

Linear Low Density Polyethylene Production by Tandem Polymerization of Ethylene: Properties and Applications

Leila Azimnavahsi¹, Zahra Mohamadnia^{1*}, Ebrahim Ahmadi²

1. Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), P.O. Box: 45195-1159, Zanjan, Iran
2. Department of Chemistry, University of Zanjan, P.O. Box: 45195-313, Zanjan, Iran

Received: 24 December 2016, Accepted: 19 May 2017

Abstract

Linear low density polyethylene (LLDPE) is a linear polyethylene with considerable number of short branches that is produced by the copolymerization of ethylene with α -olefins such as 1-butene, 1-hexene and 1-octene. LLDPE has higher tensile strength and higher impact resistance than LDPE. It is very flexible and elongates under stress. It can be used to make thinner films, with better environmental stress cracking resistance. It is an important family of polyolefins, which has been widely used as thermoplastic polymers because of their combined stiffness and stress-crack resistance. Commonly, LLDPE is produced through a two-stage process including comonomer and copolymer formation in two separate reactors; though an alternative LLDPE preparation method that has attracted good attention among academic and industrial producers is tandem polymerization where one catalyst produces α -olefin in situ and another copolymerizes ethylene and α -olefin monomers. Compared to the commonly used two-stage processes, single-stage approach has a clear advantage in plant investment, α -olefin purification, storage, transport and reducing operational unit. Furthermore in tandem systems, the reactivity of the active sites must be well matched so that the product of one cycle does not overwhelm the overall tandem sequence. In this paper, a historical overview is provided on the developments in LLDPE production through tandem polymerization of ethylene.

Key Words

catalyst,
oligomerization,
polymerization,
tandem,
linear low density polyethylene

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: z.mohamadnia@iasbs.ac.ir

تولید پلی اتیلن کم چگالی خطی با روش پلیمر شدن پیایی اتیلن و خواص و کاربرد آن

لیلا عظیم نوه‌سی^۱، زهرا محمدنیا^{۲*}، ابراهیم احمدی^۲

۱- زنجان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه، دانشکده شیمی، صندوق پستی: ۴۵۱۹۵-۱۱۵۹

۲- زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، بخش شیمی، صندوق پستی: ۴۵۱۹۵-۳۱۳

دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۴، پذیرش: ۱۳۹۶/۲/۲۹

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هفتم، شماره ۳

صفحه ۲۵-۱۶، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



لیلا عظیم نوه‌سی



زهرا محمدنیا



ابراهیم احمدی

پلی اتیلن کم چگالی خطی (LLDPE) پلیمری خطی با تعداد قابل توجهی شاخه جانبی کوتاه است که معمولاً از کوپلیمر شدن اتیلن با اولفین‌هایی مانند ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن تهیه می‌شود. LLDPE در مقایسه با پلی اتیلن کم چگالی (LDPE)، دارای استحکام کششی، مقاومت ضربه‌ای و مقاومت سوراخ‌شدگی بیشتری است. این پلیمر به دلیل ترکیبی از نرمی و مقاومت در برابر تنش به طور گسترده به عنوان پلیمر گرمانرم استفاده می‌شود. همچنین از آن، برای ساخت فیلم‌های نازک‌تر با مقاومت در برابر ترک محیطی بیشتر استفاده می‌شود. به طور معمول، تولید LLDPE از راه فرایند دومارحله‌ای شامل تولید کمک مونومر در راکتور و کوپلیمر شدن کمک مونومر با اتیلن در راکتور دیگر انجام می‌گیرد. این در حالی است که در فناوری جدید فرایندهای کاتالیزوری پیایی، LLDPE در یک راکتور تهیه می‌شود. در روش پیایی، پلی اتیلن کم چگالی خطی با اضافه شدن اتیلن به مخلوط دو کاتالیزور تهیه می‌شود. یک کاتالیزور، اتیلن را به α -اولفین دimer یا اولیگومر می‌کند و کاتالیزور دوم α -اولفین‌های تولید شده را به داخل زنجیرهای پلی اتیلنی در حال رشد وارد می‌کند. در مقایسه با روش‌های مرسوم دومارحله‌ای، این روش دارای مزایای زیادی شامل صرفه‌جویی در هزینه‌های تولید، نگهداری، حمل و نقل، عدم نیاز به خالص‌سازی α -اولفین‌ها و حذف یک واحد تولیدی است. در این مقاله، تاریخچه تحولات مختلف تولید پلی اتیلن کم چگالی خطی با روش پیایی یا درجای اتیلن مرور می‌شود.

واژگان کلیدی

کاتالیزور،

اولیگومر شدن،

پلیمر شدن،

پیایی،

پلی اتیلن کم چگالی خطی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

z.mohamadian@iasbs.ac.ir

مقدمه

پلی اتیلن جزء مهم ترین پلیمرهای تجاری دنیاست که انواع مختلف آن، دارای کاربردهای متنوعی در صنایع هستند. پلی اتیلن با مصرف بیش از ۵۰ میلیون تن در سال، بیشترین تولید و مصرف پلیمرها را به خود اختصاص داده است [۱]. شکل ۱ مقدار مصرف انواع پلی اتیلن را در جهان نشان می دهد.

درجه پلیمرشدن پلی اتیلن، بسته به نوع فرایند تولید صنعتی، ۵۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ است. همچنین بسته به روش تولید، انواعی از پلی اتیلن با وزن مولکولی، خواص مکانیکی و فرایندپذیری متفاوت وجود دارند. افزون بر این با تغییر فشار، دما و نوع کاتالیزور، پلیمرهایی با درصدهای متفاوت شاخه دار شدن و در نهایت با چگالی های متفاوت تولید می شوند [۲]. به طور کلی، خانواده پلی اتیلن به دو دسته بزرگ تقسیم می شود:

۱- پلی اتیلن خطی و نسبتاً خطی و

۲- پلی اتیلن غیرخطی.

پلی اتیلن غیرخطی با ساختار شاخه دار و چگالی کم (LDPE) در فشار و دمای زیاد تولید می شود. پلی اتیلن خطی ساختاری بدون شاخه با زنجیرهای بلند و چگالی زیاد (HDPE) و پلی اتیلن نسبتاً خطی، شاخه های کوتاه و کم با چگالی متوسط (LLDPE) دارد. شکل ۲، مقدار شاخه ای شدن و چگالی هر یک از انواع پلی اتیلن را نشان می دهد [۲].

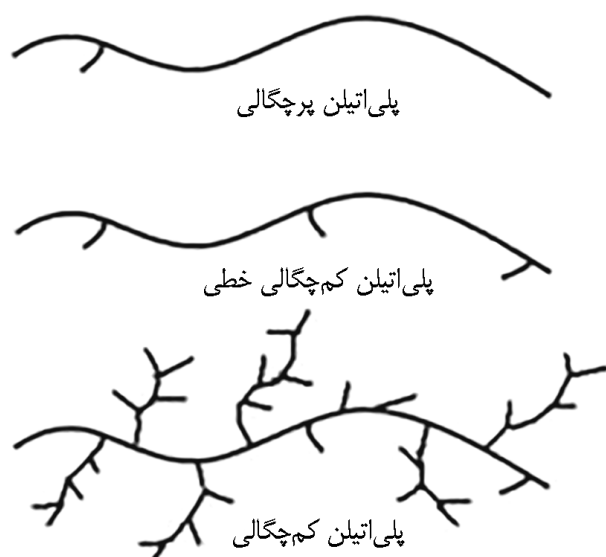
تولید LLDPE ابتدا با کاتالیزورهای فلزات واسطه، به ویژه کاتالیزورهای فیلیپس و زیگلر-ناتا آغاز شد. مصرف این پلیمر در مقایسه با سایر پلی اتیلن ها (LDPE، HDPE) به نسبت بیشتر است. این گونه در حال حاضر، با تولید سالانه حدود ۱۳ میلیون تن، ۲۵٪ کل تولید پلی اتیلن ها را به خود اختصاص داده است. LLDPE

به دلیل توزیع وزن مولکولی باریک و نداشتن زنجیر جانبی بلند با LDPE متفاوت است [۲].

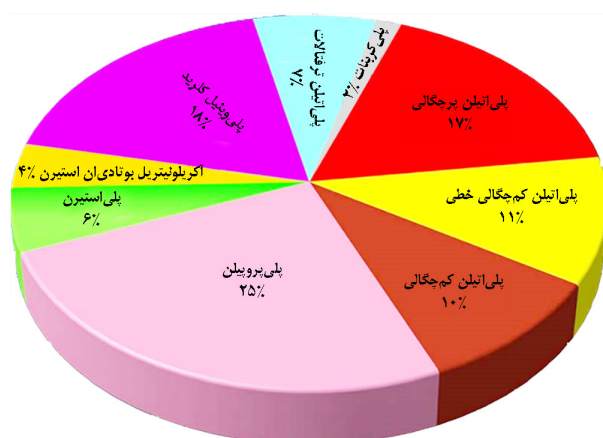
LLDPE و LDPE شاخص جریان مذاب یکسانی دارند. در طول فرایند تحت تنش مانند اکستروژن، LLDPE بسیار گرانروست. بنابراین، فراورش آن از LDPE با همان شاخص جریان مذاب سخت تر است. حساسیت به تنش کمتر LLDPE موجب آسایش تنش سریع تر زنجیرهای پلیمری در طول اکستروژن می شود. یعنی زمانی که سرعت تغییر شکل پلی اتیلن افزایش می یابد، گرانروی LDPE به دلیل گره خوردگی زنجیرها، افزایش چشمگیری می یابد. اما این پدیده برای LLDPE مشاهده نمی شود، چون فاقد زنجیرهای شاخه دار بلند است. زنجیرها می توانند با افزایش طول بدون گره خوردگی روی هم بلغزند. این ویژگی در کاربردهای فیلم بسیار استفاده می شود. چون فیلم های LLDPE می توانند به آسانی تغییر شکل دهند، در حالی که همان استحکام و ضربه پذیری زیاد را حفظ می کنند. به طور کلی، ویژگی های رئولوژیکی LLDPE در دو عبارت سخت در تنش و آسان در اکستروژن خلاصه می شود [۲]. از جمله کاربردهای LLDPE می توان به استفاده از آن در ساخت کیسه های پلاستیکی، اسباب بازی، مخازن، لوله های انعطاف پذیر، پوشش سیم و کابل ها، لوله ها، درپوش ها، پارچه های پلاستیکی، کیسه ها و غیره اشاره کرد [۱].

روش های تولید LLDPE

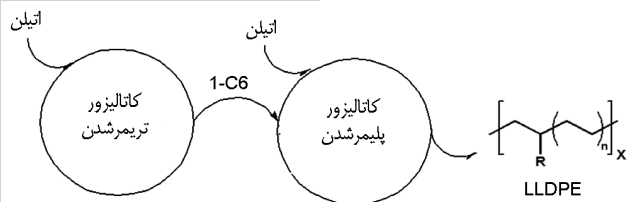
LLDPE از کوپلیمرشدن اتیلن با سایر آلفا اولفین ها تولید می شود. از دهه ۱۹۸۰ به بعد، سعی شد تا با کنترل توزیع وزن مولکولی، نوع کمک مونومر و نحوه توزیع آن، خواص LLDPE بهبود یابد. به طور



شکل ۲- مقایسه انواع پلی اتیلن از لحاظ مقدار شاخه جانبی [۲].



شکل ۱- مقدار مصرف جهانی انواع مختلف پلیمرها در مقایسه با پلی اتیلن در جهان در سال ۲۰۱۴ [۱].



شکل ۴- نمایی از روش پلیمرشدن پیایی برای سنتز پلی اتیلن کم چگالی خطی [۴].

پلیمرشدن از جمله فشار، دما و نسبت دو کاتالیزور وابسته است. طی این فرایند، ابتدا در مجاورت کاتالیزور اول، آلفا اولفین تولید می شود که بسته به فشار اتیلن و نوع کاتالیزور می تواند بازه ای از آلفا اولفین ها را از C_4 تا C_{20} شامل شود. برای نمونه، در سازوکار پیشنهادی حلقه ای شدن بریجس برای تولید آلفا اولفین، وجود دو مولکول اتیلن در کنار پیوند آلکیل-فلز کاتالیزور سبب ایجاد حلقه پنج عضوی می شود. در ادامه اگر فشار اتیلن کم باشد، حذف هیدروژن بتا اتفاق می افتد و آلفا اولفین ۱-بوتن تشکیل می شود. اما اگر فشار اتیلن زیاد باشد، ورود مولکول اتیلن سوم رخ می دهد و حلقه حد واسطه هفت عضوی تشکیل می شود. مانند مرحله قبل بسته به فشار گاز اتیلن موجود، ممکن است باز شدن حلقه هفت عضوی و تشکیل آلفا اولفین ۱-هگزن یا ورود مولکول اتیلن چهارم، تشکیل حلقه نه عضوی و همین طور حد واسطه های بزرگ تر و آلفا اولفین های سنگین تر اتفاق افتد [۵].

در پلیمرشدن پیایی، کوپلیمرشدن اتیلن با آلفا اولفین تولید شده به شکل درجا، در مجاورت کاتالیزور دوم و فشار ثابت گاز اتیلن موجود در راکتور به طور هم زمان انجام می گیرد. در این فرایند، به علت مصرف زیاد گاز اتیلن که هم برای تهیه آلفا اولفین و هم برای تهیه کوپلیمر مصرف شده، از فشار ثابت و مداوم گاز اتیلن استفاده می شود تا راکتور دچار کمبود نشود و فعالیت کاهش نیابد. جرم مولکولی، توزیع وزن مولکولی و مقدار شاخه ای شدن پلیمر از مشخصه های مهم هر پلیمر در تعیین خواص آن است. جرم مولکولی به خواص مکانیکی مرتبط است، در حالی که توزیع وزن مولکولی با خواص رئولوژیکی پلیمر ارتباط مستقیم دارند. کنترل دما، فشار و نسبت دو کاتالیزور، در روش پیایی سبب کنترل هم زمان مقدار شاخه ها در پلیمر نهایی، جرم مولکولی و توزیع وزن مولکولی می شود [۶،۷].

در روش سوم، از کاتالیزورهای دوهسته ای برای تهیه LLDPE استفاده می شود. این سامانه کاتالیزوری حاوی دو مرکز فلزی فعال است که یکی از آن ها مسئول اولیگومرشدن و دیگری مسئول کوپلیمرشدن اتیلن با آلفا اولفین تولیدی است. فعالیت و

کلی، از آلفا اولفین های C_3 تا C_{20} می توان به عنوان کمک مونومر برای تولید LLDPE استفاده کرد. اما، استفاده از چهار کمک مونومر ۱-بوتن، ۱-هگزن، ۴-متیل-۱-پنتن و ۱-اکتن متداول تر است.

چگالی LLDPE به شدت تحت تأثیر مقدار کمک مونومر بوده و معمولاً در گستره 0.915 g/cm^3 تا 0.940 g/cm^3 قرار دارد. به طور کلی، با افزایش طول زنجیر شاخه جانبی از متیل تا بوتیل خواص مکانیکی نیز بهبود می یابد. تفاوت خواص مکانیکی فیلم های تولید شده با استفاده از دو کمک مونومر ۱-هگزن و ۱-اکتن چندان زیاد نیست، اما خواص مکانیکی هر دوی آن ها از LLDPE با کمک مونومر ۱-بوتن بسیار بهتر است [۳]. کوپلیمرشدن اتیلن با کمک مونومر برای سنتز LLDPE با استفاده از روش های زیر انجام می شود:

- روش های مرسوم،

- پلیمرشدن پیایی و

- استفاده از کاتالیزورهای دوهسته ای.

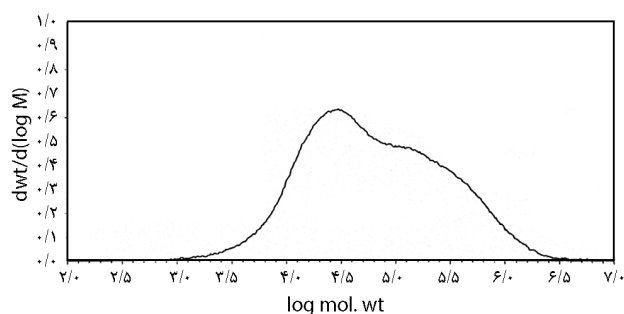
در روش های مرسوم که امروزه در بسیاری از واحدهای تولیدی پتروشیمی در ایران نیز استفاده می شوند، LLDPE از راه کوپلیمرشدن اتیلن با آلفا اولفین در مجاورت کاتالیزورهای فلزات واسطه حاصل می شود. در این روش مونومر اتیلن، زنجیر اصلی خطی را فراهم می کند، در حالی که شاخه ها با وارد شدن آلفا اولفین ایجاد می شوند. هر کدام از این مراحل در یک راکتور جداگانه طبق شکل ۳ انجام می شوند [۴].

در روش پلیمرشدن پیایی، LLDPE از دو کاتالیزور در یک راکتور واحد و در مجاورت اتیلن به عنوان تنها خوراک تهیه می شود. در این روش، یکی از کاتالیزورها مسئول اولیگومرشدن اتیلن و دیگری مسئول کوپلیمرشدن اتیلن با کمک مونومر تولید شده است. پس از تهیه آلفا اولفین در راکتور، ورود آن به داخل زنجیر به عنوان شاخه جانبی اتفاق می افتد. این روش دارای مزایای بالقوه از جمله استفاده از اتیلن به عنوان تنها خوراک، کاهش واحدهای تولیدی آلفا اولفین و هزینه و در نتیجه کاهش آلودگی است. در شکل ۴ نمایی از پلیمرشدن پیایی آمده است [۴].

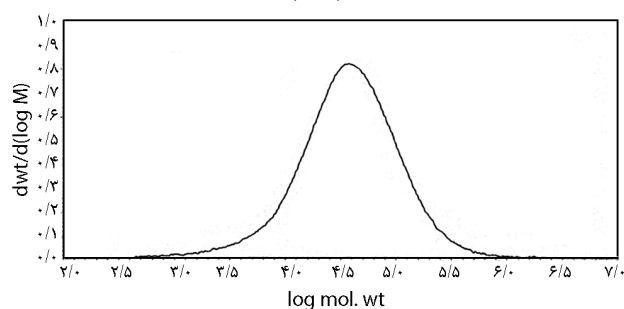
سازوکار پلیمرشدن پیایی اتیلن، پیچیده است و به شرایط مختلف



شکل ۳- نمایی از روش مرسوم برای تهیه پلی اتیلن کم چگالی خطی [۳].



(الف)



(ب)

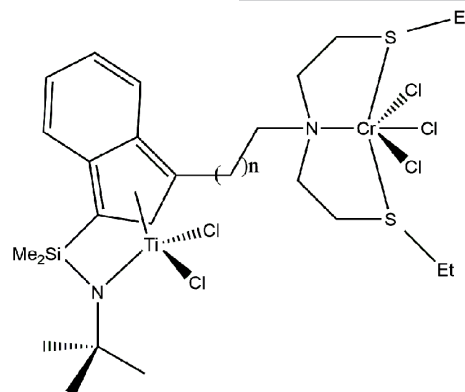
شکل ۶- نمودارهای GPC سامانه پیایی نیکل-تیتانیوم با نسبت: (الف) کم و (ب) زیاد نیکل به تیتانیوم [۴].

محصول اولیگومر کم باشد که کاتالیزور کوپلیمرشدن دچار کمبود اولیگومر شود [۴].

این گروه توانستند، با تغییر نسبت کاتالیزور اولیگومرشدن به کاتالیزور پلیمرشدن، پلی اتیلنهایی با درصدهای مختلف شاخه‌ای شدن و جرم مولکولی متفاوت سنتز کنند. نتایج کروماتوگرافی ژل تراوایی نشان داد، در نسبت کم کاتالیزور اولیگومرشدن به کاتالیزور کوپلیمرشدن، نمودار GPC دوقله‌ای است و جرم مولکولی زیاد است. با افزایش این نسبت، نمودار GPC تک‌قله‌ای می‌شود و جرم مولکولی کاهش می‌یابد. شکل ۶، نمودار GPC پلیمر را در نسبت‌های مختلف Ni/Ti نشان می‌دهد [۴].

اثر تغییر درصد وزنی کاتالیزورها بر خواص پلیمر

پس از معرفی پلیمرشدن پیایی توسط Bazan و Komon، گروه پژوهشی Furlan و همکاران در سال ۲۰۰۴، با دو کاتالیزور متفاوت از سامانه این دو پژوهشگر، به‌طور موفقیت‌آمیزی LLDPE را با شاخه‌های جانبی ۱-بوتن سنتز کردند. کاتالیزور اولیگومرشدن استفاده شده از نوع پایه نیکلی با فرمول TpMsNiCl ($\text{TpMs} = \text{hydridotris}(3\text{-mesitylpyrazol-1-yl})$) و کاتالیزور کوپلیمرشدن، کاتالیزوری پایه زیرکونیومی به فرمول Cp_2ZrCl_2 بود. این گروه



شکل ۵- ساختار سامانه کاتالیزوری دوهسته‌ای [۸].

گزینه پذیرای این سامانه کاتالیزوری در مقایسه با سامانه کاتالیزوری پیایی بیشتر و توزیع جرم مولکولی تک‌قله‌ای و جرم مولکولی بیشتر است. در شکل ۵، ساختار سامانه کاتالیزوری دوهسته‌ای نشان داده شده است که مرکز کروم، مسئول تولید ۱-هگزن و مرکز تیتانیوم مسئول کوپلیمرشدن ۱-هگزن تولید شده با اتیلن است [۸].

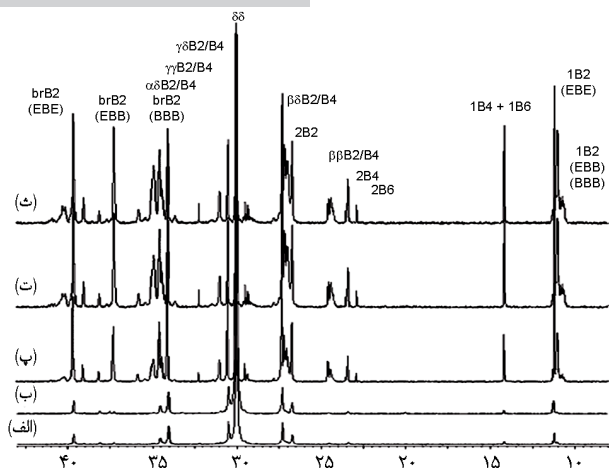
تاریخچه پلیمرشدن پیایی

به دلیل اهمیت و مزایای بالقوه روش پلیمرشدن پیایی در تولید LLDPE، در ادامه به تعدادی از پژوهش‌های مهم در این زمینه اشاره می‌شود.

Komon و Bazan، اولین پژوهشگران در زمینه پلیمرشدن پیایی اتیلن بودند. این گروه پژوهشی در سال ۲۰۰۱ با استفاده از یک کاتالیزور اولیگومرشدن نیکلی، $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)_2\text{O}]$ و $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)_2$ یک کاتالیزور پلیمرشدن پایه تیتانیومی $\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\eta^1\text{-NCMe}_3)\text{Me}\}$ برای اولین بار در یک راکتور واحد و در مجاورت اتیلن به عنوان تنها خوراک مصرفی توانستند LLDPE را سنتز کنند [۴].

همچنین، گروه پژوهشی مزبور به مهم‌ترین ویژگی‌های کاتالیزورهای استفاده شده در پلیمرشدن پیایی اشاره کردند که شامل موارد زیر است:

- دو کاتالیزور باید با هم سازگار باشند.
- کاتالیزورها برای یک‌دیگر سم نباشند، به عبارت دیگر تداخلی بین گونه‌های کاتالیزوری وجود نداشته باشد.
- واکنش‌پذیری مکان‌های فعال باید به خوبی هماهنگ شود تا محصول یک چرخه موجب از بین رفتن مسیر کلی واکنش نشود. به عبارت دیگر، محصول مرحله اول آنقدر زیاد نباشد که مسیر کلی واکنش به سمت محصول اولیگومرشدن پیش رود یا اینکه آنقدر



شکل ۸- طیف ^{13}C NMR گسترده وسیعی از اولیگومرها [۱۰].

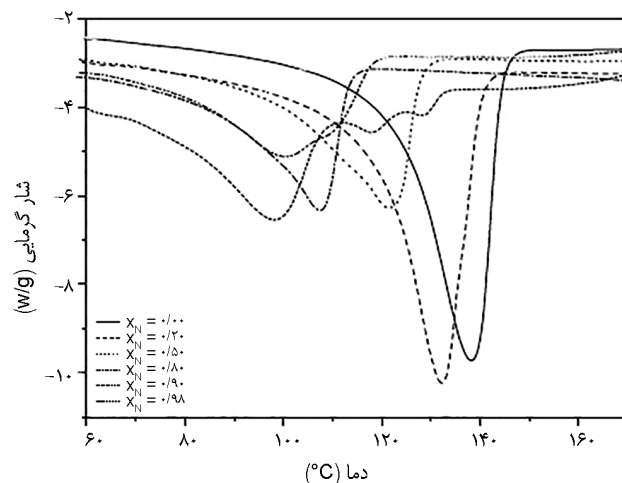
انحلال‌پذیری پلیمر، انتشار آلکیل-فلز و کاهش بلورینگی به علت ورود آلفا-اولفین به زنجیر می‌شود که در نهایت افزایش فعالیت را موجب می‌شود.

شکل ۸، طیف ^{13}C NMR ترکیب را نشان می‌دهد که در آن، br نماد کربن‌های متیلن، xBn کربن‌های زنجیرهای کناری بوده و n طول شاخه‌ها یا به عبارتی تعداد اتم‌های کربن و x نشانگر شماره کربن آغازی با کربن متیلن موقعیت ۱ است [۱۰].

تهیه LLDPE با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن

گروه پژوهشی Casagrande در سال ۲۰۰۶، برای اولین بار کاتالیزور کوپلیمرشدن را روی بستر سیلیکایی SiO_2 قرار دادند. افزایش درصد نیکل سبب افزایش مقدار شاخه‌ای شدن پلیمر شد که در نهایت کاهش بلورینگی و دمای ذوب پلیمر را به دنبال داشت. پارامتر دیگر بررسی شده، اثر تغییرات دما بود که نتیجه ازدیاد آن، افزایش عملکرد فعالیت کاتالیزورهای متالوسنی بود. از طرفی، افزایش دما سبب کاهش مقدار شاخه‌ای شدن پلیمر شد. این کاهش، سبب تهیه پلیمری با جرم مولکولی کم شد که احتمالاً به سرعت زیاد حذف هیدروژن بتا ارتباط داشت. تغییر درصد وزنی نیکل و افزایش دما سبب تغییر در سختی پلیمر شد. نشانند کاتالیزور زیرکونیومی روی بستر سیلیکا، خواص پلیمر و همچنین شکل‌شناسی و اندازه ذرات پلیمر را تغییر داد. نشانند کاتالیزور روی بستر سبب کاهش فعالیت کاتالیزور نسبت به حالت همگن شده و در ساختار پلیمر نیز دیده شد. نتایج آنالیز SEM در شکل ۹ به خوبی نشان‌دهنده این واقعیت است [۱۱].

در سال ۲۰۰۸، Shiping Zhu و همکاران با هدف جمع‌بندی و مقایسه سامانه‌های کاتالیزوری همگن و ناهمگن برای سنتز LLDPE،

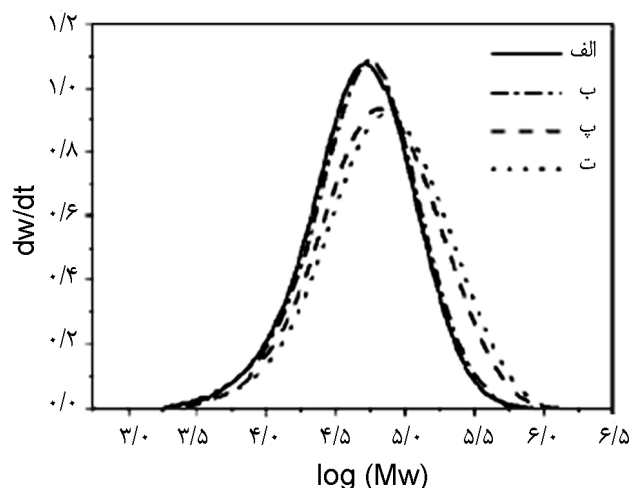


شکل ۷- نمودار DSC از کاتالیزور نیکلی با درصدهای مختلف وزنی [۹].

پژوهشی، اثر تغییر درصد وزنی کاتالیزور نیکلی بر مقدار شاخه‌ای شدن پلیمر و خواص فیزیکی مانند دمای ذوب را با تجزیه گرماسنجی پویشی تفاضلی بررسی کردند. افزایش درصد نیکل سبب افزایش مقدار شاخه‌ای شدن پلیمر می‌شود. نتیجه افزایش درصد نیکل در نمودار DSC، کاهش خطی دمای ذوب پلیمر بود که علت احتمالی آن تشکیل کوپلیمرهایی با درصدهای مختلف از کومونومر-شاخه‌های زنجیر کوتاه است.

شکل ۷، نمودار DSC کوپلیمرهای تشکیل شده در درصدهای وزنی مختلف کاتالیزور نیکلی را نشان می‌دهد. کوپلیمرهای با شاخه‌های زنجیر کوتاه دمای ذوب کمتری نسبت به هوموپلیمرهای اتیلن دارند، بنابراین با افزایش کوپلیمرهای شاخه‌ای زنجیر کوتاه، دمای ذوب کاهش می‌یابد. از دیدگاه دیگر، کاهش بخش‌های بلوری به کاهش دمای ذوب منجر می‌شود [۹].

در سال ۲۰۰۵، Bianchini و همکاران با استفاده از کاتالیزورهای پیایی، گستره وسیعی از پلی‌اتیلن‌های شاخه‌دار شامل LLDPE را سنتز کردند. این اولین پژوهش انجام شده در زمینه سنتز لاستیک‌های پلی‌اتیلنی به وسیله کاتالیزورهای پیایی بود. طیف ^{13}C NMR، تشکیل گستره وسیعی از اولیگومرها، به ویژه ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن را نشان داد. کاتالیزور پایه کبالتی $\text{CoCl}_2(\text{N}_2^{\text{BT}})$ ، وظیفه اولیگومرشدن اتیلن را برعهده داشت. با افزایش درصد وزنی کبالت، ورود کومونومر افزایش می‌یابد و سبب کاهش بلورینگی و افزایش انحلال‌پذیری می‌شود. در مقابل کاهش درصد وزنی کبالت، اثر کومونومر منفی را سبب می‌شود، در نتیجه وارد شدن آلفا-اولفین به زنجیر کاهش می‌یابد و انحلال‌پذیری پلیمر کم می‌شود. در حالت کلی، افزایش درصد وزنی کبالت، سبب نفوذ مونومر بیشتر، افزایش

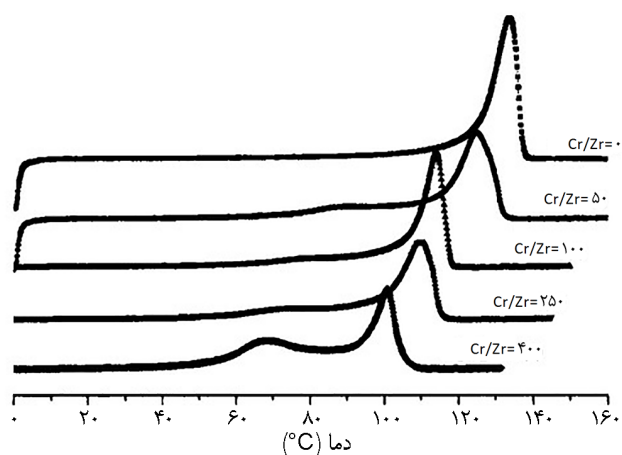


شکل ۱۰- نمودارهای GPC کوپلیمرهای اتیلن-۱-هگزن سنتز شده با کاتالیزورهای پیایی تثبیت شده با روش های متفاوت [۱۲].

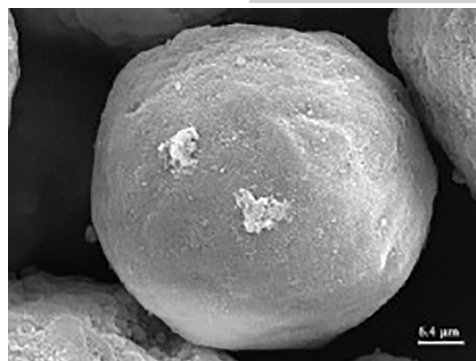
جرم مولکولی زیاد معرفی کرد. افزایش کسر وزنی کاتالیزور پایه کرومی، سبب افزایش مقدار اولیگومر تولیدی و کاهش دمای ذوب و درصد بلورینگی پلیمر می شود. در مقابل، افزایش کسر وزنی کاتالیزور پایه زیرکونیومی، سبب افزایش دمای ذوب می شود و پلیمری با جرم مولکولی بیشتر به دست می آید. شکل ۱۰، مقایسه نمودارهای GPC مربوط به کوپلیمرهای اتیلن-۱-هگزن سنتز شده با سامانه های مختلف کاتالیزور پیایی تثبیت شده را نشان می دهد. در این شکل الف و ب، توزیع وزن مولکولی باریک و پ و ت، توزیع وزن مولکولی پهن دارند. متوسط وزن مولکولی الف و ب از متوسط وزن مولکولی پ و ت کمتر است [۱۲].

اثر نسبت دو کاتالیزور بر خواص پلیمر

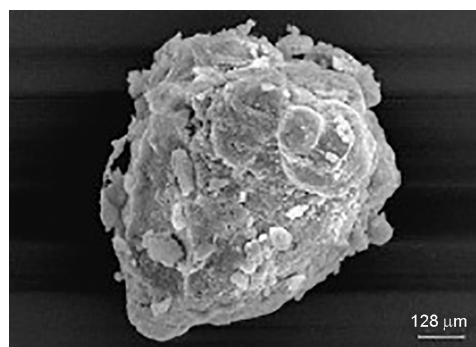
گروه Jiang و همکاران در سال ۲۰۰۸، کوپلیمرهای اتیلن-۱-اکتن



شکل ۱۱- نمودار DSC کوپلیمرهای سنتزی با نسبت های مختلف Cr/Zr [۱۳].



(الف)

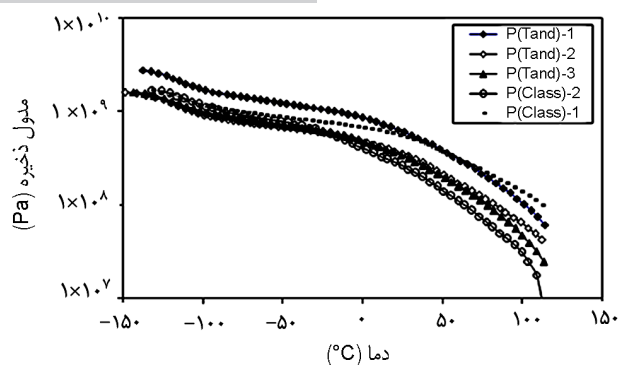


(ب)

شکل ۹- تصاویر SEM از: (الف) کاتالیزور زیرکونیومی تثبیت شده روی SiO_2 و (ب) پلیمر تهیه شده با کاتالیزور ناهمگن [۱۱].

با روش پلیمرشدن پیایی اقدام به بررسی این موضوع به وسیله سامانه کاتالیزوری پایه کرومی جدید $\text{bis}(2\text{-dodecylsulfanyle-} \text{thyl})\text{amine-CrCl}_3$ و زیرکونیومی $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ کردند. این گروه با تثبیت هر دو کاتالیزور روی بستر SiO_2 به روش جذب شیمیایی، فعالیت و عملکرد این سامانه ها را در سنتز LLDPE به روش پیایی بررسی کردند. پس از بررسی های انجام شده مشخص شد، فعالیت کاتالیزور اولیگومرشدن ناهمگن به ۰/۲۵ حالت همگن و فعالیت کاتالیزور کوپلیمرشدن ناهمگن به ۰/۳۳ حالت همگن، احتمالاً به علت ایجاد ممانعت، کاهش یافت. در این حالت، مقدار اولیگومر تولیدی کم و در نتیجه مقدار اولیگومر ورودی به زنجیر پلی اتیلنی نیز کم شد که افزایش دمای ذوب و درصد بلورینگی پلیمر را به دنبال داشت.

افزایش دما تا زمانی که ساختار بستر تخریب نشود، سبب افزایش فعالیت می شود. تثبیت کاتالیزور روی بستر موجب ثابت ماندن سرعت واکنش در طول پلیمرشدن و پایداری گرمایی کاتالیزور اولیگومرشدن شده و مزیتی برای آن به حساب می آید. نتایج تجزیه DSC، استفاده از هر دو سامانه کاتالیزوری ناهمگن را بهترین شرایط برای سنتز LLDPE با شاخه های جانبی ۱-بوتن دارای



شکل ۱۳- نمودارهای مدول‌های ذخیره پلیمرهای سنتز شده با نسبت‌های متفاوت دو کاتالیزور در برابر دما [۱۵].

بررسی برخی خواص LLDPE سنتز شده با سامانه پیایی پایه کروم و زیرکونیم

در ادامه کارهای انجام شده در گروه Zhu در سال‌های ۲۰۰۸ و ۲۰۱۴، گروه محمدنیا و همکاران در سال ۲۰۱۵، سامانه پیایی بر پایه کاتالیزور CrCl_3/SNS [SNS=bis(2-pentylsulfanylethyl)-amine] و $\text{rac-ethylene bis(indenyl)ZrCl}_2$ را برای سنتز LLDPE، ارائه دادند. اثر نسبت ۲ کاتالیزور، کارایی ورود ۱-هگزن میان زنجیرهای پلیمری، فعالیت کوپلیمر شدن و خواص کوپلیمر حاصل مانند دمای ذوب، خواص دینامیکی مکانیکی، جرم مولکولی پلیمر سنتزی به‌طور کامل در این پژوهش بررسی شد. آن‌ها دریافتند، با افزایش درصد شاخه‌ای شدن پلی اتیلن، دمای ذوب و درصد بلوری شدن کاهش می‌یابد. همچنین، سطح زیر انتقال β که مربوط به چرخش واحدهای کومونومری است در تجزیه دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) افزایش می‌یابد. شکل ۱۳، نیم‌رخ‌های مدول ذخیره LL-DPE در برابر دما را نشان می‌دهد که با افزایش ۱-هگزن ورودی به زنجیر پلی اتیلنی، مدول ذخیره کاهش می‌یابد. در جرم مولکولی زیاد نیز بیشترین مدول ذخیره مشاهده شده است [۱۵].

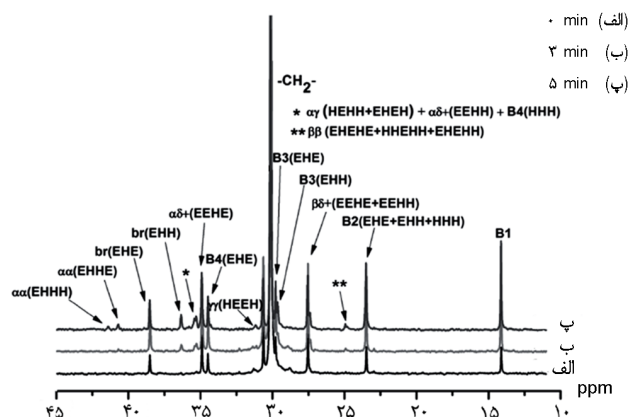
سنتز نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن خطی کم چگالی به روش پیایی

گروه پژوهشی Pinheiro و همکاران در سال ۲۰۱۴، با الهام از کاتالیزورهای پلیمر شدن پیایی، نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن کم چگالی خطی را که خواص بهتری نسبت به پلی اتیلن کم چگالی خطی خالص داشت با روش پلیمر شدن پیایی سنتز کردند. این گروه پژوهشی با افزودن نانوذرات مختلف و درصدهای وزنی متفاوت از نانوذرات، نانوکامپوزیت‌هایی با جرم مولکولی، مدول و درصد بلورینگی متفاوت سنتز کردند. افزودن پرکننده، سبب افزایش

را با سامانه کاتالیزوری پایه کرومی bis(diphenylphosphino) $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ و پایه زیرکونیمی cyclohexylamine/Cr(acac)₃ به کمک پلیمر شدن پیایی با موفقیت سنتز کردند. این گروه پژوهشی با تغییر در نسبت کاتالیزور اولیگومر شدن به کاتالیزور کوپلیمر شدن، کوپلیمرهایی با درصدهای مختلف شاخه‌ای شدن و دمای ذوب و بلورینگی متفاوت سنتز کردند. شکل ۱۱، نمودار DSC پلیمر را در نسبت‌های مختلف Cr/Zr نشان می‌دهد [۱۳].

اثر زمان پیش پلیمر شدن بر مقدار شاخه‌ها

پس از سال‌ها پژوهش در باره کاتالیزورهای پیایی، Zhu و همکاران در سال ۲۰۱۴، کاتالیزور کوپلیمر شدن جدید CGC-Ti را معرفی کردند و عملکرد آن را با کاتالیزور پایه زیرکونیمی سال ۲۰۰۸ مقایسه کردند. آن‌ها برای اولیگومر شدن اتیلن از همان کاتالیزور پایه کروم SNS-Cr استفاده کردند و ۱-هگزن را به عنوان محصول اصلی به دست آوردند. این گروه پژوهشی برای اولین بار توانست، کوپلیمری با بیشترین شاخه جانبی ۱-هگزن سنتز کند. محصولات تولید شده با این سامانه کاتالیزوری گستره وسیعی از پلی اتیلن، از LLDPE نیمه بلوری تا PE کاملاً بی شکل را شامل شد. کوپلیمر سنتز شده با کاتالیزور پایه تیتانیومی یک پارچگی بیشتری در شاخه‌های جانبی متصل به زنجیر پلی اتیلنی، نسبت به کاتالیزور پایه زیرکونیومی نشان داد. نتایج آنالیز $^{13}\text{CNMR}$ در شکل ۱۲، تأییدی بر ایجاد ممانعت فضایی ۱-هگزن هنگام اتصال به زنجیر پلی اتیلنی است. ورود ۱-هگزن به درون زنجیر، با زمان پیش پلیمر شدن ارتباط دارد. افزایش زمان پیش پلیمر شدن موجب افزایش مقدار شاخه‌های ۱-هگزن ورودی به زنجیر، کاهش جرم مولکولی پلیمر و دمای ذوب و درصد بلورینگی پلیمر می‌شود [۱۴].



شکل ۱۲- طیف $^{13}\text{CNMR}$ کوپلیمرهای اتیلن-۱-هگزن با زمان‌های پیش پلیمر شدن متفاوت، $\text{CGC-Ti} = 5 \mu\text{m}$ و $\text{SNS-Cr} = 10 \mu\text{m}$ [۱۴].

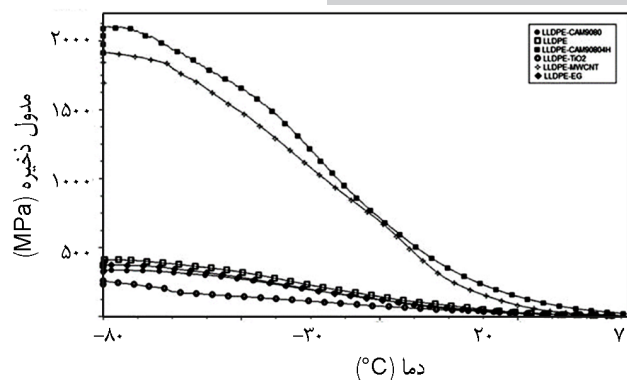
کلوخه شدن پرکننده‌ها و پخش ناهمگن ذرات در ماتریس پلیمر می‌شود که در نهایت کاهش مدول یانگ را به دنبال دارد. شکل ۱۴، نمودار مقایسه‌ای مدول پلی‌اتیلن خالص با نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلنی را نشان می‌دهد [۱۶].

نتیجه‌گیری

پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی بیشتر به عنوان فیلم بسته‌بندی مواد غذایی، به ویژه گوشت، پوشش‌ها، مخازن و غیره استفاده می‌شود. به علت مصرف زیاد برای سنتز آسان و تولید پلیمر با خواص مطلوب به این پلیمر توجه زیادی شده است. کاتالیزورهای پی‌پی‌روش نسبتاً جدیدی برای سنتز پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی هستند که در این روش استفاده از اتیلن به عنوان تنها خوراک ورودی مزیت مهمی به حساب می‌آید. زیرا کاهش واحدهای تولیدی α -اولفین، هم سبب کاهش آلودگی و هم موجب صرفه‌جویی در هزینه‌ها می‌شود. از طرفی، با تغییر نوع کاتالیزور اولیگومر شدن می‌توان انواع مختلفی از آلفا اولفین‌ها را تهیه و خواص پلیمر نهایی را تغییر داد. با تغییر نسبت کاتالیزور اولیگومر شدن به کاتالیزور کوپلیمر شدن نیز می‌توان خواص پلیمر را تغییر داد.

مراجع

1. Meyer T.H. and Keurentjcz J., *Handbook of Polymer Reaction Engineering, An Integrated Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 1-15, 2005.
2. *Handbook of Thermoplastics*, Olagoke O. and Adewale K. (Eds.), Vol. 41, CRC, Taylor and Francis, Boca Raton, 2016.
3. Griffith J.H. and Runby B.G., Dilatometric Measurements on Poly(4-methyl-1-pentene) Glass and Melt Transition Temperatures, Crystallization Rates, and Unusual Density Behavior, *J. Polym. Sci.*, **44**, 369-381, 1960.
4. Komon Z.J.A. and Bazan G.C., Synthesis of Branched Polyethylene by Tandem Catalysis, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 467-478, 2001.
5. Manyik R.M., Walker W.E., and Wilsin T.P., A Soluble Chromium-based Catalyst for Ethylene Trimerization and Polymerization, *J. Catal.*, **47**, 197-202, 1977.
6. Bianchini C., Miller H., and Ciardelli F., Combinations of Transition Metal Catalysts for Reactor Blending; *Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules*, Ciardelli F., Penczek S. (Eds.), NATO Science Series, Vol.175, Springer, Dordrecht, 2004.
7. Bensason S., Minick J., Moet A., Chum S., Hiltner A., and Baer E., Classification of Homogeneous Ethylene-Octene Copolymers Based on Comonomer Content, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 1301-1315, 1996.
8. Liu S.H., Motta A., Delferro M., and Marks T.J., Synthesis, Characterization, and Heterobimetallic Cooperation in a Titanium-chromium Catalyst for Highly Branched Polyethylenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8030-8033, 2013.
9. Furlan L.G., Kunrath F.A., Mauler R.S., Souza R.F., and Casagrande O.L., Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)



شکل ۱۴- نمودار مدول در برابر دما برای پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی و نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلنی [۱۶].

خصلت نفوذناپذیری اکسیژن، سفتی و مقاومت در برابر خزش زیاد فیلم‌های پلی‌اتیلنی می‌شوند. قرار گرفتن ذرات پرکننده در معرض امواج فراصوت، سبب پراکندگی مطلوب ذرات پرکننده در ماتریس پلیمر می‌شود. نتایج DMA، مدول یانگ و TEM شاهدهی بر این موضوع است. نانوکامپوزیت‌های LLDPE در مقایسه با LLDPE خالص، دمای بلورینگی نسبتاً زیادی دارند و به علت مجاورت پرکننده در ساختار پلیمر نهایی، سختی پلیمر افزایش می‌یابد. هر چه زمان فراصوت‌دهی بیشتر باشد، پراکندگی ذرات پرکننده بهتر و در نتیجه مدول کششی و مدول یانگ افزایش می‌یابد. در مقابل، زمان فراصوت‌دهی کمتر و عدم پراکندگی خوب ذرات پرکننده، موجب

- from Ethylene Using $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (Tp^{Ms} =hydridotris(3-mesitylpyrazol-1-yl)) and Cp_2ZrCl_2 as a Tandem Catalyst System, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **214**, 207-211, 2004.
10. Bianchini C., Frediani M., Giambastiani G., Kaminsky W., Meli A., and Passaglia E., Amorphous Polyethylene by Tandem Action of Cobalt and Titanium Single-site Catalysts, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1218-1223, 2005.
11. Kuhn M.C.A., Silva J.L., Casagrande A.C.A., Mauler R.S., and Casagrande O.L., Tandem Action of $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ and supported Cp_2ZrCl_2 Catalysts for the Production of Linear Low Density Polyethylene, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 827-835, 2006.
12. Zhang J., Fan H., Li B., and Zhu S., Effect of Catalysts Supporting on Tandem Polymerization of Ethylene Stock in Synthesis of Ethylene-1-hexene Copolymer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 5369-5375, 2008.
13. Jiang T., Huang Z., Luo M., Chen H., and Ning Y., Preparation of Ethylene/1-octene Copolymers from Ethylene Stock with Tandem Catalytic System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3071-3075, 2008.
14. Guo S., Fan H., Bu Z., Li B., and Zhu S., Tandem Action of SNS-Cr and CGC-Ti in Preparation of Ethylene-1-hexene Copolymers from Ethylene Feedstock, *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 1661-1667, 2014.
15. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghighi M., Farandpour A., Rezazadeh Z., and Fallahi M., Preparation of LLDPE Through Tandem Ethylene Polymerization Using Chromium and Zirconium Catalysts, *Iran. Polym. J.*, **24**, 621-628, 2015.
16. Pinheiro A.C., Casagrande A.C., and Casagrande O.L., Linear Low-density Polyethylene Nanocomposites by in situ Polymerization Using a Zirconium-nickel Tandem Catalyst System, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **52**, 3506-3512, 2014.