

## بلمرة الستايرين باستخدام حفاز زكلر- ناتا ذو الصيغة TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> – EB /AlEt<sub>3</sub>

علي سمير عبد

أياد عبد الرزاق مطر

جامعة الانبار - كلية العلوم

جامعة الانبار - كلية التربية للعلوم الصرفة

تاريخ القبول: 2012/5/20

تاريخ الاستلام: 2012/2/26

### الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير الحفاز من نوع زكلر - 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<sub>4</sub>) المادة الفعالة وكلوريد المغنيسيوم اللامائي (MgCl<sub>2</sub>) كمادة سائدة، ومركب بنزوات الاليل (EB) كمركب مانح للإلكترونات و ثلاثي أثليل الألمنيوم (AlEt<sub>3</sub>) كعامل مساعد مرافق وقد استخدم هذا الحفاز في بلمرة الستايرين في مذيب التولوين عند درجة حرارة 50°C والحصول على بوليمر منتظم فراغياً من نوع الأيزوتاكتيكي. وقد تم دراسة تأثير تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي أثليل 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 أثليل الألمنيوم على انتظامية البوليمر الناتج ووجد بأن الزيادة في تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي أثليل الألمنيوم يصاحبها انخفاض في نسبة البوليمر المنتظم فراغياً من نوع الأيزوتاكتيكي.

الكلمات المفتاحية : حفازات زكلر - ناتا ، بوليمر أيزوتاكتيكي ، كلوريد المغنيسيوم ، نسبة التحول

### المقدمة

بسبب النجاح الذي أحرزته من خلال فعالية الحفاز وكذلك السيطرة على شكل البوليمر الناتج (البلمرة المنتظمة فراغياً (Stereoregular)<sup>1</sup>، علماً إن هذا النوع من الحفازات يستخدم في بلمرة الالين ومركبات الالين نوع ألفا (α-Olefin)، المادة السائدة كلوريد المغنيسيوم MgCl<sub>2</sub> 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<sub>3</sub><sup>2</sup>، إن طريقة تحضير الحفاز خطوة مهمة جداً في تحديد خصائص البوليمر الناتج<sup>3</sup>، كما إن حجم وشكل دقائق الحفاز هي التي تتحكم بشكل البوليمر الناتج ودرجة بلوريته<sup>4</sup>، وهناك طرائق

أحدث اكتشاف الحفاز نوع زكلر - ناتا انقلاباً كبيراً في مجال بلمرة الاليفينات نوع ألفا وقد نال مكتشفوه الألماني كارل زكلر والإيطالي كاليليو ناتا جائزة نوبل للكيمياء عام 1963 وذلك لأهميته العلمية والصناعية وخصوصيته في إنتاج بوليمر نوع isotactic المرغوب صناعياً خلافاً للطرق الأخرى التي تنتج مزيج من الأنواع الأيزوتاكتيكي والسائندوتاكتيكي والأتاكتيكي والبحوث مستمرة في دراسة هذا النوع من الحفازات وتطويرها.

الحفازات غير المتجانسة من نوع زكلر - ناتا والمسندة بمركب كلوريد المغنيسيوم اللامائي MgCl<sub>2</sub> المنشط والحامل carrier لمركب رباعي كلوريد التيتانيوم TiCl<sub>4</sub> قد استخدمت بشكل واسع

التولوين تحت الضغط الجوي تبلغ ( 110 °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 زكلر -ناتا من نوع  $TiCl_4/MgCl_2-EB/AIEt_3$  وخاصة ثلاثي اثيل الألمنيوم ( $AIEt_3$ ) 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 نسيجية 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 وتتلفه, 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 أُستعملَ 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 أنبوين معدنيين الأول يحوي هيدروكسيد البوتاسيوم KOH والثاني يحوي مناخل جزئية Molecular sieves نوع 4A وبحيث يكون الصندوق الجاف مملوء بغاز النتروجين وخالي من الهواء الجوي والرطوبة تماماً<sup>9</sup>

#### 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 ونُقل كلوريد المغنيسيوم اللامائي  $MgCl_2$  إلى وعاء الطحن الخزفي الحاوي على 25 كرة خزفية صلبة تتراوح أقطارها بين ( 17.23 - 19.15 ) وأُضيف إليه 3.1 mL من بنزوات الاثيل EB بحيث تكون النسبة المولارية  $MgCl_2:EB$  1:10 وتكون الإضافة تدريجية بحيث توزع بنزوات الاثيل إلى كلوريد المغنيسيوم اللامائي بشكل متجانس

عديدة ومتنوعة في كيفية تحضير هذا النوع من الحفازات<sup>5-7</sup>. 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 الساندة (خصوصاً إذا كانت هذه الخطوة قبل معاملة المادة الساندة مع مركب رباعي كلوريد التيتانيوم) ثم يترك هذا الخليط لمدة 24 ساعة بعدها يُطحن  $MgCl_2-EB$  ليتم الحصول على مادة ساندة بمساحة سطحية عالية<sup>8</sup>. أما المركب الفعال في الحفاز 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  $AlR_3$  و  $AlR_2Cl, AlRCl_2$ , 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  $AIEt_3$  98% (SCHERING) استخدمت بدون تنقية , غاز النتروجين  $N_2$  99.999% (Anchor) جفف بإمراره على مصائد تحوي على  $P_2O_5$  و KOH ومناخل جزئية, المونومر (Styrene) (SIGMA-ALDARICH) 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 وتخفيف المونومر, ثم يرشح بواسطة ورقة الترشيح, ثم تجرى عملية تقطير للمونومر بواسطة جهاز التقطير الدوار وفي جومن النتروجين<sup>10</sup>, 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°C ) علماً إن درجة غليان

ثم يغلق وعاء الطحن بإحكام وينقل إلى جهاز الطحن الهزاز والدوار لأجراء عملية الطحن ولمدة ساعتين بعدها ينقل وعاء الطحن إلى داخل الصندوق الجاف وتنتقل  $MgCl_2/EB$  إلى قنينة نظيفة وجافة ومملوءة بغاز النتروجين وتغلق بأحكام وتحفظ داخل الصندوق الجاف<sup>11</sup>

2- معاملة المادة الساندة المنشطة  $MgCl_2/EB$  بالمركب الفعال  $TiCl_4$

تم أخذ 17.2 g من المادة الساندة  $MgCl_2/EB$  المطحونة في دورق كروي سعة 250 mL نظيف وجاف ومملوء بغاز النتروجين ثم تضاف 15.3 mL من رباعي كلوريد التيتانيوم  $TiCl_4$  أي بنسبة مولارية 2:1 تُجرى هذه العملية داخل الصندوق الجاف وتغلق فوهة الدورق بواسطة حنفية زجاجية محكمة Quick fit ثم ينقل الدورق المغلق بأحكام إلى خارج الصندوق الجاف و ويربط إلى منظومة التفريغ بحيث يسمح لتيار خفيف من غاز النتروجين بالمرور، يوضع الدورق في حمام زيتي بدرجة حرارة  $90^\circ C$  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<sup>12</sup>.

عملية البلمرة

تم إجراء كافة تجارب عملية بلمرة الستايرين في درجة حرارة  $50^\circ C$  وفي مزيج بلمرة حجمه الكلي 35 mL وتركيز المونومر فيه 2 M والحفاز  $TiCl_4/MgCl_2-EB$  (يحتوي على  $10^{-3} g$  من  $Ti$  من  $1.3 \times 10^{-3}$  rpm) وسرعة تحريك مغناطيسي بلغ 300 باستخدام التولوين كمذيب.

دراسة حركية البلمرة

يمكن دراسة حركية البلمرة التتاسقية 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 ( $TiCl_4/MgCl_2-EB$ ) 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  $50^\circ C$  ولمدة 5 دقائق ثم يتم ترسيب البوليمر الناتج في قديم 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 ( 80 , 70 , 60 , 50 , 40 , 30 , 20 , 10 , 160 , 150 , 140 , 130 , 120 , 110 , 100 , 90 , 200 , 190 , 180 , 170 ) دقائق .

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  $TiCl_4/MgCl_2-EB$  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  $50^\circ C$  مع التحريك المغناطيسي لمدة ساعتين بعدها يتم ترسيب البوليمر في 250 mL من الميثانول المحمض بحامض الهيدروكلوريك ثم يرشح الراسب ويجفف ويوزن البوليمر الناتج<sup>13</sup>.

$$\text{Conversion \%} = \left( \frac{\Delta}{[I]} \right) \times 100 \dots (1)$$

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

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

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

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

$$R_p = \left( \frac{\% [I]}{t} \right) \dots (4)$$

$R_p$  = سرعة البلمرة  
 $t$  = زمن البلمرة

تأثير تركيز ثلاثي ائيل الألمنيوم على عملية البلمرة

تكرر التجربة السابقة نفسها باستخدام تراكيز M (0.142 , 0.171 , 0.200 , 0.228 , 0.242 , 0.257 , 0.271 ,

## 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 المنشط<sup>15</sup>

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 تثبيط قوى الالتصاق التي تؤدي إلى تكثف بلورات كلوريد المغنسيوم يؤدي هذا التثبيط إلى تكوين بلورات أصغر وذات مساحة سطحية أعلى وذات مسامية أكبر ، وغالبا ما يكون هذا التحطم بين ذرتي كلور متجاورة في الشبكة البلورية منتجاً بلورات

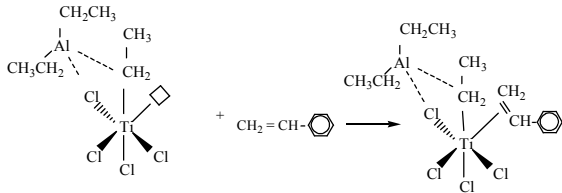
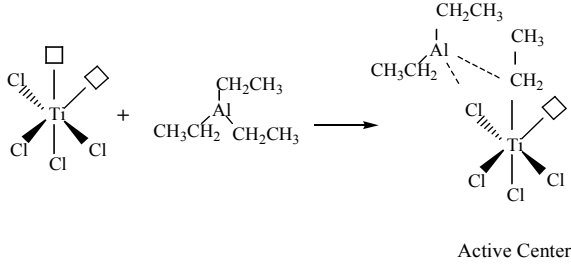
جديدة من كلوريد المغنسيوم دقيقة جداً Microcrystallines أن إضافة المركب المانح للالكترونات بنزوات الاثيل للمادة الساندة كلوريد المغنسيوم اللامائي يعمل على تنشيط activate المادة الساندة من خلال العمل على زيادة المساحة السطحية خصوصا إذا كانت إضافة المركب المانح للالكترونات قبل إضافة رباعي كلوريد التيتانيوم<sup>16</sup> TiCl<sub>4</sub>

### تأثير تركيز ثلاثي ائيل الألمنيوم على وزن البوليمر الناتج

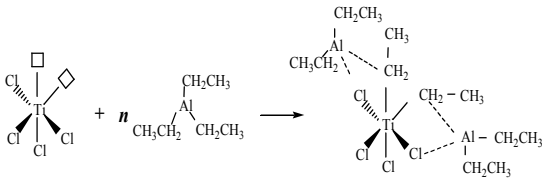
أن لتركيز ثلاثي ائيل الألمنيوم تأثير كبير على كفاءة عملية البلمرة من خلال تأثيره على زيادة عدد أو تركيز المراكز الفعالة حيث تتكون المراكز الفعالة التي تنتج بوليمر منتظم فراغياً في الحفازات الغير متجانسة من نوع زكلر - ناتا من ارتباط مركبات التيتانيوم مع ثلاثي ائيل الألمنيوم ، وفي بحثنا هذا قد تم التعبير عن كفاءة عملية البلمرة من خلال نسبة التحول والتي تُشير إلى نسبة تحول المونومر إلى بوليمر. وليبان تأثير تركيز ثلاثي ائيل الألمنيوم على عملية البلمرة فقد تم إجراء عدة تجارب متطابقة مع تغيير تركيز ثلاثي ائيل الألمنيوم ابتداء بتركيز 0.142 M من ثلاثي ائيل الألمنيوم في مزيج البلمرة و انتهاءً بتركيز 0.314 M وقد بلغ التركيز الأمثل من ثلاثي ائيل الألمنيوم في مزيج البلمرة 0.257 M وكما موضح في الشكل ( 2 )

يلاحظ من الشكل ( 2 ) إن الزيادة في تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي ائيل 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 ائيل الألمنيوم إلى حين الوصول إلى التركيز الأمثل من العامل المساعد المرافق ثلاثي ائيل الألمنيوم والذي بلغ M حيث optimum concentration 0.257 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 ائيل الألمنيوم بشغل المراكز الفعالة من خلال الارتباط بالاوربيتال الفارغ المتبقي والذي يفترض أن ترتبط به جزيئة المونومر لذلك تخفض كفاءة التحفيز عند زيادة تركيز العامل المساعد المرافق عن التركيز الأمثل لذلك كان لابد من تحديد التركيز الأمثل منه في مزيج البلمرة<sup>17</sup>.



وعند إضافة زيادة من ثلاثي ائيل الألمنيوم فان التفاعلات الآتية تحدث وتؤدي إلى شغل المراكز الفعالة وحرمان المونومر من الاتصال بها<sup>18</sup>.



### حركية البلمرة

أن ظاهرة انخفاض سرعة تفاعل البلمرة مع الزمن هي ظاهرة معروفة جيداً عند استخدام الحفازات زكلر - ناتا Zeigler - Natta<sup>19</sup> حيث كانت السرعة في الدقائق الأولى من التفاعل

- 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 Mitsui 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 MgCl<sub>2</sub>-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.
- 18 - Madalena, M., Vieira. F., b(2001), " Characterization and evaluation of the nature of chemical species generated in hybrid Ziegler-Natta/metallocene 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.
- 19- 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 .

عالية نسبياً ثم شرعت في التباطؤ وكما مبين في الشكل ( 3 ) , إن من أكثر التفسيرات قبولا 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 البلورة مثل التفاعلات التي تؤدي إلى الانخفاض في عدد المراكز الفعالة مع الزمن ومن تلك العمليات الاختزال للمراكز الفعالة بواسطة ثلاثي أثليل الألمنيوم كذلك الكسر الذي قد يحدث للأصرة التي تربط السلسلة البوليمرية بالفلز الانتقالي Ti ( انتقال السلسلة )

#### انتظامية البولي ستايرين

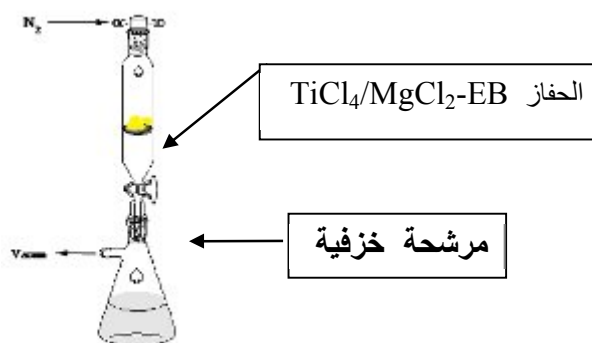
تم اختبار انتظامية البولي ستايرين والذي تم الحصول عليه بواسطة الحفاز EB/AIEt<sub>3</sub>-TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> المحضّر وتم اختيار ثلاث بوليمرات مختلفة من الحفاز أنتجت بواسطة تراكيز مختلفة من العامل المساعد المرافق في مزيج البلورة لبيان تأثير تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي أثليل الألمنيوم على انتظامية البولي ستايرين وقد تبين ان الزيادة في تركيز العامل المساعد المرافق ثلاثي أثليل 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 MgCl<sub>2</sub> 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 MgCl<sub>2</sub> 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 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 MgCl<sub>2</sub> 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

جدول ( 1 ) كميات وتراكيز مكونات مزيج البلمرة

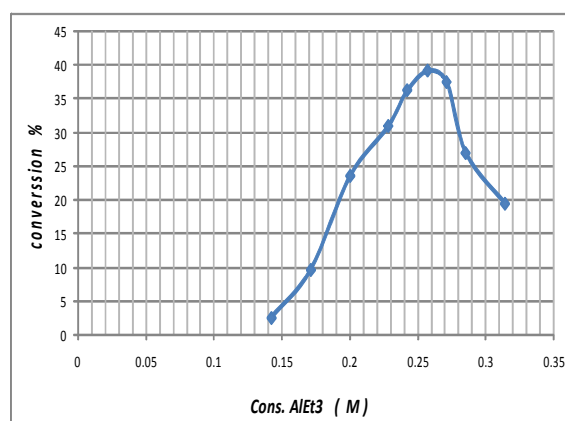
Mol. of AlEt <sub>3</sub>	Conc. Of AlEt <sub>3</sub> /M	Vol. of toluene / cm <sup>3</sup>	Vol. of AlEt <sub>3</sub> / cm <sup>3</sup>	TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> -EB / cm <sup>3</sup>	Mono. / cm <sup>3</sup>						
0.005	0.142	17.3	7.1	2.6	8						
0.006	0.171	15.9	8.5	2.6	8						
0.007	0.200	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 </tr <tr> <td>0.011</td> <td>0.314</td> <td>8.8</td> <td>15.6</td> <td>2.6</td> <td>8</td> </tr>	0.011	0.314	8.8	15.6	2.6	8
0.011	0.314	8.8	15.6	2.6	8						



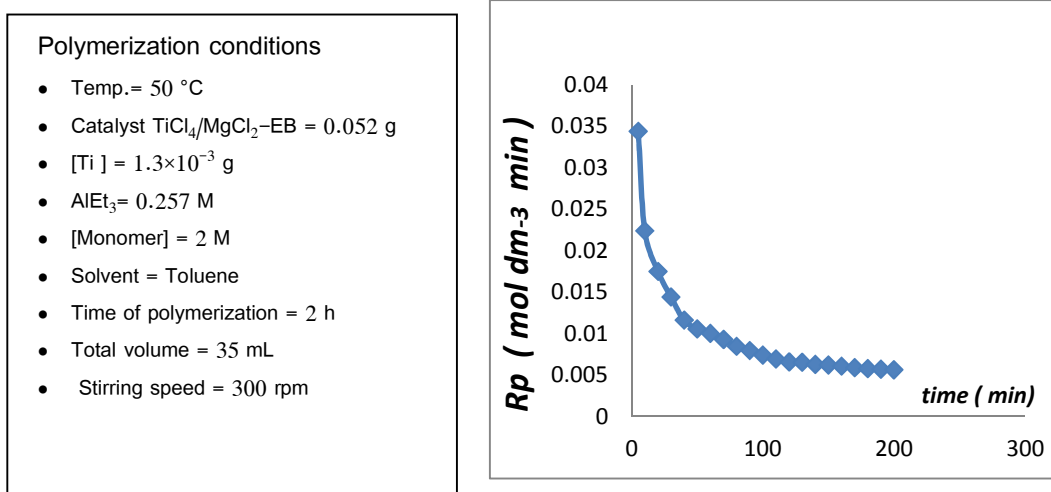
شكل ( 1 ) يوضح جهاز ترشيح و تجفيف الحفاز TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>-EB تحت جو من النيتروجين

Polymerization conditions

- Temp. 50 °C
- Catalyst TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>-EB = 0.052 g
- [Ti ] = 1.3×10<sup>-3</sup> 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



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	I.I
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

E.mail: [scianb@yahoo.com](mailto:scianb@yahoo.com)

### 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.