

# پلیمر شدن دوغابی پروپیلن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن فعال

## زیگلر-ناتا $MgCl_2[Mg(OEt)_2]/TiCl_4/DNBP/TEA/DMDCHS$

Slurry Polymerization of Propylene Using High Activity Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst,  
 $MgCl_2[Mg(OEt)_2]/TiCl_4/DNBP/TEA/DMDCHS$

غلامحسین ظهوری<sup>۱</sup>، رفیعه جم‌جاه<sup>۲</sup>، مهدی نکومش‌حقیقی<sup>۳</sup>، مصطفی زاهدی<sup>۴</sup>

۱. دانشگاه مردوسی مشهد، دانشکده علوم، ۲. پژوهشگاه پلیمر ایران، ۳. امور تحقیق و توسعه پتروشیمی اراک

دریافت: ۱۳۹۷/۸/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷

### چکیده

کاتالیزور ناهمگن از نوع  $TiCl_4$  نگهداری شده روی  $Mg(OEt)_2$  با استفاده از الکترون دهنده داخلی دی‌نرمال بوتیل فتالات (DNBP) تهیه شد. پلیمر شدن پروپیلن به صورت دوغابی در هپتان نرمال با استفاده از این کاتالیزور در شرایط متفاوت مورد مطالعه قرار گرفت. از نری اتیل آلومینیم (TEA) به عنوان کمکت کاتالیزور و دی‌متوکسی‌دی‌سیکلوهگزیل سیلان (DMDCHS) بعنوان الکترون دهنده خارجی استفاده شد. در ضمن، آثار غلظت TEA، دما، فشار و گاز  $H_2$  بر پلیمر شدن و اثر این عوامل بر درصد شاخص نکت آرایش (I.I) و وزن مولکولی متوسط برمسی گرانروی ( $M_w$ ) برای پلیمرهای حاصل نیز بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور زیگلر-ناتا، پلی پروپیلن، پلیمر شدن دوغابی، شاخص نکت آرایش، سیزیم انوکسید

**Key Words:** Ziegler-Natta catalyst, polypropylene, slurry polymerization, isotacticity index,  $Mg(OEt)_2$

### مقدمه

پلی پروپیلن (PP) یکی از پر مصرفترین مواد پلیمری در جهان است که مصرف آن روز به روز افزایش می‌یابد. میزان مصرف این پلیمر در سال ۱۹۷۰، ۱/۵ میلیون تن، در ۱۹۹۰ حدود ۱۳ میلیون تن و در ۱۹۹۵، ۱۹ میلیون تن بوده است و پیش‌بینی می‌شود که میزان مصرف این پلیمر در سال ۲۰۰۰ به حدود ۲۵ میلیون تن برسد [۱]. پلیمر شدن پروپیلن تنها با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا امکان‌پذیر است. از زمان کشف  $MgCl_2$  به‌عنوان بهترین نگهدارنده کاتالیزور  $TiCl_4$  برای ساخت PP، مقاله‌های بسیار زیادی در زمینه پلیمر شدن پروپیلن به چاپ رسیده است [۲،۳]. اما به علت پیچیده بودن ماهیت این کاتالیزورها و تعداد زیاد اجزای کاتالیزور مورد استفاده عواملی چون نقش اجزای

کاتالیزور، ساختار مراکز فعال و مکانیسم فرایند هنوز در دست مطالعه است [۴،۵]. در اغلب مطالعات واکنش پلیمر شدن عمده‌ترین مسئله مورد مطالعه و بحث کاتالیزور است، هر چند مطالعات زیادی در زمینه سینتیک پلیمر شدن و اندازه‌گیری غلظت مراکز فعال صورت گرفته است [۶،۷]. فرمول کلی این کاتالیزورها  $TiCl_4$ /الکترون دهنده داخلی / یک ترکیب Mg است. استفاده از  $Mg(OEt)_2$  که طی فرایند ساخت کاتالیزور به  $MgCl_2$  تبدیل می‌شود تقریباً از ۱۵ سال پیش آغاز گردید و این ترکیب نقش بسیار مؤثری به‌عنوان نگهدارنده کاتالیزور داشته است [۸،۹]. در سیستم این کاتالیزورها علاوه بر الکترون دهنده داخلی در هنگام پلیمر شدن از الکترون دهنده خارجی نیز استفاده می‌شود.

شد. الکت مولکولی قبل از استفاده حداقل به مدت ۲۴ ساعت جهت فعال شدن در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. سیلیکاژل مصرفی نیز از شرکت آلدریج خریداری و در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  فعال گردید و برای خشک کردن اتمسفر محیط کار از آن استفاده شد.

#### دستگاهها

مشخصات دستگاههای مورد استفاده در مرجع ۱۴ و ۱۵ آمده است. مقادیر K و  $\alpha$  در فرمول  $\text{KM}\bar{V}^{\alpha}[\eta]$  به ترتیب برابر  $0.1 \times 10^{-5}$  و  $11/0$  و  $0.80$  در نظر گرفته شده‌اند [۱۶].

#### روش

تهیه سیستم کاتالیزوری  $\text{MgCl}_2[\text{Mg}(\text{OEt})_2]/\text{DNBP}/\text{TiCl}_4$  این کاتالیزور براساس مدارک موجود در پژوهشگاه پلیمر ایران تهیه و آماده پلیمر شدن گردید.

#### نتایج

##### اثر غلظت TEA بر پلیمر شدن PP

پروپیلن تحت فشار  $5/0$  bar و دمای  $60^{\circ}\text{C}$  پلیمر شد. پلیمر شدن در نسبتهای مولی متفاوت TEA/DMDCHS/TEA انجام گرفت. غلظت الکترون دهنده خارجی و Ti ثابت نگه داشته شد و غلظتهای متفاوتی از TEA مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول ۱ ارائه شده است. همان طور که مشخص است، با افزایش غلظت TEA میزان محصول دهی کاتالیزور به ماکسیمم می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. بیشترین محصول دهی در حدود غلظت  $15 \text{ mmol/dm}^3$ ، یعنی نسبت مولی TEA:DMDCHS:Ti برابر  $209:105:1$  بدست می‌آید. در این نسبت مولی شاخص تک آرایشی برابر  $96/89$  درصد است. سرعت کاهش محصول دهی در نسبتهای مولی زیاده‌تر از حالت بهینه بیشتر است

این کاتالیزورها در صورت استفاده از الکترون دهنده‌های مناسب می‌توانند PP با شاخص تک آرایشی بالا ایجاد کنند. نوع الکترون دهنده اهمیت خاصی در میزان محصول دهی و شاخص تک آرایشی کاتالیزور دارد [۱۱، ۱۰، ۸]. در کاتالیزورهایی که ترکیب فنالات به عنوان الکترون دهنده داخلی در ساختار آنها بکار گرفته می‌شود، از یک ترکیب سیلان به فرمول کلی  $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  (۴-۱، n= آلکیل یا فنیل و R= آلکیل  $\text{C}_1$ ،  $\text{C}_2$ ) نیز به عنوان الکترون دهنده خارجی استفاده می‌شود. استفاده از این نوع الکترون دهنده‌های داخلی و خارجی در بسیاری از کارهای تحقیقاتی و صنعتی متداول است. البته، نکته مهم این است که در سالهای اخیر از کاتالیزورهای همگن نوع متالوسین و متیل آلومینواکسین برای پلیمر شدن پروپیلن استفاده شده و نتایج بسیار خوبی بدست آمده است. این کاتالیزورها برای تهیه PP هم آرایش نیز نتایج خوبی را نشان داده‌اند [۱۲، ۱۳].

#### تجربی

##### مواد

مشخصات کامل هپتان نرمال، هگزان نرمال، تولوئن، DNBP،  $\text{TiCl}_4$ ، کسلوبترین و دکالین در مرجع ۱۴ آمده است. پروپیلن از نوع پلیمر شدنی به صورت مایع در سیلندر تحت فشار را مجتمع پتروشیمی اراک تامین کرد. گاز پروپیلن قبل از استفاده از ستونی به طول تقریبی ۱ m و قطر تقریبی ۱۰ cm حاوی الکت مولکولی فعال شده  $4A/13X$  جهت خلوص بیشتر عبور داده شد. TEA که از شرکت اسچرینگ خریداری شده بود به صورت محلول با غلظت ۱ M در هپتان نرمال تهیه و مصرف شد و  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  به عنوان نگهدارنده اولیه مورد استفاده قرار گرفت. این ماده را نیز مجتمع پتروشیمی اراک در اختیار پژوهشگاه پلیمر ایران قرار داد و مستقیماً مصرف شد.

الکت مولکولی نوع  $4A/13X$  از شرکت آلدریج خریداری

جدول ۱- اثر غلظت TEA به عنوان کمک کاتالیزور بر رفتار پلیمر شدن پروپیلن برای سیستم

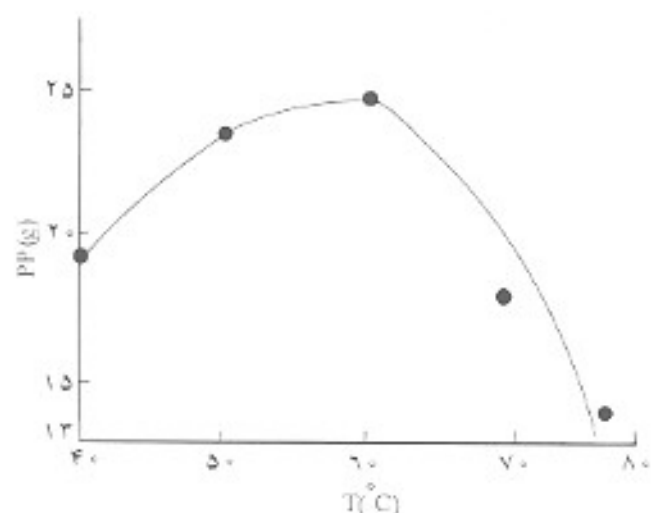
کاتالیزوری  $\text{MgCl}_2[\text{Mg}(\text{OEt})_2]/\text{DNBP}/\text{TiCl}_4/\text{TEA}/\text{DMDCHS}$

$\bar{M}_v$	Li (%)	وزن PP (g)	TEA:DMDCHS:Ti (نسبت مولی)	غلظت TEA ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )
$2/5 \times 10^5$	98/39	16/49	139:105:1	10
$1/8 \times 10^5$	95/91	21/73	181:105:1	13
	96/89	24/66	209:105:1	15
$1/6 \times 10^5$	95/91	22/20	251:105:1	18
$1/5 \times 10^5$	94/84	24/20	279:105:1	20

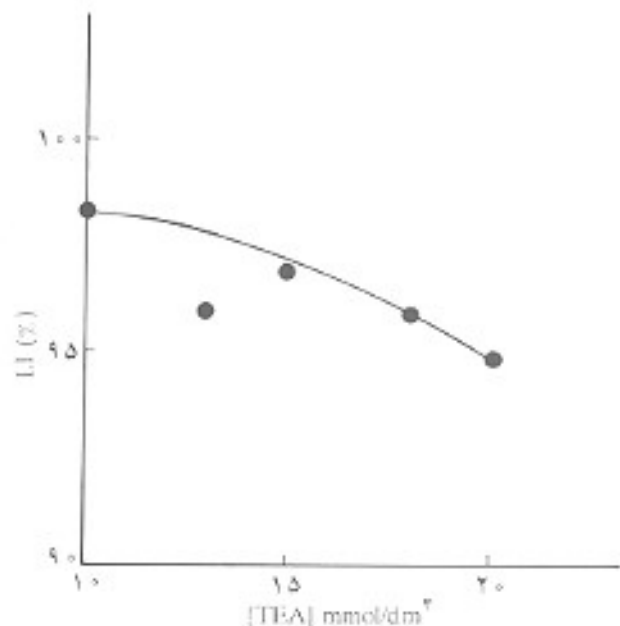
TEA:DMDCHS:Ti برابر ۱:۱۰۵:۱ و در فشار ثابت ۰/۵ bar، مطالعه شده است. دما باعث سهولت و سرعت تشکیل مراکز فعال، افزایش سرعت آلکیل‌دار شدن و سرانجام افزایش سرعت واکنش می‌شود. جدول ۲ نتایج بدست آمده از اثر دما را بر میزان محصول دهی کاتالیزور، شاخص نک آرایشی و وزن مولکولی متوسط بر مبنای گرانیوی نشان می‌دهد. افزایش دما باعث کاهش  $\bar{M}_n$  و  $\bar{M}_w$  می‌گردد، اما میزان محصول دهی کاتالیزور از دمای ۴۰ تا ۶۰ C افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. حداکثر محصول در حوالی دمای ۶۰ C بدست می‌آید. چگونگی تغییرات مقدار محصول بدست آمده بر حسب وزن PP حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. شرایط آزمایش مانند شرایط جدول ۱ است.

#### اثر غلظت گاز هیدروژن بر پلیمر شدن پروپیلن

گاز هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر برای کنترل جرم مولکولی پلی‌اولفین‌هایی بکار برده می‌شود که با استفاده از روش زیگلر-ناتا تهیه می‌شوند [۱۷، ۱۸]. اجزای پلیمر با جرم مولکولی زیاد سبب بروز مشکلاتی در فراورش پلیمر می‌شوند. به همین جهت از  $H_2$  برای کاهش جرم مولکولی استفاده می‌شود. گاز هیدروژن ماده‌ای است ارزان قیمت و کاربرد آن آسان است و ناخالصی در پلیمر و سیستم کاتالیزوری ایجاد نمی‌کند. در کار اخیر این گاز قبل از TEA به راکتور تزریق شد، تا جی‌اِن‌اِن اگر ناخالصی همراه آن باشد، به کمک TEA اضافی، که به راکتور افزوده شده است، از بین برود. پلیمر شدن در دمای ۶۰ C و نسبت مولی TEA:DMDCHS:Ti برابر ۱:۱۰۵:۱ انجام گرفت. غلظت‌های متفاوتی از آن جهت بهینه‌سازی مقدار  $H_2$  لازم بر اساس بیشترین



شکل ۲- اثر دما بر میزان محصول بدست آمده (شرایط پلیمر شدن مطابق جدول ۲ است).



شکل ۱- اثر غلظت TEA بر شاخص نک آرایشی پلی‌پروپیلن بدست آمده (شرایط پلیمر شدن مطابق جدول ۱ است).

تا نسبت‌های کمتر از این حالت.

شکل ۱ اثر غلظت TEA را بر شاخص نک آرایشی پلیمر که مطابق با شرایط جدول ۱ بدست آمده است، نشان می‌دهد. میزان شاخص نک آرایشی پلیمر حاصل با افزایش غلظت TEA کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند ناشی از کاهش وزن مولکولی پلیمرها در اثر انتقال زنجیر به کمک TEA باشد.  $\bar{M}_n$  نیز کاهش می‌یابد، زیرا انتقال زنجیر در مجاورت مقدار زیادتر TEA آسانتر و بیشتر صورت می‌گیرد. حجم هپتان نرمال ۴۰۰ mL، دما ۶۰ C، غلظت  $Ti$   $179 \text{ mmol/cm}^3$ ، فشار ۰/۵ bar و مدت پلیمر شدن ۲ h بوده است.

#### اثر دما بر پلیمر شدن پروپیلن

اثر دماهای متفاوت ۴۰-۷۵ C بر پلیمر شدن پروپیلن در نسبت مولی

جدول ۲- اثر دما بر رفتار پلیمر شدن پروپیلن.

$\bar{M}_v$	LI (%)	وزن PP (g)	TEA:DMDCHS:Ti (نسبت مولی)	دما (°C)
$2/5 \cdot 10^5$	۹۸/۳۹	۱۶/۴۹	۱۳۹:۱۰۵:۱	۴۰
$1/۸ \cdot 10^5$	۹۵/۹۱	۲۱/۷۳	۱۸۱:۱۰۵:۱	۵۰
	۹۶/۸۹	۲۴/۶۶	۲۰۹:۱۰۵:۱	۶۰
$1/۶ \cdot 10^5$	۹۵/۹۱	۲۲/۲۰	۲۵۱:۱۰۵:۱	۷۰
$1/۵ \cdot 10^5$	۹۴/۸۴	۲۴/۲۰	۲۷۹:۱۰۵:۱	۷۵

\* شرایط آزمایش مطابق جدول ۱ است.

جدول ۳- اثر غلظت گاز H<sub>۲</sub> به عنوان عامل انتقال زنجیر بر رفتار پلیمر شدن پرویلین.

$\bar{M}_v$	LI (%)	وزن PP (g)	غلظت H <sub>۲</sub> (cm <sup>3</sup> dm <sup>-3</sup> )
۱/۲×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۶/۸۹	۲۱/۲۴	۰
۰/۷×۱۰ <sup>۵</sup>	۸۸/۷۰	۲۳/۸۹	۲۵
۰/۸×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۴/۲۲	۲۶/۴۰	۵۰
۰/۹۷×۱۰ <sup>۵</sup>	۸۷/۷۶	۴۵/۱۲	۷۵
۰/۸×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۱/۹۹	۴۰/۵۷	۱۰۰
۰/۷×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۲/۶۰	۳۸/۱۷	۱۲۵

\* شرایط آزمایش مطابق جدول ۱ است.

محصول ممکن بکار گرفته شد. نتایج بدست آمده در جدول ۳ نشان داده شده است. افزایش گاز H<sub>۲</sub> به محیط واکنش باعث افزایش چشمگیری در میزان محصول دهی کاتالیزور گردید. حداکثر محصول در غلظت ۷۵ cm<sup>3</sup> dm<sup>-3</sup> بدست آمد. بطور کلی، نتایج زیر اثر گاز H<sub>۲</sub> اضافه شده بر سیستم پلیمر شدن حاصل شد:

- افزایش گاز H<sub>۲</sub> سبب افزایش محصول دهی کاتالیزور شد، هرچند این افزایش دارای نقطه ماکسیمی در حدود ۷۵ cm<sup>3</sup> dm<sup>-3</sup> بود.

-  $\bar{M}_v$  پلیمر بدست آمده با افزایش میزان گاز H<sub>۲</sub> کاهش یافت.

- شاخص تک آرایشی پلیمر بدست آمده با افزایش میزان گاز H<sub>۲</sub> به مقدار جزئی کاهش یافت.

اثر فشار بر پلیمر شدن پرویلین

در دمای ۶۰ C و در شرایط بهینه بدست آمده در آزمایشهای پیشین پلیمر شدن پرویلین تحت فشارهای متفاوت مونومراز ۰/۵ تا ۷ bar بررسی شد. نتایج بدست آمده از پلیمر شدن تحت فشارهای متفاوت در جدول ۴ نشان داده شده است. میزان محصول دهی کاتالیزور در محدوده فشار مورد مطالعه بطور خطی افزایش می یابد (شکل ۳).

$\bar{M}_v$  پلیمر حاصل با افزایش فشار افزایش یافت و شاخص تک آرایشی پلیمر بدست آمده تحت فشارهای مورد بررسی تغییرات چندانی را نشان نداد. شرایط کلی پلیمر شدن همانند شرایط آزمایشهای قبل است.

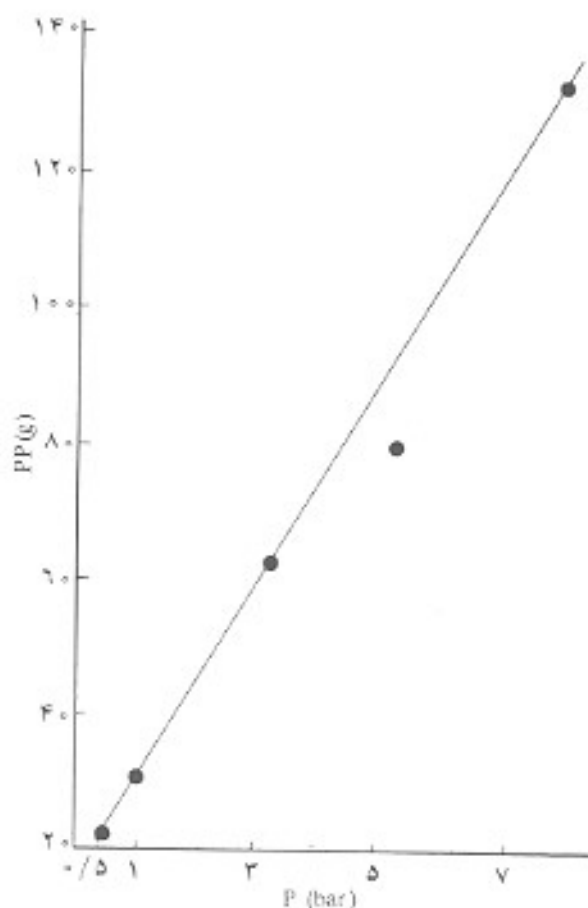
### بحث

کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر-ناتا حدود ۴۵ سال است که برای پلیمر شدن پرویلین بکار گرفته می شوند. برای پلیمر شدن پرویلین نه تنها میزان

جدول ۴- اثر فشار مونومر بر رفتار پلیمر شدن پرویلین.

$\bar{M}_v$	LI (%)	وزن PP (g)	فشار (bar)
۱/۶×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۵/۵۹	۲۱/۳۵	۰/۵
۱/۸×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۳/۲۸	۳۰/۰۱	۱
۳/۲×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۳/۴۰	۶۲/۶۳	۳
۳/۷×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۴/۹۶	۷۸/۸۷	۵
۵/۸×۱۰ <sup>۵</sup>	۹۵/۸۶	۱۳۲/۱۵	۷

محصول دهی کاتالیزور اهمیت دارد، بلکه شاخص تک آرایشی نیز عامل بسیار مهمی است که باید در طراحی کاتالیزور و شرایط پلیمر شدن مد نظر متخصصان این رشته قرار گیرد. به همین جهت، از الکترون دهنده های مناسب در شرایط خاص برای ساختن کاتالیزور و در پلیمر شدن استفاده می شود. ترکیب آلکیل فلزی که متداولترین آن TEA



شکل ۳- مقدار پلی پرویلین بدست آمده در فشارهای متفاوت مونومر (شرایط پلیمر شدن مطابق جدول ۱ است).

درصد شاخص تک آرایشی می شود، اما میزان محصول پلیمر بدست آمده را افزایش می دهد و به حد بیته ای می رساند. در غلظت بیشتر از این حد میزان محصول پلیمر کاهش می یابد.

۲- افزایش دما از ۴۰ تا ۷۵ °C سبب کاهش  $M_n$  و درصد شاخص تک آرایشی می شود. میزان محصول بدست آمده تا دمای ۶۰ °C به بالا کاهش می یابد که یکی از دلایل آن می تواند افزایش فشار حلال و کاهش انحلال پذیری پروپیلن در حلال در دمای بالا باشد.

۳- با افزایش غلظت گاز  $H_2$  که به عنوان عامل انتقال زنجیر در پلیمر شدن پروپیلن بکار برده می شود،  $M_n$  کاهش می یابد. محصول بدست آمده با افزایش غلظت این گاز تا میزان  $75 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$  به حداکثر میزان خود می رسد و پس از آن با افزایش بیشتر این گاز به میزان جزئی کاهش می یابد.

۴- در محدوده مورد مطالعه افزایش فشار مونومر پروپیلن سبب افزایش  $M_n$  و میزان محصول می شود.

### مراجع

1. Moore E. P.; *Polypropylene Handbook*; Hanser, 1996.
2. Barbe P. C., Cecchin G. and Noristi L.; *Adv. Polym. Sci.*; **81**, 1, 1987.
3. Chien J. C. W., Weber S. and Hu. Y.; *J. Polym. Sci.*; **A27**, 1489, 1989.
4. Soga K., Shiono T. and Doi Y.; *Makromol. Chem.*; **189**, 1531, 1988.
5. Ystenes M.; *J. Catalysis*; **129**, 383, 1991.
6. Tait P. J. T., Zohuri G. H. and Kells A. M.; *Macromol. Symp.*; **89**, 125-38, 1995.
7. Guyot A. et al.; *Macromol. Symp.*; **89**, 39-54, 1995.
8. Jeong Y. T. et al.; *Macromol. Chem., Rapid Commun.*; **12**, 5-7, 1991.
9. Ohnishi R. et al.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **12**, 19-22, 1991.
10. Kashiwa N. and Kojoh S.; *Macromol. Symp.*; **89**, 27-37, 1995.
11. Chadwick J. C. et al.; *Makromol. Chem. Phys.*; **195**, 1, 162-72, 1994.
12. Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H. J. and Woldt R.; *Angew. Chem.*; **92**, 396, 1980.
13. Soga K. and Kaminaka M.; *Makromol. Chem.*.

است به عنوان کمک کاتالیزور از اجزای اجتاب ناپذیر کاتالیزور است که نقش مهمی در پلیمر شدن کاتالیزوری زیگلر-ناتا دارد. افزایش محصول دوغایی کاتالیزور با افزایش غلظت TEA تا حد بیته ای می تواند به حذف ناخالصیه، آلکیل دار شدن کاتالیزور برای تشکیل مراکز فعال و کاهش  $Ti^{4+}$  به  $Ti^{3+}$ ، که برای پلیمر شدن پروپیلن فعال است، منجر شود، هر چند اضافه بودن TEA سبب کاهش بعدی  $Ti^{3+}$  به  $Ti^{2+}$  می شود که دیگر برای پلیمر شدن پروپیلن فعال نیست [۲۲-۱۹]. TEA علاوه بر نقشهای یاد شده عامل انتقال زنجیر است که بدین ترتیب سبب کاهش  $M_n$  می شود. کاهش درصد شاخص تک آرایشی پلیمر بدست آمده در اثر افزایش TEA را به کاهش جرم مولکولی پلیمر نسبت داده اند که باعث افزایش انحلال پذیری آن در هپتان جوشان می گردد که این حلال برای اندازه گیری درصد شاخص تک آرایشی بکار می رود [۲۳]. از طرفی، افزایش TEA ممکن است باعث استخراج مقداری از الکترون دهنده داخلی کاتالیزور شود که بر درصد شاخص تک آرایشی اثر می گذارد [۲۴، ۲۵، ۲۴].

افزایش دما باعث سهولت رسیدن مونومر به مراکز فعال شده و انرژی فعال سازی لازم را برای انتشار پلیمر تأمین می کند. افزایش دما بالاتر از دمای بیته باعث از بین رفتن مراکز فعال [۲۶] و کاهش انحلال پذیری مونومر در محیط واکنش (کاهش غلظت مونومر) می شود. استفاده از گاز  $H_2$  به عنوان عامل انتقال زنجیر در سیستم پلیمر شدن کاتالیزوری زیگلر-ناتا متداول است [۲۸، ۲۷] که مسلماً باعث کاهش وزن مولکولی می شود. انتقال زنجیر از مرکز فعال موجب سهولت انتقال جرم به مرکز فعال می گردد. افزایش گاز  $H_2$  به صورت اضافی غلظت مونومر در محیط واکنش را کاهش می دهد که می تواند خود سبب کاهش فعالیت پلیمر شدن در غلظتهای زیاد گاز  $H_2$  باشد. از طرفی، ادعا می شود که مرکز  $Ti-H$  تشکیل شده در اثر انتقال زنجیر پلیمر از  $Ti-P$  ( $P$ ، زنجیر پلیمر)، که به وسیله گاز  $H_2$  ایجاد می گردد، فعالیت کمتری از  $Ti-C$  برای پلیمر شدن دارد [۳۰، ۲۹].

افزایش فشار مونومر سبب افزایش غلظت آن در محیط واکنش می شود. از آنجا که رابطه مستقیم بین سرعت پلیمر شدن و فشار مونومر وجود دارد، به همین جهت با ازدیاد فشار میزان پلیمر بدست آمده نیز افزایش می یابد و مقدار آن بطور پیوسته با افزایش فشار مونومر زیاد می شود.

### نتیجه گیری

پلمر شدن دوغایی پروپیلن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن زیگلر-ناتا از چند جنبه ارزیابی شد که نتایج زیر بدست آمد:

۱- افزایش غلظت TEA در سیستم پلیمر شدن باعث کاهش  $M_n$  و

- Chem. Ed.*; **A29**, 505, 1991.
22. Soga K., Sano T. and Ohnishi R.; *Polym. Bull.*; **4**, 157, 1981.
23. Soga K. and Siono T.; *Polym. Bull.*; **8**, 261, 1982.
24. Busico P. et al.; *Makromol. Chem.*; **186**, 1279, 1985.
25. Galli P., Barbe P. C. and Noristi L.; *Angew. Makromol. Chem.*; **120**, 73, 1984.
26. Zohuri Gh., Ph.D Thesis, UMIST, UK, 1992.
27. Schindler A.; *J. Polym. Sci.*; **C4**, 81, 1963.
28. Hoffmen B. A. and Fries B. A.; *J. Polym. Sci.*; **C109**, 1963.
29. Böhm L. L.; *Polymer*; **19**, 545, 1978.
30. Chien J. C. W. and Kuo C. I.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **A24**, 2707, 1986.
- Rapid Commun.*; **13**, 221, 1992.
- ۱۴- ظهیری غلامحسین و همکاران، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، سال دهم، شماره ۳۷، صفحه ۱۴۷، پائیز ۱۳۷۶.
- ۱۵- تیت پیر، ظهیری غلامحسین، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، سال نهم، شماره ۳۳، صفحه ۱۵۹، پائیز ۱۳۷۵.
16. Brandrup J. and Immergut B. H.; *Polymer Handbook*; 3rd ed.; **7**, 1-7, 1989.
17. Vandenberg E. J., Hercules Inc.; U.S. Pat. 3, 051, 690; 1962.
18. Parsons I. W. and Al-Turki T. M.; *Polymer Commun.*; **30**, 72, 1989.
19. Chien J. C. W., Wu J. C. and Kuo C. I.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **20**, 2019, 1982.
20. Spitz R. et al.; *J. Molecular Catalysis*; **50**, 150, 1989.
21. Chien J. C. W. and Nozaki T.; *J. Polym. Sci., Polym.*