

# تأثیر الکترون‌دهنده‌های بیرونی نوین اتری و سیلانی رایج بر کاتالیست‌های نسل چهارم زیگلر - ناتا برای پلیمریزاسیون پروپیلن

رویا زاهدی

گروه شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، کدپستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵، تهران، ایران

فرامرز افشار طارمی\*+

دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، کدپستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵، تهران، ایران

رقیه جم‌جاه

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کدپستی: ۱۳۱۱۵-۱۴۹۷۷، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، پنج ترکیب اتری با تعداد گروه‌های متوکسی گوناگون از طریق واکنش ویلیامسون سنتز شدند. این ترکیب‌های اتری به وسیله فناوری‌های  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  و  $\text{FT-IR}$  شناسایی شدند و سپس به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های بیرونی برای پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست زیگلر - ناتا برای مقایسه با سیکلوهاگزیل‌متیل - دی‌متوکسی سیلان و دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی سیلان به کار برده شدند. پلیمریزاسیون پروپیلن با استفاده از کاتالیست زیگلر - ناتا بر پایه منیزیم دی‌کلرید ( $\text{MgCl}_2/\text{AD}/\text{TiCl}_4$ ) شامل الکترون‌دهنده‌ی درونی از نوع فتالات، در حضور کمک کاتالیست آلومینیم تری‌اتیل و هیدروژن با الکترون‌دهنده‌های بیرونی، برای مقایسه‌ی تأثیر ترکیب‌های اتری و سیلانی بر خواص پلی‌پروپیلن انجام شد. نقش این ترکیب‌های اتری و آلکوکسی سیلان‌های صنعتی روی ویژگی‌های پلی‌پروپیلن با استفاده از روش انحلال‌پذیری در اورتوزایلن، شاخص جریان مذاب و گرماسنجی پویایی تفاضلی مطالعه شد. میزان تولید، بلورینگی و ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن به‌دست آمده، به وسیله الکترون‌دهنده‌های بیرونی تأثیر می‌پذیرند. همچنین ساختار کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا و پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با این کاتالیست در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون، به‌وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی پویایی (SEM) تعیین شدند.

**واژه‌های کلیدی:** پلی‌پروپیلن؛ کاتالیست‌های زیگلر - ناتا؛ الکترون‌دهنده‌های بیرونی؛ واکنش ویلیامسون.

**KEYWORDS:** Polypropylene; Ziegler-Natta catalysts; External electron donors; Williamson reaction.

## مقدمه

کشف کاتالیست‌های دارای تیتانیوم کلرید توسط دو دانشمند به نام‌های زیگلر<sup>(۱)</sup> و ناتا<sup>(۲)</sup> در دهه‌ی ۱۹۵۰ میلادی منجر به رشد چشمگیری در صنعت پلی‌اولفین‌ها شد [۱، ۲]. طی بیش از نیم قرن گذشته تلاش‌های بسیاری برای افزایش فعالیت کاتالیست در پلیمریزاسیون اتیلن و بهبود فضاویژگی در پلیمریزاسیون پروپیلن انجام شده است. محدودیت پلی‌اولفین‌های صنعتی تولید شده به وسیله کاتالیست‌های زیگلر-ناتا، به علت وجود یک مرحله اضافی برای حذف باقیمانده‌های کاتالیست بود (مرحله خاکستریزایی) [۳-۶، ۱]. در اواخر دهه‌ی ۱۹۶۰ میلادی کاشیوا<sup>(۳)</sup> و همکاران کاتالیست زیگلر-ناتا را بر پایه منیزیم کلرید معرفی کردند [۴-۶، ۱]. کاتالیست ناهمگن تیتانیوم کلرید بر پایه منیزیم کلرید در مقایسه با کاتالیست زیگلر-ناتا سابق فعالیت بیش‌تری داشته و پلی‌پروپیلن‌هایی با ضریب ایزوتاکتیسیته‌ی بالاتری تولید می‌کرد [۶، ۷]. در دهه‌ی ۱۹۷۰ میلادی با کشف کاتالیست‌های زیگلر-ناتای نسل چهارم رشد شگرفی در تولید صنعتی پلی‌پروپیلن‌های ایزوتاکتیک ایجاد شد [۸]. این کاتالیست‌ها دارای سه بخش: تیتانیوم تراکلرید نشانده شده روی پایه منیزیم کلرید، آلومینیم تری‌آکیل یا آلومینیم دی‌آکیل کلرید و افزودنی‌های آلی (الکترون‌دهنده‌ها) هستند. گونه‌های تیتانیوم تراکلرید به‌عنوان مرکزهای فعال، منیزیم دی‌کلرید به‌عنوان پایه و ترکیب‌های آلومینیم به‌عنوان فعال‌کننده کاتالیست به‌کار برده می‌شوند [۹، ۱۰]. یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای سنتز کاتالیست‌های زیگلر-ناتا بر پایه منیزیم کلرید، واکنش منیزیم کلرید با مقادیر اضافی تیتانیوم کلرید است. برای دستیابی به کاتالیست‌های فعال در پلیمریزاسیون، باید ترکیب‌های  $Ti(OR)_nCl_{4-n}$  که در هنگام سنتز کاتالیست تشکیل می‌شوند، با شستشو حذف شوند [۱۱، ۱۲، ۶]. در حال حاضر کاتالیست مورد استفاده برای تولید پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک در صنعت، کاتالیست‌های زیگلر-ناتا بر پایه‌ی منیزیم کلرید با الکترون‌دهنده درونی دی‌استرقتالیک اسید است [۷، ۱۳]. در این سامانه‌های کاتالیستی الکترون‌دهنده بیرونی [۱۴، ۱۵]، کمک کاتالیست و هیدروژن برای کنترل و بهبود ویژگی‌های پلی‌پروپیلن ضروری هستند [۱۳].

هیدروژن در پلیمریزاسیون پروپیلن به‌عنوان عامل انتقال زنجیر و مؤثرترین عامل کنترل‌کننده وزن مولکولی زنجیر پلیمری است. سرعت انتقال زنجیر به هیدروژن بسیار بیش‌تر از انتقال

زنجیر به اولفین یا آلومینیم آکیل است [۱۶]. افزودن هیدروژن به کاتالیست دی‌آکیل فتالات/ $MgCl_2/TiCl_4$  افزایش شایان توجهی در سرعت پلیمریزاسیون ایجاد می‌کند. بوزیکو و همکاران افزایش سرعت پلیمریزاسیون را به رهایش مرکزهای ۱،۲- نسبت داده‌اند [۱۷]. الکترون‌دهنده‌های درونی می‌توانند فعالیت و فضاویژگی پلیمر را افزایش دهند [۱۰]. الکترون‌دهنده‌های بیرونی تأثیر زیادی بر فعالیت کاتالیست، پاسخگویی به هیدروژن، فضاویژگی [۲۱-۱۸] و توزیع وزن مولکولی پلیمر دارند [۲۴-۲۲]. الکترون‌دهنده بیرونی برای دستیابی به پلی‌پروپیلن‌های ایزوتاکتیک ضروری است [۲۶، ۲۵]. الکترون‌دهنده‌های بیرونی بر غیر فعال کردن مرکزهای غیر فضا ویژه، می‌توانند جایگزین الکترون‌دهنده‌های درونی خارج شده از سطح‌های منیزیم دی‌کلرید شوند. الکترون‌دهنده‌های درونی موجود در ساختار کاتالیست در حضور کمک کاتالیست آلومینیم آکیل، به‌طور جزئی از کاتالیست خارج شده و با آلومینیم آکیل تشکیل کمپلکس می‌دهند. افزودن همزمان الکترون‌دهنده‌ی بیرونی و آلومینیم آکیل در پلیمریزاسیون باعث کاهش نیافتن فضاویژگی کاتالیست می‌شود [۲۹-۲۷].

پژوهش‌ها در مورد آلکوکسی سیلان‌ها همواره از موضوع‌های مهم در پلیمریزاسیون پروپیلن بوده است. تعداد و اندازه استخلاف‌های آلکوکسی و هیدروکربنی در آلکوکسی سیلان‌ها نقش مهمی بر مرکزهای فعال کاتالیست دارند. الکترون‌دهنده‌های بیرونی آلکوکسی سیلان از طریق غیرفعال کردن انتخابی مرکزهای اتاکتیک و تبدیل آن‌ها به مرکزهای ایزوتاکتیک منجر به تولید پلی‌پروپیلن‌های ایزوتاکتیک می‌شوند. بیش‌ترین فضاویژگی مربوط به آلکوکسی سیلان‌هایی با کمینه یک گروه آلکوکسی کوچک (متوکسی یا اتوکسی) و یک گروه آکیل (یا آریل) حجیم است [۳۲-۳۰]. در پلیمریزاسیون پروپیلن الکترون‌دهنده‌های بیرونی، موقعیت‌هایی که الکترون‌دهنده‌های درونی به دلیل واکنش با آلومینیم آکیل (تشکیل کمپلکس) ترک کرده‌اند را اشغال می‌کنند و با ایجاد مرکزهای فعال ایزوتاکتیک فضاویژگی کاتالیست را بهبود می‌دهند [۳۳، ۳۱، ۲۵].

افزون بر این الکترون‌دهنده‌های بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن، با کوئوردینه شدن به آلومینیم آکیل سبب کاهش غلظت آلومینیم آکیل آزاد می‌شوند و در نتیجه از کاهش بیش‌تر مرکزهای فعال تیتانیوم جلوگیری می‌کنند [۳۱]. گونه‌های  $Ti^{+2}$  در پلیمریزاسیون اتیلن و گونه‌های  $Ti^{+3}$  در پلیمریزاسیون اتیلن و پروپیلن فعال هستند [۳۴، ۱۳].

(۱) Ziegler

(۳) Kashiwa

(۲) Natta

متیل‌یدید ( $\geq 99\%$ )، هپتان ( $99\%$ )، پتاسیم هیدروکسید، سدیم سولفات، سدیم کلرید، سولفوریک اسید (۹۷-۹۵٪)، هیدروژن پراکسید و سیلیکاژل (حاوی معرف رطوبت) از شرکت مرک خریداری شدند. هگزان (۹۹٫۹۷٪)، گاز پروپیلن (۹۹٫۸٪)، گاز هیدروژن (۹۹٫۹۹٪) و آلومینیم تری‌اتیل (۱۰٪، ژجیانگ<sup>(۳)</sup>)، کاتالیست صنعتی نسل چهارم زیگلر - ناتا با الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل فتالات (اوونیک<sup>(۴)</sup>)، سیکلوهگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (واکر<sup>(۴)</sup>)، C-donor و دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (واکر، D-donor) به وسیله شرکت پتروشیمی مارون تهیه شدند.

### تجهیزات و دستگاه‌های شناسایی

همه مرحله‌های انتقال، افزودن و توزین مواد مورد استفاده در سنتز الکترون‌دهنده‌ها و پلیمریزاسیون درون گلاوباکس و تحت جریان گاز خنثی و خشک نیتروژن انجام شد. برای پلیمریزاسیون پروپیلن از راکتور ۲٫۵ لیتری فولاد ضد زنگ (استیل) موجود در شرکت پتروشیمی مارون استفاده شد. این راکتور مجهز به سامانه کنترل‌کننده‌ی دما، فشار و دور همزن است. دمای ژاکت راکتور نیز با جریان آب سرد و جریان بخار تنظیم شد. برای تغلیظ نمونه‌ها و خروج حلال دستگاه روتاری مدل IKA HB10 basic و پمپ خلأ مدل motori s.r.l استفاده شد. الکترون‌دهنده‌های اتری به وسیله دستگاه طیف‌سنجی فروسخ تبدیل فوریه شرکت Bruker مدل Tensor 27 و دستگاه طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته مدل Bruker Ultrashield-400 MHz شناسایی شدند.

برای تعیین مقدار تیتانیوم و کلر موجود در کاتالیست به ترتیب از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی - فرابنفش مدل Hach-dr 6000 و تیترا تور مدل Mettler Toledo dl53 استفاده شد. دمای ذوب، آنتالپی ذوب و بلورینگی به وسیله دستگاه گرماسنجی پویشی تفاضلی مدل Mettler 822<sup>e</sup> Toledo اندازه‌گیری شد. اندازه شاخص جریان مذاب مدل Ceast melt Flow tester 2000 اندازه‌گیری شد.

### سنتز الکترون‌دهنده‌های اتری

در سال ۱۸۵۰ میلادی برای اولین بار واکنش آلکیل‌هالید با یون آلکوکسید یا آروکسید تهیه شده از الکل یا فنول توسط

یکی از ویژگی‌های مهم آلکوکسی‌سیلان‌ها تشکیل کمپلکس بسیار پایدار با آلکیل‌آلمینیوم است [۳۰]. وجود استخلاف‌های حجیم در آلکوکسی‌سیلان‌ها مانع از تشکیل کمپلکس با کمک کاتالیست و حذف الکترون‌دهنده‌های بیرونی از سطح کاتالیست می‌شوند [۳۶، ۳۵]. دو گروه حجیم سیکلوپنتیل در ترکیب دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان باعث ایجاد پلیمرهایی با ایزوتاکتیسیته‌ی بالا می‌شوند [۳۶].

در این پژوهش پنج ترکیب اتری با تعداد گروه‌های متوکسی گوناگون از طریق واکنش ویلیامسون از واکنش الکل‌های اولیه با سدیم‌هیدرید و متیل‌یدید در حلال تتراهیدروفوران سنتز شد. پس از شناسایی ترکیبات اتری به وسیله فناوری‌های FT-IR، <sup>13</sup>CNMR و <sup>1</sup>HNMR از آن‌ها به عنوان الکترون‌دهنده‌های بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست زیگلر - ناتا صنعتی دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل فتالات استفاده شد. سپس تأثیر الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری و سیلانی روی فعالیت کاتالیست، پاسخ‌دهی به هیدروژن، بلورینگی، ویژگی‌های گرمایی و ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده مطالعه و بررسی شد.

## بخش تجربی

### مواد

همه سنترها و انتقال مواد در جو نیتروژن خشک و درون جعبه‌ی دستکش‌دار<sup>(۱)</sup> انجام شد. گاز نیتروژن (با خلوص ۹۹٫۹۹٪ از شرکت فرا فن گاز برای سنتز الکترون‌دهنده‌ها و از خط نیتروژن پتروشیمی مارون برای پلیمریزاسیون پروپیلن) پس از عبور از ستون‌های خشک‌کن استفاده شد.

۳،۱- دی‌اکسان-۵،۵- دی‌متانول ( $\geq 90\%$ ) (آلدریچ)، پنتاریتریترول ( $\geq 99\%$ ) (آلدریچ)، دی‌تری‌متیلول پروپان ( $\geq 97\%$ ) (آلدریچ)، ۱،۱،۱-تری‌س(هیدروکسی‌متیل) پروپان ( $\geq 98\%$ ) (آلدریچ)، دی‌پنتاریتریترول (آلدریچ)، تولوئن (۹۹٪، اکروس)، دی‌اتیل‌اتر (۹۹٪، شارلو) و پنتوکسیدفسفر (۹۷٪، آلدریچ، برای حذف مقدار جزئی رطوبت و اکسیژن در جعبه‌ی دستکش‌دار و دسیکاتورها [۳۷]) خریداری شدند. اتیل‌استات (۹۹٫۸٪)، هگزان ( $\geq 99\%$ )، ۴،۱- دی‌اکسان (۹۹٪)، اورتوزایلن (۹۹٫۸٪)، تتراهیدروفوران (۹۹٪)،

(۱) Glove box

(۲) Zhejiang

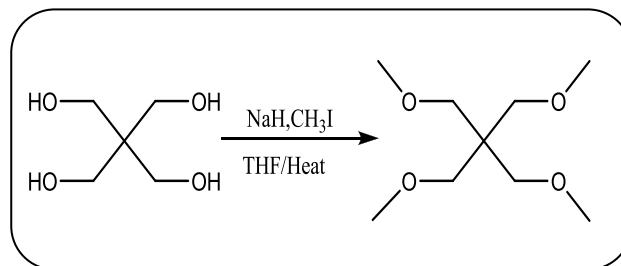
(۳) Evonik

(۴) Wacker

FTIR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): ۲۹۳۵ (C-H,  $\text{sp}^3$ ), ۱۴۶۵ ( $\text{CH}_2$ ), ۱۳۷۵ ( $\text{CH}_3$ ), ۱۲۰۰ (C-C), ۱۱۲۰-۱۱۷۵ (C-O), ۹۶۵ (C-O-C).

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta_{\text{H}}$  (ppm), ۴۰۰ MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): ۳٫۲۵ (۱۲H, s,  $\text{CH}_3$ ), ۳٫۲۸ (۸H, s,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta_{\text{C}}$  (ppm), ۴۰۰ MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): ۷۲٫۰۴ (۴C, s,  $\text{CH}_2$ ), ۵۹٫۴۳ (۴C, s,  $\text{CH}_3$ ), ۴۵٫۰۳ (۱C, s, C).



شکل ۱- روش سنتز ترکیب ۳،۱-دی متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی-متیل) پروپان (ED-1).

الکساندر ویلیامسون<sup>(۱)</sup> کشف شد و همچنان به عنوان بهترین روش تهیه اترهای متقارن و نامتقارن است.

### سنتز ترکیب قترا ۱ - اتری ۵،۵ - بیس(متوکسی متیل) -

#### ۳،۱-دی اکسان (ED-2)

به یک بالن کاملاً خشک و هوازداپی شده با گاز خشک دارای مگنت، ابتدا (g ۰٫۰۷۴، mmol ۳٫۰۶) سدیم هیدرید (۶۰ wt.%) و تتراهیدروفوران خشک (۲ mL) افزوده شد. سپس به محتویات بالن در حال همزدن، محلول ۱، ۳-دی اکسان-۵،۵-دی متانول (g ۰٫۱۵، mmol ۱٫۰۲) در تتراهیدروفوران (۲ mL) به صورت قطره قطره، به مدت بیش از ۱۰ min و در دمای ۰ °C افزوده شد. پس از آن مخلوط واکنش به آرامی به دمای محیط رسید و ۲ h در دمای محیط همزده شد. دومتربه مخلوط واکنش تا دمای ۰ °C سرد شد و متیلیدید (۰٫۲۶ mL، mmol ۴٫۱) به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. همزدن تا رسیدن به دمای محیط ادامه یافت و پس از آن مخلوط واکنش به مدت ۵ h در دمای ۳۵ °C همزده شد. پس از آن مخلوط واکنش با دی اتیل اتر استخراج شد. ترکیب اتری استخراج شده با سدیم سولفات خشک و سپس صاف شد. حلال ها با دستگاه روتاری در فشار پایین خارج شدند. سیال زرد رنگ به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل با ترکیب درصد فاز متحرک هگزان - اتیل استات (۰٫۶-۴٫۴) عبور داده شد، تا فراورده های جانبی از محصول اصلی مورد نظر جدا شوند و حلال ها به وسیله ی دستگاه روتاری خارج شدند. سرانجام ترکیب ۵،۵-بیس(متوکسی-متیل)-۳،۱-دی اکسان به صورت سیال روغنی زرد رنگ با بازده ۸۹٪، خلوص ۸۹٫۸۵٪ و چگالی ۰٫۹۹ g/mL به دست آمد (شکل ۲).

FTIR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): ۲۸۶۲ (C-H,  $\text{sp}^3$ ), ۱۴۶۵ ( $\text{CH}_2$ ), ۱۳۷۵ ( $\text{CH}_3$ ), ۱۰۰۰-۱۲۳۰ (C-O), ۹۳۵ (C-O-C).

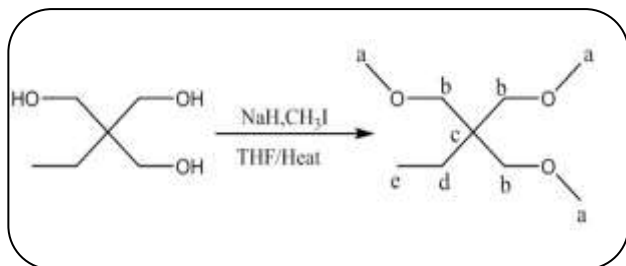
$^1\text{H NMR}$  ( $\delta_{\text{H}}$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ , ۴۰۰ MHz): ۴٫۷۲ (۲H, s,  $\text{CH}_2^{\text{a}}$ ), ۳٫۶۹ (۴H, s,  $\text{CH}_2^{\text{d}}$ ), ۳٫۳۱ (۴H, s,  $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ), ۳٫۲۶ (۶H, s,  $\text{CH}_3^{\text{e}}$ ).

### سنتز ترکیب قترا ۱ - اتری ۳،۱ - دی متوکسی-۲،۲ -

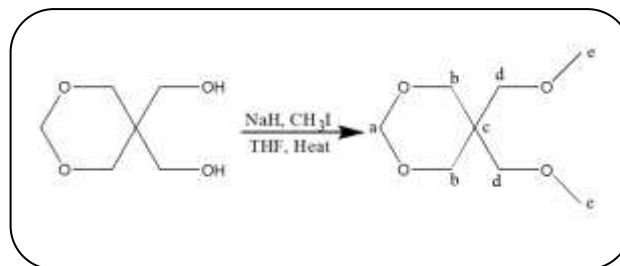
#### بیس(متوکسی متیل) پروپان (ED-1)

به یک بالن کاملاً خشک و هوازداپی شده (با گاز نیتروژن خشک) دارای مگنت، نخست (g ۰٫۱۴۸، mmol ۶٫۱۲) سدیم هیدرید (۶۰ wt.%) و تتراهیدروفوران خشک (۸ mL) افزوده شد. محتویات بالن در حال همزدن تا دمای ۰ °C سرد شد. سپس محلول پنتاریتول (g ۰٫۱۴، mmol ۱٫۰۲) در تتراهیدروفوران (۸ mL) به صورت قطره قطره و آهسته، در مدت بیش از ۱۰ min به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن دمای مخلوط واکنش به آرامی به دمای محیط رسید و به مدت ۲ h در دمای محیط همزده شد. سپس مخلوط واکنش در حال همزدن تا دمای ۰ °C سرد شد و متیلیدید (۰٫۵۲ mL، mmol ۸٫۲) به صورت قطره قطره و آهسته به مخلوط واکنش افزوده شد. همزدن تا رسیدن به دمای محیط ادامه یافت و پس از آن مخلوط واکنش به مدت ۵ h در دمای ۳۵ °C همزده شد. سپس مخلوط واکنش با دی اتیل اتر استخراج شد. اتر استخراج شده با سدیم سولفات خشک و سپس صاف شد. ترکیب ۳،۱-دی متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی متیل) پروپان به وسیله ی دستگاه روتاری در فشار پایین تغلیظ شد و حلال ها خارج شدند. سیال بیرنگ به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی با ترکیب درصد فاز متحرک هگزان - اتیل استات (۰٫۱-۴٫۹) عبور داده شد، تا فراورده های جانبی از فراورده مورد نظر جدا شوند. سپس محلول با دستگاه روتاری تغلیظ شد. در نهایت ترکیب ۳،۱-دی متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی متیل) پروپان به صورت سیال روغنی بیرنگ با بازده ۸۵٪، خلوص ۸۷٫۰۶٪ و چگالی ۰٫۸۶ g/mL به دست آمد (شکل ۱).

(۱) Alexander williamson



شکل ۳- روش سنتز ترکیب ۱- متوکسی-۲،۲- بیس (متوکسی‌متیل) بوتان (ED-3).



شکل ۲- سنتز ترکیب ۵،۵- بیس (متوکسی‌متیل)-۳،۱- دی‌اکسان (ED-2).

FTIR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): ۲۸۶۵ (C-H,  $\text{sp}^3$ ), ۱۴۶۵ ( $\text{CH}_2$ ), ۱۳۷۵ ( $\text{CH}_3$ ), ۱۲۱۰ (C-C), ۱۱۱۵ (C-O), ۹۶۵ (C-O-C).

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta_{\text{H}}$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ , ۴۰۰ MHz): ۳٫۲۴ (۲H, s,  $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ), ۳٫۱۷ (۹H, s,  $\text{CH}_3^{\text{a}}$ ), ۱٫۳۲ (۲H, q,  $\text{CH}_2^{\text{d}}$ ), ۰٫۷۸ (۳H, t,  $\text{CH}_3^{\text{c}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta_{\text{C}}$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ , ۴۰۰ MHz): ۷۳٫۳۶ (۳C, s,  $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ), ۵۹٫۲۹ (۳C, s,  $\text{CH}_3^{\text{a}}$ ), ۴۲٫۸۹ (۱C, s,  $\text{C}^{\text{c}}$ ), ۲۲٫۹۲ (۱C, s,  $\text{CH}_2^{\text{d}}$ ), ۷٫۶ (۱C, s,  $\text{CH}_3^{\text{c}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta_{\text{C}}$  (ppm), ۴۰۰ MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): ۹۴٫۰۴ (۱C, s,  $\text{CH}_2^{\text{a}}$ ), ۷۲٫۰۸ (۲C, s,  $\text{CH}_2^{\text{d}}$ ), ۶۹٫۴۸ (۲C, s,  $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ), ۵۹٫۳۵ (۲C, s,  $\text{CH}_3^{\text{c}}$ ), ۳۹٫۳۷ (۱C, s,  $\text{C}^{\text{c}}$ ).

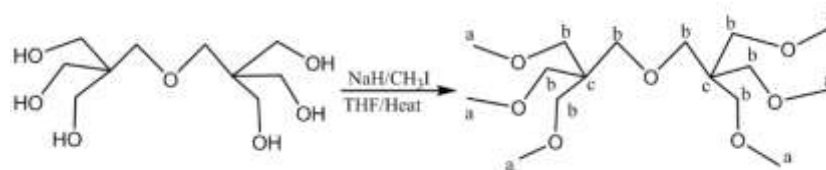
### روش سنتز ترکیب تری - اتری ۱ - متوکسی-۲،۲-

#### بیس (متوکسی‌متیل) بوتان (ED-3)

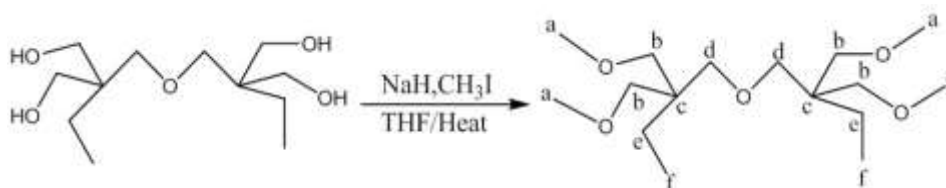
به یک بالن کاملاً خشک و هوازدایی شده با گاز نیتروژن خشک حاوی مگنت، (۰٫۱۱۱ g، ۴٫۵۹ mmol، ۰٫۱۱۱ g) سدیم هیدرید (۶۰ wt.%) و تتراهیدروفوران (۶ mL) خشک افزوده شد. محتویات بالن در حال هم‌زدن تا دمای  $0^\circ\text{C}$  سرد شد. سپس محلول ۱٫۱، ۱- تریس (هیدروکسی‌متیل) پروپان (۰٫۱۴ g، ۱٫۰۲ mmol) در تتراهیدروفوران (۶ mL) به صورت قطره قطره و آهسته، در مدت بیش از ۱۰ min به مخلوط واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش به آرامی به دمای محیط رسید و به مدت ۲ h در دمای محیط هم‌زده شد. سپس مخلوط واکنش در حال هم‌زدن تا دمای  $0^\circ\text{C}$  سرد و متیل‌یدید (۰٫۳۹ mL، ۰٫۱۵ mmol) به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. هم‌زدن تا رسیدن به دمای محیط ادامه یافت و پس از آن مخلوط واکنش به مدت ۵ h در دمای  $35^\circ\text{C}$  هم‌زده شد. سپس مخلوط واکنش با حلال دی‌اتیل‌اتر استخراج شد. ترکیب اتری استخراج شده ابتدا با سدیم کلرید و سپس با سدیم سولفات خشک شد. ترکیب به دست آمده به وسیله‌ی دستگاه روتاری در فشار پایین تغلیظ شد و حلال‌ها خارج شدند. سیال بیرنگ به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل با فاز متحرک هگزان - اتیل‌استات (۱/۱-۴۹) عبور داده شد. تا فراورده‌های جانبی از فراورده‌ی اصلی مورد نظر جدا شوند. سپس حلال‌ها به وسیله‌ی دستگاه روتاری خارج شدند. سرانجام ترکیب ۱- متوکسی-۲،۲- بیس (متوکسی‌متیل) بوتان به صورت سیال روغنی بیرنگ با بازده ۹۸٪، خلوص ۹۶٫۷۸٪ و چگالی ۰٫۸۹ g/mL به دست آمد (شکل ۳) [۳۸].

#### روش سنتز ترکیب هپتا - اتری (ED-4)

به یک بالن کاملاً خشک و هوازدایی شده با گاز نیتروژن خشک حاوی مگنت، ابتدا (۰٫۲۲۲ g، ۰٫۱۸ mmol) سدیم هیدرید (۶۰ wt.%) و تتراهیدروفوران خشک (۱۲ mL) افزوده شد. محتویات بالن در حال هم‌زدن تا دمای  $0^\circ\text{C}$  سرد شد. سپس محلولی از دی‌پنتاریتریتول (۰٫۲۶ g، ۱٫۰۲ mmol) در حلال تتراهیدروفوران (۱۲ mL) به صورت قطره قطره، در مدت بیش از ۱۰ min به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن مخلوط واکنش به آرامی به دمای محیط رسید و ۲ h در دمای محیط هم‌زده شد. مخلوط واکنش در حال هم‌زدن تا دمای  $0^\circ\text{C}$  سرد شد و متیل‌یدید (۰٫۷۸ mL، ۱۲٫۰۳ mmol) قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. هم‌زدن تا رسیدن به دمای محیط ادامه یافت و پس از آن مخلوط واکنش به مدت ۵ h در دمای  $35^\circ\text{C}$  هم‌زده شد. سپس مخلوط واکنش با دی‌اتیل‌اتر استخراج شد. اتر استخراج شده با سدیم سولفات خشک و سپس صاف شد. ترکیب هپتا - اتری مورد نظر با دستگاه روتاری در فشار پایین تغلیظ شد و حلال‌ها خارج شدند. سیال بیرنگ به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی با ترکیب درصد فاز متحرک هگزان - اتیل‌استات (۲/۱-۴۸) عبور داده شد، تا فراورده‌های جانبی از فراورده‌ی اصلی مورد نظر جدا شوند و سپس به وسیله‌ی دستگاه روتاری حلال‌ها



شکل ۴- روش سنتز ترکیب هپتا - اتری (ED-4).



شکل ۵- روش سنتز ۱- (۲،۲- بیس (متوکسی متیل) بوتوکسی) - ۲،۲- بیس (متوکسی متیل) بوتان (ED-5).

سپس مخلوط واکنش در حال همزدن تا دمای  $0^{\circ}\text{C}$  سرد شد و متیل‌یدید ( $0.52\text{ mL}$ ،  $0.82\text{ mmol}$ ) به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. همزدن تا رسیدن به دمای محیط ادامه یافت و پس از آن مخلوط واکنش به مدت  $5\text{ h}$  در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  همزده شد. سپس مخلوط واکنش با دی‌اتیل‌اتر استخراج شد. اتر استخراج شده با سدیم سولفات خشک شد و پس از آن صاف شد. سپس ترکیب مورد نظر به وسیله‌ی دستگاه روتاری در فشار پایین تغلیظ شد و حلال‌ها خارج شدند. سیال بیرنگ به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی با ترکیب درصد فاز متحرک هگزان - اتیل‌استات ( $4/2-0/8$ ) عبور داده شد تا فراورده‌های جانبی از فراورده‌ی اصلی مورد نظر جدا شوند و سپس محلول به وسیله‌ی دستگاه روتاری تغلیظ شد. سرانجام ترکیب ۱- (۲،۲- بیس (متوکسی متیل) بوتوکسی) - ۲،۲- بیس (متوکسی متیل) بوتان به صورت سیال روغنی بیرنگ با بازده  $93\%$ ، خلوص  $95/76\%$  و چگالی  $0.92\text{ g/mL}$  به دست آمد (شکل ۵) [۴۰].

FTIR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $2850-2875$  (C-H,  $\text{sp}^3$ ),  $1465$  ( $\text{CH}_2$ ),  $1375$  ( $\text{CH}_3$ ),  $1200$  (C-C),  $1115$  (C-O),  $960$  (C-O-C).

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta_{\text{H}}$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ):  $3.74$  (۱۲H, s,  $\text{CH}_3^{\text{a}}$ ),  $3.16$  (۸H, s,  $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ),  $3.14$  (۴H, s,  $\text{CH}_2^{\text{d}}$ ),  $1.30$  (۴H, q,  $\text{CH}_2^{\text{e}}$ ),  $0.77$  (۶H, t,  $\text{CH}_3^{\text{f}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta_{\text{C}}$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ):  $73/41$  (۴C, s,  $\text{CH}_3^{\text{a}}$ ),  $71/14$  (۴C, s,  $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ),  $59/30$  (۲C, s,  $\text{CH}_2^{\text{d}}$ ),  $43/15$  (۲C, s,  $\text{C}^{\text{c}}$ ),  $23/06$  (۲C, s,  $\text{CH}_2^{\text{e}}$ ),  $7/60$  (۲C, s,  $\text{CH}_3^{\text{f}}$ ).

خارج شدند. سرانجام ترکیب هپتا - اتری به صورت سیال روغنی بیرنگ با بازده  $78\%$ ، خلوص  $91/64\%$  و چگالی  $0.91\text{ g/mL}$  به دست آمد (شکل ۴) [۳۹].

FTIR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $2870$  (C-H,  $\text{sp}^3$ ),  $1465$  ( $\text{CH}_2$ ),  $1375$  ( $\text{CH}_3$ ),  $1200$  (C-C),  $1120$  (C-O),  $980$  (C-O-C).

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta_{\text{H}}$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ):  $3.28$  (۱۶H, s,  $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ),  $3.25$  (۱۸H, s,  $\text{CH}_3^{\text{a}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta_{\text{C}}$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ):  $71/99$  (۸C, s,  $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ),  $59/37$  (۶C, s,  $\text{CH}_3^{\text{a}}$ ),  $45/02$  (۲C, s,  $\text{C}^{\text{c}}$ ).

#### روش سنتز ترکیب پنتا - اتری ۱- (۲،۲- بیس (متوکسی متیل) بوتوکسی) - ۲،۲- بیس (متوکسی متیل) بوتان (ED-5)

به یک بالن به طور کامل خشک و هوازدایی شده با گاز نیتروژن خشک دارای مگنت، نخست ( $6.12\text{ mmol}$ ،  $0.148\text{ g}$ ) سدیم هیدرید ( $60\text{ wt.}\%$ ) و تتراهیدروفوران خشک ( $8\text{ mL}$ ) افزوده شد. محتویات بالن در حال همزدن تا دمای  $0^{\circ}\text{C}$  سرد شد. سپس محلول دی‌تری‌متیل‌ول‌پروپان ( $0.26\text{ g}$ ،  $1.02\text{ mmol}$ ) در حلال تتراهیدروفوران ( $8\text{ mL}$ ) به صورت قطره قطره و آهسته، در مدت بیش از  $10\text{ min}$  به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن مخلوط واکنش به آرامی به دمای محیط رسید و به مدت  $2\text{ h}$  در دمای محیط همزده شد.

جدول ۱- مقدار تیتانیوم، منیزیم و کلر در کاتالیست زیگلر- ناتای صنعتی.

کاتالیست	Ti (mmol/L)	Mg (mmol/L)	Cl (mmol/L)
Cat-Phth	۷	۱۰۰	۱۶۱

پیش از تزریق مواد، راکتور به مدت ۲ h تحت جریان گاز نیتروژن خشک و در دمای °C ۷۰ قرار داده شد تا اکسیژن و رطوبت احتمالی راکتور حذف شود.

سپس دمای راکتور تا دمای محیط کاهش داده شد. نخست سوسپانسیون کاتالیست تحت فشار گاز نیتروژن به درون راکتور تزریق شد و پس از آن به ترتیب هیدروژن (۲ bar) و پروپیلن (۲/۳ l) تزریق شدند. واکنش به مدت ۲ h در دمای °C ۷۰ با دور همزن ۳۰۰ rpm و فشار کل ۳۰ bar انجام شد. پس از پایان پلیمریزاسیون، پروپیلن باقیمانده از راکتور خارج شد و دمای راکتور تا دمای محیط کاهش یافت. پلیمر تولید شده در آن خشک و سپس توزین شد [۴۱، ۴۲]. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود الکترون‌دهنده‌های بیرونی استفاده شده در پلیمریزاسیون عبارتند از:

- سیکلوهاگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (C-donor)

- دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (D-donor)

- ترکیب ۳،۱- دی‌متوکسی-۲،۲- بیس(متوکسی‌متیل)پروپان (ED-1)

- ترکیب ۵،۵- بیس(متوکسی‌متیل)-۳،۱- دی‌اکسان (ED-2)

- ترکیب ۱- متوکسی-۲،۲- بیس(متوکسی‌متیل)بوتان (ED-3)

- ترکیب ۳،۱- دی‌متوکسی-۲- ((۳- متوکسی-۲،۲-

بیس(متوکسی‌متیل)پروپوکسی(متیل)-۲- (متوکسی‌متیل)پروپان (ED-4)

- ترکیب ۱-۲،۲- بیس(متوکسی‌متیل)بوتوکسی(متیل)-۲،۲-

بیس(متوکسی‌متیل)بوتان (ED-5).

### شناسایی پلی‌پروپیلن

ایزوتاکتیسیتته، دمای ذوب، آنتالپی ذوب، بلورینگی و شاخص جریان مذاب پلی‌پروپیلن‌های تولید شده، به ترتیب با حلال زایلن، گرماسنجی پویشی روبشی تفاضلی و دستگاه تعیین شاخص جریان مذاب اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است.

### تعیین ایزوتاکتیسیتته

مقدار وزن شده از پلی‌پروپیلن در دمای °C ۱۳۵ در شرایط بازچرخانی<sup>(۱)</sup> در حلال زایلن حل شد. سپس در شرایط کنترل شده

### آزمون‌های شناسایی کاتالیست

تعیین مقدار تیتانیوم، منیزیم و کلر در کاتالیست پارامتری مهم برای ارزیابی فعالیت کاتالیست و تعیین ظرفیت کاتالیست برای پذیرش این ترکیبات است که به طور معمول به صورت غلظت (mmol/l) بیان می‌شود. برای این منظور نخست سوسپانسیون کاتالیست در هپتان به صورت زیر تهیه شد.

مقدار ۱g پودر کاتالیست و ۱۰۰mL حلال هپتان نرمال به درون ارلن خلأ دارای مگنت افزوده شد. سپس برای دستیابی به سوسپانسیون یکنواخت محتویات ارلن مورد نظر به مدت ۱h در دمای محیط روی همزن با سرعت ۱۵۰rpm قرار داده شد. از بین روش‌های معمول برای تعیین مقدارهای تیتانیوم، منیزیم و کلر، روش انحلال در سولفوریک اسید (مرحله‌ی هضم) به کار برده شد. غلظت تیتانیوم پس از واکنش با  $H_2O_2$  و  $H_2SO_4$  با روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۴۰۵nm اندازه‌گیری شد. غلظت منیزیم به وسیله کمپلکسومتری و غلظت کلر با پتانسیومتری تعیین شد. مقدارها در جدول ۱ آورده شده است.

### پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا

#### در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون

همه مراحل به‌دلیل حساس بودن ترکیبات به رطوبت و اکسیژن تحت جریان گاز نیتروژن خشک انجام شد. پیش از آغاز فرایند پلیمریزاسیون، ابتدا سوسپانسیون کاتالیست به روش زیر تهیه شد:

نخست در محلول هگزان (۱۰۰ mL) که شامل کمک کاتالیست آلومینیم تری‌اتیل (۱۰٪ در هگزان، ۱۰/۵ mL) و الکترون‌دهنده‌ی بیرونی (۰/۳ mmol) است، کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا (۱۰mg) افزوده شد.

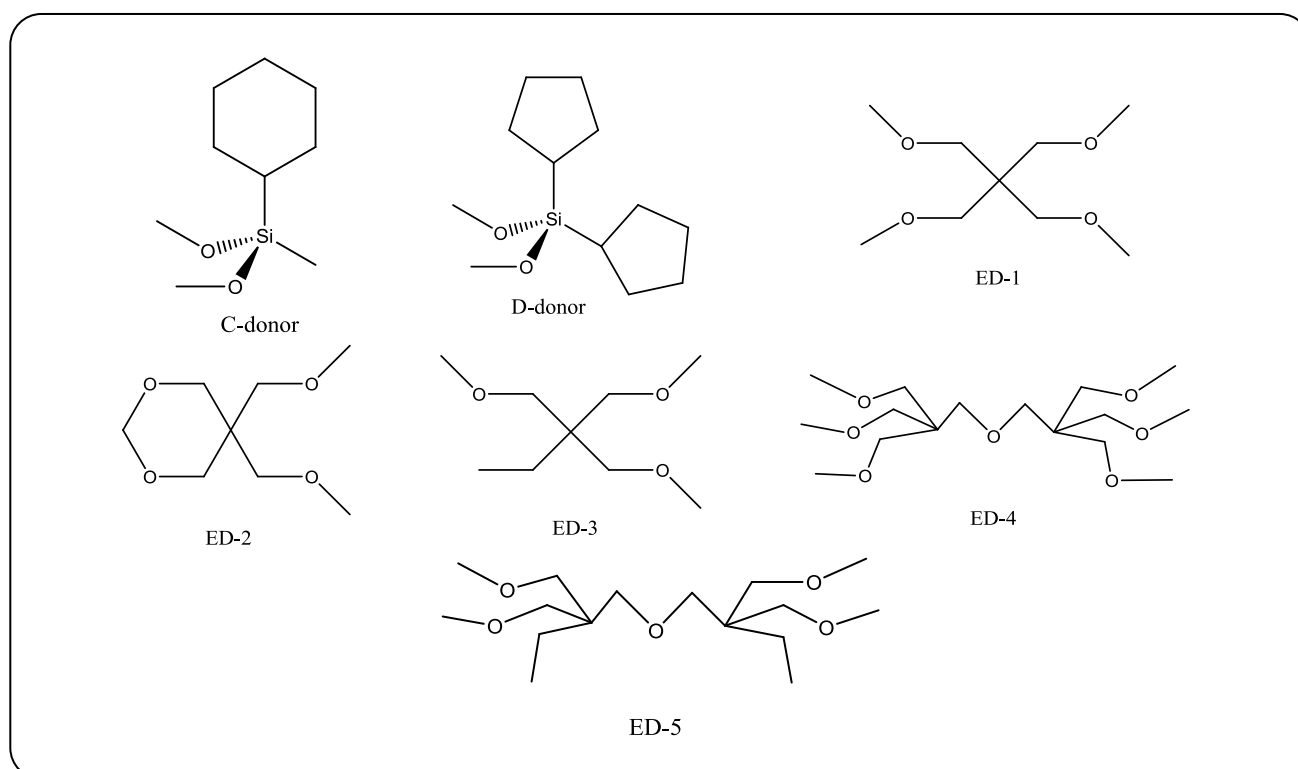
سپس پلیمریزاسیون پروپیلن در راکتور فولاد ضدزنگ ۲/۵ لیتری مجهز به سامانه‌ی کنترل‌کننده‌ی دما انجام شد. مخلوط واکنش به‌طور پیوسته با همزن مکانیکی با سرعت کنترل شده هم‌زده می‌شد. گرما به وسیله یک منتل بیرونی با استفاده از بخار آب فراهم می‌شد. دما و فشار راکتور روی صفحه‌ی نمایشگر تنظیم شد.

(۱) Reflux

جدول ۲- نتیجه‌های شناسایی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست زیگلر - ناتا در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون.

Cat	ED <sup>b</sup>	$\bar{M}_w \times 10^{-4c}$ (g/mol)	$\bar{M}_n \times 10^{-4c}$ (g/mol)	MWD <sup>c</sup>	MFI <sup>d</sup> (g/10min)	XS <sup>f</sup> (%)	Yield (Kg PP/g Cat)
Cat-ZN <sup>g</sup>	-	۲۵,۰۱	۳,۳۹	۷,۴	-	۴۳	۱۴
	C-donor	۳۷,۰۷	۸,۳۸	۴,۴	۴,۱	۴,۸	۱۵
	D-donor	۳۶,۴۲	۸,۲۴	۴,۴	۴,۲	۳,۷	۱۸
	ED-1	۲۴,۶۳	۴,۳۳	۵,۷	۶,۱	۶,۳	۱۱
	ED-2	۲۴,۸۰	۵,۸۱	۴,۳	۵,۲	۶,۹	۱۷
	ED-3	۲۲,۷۶	۵,۱۵	۴,۴	۶,۵	۵,۵	۱۰
	ED-4	۱۷,۰۶	۳,۲۱	۵,۳	۷,۸	۱۳,۸	۱۳
	ED-5	۲۰,۶۱	۴,۶۷	۴,۴	۶,۸	۷,۸	۱۲

<sup>a</sup> شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیست (۱۰mg)، پروپیلن (۲/۳L)، فشار (۳۰bar)، هیدروژن (۲bar)، TEA/ED= ۲۴/۲، مدت زمان (۲h) و دما (۷۰°C). <sup>b</sup> الکترون‌دهنده‌های بیرونی (۰/۳mmol). <sup>c</sup> میانگین وزن مولکولی عددی ( $\bar{M}_n$ )، میانگین وزن مولکولی وزنی ( $\bar{M}_w$ )، توزیع وزن مولکولی (MWD). <sup>d</sup> شاخص جریان مذاب، <sup>e</sup> انحلال‌پذیری در زایلن، <sup>f</sup> کاتالیست زیگلر - ناتا دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوپروپیل‌فتالات.



شکل ۶ - ساختار الکترون‌دهنده‌های بیرونی برای پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا.



دی‌متوکسی‌سیلان (D-donor) کم‌ترین مقدار انحلال‌پذیری در زایلن (بیش‌ترین ایزوتاکتیسیته) را دارند.

انحلال‌پذیری در زایلن پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون به ترتیب: Without ED > ED-4 > ED-5 > ED-2 > ED-1 > ED-3 > C-donor > D-donor کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری در پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست صنعتی Cat-ZN کارایی بیش‌تری دارند و پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی بیش‌ترین ایزوتاکتیسیته را دارند.

از میان الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری گوناگون، ۱-متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)بوتان (ED-3) پلی‌پروپیلن‌هایی با کم‌ترین مقدار انحلال‌پذیری در زایلن (بیش‌ترین مقدار ایزوتاکتیسیته) را تولید می‌کند. الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-3 به دلیل داشتن اتم‌های اکسیژن با فاصله‌های بهینه و نزدیک به هم، پلی‌پروپیلن‌هایی با ایزوتاکتیسیته‌ی بالا تولید می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست صنعتی Cat-ZN، بعد از تشکیل کمپلکس الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌ایزوبوتیل‌فتالات با کمک کاتالیست آلومینیم آلکیل و خروج آن‌ها از کاتالیست، الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-3 می‌توانند جایگزین الکترون‌دهنده‌های درونی خارج شده از کاتالیست شوند. بنابراین الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-3 با کوئوردینه شدن در موقعیت‌های خالی، مانع از کاهش ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن می‌شوند.

از سوی دیگر الکترون‌دهنده‌های بیرونی با کمک کاتالیست آلومینیم آلکیل واکنش داده و مانع از تشکیل کمپلکس کمک کاتالیست با الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌ایزوبوتیل‌فتالات می‌شوند و در نتیجه مانع از خروج بیش‌تر الکترون‌دهنده‌های درونی از سطح‌های کاتالیست می‌شوند. بنابراین ترکیب اتری ED-3 نقش مؤثری به‌عنوان الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن دارد. به این ترتیب با افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری و حجیم بودن آن‌ها، ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن تولید شده کاهش می‌یابد. می‌توان این نتیجه‌ها را به جایگزین شدن کم‌تر الکترون‌دهنده‌های حجیم به‌جای الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌ایزوبوتیل‌فتالات خارج شده از سامانه‌ی کاتالیست نسبت داد یا به دلیل حجیم بودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری،

دمای محلول تا  $100^{\circ}\text{C}$  کاهش یافت و در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  نگهداری شد. پس از رسوب دادن پلیمرهای نامحلول، رسوب به دست آمده با کاغذ صافی صاف شد. محلول صاف شده در جریان نیتروژن در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  تبخیر شد. پلیمر باقیمانده وزن شد.

### تعیین میزان بلورینگی، دمای ذوب و آنتالپی ذوب

این آزمون در سه دوره و تحت جریان نیتروژن ( $50 \text{ mL/min}$ ) انجام شد. ابتدا نمونه از دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$  با سرعت  $10^{\circ}\text{C/min}$  حرارت داده شد و به مدت ۵ دقیقه در این دما قرار گرفت. سپس برای متبلور شدن، از  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $25^{\circ}\text{C}$  با همین سرعت سرد شد و ۵ دقیقه در این دما قرار گرفت. دوباره در چرخه سوم با سرعت ثابت  $10^{\circ}\text{C/min}$  گرم شد تا به دمای  $200^{\circ}\text{C}$  رسید. به این ترتیب دمای ذوب، آنتالپی ذوب و بلورینگی پلی‌پروپیلن تعیین شد.

### تعیین شاخص جریان مذاب

در صنعت وزن مولکولی نمونه‌های پلیمری با اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب اندازه‌گیری می‌شود. بررسی شاخص جریان مذاب یک آنالیز حرارتی است و بیانگر ویسکوزیته‌ی مذاب پلیمر و توزیع وزن مولکولی پلیمر است. شاخص جریان مذاب برای پلی‌پروپیلن به طور معمول مقدار پلیمر مذابی (بر حسب گرم) که در دمای  $230^{\circ}\text{C}$  و تحت وزنه‌ی  $2.16 \text{ kg}$  در مدت ۱۰ دقیقه از یک روزنه (لوله موئین) با قطر و طول مشخص عبور کند، تعریف می‌شود. بنابراین شاخص جریان مذاب برحسب ( $\text{g}/10 \text{ min}$ ) است.

### تأثیر الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون بر فعالیت کاتالیست، پاسخ‌دهی به هیدروژن کاتالیست و انحلال‌پذیری پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در زایلن

نتیجه‌های شناسایی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا در حضور الکترون‌دهنده‌های اتری گوناگون در جدول ۲ آورده شده است. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود بیش‌ترین انحلال‌پذیری در زایلن مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست صنعتی Cat-ZN در غیاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی است. این مقدار با افزودن الکترون‌دهنده‌ی بیرونی سیلانی یا اتری در پلیمریزاسیون پروپیلن بهبود می‌یابد. پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی دی‌سیکلوپنتیل -

جدول ۳- نتیجه‌های آنالیز گرمایی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست زیگلر - نانا در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون

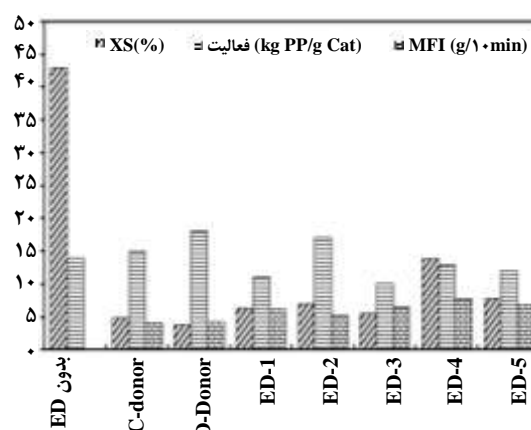
Cat	ED <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>c</sup>	ΔH <sub>m</sub> (J/g) <sup>c</sup>	T <sub>c</sub> (°C) <sup>c</sup>	ΔH <sub>c</sub> (J/g) <sup>c</sup>	X <sub>c</sub> (%) <sup>c</sup>
Cat-ZN <sup>d</sup>	-	۱۵۹٫۴۲	۴۱٫۹	۱۰۷٫۴۶	۵۰٫۰۱	۲۰٫۳۳
	C-donor	۱۶۴٫۴۹	۸۴٫۲۹	۱۰۶٫۴۲	۹۵٫۶۱	۴۰٫۶۱
	D-donor	۱۶۸٫۶۰	۸۶٫۰۶	۱۰۸٫۰۰	۹۷٫۱۵	۴۱٫۵۶
	ED-1	۱۶۰٫۵۶	۷۲٫۷۸	۱۰۹٫۶۱	۷۹٫۶۴	۳۵٫۰۶
	ED-2	۱۶۰٫۴۴	۷۱٫۶۳	۱۰۶٫۷۸	۷۷٫۹۴	۳۴٫۵۹
	ED-3	۱۶۲٫۰۴	۸۳٫۸۶	۱۰۸٫۲۰	۹۲٫۳۹	۴۰٫۴۵
	ED-4	۱۶۰٫۶۳	۶۵٫۷۰	۱۰۸٫۳۰	۷۴٫۱۲	۳۱٫۶۶
	ED-5	۱۶۲٫۰۴	۷۴٫۵۲	۱۰۸٫۶۰	۸۱٫۰۳	۳۶٫۰۴

<sup>a</sup> شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیست (۱۰mg)، پروپیلن (۲/۳L)، فشار (۳۰bar)، هیدروژن (۲bar)، TEA/ED= ۲۴/۲، مدت زمان (۲h) و دما (۷۰°C). <sup>b</sup> الکترون‌دهنده‌های بیرونی (۲mmol). <sup>c</sup> دمای ذوب (T<sub>m</sub>)، انتالپی ذوب (ΔH<sub>m</sub>)، دمای تبلور (T<sub>c</sub>)، انتالپی تبلور (ΔH<sub>c</sub>) و درجه‌ی بلورینگی (X<sub>c</sub>). <sup>d</sup> کاتالیست زیگلر - نانا دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل فتالات.

کمک کاتالیست و کوئوردینه شدن بیش‌تر آن‌ها روی سطح‌های کاتالیست به‌جای دی‌ایزوبوتیل فتالات‌های خارج شده از کاتالیست است. همچنین احتمال کوئوردینه شدن این دسته از الکترون‌دهنده‌های بیرونی روی سطوح پایه به‌جای دی‌ایزوبوتیل فتالات‌های خارج شده از کاتالیست، به‌دلیل داشتن گروه‌های الکترون‌دهنده‌ی اتیل و افزایش چگالی الکترونی روی اتم‌های اکسیژن، بیش‌تر است.

ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-4 و ED-5 به‌دلیل تعداد اتم‌های اکسیژن بیشتر و برهمکنش بیش‌تر آن‌ها با کمک کاتالیست و در نتیجه جای‌گذاری کم‌تر آن‌ها به‌جای دی‌ایزوبوتیل فتالات‌ها خارج شده از کاتالیست، در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-1 و ED-3 کم‌تر است. کوئوردینه شدن الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-1 و ED-3 روی سطح‌های پایه به‌جای دی‌ایزوبوتیل فتالات‌ها خارج شده از کاتالیست، با داشتن تعداد اتم‌های اکسیژن کم‌تر و برهمکنش کم‌تر با کمک کاتالیست انجام می‌شود. بنابراین پلی‌پروپیلن‌های تولید شده دارای ایزوتاکتیسیته‌ی بالاتری هستند.

فعالیت کاتالیست صنعتی Cat-ZN با الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی و اثری مختلف به‌ترتیب: D-donor > ED-2 > C-donor > ED-4 > ED-5 > ED-1 > ED-3. کاتالیست صنعتی Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی D-donor در مقایسه با سایر الکترون‌دهنده‌های بیرونی،



شکل ۷- نمودارهای فعالیت کاتالیست، انحلال در زایلن و شاخص جریان مذاب پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست صنعتی زیگلر - نانا در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون.

این الکترون‌دهنده‌ها با کمک کاتالیست آلومینیم آکیل کم‌تر واکنش می‌دهند و در نتیجه دی‌ایزوبوتیل فتالات بیش‌تری به وسیله کمک کاتالیست از سطح‌های کاتالیست خارج می‌شود. بنابراین پلی‌پروپیلن‌های تولید شده مقدار ایزوتاکتیسیته‌ی کم‌تری دارند.

شاید دلیل ایزوتاکتیسیته‌ی بیشتر پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-5 در مقایسه با ED-4 و الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-3 در مقایسه با ED-1، برهمکنش کم‌تر الکترون‌دهنده‌های بیرونی دارای استخلاف اتیل با

و افزایش مقدار MFI پلی‌پروپیلن‌های تولید شده می‌شوند. از بین الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری، بیش‌ترین پاسخ‌دهی به هیدروژن کاتالیست صنعتی Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-4 و کم‌ترین پاسخ‌دهی به هیدروژن در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-2 دیده می‌شود.

### تأثیر الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون بر میانگین وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌ها

مقدار  $M_w$  و MWD پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون اتری و سیلانی در جدول ۲ داده شده است. مقدار  $M_w$  پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون به ترتیب زیر کاهش می‌یابند:

C-donor > D-donor > Without ED > ED-2 > ED-1 > ED-3 > ED-5 > ED-4

بیش‌ترین مقادیر  $M_w$  پلی‌پروپیلن‌های تولید شده، مربوط به حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی در پلیمریزاسیون پروپیلن است. با افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری در پلیمریزاسیون پروپیلن با Cat-ZN، مقدار  $M_w$  پلی‌پروپیلن‌های تولید شده کاهش می‌یابند که با افزایش مقدار MFI مطابقت دارند. مقدار MWD پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون اتری و سیلانی به ترتیب زیر کاهش می‌یابند:

Without ED > ED-1 > ED-4 > C-donor  $\approx$  D-donor  $\approx$  ED-3  $\approx$  ED-5 > ED-2.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که پهن‌ترین MWD مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN در نبود الکترون‌دهنده‌ی بیرونی است. اما MWD پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-1 و ED-4 پهن‌تر از سایر پلی‌پروپیلن‌های تولید شده است.

### تأثیر الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون بر ویژگی‌های گرمایی پلی‌پروپیلن‌ها

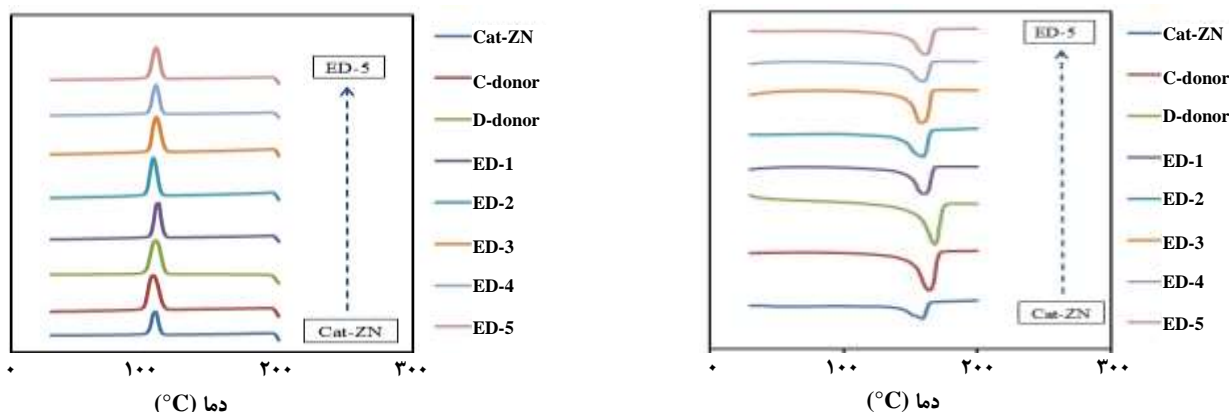
ویژگی‌های گرمایی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست صنعتی Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون در جدول ۳ و شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. بیش‌ترین مقدارهای ویژگی‌های گرمایی پلی‌پروپیلن‌ها با Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی، به ویژه D-donor، دیده شده است.

بیش‌ترین مقدار فعالیت را دارد. کاتالیست صنعتی Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-2، در مقایسه با سایر الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری، نیز بیش‌ترین فعالیت را دارد. در صورتی که کم‌ترین فعالیت کاتالیست Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-3 دیده می‌شود. اما Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-3 پلی‌پروپیلن‌هایی بسیار ایزوتاکتیک تولید می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-3، بسیاری از مرکزهای فعال اتاکتیک در کاتالیست از بین می‌روند یا تبدیل به مرکزهای ایزوتاکتیک می‌شوند.

فعالیت کاتالیست Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-4 و ED-5 در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-1 و ED-3 بیش‌تر است. شاید برهمکنش این الکترون‌دهنده‌های بیرونی با کمک کاتالیست آلومینیم آلکیل از طریق اتم اکسیژن مرکزی، باعث کاهش کم‌تر مرکزهای فعال Ti (III) به مرکزهای غیرفعال Ti (II) در کاتالیست می‌شود و در نتیجه فعالیت کاتالیست افزایش می‌یابد. شاید ایجاد ممانعت فضایی از طریق استخلاف‌های ایتیل در الکترون‌دهنده‌های بیرونی ED-3 و ED-5، به ترتیب در مقایسه با ED-4 و ED-1 باعث برهمکنش کم‌تر آن‌ها با کمک کاتالیست و کاهش بیش‌تر مرکزهای فعال Ti (III) به مرکزهای غیرفعال Ti (II) در کاتالیست می‌شود. در نتیجه فعالیت کاتالیست Cat-ZN کاهش می‌یابد.

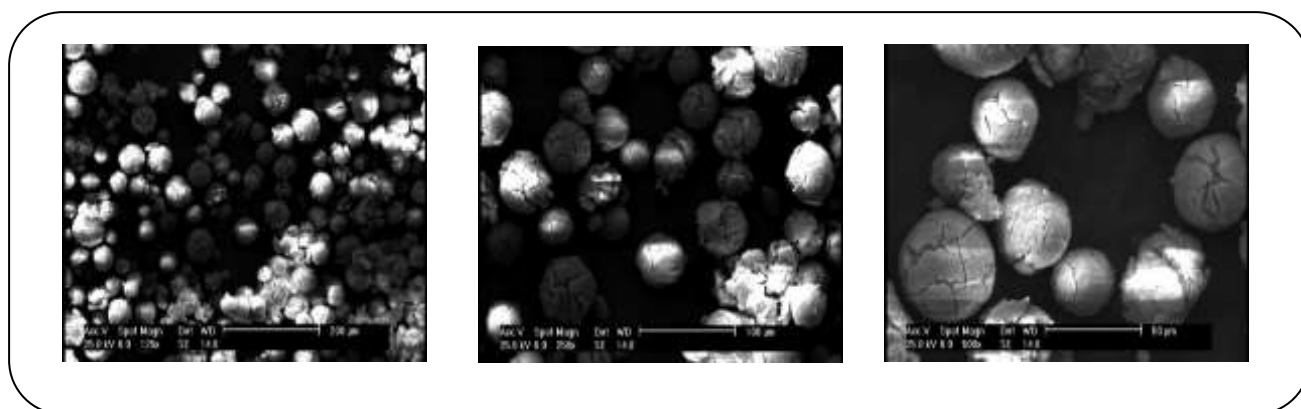
مقدار پاسخ‌دهی به هیدروژن کاتالیست صنعتی Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون به ترتیب: ED-4 > ED-5 > ED-3 > ED-1 > ED-2 > D-donor > C-donor کاهش می‌یابند. نکته‌ی شایان توجه این است که کاتالیست صنعتی Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری پاسخ‌دهی بیش‌تری به هیدروژن نشان می‌دهد. بنابراین MFI پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های خارجی اتری در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی بیش‌تر است.

الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری باعث افزایش تعداد جای‌گذاری‌های ثانویه (۱، ۲-) پروپیلن در زنجیر پلی‌پروپیلن می‌شوند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب‌های اتری نه تنها به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های درونی در سامانه‌ی کاتالیست‌های زیگلر-ناتا، بلکه به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن نیز باعث افزایش پاسخ‌دهی به هیدروژن در کاتالیست‌ها



شکل ۷- نمودارهای دمای ذوب پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN با الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون.

شکل ۸- نمودارهای دمای تبلور پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN با الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون.



شکل ۹- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا.

### تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی

تصویرهای ساختار کاتالیست Cat-ZN در شکل ۹ دیده می‌شود. برای بررسی ساختار کاتالیست زیگلر - ناتا با الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل فتالات و همچنین پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با آن در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی و اتری گوناگون از میکروسکوپ الکترونی پوشی استفاده شد. ذره‌های کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا ساختار کروی دارند. البته اندازه ذره‌های کاتالیست یکنواخت نیست.

کنترل ساختار ذره‌های پلی‌پروپیلن بر اساس پدیده‌ی نسخه‌برداری از ساختار ذره‌های کاتالیست است. شکل ۱۰ تصویرهای SEM پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا را در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری و سیلانی گوناگون و همچنین بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی نشان می‌دهند.

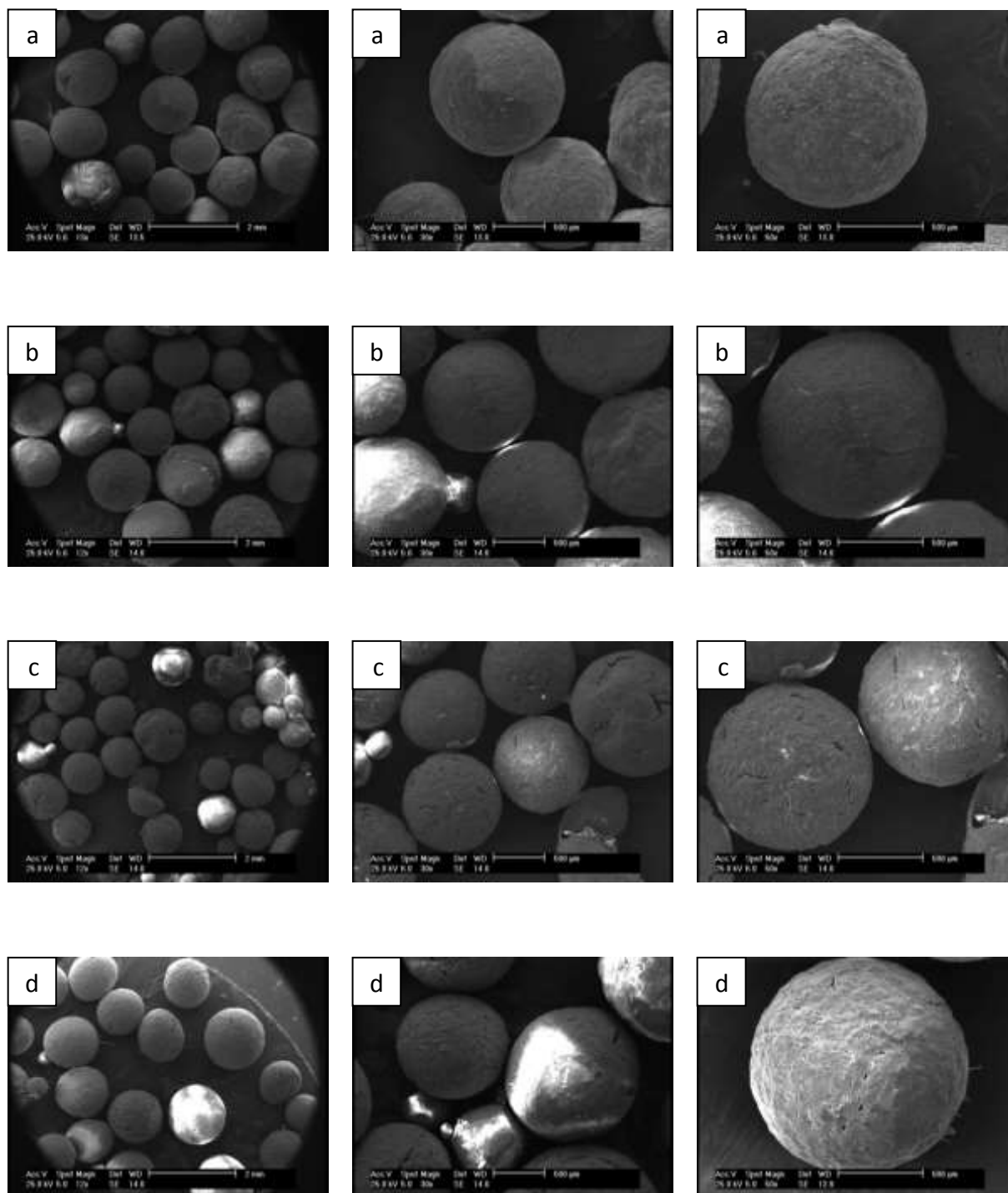
در برابر، ضعیف‌ترین ویژگی گرمایی مربوط به پلی‌پروپیلن تولید شده با Cat-ZN در غیاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی است.

از بین الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری گوناگون، پلی‌پروپیلن تولید شده با Cat-ZN با الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ED-3 بیش‌ترین مقادیر دمای ذوب، آنتالپی ذوب، آنتالپی تبلور و درصد بلورینیگی را دارد. دمای ذوب پلی‌پروپیلن‌های تولید شده به‌ترتیب زیر کاهش می‌یابند:

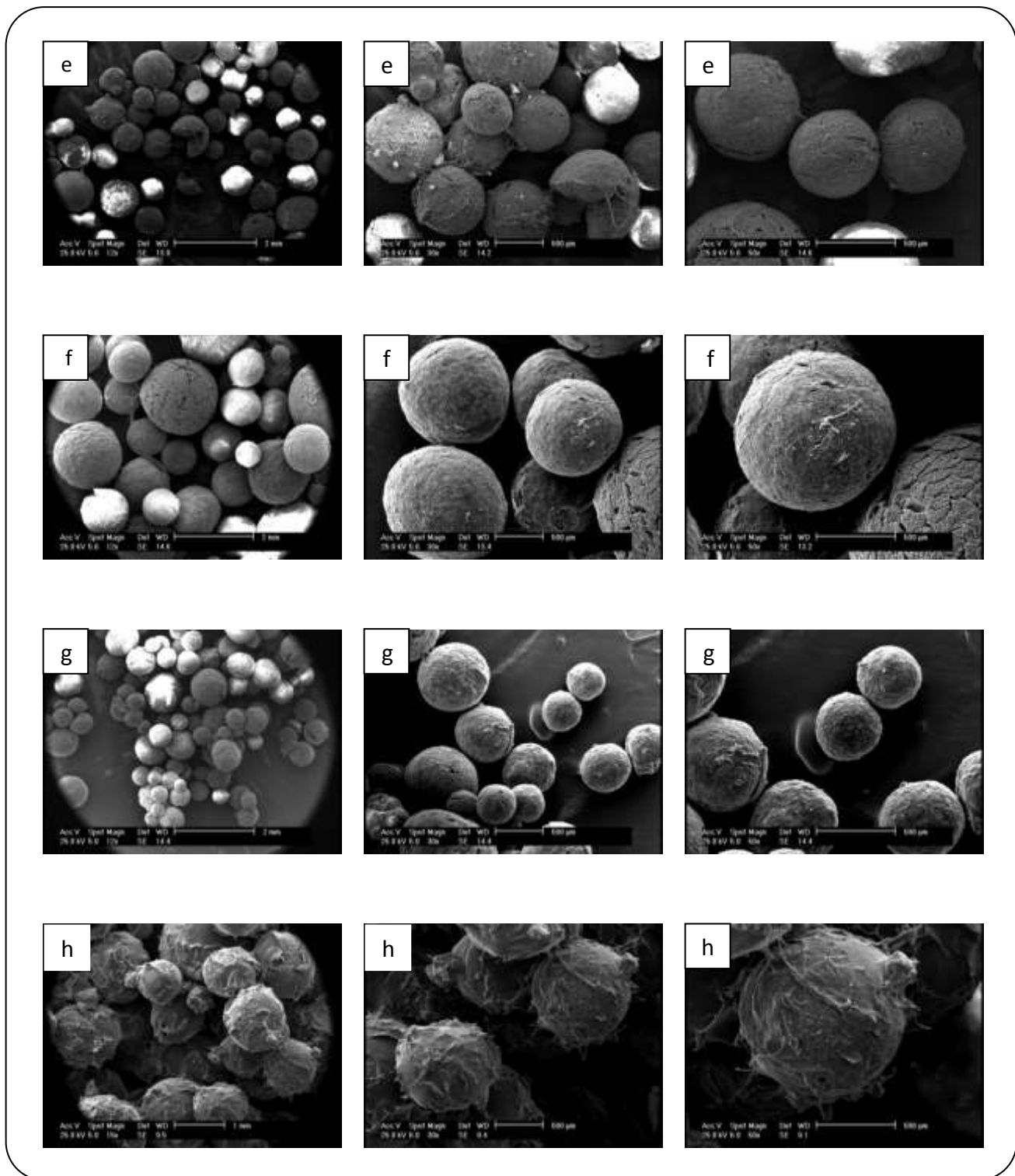
$D\text{-donor} > C\text{-donor} > ED\text{-}3 \approx ED\text{-}5 > ED\text{-}4 > ED\text{-}1 > ED\text{-}2 > \text{Without ED.}$

مقدار آنتالپی ذوب، آنتالپی تبلور و درصد بلورینیگی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون اتری و سیلانی به‌ترتیب زیر کاهش می‌یابند:

$D\text{-donor} > C\text{-donor} > ED\text{-}3 > ED\text{-}5 > ED\text{-}1 > ED\text{-}2 > ED\text{-}4 > \text{Without ED.}$



شکل ۱۰ - تصویرهای SEM پلی پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون: (a) سیکلوپنتیل-متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان، (b) دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان، (c) ۳،۱-دی‌متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پروپان، (d) ۵،۵-بیس(متوکسی‌متیل)-۳،۱-دی‌اکسان، (e) ۱-متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پوتان، (f) ۳،۱-دی‌متوکسی-۲-((۳-متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پروپوکسی)متیل)-۲-متوکسی‌متیل)پروپان، (g) ۱-((۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پوتوکسی)-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پوتان و (h) بدون الکترون‌دهنده بیرونی.



شکل ۱۰ - تصویرهای SEM پلی پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا در حضور الکترون دهنده‌های بیرونی گوناگون: (a) سیکلوهگزیل-متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان، (b) دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان، (c) ۳،۱-دی‌متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پروپان، (d) ۵،۵-بیس(متوکسی‌متیل)-۳،۱-دی‌اکسان، (e) ۱-متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پوتان، (f) ۳،۱-دی‌متوکسی-۲-((۳-متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پروپوکسی)متیل)-۲-متوکسی‌متیل)پروپان، (g) ۱-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پوتوکسی)-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل)پوتان و (h) بدون الکترون دهنده‌ی بیرونی.

از داده‌های مربوط به شاخص جریان مذاب پلی‌پروپیلن‌های تولید شده می‌توان نتیجه گرفت که افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری در مقایسه با آلکوکسی سیلان‌ها باعث افزایش بیش‌تری در پاسخ‌دهی به هیدروژن می‌شود و داده‌های مربوط به شاخص جریان مذاب این دسته از پلیمرها بالاتر از مقدارهای مربوط به آلکوکسی سیلان‌ها است. بیش‌ترین پاسخ‌دهی به هیدروژن در حضور الکترون‌دهنده هپتا - اتری (ED-4) به دست آمد. فعالیت کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل فتالات و ویژگی‌های پلی‌پروپیلن تولید شده با این کاتالیست در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی و اتری به شرح زیر است:

X.S: Without ED > ED-4 > ED-5 > ED-2 > ED-1 > ED-3 > C-donor > D-donor

Yield: D-donor > ED-2 > C-donor > ED-4 > ED-5 > ED-1 > ED-3

$M_w$ : C-donor > D-donor > Without ED > ED-2 > ED-1 > ED-3 > ED-5 > ED-4

MWD: Without ED > ED-1 > ED-4 > C-donor  $\approx$  D-donor  $\approx$  ED-3  $\approx$  ED-5 > ED-2

$T_m$ : D-donor > C-donor > ED-3  $\approx$  ED-5 > ED-4 > ED-1 > ED-2 > Without ED.

$\Delta H_m$ ,  $\Delta H_c$ ,  $X_c$ : D-donor > C-donor > ED-3 > ED-5 > ED-1 > ED-2 > ED-4 > Without ED.

MFI: ED-4 > ED-5 > ED-3 > ED-1 > ED-2 > D-donor > C-donor

ذره‌های پلی‌پروپیلن‌های تولید شده همانند با ذره‌های کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا ساختاری کروی دارند.

## نتیجه‌گیری

نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که افزودن الکترون‌دهنده‌های سیلانی، ترکیب‌های اتری (با تعداد گروه‌های متوکسی گوناگون) نیز می‌تواند در بهبود برخی از ویژگی‌های پلی‌پروپیلن نقش مهمی داشته باشند. البته ترکیب‌های سیلانی منجر به افزایش بیش‌تری در فعالیت، میانگین وزن مولکولی، دمای ذوب، دمای انجماد، ایزوتاکتیسیته و بلورینگی پلیمر در مقایسه با این دسته از ترکیبات اتری شدند. بیش‌ترین مقدار فعالیت، ایزوتاکتیسیته، بلورینگی و دمای ذوب مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در حضور دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی سیلان است.

از الکترون‌دهنده‌های بیرونی آلکوکسی سیلانی، ترکیب دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی سیلان و از الکترون‌دهنده‌های بیرونی اتری ترکیب تری-اتری نقش مهمی در افزایش ایزوتاکتیسیته و بلورینگی پلی‌پروپیلن دارند.

فعالیت کاتالیست زیگلر - ناتای صنعتی در حضور الکترون‌دهنده بیرونی تترا - اتری (ED-2) در مقایسه با سایر الکترون‌دهنده‌های بیرونی بیش‌تر است و پس از الکترون‌دهنده بیرونی دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی سیلان بیش‌ترین فعالیت کاتالیست را ایجاد کرده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۱

## مراجع

- [1] Kissin Y., "Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts", Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands (2008).
- [2] Bazhenov A., Linnolahti M., Pakkanen T. A., Denifl P., Leinonen T., Modeling the Stabilization of Surface Defects by Donors in Ziegler-Natta Catalyst Support, *J. Phys. Chem. C.*, **118** (9): 4791-4796 (2014).
- [3] Alshaiban A., Soares J. B., Effect of Hydrogen, Electron Donor, and Polymerization Temperature on Poly(propylene) Microstructure, *Macromol. Symp.*, Wiley Online Library, **312**: 72-80 (2012).
- [4] Claverie J. P., Schaper F., Ziegler-Natta Catalysis: 50 Years After the Nobel Prize, *MRS Bull.*, **38**(03): 213-218 (2013).

- [5] Gnanakumar E. S., Gowda R. R., Kunjir S., Ajithkumar T., Rajamohan P., Chakraborty D., Gopinath C. S., [MgCl<sub>2</sub>.6CH<sub>3</sub>OH: A Simple Molecular Adduct and Its Influence As a Porous Support for Olefin Polymerization](#), *ACS Catal.*, **3**(3): 303-311 (2013).
- [6] Gnanakumar E. S., Thushara K., Bhange D. S., Mathew R., Ajithkumar T., Rajamohan P., Bhaduri S., Gopinath C. S., [MgCl<sub>2</sub>.6PhCH<sub>2</sub>OH - A New Molecular Adduct as Support Material for Ziegler–Natta Catalyst: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity](#), *Dalton Trans.*, **40**(41): 10936-10944 (2011).
- [7] Correa A., Credendino R., Pater J. T., Morini G., Cavallo L., [Theoretical Investigation of Active Sites at the Corners of MgCl<sub>2</sub> Crystallites in Supported Ziegler-Natta Catalysts](#), *Macromol.*, **45**(9): 3695-3701 (2012).
- [8] Groppo E., Seenivasan K., Barzan C., [The Potential of Spectroscopic Methods Applied to Heterogeneous Catalysts for Olefin Polymerization](#), *Catal. Sci. Tech.*, **3**(4): 858-878 (2013).
- [9] Stukalov D. V., Zakharov V. A., Potapov A. G., Bukatov G. D., [Supported Ziegler–Natta Catalysts for Propylene Polymerization. Study of Surface Species Formed at Interaction of Electron Donors and TiCl<sub>4</sub> with Activated MgCl<sub>2</sub>](#), *J. Catal.*, **266** (1): 39-49 (2009).
- [10] Bazhenov A. S., Denifl P., Leinonen T., Pakkanen A., Linnolahti M., Pakkanen T. A., [Modeling Coadsorption of Titanium Tetrachloride and Bidentate Electron Donors on Magnesium Dichloride Support Surfaces](#), *J. Phys. Chem. C*, **118**(48): 27878-27883 (2014).
- [11] Dil E. J., Pourmahdian S., Vatankhah M., Afshar-Taromi, F., [Effect of Dealcoholation of Support in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler–Natta Catalysts on Catalyst Activity and Polypropylene Powder Morphology](#), *Polym. Bull.*, **64** (5): 445-457 (2010).
- [12] Chumachenko N.; Zakharov V.; Bukatov G.; Sergeev S., [A Study of the Formation Process of Titanium-Magnesium Catalyst for Propylene Polymerization](#), *Applied Catalysis A: General*, **469**: 512-516 (2014).
- [13] Li P., Tu S., Xu T., Fu Z., Fan Z., [The Influence of Combined External Donor and Combined Cocatalyst on Propylene Polymerization with a MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler–Natta Catalyst in the Presence of Hydrogen](#), *J. App. Polym. Sci.*, **132** (12): 41689-41696 (2015).
- [14] Zakirov M., Kleiner V., Adrov O., Nifant'ev I., Shklyaruk B., Stroganov V., Nedorezova P., Klyamkina A., [Effect of Electron Donors on Polymerization of Propylene in the Presence of Titanium-Magnesium Catalysts](#), *Polym. Sci. Ser. B*, **52**(9-10): 584-588 (2010).
- [15] Kim S. Y., Hiraoka Y., Taniike T., Terano M., [In External Donor Induced Direct Contact Effects on Mg\(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>\)<sub>2</sub>-Based Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization](#), *Macromol. Symp., Wiley Online Library*, **285** (1): 115-120 (2009).
- [16] Zhang H. -X., Lee Y. -J., Park J. -R., Lee D. -H., Yoon, K. -B., [Control of Molecular Weight Distribution for Polypropylene Obtained by Commercial Ziegler-Natta Catalyst: Effect of Temperature](#), *Polym. Bull.*, **67**(8): 1519-1527 (2011).



- [17] Alshaiban A., Soares J. B., Effect of Hydrogen and External Donor on Propylene Polymerization Kinetics with a 4th-Generation Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. React. Eng.*, **6**(6-7): 265-274 (2012).
- [18] Zhang H. -X., Lee Y. -J., Park J. -R., Lee D. -H., Yoon K. -B., Control of Molecular Weight Distribution for Polypropylene Obtained by Commercial Ziegler-Natta Catalyst: Effect of Electron Donor, *Macromol. Res.*, **19**(6): 622-628 (2011).
- [19] Da Silva Filho A. A., Alves M., do Carmo M., dos Santos J. H. Z., XPS and EXAFS Characterization of Ziegler-Natta Catalyst Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**(3): 1675-1683 (2008).
- [20] Lee J. W., Jo W. H., Chemical Structure Stereospecificity Relationship of Internal Donor in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization by DFT and MM Calculations, *J. Organomet. Chem.*, **694** (19): 3076-3083 (2009).
- [21] Qiao J., Guo M., Wang L., Liu D., Zhang X., Yu L., Song W., Liu Y., Recent Advances in Polyolefin Technology, *Polym. Chem.*, **2** (8): 1611-1623 (2011).
- [22] Vanka K., Singh G., Iyer D., Gupta V. K., DFT Study of Lewis Base Interactions with the MgCl<sub>2</sub> Surface in the Ziegler-Natta Catalytic System: Expanding the Role of the Donors, *J. Phys. Chem. C*, **114**(37): 15771-15781 (2010).
- [23] Zhang H.-x., Shin Y.-j., Lee D.-h., Yoon K.-B., Preparation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene with MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> Catalyst: Effect of Internal and External Donor on Molecular Weight and Molecular Weight Distribution, *Polym. Bull.*, **66** (5): 627-635 (2011).
- [24] Dashti A., Ramazani S., Hiraoka Y., Kim S. Y., Taniike T., Terano M., In Kinetic and Morphological Investigation on the Magnesium Ethoxide-Based Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization Using Typical External Donors, *Macromol. Symp., Wiley Online Library*, **285** (1): 52-57, 2009.
- [25] Andoni A., Chadwick J.C., Milani S., Niemantsverdriet H.J., Thüne P.C., Introducing a New Surface Science Model for Ziegler-Natta Catalysts: Preparation, Basic Characterization and Testing, *J. Catal.*, **247**(2): 129-136 (2007).
- [26] Gao M., Liu H., Wang J., Li C., Ma J., Wei G., Novel MgCl<sub>2</sub>-Supported Catalyst Containing Diol Dibenzoate Donor for Propylene Polymerization, *Polym.*, **45** (7): 2175-2180 (2004).
- [27] Song B. G., Ihm S. K., The Role of Two Different Internal Donors (phthalate and 1,3-diether) on the Formation of Surface Structure in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts and Their Catalytic Performance of Propylene Polymerization, *J. App. Polym. Sci.*, **131** (15): 2014.
- [28] Capone F., Rongo L., D'Amore M., Budzelaar P. H., Busico V., Periodic Hybrid DFT Approach (Including Dispersion) to MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts. 2. Model Electron Donor Adsorption on MgCl<sub>2</sub> Crystal Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **117** (46): 24345-24353 (2013).
- [29] Kudinova O., Kron T., Ladygina T., Kozhevnikov A., Petrov E., Novokshonova L., Polydentate Phosphine Oxides as External Electron Donors for Titanium-Magnesium Catalysts for Propylene Polymerization, *Kin. Catal.*, **51** (2): 229-234 (2010).

- [30] Kang K. K., Shiono T., Jeong Y. T., Lee D. H., [Polymerization of Propylene by Using Mg\(OEt\)<sub>2</sub>-DNBP-TiCl<sub>4</sub> Catalyst with Alkoxy Disilanes as External Donor](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**(2): 293-301 (1999).
- [31] Chang H., Li H., Zheng T., Zhou Q., Zhang L., Hu Y., [The Effects of New Aminosilane Compounds as External donors on Propylene Polymerization](#), *J. Polym. Res.*, **21**(9): 1-11 (2014).
- [32] Zhou Q., Zheng T., Li H., Li Q., Zhang Y., Zhang L., Hu Y., [Effects of Some New Alkoxysilane External Donors on Propylene Polymerization in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysis](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**(46): 17929-17936 (2014).
- [33] Wang Q., Murayama N., Liu B., Terano M., [Effects of Electron Donors on Active Sites Distribution of MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts Investigated by Multiple Active Sites Model](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **206**(9): 961-966 (2005).
- [34] Taniike T., Wada T., Kouzai I., Takahashi S., Terano M., [Role of Dispersion State of Ti Species in Deactivation of MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts](#), *Macromol. Res.*, **18**(9): 839-844 (2010).
- [35] Vestberg T., Denifl P., Parkinson M., WilÉN C. E., [Effects of External Donors and Hydrogen Concentration on Oligomer Formation and Chain end Distribution in Propylene Polymerization with Ziegler-Natta Catalysts](#), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**(2): 351-358 (2010).
- [36] Shen X. -R., Fu Z. -S., Hu J., Wang Q., Fan Z. -Q., [Mechanism of Propylene Polymerization with MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts Based on Counting of Active Centers: The Role of External Electron Donor](#), *J. Phys. Chem. C*, **117**(29): 15174-15182 (2013).
- [37] Phiwkliang W., Jongsomjit B., Praserttham P., [Synergistic Effects of the ZnCl<sub>2</sub>-SiCl<sub>4</sub> Modified TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>/THF Catalytic System on Ethylene/1-Hexene and Ethylene/1-Octene Copolymerizations.](#), *Chin. J. Polym. Sci.*, **32** (1): 84-91, (2014).
- [38] Zahedi R., Afshar Taromi F., Mirjahanmardi S. H., Nekoomanesh Haghighi M., Jadidi K., Jamjah R. [Propylene Polymerization over MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts Containing Tri-Ether as the Internal Donor](#), *Adv. Poly. Tech.*, **37**(1): 144-153 (2018).
- [39] Mirjahanmardi S. H., Taromi F. A., Zahedi R., Haghighi M. N., [Effects of Various Amounts of New Hepta-Ether as the Internal Donor on the Polymerization of Propylene with and without the External Donor](#). *Polym. Sci., Ser. B.*, **59**(6): 639-649 (2017).
- [40] Zahedi R., Taromi F. A., Mirjahanmardi S. H., Haghighi M. N., Jadidi K., Jamjah R. [New Penta-Ether as the Internal Donor in the MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization](#). *Chin. J. Polym. Sci.*, **34**(3): 268-279 (2016).
- [41] Zahedi R., Afshar Taromi F., Mirjahanmardi S. H., Nekoomanesh Haghighi M., Jamjah R., Jadidi Kh., [Comparison of the Role of New Ethers and Conventional Alkoxysilanes as External Donors in the Polymerization of Propylene Using the Industrial Ziegler-Natta Catalyst.](#), *Polym. Sci. Ser. B.*, **58** (2):143-151 (2016).

- [42] Mirjahanmardi S. H., Taromi F. A., Zahedi R., Haghghi M. N., Jamjah R., Asl G. J., [Effect of Multi-Ethers and Conventional Alkoxysilanes as External Donors on the 4th Generation Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization](#), *Polym. Sci. Ser. B*, **58**(6): 619-628 (2016).