

مدل سازی جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی در پلیمریزاسیون پروپیلن بوسیله کاتالیست های زیگلر-ناتا در فاز دوغابی

رضا خراسانیⁱ؛ سعید پورمه‌دیانⁱⁱ

چکیده

برای پیش بینی دقیق خواص پلیمر سنتز شده توسط کاتالیست‌های هتروژن زیگلر-ناتا باید ابتدا عوامل پارامترهای تاثیرگذار بر پلیمریزاسیون را به درستی درک کرد. از مهم ترین ویژگی های هر پلیمر جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی آن است که نقش مهمی در تعیین خواص فیزیکی-مکانیکی پلیمر دارند. یکی از ویژگی‌های مهم و شناخته شده پلی پروپیلن سنتز شده توسط کاتالیست‌های هتروژن زیگلر-ناتا پهن بودن توزیع جرم مولکولی آن است. بنابراین در مدل سازی پلیمریزاسیون پروپیلن ابتدا باید علت پدیده‌هایی این چنین را یافت و سپس آن‌ها را در مدل دخیل کرد.

در این مقاله ابتدا درباره دو عامل بسیار مهم در پلیمریزاسیون پروپیلن که عوامل اصلی در پهن شدن توزیع جرم مولکولی نیز می‌باشند، یعنی مقاومت های انتقال جرم و همچنین تعدد انواع سایت‌های فعال، بحث شده و سپس مدلی که هر دو عامل را در نظر گرفته ارائه شده است. با استفاده از این مدل جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی محاسبه شده و با مقادیر بدست آمده از آزمایشات تجربی مقایسه شده‌اند. همچنین اثر میزان هیدروژن بر روی جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی نیز توسط مدل بررسی شده است.

کلمات کلیدی

مدلسازی ریاضی، پلیمریزاسیون پروپیلن، جرم مولکولی، توزیع جرم مولکولی

Modeling of molecular weight and molecular weight distribution in slurry polymerization of propylene by Ziegler-Natta catalysts

R.Khorasani; S.Pourmahdian

ABSTRACT

The Precise prediction of polypropylene synthesized by heterogeneous Ziegler-Natta catalysts needs good knowledge of parameters affecting on polymerization. molecular weight and molecular weight distribution are among important characteristics of a polymer determining physical-mechanical properties. broadening of molecular weight distribution is an important and well known characteristic of polypropylene synthesized by heterogeneous Ziegler-Natta catalysts, So it is important to understand the origin of broad molecular weight.

Two main factors in broadening molecular weight, namely mass transfer resistances and multiplicity of active sites, are discussed in this paper and a model including these factors is presented. Then we calculate molecular weight and molecular weight distribution by the model and compare our results with

email: rezasanni@aut.ac.irⁱ

ⁱⁱ استادیار دانشگاه امیرکبیر-دانشکده پلیمر تلفن: ۰۲۱-۶۴۵۴۲۴۱۱

experimental results in open literature. Also the effect of the amount of hydrogen on molecular weight and molecular weight distribution is studied by the model.

KEYWORDS

Mathematical modeling; propylene polymerization; molecular weight; molecular weight distribution

دسته دوم تئوری‌ها شاخص‌های پراکندگی بالا را به مقاومت در برابر نفوذ مونومر به داخل ذره به دلیل بوجود آمدن یک لایه پلیمری حول ذره در مراحل ابتدایی پلیمریزاسیون نسبت می‌دهند [۱۲]، [۱۳]. ذره اولیه کاتالیستی در ابتدای پلیمریزاسیون بدلیل سرعت زیاد پلیمریزاسیون و ناهمگونی آن می‌شکند و ریز ذرات کاتالیستی را در یک محیط پلیمری پراکنده می‌کند و مقاومت در برابر نفوذ و توزیع شعاعی ریز ذرات کاتالیستی داخل ماکرو ذره باعث بوجود آمدن گرادیان غلظت مونومر داخل ذره می‌شود. یعنی سایت‌های فعال که در سطح ریز ذرات کاتالیستی قرار دارند در معرض غلظت‌های متفاوت مونومر هستند و این باعث تولید زنجیرهای پلیمری با سرعت و خواص متفاوت می‌شود. تحقیقات انجام شده بر روی هر دو دسته از تئوری‌ها نشان می‌دهد که هر دو، یعنی انواع متعدد سایت فعال و مقاومت‌های انتقال جرم، می‌توانند باعث پهن شدن توزیع جرم مولکولی شوند. بنابراین برای پیش بینی دقیق توزیع جرم مولکولی نیاز است که هر دو تئوری با هم در نظر گرفته شوند (هرچند محققان بر اساس نتایج پژوهش‌های اخیر اثر مقاومت‌های انتقال جرم را کمتر می‌دانند اما برای دستیابی به مدلی دقیق و جامع در نظر گرفتن این مقاومت‌ها در مدل ضروری به نظر می‌رسد). پژوهش‌هایی که هر دو دسته تئوری را در ترکیب باهم بکار برده‌اند، یعنی هم چند نوع سایت فعال و هم اثرات مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت را در مدل در نظر گرفته‌اند بسیار معدودند. (Tirrell, Galvan (۱۹۹۸) در مدل خود اثرات انتقال جرم را به همراه دو نوع سایت فعال در نظر گرفته و تغییرات درجه پلیمریزاسیون و PDI را با زمان پلیمریزاسیون بدست آورده‌اند [۳]. Pinto (۲۰۰۱) مدلی جامع برای پیش بینی خواص نهایی و کاربردی پلی الفین‌ها (پلی اتیلن، پلی پروپیلن و کوپلیمرهایشان) ارائه کرد که قابلیت استفاده از چند نوع سایت فعال و نیز احتساب اثرات مقاومت‌های انتقال جرم و گرما را داشت اما، این پژوهش تنها در حد روش شناسی بود [۱۴]. Kiparissides (۲۰۰۵) نیز مدلی شامل مقیاس‌های مختلف پلیمریزاسیون الفین‌ها، برای پیش بینی خواص مورفولوژیکی و مولکولی کوپلیمر پروپیلن-اتیلن سنتز شده با کاتالیست‌های زیگلر-ناتا در راکتور بسترسیال ارائه کرد که در آن هم سه نوع سایت مجزا در نظر گرفته بود و هم از مدل‌های فیزیکی برای در نظر گرفتن اثرات انتقال جرم و حرارت استفاده کرده

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی در زمینه‌های مختلف پلیمریزاسیون زیگلر-ناتا مانند بهبود اکتیویته و نظم فضایی، همچنین تعیین غلظت و واکنش پذیری متوسط سایت‌های فعال، صورت گرفته است. محققان سعی می‌کنند مکانیزم‌ها و مدل‌هایی ارائه کنند که بتواند جنبه‌های شناخته شده پلیمریزاسیون زیگلر-ناتا را به خوبی توجیه کند. یکی از ویژگی‌های مهم پلیمرهای تولید شده توسط کاتالیست‌های هتروژن زیگلر-ناتا پهن بودن جرم مولکولی آنهاست.

مدل‌های ساده سینتیکی که در ابتدا برای مدل سازی پلیمریزاسیون پروپیلن توسط کاتالیست‌های زیگلر-ناتا استفاده می‌شدند به هیچ وجه قادر به پیش بینی توزیع‌های پهن جرم مولکولی نبودند. (البته مدل‌هایی که توسط برخی محققان بر اساس تعدد انواع سایت‌های فعال یا براساس مقاومت‌های انتقال در سال‌های اخیر ارائه شده علت پهن بودن جرم مولکولی را توضیح می‌دهند). بنابراین باید ابتدا منشا و عامل این پدیده شناسایی می‌شد. تئوری‌هایی که برای توضیح این پدیده طرح شدند دو دسته هستند.

گروه اول شاخص‌های پراکندگی بالا را به وجود انواع متعدد سایت فعال نسبت می‌دادند [۱]، [۲]، [۳]، [۴]. سایت‌های فعال کاتالیست یکسان نیستند و هر نوع سایت فعال مشخصات سینتیکی متفاوت با سایر سایت‌ها دارد و زنجیرهای پلیمری با خواص مخصوص به خود می‌سازد و این باعث تولید زنجیرهای پلیمری با ویژگی‌های متفاوت و در نتیجه شاخص پراکندگی بالا می‌شود. برخی از این محققان بوسیله تکنیک‌هایی مثل IR و سایر تکنیک‌های تحلیلی وجود چند نوع سایت فعال را اثبات کرده‌اند [۲]، [۳]، [۵]، و برخی دیگر با تکنیک‌هایی مانند TREF و یا روش‌های آماری نسبت انواع سایت‌ها و خواص پلیمر تولید شده در هر کدام را بدست آورده‌اند [۶-۹]. بررسی ساختارهای احتمالی که سایت فعال می‌تواند داشته باشد و نیز بررسی‌هایی که توسط تکنیک TREF انجام گرفته نشان می‌دهد که تعداد انواع سایت‌های فعال عملاً بسیار بیشتر از چیزی است که در مدل‌سازی‌ها استفاده می‌شود [۱۰]، [۱۱]. در مدل سازی‌ها از حداقل تعداد سایت‌های لازم یعنی ۲ و ۳ نوع برای کاتالیست‌های نسل دوم و سوم و ۳ و ۴ نوع برای کاتالیست‌های دارای الکترون دهنده استفاده می‌شود.

در مدلی که در این مقاله ارائه گردیده است هم اثر مقاومت‌های انتقال جرم و هم اثر تعدد انواع سایت فعال بر روی توزیع جرم مولکولی بررسی شده است. سپس پیش بینی‌های مدل را با نتایج تجربی بدست آمده از مقالات دیگر مقایسه کرده ایم.

۲- ارائه مدل

در این مدل برای در نظر گرفتن اثر نفوذ مونومر و میزان دسترسی سایت‌های فعال به آن از مدلی استفاده شده است که ترکیبی از دو مدل PFM [۴] و MGM [۱۲] است.

در polymer flow model (PFM) فرض می‌شود که زنجیره‌های پلیمری در حال رشد و خرده ذرات کاتالیستی یک محیط پیوسته را تشکیل می‌دهند و نفوذ عوامل واکنش و گرما از درون یک ماتریس پلیمری شبه همگن انجام می‌شود. اگر پلیمریزاسیون تحت کنترل پدیده نفوذ باشد پروفایل‌های شعاعی مونومر و عامل انتقال زنجیر در ذره ممکن است باعث پهن شدن قابل توجه توزیع جرم مولکولی شوند [۴].

در multigrain model (MGM) توصیف بسیار دقیق تری از پدیده‌هایی که در حین پلیمریزاسیون با کاتالیست‌های زیگزر-ناتا اتفاق می‌افتد ارائه می‌شود. در این مدل دو سطح مقاومت انتقال جرم در نظر گرفته می‌شود. فرض می‌شود که ذره پلیمری از تجمع ریزذرات شکل می‌گیرد. هر ریزذره شامل یک قطعه کوچک از ذره کاتالیستی اولیه است که همه سایت‌های فعال آن روی سطح ذره قرار دارند و توسط زنجیره‌های پلیمری در حال رشد و زنجیره‌های غیرفعال احاطه شده است. در واقع ساختار مدل براساس مشاهدات تجربی متعدد است که ذره کاتالیستی اولیه به سرعت می‌شکند و تعداد زیادی ذرات ریز کاتالیستی از آن بوجود می‌آید که در پلیمر در حال رشد پراکنده هستند.

مونومر از حفره‌های ذره پلیمری نفوذ کرده و روی سطح لایه پلیمری احاطه کننده ذرات کاتالیستی در ریزذره جذب می‌شود و از این لایه پلیمری نفوذ کرده و به سایت‌های فعال موجود در سطح خرده ذرات کاتالیستی می‌رسد و نهایتاً پلیمریزاسیون در آنجا انجام می‌پذیرد [۱۲].

روابط سینتیکی و معادلات سرعت و ممان مربوط به آن در جدول ۱ آورده شده است [۱۶].

انتقال به زنجیر توسط اجزاء مختلفی می‌تواند انجام شود از جمله کوکاتالیست آلکیل آلومینیوم، هیدروژن و مونومر، اما به دلیل اینکه میزان انتقال به هیدروژن بسیار بیشتر از بقیه است تنها آن را در نظر می‌گیریم. P_0 نشان دهنده سایت‌های

کاتالیستی فعال واکنش نکرده است در حالی که p_n یک سایت کاتالیستی با یک زنجیر پلیمری در حال رشد به طول n متصل به سایت است. D_n یک زنجیر پلیمری غیرفعال به طول n بوده که دیگر رشد نمی‌کند. ثوابت سرعت شروع، انتشار و اختتام توسط انتقال زنجیر به هیدروژن به ترتیب k_{tr}, k_p, k_t هستند. معادلات بقای جرم برای اجزاء مختلف، و معادلات ممان‌های زنجیره‌های پلیمری $\lambda_k \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^k p_n$ ممان k ام زنجیر در حال رشد و $\Lambda_k \equiv \sum_{n=2}^{\infty} n^k D_n$ ممان k ام زنجیره‌های غیر فعال (را به سادگی می‌توان نوشت. معادلات مربوطه در جدول ۱ آمده است. $C^* \left(\equiv \sum_{i=0}^{\infty} P_i \right)$ غلظت سایت‌های کاتالیستی فعال است.

جدول ۱: معادلات سینتیکی و ممان‌ها [۱۶]

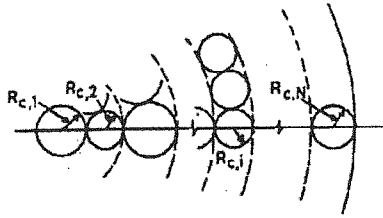
Initiation	
$P_0 + M \xrightarrow{k_0} P_1$	(a)
Propagation	
$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$	(b)
Termination	
$P_n + 1/2 H_2 \xrightarrow{k_t} D_n + P_0$	(c)
Material balance	
$\frac{dP_n}{dt} = k_p M \left[P_{n-1} - \frac{1}{\alpha} P_n \right]$	(d)
$\frac{dD_n}{dt} = k_p M P_n \left[1/\alpha - 1 \right]$	(e)
$\frac{d\lambda_0}{dt} = C_1 - C_2 \lambda_0$	(f)
$\frac{d\lambda_1}{dt} = C_1 - C_4 \lambda_1$	(g)
$\frac{d\lambda_2}{dt} = C_1 + 2C_3 \lambda_1 - C_4 \lambda_2$	(h)
$\frac{d\Lambda_0}{dt} = C_4 (\lambda_0 - P_1)$	(i)
$\frac{d\Lambda_1}{dt} = C_4 (\lambda_1 - P_1)$	(j)
$\frac{d\Lambda_2}{dt} = C_4 (\lambda_2 - P_1)$	(k)
$\frac{dP_1}{dt} = C_1 - C_3 \lambda_0 - C_2 P_1$	(l)
where	
$C_1 = k_0 C^* M (3600)$	(m)
$C_2 = (k_p M + k_{tr} H_2^{1/2}) (3600)$	(n)
$C_3 = k_p M (3600)$	(o)
$C_4 = k_{tr} H_2^{1/2} (3600)$	(p)
$\alpha = \frac{k_p M}{k_p M + k_{tr} H_2^{1/2}}$	(q)

در این مدل شکست و متلاشی شدن ذرات کاتالیستی در مراحل اولیه واکنش پلیمریزاسیون در نظر گرفته شده است. به علاوه فرض کرده ایم که ریز ذرات کاتالیستی با گذشت زمان

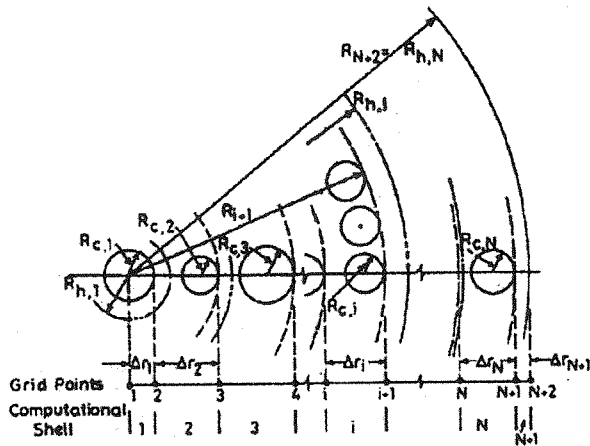
Packed در سمت چپ معادله (۴-۱ا) استفاده شده است ولی این مقدار با زمان تغییر نمی‌کند.

معادله (۴-۱) به فرم تفاضل‌های محدود نوشته شده است تا یک سری معادلات دیفرانسیل معمولی (ODE) برای M_i (غلظت مونومر در هر $N+2$ گره محاسباتی مختلف که در شکل (۱) نشان داده شده) بدست آید. این معادلات در جدول شماره (۲) آورده شده‌اند. در این معادلات اندیس i ($i=1,2,\dots,N+2$) در هر متغیری نشان دهنده میزان آن متغیر در آمین گره می‌باشد و اندیس j نشان دهنده نوع سایت فعال است که در این مقاله تعداد آنها را ۳ نوع در نظر گرفته‌ایم.

همانطور که گفته شد با پیشرفت پلیمریزاسیون و تولید پلیمر، حجم هر لایه تغییر می‌کند و به همین دلیل موقعیت نقاط گره نیز با زمان عوض می‌شود بنابراین در هر فاصله زمانی Δt باید تغییر حجم هر لایه ماکروذره، ΔV_i محاسبه شود و بر اساس آن موقعیت جدید گره‌های محاسباتی، یعنی R_i نیز محاسبه شود.



a



b

شکل ۱ (a) ریزذرات کاتالیستی بلافاصله پس از شکست کاتالیست.

(b) ریزذرات کاتالیستی در زمان t . [۱۶]

آمین لایه فرضی را تعریف می‌کنیم (مانند شکل ۱b)، $R_{h,i-1} \leq r \leq R_{h,i}$ ، طوری که کل پلیمر تولید شده (از زمان $t=0$) توسط ذرات کاتالیستی با شعاع $R_{c,i}$ در آن جای گیرد. در فاصله زمانی بین t ، $t + \Delta t$ حجمی از پلیمر که توسط این ذرات کاتالیستی تولید می‌شود برابر است با:

در جهت شعاعی به سمت خارج ماکرو ذره حرکت می‌کنند و این حرکت متناسب با رشد پلیمر حول آنها است. فرض کرده‌ایم که ریز ذرات کاتالیستی در لایه‌های به هم فشرده درون ماکروذره بلافاصله پس از شکست کاتالیست در لحظه $t=0$ قرار دارند (شکل ۱a). تعداد ریز ذرات در آمین لایه (N_i) در $t=0$ با استفاده از شعاع ریز ذرات، یعنی $R_{c,i}$ در آن لایه و همچنین کسر حجمی حفره، ($\varepsilon^* = 0.476$) که مربوط به کرات قرار گرفته بصورت Close packed است، محاسبه می‌شود. بنابراین N_i با استفاده از معادله b, a در جدول ۲ بدست می‌آید. بنابراین در این مدل یک توزیع لایه لایه از ریز ذرات کاتالیستی در نظر گرفته شده که تا حدودی شبیه توزیع ریز ذرات در MGM است. البته با گذشت زمان ریز ذرات کاتالیستی بصورت پراکنده و توزیع شده در محیط پلیمری خواهند بود (شکل ۱b) فرض شده است که تعداد آنها، N_i در هر لایه با پیشرفت پلیمریزاسیون ثابت بماند. می‌توان انبساط و حرکت هر ریز ذره کاتالیستی (و پلیمر مرتبط با آن) را از زمان $t=0$ و با پیشرفت پلیمریزاسیون محاسبه کرد.

نفوذ مونومر از درون ماکرو ذره را می‌توان با معادلات زیر

بیان کرد:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{ef} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - R_v \quad (4-1a)$$

$$at \ r = 0 \quad \frac{\partial M}{\partial r} = 0 \quad (4-1b)$$

$$at \ r = R_{N+2} \quad D_{ef} \frac{\partial M}{\partial r} = k_1 (M_b - M) \quad (4-1c)$$

در معادلات فوق R_v سرعت مصرف مونومر در واحد حجم در هر موقعیت شعاعی، t بوده، D_{ef} نفوذ پذیری موثر مونومر، k_1 ضریب انتقال جرم فیلم پلیمری برای نفوذ مونومر از مایع بیرون ذره کاتالیستی به درون آن، و M_b غلظت مونومر در این مایع است. از آنجاییکه فرض می‌شود ریز ذرات کاتالیستی در یک محیط پیوسته پلیمری وجود دارند (برخلاف MGM)، بنابراین عبارتی برای تخلخل ماکرو ذره در معادله (۴-۱ا) وجود ندارد. اما به هر حال برای احتساب مقاومت در برابر نفوذ بر اثر وجود ریز ذرات کاتالیستی جامد یک ضریب با ضرب کردن ضرب نفوذ مونومر در پلیمر خالص، D_1 ، در یک فاکتوری معادل با کسر سطحی متوسط پلیمر (فرض می‌شود که با کسر حجمی برابر است) در ذره محاسبه می‌شود. واضح است که مقاومت در برابر نفوذ مربوط به ریز ذرات کاتالیستی در هر مکان ثابت با زمان کاهش می‌یابد چرا که ماکروذره رشد می‌کند. این یک نقطه تفاوت مدل حاضر با مدل MGM است. در MGM یک کسر حفره، ε ، مربوط به ریزذرات کروی Close

متوسط‌های عددی و وزنی وزن مولکولی، M_w, M_n ، برای پلیمر توسط ممانهای توزیع یعنی λ_k, Λ_k بدست می‌آیند. متوسط عددی طول زنجیر، D_p نسبت ممان اول به ممان صفرم و متوسط وزنی طول زنجیر نسبت ممان دوم به ممان اول است. متوسط‌های عددی (M_n) و وزنی (M_w) وزن مولکولی پلیمر با ضرب متوسط‌های عددی و وزنی طول زنجیر در وزن مولکولی مونومر، MW ، بدست می‌آیند. از آن جا که در هر زمان پلیمر هم شامل زنجیرهای زنده (آن‌هایی که متصل به سایت فعال هستند) و هم غیر فعال (آن‌هایی که متصل به سایت غیر فعال هستند) است، باید ممان‌های توزیع را برای هر دو نوع در نظر بگیریم و از این طریق عبارات مربوط به متوسط‌های عددی و وزنی وزن مولکولی را بدست آوریم. بنابراین:

$$M_n = \frac{\lambda_1 + \Lambda_1}{\lambda_0 + \Lambda_0} (MW) \quad (4-9a)$$

$$M_w = \lambda_2 + \Lambda_2 / \lambda_1 + \Lambda_1 (MW) \quad (4-9b)$$

و شاخص پراکندگی (Q) نیز عبارتست از:

$$Q = \frac{M_w}{M_n} = \frac{(\lambda_2 + \Lambda_2)(\lambda_0 + \Lambda_0)}{(\lambda_1 + \Lambda_1)^2} \quad (4-10)$$

وزن‌های مولکولی عددی و وزنی و شاخص پراکندگی پلیمر

در k امین لایه عبارتند از:

$$M_{n,k} = [(\lambda_1 + \Lambda_1) / (\lambda_0 + \Lambda_0)]_k (MW) \quad (4-11a)$$

$$M_{w,k} = [(\lambda_1 + \Lambda_2) / (\lambda_1 + \Lambda_1)]_k (MW) \quad (4-11b)$$

$$Q = M_{w,k} / M_{n,k} \quad k = 1, 2, \dots, N+1 \quad (4-11c)$$

برای بدست آوردن وزن‌های مولکولی متوسط عددی و وزنی،

\bar{M}_w و \bar{M}_n و همچنین شاخص پراکندگی برای کل ذره باید

وزن‌های مولکولی همه $N+1$ لایه را به تناسب با هم جمع کنیم:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_{k=1}^{N+1} W_k / M_{n,k}} \quad (4-12a)$$

$$\bar{M}_w = \sum_{k=1}^{N+1} W_k M_{w,k} \quad (4-12b)$$

$$\bar{Q} = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (4-12c)$$

در این مدل فرض شده است که عامل انتقال به زنجیر

(هیدروژن) بطور یکنواخت در ماکروذره توزیع شده است که

این به معنی نفوذ پذیری بسیار بالای آن است.

$$\Delta V_i = \sum_{j=1}^3 3.6k_{p,j} C_j^* M_{i+1} \left(N_i \frac{4\pi}{3} R_{c,j}^3 \right) (MW)(\Delta t) / \rho_p \quad (2-4)$$

M_{i+1} غلظت مونومر در $(i+1)$ امین گره است (شکل ۱):

$$V_i(t + \Delta t) = V_i(t) + \Delta V_i \quad (3-4)$$

با در نظر گرفتن اینکه $v_i(t=0)$ شامل کاتالیست و حجم حفره اولیه است خواهیم داشت:

$$V_i(t=0) = N_i \left(\frac{4\pi}{3} R_{c,i}^3 \right) / (1 - \epsilon^*) \quad (4-4)$$

اکنون می‌توانیم لایه‌های فرضی در هر زمان را تعریف کنیم:

$$R_{h,0} = 0 \quad R_{h,i} = \left(\frac{3}{4\pi} \sum_{j=1}^i V_j \right) \quad (5-4)$$

جدول (۲): معادلات محاسبه M_i و N_i

$$N_1 = 1 \quad (a)$$

$$N_i = 6(1 - \epsilon^*) \left[R_{v,i} + 2 \sum_{j=1}^{i-1} R_{v,j} + R_{c,i} \right] / R_{c,i}^2 \quad (b)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{6D_{ef,1}(M_2 - M_1)}{(\Delta r_1)^2} - R_{v,1} \quad (c)$$

$$\frac{dM_i}{dt} = \frac{2D_{ef,i}}{\Delta r_i + \Delta r_{i-1}} \left[M_{i+1} \left(\frac{1}{\Delta r_i} + \frac{1}{R_i} \right) - M_i \left(\frac{1}{\Delta r_i} + \frac{1}{\Delta r_{i-1}} \right) + M_{i-1} \left(\frac{1}{\Delta r_{i-1}} - \frac{1}{R_i} \right) \right] - R_{v,i}; \quad i=2, 3, \dots, N+1 \quad (d)$$

$$\frac{dM_{N+2}}{dt} = -M_{N+2} \left[\frac{2k_1}{\Delta r_{N+1}} + \frac{2D_{ef,N+2}}{(\Delta r_{N+1})^2} + \frac{2k_1}{R_{N+2}} \right] + M_{N+1} \left[\frac{2D_{ef,N+2}}{(\Delta r_{N+1})^2} \right] + M_N \left(\frac{2k_1}{\Delta r_{N+1}} + \frac{2k_1}{R_{N+2}} \right) - R_{v,N+2} \quad (e)$$

$$R_{v,1} = R_{v,N+2} = 0 \quad (f)$$

$$R_{v,i} = \sum_{j=1}^3 (4\pi/3)(3600)k_{p,j} C_j^* M_i N_i (R_{c,j} - 1)^3 / [(4\pi/3)(R_{h,i}^3 - R_{h,i-1}^3)]; \quad (g)$$

$$D_{ef,i+1} = D_1 N_i R_{c,i}^3 / (R_{h,i}^3 - R_{h,i-1}^3) \quad (h)$$

$$D_{ef,1} = D_{ef,N+2} = D_1 \quad (i)$$

$$Rate = \frac{\sum_{i=1}^N 3.6(MW)k_{p,j} C_j^* N_i R_{c,i}^3 M_{i+1}}{\sum_{i=1}^N \rho_p R_{c,i}^3} \quad (j)$$

اکنون فرض می‌کنیم که ذرات کاتالیستی در نقاط میانی هر

لایه فرضی قرار گرفته‌اند. بنابراین:

$$R_{1,i} = R_{h,i-1} + \frac{1}{2} (R_{h,i} - R_{h,i-1}) \quad (6-4)$$

نقاط گره (شکل ۱) به طریق زیر $R_{1,i}$ مربوط می‌شوند:

$$R_i = 0 \quad (7-4)$$

$$R_1 = R_{c,1}$$

$$R_{i+1} = R_{v,i} + R_{c,i}$$

$$R_{N+2} = R_{h,N}$$

مقادیر Δr_i که در معادلات جدول ۱ استفاده می‌شوند

عبارتند از:

$$\Delta r_i = R_{i+1} - R_i \quad (8-4)$$

شرایط پلیمریزاسیون و ثوابت سینتیکی بدست آمده از مرجع [۱۷]:

t(h)	0.5
[Ti](mmol)	0.47
[Al](mmol)	14
Al/EB(molratio)	20
M _b (mol.L ⁻¹)	5.8
[C*](molsite.L Catalyst ⁻¹)	2.5 × 10 ⁻²

از زمان [Ti] غلظت تیتانیوم، [Al] غلظت آلومینیوم (کوکاتالیست تری آلکیل آلومینیوم استفاده شده است)، M_b غلظت مونومر، و [C*] غلظت سایت های فعال هستند.

جدول (۶): ثوابت سرعت رشد برای سه نوع سایت [۱۷]

K _p (10 ³ L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Site 1	Site 2	Site 3
TiCl ₄ /MgCl ₂ -AlEt ₃	2.3	0.57	0.09
TiCl ₄ /MgCl ₂ -AlEt ₃ /EB	3.4	0.93	0.18
TiCl ₄ /PPDMP/MgCl ₂ -AlEt ₃ /EB	3.3	1.6	0.3

جدول (۷): غلظت سایت های فعال [۱۷]

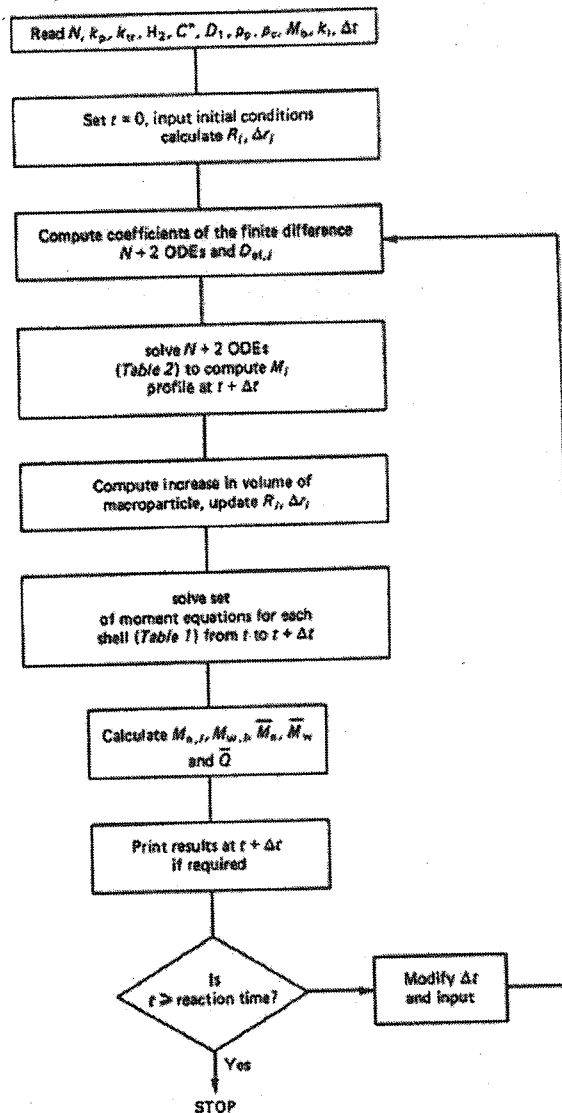
[C* _p] (mol%)	Site1	Site2	Site3
TiCl ₄ /MgCl ₂ -AlEt ₃	0.4	0.4	0.2
TiCl ₄ /MgCl ₂ -AlEt ₃ /EB	0.36	0.46	0.18
TiCl ₄ /PPDMP/MgCl ₂ -AlEt ₃ /EB	0.26	0.68	0.06

همان طور که دیده می شود ثوابت سینتیکی و غلظت سایت ها برای سه حالت بدون الکترون دهنده داخلی و خارجی، بدون الکترون دهنده داخلی و با وجود الکترون دهنده های داخلی و خارجی ارائه شده اند (الکترون دهنده های داخلی و خارجی به ترتیب PPDMP و EB هستند). نتایج نیز بر اساس همین سه حالت در جدول ۸ ارائه شده است. کاهش غلظت سایت های فعال در طول پلیمریزاسیون ناچیز است (به خصوص در زمان های کمتر از ۳ ساعت که در این مقاله استفاده شده است).

جدول (۸)

Results[17]		M _n × 10 ⁻⁴	MWD
experiment	Without donor	0.56	5.7
Model	Without donor	0.60	5.9
experiment	With ED	0.63	4.4
Model	With ED	0.69	4.7
experiment	With ED&ID	0.89	2.7
Model	With ED&ID	0.95	3.1

جدول (۳): فلوجارت برنامه کامپیوتری [۱۶]



روش حل معادلات توسط برنامه کامپیوتری در فلوجارت جدول ۳ مشاهده می شود و پارامترهای مدل در جدول ۴ آورده شده اند.

جدول (۴): مقادیر مرجع برای پارامترهای مدل [۱۶]

Parameter	Value	Unit
D ₁	1 × 10 ⁻⁷	cm ² s ⁻¹
M _b	4.0	mol l ⁻¹
R _{av}	2.0 × 10 ⁻⁵	cm
C*	2.0 × 10 ⁻³	mol site catalyst ⁻¹
k _p	500	l(mol site s ⁻¹)
k _{tr}	186	cm ^{3/2} (mol ^{1/2} s) ⁻¹
H ₂	1.5 × 10 ⁻⁶	mol cm ⁻³
k ₁	0.1	cm s ⁻¹
N	36	
rho _p	0.9	g cm ⁻³
rho	2.26	g cm ⁻³
R ₀	9.5 × 10 ⁻⁴	cm
delta t	10 ⁻³	h

۳- بررسی نتایج

پلیمریزاسیون پروپیلن در حلال تولوئن در دمای 70 °C

همان طور که ملاحظه می‌شود با افزایش میزان هیدروژن، مدل کاهش جرم‌های مولکولی را پیش بینی می‌کند که این اثر مورد انتظار بوده چرا که با افزایش هیدروژن واکنش‌های انتقال بیشتر شده و این باعث کاهش جرم مولکولی متوسط می‌شود. اما علت کاهش توزیع جرم مولکولی با افزایش هیدروژن تغییر غلظت و ثابت سرعت انتشار سایت‌های فعال است و به خصوص اینکه طبق جدول ۹، اثر افزایش هیدروژن روی افزایش K_p سایت‌های بانظم فضایی بالا (site 1) بسیار بیشتر از اثر آن روی K_p سایت‌های با تاکتیسیته کمتر است. علت دیگر پیش بینی کاهش MWD با افزایش هیدروژن توسط مدل این است که هر دو ثابت واکنش انتشار و انتقال بر روی جرم‌های مولکولی و توزیع آن اثر دارند (در واقع نسبت این دو واکنش اثر گذار است). همان طور که قبلاً ذکر شد یک عامل مهم در پهن شدن MWD، توزیع غلظت مونومر در زره است. با افزایش میزان هیدروژن، تاثیر واکنش انتشار و در نتیجه تأثیر غلظت مونومر کاهش می‌یابد و این باعث می‌شود که پروفایل‌های غلظت اثر کمتری روی توزیع جرم مولکولی بگذارند.

کاهش توزیع جرم مولکولی با افزایش میزان هیدروژن توسط Terano [۱۹]، kissin [۲۰]، [۲۱] نیز گزارش شده است و در این مورد نتایج مدل با نتایج تجربی همخوانی دارد.

۵- نتیجه

از بررسی نتایج مدل و هم چنین مقایسه آن با نتایج تجربی می‌توان به چند نتیجه کلی دست یافت.

۱- برای اینکه مدلی بتواند خواص زنجیرهای پلیمری تولید شده و بخصوص جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی و هم چنین ویژگی‌های مهم پلیمر تولید شده توسط کاتالیست‌های هتروژن زیگر-ناتا، مثل پهن بودن جرم مولکولی را به خوبی پیش بینی کند باید هم مقاومت‌های انتقال جرم و هم اثر تعدد انواع سایت فعال را در نظر بگیرد.

۲- اثر تعدد انواع سایت فعال بر روی پهن شدن توزیع جرم مولکولی بیشتر از اثر مقاومت‌های انتقال جرم بر روی این پدیده است. اکثر محققان این نکته را در پلیمریزاسیون زیگر-ناتا با کاتالیست‌های هتروژن و بخصوص در پلیمریزاسیون دوغابی تأیید کرده اند.

۳- برای بررسی اثر پارامترها و متغیرهای مختلف بر روی جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی پلی

همان طور که نتایج نشان می‌دهند پیش بینی های مدل تطابق خوبی با نتایج تجربی دارند، بنابراین برای بدست آوردن مدل مناسبی برای پیش بینی جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی ناگزیر باید اثر مقاومت‌های انتقال جرم و نیز اثر تعدد انواع سایت فعال را باهم در نظر بگیریم.

نکته دیگر این است که با اضافه شدن الکترون دهنده‌ها به سیستم کاتالیستی جرم مولکولی افزایش می‌یابد و توزیع آن باریک‌تر می‌شود. علت این است که همان طور که در جدول‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود الکترون دهنده‌ها اولاً ثابت سرعت پلیمریزاسیون سایت‌ها را افزایش می‌دهند و ثانیاً غلظت آنها را به نفع افزایش غلظت سایت‌های فعال تر تغییر می‌دهند.

۸- اثر هیدروژن

برای بررسی اثر هیدروژن روی جرم‌های مولکولی و توزیع آن از اطلاعات سینتیکی مرجع [۱۸] که مربوط به پلیمریزاسیون پروپیلن در نرمال هپتان توسط سیستم کاتالیستی $MgCl_2$ -TiCl₄-DIBP/AIEt₃ بوده استفاده شده است.

$T(^{\circ}C)$	70
$[Ti](mmol)$	0.45
$[AIEt_3](mmol.L^{-1})$	10
$P_{propylene} (atm)$	2.4

جدول (۹) [۱۸]

$K_p(l.mol^{-1}.s^{-1})$	Site 1	Site 2	Site 3
$H_2/C_3H_6=0$	740	190	200
$H_2/C_3H_6=0.1$	3030	740	300
$H_2/C_3H_6=0.15$	3720	830	250

جدول (۱) [۱۸]

$[C_p^*] (mmol/molTi)$	Site 1	Site 2	Site 3
$H_2/C_3H_6=0$	6.0	6.4	4.4
$H_2/C_3H_6=0.1$	4.7	3.2	6.0
$H_2/C_3H_6=0.15$	3.3	2.1	5

جرم‌های مولکولی و توزیع جرم مولکولی توسط مدل ارائه شده در این فصل با پارامترهای مدل جدول ۴ و مشخصات سینتیکی جداول ۹ و ۱۰ برای زمان ۱/۵ ساعت محاسبه گردیده و نتایج در جدول ۱۱ آورده شده اند.

جدول (۱۱):

H_2/C_3H	0	0.1	0.15
$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	51	42	37
$\overline{M}_w \times 10^{-3}$	316	229	191
MWD	6.2	5.4	5.1

- Morini, G., Albizzati, E., Balbontin, G., and Mingozi, I., *Macromolecules*, 1996:29:5770-5776.
- Chadwick, J.C., Morini, G., Balbontin, G., *Macromolecular Chemistry and physics* 1998:199:1873-1878.
- Shimizu, F., Pater, J.T.M., and Weickert, G., *Journal of Applied Polymer and Science*, 2001:81:1035-1047.
- Ystense, M., *Journal of Catalysis*, 1991:129:383.
- Damiani, D.E., and Ferreira, M.L., *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 1999:150:53-69.
- Nagel, E.J., and Ray, W.H., *Industrial Engineering and Chemistry, Product Research and Development*, 1980:19:372-379.
- Simonazzi, T., Cecchin, G., and Mazzaullo, S., *Progress in Polymer Science*, 1991:16:303-329.
- Mattos Neto, A.G., and Pinto, J.C., *Chemical Engineering Science*, 2001:56:4043-4057.
- Kiparissides, C., Kanellopoulos, V., and Dompazis, G., *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005:292:525-536.
- Sarkar, P., and Gupta, S.K., *Polymer*, 1991:32(15):2842-2852.
- Wang, Q., Murayana, N., Liu, B., and Terano, M., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005:206:961-966.
- Bukatov, G.D., and Zakharov, V.A., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001:202:2003-2009.
- Terano, M., Tashino, K., Endo, M., Mori, H., *Journal of Molecular Catalysis. A:Chemical*, 1999:145:153-158.
- Kissin, Y.V., Rishina, L.A., and Vizen, E.I., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2002:40:1899-1911.
- Kissin, Y.V., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2003:41:1745-1758.
- [۷] پروپیلن سنتز شده توسط کاتالیست‌های هتروژن زیگلر-ناتا باید تاثیر آنها را بر روی دو پدیده مذکور، یعنی مقاومت‌های انتقال جرم و هم چنین تعدد انواع سایت فعال، بررسی کرد. هر عاملی که باعث تشدید گرادیان غلظت داخل ذره شود، ونیز هر عاملی که توزیع انواع سایت فعال را پهن کند باعث پهن تر شدن توزیع جرم مولکولی می‌شود.
- [۸] هم چنین هر عاملی که باعث افزایش سرعت واکنش انتشار نسبت به واکنش انتقال شود، مانند افزایش غلظت مونومر ونیز افزایش غلظت سایت‌های فعال تر (دارای ثابت سرعت انتشار بزرگ تر)، موجب افزایش جرم مولکولی می‌شود.
- [۹]
- [۱۰]
- [۱۱]
- [۱۲]
- [۱۳]
- [۱۴]
- [۱۵]
- [۱۶]
- [۱۷]
- [۱۸]
- [۱۹]
- [۲۰]
- [۲۱]
- [۲۲]
- [۲۳]
- [۲۴]
- [۲۵]
- [۲۶]
- [۲۷]
- [۲۸]
- [۲۹]
- [۳۰]
- [۳۱]
- [۳۲]
- [۳۳]
- [۳۴]
- [۳۵]
- [۳۶]
- [۳۷]
- [۳۸]
- [۳۹]
- [۴۰]
- [۴۱]
- [۴۲]
- [۴۳]
- [۴۴]
- [۴۵]
- [۴۶]
- [۴۷]
- [۴۸]
- [۴۹]
- [۵۰]
- [۵۱]
- [۵۲]
- [۵۳]
- [۵۴]
- [۵۵]
- [۵۶]
- [۵۷]
- [۵۸]
- [۵۹]
- [۶۰]
- [۶۱]
- [۶۲]
- [۶۳]
- [۶۴]
- [۶۵]
- [۶۶]
- [۶۷]
- [۶۸]
- [۶۹]
- [۷۰]
- [۷۱]
- [۷۲]
- [۷۳]
- [۷۴]
- [۷۵]
- [۷۶]
- [۷۷]
- [۷۸]
- [۷۹]
- [۸۰]
- [۸۱]
- [۸۲]
- [۸۳]
- [۸۴]
- [۸۵]
- [۸۶]
- [۸۷]
- [۸۸]
- [۸۹]
- [۹۰]
- [۹۱]
- [۹۲]
- [۹۳]
- [۹۴]
- [۹۵]
- [۹۶]
- [۹۷]
- [۹۸]
- [۹۹]
- [۱۰۰]

۶- منابع

- [۱] Barbe, P.C., Noristi, L., *Macromolecular Rapid Communication*, 1983:4:249.
- [۲] Keii, T., Doi, Y., *Macromolecular Chemie*, 1984:185:1537.
- [۳] Galvan, R., and Tirrell, M. *Chemical Engineering and science*, 1986:41:2385.
- [۴] Galvan, R., and Tirrell, M. *computers and Chemical Engineering*. 1986:10:77.
- [۵] Chein, J.C.W., Kuo C.I., *Journal of polymer Science*, 1985:23:723-729.
- [۶] Junting, X., Feng, L., Yang, S., *European Polymer Journal*, 1998:34:431-434.