

# Coordination Polymerization of $\alpha$ -Olefins by Phillips Catalysts

Polymerization

Quarterly, 2015

Volume 5, Number 1

Pages 43-57

ISSN: 2252-0449

Majid Karimi<sup>1</sup>, Ameneh Rahbar<sup>1</sup>, Marzieh Haghverdi<sup>2</sup>, Mehdi Nekoomanesh Haghighi<sup>1</sup>, Naeimeh Bahri-Laleh<sup>1\*</sup>

1. Polymerization Engineering Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), P.O. Box: 14975/112, Tehran, Iran
2. Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, P.O. Box: 16846/13114, Tehran, Iran

Received: 27 January 2014, Accepted: 9 June 2014

## Abstract

From the first discovery of Phillips catalysts, extensive investigations have been conducted to explore the effect of catalyst textural properties on the kinetic control of polymerization and the obtained polymer properties. The findings have confirmed that both catalyst chemical structure and support porosity have great influence on the catalyst activity and the obtained polymer properties. Based on catalyst activity, control of molecular weight and its distribution, the degree of branching and its type, different commercial Phillips catalysts have been introduced until now. Furthermore, high sensitivity of polymer properties towards the process, especially activation methods and polymerization reaction conditions, has led to many variations of catalytic system and polymer grade diversity. This diversity is the main reason for credibility of the Phillips catalyst,  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ , in 40–50% of current world production of high-density polyethylene (HDPE). The largest fraction of HDPE is used for manufacturing bottles, drums, fuel tanks and other containers, film and pipe extrusion, cable and so on. Because of special importance of Phillips catalyst in polyethylene production, history, chemistry of this important catalyst, type and structure of catalytic system, different polymerization methods and produced polymer properties are reviewed here.

## Key Words

phillips catalyst,  
 $\alpha$ -olefins,  
silica/Cr catalyst,  
HDPE,  
coordination polymerization

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

# پلیمر شدن کوئوردیناسیونی $\alpha$ -اولفین‌ها با کاتالیزورهای فیلیپس

مجید کریمی<sup>۱</sup>، آمنه رهبر<sup>۱</sup>، مرضیه حقوردی<sup>۱</sup>، مهدی نکومنش حقیقی<sup>۱</sup>، نعیمه بحری لاله<sup>۱\*</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۷، پذیرش: ۱۳۹۳/۳/۱۹

از زمان آغاز ساخت کاتالیزورهای فیلیپس، مطالعات گسترده‌ای در باره رفتار دقیق اجزای تشکیل دهنده کاتالیزور در کنترل سینتیکی پلیمر شدن و همچنین ساختار پلیمر حاصل از آن انجام گرفته است. این مطالعات نشان می‌دهند، ترکیب شیمیایی کاتالیزور و ساختار متخلخل پایه آن اثر زیادی بر فعالیت کاتالیزور و خواص ساختاری پلیمر حاصل دارد. بر مبنای فعالیت کاتالیزور، نحوه کنترل وزن مولکولی و توزیع آن و کنترل شاخه‌های جانبی در پلیمر، کاتالیزورهای تجاری متنوعی بر اساس کاتالیزور فیلیپس ساخته شده است. البته حساسیت ساختار پلیمر به نوع فرایند، به‌ویژه روش‌های فعال‌سازی و شرایط واکنش، نیز موجب گسترده‌تر شدن تنوع سامانه‌های کاتالیزوری و پلیمرهای حاصل شده است. این تنوع باعث شده است تا امروزه در حدود ۵۰-۴۰ درصد از کل ظرفیت پلی اتیلن سنگین جهان با کاتالیزورهای فیلیپس ( $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ ) تهیه شود. پلیمرهای تهیه شده با این کاتالیزور در ساختن ظروف غذاهای مایع، بطری‌های نگهداری مواد شیمیایی، تانکرهای گاز، فیلم، ورقه، لوله، سیم، کابل و غیره استفاده می‌شوند. با توجه به اهمیت ویژه کاتالیزورهای فیلیپس در تولید پلیمرهای اتیلنی، در این مقاله، تاریخچه، ساختار، انواع، روش‌های تهیه و نحوه عملکرد کاتالیزورهای فیلیپس، نحوه فعال کردن کاتالیزور، گونه‌های فعال در پلیمر شدن به روش فیلیپس، شاخه‌ای شدن و همچنین روش‌های پلیمر شدن در راکتورهای صنعتی و خواص پلیمر نهایی به طور اجمال بررسی می‌شود.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال پنجم، شماره ۱،

صفحه ۵۷-۴۳، ۱۳۹۴

ISSN: 2252-0449

## چکیده



مجید کریمی



آمنه رهبر



مرضیه حقوردی



مهدی نکومنش حقیقی



نعیمه بحری لاله

## واژگان کلیدی

کاتالیزور فیلیپس،

$\alpha$ -اولفین‌ها،

کاتالیزور کروم-سیلیکا،

پلی اتیلن سنگین،

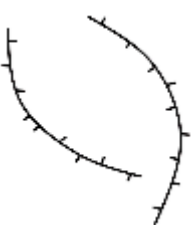


پلیمر شدن کوئوردیناسیونی

مقدمه

پلی اتیلن، پرمصرف‌ترین پلاستیک موجود در دنیا است. بر طبق معماری مولکولی، پلی اتیلن‌ها در سه شکل LDPE، HDPE و LLDPE یافت می‌شوند. برخی از مهم‌ترین ویژگی‌های این پلیمرها در جدول ۱ آورده شده است. عمده تفاوت این سه ساختار در خواص فیزیکی و ویژگی‌های قالب‌گیری است. آنها به‌ویژه در نوع و تعداد شاخه‌ها، توزیع شاخه‌ها و معماری مولکولی باهم فرق دارند. پلی اتیلن ماده‌ای نیمه‌بلوری است که در آن بخش‌های بلوری و بی‌شکل در کنار هم قرار گرفته‌اند. شاخه‌های موجود روی پلی اتیلن باعث برهم زدن بلورینگی آن می‌شود و بیشتر پلیمر را به بخش بی‌شکل می‌برد [۱]. مقدار بلورینگی پلیمر با روش بسیار ساده چگالی تخمین زده می‌شود. چگالی فاز بلوری برابر  $1 \text{ g/cm}^3$  و چگالی فاز بی‌شکل برابر  $0.87 \text{ g/cm}^3$  است که در پلی اتیلن‌های مختلف با تلفیق مقادیر مختلف از فاز بلوری و فاز بی‌شکل پلیمرهایی با چگالی نهایی متفاوت به دست می‌آید. در سال ۱۹۳۸، اولین پلی اتیلن تجاری توسط صنایع شیمیایی سلطنتی (Imperial Chemical Industries, ICI) به بازار عرضه شد. سازوکار تولید پلی اتیلن تولید شده با فرایند ICI، رادیکالی

بود که در فشارهای زیاد، در حدود  $275-70 \text{ MPa}$ ، انجام می‌شد. به دلیل شرایط ویژه فرایند مزبور، پلیمری که تهیه می‌شد دارای شاخه‌های بلند و کوتاه بود که بعدها پلی اتیلن با چگالی کم یا پلی اتیلن سبک (LDPE) نامیده شد. در اوایل سال ۱۹۵۰، پلی اتیلن خطی یا پلی اتیلن با چگالی زیاد (HDPE) در نتیجه پژوهش‌های سه گروه مختلف با استفاده از سه نوع متفاوت کاتالیزور فلز واسطه سنتز شد. برخی از جزئیات کاتالیزورهای کشف شده در جدول ۲ به طور خلاصه آمده است. مقایسه مسیرهایی که مخترعان و شرکت‌های مربوط در پیش گرفته بودند، جالب به نظر می‌رسد، از این رو در این قسمت بدان پرداخته می‌شود. پس از کشف کاتالیزورهای کروم در سال ۱۹۵۱ توسط هوگان و بانکس در شرکت فیلیپس، این شرکت بلافاصله آغاز به تجاری شدن آنها کرد و توانست در عرض چهار سال دانش فنی این کاتالیزورها را به مرحله‌ای برساند که آماده واگذاری باشد [۱]. دانش فنی فیلیپس، تمام اطلاعات و راهنمایی‌های فنی لازم مانند طراحی واحد و ظرفیت آن که  $500 \text{ kg}$  بود، گنجانده شده بود. کارل زیگلر در سال ۱۹۵۳ کاتالیزوری را بر پایه تیتانیم کشف و

جدول ۱- ویژگی‌های سه شکل متداول پلی اتیلن [۱۱].

نوع پلی اتیلن			ویژگی‌ها	
پلی اتیلن سبک خطی	پلی اتیلن سنگین	پلی اتیلن سبک	مقدار	شاخه جانبی
			نوع	
			ساختار مولکولی	
زیاد	کم یا هیچ	زیاد	مقدار	
کوتاه	کوتاه	کوتاه و بلند	نوع	
۰/۹۱۵-۰/۹۳۵	۰/۹۳۵-۰/۹۷۵	۰/۹۱۵-۰/۹۳۵	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	
۰/۵-۶۰	۰-۱۰۰	۰/۵-۲۰	شاخص مذاب ( $\text{g/10min}$ )	
فیلم	قالب‌گیری تزریقی و دمشی	فیلم	کاربرد اصلی	
۷/۶	۱۰	۴/۵	آمریکا	بازار در سال ۲۰۰۸ ( $10^6 \text{ kg/year}$ )
۱۹	۳۰	۱۸	جهان	
دوغابی، فاز گازی، در محلول	دوغابی، فاز گازی، در محلول	رادیکال آزاد	فرایند ساخت	
۲-۵	۲-۵	۶۹-۲۷۶	فشار (MPa)	

(Allied)، پولمن (Pullman) و سولتکس سلانز (Soltex Celanese) از ایالات متحده، بریتیش پترولیوم (British Petroleum) از انگلستان، رون پولنک (Rhone Poulenc) از فرانسه، سلوی (Solvay) از ایتالیا، التروتو (Eletroteno) از برزیل، BASF از آلمان و شوا دنکو (Showa Denko) از ژاپن بودند.

اولین واحد فیلیپس در سال ۱۹۵۶ به جریان انداخته شد. اولین انواع HDPE که با فرایند فیلیپس تولید می‌شد، هوموپلیمرهایی با شاخص مذاب کمتر از یک بود. در سال ۱۹۵۸ کوپلیمرهای اتیلن/۱-بوتن ارائه شدند و اندکی بعد پارامترهای دیگری از پلیمرها در نظر گرفته شد تا دامنه محصولات گسترش یابد.

در ۴ سال اول کشف کاتالیزور فیلیپس، تولید پلیمرها به روش در محلول انجام می‌گرفت. در این روش برای انحلال پلیمر، از یک حلال خوب استفاده می‌شد. در حالت نیاز از سیکلوهاگزان به همراه اتیلن و ۱-بوتن در دمای  $175^{\circ}\text{C}$ - $125^{\circ}\text{C}$  و فشار  $2/8$ - $3/6$  MPa استفاده می‌شد. بعدها کشف‌های آزمایشگاهی در شرکت فیلیپس منجر به توسعه فرایند موثرتری شد. به گونه‌ای که دیگر از فرایند در محلول استفاده نمی‌شد، بلکه دوغاب ذرات در حلال هیدروکربنی به کار می‌رفت. فرایند دوغابی در سال ۱۹۶۱ تجاری و به سرعت با دانش‌های فنی ارائه شده هم‌راستا شد. به دلیل سطوح سردکننده بزرگ، راکتورهای لوله‌ای حلقوی شکل ژاکت‌دار (jacketed pipe-loop shaped reactor) برای این فرایند انتخاب شدند، زیرا فضای مرده در آنها کمتر است. به زودی فرایند دوغابی در راکتورهای حلقوی به دلیل سادگی فرایند و قابلیت اطمینان بیشتر جایگزین فرایند در محلول شد. رقیق کننده‌ای با دمای جوش کم مانند پنتان، ایزوپنتان و ایزوبوتان در دمای  $110^{\circ}\text{C}$ - $70^{\circ}\text{C}$  و فشار  $4/3$  MPa استفاده شد. از آنجا که کاتالیزور در فرایند دوغابی فعال

در عرض یک سال شروع به ارائه دانش فنی آن کرد. اما در دانش فنی یاد شده، تنها نحوه تهیه آزمایشگاهی کاتالیزور کشف شده ذکر شده بود و هر شرکتی که آن را خریداری می‌کرد، ناچار به افزایش مقیاس بود.

شرکت نفت استاندارد ایندیانا (Standard Oil of Indiana) در اواخر ۱۹۵۰ کاتالیزور دیگری را بر پایه مولیبدن کشف کرد. سپس، این شرکت مشاورانی را از خارج آن استخدام کرد تا مقدار خطی بودن پلی‌اتیلن تولیدی با این کاتالیزور را بررسی کنند. اما نتیجه بررسی‌ها منفی بود. این دلسردی مانع از تجاری شدن زودهنگام کاتالیزور مزبور شد. تا اینکه در سال ۱۹۶۱ کاتالیزور تهیه شده توسط شرکت نفت ایندیانا در ژاپن به جریان انداخته شد [۲]. اما پس از زمان اندکی فرایند مزبور کاملاً کنار رفت.

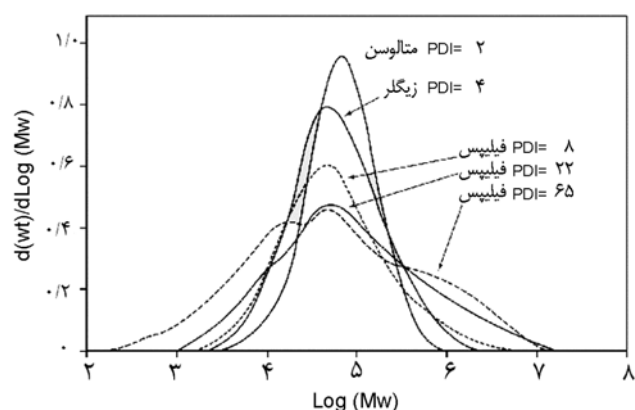
همان‌طور که گفته شد، در شرکت فیلیپس در سال ۱۹۵۱ کاتالیزور کروم-سیلیکا کشف و تا سال ۱۹۵۴ واحد نیمه‌صنعتی طراحی شد که با این کاتالیزور به‌طور پیوسته کار می‌کرد. در سال ۱۹۵۵ مدیر شرکت فیلیپس موافقت کرد تا تمام تجهیزات مربوط به ساخت  $75/000/000$  lb پلی‌اتیلن سنگین در سال به همراه  $180/000/000$  lb اتیلن در سال ساخته شود. آنها به این نتیجه رسیدند که توانایی انجام کلیه کارهای مربوط به تهیه HDPE به روش فیلیپس و فروش آن را به تنهایی ندارند، از این رو فیلیپس شروع به واگذاری دانش فنی کرد. بین سال‌های ۱۹۵۵ و ۱۹۵۶، نه شرکت در هفت کشور مختلف آغاز به کار کردند. این شرکت‌ها با اطلاعات فنی، طراحی واحد و نمونه‌های HDPE که شرکت فیلیپس در اختیار آنان قرار داده بود، مجهز شدند تا امکان استفاده از این پلیمر را در کاربردهای مختلف و همچنین بازار فروش آن را بررسی کنند. اولین دانش‌های فنی مربوط به شرکت‌های یونیون کارباید (Union Carbide)، الاید

جدول ۲- کشف HDPE در اوایل ۱۹۵۰ [۱۱].

محل کشف	استاندارد اوایل هند	فیلیپس	پژوهشگاه ماکس پلانک
مخترعان	الکس زلتز	هوغان، بنکس	کارل زیگلر
کاتالیزور	مولیبدن-آلومینا	کروم-سیلیکا	تیتانیم تری کلرید + تری‌الکیل آلومینیم
تاریخ کشف آزمایشگاهی	نیمه دوم ۱۹۵۰	نیمه دوم ۱۹۵۱	اکتبر ۱۹۵۳
تاریخ انتشار اولین ثبت اختراع	۲۸ آوریل ۱۹۵۱	۲۷ ژانویه ۱۹۵۳	۱۷ نوامبر ۱۹۵۳
چگالی پلیمر گزارش شده ( $\text{g/cm}^3$ )	۰/۹۶	۰/۹۵-۰/۹۷	۰/۹۴

عوض با کاتالیزورهای متالوسن، که به کاتالیزورهای تک‌موضعی نیز معروف هستند، پلیمرهایی با باریک‌ترین گستره وزن مولکولی تولید می‌شوند و شاخص چندتوزیعی در آنها برابر ۲ است [۵]. این مقدار از لحاظ نظری کمترین مقداری است که می‌توان از یک سامانه پلیمر شدن غیرزنده انتظار داشت. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در بین دو گروه یاد شده قرار دارند. این کاتالیزورها پلیمرهایی را تولید می‌کنند که شاخص چندتوزیعی در آنها برابر ۴ است. این تفاوت در پهنای وزن مولکولی پلیمرها، منعکس کننده تعداد مواضع فعال در آنهاست. شکل ۱ تفاوت در توزیع وزن مولکولی را برای یک پلیمر متالوسنی، یک پلیمر برمبنای زیگلر و سه پلیمر تهیه شده با کاتالیزور فیلیپس با شاخص‌های چندتوزیعی متفاوت را نشان می‌دهد. چندتوزیعی برای پلیمر متالوسنی برابر ۲، برای پلیمر زیگلری برابر ۴ و برای پلیمر فیلیپسی بین ۶۵-۴ متغیر است. توزیع‌های وزن مولکولی مختلف، باعث متفاوت بودن خواص جریان رزین‌های مزبور در حالت مذاب می‌شود. این مسئله، متفاوت بودن روش قالب‌گیری را به دنبال دارد. خواص جریان سه نوع پلیمر مورد بحث در شکل ۲ نشان داده شده است.

پلیمری که با کاتالیزور فیلیپس تهیه می‌شود، به دلیل گسترده‌تر بودن وزن مولکولی بیشتر از بقیه خاصیت رقیق شدن برشی را نشان می‌دهد. این ویژگی نمایانگر این است که نشان می‌دهد، پلیمر مزبور زمانی که تحت فشار قرار گیرد، راحت‌تر جریان می‌یابد. اما زمانی که زیر برش نیست، در برابر جریان یافتن مقاومت می‌کند. بنابراین، در تنش‌های برشی زیاد راحت‌تر اکستروژن می‌شود. اما پس از آن، بخش‌های اکستروژن شده در تنش‌های برشی کم در برابر تغییر شکل ناشی از جاذبه مقاومت می‌کنند. این خاصیت دوم، استحکام مذاب نامیده می‌شود. تلفیق این دو خاصیت باعث می‌شود



شکل ۱- نمودارهای کروماتوگرافی اندازه طردی برای پلیمرهای ساخته شده با سامانه‌های کاتالیزوری متداول (زیگلر-ناتا، فیلیپس و متالوسن) [۶].

بود، دیگر نیازی به شست و شوی پلیمر تولیدی نبود. کوپلیمرهای جدید شامل ۱-هگزن با خواص بهبود یافته در سال ۱۹۶۸ عرضه شدند. در سال ۱۹۶۹ فیلیپس فرایند جدیدی را برای تهیه پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) ارائه کرد. گرچه در اوایل ۱۹۶۹، با فرایند دوغابی و استفاده از کاتالیزورهای کرومی پلیمرهایی با چگالی کم (حدود  $0.925 \text{ g/cm}^3$ ) نیز تولید شدند. اما، در بیشتر مواقع در میان لیسانس‌های فیلیپس، استفاده از پلیمرهای با چگالی زیر  $0.93 \text{ g/cm}^3$  به دلیل تمایل پلیمر دارای چگالی کم به تورم رایج نبود، زیرا بازده راکتور را کاهش می‌داد. ارائه فناوری فاز گازی توسط Union Carbide در سال ۱۹۷۰ این مشکل را مرتفع ساخت. توسعه‌های بیشتر در اواخر سال ۱۹۸۰ تولید HDPE یا LLDPE را در راکتورهای حلقه‌ای میسر ساخت، به طوری که امروزه تغییر محصول از HDPE به LLDPE و برعکس در راکتورهای تجاری در کمتر از چند ساعت امکان‌پذیر است.

در حال حاضر، HDPE پرمصرف‌ترین نوع پلی‌اتیلن است. کاتالیزور فیلیپس در شکل‌ها و فرایندهای گوناگون حدود ۴۰-۵۰٪ تولید این پلیمر را در کل جهان برعهده دارد. گرچه کاتالیزور فیلیپس تنها برای تولید تجاری پلی‌اتیلن استفاده می‌شود، اما قابلیت تولید سایر اولفین‌ها مانند پلی‌پروپیلن را نیز دارد. در حقیقت، هوگان و بانکس زمانی که سعی در دimer کردن پروپیلن داشتند، موفق به کشف این کاتالیزورها شدند. نظم فضایی پلی‌پروپیلن تولید شده با کاتالیزور فیلیپس به اندازه نظم فضایی پلیمر تولید شده با کاتالیزورهای متداول زیگلر-ناتا نیست، اما پلی‌پروپیلن تولیدی با فیلیپس نیز بلورینگی دارد [۳].

## معرفی انواع کاتالیزورهای مصرفی در صنعت پلی‌اولفین‌ها و بررسی خواص پلیمرهای حاصل

امروزه پلی‌اتیلن‌های خطی مانند HDPE و LLDPE با سه سامانه کاتالیزوری مختلف سنتز می‌شوند:  
الف- کاتالیزورهای اکسیدکروم فیلیپس،  
ب- کاتالیزورهای تیتانیم کلرید زیگلر [۲،۳] و  
ج- کاتالیزورهای متالوسن [۴].

این سه نوع کاتالیزور تفاوت قابل ملاحظه‌ای در ساختار کاتالیزور و به ویژه پلیمرهای تولیدی دارند. با کاتالیزورهای فیلیپس، پلیمری با پهن‌ترین گستره وزن مولکولی تولید می‌شود. چندتوزیعی که به شکل Mw/Mn نشان داده می‌شود، معیاری از گستره وزن مولکولی است. این شاخص در پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزورهای فیلیپس بین ۴ تا بیش از ۱۰۰ متغیر است. در

می‌سازد [۱].

### بررسی اجزای مختلف کاتالیزور فیلیپس

همان گونه که پیشتر گفته شد، در سال ۱۹۵۰ زمانی که هوگان و بانکس در شرکت نفت فیلیپس مشغول پژوهش بودند، دریافتند که اتیلن می‌تواند در مجاورت ترکیبی از کروم اکسید، بر پایه‌ای از سیلیکا-آلومینا به پلیمری جامد تبدیل شود [۶]. این دو در راستای مطالعات انجام شده متوجه شدند، کاتالیزور فیلیپس به عنوان کاتالیزور ناهمگن از دو بخش تشکیل شده است:

۱- عنصر کروم در حالت شش ظرفیتی [Cr(VI)] به عنوان فلز فعال و

۲- پایه یا به عبارت دیگر ماده نگه‌دارنده.

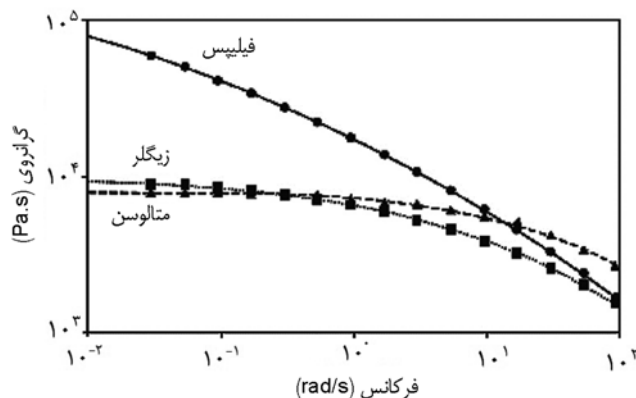
ترکیبات کروم که به عنوان ماده فعال در ساختار کاتالیزور فیلیپس استفاده می‌شوند، اغلب شامل کروم‌نترات، کروم‌اکسید و انواع مشتقات سیلیل کرومات [۷،۸] هستند. کان و همکاران نشان دادند، در مقایسه با ترکیب تری‌فنیل سیلیل کرومات، از ترکیب کروم اکسید کاتالیزوری با فعالیت بیشتر و کومونومرپذیری حاصل می‌شود. درحالی که کاتالیزور تری‌فنیل سیلیل کرومات پلیمری با توزیع وزن مولکولی پهن‌تر می‌دهد [۸].

اما همان طور که بیان شد، بخش دوم کاتالیزور فیلیپس پایه آن است. پایه‌های کاتالیزور فیلیپس اغلب از جنس اکسیدهای معدنی مانند سیلیکا یا آلومینوفسفات سیلیکات‌ها هستند. البته پایه‌های دیگری مانند  $ZrO_2$ ،  $SiO_2-Al_2O_3$ ،  $TiO_2$ ،  $Al_2O_3$  نیز برای تولید کاتالیزور فیلیپس استفاده می‌شوند. جنس و ماهیت پایه، مقدار تخلخل، ابعاد، نوع و تعداد گروه‌های عاملی متصل به پایه اثر بسزایی در فعالیت کاتالیزور نهایی و همچنین خواص محصول دارند. به عنوان مثال، مقدار مساحت سطح و حجم حفره مناسب گزارش شده در مقالات مختلف برای آلومینوفسفات سیلیکات به ترتیب در حدود  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $1/5-1/6 \text{ cm}^3/\text{g}$  و برای سیلیکاژل به ترتیب برابر  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $1/6 \text{ cm}^3/\text{g}$  ذکر شده است [۵].

پایه‌های سیلیکایی به علت پایداری و مقاومت در دماهای زیاد ( $1000-800^\circ\text{C}$ ) گزینه‌ای بسیار مناسب برای نگهداری کروم هستند. با توجه به اینکه بیشتر پایه‌های بررسی شده از جنس سیلیکاژل‌ها هستند، در اینجا این پایه‌ها به طور مفصل بررسی می‌شوند.

### اثر خواص ساختاری سیلیکا بر ویژگی‌های پلیمرهای نهایی

سیلیکاژل جاذبی است که از انباشتگی محلول کلئیدی سیلیسیک



شکل ۲- گراندروی مذاب دینامیکی در برابر مقدار برش (فرکانس) در دمای  $190^\circ\text{C}$  برای سه پلیمر تولید شده با کاتالیزورهای فیلیپس، زیگلر و متالوسن [۶].

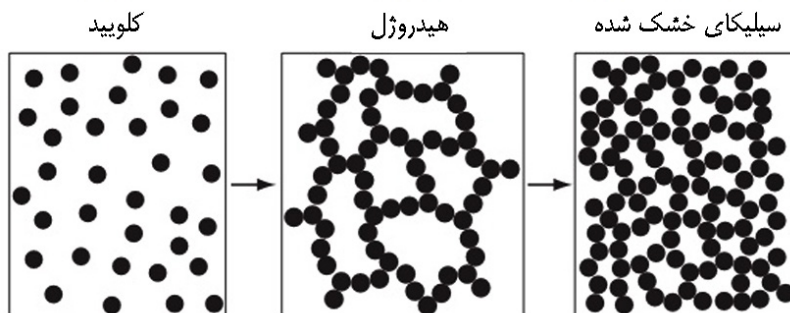
تا پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزورهای فیلیپس برای کاربردهای اکستروژنی عالی باشند. به عنوان مثال، این پلیمرها برای کاربرد در ظروف یا بطری‌های ساخته شده به روش قالب‌گیری دمشی یا صفحه‌ها و لوله‌های تهیه شده با اکستروژن، مناسب‌اند.

خواص فیزیکی محصول قالب‌گیری شده نیز از توزیع وزن مولکولی پهن سود می‌برد. در توزیع پهن وزن مولکولی، زنجیرهای کوتاه مانند روان‌کننده عمل کرده و جریان یافتن زنجیرهای بلندتر را آسان می‌کنند. هرچند این زنجیرهای بلند نیز باعث بهبود خواص محصول نهایی می‌شود.

معمولاً برای تولید پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی پهن با کاتالیزورهای زیگلر، این کاتالیزورها را از چند راکتور (یا نواحی واکنش چندگانه) که در آنها شرایط پلیمر شدن متفاوت است، عبور می‌دهند تا متفاوت بودن این شرایط منجر به تولید زنجیرهایی با توزیع وزن مولکولی پهن شود. اما این روش، شرایط پلیمر شدن را پیچیده‌تر می‌کند. در حالی که ماهیت ویژه کاتالیزور فیلیپس باعث به وجود آمدن پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی پهن می‌شود و این از مزایای این کاتالیزورهاست.

مقدار شاخه‌های جانبی بلند (long chain branching, LCB) نیز در پلیمرهای ساخته شده با کاتالیزورهای مختلف متفاوت است. درحالی که پلیمرهای ساخته شده با کاتالیزور زیگلر مقدار LCB کمی دارند یا اصلاً ندارند، در پلیمرهای ساخته شده با کاتالیزورهای متالوسن یا فیلیپس مقدار LCB بیشتر است.

ذکر این موضوع لازم به نظر می‌رسد که بین پلیمرهای ساخته شده با کاتالیزورهای مختلف به منظور ورود به بازار رقابتی وجود ندارد و نمی‌توان گفت کدام پلیمر بهتر است، بلکه هر یک ویژگی منحصر به فردی دارند که آن را برای کاربرد خاصی مناسب



شکل ۳- مراحل مختلف تشکیل ذرات سیلیکاژل [۶].

فرایند در شکل ۳ قابل مشاهده است. با توجه به میانگین قطر حفره‌های موجود در ساختار سیلیکا، تقسیم‌بندی استاندارد برای تعیین نوع حفره‌ها وجود دارد:

الف- ریزتخلخل (microporous)، قطر حفره  $> 2 \text{ nm}$ ،

ب- میان‌تخلخل (mezoporous)،  $50 \text{ nm} < \text{قطر حفره} < 2 \text{ nm}$  و

ج- درشت‌تخلخل (macroporous)، قطر حفره  $< 50 \text{ nm}$ .

بنابراین می‌توان گفت، سیلیکاژل‌ها شبکه‌ای سه‌بعدی از ذرات کلئیدی هستند که در آنها هر دو گروه سیلوکسان ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) و همچنین سیلانول ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) وجود دارد. سطح غیراشباع سیلیکا از گروه‌های هیدروکسیل مختلف پر شده است. این تنوع یا از تعداد گروه‌های هیدروکسیل به ازای هر اتم Si یا از تفاوت فضایی آنها ناشی می‌شود. به طور کلی، گروه‌های OH در سطح سیلیکا می‌توانند به سه شکل وجود داشته باشند (شکل ۴):

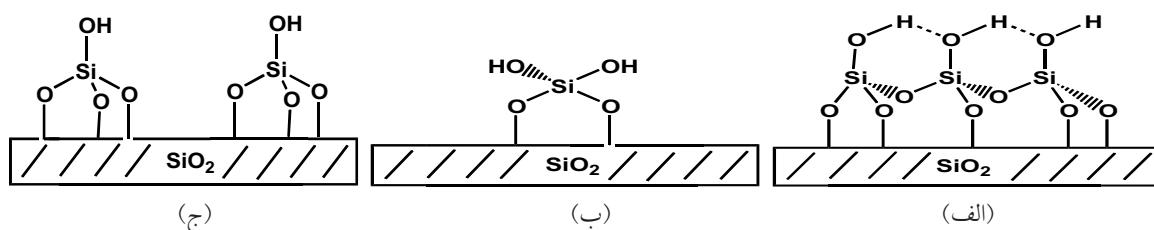
۱- آزاد و مجزا ( $\text{SiOH}$ ): در این حالت هیچ‌گونه پیوند هیدروژنی اتفاق نمی‌افتد و فاصله بین گروه‌های سیلانول تقریباً  $5 \text{ \AA}$  است.

۲- دوقلو (geminal) ( $\text{Si}(\text{OH})_2$ ): در این حالت دو گروه سیلانول به یک اتم سیلیسیم متصل می‌شوند.

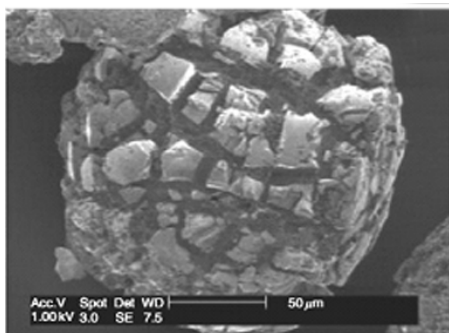
۳- مجاور (vicinal): در این حالت فاصله بین سیلانول‌ها کمتر از  $2/8 \text{ \AA}$  است.

بدین ترتیب، سطح ترکیبات سیلیکاژل از آبی که به طور فیزیکی جذب شده، پیوندهای شیمیایی آب و سیلیکون دی‌اکسید ساخته

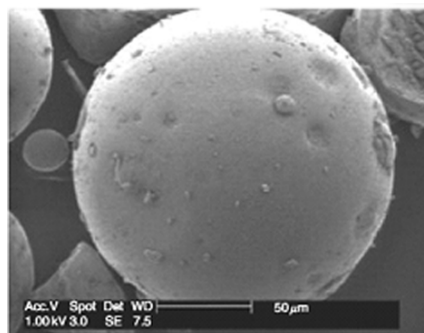
اسید تهیه می‌شود. اصطلاح سیلیکا به ترکیبات دی‌اکسید سیلیکونی گفته می‌شود که شامل شکل‌های متنوعی مانند سیلیکای بلوری، شیشه‌ای و بی‌شکل است. سیلیکاژل‌ها ساختاری متخلخل دارند و بر اساس چگونگی پراکندگی و اندازه حفره‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌های موجود در سیلیکاژل‌ها با توجه به چگونگی روش ساخت آنها تغییر می‌کند. روش‌های مختلفی برای سنتز سیلیکاژل وجود دارد که رایج‌ترین آنها اسیدی کردن محلول آبی سیلیکات سدیم است. در واقع، برهم‌کنش اسید با محلول سیلیکات سدیم، ارتوسیلیسیک اسید را تولید می‌کند. این ترکیب حد واسط هیدروسل و ماده‌ای ناپایدار است که به آسانی متراکم شده و پلیمر کلئیدی سیلیکاسل را تشکیل می‌دهد. در شروع این واکنش، به علت وجود دافعه الکترونی در pHهای مشخص و همچنین عدم واکنش کامل میان مواد موجود، ذرات سیلیکا به حالت سل وجود دارند. هنگامی که طی این واکنش pH به خوبی تنظیم شود، در نتیجه دافعه و واکنش‌پذیری بهینه شده و ذرات اولیه با متراکم شدن گروه‌های سیلانول به یکدیگر می‌چسبند. در این حالت، سل تبدیل به هیدروژلی می‌شود که از شبکه‌ای از زنجیرها تشکیل شده و می‌تواند ذرات آب را در میان حفره‌های خود نگه دارد. البته این شبکه می‌تواند با یک رفتار گرمایی مشخص تقویت شود. در نهایت با خشک کردن هیدروژل، آب از میان خلل و فرج خارج می‌شود و ذرات متخلخل سیلیکا شکل می‌گیرد. این



شکل ۴- نمای ساختمانی مواضع مختلف OH در سطح سیلیکای بی‌شکل هیدروژن‌دار: (الف) مجاور، (ب) دوقلو و (ج) آزاد و مجزا.



(ب)



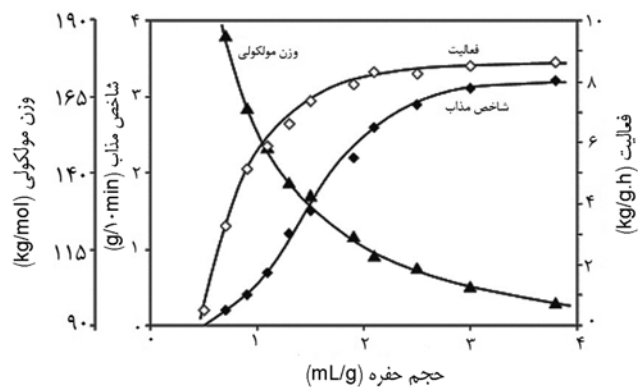
(الف)

شکل ۵- تکه‌تکه شدن ذرات کاتالیزور در مراحل اولیه فرایند پلیمر شدن: (الف) پیش از تکه‌تکه شدن و (ب) پس از آن [۶].

از متخلخل بودن بسیار زیاد پایه سیلیکایی است و عامل معین کننده در مقدار تخلخل پایه‌ها، مقدار حجم حفره‌هاست. هرچه مقدار حجم حفره‌ها بیشتر باشد، مقدار تخلخل بیشتر است و در نتیجه شبکه شکننده‌تر شده و سریع‌تر قطعه قطعه می‌شود. شکل ۶ اثر حجم حفره‌ها را بر مقدار فعالیت کاتالیزور، وزن مولکولی و شاخص جریان مذاب نشان می‌دهد [۳].

همان‌گونه که در این شکل قابل مشاهده است، کاتالیزورهایی با حجم حفره کمتر از  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  فعالیت زیادی از خود نشان نمی‌دهند. فعالیت کاتالیزور با ازدیاد حجم حفره افزایش می‌یابد تا هنگامی که حجم حفره به  $1/6 \text{ cm}^3/\text{g}$  تا  $2 \text{ cm}^3/\text{g}$  برسد. افزایش بیش از این در مقدار حجم حفره اثری بر فعالیت کاتالیزور ندارد. بنابراین، بازه  $1/6 \text{ cm}^3/\text{g} - 2 \text{ cm}^3/\text{g}$  برای حجم حفره مناسب است.

همچنین شکل ۶ نشان می‌دهد، کروم تثبیت شده روی سیلیکا با حجم حفره‌های زیاد، پلی‌اتیلنی با جرم مولکولی کم و شاخص مذاب زیاد تولید می‌کند. برعکس، سیلیکا با اندازه حفره‌های کوچکتر، فعالیت کاتالیزوری کمتری دارد که منجر به تولید پلی‌اتیلن با جرم مولکولی زیاد می‌شود [۹].



شکل ۶- اثر حجم حفره بر فعالیت کاتالیزور، وزن مولکولی و شاخص جریان مذاب [۶].

شده است. طی عملیات گرمایی، گروه‌های سیلانولی ممکن است متراکم شده و پل‌های سیلوکسانی نیز به وجود آورند. برای دستیابی به اطلاعات جامعی از کاتالیزورهای فیلیپس، عواملی مانند زیر باید بررسی شوند:

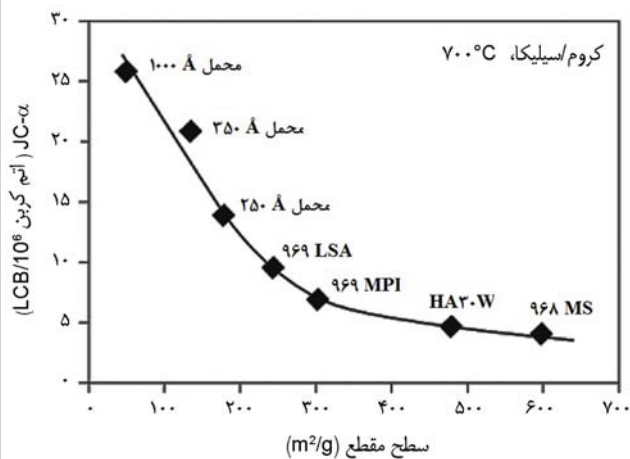
- ۱- مساحت سطح ویژه،
  - ۲- حجم حفره‌ها،
  - ۳- میانگین قطر حفره‌ها،
  - ۴- چگونگی توزیع حفره‌ها با توجه به اندازه قطر آنها،
  - ۵- توزیع اندازه ذرات کاتالیزور و
  - ۶- مقدار عنصر کروم روی کاتالیزورها.
- عوامل ۱ تا ۵ به طور مستقیم ناشی از ویژگی‌های پایه است و بهینه‌سازی آنها در جریان ساخت پایه انجام می‌گیرد. در حالی که عامل ۶ در زمان فرایند ساخت کاتالیزور بهینه می‌شود.

#### اثر حجم حفره

از مهم‌ترین ویژگی‌های کاتالیزورها، مقدار فعالیت آنهاست. فعالیت کاتالیزورها به‌طور عمده ناشی از مقدار تکه‌تکه شدن آنهاست. در آغاز پلیمر شدن حفره‌های موجود در پایه کاتالیزور به سرعت با زنجیره‌های پلیمری در حال تشکیل پر می‌شود. در این حالت ادامه واکنش هنگامی روی می‌دهد که ذرات کاتالیزور متلاشی شده و میلیون‌ها تکه کوچک از سیلیکاها به وجود آید. شکل ۵ مراحل اولیه این فرایند را نمایش می‌دهد.

پس می‌توان گفت، برای تولید هر چه بیشتر پلیمر نیاز است تا ذرات کاتالیزور به ذرات به اندازه کافی کوچک تقسیم شوند. هرچه مقدار تکه‌تکه شدن ذرات کاتالیزور بیشتر باشد، مراکز فعال بیشتری برای انجام فرایند در دسترس مونومر قرار می‌گیرند. در نتیجه، مقدار تولید پلیمر با توجه به مقدار کاتالیزور مصرفی بیشتر می‌شود. شکنندگی و در نتیجه آن تکه‌تکه شدن کاتالیزورها ناشی





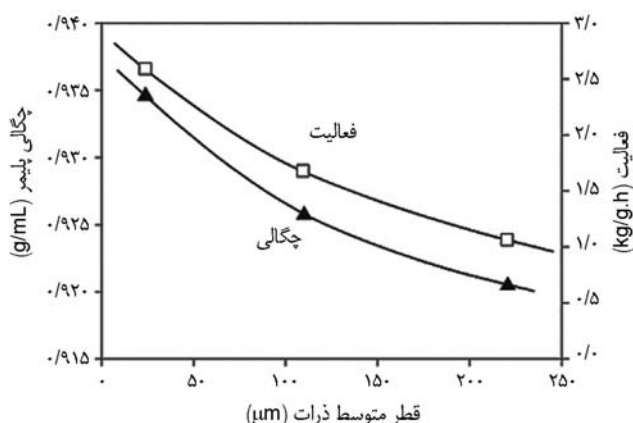
شکل ۸- اثر مساحت سطح بر مقدار تولید LCB [۶].

آزمایش در شکل ۹ قابل مشاهده است. این شکل نشان می‌دهد، چگالی پلیمر با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، ذرات بزرگتر کاتالیزور، کومونومرپذیری بهتری داشته و پلیمرهایی با چگالی کمتر تولید می‌کنند. از سوی دیگر این شکل نشان می‌دهد، ذرات بزرگتر فعالیت کمتری نشان می‌دهند و این موضوع باید مدنظر قرار گیرد.

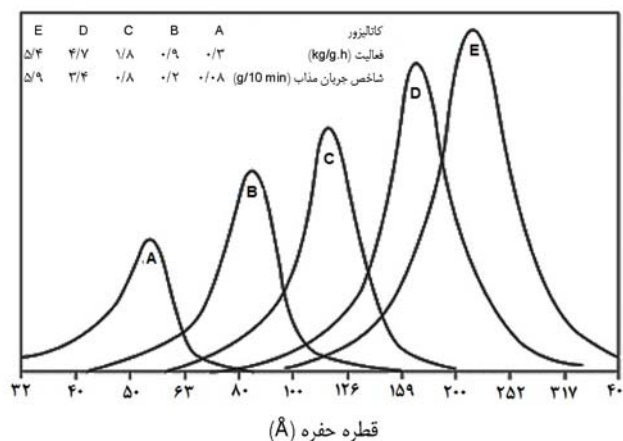
### روش‌های تهیه کاتالیزور فیلیپس و نحوه فعال‌سازی آن

کاتالیزور فیلیپس معمولاً حاوی ۱ درصد کروم است که روی سطح سیلیکا یا مواد نگه‌دارنده حاوی سیلیکا قرار داده می‌شود. بررسی تحولاتی که به هنگام ساخت و فعال‌سازی کاتالیزور اتفاق می‌افتد، جالب به نظر می‌رسد. از این رو، در این قسمت درباره آن بیشتر توضیح داده می‌شود.

ساخت کاتالیزور در دمای کم با ریختن محلول ترکیبات کروم (III) روی سیلیکای پیش‌آماده انجام می‌شود. این عمل، باعث جذب



شکل ۹- تغییرات فعالیت کاتالیزور و چگالی پلیمر با قطر ذرات کاتالیزور [۶].



شکل ۷- مقایسه کاتالیزورهای با توزیع اندازه ذرات مختلف [۶].

### اثر میانگین قطر حفره‌ها

با افزایش حجم حفره‌ها انتظار می‌رود، میانگین قطر حفره‌ها افزایش یابد. بررسی‌ها نشان می‌دهد، ذرات میان تخلخل بیشترین فعالیت را نشان می‌دهند [۳]. شکل ۷ اثر توزیع اندازه ذرات بر مقدار فعالیت کاتالیزور را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گونه‌های E و D که میانگین قطر حفره بیشتری دارند، فعالیت بیشتری نشان می‌دهند [۳].

### اثر مساحت سطح ویژه

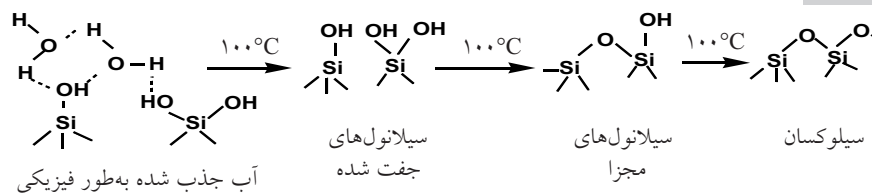
ارتباط میان حجم حفره‌ها، میانگین قطر حفره‌ها و مساحت سطح می‌تواند از معادله زیر به دست آید:

$$(1) \text{ مساحت سطح} / (\text{حجم حفره} \times 4) = \text{میانگین قطر حفره‌ها}$$

بنابراین، افزایش مساحت سطح می‌تواند میانگین قطر حفره‌ها را کاهش دهد. کاهش بیش از حد قطر حفره‌ها نیز بر فعالیت کاتالیزور اثرگذار است. با این حال، مهم‌ترین اثر مساحت سطح، ایجاد تغییر در مقدار تولید LCB (پلیمرهای با شاخه بلند) است. بدین ترتیب که کاتالیزورهایی با مساحت سطح زیاد، تمایل کمتری به تولید LCB دارند. این موضوع به وضوح در شکل ۸ قابل مشاهده است [۳].

### اثر توزیع اندازه ذرات کاتالیزور

آزمایش‌های مختلف نشان می‌دهد، هنگامی که پلیمر در حال رشد است، اندازه ذرات کاتالیزور می‌تواند کومونومرپذیری را تحت تاثیر قرار دهد [۳]. این موضوع بدین ترتیب بررسی شد که نمونه‌هایی با اندازه ذرات مختلف و توزیع اندازه ذرات باریک از یک کاتالیزور تهیه و سپس در پلیمر شدن اتیلن/۱-هگزن استفاده شدند. نتایج این



طرح ۱- نحوه به‌وجود آمدن گروه‌های سیلانول و سیلوکسان طی مرحله گرمایش محمل سیلیکا [۱۲].

ثابت شده است که فعالیت کاتالیزور در دمای بیش از  $500^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد. با افزایش دمای فعال‌سازی، فعالیت کاتالیزور بیشتر می‌شود. اما، توزیع وزن مولکولی پلیمر حاصل با افزایش دما کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رابطه معکوس بین توزیع گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا، سرعت انتشار و سرعت پایانی واکنش است. اثر گروه‌های هیدروکسیل ممکن است به دلیل کوئوردینانس شدن با مواضع فعال باشد [۱۰].

#### گونه فعال در پلیمر شدن به روش فیلیپس

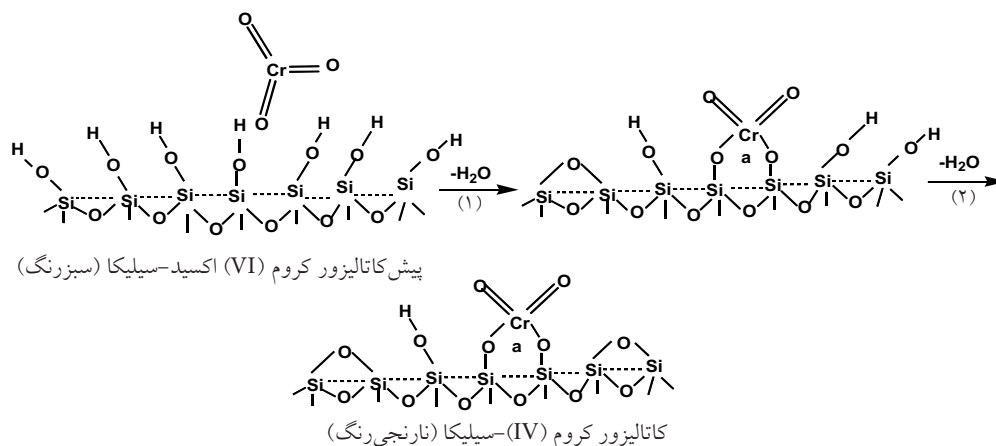
پس از عمل پیش‌فعال‌سازی، کاتالیزور شامل گونه‌های  $\text{Cr(VI)}$  است [۱]. این گونه‌ها در راکتور پلیمر شدن به وسیله اتیلن یا کمک‌کاتالیزور تری‌آکیل‌آلومینیم به حالت‌های اکسایش پایین‌تر کاهش می‌یابند (طرح ۳).  $\text{Cr(VI)}$  به شکل چهاروجهی است که به محض کاهش به  $\text{Cr(III)}$  یا  $\text{Cr(II)}$  به شکل هشت وجهی منبسط می‌شود. ماهیت مواضع فعال در کاتالیزور فیلیپس موضوع بحث‌برانگیزی بوده و در این باره به حالت‌های ظرفیتی کروم، از  $\text{Cr(II)}$  تا  $\text{Cr(VI)}$  توجه زیادی شده است. پژوهشگران احتمال زیاد می‌دهند که گونه‌های فعال در کاتالیزورهای تجاری، پس از کاهش با اتیلن،  $\text{Cr(II)}$  باشند. با این وجود در مقالات متعددی نشان داده شده است،  $\text{Cr(II)}$  و  $\text{Cr(III)}$  مواضع فعال در پلیمر شدن اتیلن

فیزیکی ترکیب کروم روی سطح سیلیکا می‌شود. هنگام فعال‌سازی کاتالیزور که دما به طور پیوسته و آرام بالا برده می‌شود، گروه‌های OH سطح سیلیکا با هم ادغام شده و به شکل مولکول‌های آب خارج می‌شوند. این عمل باعث به وجود آمدن گروه‌های سیلانول و سیلوکسان در سطح سیلیکا می‌شود (طرح ۱).

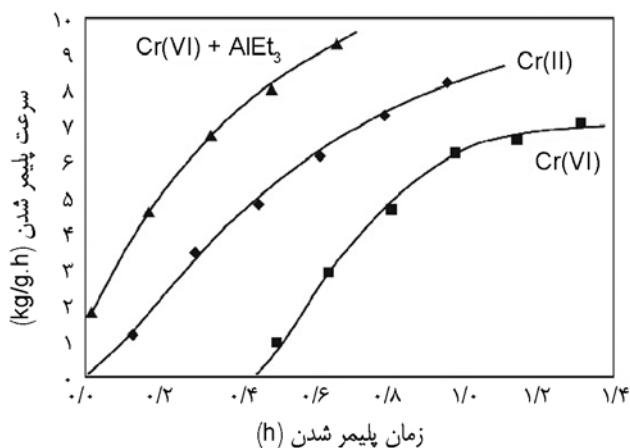
با جدا شدن آب از سطح سیلیکا، کروم با گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا به طور شیمیایی پیوند می‌یابد. این موضوع، باعث چسبیدن ترکیب کروم به شکل کروم (VI) اکسید به سطح آن می‌شود. این مسئله در حالتی که از کروم (III) اکسید در ساخت کاتالیزور استفاده شده باشد، در طرح ۲ نشان داده شده است.

طی فرایند گرمادهی، که برای فعال‌سازی کاتالیزور انجام می‌شود، ترکیب سبزرنگ حاوی کروم (III) با افزایش دما در مجاورت اکسیژن محیط، اکسید شده و به اکسید کروم (VI) نارنجی‌رنگ، تبدیل می‌شود. تغییر رنگ کاتالیزور با تغییر عدد اکسایش کروم در شکل ۱۰ نشان داده شده است. پس از عمل پیش‌فعال‌سازی، گونه‌های حاوی کروم (VI) در مجاورت اتیلن در داخل راکتور احیا شده و گونه‌هایی را تولید می‌کنند که مواضع فعال برای کاتالیزور کردن فرایند پلیمر شدن را داشته باشند.

گرچه مطالعات فوینی و همکاران نشان می‌دهند، گونه‌های  $\text{Cr(VI)}$  در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  استری می‌شوند [۱۰]، با این وجود



طرح ۲- پیش‌فعال‌سازی کاتالیزور فیلیپس در حالتی که از پیش‌ماده کروم (VI) اکسید استفاده شود [۱۶].



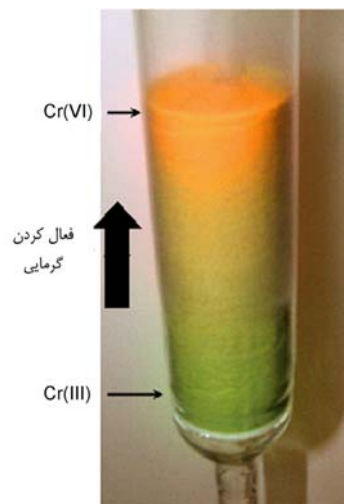
شکل ۱۱- سینتیک پلیمر شدن اتیلن در دمای ۱۰۳°C با کاتالیزور کروم-سیلیکا: (■) پیش فعال شده در ۸۵۰°C (♦) کاهش یافته پیش از پلیمر شدن با CO به کروم (II) و (▲) فعال شده حین پلیمر شدن با AlEt<sub>3</sub> [۱].

زمان القا در پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزور فیلیپس نشان می‌دهد. مطابق با این شکل، حتی فعالیت کاتالیزورهای پیش کاهش یافته نیز در طول واکنش افزایش تدریجی نشان می‌دهد. این افزایش ممکن است به واکنش‌های شروع از مراکز فعال مربوط باشد که با اتیلن آلکیل‌دار شده‌اند. گرچه هنوز چگونگی جایگیری اولین مونومر اتیلن به درستی درک نشده، اما مشخص است که آهسته‌تر و متفاوت‌تر از جایگیری مونومرهای بعدی است.

### سازوکار پلیمر شدن

همچون سایر پلیمر شدن‌های کوئوردیناسیونی، واکنش پلیمر شدن با کاتالیزور فیلیپس نیز شامل سه مرحله شروع، انتشار و پایان است که در طرح ۴ نشان داده شده است. با وجود اهمیت بسیار زیاد کاتالیزور فیلیپس در تولید تجاری پلی‌اتیلن و تلاش‌های طولانی مدت پژوهشگران، سازوکار آغاز پلیمر شدن هنوز نامشخص است. با این حال، آغاز پلیمر شدن احتمالاً شامل این مراحل است: کاهش به وسیله مونومر، واجذب محصولات کاهش و خودآلکیل‌دار شدن (self-alkylation) بدون وجود یک آلکیل فلزی به عنوان کمک‌کاتالیزور. در واقع، این مرحله سوم است که اطلاعات کمی راجع به آن وجود دارد و به‌طور کامل شفاف نیست، حتی ممکن است در کاتالیزورهای مختلف متفاوت باشد [۱۰، ۱۱].

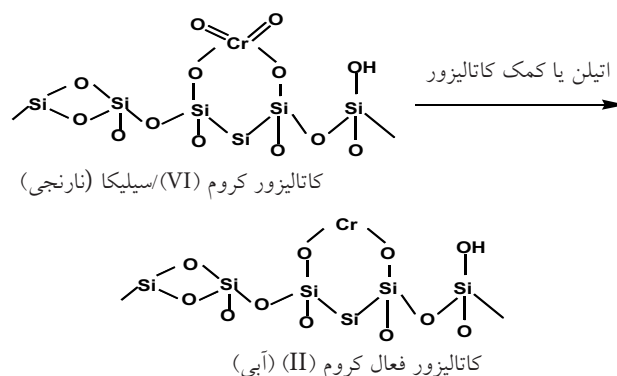
نماهای بسیاری برای واکنش خودآلکیل‌دار شدن متصور است و مدارک کمی نیز برای برتری دادن یکی بر دیگری وجود دارد. با این وجود یک واکنش شروع محتمل، همان طور که در قسمت بالای طرح ۴ نشان داده شده است، شامل تشکیل گونه‌های آلیلی است.



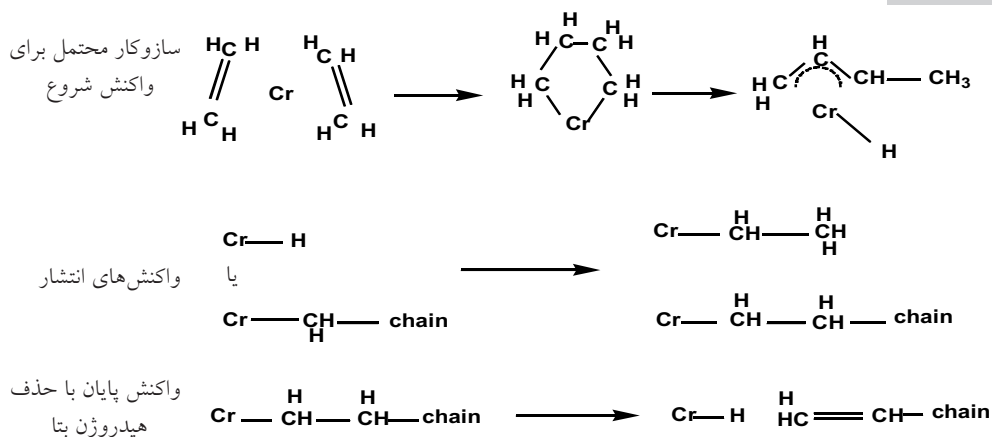
شکل ۱۰- تغییر رنگ کاتالیزور با تغییر عدد اکسایش کروم.

هستند [۱۱].

بررسی فرایند کاهش Cr(VI) با اتیلن نشان داد، بازده تبدیل آن به گونه Cr(II)، ۹۶-۸۵ درصدی است. ضمن این که بیشترین (و شاید تنها) محصول جانبی این فرایند کاهش، فرمالدهید است [۱۰]. ذکر این نکته ضروری است که کاتالیزور بلافاصله پس از تزریق به راکتور فعال نمی‌شود و ابتدا متحمل دوره خوابیده (dormant period) یا زمان القا می‌شود. پس از سپری شدن زمان القا، سرعت واکنش در بقیه زمان واکنش سیر صعودی دارد. این مسئله، به کاهش آهسته Cr(VI) با اتیلن به Cr(II) (مرکز فعال) و واجذب محصولات جانبی این فرایند کاهش، مانند فرمالدهید، نسبت داده می‌شود. غلظت مراکز فعال ثابت نیست و با گذشت زمان افزایش می‌یابد [۹، ۱۰]. افزایش دمای پلیمر شدن، استفاده از فرایند پیش کاهش با CO و استفاده از عوامل کاهنده مانند تری‌اتیل‌آلومینیم در حین واکنش پلیمر شدن، باعث کاهش زمان القا و حتی از بین رفتن آن می‌شوند. شکل ۱۱ اثر عوامل کاهنده را بر از بین رفتن



طرح ۳- نحوه فعال شدن کاتالیزور در تماس با مونومر یا کمک‌کاتالیزور.



طرح ۴- سازوکار محتمل شروع، رشد و اختتام در پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزور فیلیپس [۱۵].

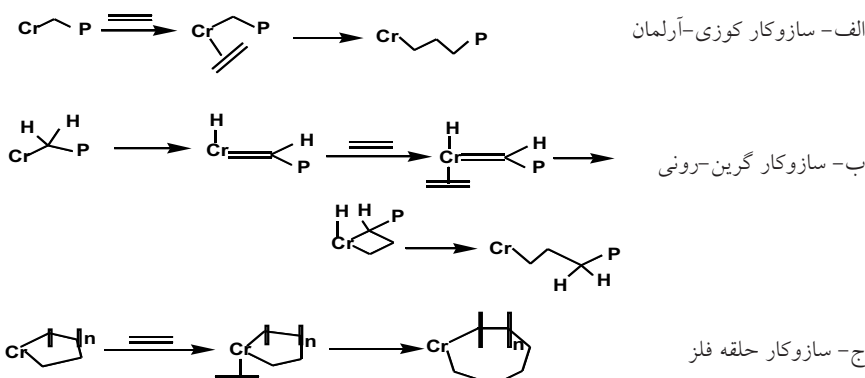
مرحله نهایی پلیمر شدن با کاتالیزور فیلیپس، مرحله اختتام است. نحوه انجام این مرحله با سازوکار کوزی و گرین-رونی در طرح ۶ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود، در سازوکار متالاسیکل، اختتام زنجیر با جابه‌جایی هیدروژن  $\beta$  از یک سر حلقه در حال رشد به انتهای مخالف آن رخ می‌دهد. در نتیجه، هیچ اتم هیدروژنی بین دو زنجیر یا اولیگومرهای مختلف، جابه‌جا نمی‌شود. دومین سازوکار اختتام، شامل انتقال هیدروژن  $\beta$  به مونومر در حال ورود به مرکز فعال است. این سازوکار اختتام برای هر دو سازوکار ارائه شده توسط کوزی یا گرین-رونی قابل انجام است. در این حالت جابه‌جایی هیدروژن (hydrogen scrambling) بین دو زنجیر متفاوت اتفاق افتاده است.

برای بررسی صحت سازوکارهای پیشنهاد شده، آزمایش‌های زیادی انجام شده است. در یکی از آنها، مونومر اتیلن دوتریم‌دار شده و مخلوط  $CH_2CH_2$  و  $CD_2CD_2$  در واکنش تریمر شدن استفاده شده است. عدم وجود جابه‌جایی H-D طی واکنش تریمر شدن، قویاً

ثابت شده است، هیدروکسیل‌های روی سطح سیلیکا برای شروع مورد نیاز نیستند. زیرا کاتالیزورهای تهیه شده از سیلیکای کاملاً هیدروکسیل‌زدایی شده، همچنان کاتالیزورهای خوبی به شمار می‌روند [۹].

پس از مرحله آغاز، مرحله انتشار فرا می‌رسد. سازوکارهای متنوعی برای مرحله انتشار در پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزور فیلیپس ارائه شده است که می‌توان آنها را به سه گروه زیر تقسیم بندی کرد (طرح ۵):

- ۱- سازوکار کوزی (Cossee) که در آن پیوند غیرحلقوی Cr-C یا Cr-H تشکیل می‌شود،
- ۲- سازوکار گرین-رونی (Green-Rooney)، که در آن پیوند Cr=C تشکیل می‌شود و
- ۳- سازوکار متالاسیکل، که در آن پیوند حلقوی Cr-C تشکیل می‌شود، به طوری که هر دو انتهای گروه آلکیل به یک کروم متصل یا بین دو کروم همسایه، پل شده است.



طرح ۵- سه سازوکار پیشنهادی برای انتشار پلیمر شدن اتیلن روی کاتالیزور کروم-سیلیکا: (الف) کوزی-آرلمان، (ب) گرین-رونی و (ج) متالاسیکل [۱۷].

### شاخه‌ای شدن

پلی اتیلن‌های تولیدی دارای شاخه‌های کوتاه، SCB (مانند متیل، n-بوتیل و غیره) و شاخه‌های بلند LCB (شامل ۳۵۰-۴۰۰ کربن) هستند. درباره تشکیل شاخه‌های کوتاه از نوع متیل دو سازوکار ذکر شده است:

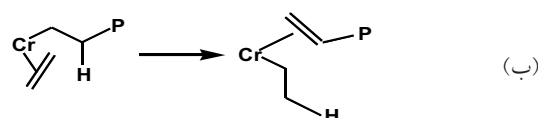
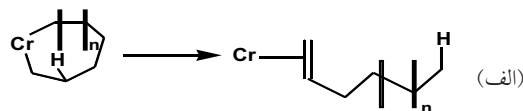
- ایزومری شدن زنجیر در حال رشد و

- کوپلیمر شدن با پروپیلن تولید شده با سازوکار جانشینی متقابل (metathesis) اولفین.

شاخه‌های متیل به‌طور معمول در مقادیر بسیار اندک در اکثر پلیمرها دیده می‌شوند که روی خواص پلیمر نهایی اثرگذارند و با  $^{13}\text{C-NMR}$  بسیار حساس قابل شناسایی هستند. سازوکار تشکیل شاخه‌های متیل در پلیمر شدن با کاتالیزور فیلیپس در طرح ۷ نشان داده شده است. اگر پلیمر شدن در فشارهای اتمسفری یا کمتر رخ دهد، مقدار شاخه‌های متیل بیشتر می‌شود. افزایش شاخه‌های متیل با کاهش فشار پلیمر شدن، به‌علت ایزومری شدن در مراکز فعال است. در فشار کم، سرعت کم رشد زنجیر اجازه می‌دهد تا هر زنجیر زمان بیشتری حول مرکز فعال صرف کند. بنابراین، احتمال انجام این گونه واکنش‌های جانبی زیاد می‌شود [۹، ۱۱]. غیراشباعی درونی، که گاهی در مقادیر بسیار اندک یافت می‌شود، می‌تواند برخاسته از این سازوکار باشد.

پذیرفتنی‌ترین سازوکار برای تشکیل SCB‌های بلندتر، بر مبنای کوپلیمر شدن اتیلن با  $\alpha$ -اولفین‌هایی است که به‌طور درجا تشکیل می‌شوند و شامل ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن هستند. چگالی شاخه‌ها به شدت به بازده پلیمر شدن وابسته است و با هم رابطه مستقیم دارند. در مراحل ابتدایی واکنش، غلظت  $\alpha$ -اولفین‌هایی که درجا تشکیل می‌شوند، کم بوده و تعداد کمتری زنجیر شاخه‌دار تولید می‌شود. در مراحل بعدی واکنش، به‌واسطه افزایش غلظت  $\alpha$ -اولفین‌ها، زنجیرهای شاخه‌دار بیشتری تولید می‌شود (شکل ۱۲) [۱۳].

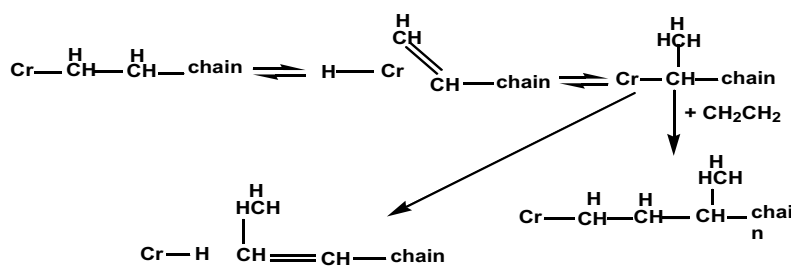
راه حل دیگر برای ایجاد شاخه‌های کوتاه روی پلی اتیلن خطی،



طرح ۶- سازوکارهای انتقال زنجیر: (الف) متالاسیکل و (ب) رشد خطی (کوزی و گرین-رونی) [۱۷].

سازوکار متالاسیکل را تایید می‌کند که در تناقض با دو سازوکار کوزی و گرین-رونی است. در آزمایش دیگری، هومو اولیگومر شدن ۱-اکتن یا ۱-دکن که منجر به تشکیل دیمر، تریمر و تترامر می‌شود، بررسی شد. در تجزیه جزء دیمر ۱-دکن، یعنی  $\text{C}_{20}$ ، جابه‌جایی H-D بین اولیگومرها مشاهده شد که دلیلی بر رد سازوکار متالاسیکل است. با انجام بررسی‌های بیشتر به نظر می‌رسد، این سازوکار برای واکنش پلیمر شدن، به دلیل پایدار نماندن حلقه با افزایش طول زنجیر اتیلن، مناسب نباشد [۱۲].

سازوکارهای کوزی و گرین-رونی واکنش‌های اختتام مشابهی دارند و با راهبردهای مزبور نمی‌توان بین آنها یکی را برگزید. تفاوت اصلی بین این دو سازوکار،  $\alpha$ -هیدروژن متصل به کربن انتهای زنجیر در حال رشد است. در آزمایشی، با نشان‌دار کردن مونومر با دوتریم و اندازه‌گیری سینتیک اثر ایزوتوپ (kinetic isotope effect, KIE)، سازوکار کوزی تایید و گرین-رونی رد شده است [۱۲]. انجام مطالعات بیشتر با طیف‌بینی  $^{13}\text{C-NMR}$  نشان می‌دهد، تعویض هیدروژن در واکنش رشد رخ نمی‌دهد. همچنین، تحلیل داده‌های IR و NMR هوموپلیمر اتیلن تقریباً همیشه وجود گروه انتهای وینیلی و یک گروه متیل در هر زنجیر را نشان می‌دهند. سازوکاری که در آن گروه وینیلی ابتدا شکل می‌گیرد، نیز قابل تصور است. اما به نظر می‌رسد، احتمال اختتام با حذف هیدروژن بتا بیشتر است، حداقل تا زمانی که مدرکی مغایر با آن ارائه شود [۹].

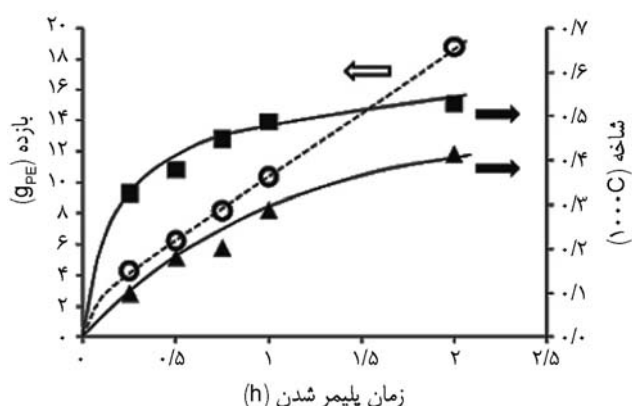


طرح ۷- نحوه ایجاد شاخه‌های متیل در زنجیر پلی اتیلن با کاتالیزور فیلیپس.

بسیار موثرند. شاخه‌ای شدن احتمالاً زمانی رخ می‌دهد که وینیل انتهایی یک زنجیر به یک زنجیر در حال رشد دیگر متصل می‌شود. مقدار LCB با تغییر درصد کروم کاتالیزور و دمای تکلیس آن، تغییر می‌کند [۹]. احتمالاً هر عاملی که چگالی مراکز فعال را افزایش دهد، مثلاً کاهش فاصله مراکز فعال، احتمال LCB را افزایش می‌دهد [۹]. خواص فیزیکی پلی‌اتیلن به شدت به طول و توزیع شاخه‌ها بستگی دارد. شاخه‌ای شدن با عوامل فرایندی مانند دمای راکتور پلیمر شدن یا عوامل موثر در ساخت کاتالیزور و دمای تکلیس آن یا وجود عنصر سومی مانند تیتانیم یا آلکیل‌آلومینیم تغییر می‌کند [۱۳]. اخیراً مک دانیل گزارش کرده است، تشکیل شاخه‌های بلند مربوط به غلظت محلی مراکز فعال است. ضمن اینکه کاتالیزورهای با حجم حفره‌های بیشتر نیز شاخه‌های جانبی بلند تولید می‌کنند. پلیمرهای تولیدی با این کاتالیزورها وزن مولکولی کم و شاخص جریان مذاب زیادی دارند [۱۴].

### انواع فرایندهای صنعتی تولید پلی‌اتیلن خطی با کاتالیزور فیلیس

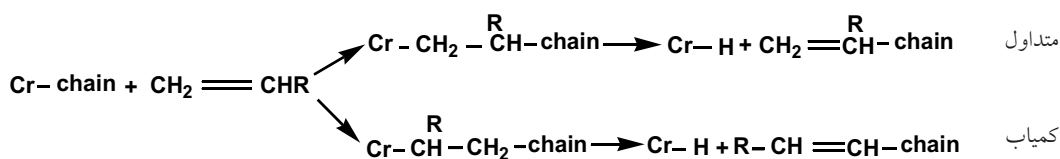
سه فرایندی که در تولید صنعتی پلی‌اتیلن خطی استفاده می‌شوند، دوغابی، فاز گازی و درمحلول هستند. این فرایندها با عنوان فرایندهای کم‌فشار (کمتر از ۵۰ atm) طبقه‌بندی می‌شوند تا از فرایند پرفشار رادیکالی که منجر به تولید پلی‌اتیلن بسیار شاخه‌ای می‌شود، متمایز شوند. در فرایند درمحلول، از یک حلال هیدروکربن در محدوده دمایی ۱۷۰-۱۲۵°C استفاده می‌شود تا پلیمر حاصل درون حلال حل شود. واکنش معمولاً آهسته است و به دلیل حل شدن پلیمر در حلال، محلول به حالت گرانو درمی‌آید. در مقابل، در فرایند دوغابی از یک حلال ضعیف در محدوده دمایی ۶۰-۱۱۰°C استفاده می‌شود. در این حالت پلیمر تشکیل شده، نه تنها در حلال حل نشده، بلکه حتی متورم هم نمی‌شود. هر ذره کاتالیزور، ذره پلیمری را که چند هزار بار از خودش بزرگتر است، تولید می‌کند. محدودیت گرانروی در این روش وجود ندارد، زیرا حلال انتقال گرما را انجام می‌دهد. ضمن اینکه این حلال، ذرات کاتالیزور را در تماس با اتیلن و سایر واکنش دهنده‌ها نگه می‌دارد. فرایند سومی که



شکل ۱۲- وابستگی: (○) بازده و فرکانس شاخه‌ای شدن [■] متیل و (▲) شاخه‌های بزرگتر از n-بوتیل] برحسب تابعی از زمان پلیمر شدن پلی‌اتیلن با کاتالیزور صنعتی فیلیس [۱۴].

کوپلیمر شدن آن با  $\alpha$ -اولفین‌هاست. اضافه کردن  $\alpha$ -اولفین‌ها گاهی سبب افزایش فعالیت می‌شود، نه به این خاطر که از اتیلن فعال‌تر هستند، بلکه چون عوامل کاهشی بهتری به شمار می‌روند و کروم در مجاورت آنها راحت‌تر کاهش می‌یابد. شاخه‌ای شدن تصادفی زنجیرها، بلورینگی را کاهش و انعطاف‌پذیری پلیمر را افزایش می‌دهد. به علاوه، وینیل غیراشباع انتهایی زنجیر پلیمر به شکل وینیلیدین ظاهر می‌شود. این مسئله نشان می‌دهد، زمانی که  $\alpha$ -اولفین کوپلیمر می‌شود، به طور انتخابی آرایش می‌یابد. زیرا، غیراشباعی درونی اغلب به طور کامل وجود ندارد [۹]. این موضوع در طرح ۸ نشان داده شده است.

افزون بر این، با انجام کوپلیمر شدن مقادیر وینیلیدین در کوپلیمر از مقدار مورد انتظار تجاوز می‌کند. این موضوع نشان می‌دهد، کوپلیمر شدن واکنش‌های اختتام را بیشتر می‌کند که با کاهش وزن مولکولی نیز تایید می‌شود. هوگان معتقد است، در فرایند اختتام، هیدروژن نوع سوم راحت‌تر از هیدروژن نوع دوم حرکت می‌کند [۹]. به این دلیل است که واکنش اختتام آمده در بالای طرح ۸ بیشتر اتفاق می‌افتد. ظهور شاخه‌های جانبی بلند (LCB) نیز در پلیمر شدن اتیلن با کاتالیزور کروم-سیلیکا، معمول است. اگرچه مقدار شاخه‌ها بسیار اندک است، اما روی خواص پلیمر نهایی



طرح ۸- اضافه شدن  $\alpha$ -اولفین به زنجیر پلی‌اتیلن [۱۵].



کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و متالوسنی، تولید کننده پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی فوق‌العاده پهن هستند که خواص فیزیکی و رئولوژیکی مطلوب را به طور هم‌زمان تامین می‌کنند. نوع پایه استفاده شده (مقدار خلل و فرج آن)، نحوه فعال‌سازی کاتالیزور، که طی یک برنامه گرمایی انجام می‌گیرد و روش پلیمر شدن اثر بسزایی بر خواص پلیمر نهایی دارد. استفاده از پلی اتیلن تولید شده با فرایند فیلیپس برای ساخت قطعات با قالب‌گیری دمشی، مانند بطری‌ها، شایع است. با توجه به اینکه درصد کروم باقی‌مانده در پلیمرهای تولیدی بسیار کم (در حد ppm) و به شکل Cr(III) است، که سمیت کمتری دارد، محصولات تولید شده با استفاده از این کاتالیزور مورد تایید استانداردهای سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) بوده و در زندگی روزمره بسیار استفاده می‌شوند.

برای تهیه پلی اتیلن خطی استفاده می‌شود، فرایند فاز گازی است. این فرایند بیشتر شبیه فرایند دوغابی است و ذرات پلیمر در دمای مشابهی تشکیل می‌شوند.

به دلیل سادگی فرایند دوغابی، استفاده از آن در مطالعات آزمایشگاهی بسیار معمول است. وجود خلل، اجازه کنترل دقیق دما را به پژوهشگران می‌دهد. همچنین تماس کاتالیزور، مونومر اتیلن و سایر واکنش دهنده‌ها را در طول پلیمر شدن فراهم می‌آورد [۹].

## نتیجه‌گیری

بیش از نیم قرن است که کاتالیزورهای فیلیپس برای تولید تجاری انواع پلی اتیلن استفاده می‌شوند. این کاتالیزورها در مقایسه با انواع

## مراجع

1. Mcdaniel M.P. and Benham E.A., Methods of Activating Chromium Catalysts, *US Pat. 7,615,510 B2*, 2009.
2. Natta G., *Nobel Lectures in Chemistry, 1963-1970*, Elsevier, Amsterdam, 27, 1972.
3. Ibid., Ziegler K., 6.
4. Kaminsky W. and Luker H., Influence of Hydrogen on the Polymerization of Ethylene with the Homogeneous Ziegler System Bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride/Aluminoxane, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 225-230, 1984.
5. Kaminsky W. and Ahlers A., Variation of Molecular Weight Distribution of Polyethylenes Obtained with Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 457-462, 1988.
6. Hogan J.P. and Banks R.L., Polymers and Production Thereof, *US Pat. 2825721*, 1958.
7. Carrick W.L., Turbett R.J., Karol F.J., Karapinka G.L., Fox A.S., and Johnson R.N., Ethylene Polymerization with Supported Bis(Triphenylsilyl) Chromate Catalysts, *J. Polym. Sci.: A Polym. Chem.*, **1**, 2609-2620, 1972.
8. Cann K., Apecetche M., and Zhang M., Comparison of Silyl Chromate and Chromium Oxide based Olefin Polymerization Catalysts, *Macromol. Symp.*, **213**, 29-36, 2004.
9. Mcdaniel M.P. and Cantor D.M., Hydrogen Transfer During Propagation of the Phillips Catalyst, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **21**, 1217-1221, 2012.
10. Marsden C.E., *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC, USA, 1996.
11. Mcdaniel M.P., A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization, *Advanced Catalysts*, Bruce C.G. and Helmut K. (Eds.), Academic, USA, 53, 123-606, 2010.
12. Mcguinness D.S., Davies N.W., Horne J.I., and Vanov I., Unraveling the Mechanism of Polymerization with the Phillips Catalyst, *Organometallics*, **29**, 6111-6116, 2010.
13. Tonosaki K., Taniike T., and Terano M., Comprehensive Investigation of Catalyst Structure and Polymerization Conditions for Chain Branching in Ethylene Polymerization with Phillips-Type Catalysts, *Macromol. React. Eng.*, **5**, 332-339, 2011.
14. Weckhuysen B.M. and Schoonheydt R.A., Olefin Polymerization Over Supported Chromium Oxide Catalysts, *Catal. Today*, **51**, 215-221, 1999.
15. Fang Y., Liu B., and Terano M., Various Activation Procedures of Phillips Catalyst for Ethylene Polymerization, *Kinet. Catal.*, **47**, 295-302, 2006.
16. Mcdaniel M.P., Supported Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization, *Advanced Catalysts*, Eley D.D. and Paul H.P. (Eds.), Academic, USA, 47-98, 1985.