



بلمرة الستايرين باستخدام حفاز زكسر- ناتا ذو الصيغة $TiCl_4/MgCl_2 - EB /AlEt_3$

أياد عبد الرزاق مطر علي سمير عبد

جامعة الانبار - كلية العلوم
جامعة الانبار - كلية التربية للعلوم الصرفة

الخلاصة:

في هذه الدراسة تم تحضير الحفاز من نوع زكسر - ناتا وهو عبارة عن نظام تحفيزي متعدد المكونات يتألف من أربع مركبات يقوم كل منها بوظيفة محددة في عملية التحفيز حيث يمثل رباعي كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) المادة الفعالة وكلوريد المغنيسيوم اللامائي ($MgCl_2$) كمادة سائدة، ومركب بنزوات الاثيل (EB) كمركب مانح للإلكترونات و ثلاثي أثيل الألمنيوم ($AlEt_3$) كعامل مساعد مرافق وقد استخدم هذا الحفاز في بلمرة الستايرين في مذيب التولوين عند درجة حرارة $50^\circ C$ والحصول على بوليمر منتظم فراغياً من نوع الأيزوتاكتيكي. وقد تم دراسة تأثير تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي أثيل الألمنيوم على فعالية الحفاز وزيادة كمية البوليمر الناتج ووجد بأن أفضل تركيز للعامل المساعد المرافق في مزيج البلمرة $0.257 M$ ، كما تم دراسة حركية البلمرة وقد وجد بأن سرعة تكون عالية في بداية التفاعل ثم تنخفض بمرور الزمن بسبب انخفاض فعالية الحفاز، وتضمن البحث أيضاً دراسة تأثير زيادة تركيز ثلاثي أثيل الألمنيوم على انتظامية البوليمر الناتج ووجد بأن الزيادة في تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي أثيل الألمنيوم يصاحبها انخفاض في نسبة البوليمر المنتظم فراغياً من نوع الأيزوتاكتيكي.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2012/2/26
تاريخ القبول: 2012/5/20
تاريخ النشر: 2013 / 8 / 29
DOI: 10.37652/juaps.2012.77624

الكلمات المفتاحية:

حفازات زكسر - ناتا، بوليمر
أيزوتاكتيكي،
كلوريد المغنيسيوم،
نسبة التحول.

المقدمة

ألفا (α -Olefin)، المادة السائدة كلوريد المغنيسيوم $MgCl_2$ لا يقتصر دورها على توزيع ذرات التيتانيوم على مساحة سطحية واسعة وبالتالي عدد المراكز الفعالة التي تنتج بوليمر منتظم فراغياً من نوع Isotactic فحسب وإنما لقدرة كلوريد المغنيسيوم على تنشيط عملية البلمرة من خلال زيادة ثابت الانتشار $propagation\ constant$ مقارنة بالحفاز المسند $TiCl_3$ ²، إن طريقة تحضير الحفاز خطوة مهمة جداً في تحديد خصائص البوليمر الناتج³، كما إن حجم وشكل دقائق الحفاز هي التي تتحكم بشكل البوليمر الناتج ودرجة بلوريته⁴، وهناك طرائق عديدة ومتنوعة في كيفية تحضير هذا النوع من الحفازات⁵⁻⁷. وفي هذا البحث المقدم تم تحضير الحفاز المسند بمركب كلوريد المغنيسيوم اللامائي $MgCl_2$ الذي تم تنشيطه من خلال التسخين وبمعزل عن الهواء الجوي وتحت جو من النتروجين النقي ثم جرى معاملة كلوريد المغنيسيوم بمركب مانح للإلكترونات بنزوات الاثيل لدورها في زيادة المساحة السطحية للمادة السائدة (خصوصاً إذا كانت هذه الخطوة قبل معاملة المادة السائدة مع مركب رباعي كلوريد التيتانيوم) ثم يترك هذا الخليط لمدة 24 ساعة بعدها يُطحن $MgCl_2-EB$ ليتم الحصول على مادة سائدة بمساحة سطحية عالية⁸. أما المركب الفعال في الحفاز

احدث اكتشاف الحفاز نوع زكسر - ناتا انقلاباً كبيراً في مجال بلمرة الالوفينات نوع ألفا وقد نال مكتشفوه الألماني كارل زكسر والاطيالي كالييو ناتا جائزة نوبل للكيمياء عام 1963 وذلك لأهميته العلمية والصناعية وخصوصيته في إنتاج بوليمر نوع isotactic المرغوب صناعياً خلافاً للطرق الأخرى التي تنتج مزيجاً من الأنواع الأيزوتاكتيكي والسايبدوكتيكي والاتاكتيكي والبحوث مستمرة في دراسة هذا النوع من الحفازات وتطويرها.

الحفازات غير المتجانسة من نوع زكسر - ناتا والمسندة بمركب كلوريد المغنيسيوم اللامائي $MgCl_2$ المنشط والحامل $carrier$ لمركب رباعي كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ قد استخدمت بشكل واسع بسبب النجاح الذي أحرزته من خلال فعالية الحفاز وكذلك السيطرة على شكل البوليمر الناتج (البلمرة المنتظمة فراغياً $(Stereoregular)$)¹، علماً إن هذا النوع من الحفازات يستخدم في بلمرة الاثيلين ومركبات الالوفين نوع

* Corresponding author at: University of Anbar - College of Science;
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212>. Mobil: 777777
E-mail address:

($AlEt_3$) بالفعالية العالية لكونه مادة ملتهبة تشتعل عند تفاعلها مع الأوكسجين في حين أن رابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) يتبخر بسرعة في الهواء مخلفاً غازات حامضية وكلا المادتين تسبب تلف في الأجسام التي تلامسها سواء كانت معدنية أم بلاستيكية أم نسجية وتتفاعل حتى مع الزجاج، وكذلك كلوريد المغنيسيوم مادة سريعة التميؤ، لذلك يجب أن تُجرى جميع التفاعلات في جو خامل وخالي من الأوكسجين والرطوبة إذ إن الأوكسجين والرطوبة تقلل من فاعلية الحفاز وتلتفه، وعليه يجب أن تجري الإضافات داخل الصندوق الجاف Dry Box وتهيئة منظومة خاصة لهذا الغرض وتكون معزولة عن الهواء الجوي وجافة تماماً ومملوءة بغاز خامل، وقد أُستعمل غاز النتروجين الجاف لهذا الغرض .

على الرغم من استخدام غاز النتروجين النقي إلا انه يفضل إمراره ببعض المرشحات من مركبات كيميائية من باب الاحتياط حيث تم إمرار غاز النتروجين من خلال عدة مصائد (Traps) المصيدة الأولى عبارة مصيدة زجاجية تحوي مسحوق خامس اوكسيد الفسفور P_2O_5 والمصيدة الثانية والثالثة عبارة عن أنبوبين معدنيين الأول يحوي هيدروكسيد البوتاسيوم KOH والثاني يحوي مناخل جزيئية Molecular sieves نوع 4A وبحيث يكون الصندوق الجاف مملوء بغاز النتروجين وخالي من الهواء الجوي والرطوبة تماماً⁹

تحضير الحفاز

يتضمن تحضير الحفاز خطوتين أساسيتين:

1- تهيئة وطحن المادة الساندة كلوريد المغنيسيوم اللامائي

تم وضع 20 g من كلوريد المغنيسيوم اللامائي $MgCl_2$ في دورق وسخن تحت ضغط مخلخل ثم ضخ غاز النتروجين إلى داخل الدورق بحيث يسمح لتيار من غاز النتروجين بالمرور أثناء عملية التسخين ولمدة ساعة ثم ادخل الدورق إلى داخل الصندوق الجاف المملوء بغاز النتروجين وثقل كلوريد المغنيسيوم اللامائي $MgCl_2$ إلى وعاء الطحن الخزفي الحاوي على 25 كرة خزفية صلدة تتراوح أقطارها بين (19.15-17.23 mm) وأضيف إليه 3.1 mL من بنزوات الاثيل EB بحيث تكون النسبة المولارية $MgCl_2:EB:10$ وتكون بالإضافة تدريجية بحيث توزع بنزوات الاثيل إلى كلوريد المغنيسيوم اللامائي بشكل متجانس ثم يغلق وعاء الطحن بإحكام وينقل إلى جهاز الطحن الهزاز والدوار لأجراء عملية الطحن ولمدة ساعتين بعدها ينقل وعاء الطحن إلى داخل الصندوق الجاف وتقل $MgCl_2/EB$ إلى قنينة

فيتمثل برباعي كلوريد التيتانيوم والذي يرتبط بجزيئة المونومر والسلسلة البوليمرية النامية، والجزء الأخير من الحفاز والذي هو عبارة عن مركب عضوي فلزي غالباً ما يكون احد مركبات الألمنيوم العضوية مثل $AIR_2Cl, AIRCl_2, AIR_3$ ويدعى هذا الجزء من الحفاز بالمنشط Activator أو المحرض Promoter والذي يعمل على إعادة تنشيط المركب الفعال أثناء عملية البلمرة .

الجزء العملي

المواد الكيميائية

كلوريد المغنيسيوم $MgCl_2$ 99.8 % (BDH), رباعي كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ 98% (Fluka), بنزوات الاثيل 99.8% EB (BDH), ثلاثي اثيل الألمنيوم $AlEt_3$ 98 % (SCHERING) استخدمت بدون تنقية، غاز النتروجين 99.999 % N_2 (Anchor) جفف بإمراره على مصائد تحنوي على P_2O_5 و KOH ومناخل جزيئية، المونومر (Styrene) (SIGMA-ALDRICH) يغسل مع كمية مساوية له من 10% محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH بواسطة قمع الفصل، و بالرج المستمر ثم التخلص من الطبقة المائية ثم غسل المونومر بواسطة الماء المقطر عدة مرات للتخلص من القاعدة ويتم التأكد من ذلك بواسطة فحص ماء الغسيل بواسطة ورقة عباد الشمس بعدها يترك ليكتمل الفصل بين الطبقة العضوية والمائية ثم نتخلص من الطبقة المائية (السفلى) ثم تضاف كمية من كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 anhydrous بواقع 1 g لكل 100 mL من المونومر ويرج في قمع الفصل لمدة نصف ساعة للتخلص من بقايا ماء الغسيل وتجفيف المونومر، ثم يرشح بواسطة ورقة الترشيح، ثم تجرى عملية تقطير للمونومر بواسطة جهاز التقطير الدوار وفي جومن النتروجين¹⁰، المذيب (Toluene) تمت تنقيته بأخذ كمية منه في دورق كروي القاعدة مع كمية من مادة مجففة Molecular Sieves وتجري له عملية تصعيد Reflex لمدة ساعة تقريباً ثم يتم تقطيره في جهاز التقطير الدوار وتحت ضغط مخلخل ودرجة حرارة تصل إلى ($70^\circ C$) (علماً إن درجة غليان التولوين تحت الضغط الجوي تبلغ ($110^\circ C$)) مع الحرص على وضع مادة مجففة في دورق الجمع لضمان عدم امتصاص التولوين أي رطوبة من الجو بعد تقطيره .

منظومة العمل

تمتاز المواد الأساسية التي يحضر منها الحفاز زكلكر -ناتا من نوع $TiCl_4/MgCl_2-EB/AlEt_3$ وخاصة ثلاثي اثيل الألمنيوم

تكرر التجربة السابقة نفسها باستخدام تراكيز M(0.142،
0.171،0.200،0.228،0.242،0.257،0.271،0.285،
0.314) من العامل المساعد المرافق وكما موضح في جدول (1) مع
تثبيت جميع الظروف الأخرى وذلك لتحديد أفضل تركيز من العامل
المساعد المرافق co-catalyst ثلاثي ائيل الألمنيوم بالاعتماد على
أعلى وزن من البوليمر الناتج (نسبة التحول % Conversion ¹⁴).

حساب نسبة الانتظامية البولي ستايرين الناتج

يمكن حساب نسبة الانتظامية(Isotacticity Index) (البولي
ستايرين الناتج باستخدام جهاز السوكسلت والهيبتان كمذيب

$$I. I = \left(\frac{Wt. of polymer after washing}{Wt. of polymer before washing} \right) \times 100$$

I. I = Isotacticity Index (معامل الانتظامية)

دراسة حركية البلمرة

يمكن دراسة حركية البلمرة التناسقية بواسطة حساب البوليمر
الناتج مع التغير بالزمن أي حساب نسبة تحول المونومر إلى بوليمر
بتغير الزمن . في دورق كروي حجم 50 mL نظيف وجاف يوضع
11.7 mL من التولوين بواسطة محقنة زجاجية مزودة بإبرة طويلة ثم
يضاف 12.7 mL من محلول ثلاثي ائيل الألمنيوم المحضر مسبقا ثم
يضاف 2.6 mL من المحلول العالق الحاوي الحفاز (TiCl₄/MgCl₂-EB)
ثم يضاف 8 mL من المونومر تجرى هذه العملية داخل الصندوق
الجاف، بعدها يتم نقل الدورق خارج الصندوق الجاف وتجرى عملية
البلمرة في حمام مائي بدرجة 50 °C ولمدة 5 دقائق ثم يتم ترسيب
البوليمر الناتج في قده يحتوي على 250 mL من الميثانول المحمض
بحامض الهيدروكلوريك (HCl) ثم يرشح البوليمر ويجفف ويوزن
بواسطة ميزان حساس عدة مرات، تكرر العملية ذاتها مع تغيير زمن
البلمرة (10،20،30،40،50،60،70،80،90،110،100 ،
120،130،140،150،160،170،180،190،200) دقائق .

$$\text{Conversion \%} = \left(\frac{Wt. of polymer}{Wt. of monomer} \right) \times 100 \dots (1)$$

$$\text{Conversion \%} \times = \frac{\Delta M}{[M]} \dots (2) 100$$

التغير في تركيز المونومر $\Delta M = \text{mol. dm}^{-3}$

التركيز الكلي للمونومر $[M] = \text{mol. dm}^{-3}$

$$R_p = \frac{\Delta M}{t} \dots (3)$$

$$R_p = \left(\frac{\text{Conversion \%} [M]}{t 100} \right) \dots (4)$$

Rp = سرعة البلمرة

نظيفة وجافة ومملوءة بغاز النتروجين وتعلق بأحكام وتحفظ داخل
الصندوق الجاف ¹¹

2- معاملة المادة الساندة المنشطة MgCl₂/EB بالمركب الفعال TiCl₄

تم أخذ 17.2 g من المادة الساندة MgCl₂/EB المطحونة في
دورق كروي سعة 250 mL نظيف وجاف ومملوء بغاز النتروجين ثم
تضاف 15.3 mL من رباعي كلوريد التيتانيوم أي بنسبة
مولارية 1:2 تجرى هذه العملية داخل الصندوق الجاف وتعلق فوهة
الدورق بواسطة حنفية زجاجية محكمة Quick fit ثم ينقل الدورق
المغلق بأحكام إلى خارج الصندوق الجاف و يربط إلى منظومة
التفريغ بحيث يسمح لتيار خفيف من غاز النتروجين بالمرور، يوضع
الدورق في حمام زيتي بدرجة حرارة 90°C مع التحريك بمحرك
مغناطيسي لمدة ساعتين، ينقل إلى مرشحة خاصة الشكل (1) يغسل
عدة مرات بالتولوين الجاف لإزالة رباعي كلوريد التيتانيوم الزائد ويجفف
تحت ضغط مخلخل ثم ينقل إلى الصندوق الجاف حيث يحفظ في قنينة
زجاجية وجافة ومملوءة بغاز النتروجين ¹² .

عملية البلمرة

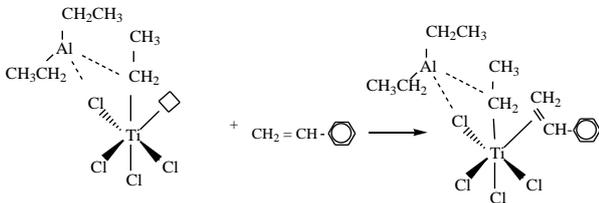
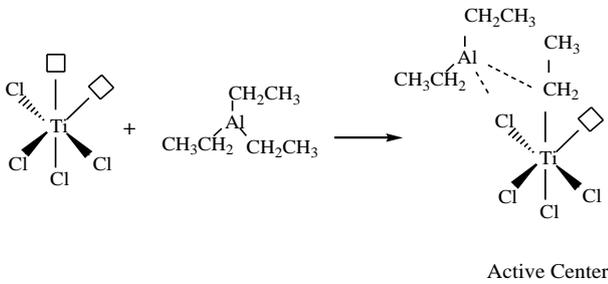
تم إجراء كافة تجارب عملية بلمرة الستايرين في درجة حرارة
50 °C وفي مزيج بلمرة حجمه الكلي 35 mL وتركيز المونومر فيه 2
M والحفاز TiCl₄/MgCl₂-EB (0.052 g) يحتوي على 10⁻³ g
1.3× (من ايون Ti) وسرعة تحريك مغناطيسي بلغ 300 rpm
باستخدام التولوين كمذيب.

في داخل الصندوق الجاف يتم إدخال دورق كروي حجم 50
mL نظيف وجاف ومملوء بغاز النتروجين ومزود بمحرك مغناطيسي
يضاف أولا 17.8 mL من المذيب التولوين ثم 2.6 mL من المحلول
العالق للحفاز TiCl₄/MgCl₂-EB ثم يضاف 7.1 mL من ثلاثي
ائيل الألمنيوم ثم 8 mL من المونومر Styrene تستخدم محقنة
زجاجية خاصة مزودة بإبرة طويلة في عملية الإضافة ثم ينقل الدورق
خارج الصندوق الجاف وتجرى عملية البلمرة في حمام مائي وبدرجة 50
°C مع التحريك المغناطيسي لمدة ساعتين بعدها يتم ترسيب البوليمر
في 250 mL من الميثانول المحمض بحامض الهيدروكلوريك ثم يرشح
الراسب ويجفف ويوزن البوليمر الناتج ¹³ .

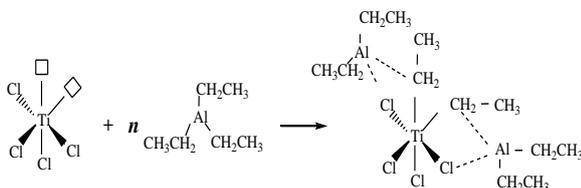
تأثير تركيز ثلاثي ائيل الألمنيوم على عملية البلمرة

0.314 M وقد بلغ التركيز الأمثل من ثلاثي اثيل الألمنيوم في مزيج البلمرة 0.257 M وكما موضح في الشكل (2).

يلاحظ من الشكل (2) إن الزيادة في تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي اثيل الألمنيوم في مزيج البلمرة يصاحبه زيادة في كمية البوليمر الناتج وبالتالي زيادة في نسبة التحول إن سبب هذه الزيادة يعود إلى زيادة تركيز المراكز الفعالة active centers والتي تتكون عند اتحاد الفلز المركزي في مركب التيتانيوم Ti مع العامل المساعد المرافق ويستمر هذا الارتفاع مع زيادة تركيز ثلاثي اثيل الألمنيوم إلى حين الوصول إلى التركيز الأمثل من العامل المساعد المرافق ثلاثي اثيل الألمنيوم والذي بلغ optimum concentration M 0.257 في مزيج البلمرة حيث تكون عدد المراكز الفعالة عند هذا التركيز قد بلغت الحد الأقصى وتكون عملية البلمرة عند هذا التركيز الأكثر فعالية، بعد ذلك يلاحظ إن نسبة التحول تبدأ بالانخفاض عندما يزيد تركيز العامل المساعد المشارك أكثر من 0.257 M حيث يقوم ثلاثي اثيل الألمنيوم بشغل المراكز الفعالة من خلال الارتباط بالاوريبتال الفارغ المتبقي والذي يفترض أن ترتبط به جزيئة المونومر لذلك تتخفص كفاءة التحفيز عند زيادة تركيز العامل المساعد المرافق عن التركيز الأمثل لذلك كان لابد من تحديد التركيز الأمثل منه في مزيج البلمرة¹⁷.



وعند إضافة زيادة من ثلاثي اثيل الألمنيوم فإن التفاعلات الآتية تحدث وتؤدي إلى شغل المراكز الفعالة وحرمان المونومر من الاتصال بها¹⁸.



t = زمن البلمرة

النتائج والمناقشة

تأثير الطحن ومعاملة المادة الساندة بالمركب المانح للالكترونات على فعالية الحفاز

أن التأثير الأجمالي للطحن على المادة الساندة هو لزيادة المساحة السطحية Surface area وإحداث ترتيب جديد في الشبكة البلورية lattice بحيث يسمح لتحويل امتزاز المادة الفعالة في الحفاز (مركبات التيتانيوم) إلى تفاعل وتكوين أصرة على سطح بلورات كلوريد المغنسيوم المنشط¹⁵ أن تحطيم بلورات كلوريد المغنسيوم خلال عملية الطحن يُكون فجوات جديدة على سطوحها ويؤدي إلى تحول الامتزاز إلى تفاعل كيميائي، أن بلورات المادة الساندة كلوريد المغنسيوم المتحطمة أثناء عملية الطحن والتي تكون فجوات جديدة على سطوحها تتفاعل مع المركب المانح للالكترونات EB وهذا يؤدي إلى تنشيط قوى الالتصاق التي تؤدي إلى تكثف بلورات كلوريد المغنسيوم يؤدي هذا التنشيط إلى تكوين بلورات أصغر وذات مساحة سطحية أعلى وذات مسامية أكبر، وغالبا ما يكون هذا التحطم بين ذرتي كلور متجاورة في الشبكة البلورية منتجا بلورات جديدة من كلوريد المغنسيوم دقيقة جداً Microcrystallines

أن إضافة المركب المانح للالكترونات بنزوات الاثيل للمادة الساندة كلوريد المغنسيوم اللامائي يعمل على تنشيط activate المادة الساندة من خلال العمل على زيادة المساحة السطحية خصوصا إذا كانت إضافة المركب المانح للالكترونات قبل إضافة رباعي كلوريد التيتانيوم TiCl₄¹⁶

تأثير تركيز ثلاثي اثيل الألمنيوم على وزن البوليمر الناتج

أن لتركيز ثلاثي اثيل الألمنيوم تأثير كبير على كفاءة عملية البلمرة من خلال تأثيره على زيادة عدد أو تركيز المراكز الفعالة حيث تتكون المراكز الفعالة التي تنتج بوليمر منتظم فراغياً في الحفازات الغير متجانسة من نوع زكسر - ناتا من ارتباط مركبات التيتانيوم مع ثلاثي اثيل الألمنيوم، وفي بحثنا هذا قد تم التعبير عن كفاءة عملية البلمرة من خلال نسبة التحول والتي تُشير إلى نسبة تحول المونومر إلى بوليمر. وليبان تأثير تركيز ثلاثي اثيل الألمنيوم على عملية البلمرة فقد تم إجراء عدة تجارب متطابقة مع تغيير تركيز ثلاثي اثيل الألمنيوم ابتداء بتركيز 0.142 M من ثلاثي اثيل الألمنيوم في مزيج البلمرة و انتهاء بتركيز

حركية البلمرة

- Ziegler- Natta catalysts with controlled morphology " . Eur. Polym. J. 32: 223-231.
- 5- Ye, Z.Y., Wang, L., Feng, L.F., Gu, X.P., Chen, H.H., Zhang, P.Y., Pan, J., Jiang, S. and Feng, L.X. (2002) . " Novel spherical Ziegler-Natta catalyst for polymerization and copolymerization. I.Spherical MgCl₂ support " . J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 40: 3112-3118.
- 6- Ferraris, M., Rosati, F., Parodi, S., Giannetti, E., Motroni, G. and Albizzati, E. (1983). " Method for preparing catalyst for olefin polymerization " . U.S. Patent 4,399,054
- 7- Fujita, M., Sakuma, M., Tachikawa, M., Kuzaki, M. and Miyazaki, M.(1986). " Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization " . Eur. Pat. Appl. 187,035.
- 8- Kissin, Y. V. (1985) Springer-Verlag, " Isospecific polymerization of olefins with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts", 439 P. 107.
- 9 - Yermakov, Yu.I., Kuznetsov, B.N. and Zekharov, V. A.(1981), "Catalysis by supported complexes," Elsevier, P. 208.
- 10 -Pyriadi, Thanun, M.A., (1985) " Practical Polymer Chemistry " , P . 99
- 11 - Montedison spa and Mitsoi Petrochemical Industries Ltd ., Dutch Pat 7610267 (1976) Chem .Abstr., 87, 68893,(1977).
- 12 - Mitsui Petrochemical Industries Ltd ., European Pat. 86645,(1983).
- 13 - Ayad, A.Motar, " studies on Magnesium Chloride supported Ziegler – Natta catalyst " Ph.D thesis Mancheser University (1986).
- 14-Park,H.M.,Lee,W.Y.,J.European Polymer.(1992) V28, No.11 Nov, PP.(1417-1422).
- 15 - Jian-feng, Wangl . Zang. L., (2004) " Study on the distribution of active centers in novel low Ti-loading MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalyst " J Zhejiang Univ SCI 5(8):912-917.
- 16 – T hongdonjui, A., Trakarnpruk, W., (2009) " Effect of Electron Donor on PE Polymerization". Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.19 No.1 pp.17-23.
- 17 - Pour, Z. S., Shockravi, A. Zadeh, A. S.,(2011) . " Investigation of Effective Factors on the 4th Generation Ziegler-Natta Catalyst Activity by Design of Experiments" International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2, No. 4, pp238- 248.

أن ظاهرة انخفاض سرعة تفاعل البلمرة مع الزمن هي ظاهرة معروفة جيداً عند استخدام الحفازات زكلر – ناتا Zeigler – Natta¹⁹ حيث كانت السرعة في الدقائق الأولى من التفاعل عالية نسبياً ثم شرعت في التباطؤ وكما مبين في الشكل (3), إن من أكثر التفسيرات قبولاً لذلك الانخفاض إن نمو البوليمر يغلف جسيمات Particle الحفاز وبذلك يعيق وصول جزيئات المونومر إلى المراكز الفعالة في الحفاز، كما أن حدوث بعض العمليات الكيميائية في منظومة البلمرة مثل التفاعلات التي تؤدي إلى الانخفاض في عدد المراكز الفعالة مع الزمن ومن تلك العمليات الاختزال للمراكز الفعالة بواسطة ثلاثي أثيل الألمنيوم كذلك الكسر الذي قد يحدث للأصرة التي تربط السلسلة البوليمرية بالفلز الانتقالي Ti (انتقال السلسلة).

انتظامية البولي ستايرين

تم اختبار انتظامية البولي ستايرين والذي تم الحصول عليه بواسطة الحفاز TiCl₄/MgCl₂-EB/AIEt₃ المحضر وتم اختيار ثلاث بوليمرات مختلفة من الحفاز أنتجت بواسطة تراكيز مختلفة من العامل المساعد المرافق في مزيج البلمرة لبيان تأثير تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي أثيل الألمنيوم على انتظامية البولي ستايرين وقد تبين ان الزيادة في تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي أثيل الألمنيوم مصحوبة بانخفاض في انتظامية البولي ستايرين، وكما مبين في الجدول (2).

المصادر

- 1- Ghoi, J. H., Chung, J. S., Shin, H. W., Song, I. K. and Lee, W. Y. (1996). " The effect of alcohol treatment in the preparation of MgCl₂ support by a recrystallization method on the catalytic activity and isotactic index for propylene polymerization". Eur. Polym. J. 32: 405-410.
- 2- Sobota, P. (1989) . "The role of MgCl₂ as supporter for the new generation of olefin polymerization catalysts " . Polym. Plast. Tech. Eng. 28(5-6): 493-497.
- 3-Forte, M. C. and Coutinho, F. M. B.(1996) . " Highly active magnesium chloride supported Ziegler-Natta catalysts with controlled morphology " . Eur. Polym. J. 32: 223-231.
- 4- Forte, M. C. and Coutinho, F. M. B. (1996) . " Highly active magnesium chloride supported

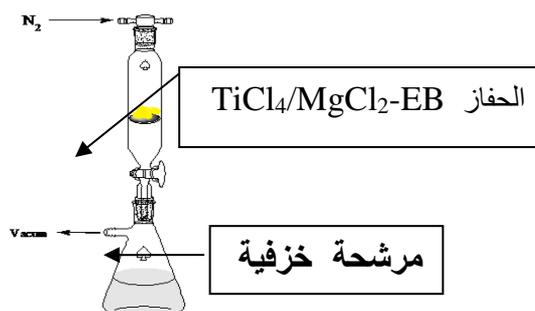
20- Priyanshu B. V., Sukhdeep K., Harshad R. P. and Virendra K. G., (2011). "Synthesis of polypropylene with varied microstructure and molecular weights characteristics using supported titanium catalyst system "، j . polymer research، vol. 18، pp. 235 -239 .

18- Madalena, M., Vieira. F., b (2001), " Characterization and evaluation of the nature of chemical species generated in hybrid Ziegler–Natta/metalocene catalyst"،). Journal of Molecular Catalysis،، pp. 91–103.

19- P.j.T. Tait, in.,(1978)، "Preparation and properties of stereoregular polymers"، Esd. R. W. Lenz and F. Ciardelli، D. Reidel publishing Co P. 85.

جدول (1) كميات وتراكيز مكونات مزيج البلمرة

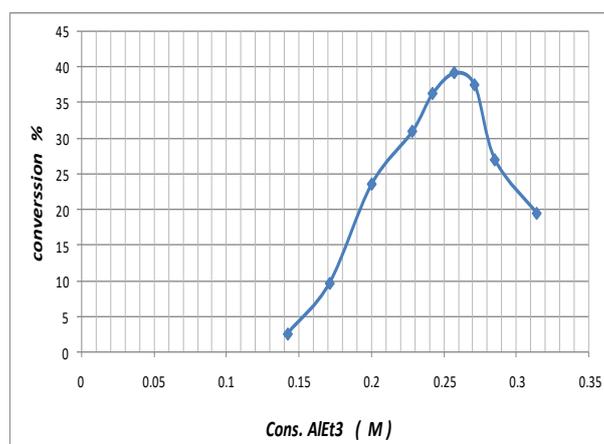
Mol. of AlEt ₃	Conc. Of AlEt ₃ /M	Vol. of toluene / cm ³	Vol. of AlEt ₃ / cm ³	TiCl ₄ /MgCl ₂ -EB /cm ³	Mono. / cm ³
0.005	0.142	17.3	7.1	2.6	8
0.006	0.171	15.9	8.5	2.6	8
0.007	0.200	14.5	9.9	2.6	8
0.008	0.228	12.6	11.8	2.6	8
0.0085	0.242	12.4	12	2.6	8
0.009	0.257	11.7	12.7	2.6	8
0.0095	0.271	11	13.4	2.6	8
0.010	0.285	10.2	14.2	2.6	8
0.011	0.314	8.8	15.6	2.6	8



شكل (1) يوضح جهاز ترشيح و تجفيف الحفاز TiCl₄/MgCl₂-EB تحت جو من النيتروجين

Polymerization conditions

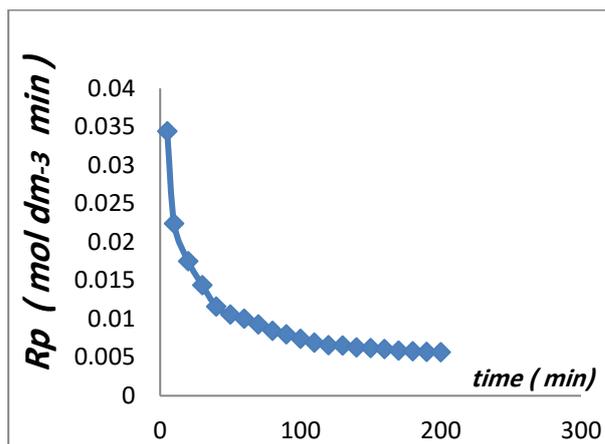
- Temp.= 50 °C
- Catalyst TiCl₄/MgCl₂-EB = 0.052 g
- [Ti] = 1.3×10⁻³ g
- Solvent = Toluene
- [Monomer] = 2 M
- Time of polymerization=2 h
- Total volume = 35 mL
- Stirring speed = 300 rpm



شكل (2) تأثير تركيز ثلاثي ائيل الالمنيوم على نسبة تحول المونومر إلى بوليمر

Polymerization conditions

- Temp. = 50 °C
- Catalyst $TiCl_4/MgCl_2-EB = 0.052$ g
- $[Ti] = 1.3 \times 10^{-3}$ g
- $AlEt_3 = 0.257$ M
- $[Monomer] = 2$ M
- Solvent = Toluene
- Time of polymerization = 2 h
- Total volume = 35 mL
- Stirring speed = 300 rpm



شكل (3) تغير سرعة تفاعل البلمرة مع الزمن

جدول (2) تأثير زيادة العامل المساعد المرافق على انتظامية البولي ستايرين

Conc. Of $AlEt_3$ / M	Wt. of polystyrene before washing /g	Wt. of polystyrene after washing /g	LI
0.171	0.5	0.460	92
0.257	0.5	0.441	88.2
0.314	0.5	0.430	86

POLYMERIZATION OF STYRENE USING ZIEGLER – NATTA CATALYST TYPE $TiCl_4/MgCl_2 - EB / AlEt_3$

AYAD A. UTTAR ALI S. ABED

ABSTRACT

In this study Ziegler – Natta catalyst was prepared which is a multi component catalytic system composed of, titaniumtetrachloride ($TiCl_4$) as a active material, anhydrous magnesium chloride $MgCl_2$ as support (carrier) which distribute the active material, ethyl benzoate EB as electron donor compound, and triethylaluminum ($AlEt_3$) as co-catalyst (promoter). This catalyst used to product stereoregular polystyrene with high percent of isotactic isomer. The effect of triethylaluminum concentration on polymer yield was also studied and found that optimum concentration of $AlEt_3$ in the polymerization mixture is 0.257 M, The kinetic study showed that the rate of polymerization decay with time because of decrease in catalyst activity. The values of isotacticity index showed that the isotacticity decrease with increase triethylaluminum concentration.