

Effect of Modifiers on the Performance of Ziegler-Natta Catalysts in Olefin Polymerization

Reza Bazvand, Naeimeh Bahri-Laleh*, Mehdi Nekoomanesh-Haghighi, Hossein Abedini

Polymerization Engineering Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975/112, Tehran, Iran

Received: 17 May 2014, Accepted: 18 August 2014

Abstract

Catalyst activity is one of the most important criteria in polymerization processes. In a catalyst system, the activity may depend on the polymerization conditions such as temperature and pressure. However, at a fixed condition of polymerization, it would be undesirable to change the temperature and pressure of the system in order to enhance the activity of the catalysts. Accordingly, scientists are encouraged to increase the amount of catalyst and/or prolong the polymerization time which are not economically approved. In recent years, modifiers have been used to enhance the activity of Ziegler-Natta catalysts. They do not have any impact on the polymerization mechanism but affect the final properties of the final polymer including number-average molecular weight and weight-average molecular weight. They have also played a role in rising melting temperature, crystallinity, bulk density and particles size to a smaller extent. Because of the special role of the modifiers in Ziegler-Natta based olefin polymerization processes, different types of promoters are introduced here. In this respect, the effect of different modifiers including organo-halides as well as metal-halides and metalloids on the activity of Ziegler-Natta catalysts and final properties of polymer is explained in detail.

Key Words

promoter,
Ziegler-Natta catalyst,
polymerization,
polyethylene,
polypropylene,

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: n.bahri@ippi.ac.ir

اثر اصلاح کننده‌ها روی فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و خواص نهایی پلیمر در پلیمرشدن اولفین‌ها

رضا بازوند، نعیمه بحری لاله^{*}، مهدی نکومش حقیقی، حسین عابدینی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۳/۲/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۳/۵/۲۷

فعالیت کاتالیزور از مهم‌ترین پارامترها در فرایندهای پلیمرشدن است. برای یک سامانه کاتالیزوری فعالیت ممکن است به شرایط پلیمرشدن از قبیل دما و فشار وابسته باشد. با این حال، برای شرایط ثابت پلیمرشدن، افزایش فعالیت به روش تغییر دما و فشار رضایت بخش نیست و صنعتگران مجبورند تا مقدار کاتالیزور در راکتور یا زمان انجام پلیمرشدن را افزایش دهند که این کار نیز از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. در سال‌های اخیر، توجه پژوهشگران به استفاده از اصلاح کننده‌ها در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا برای افزایش فعالیت یا بهبود فضاویژگی جلب شده است. این مواد، که اغلب از خانواده هالیدهای آلی، هالیدهای فلزی و شبه‌فلزی انتخاب می‌شوند، افزون بر اثرگذاری روی فعالیت کاتالیزور و مقدار کومونومرپذیری آن، روی خواص نهایی پلیمر از قبیل مقدار و نوع نظم فضایی (در پلیمرشدن پروپیلن)، متوسط‌های عددی و وزنی وزن مولکولی، دمای ذوب و بلورینگی، چگالی توده و اندازه ذرات آنها نیز اثر می‌گذارند که در این مقاله بدان پرداخته می‌شود.

بسیار ش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال چهارم، شماره ۴
صفحه ۳۱-۲۲، ۱۳۹۳
ISSN: 2252-0449

چکیده



رضا بازوند



نعیمه بحری لاله



مهدی نکومش حقیقی



حسین عابدینی

واژگان کلیدی

پیش‌برنده،
کاتالیزور زیگلر-ناتا،
پلیمرشدن،
پلی‌اتیلن،
پلی‌پروپیلن

مقدمه

پلی‌اولفین‌ها بیشترین حجم تولیدی را از پلیمرهای سنتزی در دنیا دارا هستند. تولید بیش از ۵۰٪ پلی‌اتیلن و ۹۰٪ پلی‌پروپیلن در صنعت با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا انجام می‌شود.

۶۰ سال پیش، کارل زیگلر و همکاران سنتز پلی‌اتیلن را در فشار کم و دمای متوسط با کاتالیزورهای فلزات واسطه و ترکیبات آلی آلومینیم به‌عنوان کمک کاتالیزور گزارش کردند. در ۶۰ سال اخیر، پژوهشگران بسیاری به طور اختصاصی برای بهبود فعالیت کاتالیزور و خواص نهایی پلیمر در صنعت و دانشگاه‌ها مشغول به تحقیق هستند. نتیجه پژوهش‌های آنها خلاقیت‌ها و نوآوری‌هایی برای توسعه کاتالیزورهای بسیارفعال است [۴-۱]. اما کاتالیزورها، هنوز در حال توسعه بیشتر هستند که نشان می‌دهد از پتانسیل این مواد به طور کامل بهره‌برداری نشده است.

کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از واکنش ترکیبات فلزات واسطه (بیشتر هالیدها) گروه‌های چهار تا هشت جدول تناوبی نظیر تیتانیم، وانادیم، کروم، زیرکونیم و..... (که با نام کاتالیزور شناخته می‌شوند) با آلکیل، آریل یا هالیدهای عناصر گروه یک تا چهار (که به‌عنوان کمک کاتالیزور شناخته می‌شوند) به‌وجود می‌آیند [۱]. شناخته شده‌ترین این مواد ترکیبات تیتانیم‌تری‌کلرید، تیتانیم‌دی‌کلرید و وانادیم کلرید با انواع ترکیبات تری‌آلکیل آلومینیم مانند تری‌اتیل آلومینیم، تری‌ایزوبوتیل آلومینیم و تری‌هگزیل آلومینیم هستند. در ابتدای شناخته شدن این مواد توسط زیگلر، آنها دارای فعالیت کمی بودند. برای پلیمرشدن، به مقادیر زیادی کاتالیزور نیاز بود که باعث می‌شد تا مقدار کاتالیزور باقی مانده در محصول نهایی زیاد باشد. این امر صنعتگران را مجبور به شست‌وشوی محصول در بخش انتهایی فرایند می‌کرد. برای حل این مشکل پیشنهاد شد، غلظت (فشار) مونومر در هنگام پلیمرشدن زیاد باشد. با انجام این پیشنهاد، فعالیت کاتالیزور بیشتر می‌شد، اما جرم مولکولی پلیمر هم رشد زیادی می‌کرد. این مسئله باعث به‌وجود آمدن مشکلاتی هنگام پلیمرشدن و فراورش پلیمر می‌شد [۵]. به مرور زمان، ترکیبات آلی یا معدنی دیگری نیز برای مقاصد خاص، به منظور بهبود عملکرد ترکیب دوتایی اولیه (کاتالیزور و کمک کاتالیزور) معرفی شدند. برای مثال، الکترون‌دهنده‌ها برای بهبود تک‌آرایی (در پلیمرشدن پروپیلن)، نگه‌دارنده برای ایجاد شکل‌شناسی مناسب و افزایش فعالیت کاتالیزور و همچنین اصلاح کننده‌ها که برای بهبود ویژگی خاصی (مانند فعالیت، کومونومرپذیری و نظم فضایی) به سامانه کاتالیزوری اولیه اضافه می‌شوند.

پیش‌برنده‌ها نوعی مواد کمکی هستند که به منظور بهبود خواص

کاتالیزور از قبیل فعالیت و کومونومرپذیری آن استفاده می‌شوند. بسته به نوع اصلاح کننده، که می‌تواند از جنس هالیدآلی، فلزی یا شبه فلزی باشد، در هنگام ساخت کاتالیزور یا حین پلیمرشدن در مقادیر بسیار کم از آنها استفاده می‌شود. این ترکیبات لزوماً به تنهایی فعالیت کاتالیزوری ندارند، به همین دلیل از آنها به عنوان اصلاح کننده سامانه کاتالیزوری استفاده می‌شود. اصلاح کننده‌هایی که حین پلیمرشدن استفاده می‌شوند، اغلب به دلیل دمای جوش کمی که دارند، به راحتی از محصول نهایی جدا می‌شوند و قیمت کم این مواد در مقایسه با قیمت کاتالیزور، هزینه تمام شده محصول را کاهش می‌دهد.

در ادامه، انواع اصلاح کننده‌های مصرفی در صنعت پلی‌اولفین‌ها معرفی و ساز و کار اثر آنها بررسی شده است.

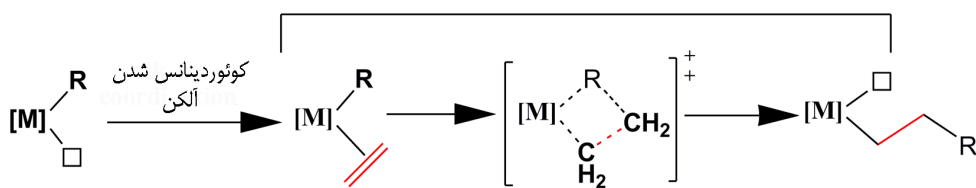
انواع اصلاح کننده‌ها

از جمله اصلاح کننده‌هایی که به منظور افزایش فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا استفاده شده‌اند می‌توان، ترکیبات آزو [۶]، آریل سولفوکلریدها [۶،۷]، اکسیدکننده‌هایی مثل نیترات، کلر، اکسیژن و... [۸] و هالیدهای آلی [۳،۹]، فلزی [۱۰،۱۱] و شبه‌فلزی [۱۲] را نام برد. در فرایند کاتالیزوری، اغلب از سه مورد آخر استفاده می‌شود، بنابر این در مقاله حاضر ۳ اصلاح کننده مزبور مرور می‌شوند. از هالیدهای آلی هم در ساخت کاتالیزور و هم حین پلیمرشدن، از هالیدهای فلزی طی آماده کردن پایه به منظور اصلاح آن و از هالیدهای شبه‌فلزی یا به تنهایی طی پلیمرشدن یا هنگام ساخت کاتالیزور یا از ترکیب آنها با هالیدهای فلزی به منظور اصلاح پایه استفاده شده است. از ویژگی‌های خاص اصلاح کننده‌ها، قابلیت آنها در افزایش فعالیت کاتالیزور یا بهبود ویژگی‌های پلیمر است که باعث استفاده گسترده از این ترکیبات شده است.

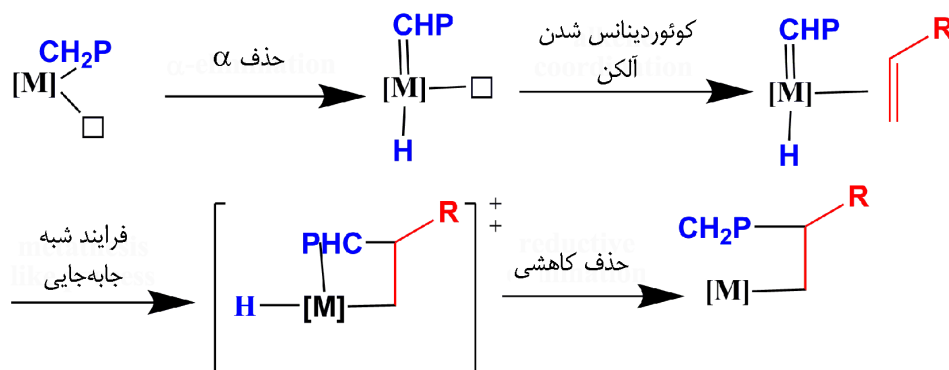
هالیدهای آلی

به منظور بررسی سازوکار پلیمرشدن در مجاورت هالیدهای آلی، نخست در باره سازوکارهای پیشنهادی برای پلیمرشدن اولفین‌ها با کاتالیزور زیگلر-ناتا بحث می‌شود.

تعداد بسیار زیادی فرضیه و پیشنهاد در باره چگونگی سازوکار انجام پلیمرشدن کوئوردیناسیونی ارائه شده است. قسمت بنیادی همه آنها، شامل اضافه شدن مونومر اولفینی به پیوندهای فلز واسطه آلکیل است. با این حال، می‌توان سه سازوکار اصلی را معرفی کرد.



شکل ۱- سازوکار پلیمر شدن تک‌فلزی (کوزی) [۱۳].



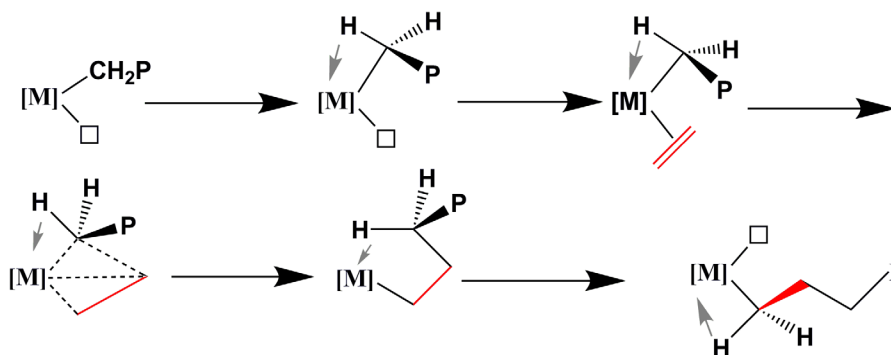
شکل ۲- سازوکار پلیمر شدن به روش گرین و رونی [۱۵].

از زنجیر پلیمری در حال رشد به فلز واسطه و تشکیل یک پیوند دوگانه فلزکربن آسان می‌شود (شکل ۲) [۱۵]. سازوکار سوم، مدل پیشنهادی گرین و بروخارت ارائه شده در سال ۱۹۸۳ است. براساس این سازوکار، با ایجاد یک پل آگوستیک $\text{CH}\dots\text{Ti}$ بین α -هیدروژن و اتم فلز واسطه به رشد زنجیر کمک می‌شود [۱۵]. این اثر باعث کاهش دافعه بین اتم‌های هیدروژن زنجیر در حال رشد و اولفین ورودی می‌شود [۱۵، ۱۶]. سازوکار بروخارت در شکل ۳ نشان داده شده است.

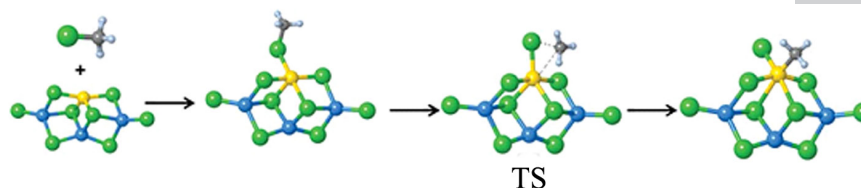
از میان سازوکارهای ارائه شده، سازوکار تک‌فلزی کوزی که در سال ۱۹۶۴ مطرح شد، مورد پذیرش بیشتری قرار گرفت. عمده سازوکارهای ارائه شده برای پلیمرشدن اولفین‌ها در مجاورت

سازوکار تک‌فلزی کوزی (شکل ۱) که شامل دو مرحله است: - کوئوردینانس شدن مونومر به اربیتال خالی موضع هشت‌وجهی با قرار گرفتن پیوند دوگانه به طور موازی با پیوند Ti-C و - مهاجرت زنجیر در حال رشد به موقعیت قبلی اشغال شده. فرض می‌شود، حالت واسطه به شکل یک حلقه چهارعضوی از تیتانیم، کربن زنجیر در حال رشد و دو کربن دو طرف پیوند دوگانه مونومر باشد. فضاویژگی تنها زمانی ممکن است که پیش از اضافه شدن مونومر جدید، زنجیر به موقعیت اشغال شده قبل از آن برگردد [۱۳].

دومین سازوکار توسط گرین و رونی در سال ۱۹۷۸ ارائه شد [۱۴]. مطابق این سازوکار، رشد زنجیر از راه انتقال یک α -هیدروژن

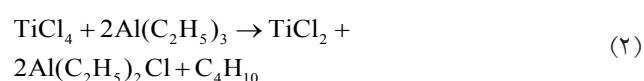
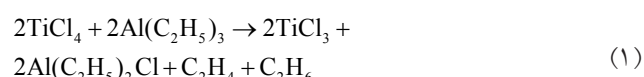


شکل ۳- سازوکار پلیمر شدن به روش بروخارت [۱۵].



شکل ۴- سازوکار اثر هالید آلی (کلرومتان) روی مراکز فعال کاتالیزوری [۱۹].

Ti^{+3} کمی بیشتر است. در فعال سازی Ti^{+4} به وسیله کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیم، Ti^{+4} به شکل زیر به Ti^{+3} و Ti^{+2} تبدیل می شود.



هالیدهای آلی، تیتانیم‌های دوظرفیتی حاصل از واکنش Ti^{+4} با کمک کاتالیزور را یا به مراکز فعال Ti^{+3} یا به Ti^{+4} ، که قابلیت تبدیل شدن به مراکز فعال را دارند، تبدیل می کنند [۱۹] و از این راه باعث افزایش فعالیت می شوند.

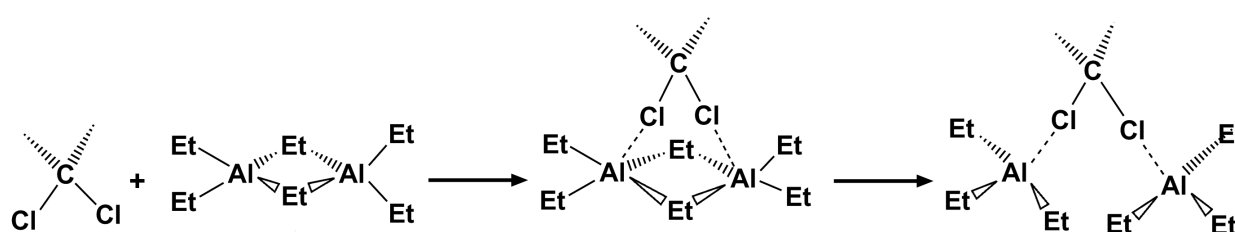
بحری و همکاران با شبیه سازی به روش نظری، تابعیت چگالی سازوکار، اثر هالیدهای آلی را که باعث تغییر در عدد اکسایش فلز تیتانیم از تیتانیم (II) به تیتانیم (III) و (IV) می شود، بررسی کردند [۱۹]. نتایج پژوهش آنها نشان داد، این اکسایش به راحتی قابل انجام است و اکسایش تیتانیم (II) به (IV) محتمل تر است [۳]. شکل ۴ سازوکار تاثیر کلرومتان را روی مراکز فعال کاتالیزور تیتانیمی نشان می دهد.

مطالعات انجام شده نشان می دهد، هالیدهای آلی افزون بر کاتالیزور می تواند با کمک کاتالیزور نیز برهم کنش داشته باشد. یانگ و همکاران اثر این ترکیبات را روی تری اتیل آلومینیم در واکنش تریمر شدن اتیلن بررسی کردند. تری اتیل آلومینیم معمولا به شکل دیمر وجود دارد. در حالت استفاده از هالید آلی حاوی کلر ژمینال، این هالوژن ها می توانند با اتم آلومینیم برهم کنش ایجاد کرده و تری اتیل آلومینیم را از شکل دیمر به مونومر تبدیل کنند. بدین ترتیب،

ترکیبات گوناگون (از جمله هالیدهای آلی) با استفاده از این سازوکار توجیه می شوند [۱۷].

با وجود پیشرفت های زیاد در زمینه استفاده از هالیدهای آلی در پلیمر شدن اولفین ها، هنوز فرضیه خاصی وجود ندارد که بتوان به کمک آن سازوکار تاثیر آنها را به طور کامل تشریح کرد و بیشتر آنها براساس حدس و گمان شکل گرفته است. به نظر می رسد، سازوکار پلیمر شدن در مجاورت هالیدهای آلی تغییری نمی کند، بلکه هالیدهای آلی تنها می توانند با فلز واسطه پیوند ضعیفی تشکیل دهند و باعث تغییر عدد اکسایش آن شوند. یک گروه فرانسوی در باره سازوکار اثر هالیدهای آلی روی کاتالیزورهای وانادیمی در پلیمر شدن اتیلن در دمای زیاد پژوهش هایی انجام دادند. آنها اثر این ترکیبات را این چنین توجیه کردند که گونه فعال در پلیمر شدن اتیلن V^{+3} است که در اثر برهم کنش با کمک کاتالیزور به گونه غیر فعال V^{+2} تبدیل می شود. برای اثبات این موضوع، کاتالیزور استفاده شده را به مدت ۴۰ h در تری اتیل آلومینیم قرار دادند تا تمام وانادیم ها به V^{+2} تبدیل شوند. سپس، با آن ترکیب پلیمر شدن را انجام دادند. این گروه ملاحظه کردند، هیچ پلیمری تشکیل نمی شود. بنابراین می توان این طور بیان کرد که نقش اصلی ترکیبات هالید آلی اکسایش فلز وانادیم است. برای روشن تر شدن این نظریه، آنها قدرت اکسندگی هالیدهای آلی دارای تعداد اتم کلر مختلف را در اکسایش V^{+2} بررسی و مشاهده کردند که با افزایش تعداد اتم های کلر قدرت اکسندگی هالید آلی افزایش می یابد [۱۸].

مطالعات مشابهی در باره کاتالیزورهای زیگلر-ناتای بر پایه تیتانیم نیز انجام شده است. نتایج پژوهش ها نشان داد، Ti^{+3} و Ti^{+2} مراکز فعال در پلیمر شدن اتیلن هستند، با این تفاوت که فعالیت



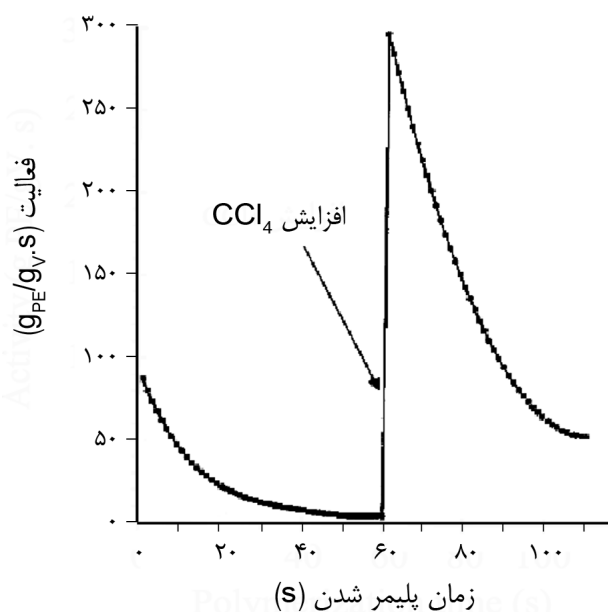
شکل ۵- اثر هالید آلی دارای کلر ژمینال بر کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیم [۲۰].

می‌شود. در حالی که در کاتالیزورهای بر پایه تیتانیم حداکثر در حدود ۵۰ درصد افزایش فعالیت دیده شده است [۲۱].

اثر هالیدهای آلی مختلف روی فعالیت کاتالیزور وانادیمی در جدول ۱ آمده است [۲۲]. این نتایج مربوط به یک راکتور مهندسی یک گالنی بوده و مقدار مولی پیش‌برنده و کمک کاتالیزور تری‌اتیل‌آلومینیم در کلیه آزمایش‌ها برابر بوده است. همچنان که دیده می‌شود، در اکثر موارد فعالیت کاتالیزور به مقدار چند برابر افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که در بعضی مواقع این افزایش فعالیت تا ۸ برابر مقدار اولیه نیز دیده می‌شود. همین موضوع، پژوهشگران شرکت‌های UCC و BP را بر آن داشت تا با صنعتی کردن این فرایند، اولاً فعالیت کاتالیزورهای خود را افزایش دهند و ثانیاً محصولی با کیفیت بهتر تولید کنند.

برای بهتر نشان دادن اثر هالیدهای آلی در پلیمرشدن اتیلن با کاتالیزورهای وانادیمی، CCl_4 پس از گذشت یک ساعت که فعالیت کاتالیزوری کاهش یافت، به راکتور اضافه شد [۱۸]. نمودار فعالیت کاتالیزور در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، به محض اضافه کردن کربن‌تتراکلرید فعالیت کاتالیزوری به شدت افزایش یافت.

گرچه مقالات کمتری درباره اثر هالیدهای آلی روی کاتالیزورهای تیتانیم منتشر شده، اما می‌توان گفت اطلاعات خوبی از این مطالعات حاصل شده است. به عنوان مثال در یک کار پژوهشی، لو و همکاران سه نوع مختلف هالیدآلی شامل هالیدهای آلی، آلی‌سیلیک، آلیفاتیک و آروماتیک را به عنوان پیش‌برنده برای سامانه کاتالیزوری بر پایه



شکل ۶- اثر افزودن کربن‌تتراکلرید روی فعالیت کاتالیزور $VCl_3/AlCl_3/AlEt_3$ در دمای $160^\circ C$ [۱۸].

مقدار اتیل‌های در دسترس برای کاهش کاتالیزور بیشتر می‌شود. نحوه این برهم‌کنش در شکل ۵ نشان داده شده است [۲۰].

اثر هالیدهای آلی روی فعالیت کاتالیزور و خواص پلیمر

همان‌طور که اشاره شد، هالیدهای آلی ترکیبات کربنی هالوژن‌داری هستند که یا طی آماده‌سازی کاتالیزور یا حین پلیمرشدن به سامانه اضافه می‌شوند. از متداول‌ترین هالیدهای آلی، که به عنوان پیش‌برنده استفاده می‌شوند، می‌توان کلروسیکلوهگزان، کلروبنزن، دی‌کلروبنزن، کلروفرم و بوتیل کلرید را نام برد [۹]. از این مواد، برای بهبود فعالیت کاتالیزور در سامانه‌های کاتالیزوری زیگلر-ناتا استفاده شده است.

مواد یاد شده، به طور گسترده برای افزایش فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتای بر پایه وانادیم استفاده می‌شوند. اما استفاده از آنها، برای نوع تیتانیمی بسیار اندک است [۹]. کائن، از پیشگامان این زمینه از شرکت UCC در بخشی از کارهای خود اثر این دسته مواد را روی کاتالیزورهای وانادیم ارزیابی کرده است. نکته‌ای که در اینجا جالب به نظر می‌رسد، این است که اثر هالوکربن‌ها روی کاتالیزور وانادیم خیلی بیشتر از تیتانیم است. به طوری که در کاتالیزورهای وانادیمی، افزایش فعالیتی بین ۴ تا ۱۰ برابر دیده

جدول ۱- اثر هالیدهای آلی مختلف روی فعالیت کاتالیزور وانادیمی با استفاده از کمک کاتالیزور تری‌اتیل‌آلومینیم در پلیمرشدن اتیلن [۲۲].

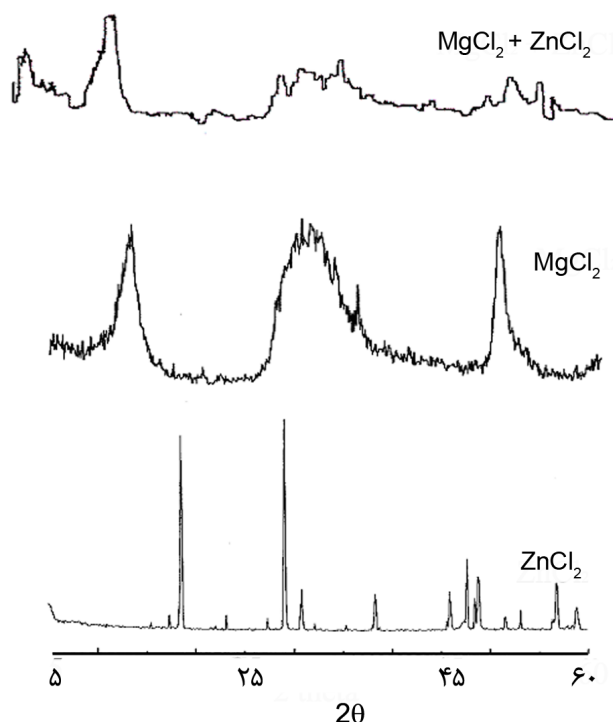
فعالیت کاتالیزور ($g_{Polym}/g_{Cat}.h$)	نوع هالید آلی
۳۲۳۱	CH_2Br_2
۳۰۲۶	$CFCl_3$
۱۶۶۲	CH_2Cl_2
۲۸۶۴	$CHCl_3$
۵۸۹	$CHBr_3$
۳۶۰	CH_2I_2
۱۷۴۷	۲،۱-دی‌کلروپروپان
۲۳۸۹	۲،۱-دی‌بروموپروپان
۱۴۱۳	۳،۱-دی‌بروموپروپان
۱۴۲۷	۲،۱-دی‌کلروبنزن
۲۵۲۴	۳،۲،۱-تری‌کلروپروپان
۱۵۳۱	۳،۲،۱-تری‌بروموپروپان
۲۷۷۲	۲،۲،۱،۱-تتراکلرواتان
۴۴۹	بدون هالیدآلی

جدول ۲- اثر هالیدهای آلی مختلف روی فعالیت کاتالیزور تیتانیومی و خواص نهایی پلیمر در پلیمرشدن اتیلن [۹].

نوع هالوکربن	نسبت مولی بهینه (تیتانیوم-هالوکربن)	فعالیت ($\text{kg}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$)	افزایش فعالیت (%)	مقدار بلورینگی (%)	دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	اندازه ذرات (μm)	چگالی توده (g/cm^3)
بدون هالوکربن	۰	۱۶/۸۸	-	۶۳/۹۵	۱۳۵/۲	۴۸	۰/۳۵
کلروسیکلوهگزان	۱۲۸	۳۱/۱۸	۹۴/۵۷	۶۹/۵۵	۱۳۶/۶	۱۰۲	۰/۳۸
کلروسیکلوپنتان	۱۱۰	۳۰/۵۴	۸۵/۷۱	۶۷/۶۸	۱۳۶/۴	۹۶	۰/۳۸
بوتیل کلرید	۲۰	۲۷/۸۶	۶۶/۳۸	۶۴/۷۳	۱۳۵/۷	۸۴	۰/۳۷
۴،۱-دی‌کلروپنتان	۰/۵۴	۲۸/۷۰	۶۸/۶۹	۶۴/۸۹	۱۳۵/۳	۶۱	۰/۳۶
کلروفرم	۰/۰۳۳	۲۸/۰۷	۶۹/۵۹	۶۷/۲۵	۱۳۶/۱	۷۸	۰/۳۶

هالیدهای فلزی

در سال‌های اخیر پژوهشگران نشان داده‌اند، اصلاح پایه در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا با اضافه کردن مقادیر مناسب از هالیدهای فلزی مانند ZnCl_2 ، MnCl_2 ، AlCl_3 و FeCl_2 روش مناسبی برای بهبود خواص کاتالیزورهای زیگلر-ناتا است [۲۴-۲۷]. این ترکیبات با ایجاد نقص روی سطح پایه و برهم زدن نظم ساختار بلوری آن، باعث افزایش سطح مناسب برای جذب فلز فعال روی پایه شده و در نتیجه توزیع مراکز فعال روی سطح پایه را افزایش می‌دهند. این

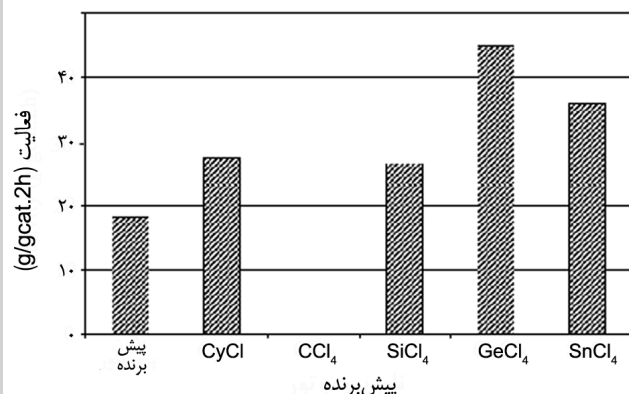


شکل ۷- اثر هالید فلزی ZnCl_2 روی خواص بلوری پایه منیزیم کلرید [۲۴].

تیتانیوم بررسی کردند. نتایج نشان داد، اغلب این مواد فعالیت کاتالیزور را افزایش می‌دهند. همچنین، آنها نحوه افزودن هالید آلی را به طور جداگانه و نیز ترکیب آن را با کمک کاتالیزور بررسی و مشخص کردند، روش اضافه کردن هالید آلی به سامانه اثری روی فعالیت کاتالیزور نداشت [۲۳].

در پژوهش دیگری، بحری و همکاران چند هالید آلی شامل کلروسیکلوهگزان، کلروسیکلوپنتان، بوتیل کلرید، ۴،۱-دی‌کلروپنتان و کلروفرم را به عنوان پیش‌برنده برای سامانه کاتالیزوری زیگلر-ناتا بر پایه تیتانیوم آزمایش کردند (جدول ۲). نتایج نشان داد، شدت تاثیر پیش‌برنده روی فعالیت کاتالیزور وابسته به نوع و مقدار آن است. بدین معنی که نسبت مولی هالید آلی به تیتانیوم، مقدار بهینه‌ای دارد که این نسبت بهینه، بسته به ساختار هالوکربن و تعداد اتم‌های هالوژن برای هالیدهای آلی مختلف، متفاوت است. زمانی که نسبت مولی هالید آلی به تیتانیوم بیشتر یا کمتر از مقدار بهینه باشد، فعالیت کاتالیزور در فرایند پلیمرشدن تغییر زیادی نمی‌کند [۹].

هالیدهای آلی افزون بر تاثیر روی فعالیت کاتالیزور، روی خواص نهایی پلیمر از قبیل دمای ذوب، مقدار بلورینگی، چگالی توده و اندازه ذرات پلیمر اثر می‌گذارند. جدول ۲ اثر نوع و ساختار هالیدهای آلی مختلف را روی خواص یاد شده برای سامانه کاتالیزوری برپایه تیتانیوم نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، دمای ذوب و مقدار بلورینگی در مجاورت هالیدهای آلی به مقدار اندکی افزایش یافته، اما اثر آنها روی اندازه ذرات و چگالی توده پلیمر بیشتر است. نتایج پژوهش‌های پیش‌گفته حاکی از آن است که هالیدهای آلی افزون بر اثرگذاری روی فعالیت کاتالیزور، خواص پلیمر تولیدی را نیز تحت تاثیر خود قرار داده و وابسته به نوع هالید آلی تغییرات متنوعی روی خواص پلیمر تولیدی ایجاد می‌کند.



شکل ۸- اثر استفاده از پیش‌برنده‌های مختلف شامل CyCl (سیکلو‌هگزیل کلرید)، SiCl_4 ، GeCl_4 و SnCl_4 روی فعالیت سامانه کاتالیزوری $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{TEAL}$ [۲۸].

می‌شوند، می‌توان SiCl_4 ، SnCl_4 و GeCl_4 را نام برد. از آنها می‌توان در ساخت کاتالیزور و نیز در حین پلیمرشدن استفاده کرد [۱۰]. نتایج پژوهش‌ها نشان داده است، با تنظیم نوع و مقدار این مواد می‌توان فعالیت کاتالیزور را حتی بیشتر از هالید آلی کلروسیکلو‌هگزان، که به عنوان موثرترین هالید آلی معرفی شده است، افزایش داد [۲۸، ۲۹]. اثر هالیدهای شبه‌فلزی SiCl_4 ، GeCl_4 و SnCl_4 روی فعالیت کاتالیزوری در پلیمرشدن اتیلن در شکل ۸ نشان داده شده و با فعالیت همان سامانه کاتالیزوری در مجاورت کلروسیکلو‌هگزان مقایسه شده است.

از مراحل موجود در ساخت پایه منیزیم‌اتوکسید مرحله کلردار کردن آن است. این کار با استفاده از ترکیبات هالید آلی مانند کلروفرم، کاتالیزور TiCl_4 یا ترکیب شبه‌فلزی SiCl_4 انجام می‌گیرد. ثابت شده است، در حالت استفاده از SiCl_4 در ساخت کاتالیزورهای بر پایه منیزیم‌اتوکسید عمل کلردار شدن پایه در مجاورت این ترکیب انجام می‌شود و دیگر نیازی به استفاده از TiCl_4 اضافی برای کلردار کردن پایه نیست [۳۰].

ترکیب هالیدهای فلزی و شبه‌فلزی

در پژوهش‌های محدود نیز با مخلوط کردن یک هالید فلزی با شبه‌فلزی اثر این مواد روی فعالیت کاتالیزور بررسی شده است. نتایج نشان داد، مخلوط یک هالید فلزی با یک شبه‌فلزی باعث افزایش فعالیت کاتالیزور می‌شود و این تاثیر بیشتر از زمانی است که از هالید فلز یا شبه‌فلز به طور جداگانه استفاده شود [۱۲].

Phiwklang و همکاران در پژوهشی، پلیمرشدن اتیلن را در مجاورت افزودنی‌های مختلف از قبیل ZnCl_2 ، SiCl_4 و آلیاز ZnCl_2 - SiCl_4 بررسی کردند. نتایج پژوهش آنها نشان داد، کاتالیزور اصلاح

کار، به افزایش فعالیت کاتالیزور یا بهبود مقدار کومونومرپذیری آن منجر می‌شود. تصاویر XRD که در شکل ۷ نشان داده شده است، این موضوع را تایید می‌کند. این شکل مربوط به اصلاح پایه منیزیم‌کلرید با هالید فلزی ZnCl_2 است. همان طور که مشاهده می‌شود، در مجاورت ZnCl_2 پیک‌های مربوط به ساختار بلوری منیزیم‌کلرید پهن‌تر شده است. این مسئله باعث افزایش مراکز فعال در کاتالیزور و افزایش فعالیت آن شده است [۲۴]. اما این افزایش فعالیت کاتالیزور، به غلظت ZnCl_2 وابسته است که یک مقدار بهینه دارد. در ادامه به تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه اصلاح پایه کاتالیزور با هالیدهای فلزی اشاره می‌شود.

چن و همکاران پایه آلیازی $\text{AlCl}_3/\text{MgCl}_2$ را در سامانه کاتالیزوری زیگلر-ناتا بررسی کردند. نتایج بررسی‌ها نشان داد، پایه اصلاح شده با هالید فلزی قابلیت بیشتری برای جذب مراکز فعال کاتالیزور روی سطح خود دارد. در نتیجه، با افزایش مراکز فعال روی سطح پایه، فعالیت کاتالیزور افزایش می‌یابد. همچنین، هالید فلزی مزبور باعث افزایش دمای تبلور پلیمر می‌شود، ولی روی دمای ذوب آن اثری ندارد [۲۵].

گاروف و همکاران در پژوهشی دیگر اثر MnCl_2 روی MgCl_2 را بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد، اصلاح پایه MgCl_2 به وسیله MnCl_2 ، افزون بر افزایش فعالیت کاتالیزور، روی خواص پلیمر از جمله توزیع اندازه ذرات، توزیع وزن مولکولی و چگالی توده نیز اثر می‌گذارد. به طوری که کاتالیزور جدید، توزیع اندازه ذرات پهن‌تری در مقایسه با کاتالیزور مرجع نشان می‌دهد و چگالی توده و اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد. همچنین این گروه تایید کردند، مقدار اصلاح کننده مقدار بهینه‌ای دارد [۲۶].

چن و همکاران در پژوهشی دیگر، اثر کاتالیزور $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ اصلاح شده با هالید فلزی AlCl_3 را روی کوپلیمرشدن اتیلن و ۱-هگزن بررسی کردند. نتایج پژوهش‌های آنها نشان داد، اصلاح کاتالیزور با AlCl_3 سبب افزایش کومونومرپذیری می‌شود [۲۷]. طبق مطالب بیان شده، از این قسمت نتیجه گرفته می‌شود، هالیدهای فلزی افزون بر بهبود فعالیت کاتالیزور روی خواص پلیمر از قبیل، بلورینگی، کومونومرپذیری، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی نیز اثرگذارند. البته ماهیت و ساختار هالید فلزی برای بهبود فعالیت کاتالیزور بسیار مهم بوده و تاثیر متنوعی روی فعالیت کاتالیزور و خواص پلیمر تولیدی دارد [۲۷-۱۲، ۲۵].

اثر هالیدهای شبه فلز

از این ترکیبات، که به منظور بهبود فعالیت کاتالیزور استفاده

شده با آلیاژ $ZnCl_2-SiCl_4$ افزایش فعالیت بیشتری را در مقایسه با کاتالیزورهای اصلاح شده با هالید فلزی یا شبه‌فلزی به تنهایی نشان می‌دهد. همچنین، آلیاژ کردن هالید فلزی با شبه‌فلزی، خواص پلیمر را از قبیل دمای ذوب، درصد بلورینگی، جرم مولکولی اندکی تغییر می‌دهد [۱۲].

این گروه در پژوهشی دیگر کوپلیمر شدن و هوموپلیمر شدن اتیلن را با اصلاح کاتالیزور به وسیله آلیاژ کردن هالیدهای فلزی مختلف با هالید شبه‌فلزی $SiCl_4$ بررسی کردند. نتایج نشان داد، با آلیاژ کردن هالید فلزی و شبه‌فلزی، افزون بر افزایش فعالیت کاتالیزور، کومونومرپذیری نیز افزایش می‌یابد [۱۰].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، اثر اصلاح کننده‌های مختلف شامل هالیدهای آلی،

فلزی و شبه‌فلزی روی سامانه کاتالیزوری زیگلر-ناتا بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد، اگر این مواد به مقدار مناسب استفاده شوند، سبب افزایش فعالیت کاتالیزور می‌شوند. افزون بر این، اصلاح کننده‌ها روی کومونومرپذیری کاتالیزور و خواص نهایی پلیمر از قبیل متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی، دمای ذوب، درصد بلورینگی نیز اثرگذار هستند. از مزایای این ترکیبات می‌توان افزون بر افزایش بازده پلیمر شدن به سمیت کمتر آنها نسبت به فلزات واسطه (که در ساخت کاتالیزور به عنوان مرکز فعال استفاده می‌شوند) و دمای جوش کم آنها (در حالت استفاده از هالیدهای شبه‌فلزی و آلی) و راحتی جدا شدن آنها از محصول نهایی اشاره کرد. با توجه به مطالب بیان شده، باید مطالعات عمیق‌تری در زمینه بهبود کارایی سامانه کاتالیزوری زیگلر-ناتا به وسیله اصلاح کننده‌های معرفی شده انجام شود تا بتوان به مزایای یک سامانه پلیمر شدن زنده با هدف افزایش بیشتر فعالیت کاتالیزور و کنترل بهتر ساختار پلیمر حاصل دست پیدا کرد.

مراجع

1. Böhm L., The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 5010-5030, 2003.
2. Kang K.K., Shiono T., Jeong Y.T., and Lee D.H., Polymerization of Propylene by Using $Mg(OEt)_2$ -DNBP- $TiCl_4$ Catalyst with Alkoxy Disilanes as External Donor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 293-301, 1999.
3. Bahri-Laleh N., Arabi H., Mehdipor-Ataei S., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G., Seifali M., and Akbari Z., Activation of Ziegler-Natta catalysts by Organohalide Promoters: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2526-2533, 2012.
4. Mikenas T.B., Zakharov V.A., Nikitin V.E., Echevskaya L.G., and Matsko M.A., Supported Ziegler Type Catalysts for Production of Polyethylene (PE), *Catal. Ind.*, **3**, 122-127, 2011.
5. Ray Hoff Mathers R.T., *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, John Wiley & Sons, USA, 2010.
6. Benedikter K., Hagel K.O., and Kiepert K., Reactivation of Ziegler-type Catalysts, *US Pat. 3629212 A*, 1971.
7. Son K.C., Koh H.L., Ahn J.K., and Lee S.H., Ziegler-Natta Catalyst for Olefin Polymerization, *US Pat 8652986 B2*, 2014.
8. Tang S.H.K., Burton W.C., and Doucet G., Sponge Polymer with Controlled Long Chain Branching and Broad Molecular Weight Distribution, WO2014059019 A2, 2013.
9. Bahri-Laleh N., Seifali Abbas-Abadi M., Nekoomanesh-Haghighi M., Akbari Z., Tavasoli M.R., and Mirjahanmardi S.H., Effect of Halocarbon Promoters on Polyethylene Properties Using $MgCl_2$ (ethoxide type)/ $TiCl_4/AlEt_3/H_2$ Catalyst System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1780-1786, 2010.
10. Phiwklai W., Jongsomjit B., Praserttham P., Taniike T., and Terano M., Effects of Various Metal Chlorides on Ethylene Homo and Copolymerization Using $Mg(OEt)_2$ Based Ziegler-Natta Catalysts, *8th International Colloquium on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst*, Kanazawa, Japan, 2012.
11. Di Noto V., Fregonese D., Marigo A., and Bresadola S., High Yield $MgCl_2$ -supported Catalysts for Propene Polymerization: Effects of Ethyl Propionate as Internal Donor on the Activity and Stereospecificity, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 633-640, 1998.
12. Phiwklai W., Jongsomjit B., and Praserttham P., Effect of $ZnCl_2$ and $SiCl_4$ -doped $TiCl_4/MgCl_2/THF$ Catalysts for Ethylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 1588-1594,

- 2013.
13. Pasquini N., *Polypropylene Handbook, Product, Technology, Market*, Hanser, Munich, 2005.
14. Ivin K.J., Rooney J.J., Stewart C.D., Green M.L.H., and Mahtab R., Mechanism for the Stereospecific Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 604-606, 1978.
15. Brookhart M. and Green M.L.H., Carbon-hydrogen-transition Metal Bonds, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 395-408, 1983.
16. Arlman E.J. and Cossee P., Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific Polymerization of Propene with the Catalyst System $TiCl_3-AlEt_3$, *J. Catal.*, **3**, 99-104, 1964.
17. Cossee P., Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta Catalysts, *J. Catal.*, **3**, 80-88, 1964.
18. Adisson E., Deffieux A., Fontanille M., and Bujadoux K., Polymerization of Ethylene at High Temperature by Vanadium-based Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts. II. Study of the Activation by Halocarbons, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **32**, 1033-1041, 1994.
19. Bahri-Laleh N., Correa A., Mehdipour-Ataei S., Arabi H., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G.H., and Cavallo L., Moving up and down the Titanium Oxidation State in Ziegler-Natta Catalysis, *Macromolecules*, **44**, 778-783, 2011.
20. Yang Y., Kimb H., Leeb J., and PaikbJang H.G., Roles of Chloro Compound in Homogeneous $[Cr(2-ethylhexanoate)_3/2,5-dimethylpyrrole/triethylaluminum/chloro\ compound]$ Catalyst System for Ethylene Trimerization, *Appl. Catal. A: Gen.*, **193**, 29-38, 2000.
21. Cann K.J., Nicoletti J.W., Karol F.J., Marcinkowsky A.E., Spriggs T.E., and Hwu M.C., Ethylene Polymerization Using a Titanium and Vanadium Catalyst System in Staged Reactors, *US Pat. 5442018*, 1995.
22. Reinking M.K., Bauer P.D., and Seyler J.W., A Study of Halocarbon Promoter Influence on Catalyst Reactivity and Polymer Mn in Vanadium-based Ethylene Polymerizations, *Appl. Catal. A*, **189**, 23-34, 1999.
23. Luo H.K., Tang R.G., Yang H., Zhao Q.F., and An J.Y., Studies on Highly Efficient Promoters for Titanium-based Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene Polymerization, *Appl. Catal. A*, **203**, 269-273, 2000.
24. Fregonese D. and Bresadola S., Catalytic Systems Supported on $MgCl_2$ Doped with $ZnCl_2$ for Olefin Polymerization, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **145**, 265-271, 1999.
25. Chen Y.P., Fan Z.Q., Liao J.H., and Liao S.Q., Molecular Weight Distribution of Polyethylene Catalyzed by Ziegler-Natta Catalyst Supported on $MgCl_2$ Doped with $AlCl_3$, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1768-1772, 2006.
26. Garoff T. and Leinonen T., Mn Doping of the Ziegler-Natta PP Catalyst Support Material, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **104**, 205-212, 1996.
27. Chen Y.P. and Fan Z.Q., Ethylene/1-hexene Copolymerization with $TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ Catalyst in the Presence of Hydrogen, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2441-2449, 2006.
28. Fushimi M., Schneider M., and Morini G., The Performance of Germanium Compounds as a Mileage Promoter for Ethene Polymerization with Ziegler-Natta Catalyst, *3rd Blue Sky Conference*, Sorrento, Italy, 2010.
29. Fushimi M., Catalyst for the Polymerization of Olefins, *US Pat. 2010/0331504 A1*, 2010.
30. Ghasemi Hamedani N., Behroozi Fard Moghaddam M., Marandi R., Azimfar F., and Abedi S., Ziegler Catalyst and Method of Synthesizing the Same, *US Pat. 2013/0030134 A1*, 2013.