

پلی اولفین ها

کاتالیزور، پلیمر شدن و شناسایی

تألیف:

گروه مؤلفان

پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

عنوان و نام پدیدآور:	پلی اولفین ها: کاتالیزور، پلیمر شدن و شناسایی /تالیف گروه مولفان پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران.
مشخصات نشر:	تهران: پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۰.
مشخصات ظاهری:	۳۲۰ ص: مصور، جدول، نمودار.
شابک:	۹۷۸-۶۰۰-۹۰۵۷۰-۶-۱
وضعیت فهرست نویسی:	فیا
یادداشت:	کتابنامه: ص. ۳۲۰-۳۱۹.
موضوع:	پلی اولفین ها
موضوع:	پلیمریزاسیون
شناسه افزوده:	پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران. پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون
رده بندی کنگره:	۱۳۹۰ T۴/۱۱۸۰ پ۸۲۳ پ۸
رده بندی دیویی:	۶۶۸/۴۲۳۴
شماره کتابشناسی ملی:	۰۵۸۵/۲۲
تاریخ درخواست:	۱۳۸۹/۲/۱۱
تاریخ پاسخگویی:	۱۳۸۹/۲/۲۲
کد پیگیری:	۲۲۷۲۱۷۲

نام کتاب: پلی اولفین ها: کاتالیزور، پلیمر شدن و شناسایی
تألیف: گروه مولفان پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به ترتیب:
دکتر مهدی نکومنش حقیقی، دکتر غلامحسین ظهوری، دکتر شکوفه حکیم، دکتر حسن عربی، مهندس
رقیه جم جاهد، مهندس مهرسا امامی، مهندس سعید احمد جو و مهندس مهرداد سیف علی

ویراستار: مهندس سلوی شهنکارزاده

طراحی و صفحه آرایی: ایده پردازان فن و هنر

ناشر: پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

نوبت چاپ: اول

تیراژ: ۱۰۰۰ جلد

قطع: وزیری

تاریخ نشر: ۱۳۹۰

چاپ: ایده پردازان (۷۷۶۲۱۹۰۰)

لیتوگرافی: رامین

قیمت: ۵۰۰۰۰ ریال

ISBN: 978-600-90570-6-1

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۹۰۵۷۰-۶-۱

نشانی ناشر: کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج، خروجی ۱۵، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران،

www.ippi.ac.ir

فهرست مطالب

۱۵	مقدمه
	کلیات
۱۹	۱-۱ مقدمه
۲۰	۲-۱ جایگاه تولید پلی اولفین ها در صنعت کشور
۲۰	۳-۱ ارتباط بین کاتالیزور، فرایند پلیمر شدن و خواص محصول
۲۱	۴-۱ روند اصلاح عملکرد کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
۲۲	۱-۴-۱ کشف δMgCl_2
۲۲	۲-۴-۱ طراحی سه بعدی کاتالیزور، فناوری تولید دانه در راکتور یا RGT
۲۴	۵-۱ عوامل موثر بر رشد مصرف پلی اولفین ها
۲۴	۱-۵-۱ اثرگذاری کاتالیزور
۲۵	۲-۵-۱ اثرگذاری فرایند
۲۶	۶-۱ روند پیش رفت فرایندهای صنعتی تولید پلی اولفین ها
۲۷	۷-۱ روند پیش رفت روش های شناسایی پلی اولفین ها
۳۱	مراجع



نگه دارنده های کاتالیزورهای زیگلر - ناتا

۳۵	۱-۲ مقدمه
۳۸	۲-۲ مکانیسم
۴۱	۳-۲ ساختار منیزیم کلرید



۴۱	۱-۳-۲ مقایسه حالت های بلوری α و β منیزیم کلرید
۴۳	۲-۳-۲ واکنش با تیتانیم کلرید
۴۵	۴-۲ روش های فعال سازی منیزیم کلرید
۴۵	۱-۴-۲ روش مکانیکی
۴۷	۲-۴-۲ روش مکانیکی - شیمیایی
۴۷	۳-۴-۲ روش شیمیایی
۴۷	۱-۳-۴-۲ روش سرد کردن مذاب
۴۸	۲-۴-۴-۲ روش خشک کردن پاششی
۴۸	۳-۳-۴-۲ روش خشک کردن سرمایشی
۴۹	۴-۳-۴-۲ روش تبلور مجدد
۵۰	۵-۲ نگه دارنده های بر مبنای منیزیم آلکوکسیدها
۵۱	۱-۵-۲ کاتالیزور ساخته شده بر نگه دارنده منیزیم اتوکسید با اندازه تجاری آن
۵۲	۲-۵-۲ کاتالیزور ساخته شده بر نگه دارنده منیزیم اتوکسید حل شده
	۳-۵-۲ کاتالیزور ساخته شده با منیزیم اتوکسید با حداقل ۴۰٪ ذرات کوچکتر از
۵۲	۶۳ میکرون
۵۲	۴-۵-۲ کاتالیزور ساخته شده بر نگه دارنده منیزیم اتوکسید ژل شده
۵۳	۵-۵-۲ روش های آماده سازی ژل منیزیم اتوکسید
۵۳	۶-۲ نگه دارنده های بر مبنای آلکیل های منیزیم
۵۴	۱-۶-۲ روش آماده سازی
۵۴	۷-۲ نگه دارنده های بر مبنای SiO_2
۵۶	۱-۷-۲ سطح نگه دارنده سیلیکا
۵۷	۱-۱-۷-۲ گروه های OH روی سطح SiO_2
۵۸	۲-۱-۷-۲ هیدروکسیل زدایی سطح SiO_2
۶۱	۳-۱-۷-۲ هیدروکسیل دار شدن سطح سیلیکا

۶۴	۸-۲ ننگه دارنده های خوشه ای با استفاده از نانو ذرات سیلیکای نامتخلخل
۶۵	۹-۲ ساختارهای سیلیکا
۶۷	MCM 1-۹-۲
۶۷	MCM- 41 1-1-۹-۲
۶۹	۲-۹-۲ مکانیسم تشکیل MCM-41
۷۰	۳-۹-۲ روش های عمومی تهیه MCM-41
۷۲	۲-۹-۲ ننگه دارنده های SBA
۷۲	۱-۲-۹-۲ روش تهیه SBA-15
۷۳	۳-۹-۲ ننگه دارنده MSU
۷۳	۱-۳-۹-۲ روش تهیه MSU-X
۷۳	۱۰-۲ ننگه دارنده های ترکیبی
۷۴	۱-۱۰-۲ روش تهیه سیلیکا - آلومینا
۷۴	۱۱-۲ استفاده از ننگه دارنده در کاتالیزورهای متالوسن
۷۷	مراجع

کاتالیزورهای مصرفی برای پلیمرشدن α - اولفین ها: کاتالیزورهای زیگلر - نانا



۸۳	۱-۳ تاریخچه
۸۶	۲-۳ دسته بندی انواع کاتالیزورهای مصرفی برای پلیمرشدن α - اولفین ها
۸۷	۱-۲-۳ کاتالیزورهای فیلیپس
۸۷	۲-۲-۳ کاتالیزورهای متالوسن
۸۸	۳-۲-۳ کاتالیزورهای فرامتالوسن
۸۸	۴-۲-۳ کاتالیزورهای زیگلر-نانا

۸۸	۱-۴-۲-۳ مقدمه
۸۹	۲-۴-۲-۳ تعریف کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
۹۰	۳-۴-۲-۳ اجزای کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
۹۱	۴-۴-۲-۳ کاتالیزورهای فضاویزه
۹۱	۳-۱ دسته بندی کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
۹۲	۴-۳ نسل های مختلف کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
۹۲	۱-۴-۳ کاتالیزورهای نسل اول
۹۴	۱-۴-۳ کاتالیزورهای نسل دوم
۹۴	۳-۴-۳ کاتالیزورهای نسل سوم
۹۵	۴-۴-۳ کاتالیزورهای نسل چهارم
۹۶	۵-۴-۳ کاتالیزورهای نسل پنجم
۹۶	۶-۴-۳ کاتالیزورهای نسل ششم متالوسن ها
۹۶	۵-۳ دسته بندی دیگر کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
۹۷	۱-۵-۳ کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر - ناتا
۹۷	۱-۱-۵-۳ کاتالیزورهای نگه داری نشده تری کلرید تیتانیم
۹۷	۲-۱-۵-۳ کاتالیزورهای تری کلرید تیتانیم اصلاح شده با الکترون دهنده ها
۹۸	۳-۱-۵-۳ کاتالیزورهای نگه داری شده زیگلر - ناتا
۹۸	۲-۵-۳ کاتالیزورهای همگن زیگلر - ناتا
۹۹	۱-۲-۵-۳ کاتالیزورهای همگن متالوسن
۹۹	۳-۵-۳ کاتالیزورهای زیگلر - نانای اصلاح شده
۱۰۰	۴-۵-۳ کاتالیزورهای فلزات واسطه
۱۰۰	۶-۳ دسته بندی کاتالیزورهای زیگلر - ناتا از لحاظ محیط واکنش پلیمرشدن
۱۰۰	۱-۶-۳ کاتالیزورهای همگن زیگلر - ناتا
۱۰۱	۲-۶-۳ کاتالیزورهای شبه همگن زیگلر - ناتا

۳-۶-۳ کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر - ناتا	۱۰۲
۷-۳ نگه دارنده های کاتالیزور	۱۰۲
۱-۷-۳ نقش منیزیم در کاتالیزورهای با دو نگه دارنده	۱۰۳
۲-۷-۳ نقش تیتانیوم	۱۰۴
۳-۷-۳ انواع ترکیبات منیزیم به کار رفته در ساخت کاتالیزورهای نگه داری شده	۱۰۶
۱-۳-۷-۳ کاتالیزورهای تهیه شده برپایه واکنش آلکوکسیدهای منیزیم با ترکیبات فلز واسطه	۱۰۶
۲-۳-۷-۳ کاتالیزورهای برپایه محصولات واکنش آلکیل های منیزیم با فلزات واسطه	۱۰۷
۳-۳-۷-۳ کاتالیزورهای براساس محصولات واکنش کلرید منیزیم با فلزات واسطه	۱۰۸
۴-۷-۳ اثر واکنش $TiCl_4$ با نگه دارنده $MgCl_2$ و عدد اکسایش Ti	۱۰۸
۵-۷-۳ نشانیدن کاتالیزور $TiCl_4$ روی نگه دارنده $MgCl_2$	۱۰۹
۶-۷-۳ الکترون دهنده ها	۱۱۰
۷-۷-۳ انواع الکترون دهنده ها	۱۱۴
۱-۷-۷-۳ الکترون دهنده های داخلی در کاتالیزورهای نگه داری شده روی $MgCl_2$	۱۱۵
۲-۷-۷-۳ اثر الکترون دهنده خارجی بر کاتالیزورهای با نگه دارنده $MgCl_2$	۱۱۶
۳-۷-۷-۳ الکترون دهنده های دی اتری	۱۱۷
۸-۷-۳ مساحت سطح کاتالیزور	۱۲۰
۹-۷-۳ شیمی کاتالیزور	۱۲۱
۱۰-۷-۳ ترکیب کاتالیزور	۱۲۲
۱۱-۷-۳ نقش کمک کاتالیزور	۱۲۳
۱۲-۷-۳ شیمی کمک کاتالیزور	۱۲۴

۱۲۷	انواع کمک کاتالیزورهای مصرفی
۱۲۷	۱۴-۷-۳ برهم کنش های کاتالیزور - کمک کاتالیزور
۱۲۷	۱۵-۷-۳ سموم کاتالیزورهای زیگler - ناتا
۱۲۹	۱۶-۷-۱ پدیده نسخه برداری کاتالیزور
۱۳۰	۱۷-۷-۲ پدیده قطعه قطعه شدن
۱۳۳	مراجع



کاتالیزورهای متالوسن و فرامتالوسن برای پلیمر شدن اولفین ها

۱۳۷	۱-۴ مقدمه
۱۳۸	۲-۴ تعریف کاتالیزورهای متالوسن
۱۳۹	۳-۴ توسعه تاریخی کاتالیزورهای متالوسن
۱۴۲	۴-۴ نمای کلی کاتالیزورهای متالوسن-MAO
۱۴۲	۵-۴ کمک کاتالیزور، متیل آلومینوکسان
۱۴۸	۶-۴ نقش متیل آلومینوکسان
۱۴۹	۷-۴ کاتالیزورهای پل دار (ansa - metallocene)
۱۵۰	۸-۴ واکنش های تشکیل کاتالیزور
۱۵۱	۹-۴ فعال کننده بور یا کاتالیزورهای کاتیونی دیگر و سیستم های بدون کمک کاتالیزور
۱۵۲	۱۰-۴ جنبه های کلی مکانیسم رشد زنجیر پلیمر
۱۵۴	۱۱-۴ واکنش های کلی پلیمر شدن کاتالیزوری
۱۵۴	۱۱-۴ تشکیل مرکز فعال، رشد زنجیر، انتقال و اختتام (غیر فعال شدن)
۱۵۶	۱۲-۴ ساختار کاتالیزورهای متالوسن مورد استفاده برای پلیمر شدن اتیلن
۱۵۷	۱۳-۴ جنبه های کلی روش های ساخت کاتالیزور متالوسن Cp_2MX_2
۱۵۷	۱-۱۳-۴ کاتالیزور Cp_2MX_2

۱۵۸	 ۱۴-۴ ناهمگن کردن کاتالیزورهای متالوسن
۱۵۸	 ۱-۱۴-۴ روش های سنتز کاتالیزور متالوسن روی حامل
۱۶۲	 ۱۵-۴ شکل شناسی پلیمر
۱۶۴	 ۱۶-۴ رفتار سینتیکی عمومی کاتالیزورهای متالوسن
۱۶۷	 ۱۷-۴ کاتالیزورهای فرا متالوسن
۱۶۸	 ۱۸-۴ کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی
۱۷۰	 ۱۹-۴ کاتالیزورهای FI و PI
۱۷۲	 ۲۰-۴ کاربردهای کاتالیزورهای FI برای پلیمرهای جدید
۱۷۳	 ۲۱-۴ رویکردهای جهانی برای استفاده از کاتالیزورهای جدید از نقطه نظر آماری
۱۷۳	 ۱-۲۱-۴ کاتالیزورهای متالوسن
۱۷۴	 ۲-۲۱-۴ کاتالیزورهای غیر متالوسن
۱۷۶	 ۲۲-۴ پلیمر شدن کوئوردیناسی
۱۷۹	 مراجع

شیمی و سینتیک پلیمر شدن اولفین ها



۱۸۵	 ۱-۵ مقدمه
۱۸۶	 ۲-۵ پلیمر شدن کوئوردیناسیونی
۱۸۷	 ۱-۲-۵ سینتیک پلیمر شدن با کاتالیزورهای تک مرکزی
۱۸۷	 ۱-۱-۲-۵ هوموپلیمر شدن
۱۹۲	 ۲-۱-۲-۵ کوپلیمر شدن
۱۹۶	 ۲-۲-۵ سینتیک پلیمر شدن با کاتالیزور چند مرکزی
۲۰۲	 ۳-۲-۵ تشکیل شاخه بلند زنجیر
۲۰۴	 ۴-۲-۵ مقایسه سینتیک پلیمر شدن اولفین ها

۲۰۹	۱-۴-۲-۵ شکل کلی منحنی های سرعت پلیمر شدن
۲۱۰	۵-۲-۵ مکانیسم رشد پلیمر و قطعه قطعه شدن ذرات کاتالیزور
۲۱۷	۳-۵ پلیمر شدن رادیکال آزاد
۲۱۸	۱-۳-۵ مکانیسم واکنش های پلیمر شدن اتیلن به روش رادیکال آزاد
۲۱۸	۱-۱-۳-۵ آغاز
۲۱۹	۲-۱-۳-۵ انتشار زنجیر
۲۲۰	۳-۱-۳-۵ انتقال زنجیر
۲۲۰	۴-۱-۳-۵ اتمام
۲۲۳	۵-۱-۳-۵ اثر زل
۲۲۳	۶-۱-۳-۵ استفاده از کومونومر
۲۲۳	۷-۱-۳-۵ شاخه ای شدن
۲۳۵	مراجع

فرایندهای صنعتی تولید پلی اولفین ها



۲۳۱	۱-۶ مقدمه
۲۳۳	۲-۶ فرایندها و راکتورهای صنعتی تولید پلی اولفین ها
۲۳۷	۱-۲-۶ فرایند پلیمر شدن دوغابی
۲۳۹	۲-۲-۶ فرایند پلیمر شدن فاز گاز
۲۴۲	۳-۲-۶ فرایند پلیمر شدن محلول
۲۴۳	۳-۶ فرایندهای صنعتی تولید پلی اولفین ها
۲۴۳	۱-۳-۶ فرایندهای صنعتی تولید پلی اتیلن
۲۴۳	۱-۱-۳-۶ Spherilene فناوری
۲۴۵	۲-۱-۳-۶ Borstar فناوری

۲۴۷	Innovene فناوری ۳-۱-۳-۶
۲۴۹	chevron فناوری ۴-۱-۳-۶
۲۵۱	CX فناوری ۵-۱-۳-۶
۲۵۲	UNIPOL فناوری ۶-۱-۳-۶
۲۵۴	Hostalen فناوری ۷-۱-۳-۶
۲۵۵	Lupotech TS -TM فرایندهای ۸-۱-۳-۶
۲۵۶	Exxon Mobil Chemical فناوری ۹-۱-۳-۶
۲۵۸	۲-۳-۶ فرایندهای صنعتی تولید پلی پروپیلن
۲۵۸	Spheripol فناوری ۱-۲-۳-۶
۲۶۱	Unipol فناوری ۲-۲-۳-۶
۲۶۳	Novolen فناوری ۳-۲-۳-۶
۲۶۵	Chisso و BP فرایندهای ۴-۲-۳-۶
۲۶۷	Borstar فرایند ۵-۲-۳-۶
۲۶۸	Mitsui فناوری ۶-۲-۳-۶
۲۷۰	Catalloy فرایند ۷-۲-۳-۶
۲۷۲	Spherizone فرایند ۸-۲-۳-۶
۲۷۵	مراجع

ساختار پلی اولفین ها و آزمون های شناسایی



۲۸۱	۱-۷ مقدمه
۲۸۱	۱-۱-۷ پلی اتیلن
۲۸۲	۲-۱-۷ پلی پروپیلن
۲۸۴	۲-۷ خواص و کاربرد پلی اولفین ها
۲۸۵	۳-۷ پلی اتیلن

۲۸۶	۱-۳-۷ خواص پلی اتیلن
۲۸۶	۱-۱-۳-۷ خواص فیزیکی
۲۸۸	۲-۱-۳-۷ خواص گرمایی
۲۹۱	۳-۱-۳-۷ خواص مکانیکی پلی اتیلن جامد
۲۹۳	۲-۳-۷ مقایسه خواص انواع پلی اتیلن
۲۹۵	۴-۷ پلی پروپیلن
۲۹۵	۴-۷ انواع راکوری پلی پروپیلن
۲۹۵	۱-۱-۴-۷ هوموپلیمر
۲۹۵	۲-۱-۴-۷ کوپلیمر نامنظم
۲۹۶	۳-۱-۴-۷ کوپلیمرهای دوفازی یا ناهمگون
۲۹۷	۲-۴-۷ ارتباط بین ساختار و خواص انواع پلی پروپیلن
۲۹۷	۱-۲-۴-۷ هوموپلیمر پلی پروپیلن
۳۰۰	۲-۲-۴-۷ ارتباط بین ساختار و خواص کوپلیمرهای نامنظم (تصادفی)
۳۰۲	۳-۲-۴-۷ ارتباط بین ساختار و خواص کوپلیمرهای ناهمگون (دوفازی)
۳۰۶	۵-۷ آزمون‌های شناسایی پلی اولفین‌ها
۳۰۷	۱-۵-۷ بررسی نحوه ترکیب اجزا
۳۰۸	۲-۵-۷ روش‌های شویش با حلال
۳۰۹	۱-۲-۵-۷ روش جداسازی شویشی با افزایش دمای حلال (TREF)
۳۱۲	۲-۲-۵-۷ کاربرد TREF در کوپلیمرهای اتیلن
۳۱۳	۳-۲-۵-۷ کاربرد TREF در هوموپلیمر و کوپلیمرهای پروپیلن
۳۱۴	۳-۵-۷ روش جداسازی تبلوری (CRYSTAF)
۳۱۶	۴-۵-۷ بررسی توزیع ترکیب پلی اولفین‌ها به کمک گرماسنجی پویشی تفاضلی
۳۱۹	مراجع

پلی‌اولفین‌ها از دیدگاه بازار مصرف داخلی و جهانی یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهای تولیدی به شمار می‌رود. رشد تولید پلی‌اولفین‌ها در سه دهه پس از پیروزی انقلاب اسلامی ایران، صنعت پتروشیمی را در میان تولیدکنندگان جهانی این پلیمرها به جایگاهی در خور توجه رسانده است. این در حالی است که به دلیل مشکلات کار با مونومرهای گازی که احتیاج به تجهیزات زیر فشار دارد، پژوهش‌های دانشگاهی در این زمینه‌ها متناسب با رشد تولید صنعتی در ایران انجام نشده است. متأسفانه این موضوع باعث شد تا در سال‌هایی که بیشترین حجم سرمایه‌گذاری در زمینه پلی‌اولفین‌ها از سوی صنعت پتروشیمی انجام شد، دانشگاهیان و پژوهشگران داخلی از کمترین بهره در این توسعه برخوردار شوند. با توجه به این مسأله، از سال‌های اولیه دهه هفتاد (۱۳۷۲) در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران هسته‌ای برای پژوهش در زمینه پلی‌اولفین‌ها با محوریت ساخت کاتالیزورهای زیگلر - ناتا شکل گرفت. این هسته اکنون به یاری خداوند و با یاری‌گیری مجدانۀ اعضا، حمایت‌های بی‌دریغ مسئولان پژوهشگاه و عنایت مدیران صنعت پتروشیمی به دستاوردهای آن به گروهی در خور توجه تبدیل شده است.

از آن جا که همیشه نقش آموزش در کنار پژوهش انکارناپذیر و از مسائلی اساسی بوده است، این گروه بنابر وظیفه خود و به موازات پیشرفت‌های حاصل در پژوهش در زمینه‌های مختلف پلی‌اولفین‌ها اقدام به برگزاری دوره‌های آموزشی و برگزاری کارگاه‌های تخصصی کرده است. استقبال کارشناسان و متخصصان از این دوره‌ها، دست‌اندرکاران این مجموعه را بر آن داشت تا برای نخستین بار در پژوهشگاه در صدد انتشار کتابی باشند که هر فصل آن را تعدادی از همکاران به تحریر درآورده‌اند. مجموعه پیش رو حاصل این کار است. اگرچه این نخستین گام گروه برای انتشار یافته‌های تخصصی است، اما مسلماً این کار خالی از اشکال نیست و حرف آخر در این باب به شمار نمی‌رود. از این رو از کلیه اساتید، کارشناسان، دانشجویان و ... که خوانندۀ این کتاب‌اند درخواست می‌شود که با ارائه نقطه نظرات سازنده خود ما را در هر چه غنی‌تر کردن محتوای آن یاری فرمایند.