

# مطالعه اثر آلکیلهای آلومینیم متفاوت بر پلیمر شدن دوغابی ۴-متیل-۱-پنتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن زیگلر-ناتای نوع $\delta\text{-TiCl}_3, 0.33 \text{ AlCl}_3$

Study of the Effect of Different Alkylaluminiums on Slurry Polymerization of 4-Methyl-1-Pentene Using  $\delta\text{-TiCl}_3, 0.33 \text{ AlCl}_3$  Heterogenous Ziegler-Natta Catalyst

غلامحسین ظهوری

دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده شیمی

دریافت: ۷۸/۲/۲۰، پذیرش: ۷۸/۶/۱۷

چکیده

پلیمر شدن دوغابی ۴-متیل-۱-پنتن با استفاده از کاتالیزور  $\delta\text{-TiCl}_3, 0.33 \text{ AlCl}_3$  در حلالهای پنتامتیل هپتان، تولوئن و پارازایلین انجام گرفت. از کمک کاتالیزورهای تری اتیل آلومینیم، دی متیل آلومینیم کلرید و مخلوط ۵۰:۵۰ تری ایزوبوتیل آلومینیم و تری اکتیل آلومینیم برای پلیمر شدن استفاده شد.  $\text{H}_\eta$  به عنوان عامل انتقال زنجیر بکار برده شد. اثر غلظت ترکیب آلومینیم به عنوان کمک کاتالیزور و  $\text{H}_\eta$  روی محصول دهی کاتالیزور و شاخص تک آرایشی (I.I) برای تعدادی از پلیمرهای بدست آمده بررسی شد. متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانروی ( $\bar{M}_v$ )، دما و آنالیزی ذوب برای تعدادی از پلیمرهای حاصل معین شد. با بیشتر شدن دما از ۴۰ به ۶۰ C محصول دهی کاتالیزور افزایش قابل توجهی یافت. با افزایش غلظت مولی کمک کاتالیزور میزان محصول دهی افزایش یافت و به حداکثر رسید. سپس، با بیشتر شدن آن میزان محصول دهی کاهش یافت. برای تری اکتیل آلومینیم در محدوده آزمایشهای انجام شده غلظت بهینه ای بدست نیامد. میزان محصول دهی در مجاورت دی اتیل آلومینیم کلرید به عنوان کمک کاتالیزور کمتر از دیگر کمک کاتالیزورهای مورد استفاده بود. در حالی که I.I،  $\bar{M}_v$  و دمای ذوب بالاتری در مجاورت دی اتیل آلومینیم کلرید بدست آمد. دمای ذوب و متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانروی با افزایش غلظت  $\text{H}_\eta$  و کمک کاتالیزور کاهش یافت. حلالهای آلی متفاوت مصرف شده اثر چندانی بر شاخص تک آرایشی و دمای ذوب نداشتند.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور زیگلر-ناتا، پلیمر شدن دوغابی، پلی (۴-متیل-۱-پنتن)، کاتالیزور ناهمگن، شاخص تک آرایشی

**Key Words:** Ziegler-Natta catalyst, slurry polymerization, poly(4-methyl-1-pentene), heterogeneous catalyst, isotacticity index

مقدمه

(سربهدم) مفیدند [۱-۴]. فعالیت پلیمر شدن ۴-متیل-۱-پنتن با استفاده از این کاتالیزورها اغلب قابل توجه است و فعالیت آنها تنها ۳ تا ۴ برابر کمتر از فعالیت پروپیلن برای پلیمر شدن است [۲-۵]. متداولترین سیستمهای کاتالیزوری مورد استفاده برای این پلیمر شدن عبارتند از:

اغلب کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مناسب برای پلیمر شدن پروپیلن، برای پلیمر کردن ۴-متیل-۱-پنتن (۱-MP-۴) به پلیمر تک آرایش

مانع انتقال جرم برای مونومر، آلکیل فلزی و عامل انتقال زنجیر از بهم‌زن مکانیکی با سرعت ۱۰۰۰-۸۰۰ rpm استفاده شد. برای حذف هر گونه آلودگی از جمله هوا یا رطوبت موجود در راکتور عمل رفلاکس زیر خلاء به مدت یک ساعت انجام گرفت. در طول این مدت راکتور سه بار به وسیله  $N_2$  کاملاً خشک [۱۹] پر و تخلیه گردید. اجزای کاتالیزور به ترتیب مونومر، آلکیل آلومینیم،  $H_2$  و کاتالیزور، با فاصله زمانی حدود ۴ دقیقه بین هر تزریق به راکتور اضافه گردید. در انتهای زمان پلیمر شدن که ۲ ساعت بود، پودر پلیمر بدست آمده صاف و شسته شد و در دمای  $70^\circ C$  خشک گردید. برای اطمینان از نتایج بدست آمده آزمایشها دوباره تکرار شد.

شاخص تک‌آرایی (I.I) و متوسط وزن مولکولی بر مبنای گرانروی ( $M_v$ ) مطابق روشهای گزارش شده در مرجع ۲۰ اندازه‌گیری شد. دما و آنالیزی ذوب با استفاده از DSC اندازه‌گیری شد.

## نتایج

اثر غلظت آلکیل فلزی و نوع آن بر پلیمر شدن برای دستیابی به محصول دهی بهینه، پلیمر شدن در غلظت ثابت کاتالیزور (تیتان) و نسبتهای مولی متفاوت آلکیل فلزی بررسی شد. عمده این مطالعات با استفاده از DEAC و TIBA انجام گرفت. نتایج بدست آمده برای این دو آلکیل فلزی به ترتیب در جدولهای ۱ و ۲ ارائه شده است. همان طور که از جدولها مشخص است، پلیمر شدن در دمای  $60^\circ C$  و چند نسبت مولی DEAC:Ti و TIBA:Ti انجام گرفت. غلظت مونومر  $2 \text{ mol/L}$ ، غلظت کاتالیزور بر حسب تیتان  $8/95 \text{ mmol/L}$ ،  $H_2$  به عنوان عامل انتقال زنجیر (جز چند مورد خاص)  $100 \text{ mL/L}$ ، حجم حلال مورد استفاده  $200 \text{ mL}$  و زمان پلیمر شدن ۲ ساعت انتخاب گردید. محصول دهی کاتالیزور با افزایش غلظت DEAC و TIBA از  $7/16 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی Al:Ti معادل  $1/8/0$ ) تا  $22/38 \text{ mmol/L}$  (نسبت مولی Al:Ti  $1/5/2$ ) افزایش یافت، در حالی که  $21151$  افزایش بیشتر آلکیل فلزی سبب کاهش محصول دهی گردید. شکل ۱ چگونگی تغییرات محصول دهی را بر حسب نسبت مولی Al:Ti نشان می‌دهد. همان طور که از این شکل مشخص است حداکثر محصول دهی در حدود نسبت مولی Al:Ti برابر  $1/5/2$  بدست آمد. بنابراین، برای مطالعات بیشتر این نسبت مورد استفاده قرار گرفت. درصد جزء قابل استخراج پلیمر به کمک n-هپتان (شاخص تک‌آرایی) در مجاورت TIBA کم بود. با افزایش غلظت TIBA کاهش اندکی در I.I مشاهده شد. مقدار این شاخص وقتی که از حلالهای آروماتیکی استفاده

با کمک کاتالیزورهای تری‌اتیل آلومینیم (TEA)، دی‌اتیل آلومینیم (DEAC) و تری‌ایزوبوتیل آلومینیم (TIBA) [۱۷، ۱۶، ۱۵]. دمای معمول برای این پلیمر شدن حدود  $40^\circ C$  تا  $80^\circ C$  است. از کاتالیزورهای نگهداری شده  $MgCl_2/TiCl_4$  همراه الکترون دهنده‌های مونواستری و دی‌استری نیز برای پلیمر شدن و هوموپلیمر شدن ۱-MP-۴ استفاده شده است [۱۱-۸].

بطور کلی، اغلب کاتالیزورهای مناسب برای پلیمر شدن پروپیلن برای این مونومر فعالند. از کاتالیزورهای متالوسن به منظور تهیه پلی (۱-MP-۴) بی‌شکل و بلوری نیز استفاده شده است [۱۴-۱۲]. البته، پلیمر بدست آمده از این کاتالیزورها دارای جرم مولکولی نسبتاً کم ( $M_w=20,000$ ) بوده و دمای ذوب آن حدود  $227^\circ C$  است [۱۵-۱۴]. تهیه پلیمر از نوع هم‌آرایی با استفاده از کاتالیزورهای متالوسن نیز ممکن شده است [۱۷-۱۵].

در بین گرمانرمهای پلی ( $\alpha$ -اولفین)، پلی (۱-MP-۴) دارای خواص ویژه است که به دلیل ساختار تک‌آرایی و میزان بلورینگی آن است. دمای ذوب بالا حدود  $245^\circ C$  و چگالی کم، یعنی  $0.83$  که شاید پایینترین چگالی در بین پلی‌اولفینهاست، از خواص دیگر این پلیمر است. به علاوه، این ترکیب تنها پلی‌اولفین شفاف با میزان عبور نور  $90$  درصد است [۱۸].

## تجربی

### مواد

پنتا متیل هپتان، تولوئن، پارازیلن و ۴-متیل-۱-پنتن قبل از استفاده روی کلسیم هیدرید تقطیر شد و روی الک مولکولی نوع ۴A، ۱۳X به منظور خالص‌سازی بیشتر نگهداری گردید. کاتالیزور جامد از نوع  $\delta-TiCl_3, \alpha-TiCl_3 / 33AlCl_3$  استافر A.A متعلق به شرکت استافر به صورت دوغابی در حلالهای آلی کاملاً خشک مورد استفاده قرار گرفت.

کمک کاتالیزورها (آلکیل‌های فلزی) به صورت محلولهای یک مول در لیتر در پنتا متیل هپتان تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

### روشها

پلیمر شدن به صورت ناپوسته در فشار یک اتمسفر و در دمای  $40^\circ C$  یا  $60^\circ C$  در مجاورت حلال مناسب و مقدار معینی ۱-MP-۴ در راکتور شیشه‌ای دو جداره با ظرفیت تقریبی  $500 \text{ mL}$  انجام گرفت. برای کنترل دمای راکتور از جریان آب با دمای کنترل شده به وسیله گرمای، که از طریق پمپ تغذیه می‌شد، استفاده گردید. برای حذف هر گونه

جدول ۱- اثر غلظت DEAC بر پلیمر شدن ۱-MP-۴.

آنتالپی ذوب (J/gp)	دمای ذوب (°C)	I.I (%)	مقدار محصول ۱-Mp-۴ (g)	H <sub>۲</sub> (mL/L)	حلال	دما (°C)	Al/Ti (نسبت مولی)
۴۴/۲۲	۲۴۳/۶۶	۹۲/۸۵	۱۶/۹۳	۱۰۰	پنتامیل هپتان	۶۰	۱:۱
۴۱/۹۱	۲۴۲/۸۴	۹۰/۷۹	۱۷/۳۹	۱۰۰	پنتامیل هپتان	۶۰	۱/۵:۱
-	-	۹۲/۸۶	۲۰/۱۱	۱۰۰	پنتامیل هپتان	۶۰	۲/۲:۱
۳۶/۶۹	۲۴۶/۲۵	۹۵/۱۵	۲۱/۵۵	۱۰۰	پنتامیل هپتان	۶۰	۲/۵:۱
-	-	۹۴/۵۲	۲۰/۶۷	۱۰۰	پنتامیل هپتان	۶۰	۳:۱
۴۶/۹۰	۲۴۵/۵۴	۹۲/۳۶	۱۷/۸۱	-	پنتامیل هپتان	۶۰	۲/۵:۱
-	-	۹۱/۵۲	۱۹/۳۷	۴۰۰	پنتامیل هپتان	۶۰	۲/۵:۱
-	۲۴۵/۰۵	۸۹/۷۸	۵/۱۴	۱۰۰	پنتامیل هپتان	۴۰	۲/۵:۱
۲۹/۸۰	۲۳۹/۴۴	۹۳/۹۸	۲۷/۶۴	۱۰۰	پارازایلن	۶۰	۲/۵:۱
۳۶/۶۲	۲۴۲/۸۴	۸۶/۹۳	۲۳/۷۹	۱۰۰	تولوئن	۶۰	۲/۵:۱

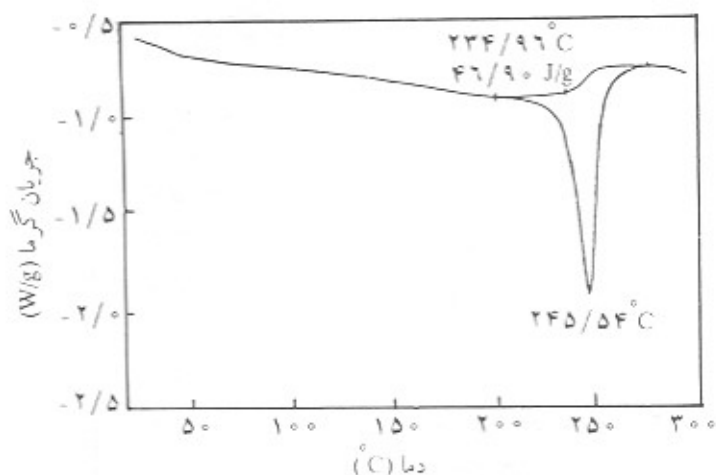
دمای ذوب افزایش یافت، در حالی که بیشترین آنتالپی ذوب (۴۶/۹۰ J/gp) وقتی حاصل شد که از عامل انتقال زنجیر یعنی H<sub>۲</sub> استفاده نشد. بالاترین دمای ذوب (۲۴۶/۲۵ °C) برای بیشترین شاخص تک آرایشی بدست آمده حاصل شد. نمونه‌ای از طیف DSC محصول در شکل ۲ ارائه شده است.

نتایج بدست آمده برای پلیمر شدن در مجاورت TOA به عنوان آلکیل فلزی بزرگتر افزایش پیوسته‌ای را در محصول دهی کاتالیزور با افزایش نسبت مولی Al:Ti در محدوده آزمایش نشان می‌دهد (جدول

شد کمی بیشتر بدست آمد. میزان محصول دهی در حلالهای آروماتیک در نسبتهای مولی مشابه در مقایسه با حلال آلیفاتیک مورد استفاده قدری بیشتر بود. افزایش غلظت TIBA در محدوده آزمایشهای انجام شده در حلال تولوئن موجب کاهش I.I و دمای ذوب پلیمر می‌شود. با استفاده از DEAC شاخص تک آرایشی زیاد و قابل قبولی بدست آمد. برای این آلکیل فلزی نیز حداکثر محصول دهی در نسبت مولی DEAC:Ti برابر ۲/۵:۱ بود. با افزایش I.I پلیمرهای بدست آمده

جدول ۲- اثر غلظت TIBA بر پلیمر شدن ۱-MP-۴ (دمای پلیمر شدن ۶۰ °C و H<sub>۲</sub>=۱۰۰ mL/L است).

آنتالپی ذوب (J/gp)	دمای ذوب (°C)	I.I (%)	مقدار محصول ۱-Mp-۴ (g)	حلال	Al:Ti (نسبت مولی)
۲۹/۹۴	۲۳۸/۹۷	۷۲/۶۳	۲۰/۶۳	پنتامیل هپتان	۰/۸:۱
-	-	۶۶/۴۴	۲۰/۷۴	پنتامیل هپتان	۰/۹:۱
۳۴/۹۵	۲۳۵/۸۹	۶۶/۴۹	۲۰/۴۰	پنتامیل هپتان	۱:۱
۳۲/۹۵	۲۳۸/۳۲	۶۹/۲۱	۲۱/۳۱	پنتامیل هپتان	۱/۵:۱
۲۴/۵۳	۲۳۷/۶۹	۶۸/۳۵	۲۶/۰۰	پنتامیل هپتان	۲/۵:۱
-	-	۶۷/۳۱	۲۵/۵۲	پنتامیل هپتان	۳:۱
۳۰/۶۷	۲۳۸/۸۱	۶۷/۰۸	۲۳/۹۲	پنتامیل هپتان	۴:۱
۱۵/۲۴	۲۳۶/۴۳	۷۹/۱۹	۲۰/۶۴	تولوئن	۰/۸:۱
۲۷/۲۲	۲۳۸/۶۴	۷۷/۳۹	۲۲/۰۲	تولوئن	۰/۹:۱
-	-	۷۴/۳۸	۲۳/۷۶	تولوئن	۱:۱
۲۶/۵۱	۲۳۷/۲۴	۷۱/۴۷	۲۴/۶۲	تولوئن	۱/۵:۱
۱۸/۴۵	۲۳۶/۶۶	۷۱/۵۲	۲۷/۶۴	تولوئن	۲/۵:۱
۲۰/۵۸	۲۳۹/۳۸	۷۳/۲۷	۲۷/۹۹	پارازایلن	۲/۵:۱

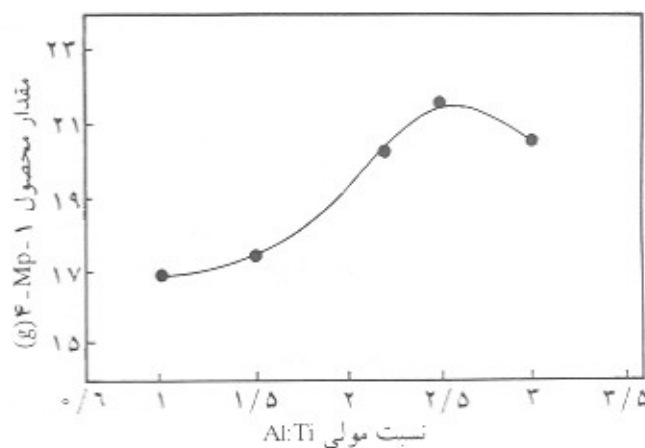


شکل ۲- نمونه‌ای از طیف DSC پلیمر بدست آمده در مجاورت DEAC.

هیدروژن به حلال بالاترین مقدار را نشان داد. بطور کلی، شاخص تک‌آرایی بدست آمده با استفاده از این کمک کاتالیزور نسبت به کمک کاتالیزورهای دیگر کاهش قابل توجهی یافت. شاخص تک‌آرایی پلیمر بدست آمده در غیاب هیدروژن بیشترین مقدار بود. آنتالپی ذوب نیز بالاتر از حالتی بود که  $H_2$  مورد استفاده قرار گرفت. افزایش دما نیز باعث افزایش محصول‌دهی کاتالیزور شد. این کمک کاتالیزور در نسبت مولی  $Al:Ti$  برابر ۱:۱ محصول زیادی ایجاد کرد و با افزایش غلظت TEA مقدار محصول کاهش یافت. استفاده از حلالهای آروماتیک باعث افزایش میزان محصول‌دهی و افزایش I.I شد.

اثر غلظت  $H_2$  بر پلیمر شدن

نتایج بدست آمده از پلیمر شدن ۴- متیل-۱-پنتن با استفاده از مخلوط مولی یکسان (۵۰:۵۰) از دو کمک کاتالیزور DEAC و TEA، که در دو دمای ۴۰ و ۶۰ °C انجام گرفت، در جدول ۵ ارائه شده است. پلیمر



شکل ۱- منحنی تغییرات محصول‌دهی بر حسب نسبت مولی  $Al:Ti$  در مجاورت کمک کاتالیزور DEAC (جدول ۱).

شکل ۳ منحنی تغییرات محصول‌دهی را بر حسب نسبت مولی  $Al:Ti$  مورد استفاده نشان می‌دهد.

شاخص تک‌آرایی پلیمر بدست آمده رفتار منظمی با افزایش غلظت TOA نشان نمی‌دهد، اما با افزایش غلظت TOA هم‌دمای ذوب و هم آنتالپی ذوب اندکی کاهش پیدا می‌کند، که می‌تواند نشان دهنده کاهش جرم مولکولی ناشی از افزایش انتقال زنجیر به آلکیل فلزی باشد. پلیمر شدن در تولوئن باعث افزایش اندکی در محصول‌دهی کاتالیزور می‌شود، در حالی که I.I و دمای ذوب تغییرات محسوسی را نشان نمی‌دهد. آنتالپی ذوب در حلال آروماتیک کمتر از حلال آلیفاتیک بدست آمد. نتایج حاصل از پلیمر شدن ۴-MP-۱ با استفاده از کمک کاتالیزور TEA در جدول ۴ ارائه شده است. پلیمر شدن در سه غلظت متفاوت  $H_2$  و دو دمای ۴۰ و ۶۰ °C انجام گرفت. حلال مورد استفاده پنتامیل هپتان بود و نسبت مولی  $Al:Ti$  برابر ۱:۱ انتخاب گردید. محصول‌دهی کاتالیزور در دمای ۶۰ °C و در مجاورت ۱۰۰ mL/L

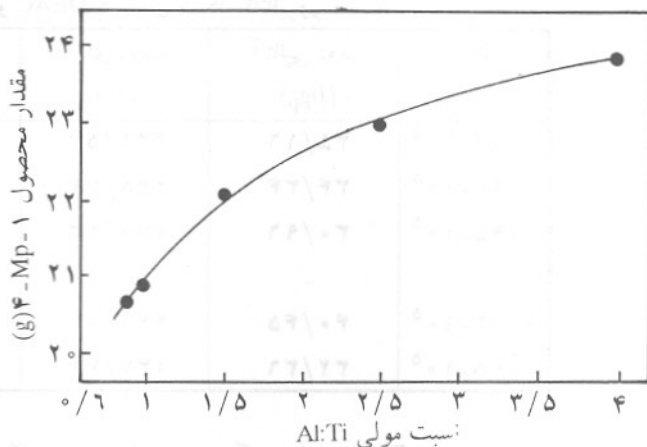
جدول ۳- اثر غلظت TOA بر پلیمر شدن ۴-MP-۱ (دمای پلیمر شدن ۶۰ °C و  $H_2=100\text{ mL/L}$  است).

آنتالپی ذوب (J/gp)	دمای ذوب (°C)	I.I (%)	محصول ۴-Mp-۱ (g)	حلال	$Al:Ti$ (نسبت مولی)
۳۵/۱۶	۲۳۸/۴۶	۶۶/۵۰	۲۰/۷۰	پنتامیل هپتان	۰/۹:۱
۳۳/۵۶	۲۳۷/۵۰	۷۱/۶۳	۲۰/۸۳	پنتامیل هپتان	۱:۱
۳۳/۶۱	۲۳۷/۴۲	۷۱/۳۱	۲۲/۰۵	پنتامیل هپتان	۱/۵:۱
۳۲/۷۰	۲۳۶/۳۰	۷۲/۲۸	۲۲/۹۴	پنتامیل هپتان	۲/۵:۱
۳۱/۷۱	۲۳۴/۸۷	۶۸/۹۰	۲۳/۸۰	پنتامیل هپتان	۴:۱
۳۰/۴۹	۲۳۸/۹۱	۷۱/۷۴	۲۳/۸۳	تولوئن	۱:۱
۲۶/۶۴	۲۳۷/۶۴	۷۲/۶۳	۲۶/۶۳	تولوئن	۱/۵:۱

DEAC و TEA نشان می‌دهد که مقدار محصول دهی و شاخص تک آرایشی بدست آمده بین مقادیر حاصل از این آلکیل‌های فلزی به تنهایی است. دما و آنتالپی ذوب بدست آمده برای کمک کاتالیزور DEAC بیشتر از مقادیر حاصل از TEA و مخلوط TEA و DEAC به عنوان کمک کاتالیزور است.

### بحث

سیستم کاتالیزوری  $\delta\text{-TiCl}_3 / \text{AlCl}_3$  همراه با کمک کاتالیزورهای متفاوت بکار برده شد. اثر کمک کاتالیزورهای متفاوت نشان می‌دهد که از نظر شاخص تک آرایشی، پلیمر بدست آمده DEAC مناسبترین کمک کاتالیزور است. شاخص تک آرایشی بدست آمده بیش از ۹۰ درصد است. در مقابل مقدار بدست آمده با استفاده از کمک کاتالیزورهای دیگر عمدتاً حدود ۶۰-۷۰ درصد بود، کسین [۲] نتایج مشابه را در این زمینه با استفاده از سیستم کاتالیزور مشابهی بدست آورده است، هرچند میزان محصول دهی در مجاورت DEAC در مقایسه با دیگر کمک کاتالیزورهای مورد استفاده در غلظتهای مشابه اندکی کمتر بود. این موضوع را می‌توان تا حدودی به قدرت آلکیل‌دار کردن DEAC در مقایسه با دیگر آلکیل‌های فلزی مورد استفاده دانست [۲۱]. با افزایش غلظت آلکیل‌های فلزی TIBA و DEAC میزان محصول دهی افزایش می‌یابد و به حد بهینه‌ای می‌رسد. نسبت بهینه Al:Ti بدست آمده برای این دو آلکیل فلزی برابر ۲/۵:۱ بود (یعنی غلظت آلکیل فلزی ۲۲/۳۸ mmol/L). برای TEA و TOA این مطالعات انجام نگرفت. اما، برای TEA در محدوده مطالعات انجام گرفته نسبت مولی Al:Ti برابر ۱:۱ بیشترین محصول را داد و با افزایش این نسبت برای TOA میزان محصول دهی بطور پیوسته افزایش یافت. از آنجا که



شکل ۳- منحنی تغییرات محصول دهی بر حسب نسبت مولی Al:Ti در مجاورت کمک کاتالیزور TOA (جدول ۳).

شدن در نسبت مولی Al:Ti بهینه بدست آمده از این مطالعات یعنی ۲/۵:۱ در حلال پنتامیل هپتان انجام گرفت. مطالعه اثر تغییر غلظت  $H_2$  بر محصول دهی کاتالیزور نشان می‌دهد که غلظت بهینه‌ای برای  $H_2$  وجود دارد، زیرا با افزایش غلظت  $H_2$  محصول دهی افزایش و پس از گذر از غلظت بهینه کاهش یافت.

با افزایش غلظت  $H_2$ ،  $\bar{M}_v$  کاهش یافت، هرچند که میزان کاهش اندک بود. این کاهش  $\bar{M}_v$  را می‌توان ناشی از افزایش واکنش انتقال زنجیر به وسیله  $H_2$  دانست که خود باعث کاهش دمای ذوب نیز شده است. از آثار دیگر افزایش غلظت  $H_2$  در محدوده آزمایشی انجام شده می‌توان کاهش  $\Delta T_i$ ، دما و آنتالپی ذوب را نام برد. کاهش دمای آزمایش از ۶۰ به ۴۰ °C، کاهش محصول دهی کاتالیزور و افزایش  $\bar{M}_v$  را نیز به همراه داشت. اطلاعات بدست آمده از مخلوط آلکیل‌های فلزی

جدول ۴- پلیمر شدن ۴-MP-۱ با استفاده از TEA به عنوان کمک کاتالیزور.

آنتالپی ذوب (J/gp)	دمای ذوب (°C)	II (%)	مقدار محصول gp(۴-Mp-۱)	حلال	$H_2$ (mL/L)	دما (°C)	Al:Ti نسبت مولی
۳۱/۲۴	۲۴۰/۲۲	۶۵/۸۴	۲۶/۰۴	پنتامیل هپتان	۱۰۰	۶۰	۱:۱
۲۹/۶۶	۲۳۹/۳۷	۶۸/۹۱	۲۴/۰۶	پنتامیل هپتان	۱۰۰	۶۰	۱/۵:۱
۴۴/۱۵	۲۳۹/۵۴	۶۹/۹۳	۱۳/۶	پنتامیل هپتان	-	۶۰	۲/۵:۱
۴۱/۷۹	۲۳۹/۹۰	۵۳/۱۵	۲۲/۹۷	پنتامیل هپتان	۱۰۰	۶۰	۲/۵:۱
-	-	۵۱/۷۳	۱۶/۵۷	پنتامیل هپتان	۴۰۰	۶۰	۲/۵:۱
-	-	۵۷/۷۴	۱۱/۵۳	پنتامیل هپتان	۱۰۰	۴۰	۲/۵:۱
-	-	۶۸/۶۷	۳۵/۷۱	تولوئن	۱۰۰	۶۰	۱:۱
۲۸/۲۹	۲۳۹/۶۱	۶۵/۵۵	۳۳/۳۴	تولوئن	۱۰۰	۶۰	۱/۵:۱
۳۷/۰۳	۲۴۲/۸۹	۶۹/۹۳	۳۰/۱۶	پارازایلن	۱۰۰	۶۰	۱:۱



جدول ۵- نتایج حاصل از پلیمر شدن ۱-MP-۴ با استفاده از TEA و DEAC به عنوان کمک کاتالیزور.

M <sub>v</sub>	آنتالپی ذوب (J/gp)	دمای ذوب (°C)	I.I (%)	مقدار محصول gP(۴-Mp-۱)	H <sub>۲</sub> (mL/L)	دما (°C)
۱/۰۴×۱۰ <sup>۵</sup>	۳۵/۱۶	۲۳۸/۵۷	۶۹/۳۴	۲۰/۸	-	۶۰
۰/۹۸×۱۰ <sup>۵</sup>	۳۴/۳۴	۲۳۸/۷۲	۶۸/۲۷	۲۱/۰۸	۳۲	۶۰
۰/۹۵×۱۰ <sup>۵</sup>	۳۰/۹۶	۲۳۸/۱۳	۶۰/۳۱	۲۲/۲۸	۱۰۰	۶۰
-	-	-	۵۴/۹۵	۲۰/۸۷	۴۰۰	۶۰
۱/۲۲×۱۰ <sup>۵</sup>	۴۰/۴۵	۲۴۰/۰۷	۶۳/۴۷	۱۲/۵۴	-	۴۰
۰/۷۸×۱۰ <sup>۵</sup>	۳۲/۳۶	۲۳۷/۷۹	۶۳/۲۸	۱۲/۹۷	۱۰۰	۴۰

یکی وزن مولکولی و دیگر شاخص تک آرایشی پلیمر بدست آمده است. از آنجا که افزایش غلظت آلکیل فلزی باعث افزایش سرعت انتقال زنجیر به این ماده می شود در نتیجه مسلماً با افزایش غلظت آلکیل فلزی وزن مولکولی پلیمر کاهش می یابد که در دمای ذوب و آنتالپی ذوب تاثیر می گذارد. همچنین، بطور همزمان عامل دیگر یعنی شاخص تک آرایشی نیز دستخوش تغییر می گردد. بنابراین، با وجود اینکه انتظار می رفت با افزایش شاخص تک آرایشی آنتالپی و دمای ذوب نیز زیاد شود، اما تاثیر عامل انتقال زنجیر باعث شد که نوساناتی در این مقادیر مشاهده گردد. زیرا، در بسیاری از موارد افزایش شاخص تک آرایشی همراه افزایش غلظت آلکیل فلزی بوده که افزایش انتقال زنجیر را به همراه دارد و این دو عامل در جهت عکس همدیگرند. در نتیجه، قضاوت درستی درباره تغییرات آنتالپی و دمای ذوب نمی توان ارائه داد. نتایج بدست آمده از اندازه گیری  $\bar{M}_v$  ارائه شده در جدول ۵ مؤید این موضوع است. بالاترین دمای ذوب یعنی  $246/25^\circ C$  وقتی حاصل شد که بیشترین شاخص تک آرایشی یعنی  $95/15$  بدست آمد و بالاترین آنتالپی ذوب یعنی  $46/90$  J/gp موقعی حاصل شد که واکنش پلیمر شدن در غیاب H<sub>۲</sub> به عنوان عامل انتقال زنجیر انجام گرفت. در این شرایط انتظار می رود که محصول بالاترین وزن مولکولی را داشته باشد، پلیمر بدست آمده از این پلیمر شدن در مجاورت DEAC دارای شاخص تک آرایشی زیادی بود ( $92/36$ ) که این نتایج خود مؤید ادعای فوق است. طبیعی است که در مجاورت H<sub>۲</sub> به عنوان عامل انتقال زنجیر، انتقال زنجیر پلیمر علاوه بر آلکیل فلزی به کمک این ماده نیز انجام می گیرد، بنابراین، انتظار می رود در غلظت زیاد H<sub>۲</sub> وزن مولکولی نیز کاهش یابد. غلظت زیاد H<sub>۲</sub> سبب کاهش آنتالپی و دمای ذوب نیز گردید. با توجه به آزمایشهای انجام شده مشخص است که از نظر میزان محصول دهی در مجاورت H<sub>۲</sub> نیز حد بهینه ای وجود دارد. این حد بهینه تقریباً در حوالی  $100$  mL/L از H<sub>۲</sub> است. افزایش خیلی زیاد H<sub>۲</sub> باعث می شود که مراکز فعال به صورت Ti-C به شکل Ti-H در آیند که فعالیت آنها کمتر است [۲۵]. این حالت در غلظتهای

مرکز فعال در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا پیوند فلز کاتالیزور-کربن (Ti-C) است و این پیوند در نتیجه واکنش بین کاتالیزور و آلکیل فلزی در اثر واکنش آلکیل دار شدن ایجاد می شود، غلظت خاصی از آلکیل فلزی لازم است که آلکیل دار شدن کامل مراکز فعال انجام گیرد و حداکثر محصول را ایجاد کند [۲۲، ۲۳]. غلظتهای کم آلکیل فلزی باعث می شود که واکنش آلکیل دار شدن بطور کامل انجام نگیرد که بدین ترتیب باعث کندی واکنش و کاهش محصول می گردد. غلظتهای زیاد آلکیل فلزی نیز باعث کاهش اضافی کاتالیزور شده، لذا Ti(III) به Ti(II) تبدیل می شود که برای  $\alpha$ -اولفینها فعال نیست [۲۴]. البته، برای آلکیل های فلزی خیلی بزرگ مانند TOA که به علت تحرک کم قدرت آلکیل دار شدن کمی دارند، مساله آلکیل دار شدن اضافی رخ نمی دهد، مگر در غلظتهای خیلی زیاد، در نتیجه افزایش پیوسته محصول دهی با افزایش غلظت TOA در محدوده آزمایشهای انجام شده را می توان به قدرت کم TOA در آلکیل دار شدن و سپس عدم توانایی آن به کاهش اضافی کاتالیزور به Ti(III) نسبت داد. در نسبت مولی Al:Ti برابر  $1/5$  محصول دهی کاتالیزور نسبت به آلکیل های فلزی مورد استفاده در حلال آلیفاتیک مورد استفاده برترتیب زیر بدست آمد:

TIBA>TEA>DEAC:TEA>DEAC>TOA

در مورد TEA که فعالیت آلکیل دار کردن بیشتری نسبت به سایر آلکیل های فلزی دارد، در غلظت پایینتری حداکثر محصول بدست آمد. این موضوع را شاید بتوان به دلیل آلکیل دار کردن قویتر این کمک کاتالیزور نسبت داد، که در غلظت کمتر هم می تواند همه مراکز فعالی را که از نظر پتانسیلی فعالند، آلکیل دار کند. تنها شاخص تک آرایشی بالا و قابل قبول مقادیری بود که در مجاورت DEAC بدست آمد. بالاترین دمای ذوب و آنتالپی ذوب نیز مربوط به پلیمرهای بدست آمده در مجاورت DEAC حاصل گشت. در دمای ذوب و آنتالپی ذوب این پلیمرها دو عامل می تواند موثر باشد،

Alkens and Dienes; Quirk R. P. (Ed.), Harwood Academic, New York, 171-89, 1983.

7. Burfield D. R. and Tait P. J. T.; *Polymer*; **15**, 87, 1974.
8. Tait P. J. T.; *Catalytic Polymerization of Olefins*; Keii T. and Soga K. (Eds.) Kodansha, Tokyo, 305-22, 1986.
9. Frolov V. K. et al.; *Makromol. Chem.*; **194**, 2309-21, 1993.
10. Proto A. et al.; *Macromolecules*, **23**, 2904, 1990.
11. Soga K. and Yanagihara H.; *Macromol. Chem.*; **189**, 2834-46, 1988.
12. Tait P. J. T. et al.; *International Symposium on Transition Metal Catalyzed Polymerization*; Akron, Ohio, Quirk R. P. (Ed.), Cambridge, 834, 1986.
13. Resconi L., Abis L. and Fransisco G.; *Macromolecules*; **25**, 6814-17, 1992.
14. Asanumat T. et al.; *Polym. Bull.*; **25**, 567-70, 1991.
15. Asanumat T. et al.; *Eur. Patent Appl.*; **405**, 236, C.A. 114: 247 997E, 1991.
16. Albizzati E., Resconi L. and Zambelli A.; U. S. Patent 5, 391, 672, C.A. 123: 56856j, 1995.
17. Zambelli A., Ammendola P. and Proto A.; *Macromolecules*; **22**, 2126-28, 1989.
18. Toader M. and Bader P.; *Mat. Plast.*; **11**, 407, 1974.

۱۹- ظهوری غلامحسین، مجموعه مقالات سمینار بین‌المللی علوم و تکنولوژی پلیمر، جلد دوم، صفحه ۱۱۲۲، شیراز، ۱۲ تا ۱۴ اردیبهشت، ۱۳۷۳.

۲۰- تیت پیتز، ظهوری غلامحسین، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال نهم، شماره سوم، صفحه ۱۵۹، پاییز ۱۳۷۵.

21. Tait P. J. T. and Abu-Eid M.; *Proceeding of XI Iberoamerican Symposium on Catalysis*; Lisbon, **1**, 163, 1984.
22. Chien J. W. C. et al.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **27**, 1499-1514, 1989.
23. Nirisen et al.; *Macromol. Chem., Rapid Commun.*; **7**, 103-8, 1986.
24. Forte M. C. and Coutinho F. M. B.; *Eur Polym. J.*; **32**, 2223-31, 1996.
25. Bohm L. L.; *Polymer*; **19**, 545, 1978.

زیاد H<sub>۲</sub> بسیار اتفاق می‌افتد.

محصول بدست آمده از پلیمر شدن در دمای C ۴۰ به علت کاهش سرعت واکنش پلیمر شدن نسبت به دمای C ۶۰ کاهش قابل توجهی نشان می‌دهد.

استفاده از حلالهای آروماتیک، تولوئن و پارا- زایلن قدری میزان محصول دهی را افزایش داد، گرچه رفتار منظمی در شاخص تک‌آرایی، دما و آنتالپی ذوب پلیمرهای بدست آمده با استفاده از حلالهای متفاوت مشاهده نشد.

### نتیجه‌گیری

- ۱- بیشترین شاخص تک‌آرایی، دما و آنتالپی ذوب وقتی بدست می‌آید که از DEAC به عنوان کمک کاتالیزور استفاده شود.
- ۲- برای نسبت مولی Al:Ti با توجه به محصول دهی کاتالیزور، نسبت بهینه‌ای وجود دارد که به نوع کمک کاتالیزور بستگی دارد.
- ۳- افزایش دما از ۴۰ به C ۶۰ باعث ازدیاد بسیار محصول پلیمر می‌شود.
- ۴- افزایش غلظت آلکیل فلزی، H<sub>۲</sub> و دما سبب کاهش دما و آنتالپی ذوب و  $\bar{M}_v$  می‌گردد.
- ۵- قدرت آلکیل‌دار کردن آلکیل فلزی مورد استفاده بر نسبت مولی بهینه Al:Ti اثر دارد.

### مراجع

1. Boor J.; *Zigler-Natta Catalyst and Polymerization*; Academic, New York, 1979.
2. Kissin Y. V.; *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*; Springer-Verlag, New York, 1985.
3. Clark K. J. and Palmer R. P.; *The Chemistry of Polymerization Processes*; Monograph No. 20, Society of Chemical Industry, London, 1966.
4. Krentsel B. A. et al.; *Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins*; Hanser, 1997.
5. Shteinbak V. S. et al.; *Eur. Polym. J.*; **11**, 457-65, 1975.
6. Burfield D. R.; *Transition Metal Catalyzed Polymerizations*: