

بررسی عوامل مؤثر بر سینتیک پلیمر شدن پلی اتیلن سنگین

Study of Effective Parameters on Polymerization Kinetics of HDPE

مازیار صدیقی مقدم^۱، وحید حدادی اصل^{۱*}، سید محمد مهدی مرتضوی^۲

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۱۲/۱۶، پذیرش: ۸۵/۵/۱۸

چکیده

پلیمر شدن پلی اتیلن سنگین با استفاده از کاتالیزور THT در فشار ۷ bar و دمای ۷۰°C به طور نیمه پیوسته در راکتور ۵ لیتری به حالت دوغابی و بدون استفاده از هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر و کنترل کننده وزن مولکولی انجام شد. در این مطالعه، اثر کمک کاتالیزورهای مختلف شامل تری اتیل آلومینیم، تری ایزوبوتیل آلومینیم و تری n-اکتیل آلومینیم بر سینتیک پلیمر شدن بررسی شد. همچنین، برای بررسی اثر دما و فشار، با استفاده از کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیم، پلیمر شدن در دما و فشارهای مختلف انجام شد. مشاهده شد، با افزایش غلظت کمک کاتالیزور نسبت به تیتانیم سرعت پلیمر شدن افزایش یافته و پس از رسیدن به مقداری بهینه کاهش می یابد. همچنین، هنگامی که از کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیم استفاده می شود، پلیمر شدن با سرعت و بازده بیشتری نسبت به تری ایزوبوتیل آلومینیم و تری n-اکتیل آلومینیم انجام می شود. کمک کاتالیزور تری ایزوبوتیل آلومینیم فعال تر از کمک کاتالیزور n-اکتیل آلومینیم است. همچنین، اثر غلظت هر سه کمک کاتالیزور بر سرعت پلیمر شدن، مطابق با معادلات Longmuir-Hineshelwood بدست آمد. نتایج نشان می دهد که نمودار واکنش پذیری کاتالیزور بر حسب دما دارای مقداری حداکثر در دمای ۷۰°C است. در این میان مشخص شد که سرعت پلیمر شدن با توان ۱/۶۹ فشار مونومر متناسب است.

واژه های کلیدی

سرعت پلیمر شدن،
کاتالیزور زیگلر-ناتا،
دما، فشار،
کمک کاتالیزور HDPE

مقدمه

پلی اتیلن و پلی پروپیلن از مواد پلاستیکی مهم در جهان به شمار می آیند [۴]. مهمترین فرایند تولید پلی اولفینها، پلیمر شدن آنها با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر-ناتا است. در این فرایند از فلزات غیر واسطه گروههای IV-VIII و آلکیل فلزات بر پایه فلزهای گروه I-III (به عنوان

با کشف زیگلر-ناتا تحولی عظیم در صنعت پلیمر جهان ایجاد شد، طوری که تا به امروز سهم عمده تولیدات پلیمری، محصولات تولیدی از این نوع کاتالیزورها را در بر می گیرد [۱-۳]. پلی اولفینها از مهمترین پلیمرهای مصرفی اند، که با استفاده از این کاتالیزور تولید می شوند. امروزه

Key Words

polymerization rate,
Ziegler-Natta catalyst,
temperature, pressure,
HDPE catalyst aid

* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام نگار: haddadi@aut.ac.ir

تجربی

مواد

هگزان از پتروشیمی اراک تهیه و برای خالص سازی بیشتر و حذف آلودگیها روی الک مولکولی و نوار سدیم نگهداری شد. گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد از شرکت رهام و گاز اتیلن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد از شرکت قائم اصفهان تهیه شد. کاتالیزور THT که تک نگهدارنده و بر پایه منیزیم اتوکسید است، از واکنش تیتانیم تتراکلرید با نگهدارنده در واحد پلی اتیلن سنگین پتروشیمی اراک طبق روشی خاص تهیه می شود، به شکل دوغاب از آن واحد تهیه شد. تری اتیل آلومینیم (TEAL) از شرکت Fluka و تری ایزوبوتیل آلومینیم (TiBAI) و تری n-کتیل آلومینیم (TnOAl) از شرکت آلد ریچ تهیه و بدون خالص سازی استفاده شدند.

روشها

پلیمر شدن

پلیمرشدن پلی اتیلن سنگین در راکتور ۵ لیتری استیل ساخته شده در شرکت بوچی به حالت دوغابی انجام شد. این راکتور مجهز به همزن از نوع لنگری با نیروی الکترومغناطیس و حسگرهای دور همزن، دما و فشار است. دمای راکتور به وسیله یک چرخش دهنده سیال (circulator) مدل HT از شرکت Huber کنترل می شود. برای انجام پلیمرشدن، ابتدا راکتور به منظور حذف آلودگیها به مدت ۲ h تحت جریان نیتروژن در دمای ۸۰°C، که به وسیله چرخش دهنده سیال تامین می شود قرار گرفت. بعد از مدت زمان مورد نظر دمای راکتور تا ۵۰°C کاهش یافت، سپس مقدار ۲ L هگزان به عنوان حلال محیط و واکنش تحت جریان نیتروژن به راکتور منتقل شد. در مرحله بعد، ابتدا مقدار غلظت مورد نظر کمک کاتالیزور، که قبلا در محیط dry box به حالت محلول یک مولار آماده شده بود، به وسیله سرنگ به راکتور وارد شد. پس از ۲ تا ۳ min مقدار مورد نظر کاتالیزور به وسیله سرنگ به راکتور منتقل و در ادامه راکتور از گاز اتیلن در فشار مورد نظر (۱، ۴ و ۷ bar) سیر شد. پس از آن، دمای راکتور به دمای مورد نظر واکنش (۷۰، ۶۰ و ۸۰°C) رسانده و پلیمرشدن شروع شد. مدت زمان پلیمرشدن در این مجموعه آزمایشها ۲ h بود که بعد از اتمام واکنش و قطع جریان گاز و کاهش دمای راکتور، پودر حاصل از راکتور خارج و خشک شد. در انتها برای محاسبه واکنش پذیری کاتالیزور (A) و سرعت متوسط پلیمرشدن (R_p)، مقدار پلیمر خشک شده توزین و با استفاده از مقدار کاتالیزور مصرفی، فشار و زمان عملیاتی مقادیر A و R_p محاسبه شد. شایان ذکر است، در مدت زمان واکنش

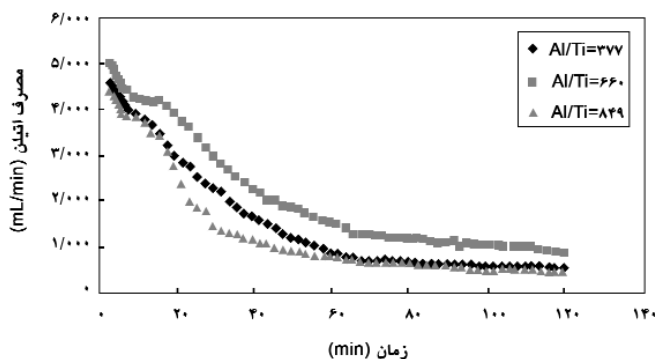
کمک کاتالیزور یا فعال کننده شناخته شده اند) استفاده می شود [۲]. قابل ذکر است که در صنعت اغلب نمکهای بر پایه تیتانیم و آلکیلای آلومینیم در ساخت کاتالیزورهای ناهمگن زیگلر-ناتا بکار می رود [۷-۵، ۳]. کاتالیزور نقش اصلی را در فرایند پلیمرشدن و کیفیت محصول نهایی دارد. عوامل درونی نظیر نوع ترکیب، ساختار، شکل و اندازه ذرات و همچنین عوامل بیرونی نظیر دما، فشار، نوع و غلظت کمک کاتالیزور در پلیمرشدن روی کاتالیزور اثر دارد. در مجموع این عوامل بر سرعت واکنش، تسهیل فرایند، در نهایت بر مقدار محصول و خواص پلیمر تولید شده اثر می گذارند [۸-۱۰].

با بکار بردن سامانه کاتالیزوری $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3/SiO_2$ اثر شرایط مختلف فرایند از قبیل فشار مونومر و هیدروژن، غلظت نگهدارنده ($MgCl_2$) و کمک کاتالیزور بر سرعت پلیمرشدن اتیلن و واکنش پذیری کاتالیزور بررسی شد [۱۱]. در این سامانه کاتالیزوری مشاهده شد که افزایش فشار اتیلن و کاهش فشار هیدروژن اثر افزایشی بر سرعت پلیمرشدن و واکنش پذیری کاتالیزور دارد. همچنین، افزایش غلظت کمک کاتالیزور و دمای پلیمرشدن موجب مقداری بیشینه در سرعت پلیمرشدن می شود. افزون بر این، ملاحظه شد که غلظت نگهدارنده نیز اثر قابل ملاحظه ای بر سینتیک واکنش می گذارد.

در پژوهشی نیز اثر عوامل مختلف فرایند بر سینتیک پلیمرشدن HDPE با کاتالیزور همراه با کمک کاتالیزورهای $AlEt_3$ (TEAL) و $AlCl_3$ (DEAC) بررسی شد [۱۲]. بر پایه این بررسیها مشخص شد که با افزایش کاتالیزور و کمک کاتالیزور در هر دو سامانه کاتالیزوری، سرعت پلیمرشدن تا مقدار بیشینه ای افزایش می یابد و پس از آن کم می شود. همچنین، مشخص شد که افزایش زمان و دمای پلیمرشدن به ترتیب موجب افزایش و کاهش بازده و سرعت پلیمرشدن می شود و این اثر نیز به نوع کمک کاتالیزور استفاده شده وابسته است.

در مطالعه دیگر، با استفاده از کمک کاتالیزورهای مختلف TiBAI، TEAL و TMAI سینتیک پلیمرشدن HDPE بررسی شد [۱۰]. همچنین، اثر کمک کاتالیزور متفاوت بر خواص پلی اتیلن نهایی (وزن مولکولی و توزیع آن و دمای ذوب) مطالعه شد.

در این مقاله، اثر عوامل محیطی نظیر دما، فشار، نوع و غلظت کمک کاتالیزور بر سینتیک پلیمرشدن HDPE با کاتالیزور THT بر پایه منیزیم اتوکسید تهیه شده در پتروشیمی اراک، همراه با کمک کاتالیزورهای TEAL، TiBAI و TnOAl بررسی شده است.



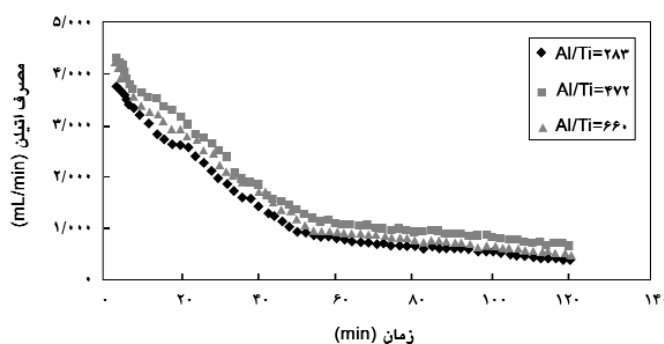
شکل ۲ اثر غلظت کمک کاتالیزور TiBAI بر سینتیک پلیمر شدن (شرایط پلیمر شدن مشابه شکل ۱ است).

مقدار اتیلن مصرفی به کمک MFM تعبیه شده روی set up پلیمرشدن اندازه‌گیری و با نرم‌افزار مربوط به شکل داده‌های مشخص وارد رایانه شد.

نتایج و بحث

اثر غلظت کمک کاتالیزور

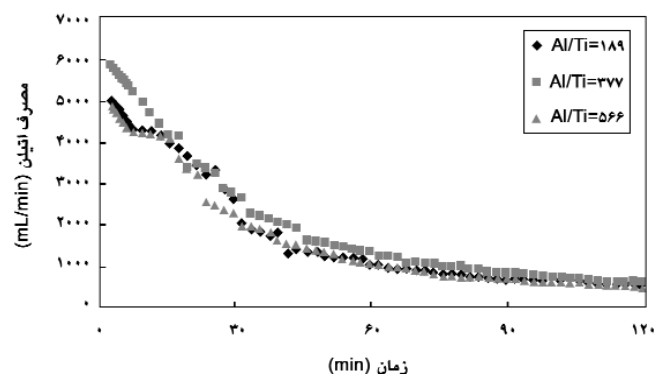
غلظت کاتالیزور پیوسته ثابت نگه داشته شد و نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور (Al/Ti) با تغییر غلظت کمک کاتالیزور، تغییر داده شد. همان‌طور که در جدول ۱ و شکل‌های ۱ تا ۳ نشان داده شده است، واکنش‌پذیری کاتالیزور و پلیمر تولید شده با غلظت کمک کاتالیزور دارای مقدار بهینه‌ای است که با افزایش غلظت کمک کاتالیزور از این مقدار، واکنش‌پذیری کاتالیزور کاهش می‌یابد. علت وجود مقدار تعادلی



شکل ۳ اثر غلظت کمک کاتالیزور TnOAl بر سینتیک پلیمر شدن (شرایط پلیمر شدن مانند شکل ۱ است).

جدول ۱ اثر غلظت کمک کاتالیزور بر واکنش‌پذیری کاتالیزور و سرعت متوسط پلیمر شدن.

واکنش‌پذیری (kg _{PE} /g _{cat} .atm)	بازده (g)	R _p (g _{PE} /g _{cat} .atm.min)	Al/Ti (molar ratio)	نوع کاتالیزور
۲/۹۹	۲۷۶	۲۴/۹۲	۱۸۹	TEAI
۳/۴۸	۳۲۱	۲۹/۰۰	۲۸۳	
۳/۷۸	۳۴۹	۳۱/۵۰	۳۷۷	
۲/۸۴	۲۶۳	۲۳/۶۷	۴۷۲	
۲/۷۸	۲۵۷	۲۳/۱۷	۵۶۶	
۲/۵۹	۲۳۹	۲۱/۵۵	۳۷۷	TiBAI
۲/۶۷	۲۴۸	۲۲/۲۵	۴۷۲	
۳/۰۳	۲۸۰	۲۵/۲۵	۵۶۶	
۳/۰۹	۲۸۵	۲۵/۷۵	۶۶۰	
۳/۴۴	۳۱۸	۲۸/۶۷	۷۵۵	
۲/۱۱	۱۹۵	۱۷/۵۸	۸۴۹	TnOAl
۱/۹	۱۷۵	۱۵/۸۳	۲۸۳	
۲/۰۸	۱۹۲	۱۷/۳۳	۳۷۷	
۲/۴۱	۲۲۳	۲۰/۰۸	۴۷۲	
۲/۳۷	۲۱۹	۱۹/۷۵	۵۶۶	
۲/۱۶	۱۹۹	۱۸/۰۰	۶۶۰	



شکل ۱ اثر غلظت کمک کاتالیزور TEAI بر سینتیک پلیمر شدن (شرایط پلیمر شدن: $[Ti]=0.0265 \text{ mmol}$, $t_p=2 \text{ h}$, $T=70^\circ\text{C}$, $P=7 \text{ bar}$ ، حلال ۲ L هگزان نرمال و دور همزن ۵۰۰ rpm).

می شود [۱۱، ۱۳].

برای بررسی اثر غلظت کمک کاتالیزور روشهای گوناگونی وجود دارد، اما معادله سرعت رشد بر پایه ساز و کار Longmuir-Hineshelwood یکی از بهترین روشهاست. این معادله سرعت پلیمرشدن را به شکل زیر بیان می کند:

$$R_p = k' \frac{K_A [Al]}{(1 + K_A [Al])^2} \quad (1)$$

در این معادله K_A ثابت تعادلی جذب آلکیل آلومینیم بر مراکز فعال و k' معیاری از ثابت سرعت رشد پلیمر شدن است.

در شکل ۴ نمودارهای $([Al]/R_p)^{1/5}$ بر حسب $[Al]$ برای سه نوع کمک کاتالیزور آورده شده است. هر سه نمودار خطی است که نشان می دهد با معادلات Longmuir-Hineshelwood مطابقت دارد، یعنی هم مونومر و هم AlR_p روی مراکز فعال جذب می شوند [۱۱]. از این نمودارها مقادیر K_A و k' برای سه کمک کاتالیزور بدست می آید که در بخش اثر نوع کمک کاتالیزور بیشتر بحث خواهد شد.

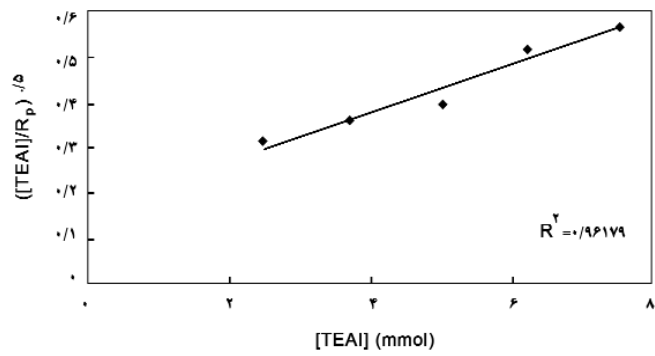
اثر نوع کمک کاتالیزور

به طور معمول سینتیک پلیمرشدن در سامانه های کوئوردیناسیونی به شدت وابسته به نوع و غلظت کمک کاتالیزور است [۱۴، ۱۵]. شکل ۵ واکنش پذیری کاتالیزور را با سه نوع کمک کاتالیزور مختلف در غلظتهای متفاوت نشان می دهد.

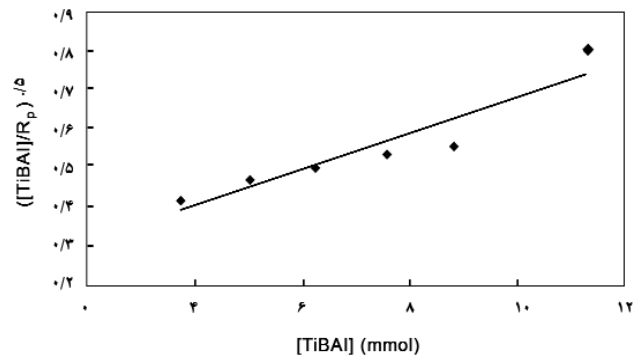
همان طور که در این شکل مشاهده می شود، از میان این سه TEAI موجب بیشترین واکنش پذیری کاتالیزور می شود و در پی آن TiBAI و TnOAI به ترتیب قرار دارند. این پدیده نشان می دهد که K_A ، ثابت سرعت جذب، برای TEAI بیشتر از دو کمک کاتالیزور دیگر است. به کمک نمودارهای شکل ۴ مقادیر K_A و k' را از شیب و عرض از مبدأ می توان بدست آورد (جدول ۲).

جدول ۲ مقادیر محاسبه شده K_A و k' برای سه کمک کاتالیزور مختلف.

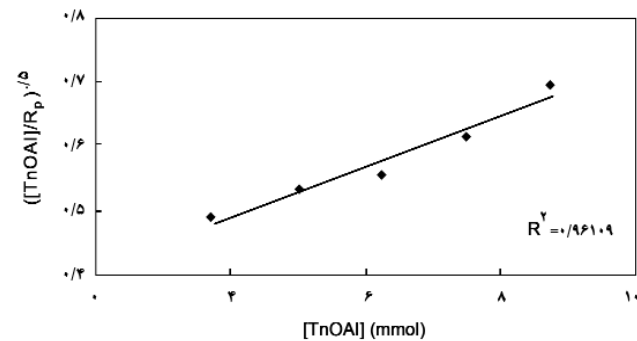
کمک کاتالیزور	k'	K_A
تری اتیل آلومینیم	۱۱۲/۹۴	۰/۳۱۳۶
تری ایزوبوتیل آلومینیم	۹۸/۶۳	۰/۲۱۱
تری-n-اکتیل آلومینیم	۷۶/۲۱	۰/۱۲۰۱



(الف)



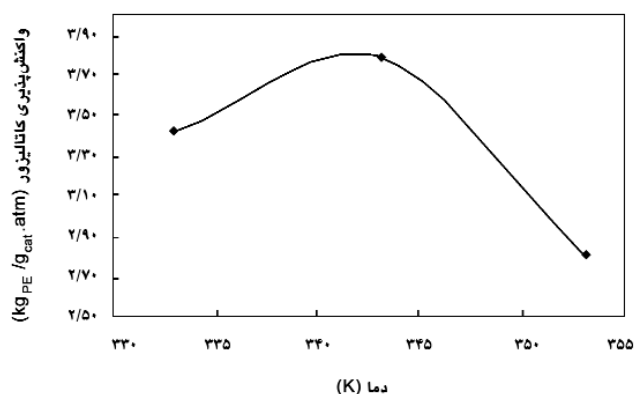
(ب)



(ج)

شکل ۴ نمودار $([Al]/R_p)^{1/5}$ بر حسب $[Al]$ برای کمک کاتالیزورهای TEAI، TiBAI و TnOAI (شرایط پلیمر شدن مانند شکل ۱ است).

حداکثر برای مراکز فعال، به رقابت میان کمک کاتالیزور و مونومر برای جذب روی مراکز فعال نسبت داده شده است. یعنی پیش از مقدار حداکثر، با افزایش مقدار کمک کاتالیزور مقدار تشکیل مراکز فعال بیشتر شده و در نقطه حداکثر به نهایت می رسد. پس از مقدار حداکثر، به دلیل وجود کمک کاتالیزور اضافی، واکنش انتقال به کمک کاتالیزور بیشتر می شود که این امر موجب کاهش بازده و سرعت پلیمرشدن



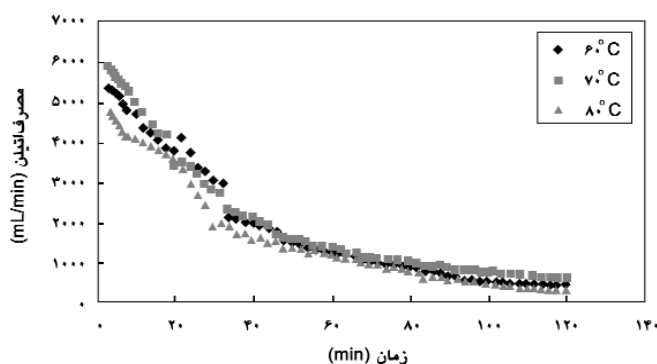
شکل ۷ اثر دمای پلیمر شدن بر واکنش پذیری کاتالیزور (شرایط پلیمر شدن: $[Ti]=0.265$ mmol, $t_p=2$ h, $P=7$ bar, 2 L هگزان نرمال و دور همزن 500 rpm).

یکسان ($Al/Ti = 377$) را نشان می دهد. باز هم مشاهده می شود که به طور کلی سرعت پلیمر شدن برای TEAL بیشتر از سایر کمک کاتالیزورهاست.

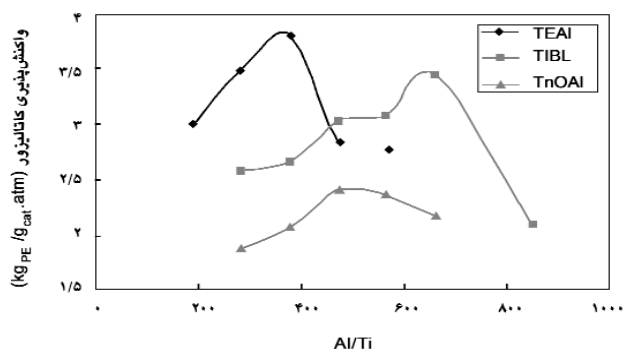
اثر دما

اثر دما روی واکنش پذیری کاتالیزور و سرعت واکنش در سه دمای $60^\circ C$ ، $70^\circ C$ و $80^\circ C$ در دو شکل ۷ و ۸ مشاهده می شود. همان طور که دیده می شود مقدار پلیمر بدست آمده و سرعت واکنش در دمای $70^\circ C$ بیشینه است و پس از آن در دمای $80^\circ C$ کاهش قابل توجهی دارد.

افزایش در سرعت از دمای $60^\circ C$ تا $70^\circ C$ نشان می دهد که با افزایش دما، سرعت و مقدار شکل گیری مراکز فعال افزایش می یابد. اما، کاهش



شکل ۸ اثر دمای پلیمر شدن بر سینتیک پلیمر شدن (شرایط پلیمر شدن مانند شکل ۷ است).

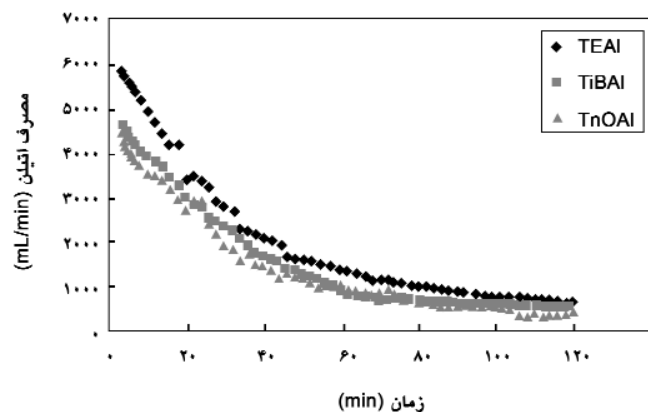


شکل ۵ اثر نوع کمک کاتالیزور بر واکنش پذیری کاتالیزور (شرایط پلیمر شدن مانند شکل ۱ است).

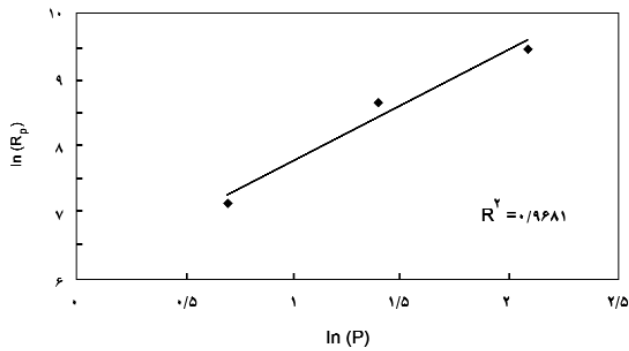
همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، K_A برای TEAL بیشترین مقدار را دارد و پس از آن $TiBAL$ و $TnOAI$ قرار دارند. بنابراین، واکنش پذیری کاتالیزور برای TEAL بیشتر است (به دلیل سرعت جذب بیشتر) و پلیمر بیشتری بدست می آید.

اگرچه علت این پدیده به طور کامل شناخته نشده است، ولی می تواند به دلیل کاهش در قابلیت آلکیل دار شدن فعال کننده ها (کمک کاتالیزور) با افزایش اندازه مولکول آنها باشد. افزایش اندازه این کمک کاتالیزورها، امکان دستیابی آنها به مراکز کاتالیزور روی نگهدارنده را محدود می کند و موجب می شود که تعداد مراکز فعال کاهش یابند [۱۰]. تغییر مقدار Al/Ti موجب بیشترین تغییر در واکنش پذیری کاتالیزور به هنگام استفاده از کمک کاتالیزور $TiBAL$ می شود. این اثر برای TEAL کمتر و در مورد $TnOAI$ بسیار کمتر می شود (شکل ۵).

شکل ۶، نمودار سینتیکی برای سه کمک کاتالیزور مختلف با غلظت



شکل ۶ اثر نوع کمک کاتالیزور بر سینتیک پلیمر شدن ($Al/Ti = 377$) و بقیه شرایط پلیمر شدن مانند شکل ۱ است).



شکل ۱۰ نمودار $\ln R_p$ بر حسب $\ln P_{C_4H_8}$ (شرایط پلیمرشدن مانند شکل ۹ است).

عرض از مبدأ نمودار مقادیر n و K_{eff} به ترتیب $1/69$ و $447/2$ بدست می آید. برای پلیمرشدن پروپیلن و سایر α -اولفینها مقدار n برابر ۱ است. ولی برای اتیلن، این مقدار معمولاً بین $1/7-1/9$ بدست آمده است [۱۶].

نتیجه گیری

– نمودارهای سینتیکی پلیمرشدن HDPE با کاتالیزور THT از نوع کاهشی است.

– افزایش غلظت کمک کاتالیزورهای مختلف، موجب مقداری بیشینه در سرعت پلیمرشدن و واکنش پذیری کاتالیزور می شود.

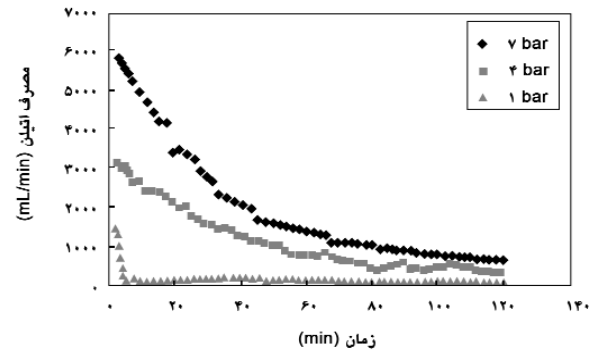
– کمک کاتالیزور TEAL دارای بیشترین واکنش پذیری و سرعت پلیمر شدن است و در پی آن به ترتیب کمک کاتالیزور TiBAI و TnOAI قرار دارند.

– نمودار سرعت پلیمر شدن نسبت به دما دارای مقداری بیشینه در دمای 70°C است.

– افزایش فشار اتیلن اثر افزایشی بر بازده و سرعت پلیمرشدن دارد، سرعت پلیمرشدن با توان $1/69$ فشار مونومر متناسب است.

قدردانی

مؤلفان از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به دلیل کمکهای مالی و در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی برای انجام این طرح پژوهشی تشکر می کنند.



شکل ۹ اثر فشار اتیلن بر سینتیک پلیمرشدن (شرایط پلیمرشدن: $T=70^\circ\text{C}$ ، $[Ti]=0.0265 \text{ mmol}$ ، $t_p=2 \text{ h}$ ، کمک کاتالیزور TEAL، حلال ۲ L هگزان نرمال و دور همزن 500 rpm).

سرعت پلیمرشدن در دماهای بیشتر (80°C) به دلایل مختلفی ربط داده شده است.

یکی از دلایل آن تغییر در عامل تعیین کننده سرعت پلیمرشدن است، از واکنش شیمیایی در دماهای کم به نفوذ مونومر در دماهای زیاد باشد، یعنی در دماهای بیشتر به دلیل محدودیت نفوذ، سرعت و بازده پلیمرشدن کاهش می یابد [۱۱]. همچنین، دلیل دیگر آن می تواند غیرفعال شدن مراکز فعال (افزایش واکنشهای اختتام) و کاهش انحلال پذیری اتیلن در حلال هگزان در دماهای بیشتر نیز باشد [۱۲].

اثر فشار

شکل ۹ نمودارهای سینتیکی را برای سه فشار مختلف ۱، ۴ و ۷ bar نشان می دهد. همان طور که دیده می شود افزایش فشار اثر بسیار فزاینده ای بر سرعت پلیمرشدن اتیلن دارد. این اثر به دلیل در دسترس بودن بیشتر مونومر برای رشد روی مراکز فعال است. با افزایش فشار اتیلن، سرعت اولیه و سرعت نهایی هم افزایش می یابد [۱۱، ۱۶].

شکل ۱۰ نمودار $\ln R_p$ را بر حسب $\ln P_{C_4H_8}$ نشان می دهد. همان طور که دیده می شود این نمودار خطی است، یعنی سرعت پلیمرشدن بر حسب فشار مونومر از معادله زیر تبعیت می کند:

$$R_p = K_{eff} P_E^n \quad (2)$$

که در آن K_{eff} ثابت سرعت واکنش است. با استفاده از شیب و

مراجع

1. Salamone J.C., *Polymeric Materials Encyclopedia*, **3**, 10-13, 1996.
2. Imai M., Yamamoto T., Furuhashi H., Ueno H. and Inaba N., Catalyst Component for Polymerization of Olefins, *US Pat. 4, 711, 939*, 1987.
3. Petkov L., Kyrtecheva R., Radenkov Ph. and Dobreva D., Organometallics in Ethylene Polymerization with a Catalyst System $TiCl_4/Al(C_2H_5)_2Cl/Mg(C_6H_5)_2$: 1. Suspension Polymerization Process, *Polymer*, **19**, 567-569, 1978.
4. Andrew Peacock A.J., *Hanbook of Polyethylene*, Marcel Decker, New York, 2000.
5. Bohm L.L., Ethylene Polymerization Process with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst: 1. Kinetics, *Polymer*, **19**, 553-561, 1978.
6. Tait P.J.T., *Comprehensive Polymer Science*, **4**, 1-25, Pergamon, 1989.
7. Martin J.L., Polyolefin Polymerization Process, Process of Producing Catalyst, and Catalyst, *US Pat. 5,350,724*, 1994.
8. Simon L.C., Mauler R.S. and Desouza R.F., Effect of the Alkyl Aluminium Cocatalyst on Ethylene Polymerization by a Nickel-Diimine Complex, *J. Polym. Sci., Part A: Polym.Chem.*, **37**, 4656-4663, 1990.
9. Dos Santes J.H.Z., Da Rosa M.B., Krug C., Stedile F.C., Haag M.C., Dupont J. and Forte M.D., Effects of Ethylene Polymerization Conditions on the Activity of SiO_2 -Supported Zirconocene and on Polymer Properties, *J. Polym. Sci., Part A: Polym .Chem.*, **37**, 1987-1996, 1999.
10. Shan C.L.P., *Approaches to Tailoring the Structure and Properties of Polyethylene*, Thesis Requirement for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, Waterloo, Ontario, Canada, 2002.
11. Kim I.L., Kim J.H. and Woo S.I., Kinetic Study of Ethylene Polymerization by Highly Active Silica Supported $TiCl_4/MgCl_2$ Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 837-854, 1990.
12. Pandya M.V. and Lata K.V., Low-pressure Polymerization of Ethylene. II, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 637-642, 1991.
13. Zhou G.H., Mortazavi M.M., Jamjah R. and Ahmadjo S., Copolymerization of Ethylene-propylene Using High-activity Bi-supported Ziegler-Natta $TiCl_4$ Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2597-2605, 2004.
14. Burfield D.R., Mckenzie I.D. and Tait P.J.T., Ziegler-Natta Catalysis: 7- the Setteling Period, *Polymer*, **17**, 130-136, 1976.
15. Tait P.J.T., Jaber I.A. and Loontgens A.J., *Catalytic Olefin Polymerization, Recent Developments in Olefin Polymerization Catalysts*, Keii T. and Soga K. (Eds.), Kodansha, Tokyo, 11, 1990.
16. Kissin Y.V., Mink R.I. and Nowlin T.E., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler-Natta Catalysts, I. Ethylene Polymerization Kinetics and Kinetic Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4255- 4272, 1999.