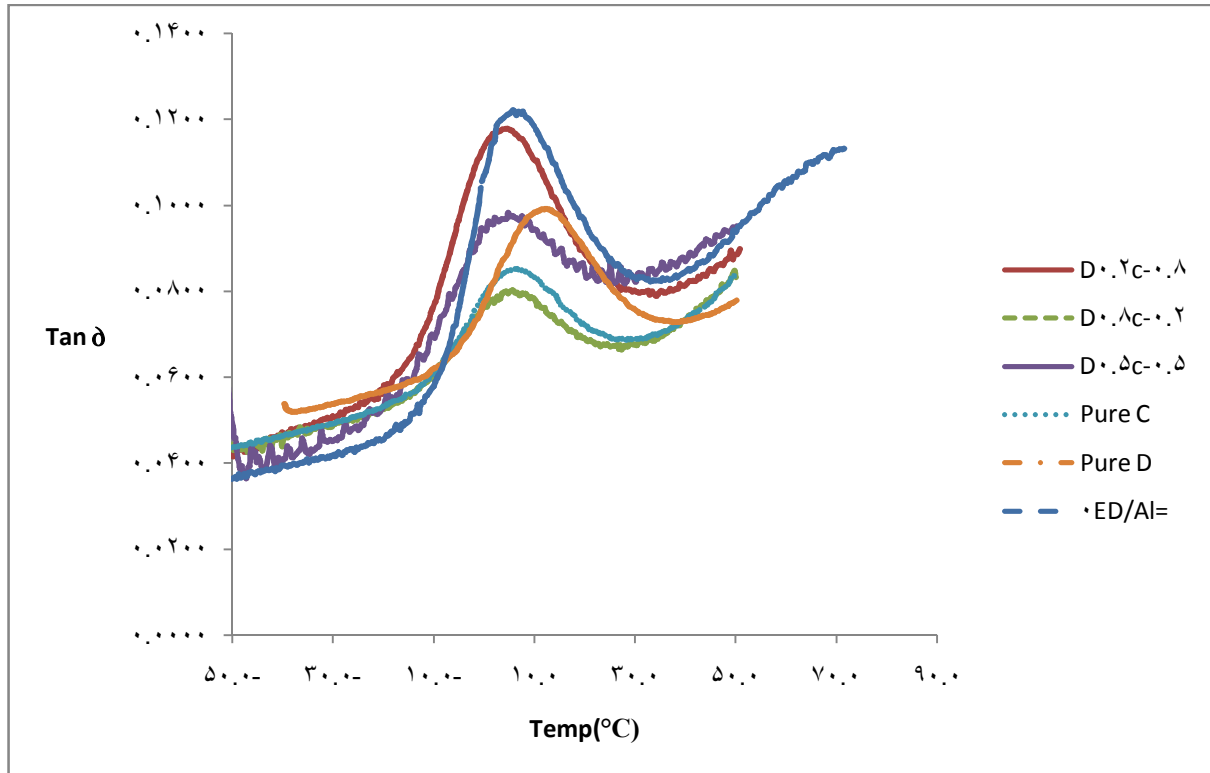
جدول ۴- کاربردهای پلیمرهای سنتز شده

Run	نحوه استفاده از الکترون دهنده خارجی	ED/Al	MFI (g/۱۰ min)	کاربرد مورد نظر
۱	بدون الکترون دهنده	۰	۳۰/۵۸	فیلم تخت
۲	الکترون دهنده C به صورت منفرد	۱/۲۰	۱۰/۷۷	الیاف
۳	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۱:۴	۱/۲۰	۴۴/۴۲	الیاف منقطع
۴	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۱:۱	۱/۲۰	۳۰/۱	فیلم تخت
۵	مخلوط الکترون دهنده های خارجی در نسبت حجمی ۴:۱	۱/۲۰	۰/۷۴	BOPP
۶	الکترون دهنده D به صورت منفرد	۱/۲۰	۵/۱۳	قالب ریزی تزریقی

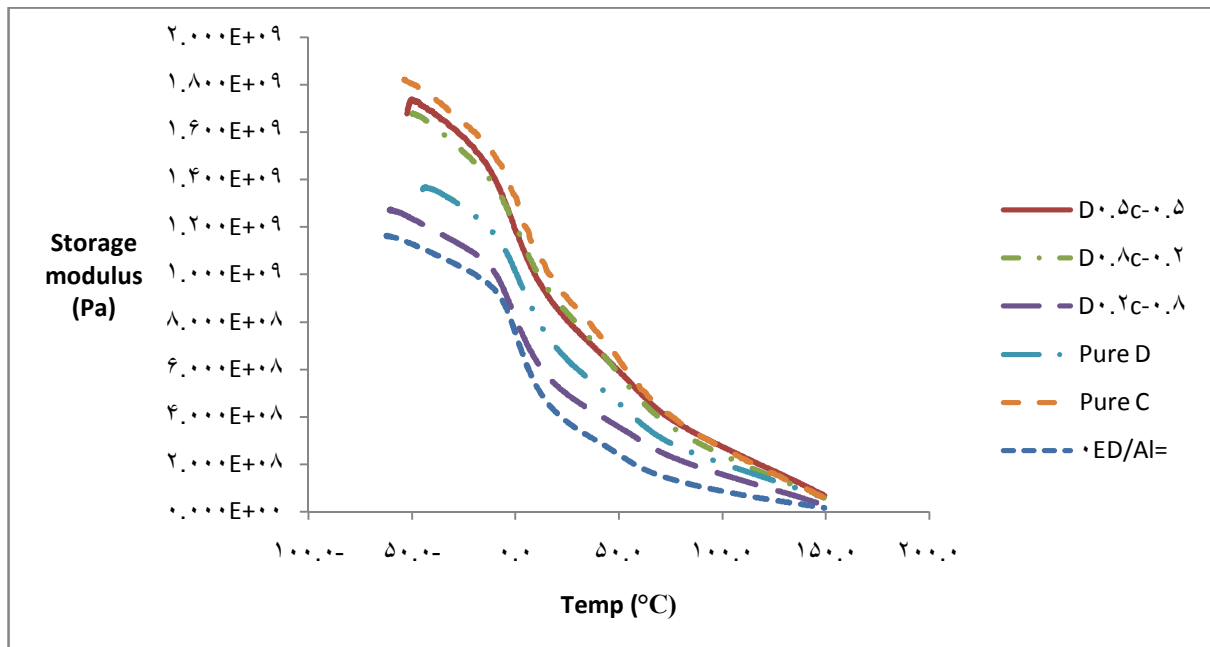
۹- بیان نقشه ها و نمودارها



شکل ۱- شمایی از سیستم پلیمریزاسیون



شکل ۲- روند نمودار Tan Delta برای پلیمرهای سنتز شده در حضور الکترون دهنده و عدم حضور آن



شکل ۳- روند نمودار مدول ذخیره برای پلیمرهای سنتز شده در حضور الکترون دهنده و عدم حضور آن

چکیده:

دستاورد مربوطه، شامل یک پروسه برای سنتز پلی پروپیلن با گستره وسیعی از خواص، کاربرد و بهبود در خواص دینامیکی - مکانیکی به ویژه خاصیت ضربه پذیری محصول در یک نسبت ثابت الکترون دهنده خارجی به کو کاتالیست می باشد. برای این منظور از یک کاتالیست تجاری نسل چهارم زیگلر-ناتا، دی سیکلو پنتیل دی متوکسی سیلان (الکترون دهنده D) به عنوان الکترون دهنده خارجی اول و سیکلوهاگزیل متیل دی متوکسی سیلان (الکترون دهنده C) به عنوان الکترون دهنده خارجی دوم، تحت شرایط مناسب پلیمریزاسیون جهت سنتز پلی پروپیلن مورد استفاده قرار گرفت. پلی پروپیلنهای سنتز شده از این روش متوسط وزن مولکولی کم تا بالا، توزیع وزن مولکولی باریک تا پهن و گستره پهنی از خواص دینامیکی - مکانیکی را با تغییر در توزیع فضاویژگی کلی، دارا بودند.