

مقایسه‌ی تأثیر ترکیب‌های اتری به عنوان الکترون‌دهنده‌های درونی نوین بر کاتالیست‌های زیگلر - ناتا برای پلیمریزاسیون پروپیلن

رویا زاهدی

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، تهران، ایران

فرامرز افشار طارمی*

دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، تهران، ایران

رقیه جم‌جاه

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، ۳،۱-دی‌متوکسی-۲،۲-بیس (متوکسی‌متیل) پروپان (راندمان: ۸۵٪)، ۵،۵-بیس (متوکسی‌متیل)-۳،۱-دی‌اکسان (راندمان: ۸۹٪)، ۱-متوکسی-۲،۲-بیس (متوکسی‌متیل) بوتان (راندمان: ۹۸٪)، ۳،۱-دی‌متوکسی-۲-بیس (متوکسی‌متیل) بوتان (راندمان: ۸۸٪) و ۱-۲،۲-بیس (متوکسی‌متیل) بوتوکسی-۲،۲-بیس (متوکسی‌متیل) پروپوکسی (متیل) (راندمان: ۸۸٪) و ۱-۲،۲-بیس (متوکسی‌متیل) بوتوکسی (متیل) (راندمان: ۹۳٪) به عنوان الکترون‌دهنده‌های درونی نوین با روش ویلیامسون سنتز شدند. اثرهای سنتز شده با فناوری‌های GC، FT-IR و NMR شناسایی شدند. کاتالیست‌های زیگلر-ناتا بر پایه $MgCl_2$ با نسبت‌های مولی بهینه از الکترون‌دهنده‌های درونی سنتز شده (ID/Mg) و همچنین بدون الکترون‌دهنده‌ی درونی تهیه شدند. سپس پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست‌های تهیه شده و همچنین با کاتالیست صنعتی زیگلر-ناتا، با و بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، در حضور تری‌اتیل آلومینیوم به عنوان کمک کاتالیست و هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر انجام شد. تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی اتری نوین بر فعالیت کاتالیست، پاسخ‌دهی به هیدروژن کاتالیست‌های تهیه شده، انحلال‌پذیری در زایلن، وزن مولکولی متوسط وزنی، توزیع وزن مولکولی، درجه‌ی بلورینگی و ویژگی‌های گرمایی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده بررسی شد. در نهایت کارایی کاتالیست‌های زیگلر-ناتای تهیه شده بر پایه $MgCl_2$ با الکترون‌دهنده‌های درونی جدید بر ویژگی‌های پلی‌پروپیلن‌های تولید شده، با یک‌دیگر و همچنین با کاتالیست صنعتی زیگلر-ناتای دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل فتالات و کاتالیست بدون الکترون‌دهنده‌ی درونی مقایسه شدند.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون پروپیلن؛ کاتالیست‌های زیگلر-ناتا؛ الکترون‌دهنده‌های درونی؛ ترکیب‌های اتری؛

واکنش ویلیامسون

KEYWORDS: Propylene polymerization; Ziegler-Natta catalysts; Internal donors; Ether compounds; Williamson reaction.

مقدمه

پلی پروپیلن یکی از پرمصرفترین پلیمرها در جهان است که با کاتالیست‌های زیگلر - ناتا بر پایه‌ی $MgCl_2$ تولید می‌شود [۱، ۲]. پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا بر پایه‌ی $MgCl_2$ از جمله مهم‌ترین روش‌ها برای تولید انواع پلیمرها از سال ۱۹۵۶ میلادی است [۳]. این کاتالیست‌ها با ساده کردن فرایند پلیمریزاسیون و بهبود کیفیت پلیمر در پلیمریزاسیون اولفین‌ها به موفقیت شگرفی دست یافته‌اند [۴-۶]. کاتالیست‌های اولیه‌ی زیگلر - ناتا فعالیت و فضاویژگی پایینی داشتند. معرفی $MgCl_2$ به‌عنوان پایه، فعالیت کاتالیست‌ها را بسیار بهبود داد، ولی دستیابی به فضاویژگی بالا پس از معرفی الکترون‌دهنده‌ها به‌دست آمد [۷]. از سال ۱۹۷۰ میلادی چهار نسل دیگر کاتالیست‌های زیگلر - ناتا برای تولید صنعتی پلی پروپیلن ایزوتاکتیک معرفی شدند که تفاوت آن‌ها در نوع الکترون‌دهنده‌های استفاده شده است [۸]. گونه‌های $TiCl_4$ به‌تنهایی قادر به پایدار کردن سطوح $MgCl_2$ نیستند و ممکن است در شرایط پلیمریزاسیون از سطوح پایه جدا شوند. ولی با افزودن الکترون‌دهنده‌ها قدرت اتصال $TiCl_4$ روی این سطوح بهبود می‌یابد [۹]. اتصال مستقیم الکترون‌دهنده‌ی درونی به پایه‌ی $MgCl_2$ بیانگر تأثیر بیش‌تر الکترون‌دهنده‌ی درونی روی ویژگی‌های فراورده پلیمری در مقایسه با الکترون‌دهنده‌ی بیرونی است [۱۰]. این کاتالیست‌ها شامل $TiCl_4$ به‌عنوان مرکز فعال، $MgCl_2$ به‌عنوان پایه [۱۱-۱۴] و الکترون‌دهنده‌ها به منظور افزایش نظم فضایی [۱، ۲] و فضاویژگی کاتالیست هستند [۱۲]. کارایی یک سامانه کاتالیستی وابسته به زوج الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی آن است [۱۵].

در فرایند پلیمریزاسیون الکترون‌دهنده‌های درونی با تشکیل کمپلکس با کمک کاتالیست آلکیل آلومینیوم از سامانه کاتالیست جدا می‌شوند و پس از آن الکترون‌دهنده‌های بیرونی مسئول فراهم کردن ایزوتاکتیسیته‌ی بالا برای زنجیرهای پلیمر هستند [۱۶، ۱۷]. تبادل الکترون‌دهنده‌های درونی با الکترون‌دهنده‌های بیرونی روی سطح کاتالیست انجام می‌شود [۱۸]. در واقع الکترون‌دهنده‌ها می‌توانند تاکتیسیته‌ی پلی پروپیلن را (بدون کاهش فعالیت [۱۹]) افزایش دهند [۲۰، ۱۰]، توزیع وزن مولکولی را بهبود دهند [۲۱] و وزن مولکولی پلیمر را با افزایش هیدروژن کنترل کنند [۲۲]. الکترون‌دهنده‌ها مرکزهای ویژه‌ای را روی سطح $MgCl_2$ مسدود می‌کنند که درغیراین‌صورت $TiCl_4$ با اتصال به آن‌ها، مرکزهای فعال غیرفضاویژه را در کاتالیست ایجاد می‌کند [۲۳]. بنابراین افزایش ایزوتاکتیسیته‌ی پلی پروپیلن به دلیل عملکرد انتخابی

الکترون‌دهنده‌ها روی مرکزهای فعال متفاوت در کاتالیست است [۱۹]. الکترون‌دهنده‌های درونی روی ساختار پایه [۲۴] تثبیت بلورهای کوچک اولیه‌ی منیزیم کلرید [۲۵، ۱۱]، مقدار و توزیع مرکزهای فعال تیتانیوم در کاتالیست‌ها [۲۵-۲۷]، فضاگزینی کاتالیست [۱۳]، ویژگی‌های پلیمر تولید شده (مانند ایزوتاکتیسیته، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی) [۲۸]، بر چگالی الکترونی گونه‌های تیتانیوم (پیش‌ماده‌ی مراکز فعال) و در نتیجه بر واکنش‌پذیری آن‌ها تأثیر می‌گذارند و از نظر الکترواستاتیکی برای ویژگی اتصال پروپیلن را بهبود می‌دهند و از انتقال زنجیر به مونومر جلوگیری می‌کنند [۱].

در سال ۱۹۸۹ میلادی کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱- دی‌اتر برای پلیمریزاسیون پروپیلن توسط شرکت هایمونت^۱ معرفی شدند [۳۰، ۲۹]. اترها الکترون‌دهنده‌های مؤثری در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا هستند [۳۱]. این نسل از کاتالیست‌ها به دلیل کوئوردینه شدن قوی الکترون‌دهنده‌های درونی با پایه، نیاز به الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ندارند و در پلیمریزاسیون پروپیلن، تنها ترکیب ساده‌ی AIR_3 کافی است. بنابراین با حذف الکترون‌دهنده‌ی بیرونی از پلیمریزاسیون پروپیلن هزینه‌های تولید کاهش یافته و فناوری سنتز کاتالیست ساده می‌شود. البته کارایی این کاتالیست‌ها با افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی بهبود می‌یابد [۳۳، ۳۲]. کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱- دی‌اتر کنترل خوبی روی وزن مولکولی [۱] و ساختار پلی پروپیلن تولید شده دارند و به مقدارهای کم تیتانیوم و ترکیب‌های آلومینیوم نیاز دارند [۳۴].

کاتالیست‌های دارای دی‌اتر به دلیل فعالیت بالا، پاسخ‌دهی بسیار خوب به هیدروژن، توزیع وزن مولکولی باریک و مقدار کم پلیمر محلول در زایلن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳۰، ۲۸]. پلیمرهای تولید شده ایزوتاکتیسیته‌ی بالا و مقدار لیگومر پایینی دارند [۳۰]. الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌اتری حتی در تماس با کمک کاتالیست همچنان به پایه متصل باقی می‌مانند و از کاتالیست جدا نمی‌شوند. بنابراین الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری حتی در نبود الکترون‌دهنده‌های بیرونی دارای فضاویژگی بالایی هستند [۲۷، ۲۵].

تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی اتری بر فعالیت کاتالیست‌های بر پایه‌ی $MgCl_2$ به‌صورت ایجاد ممانعت فضایی با استخلاف‌های موجود، توانایی اتصال اتم اکسیژن به تیتانیوم و فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن است.

استخلاف‌هایی با ممانعت فضایی کم‌تر در ترکیب‌های دی‌اتری در فعالیت کاتالیست تغییر چندانی ایجاد نمی‌کنند ولی باعث کاهش

(۱) Himont Company

بخش تجربی

مواد شیمیایی

همه‌ی سنتزها و انتقال مواد در جو نیتروژن خشک و درون جعبه‌ی دستکش‌دار (گلاوباکس) انجام شد. گاز نیتروژن (برای سنتز الکترون‌دهنده‌های اتری از شرکت فرافن گاز با خلوص ۹۹/۹۹٪ خریداری شد و برای سنتز کاتالیست‌های زیگلر - ناتا و پلیمریزاسیون پروپیلن از خط گاز نیتروژن پتروشیمی مارون استفاده شد.) پس از عبور از ستون‌های خشک‌کن مورد استفاده قرار گرفتند.

۳،۱- دی‌اکسان-۵،۵- دی‌متانول (۹۰٪ \geq آلدریج)، پنتاآیتریتول (۹۹٪ \geq آلدریج)، دی‌تری‌متیلول پروپان (۹۷٪ \geq آلدریج)، ۱،۱-تریس(هیدروکسی‌متیل) پروپان (۹۸٪ \geq آلدریج)، دی‌پنتاآیتریتول (آلدریج)، تولوئن (۹۹٪، اکروز)، دی‌اتیل‌اتر (۹۹٪، شارلو)، تیتانیوم تتراکلرید (۹۹٪/۹۹، تیانجین) و فسفر پنتوکسید (۹۷٪، آلدریج، که برای حذف مقادیر جزئی رطوبت و اکسیژن در گلاوباکس و دسیکاتورها استفاده شد [۴۱]). خریداری شدند. اتیل‌استات (۹۹٪/۸)، هگزان (۹۹٪ \geq ، ۴،۱- دی‌اکسان (۹۹٪)، ترشیوبوتیلات پتاسیم، اورتوزایلن (۸۹٪/۸ \geq ، تراهایدروفوران (۹۹٪)، متیل‌یدید (۹۹٪ \geq ، هپتان (۹۹٪)، پتاسیم هیدروکسید، سدیم سولفات، سدیم هیدرید، فلز سدیم، کلسیم هیدرید (۹۵٪)، کلسیم کلرید، ال‌ک مولکولی (۳ Å و ۴ Å)، سدیم کلرید، بنزوفنون، سولفوریک‌اسید (۹۷-۹۵٪)، هیدروژن پراکسید و سیلیکاژل (دارای معرف رطوبت) از شرکت مرک خریداری شدند. هگزان (۹۷٪/۹۹)، گاز پروپیلن (۹۹٪/۸)، گاز هیدروژن (۹۹٪/۹۹) و تری‌اتیل‌آلمینیوم (۱۰٪)، سیکلو‌هگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (C-donor) و دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (D-donor) از شرکت پتروشیمی مارون و اداکت منیزیم کلرید از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی تهران فراهم شد.

دستگاه‌ها و تجهیزات

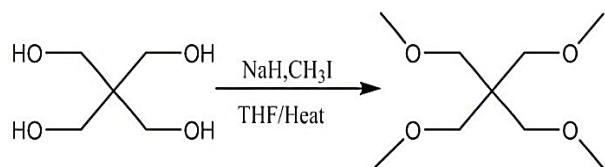
به‌دلیل حساسیتی که مرحله‌های سنتز این ترکیب‌ها، به اکسیژن و رطوبت دارند، همه مرحله‌های انتقال و توزین مواد درون جعبه‌ی دستکش‌دار و تحت جریان گاز خنثی نیتروژن انجام شد. برای پلیمریزاسیون پروپیلن از راکتور ۲/۵ لیتری با جنس فولاد ضدزنگ (استیل) ساخته شده در شرکت پتروشیمی مارون استفاده شد. این راکتور مجهز به سامانه کنترل‌کننده‌ی دما، فشار و دور همزن بود. دمای ژاکت راکتور نیز به‌وسیله جریان‌های بخار آب و آب سرد تنظیم می‌شد. برای سنتز کاتالیست‌ها از یک راکتور شیشه‌ای دوجداره با ورودی و خروجی روغن استفاده شد. دمای راکتور سنتز

ایزوتاکسیسیته‌ی پلی‌پروپیلن می‌شوند [۳۵]. اگر فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های درونی اتری بسیار کم باشد این امر مانع از اتصال اتم‌های اکسیژن به پایه می‌شود. بنابراین فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن باید مقداری بهینه باشد [۳۳]. ۳،۱- دی‌اترها با فاصله‌ی مناسب اتم‌های اکسیژن - اکسیژن [۳۶، ۳۷] به‌صورت یک لیگاند دودندانه از طریق اتصال کیلیت [۳۴] به اتم‌های منیزیم چهاراتصال‌ی روی سطوح (۱۱۰) بلور $MgCl_2$ کوئوردینه می‌شوند [۳۷]. بنابراین اتم تیتانیوم اکتاهدال با دو اتم اکسیژن کوئوردینه شده، ترکیب پایداری را در محلول تشکیل می‌دهد [۳۴].

بیش‌ترین تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱- دی‌اتر می‌تواند به‌دلیل فاصله‌ی کوتاه بین اتم‌های اکسیژن گروه‌های آلکوکسی، برای اتصال به یون‌های منیزیم همانند، روی سطح (۱۱۰) بلور $MgCl_2$ باشد [۱]. بنابراین فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن عاملی مؤثر بر کارایی الکترون‌دهنده‌های اتری است [۳۸]. دی‌اترها توسط زوج الکترون‌های غیرپیوندی دو اتم اکسیژن با اتم‌های Mg در بلور $MgCl_2$ کوئوردینه می‌شوند و منجر به افزایش چگالی الکترونی در اطراف اتم‌های Ti، که با پل‌های کلر به اتم‌های Mg کوئوردینه شده‌اند، می‌شوند [۳۹].

هنگامی که استخلاف‌های موقعیت (۲) دی‌اترها حجیم باشند و فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن در آن‌ها نزدیک به 3 \AA (۲/۸-۳/۲ Å) باشد کاتالیست زیگلر - ناتا دارای بیش‌ترین کارایی در پلیمریزاسیون است. الکترون‌دهنده‌های درونی دودندانه‌ی ۳،۱- دی‌اترها نه تنها دارای فاصله‌ی O-O مناسب برای کوئوردینه شدن مؤثر با پایه‌ی $MgCl_2$ هستند، بلکه برخلاف استرهای فتالات در تماس با کمک کاتالیست $AlEt_3$ از پایه حذف نمی‌شوند و برخلاف آلکوکسی‌سیلان‌ها در مرحله‌های تهیه‌ی کاتالیست با $TiCl_4$ واکنش نمی‌دهند [۴۰].

در این پژوهش، نخست ترکیب‌های اتری با روش ویلیامسون سنتز شدند. سپس به عنوان الکترون‌دهنده‌های درونی در تهیه‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا استفاده شدند. پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست‌های زیگلر - ناتای تهیه شده، کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا و کاتالیست بدون الکترون‌دهنده‌ی درونی در حضور کمک‌کاتالیست تری‌اتیل‌آلمینیوم و گاز هیدروژن انجام شد. سپس برای مقایسه‌ی تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی اتری نوین در کاتالیست‌های زیگلر - ناتای تهیه شده، شناسایی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با استفاده از فناوری‌های انحلال‌پذیری در زایلن، شاخص جریان مذاب، کروماتوگرافی ژل تراوایی و گرماسنجی پویایی تقاضی انجام شد.



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

خشک (۸ mL) افزوده شد. محتویات بالن در حال هم زدن تا دمای 0°C سرد شد. سپس محلول پنتاآزیریتول (۰/۱۴ g، ۰/۰۲ mmol) در تتراهیدروفوران (۸ mL) به صورت قطره قطره، در مدت زمان بیش از ۱۰ min به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن مخلوط واکنش به مدت ۲ h در دمای محیط همزده شد. سپس متیل یدید (۰/۵۲ mL) افزوده شد. در دمای 0°C به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن مخلوط واکنش به مدت ۵ h در دمای 35°C همزده شد. سپس مخلوط واکنش با دی اتیل اتر استخراج شد. تترا - اتر استخراج شده با سدیم سولفات خشک و سپس صاف شد. سیال بی رنگ به دست آمده، از کروماتوگرافی ستونی با ترکیب درصد فاز متحرک هگزان - اتیل استات (۴/۹ : ۰/۱) عبور داده شد، تا فراورده های جانبی از فراورده اصلی مورد نظر جدا شوند. سرانجام ترکیب تترا - اتر 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).

ترکیب ۳،۱-دی متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی متیل) پروپان با آزمون های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و FT-IR شناسایی شد و نتیجه ها در ادامه ارائه شده است.

FT-IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): ۲۹۳۵ (C-H, sp^3), ۱۴۶۵ (CH_2), ۱۳۷۵ (CH_3), ۱۲۰۰ (C-C), ۱۱۲۰-۱۱۷۵ (C-O), ۹۶۵ (C-O-C).

$^1\text{H NMR}$ (δ_{H} (ppm), CDCl_3 , ۴۰۰ MHz): ۳/۲۵ (۱۲H, s, CH_3), ۳/۲۸ (۸H, s, CH_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (δ_{C} (ppm), CDCl_3 , ۴۰۰ MHz): ۷۲/۰۴ ($^{\circ}\text{C}$, s, CH_2), ۵۹/۴۳ ($^{\circ}\text{C}$, s, CH_3), ۴۵/۰۳ ($^{\circ}\text{C}$, s, C).

سنتز ترکیب تترا - اتری ۵،۵- بیس(متوکسی متیل)-۳،۱-دی اکسان (ID-2)

به بالن کاملاً خشک و هوازدایی شده با گاز نیتروژن خشک دارای مگنت، نخست هیدرید سدیم (۰/۰۷۴ g، ۳/۰۶ mmol) و تتراهیدروفوران خشک (۲ mL) افزوده شد. سپس به محتویات بالن، محلول

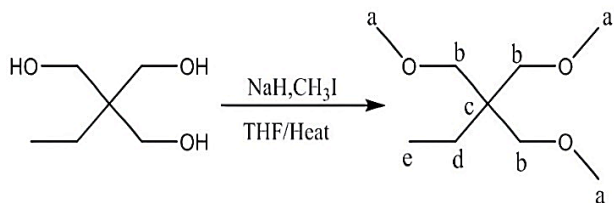
کاتالیست با دستگاه سیرکولاتور مدل Thermo Haake B12 مجهز به حمام روغن تنظیم شد. تغلیظ نمونه ها با دستگاه روتاری مدل IKA HB10 Basic و پمپ خلأ مدل Motori S.R.L انجام شد. الکترون دهنده های سنتز شده به وسیله طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Bruker Tensor 27 و طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته مدل Bruker Ultrasheild-400 شناسایی شدند. مقدار خلوص ترکیبات اتری به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Varian 3800 تعیین شدند. مقدارهای تیتانیوم و کلر موجود در کاتالیست ها به ترتیب به وسیله اسپکتروفتومتر فرابنفش - مرئی مدل Hach-Dr 6000 و تیترا تور مدل Mettler Toledo D153 تعیین شدند. دمای ذوب، آنتالپی ذوب، دمای تبلور، آنتالپی تبلور و درجه ی بلورینگی پلی پروپیلن ها به وسیله دستگاه گرماسنجی پویسی تفاضلی مدل Mettler Toledo 822^e، شاخص جریان مذاب پلی پروپیلن ها به وسیله دستگاه تعیین شاخص جریان مذاب مدل Ceast Melt Flow Tester 2000 و مقدار وزن مولکولی متوسط و توزیع وزن مولکولی پلی پروپیلن ها نیز به وسیله دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی مدل Perkin Elmer PI220 اندازه گیری شدند.

روش ها

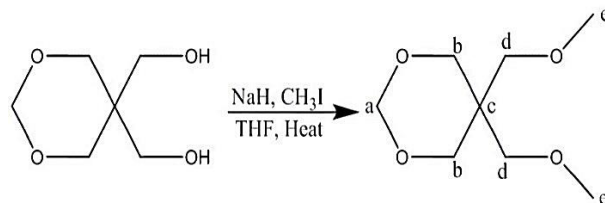
پس از سنتز و شناسایی ترکیب های اتری با تعداد گروه های متوکسی گوناگون، کاتالیست های زیگلر - ناتا بر پایه ی MgCl_2 با استفاده از این ترکیبات اتری به عنوان الکترون دهنده های درونی تهیه و در پلیمریزاسیون پروپیلن به کار برده شدند. به منظور مطالعه ی نقش الکترون دهنده های درونی اتری با تعداد گروه های متوکسی گوناگون در کاتالیست های زیگلر - ناتا برای پلیمریزاسیون پروپیلن، ویژگی های پلی پروپیلن های تولید شده با آن ها با استفاده از فناوری های گوناگون بررسی شد. به منظور بررسی تأثیر حضور و نوع الکترون دهنده های درونی در کاتالیست های زیگلر - ناتا، پلی پروپیلن های تولید شده با کاتالیست های دارای الکترون دهنده های درونی اتری با پلی پروپیلن های تولید شده با کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا دارای الکترون دهنده ی درونی دی ایزوبوتیل فتالات و کاتالیست بدون الکترون دهنده ی درونی مقایسه شدند.

سنتز ترکیب تترا - اتری ۳،۱-دی متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی-متیل) پروپان (ID-1)

به بالن به طور کامل خشک و هوازدایی شده با گاز نیتروژن خشک دارای مگنت، نخست سدیم هیدرید (۰/۱۴۸ g، ۶/۱۲ mmol) و تتراهیدروفوران



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



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

سپس محلول ۱،۱،۱- تریس(هیدروکسی‌متیل)پروپان (g ۰/۱۴، ۱/۰۲ mmol) در تتراهیدروفوران (۶ mL) به صورت قطره قطره، در مدت زمان بیش از ۱۰ min به مخلوط واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲ h در دمای محیط هم‌زده شد. سپس متیل‌یدید (۰/۳۹ mL، ۶/۱۵ mmol) در دمای ۰ °C 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. مخلوط واکنش با حلال دی‌اتیل‌اتر استخراج شد. ترکیب تری- اتری استخراج شده نخست با سدیم کلرید و سپس با سدیم سولفات خشک شد. ترکیب به دست آمده به وسیله دستگاه روتاری تحت فشار پایین تغلیظ شد و حلال‌ها خارج شدند. سیال بی‌رنگ به دست آمده، از کروماتوگرافی ستونی سیلیکاژل با فاز متحرک هگزان - اتیل‌استات اصلی مورد نظر جدا شوند. 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 [۴۲] (شکل ۳).

ترکیب ۱- متوکسی-۲،۲- بیس(متوکسی‌متیل) بوتان با آزمون‌های $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ و FT-IR شناسایی شد و نتیجه‌ها در ادامه ارائه شده است.

FT-IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): ۲۸۶۵ (C-H, sp^3), ۱۴۶۵ (CH_2), ۱۳۷۵ (CH_3), ۱۲۱۰ (C-C), ۱۱۱۵ (C-O), ۹۶۵ (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} (ppm), CDCl_3 , ۴۰۰ MHz): ۳/۲۴ (۶H, s, CH_2^{b}), ۳/۱۷ (۹H, s, CH_3^{a}), ۱/۳۲ (۲H, q, CH_2^{d}), ۰/۷۸ (۳H, t, CH_3^{e}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{C} (ppm), CDCl_3 , ۴۰۰ MHz): ۷۳/۳۶ ($^{\text{c}}$ C, s, CH_2^{b}), ۵۹/۲۹ ($^{\text{a}}$ C, s, CH_3^{a}), ۴۲/۸۹ (۱C, s, C $^{\text{c}}$), ۲۲/۹۲ (۱C, s, CH_2^{d}), ۷/۶ (۱C, s, CH_3^{e}).

سنتز ترکیب هپتا - اتری (ID-4)

به بالن به‌طور کامل خشک و هوازدایی شده با گاز نیتروژن خشک دارای مگنت، نخست سدیم هیدرید (g ۰/۲۲۲، ۹/۱۸ mmol) و تتراهیدروفوران خشک (۱۲ mL) افزوده شد. محتویات بالن در حال هم‌زدن تا دمای ۰ °C سرد شد.

۳،۱- دی‌اکسان -۵،۵- دی‌متانول (g ۰/۱۵، ۱/۰۲ mmol) در تتراهیدروفوران (۲ mL) به صورت قطره قطره، در مدت زمان ۱۰ min و در دمای ۰ °C افزوده شد. پس از آن مخلوط واکنش ۲ h در دمای محیط هم‌زده شد. متیل‌یدید (۰/۲۶ mL، ۴/۱ mmol) در دمای ۰ °C به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن مخلوط واکنش به مدت ۵ h در دمای ۳۵ °C هم‌زده شد. پس از استخراج مخلوط واکنش با دی‌اتیل‌اتر، ترکیب تترا - اتری استخراج شده با سدیم سولفات خشک و صاف شد. سیال زرد رنگ به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل با ترکیب درصد فاز متحرک هگزان - اتیل‌استات (۴/۴ : ۰/۶) عبور داده شد، تا فراورده‌های جانبی از فراورده اصلی مورد نظر جدا شوند. سرانجام ترکیب ۵،۵- بیس(متوکسی‌متیل)-۳،۱- دی‌اکسان به صورت سیال روغنی زرد رنگ با بازده ۸۹٪، خلوص ۸۵/۸۹٪ و چگالی ۰/۹۹ g/mL به دست آمد (شکل ۲).

ترکیب ۵،۵- بیس(متوکسی‌متیل)-۳،۱- دی‌اکسان با آزمون‌های $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ و FT-IR شناسایی شد و نتیجه‌ها در ادامه ارائه شده است.

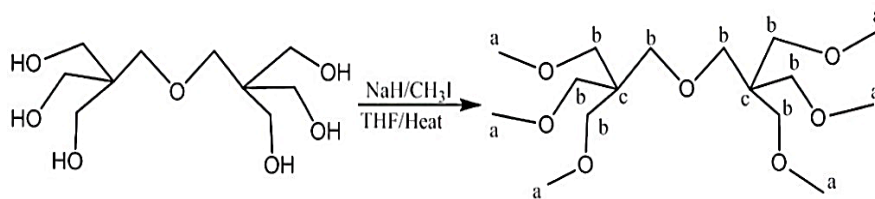
FT-IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): ۲۸۶۲ (C-H, sp^3), ۱۴۶۵ (CH_2), ۱۳۷۵ (CH_3), ۱۰۰۰-۱۲۳۰ (C-O), ۹۳۵ (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (δ_{H} (ppm), CDCl_3 , ۴۰۰ MHz): ۴/۷۲ (۲H, s, CH_2^{a}), ۳/۶۹ (۴H, s, CH_2^{d}), ۳/۳۱ (۴H, s, CH_2^{b}), ۳/۲۶ (۶H, s, CH_3^{e}).

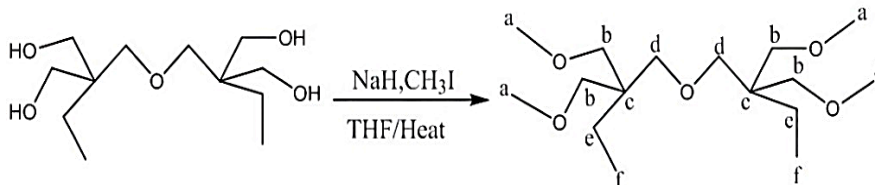
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ_{C} (ppm), CDCl_3 , ۴۰۰ MHz): ۹۴/۰۴ (۱C, s, CH_2^{a}), ۷۲/۰۸ (۲C, s, CH_2^{d}), ۶۹/۴۸ (۲C, s, CH_2^{b}), ۵۹/۳۵ (۲C, s, CH_3^{e}), ۳۹/۳۷ (۱C, s, C $^{\text{c}}$).

سنتز ترکیب تری - اتری ۱- متوکسی-۲،۲- بیس(متوکسی‌متیل) بوتان (ID-3)

به بالن به‌طور کامل خشک و هوازدایی شده با گاز نیتروژن خشک دارای مگنت، هیدرید سدیم (g ۰/۱۱۱، ۴/۵۹ mmol) و تتراهیدروفوران (۶ mL) خشک افزوده شد. محتویات بالن در حال هم‌زدن تا دمای ۰ °C سرد شد.



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



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

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

به بالن به طور کامل خشک و هوازدایی شده با گاز نیتروژن خشک دارای مگنت، نخست سدیم هیدرید (g ۱۴۸/۰، mmol ۱۲/۶) و تتراهیدروفوران خشک (۸ mL) افزوده شد. محتویات بالن در حال همزدن تا دمای °C ۰ سرد شد. سپس محلول دی(تری- متیلول پروپان) (g ۲۶/۰، mmol ۱۲/۱) در تتراهیدروفوران (۸ mL) به صورت قطره قطره، در مدت زمان ۱۰ min به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از آن مخلوط واکنش به مدت ۲ h در دمای محیط همزده شد. سپس متیلیدید (mL ۵۲/۰، mmol ۸/۲) در دمای °C ۰ 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 °C ۳۵ همزده شد. سپس مخلوط واکنش با دی اتیل اتر استخراج شد. پنتا - اتر استخراج شده با سدیم سولفات خشک و پس از آن صاف شد. سیال بی رنگ به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی با ترکیب درصد فاز متحرک هگزان - اتیل استات (۰/۲ : ۴/۸) عبور داده شد، تا فراورده های جانبی از فراورده اصلی مورد نظر جدا شوند. در سرانجام بوتوکسی-۲،۲- بیس(متوکسی متیل) بوتان به صورت سیال روغنی بی رنگ با بازده ۹۳٪، خلوص ۹۵/۷۶٪ و چگالی ۰/۹۲ g/mL به دست آمد [۴۴] (شکل ۵).

ترکیب پنتا - اتر ۱-(۲،۲- بیس(متوکسی متیل) بوتوکسی)-۲،۲- بیس(متوکسی متیل) بوتان با آزمون های ¹HNMR، ¹³CNMR و FT-IR شناسایی شد و نتیجه ها در ادامه ارایه شده است.

FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): ۲۸۵۰-۲۸۷۵ (C-H, sp³), ۱۴۶۵ (CH₂), ۱۳۷۵ (CH₃), ۱۲۰۰ (C-C), ۱۱۱۵ (C-O), ۹۶۰ (C-O-C).

سپس محلولی از دی پنتا اتری بوتول (g ۲۶/۰، mmol ۱۲/۰) در حلال تتراهیدروفوران (۱۲ mL) به صورت قطره قطره، در مدت زمان 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. متیلیدید (mL ۷۸/۰، mmol ۱۲/۰) در دمای °C ۰ 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 °C ۳۵ همزده شد. سپس مخلوط واکنش با دی اتیل اتر استخراج شد. ترکیب هپتا - اتر استخراج شده با سدیم سولفات خشک و سپس فیلتر شد. سیال بیرنگ به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی با ترکیب درصد فاز متحرک هگزان - اتیل استات (۰/۲ : ۴/۸) عبور داده شد، تا فراورده های جانبی از فراورده اصلی مورد نظر جدا شوند. سرانجام ترکیب هپتا - اتری به صورت سیال روغنی بی رنگ با بازده ۷۸٪، خلوص ۹۱/۶۴٪ و چگالی ۰/۹۱ g/mL به دست آمد [۴۳] (شکل ۴).

ترکیب هپتا- اتر ۱-(۲،۲- بیس(متوکسی متیل) بوتوکسی)-۲،۲- بیس(متوکسی متیل) پروپوکسی(متیل) پروپان با آزمون های ¹HNMR، ¹³CNMR و FT-IR شناسایی شد و نتیجه ها در ادامه ارایه شده است.

FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): ۲۸۷۰ (C-H, sp³), ۱۴۶۵ (CH₂), ۱۳۷۵ (CH₃), ۱۲۰۰ (C-C), ۱۱۲۰ (C-O), ۹۸۰ (C-O-C).

¹HNMR (δ_H (ppm), CDCl₃, ۴۰۰ MHz): ۳/۲۸ (۱۶H, s, CH₂^b), ۳/۲۵ (۱۸H, s, CH₃^a).

¹³CNMR (δ_C (ppm), CDCl₃, ۴۰۰ MHz): ۷۱/۹۹ (۸C, s, CH₂^b), ۵۹/۳۷ (۶C, s, CH₃^a), ۴۵/۰۲ (۲C, s, C^c).

نخست سوسپانسیون کاتالیست تحت فشار گاز نیتروژن به درون راکتور تزریق شد. سپس به‌ترتیب هیدروژن (۲ bar) و پروپیلن (۲/۳L) تزریق شد. پلیمریزاسیون به‌مدت ۲ h در دمای ۷۰ °C و فشار کل ۳۰ bar با دور همزن ۳۰۰ rpm انجام شد. پس از پایان واکنش پلیمریزاسیون، پروپیلن باقیمانده از راکتور خارج و راکتور تا دمای محیط سرد شد. سرانجام پلیمر تولید شده در آون خشک و توزین شد.

آزمون‌های شناسایی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا

شناسایی کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون با نسبت‌های مولی ID/Mg بهینه (این کاتالیست‌ها دارای بالاترین فعالیت و پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با آنها بالاترین مقدار ایزوتاکتیسیته را دارند)، کاتالیست صنعتی زیگلر- ناتا دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل‌فتالات و کاتالیست بدون الکترون‌دهنده‌ی درونی با آزمون‌های شناسایی شیمیایی انجام شد. تعیین مقدارهای تیتانیوم، منیزیم و کلر در کاتالیست پارامتری مهم برای ارزیابی فعالیت و تعیین ظرفیت پذیرش کاتالیست است. به‌طورمعمول این مقادارها به‌صورت غلظت (mmol/l) گزارش می‌شوند. برای تعیین این مقادارها، نخست کاتالیست در سولفوریک اسید حل شد و فلزهای استخراج شدند (مرحله‌ی هضم). غلظت تیتانیوم پس از واکنش با سولفوریک اسید و هیدروژن پراکسید، به‌وسیله اسپکتروفتومتری فرابنفش - مرئی در طول موج ۴۱۰ nm اندازه‌گیری شد [۴۸، ۴۷، ۲۸]. مقدار منیزیم به‌وسیله تیتراسیون کمپلکسومتری [۴۷] با تیترانت EDTA در حضور معرف اریوکروم بلاک T، و مقدار کلر به‌وسیله پتانسیومتری با تیترانت نقره نترات (AgNO₃) تعیین شد.

آزمون‌های شناسایی پلی‌پروپیلن‌ها

شناسایی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون با نسبت‌های مولی ID/Mg بهینه، کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا و کاتالیست بدون الکترون‌دهنده‌ی درونی با استفاده از روش‌های تعیین مقدار پلی‌پروپیلن محلول در زایلن، کروماتوگرافی ژل‌تراوایی، گرماسنجی پویایی تفاضلی و تعیین شاخص جریان مذاب انجام شد.

تعیین مقدار پلی‌پروپیلن محلول در حلال اورتوزایلن (۲،۱-دی‌متیل‌بنزن)

امروزه روش متبلور کردن با حلال اورتوزایلن برای اندازه‌گیری مقدار پلیمر متبلور به‌کار برده می‌شود. جزء ایزوتاکتیک در دمای

¹HNMR (δ_H (ppm), CDCl₃, ۴۰۰ MHz): ۳/۲۴ (۱۲H, s, CH₃^a), ۳/۱۶ (۸H, s, CH₂^b), ۳/۱۴ (۴H, s, CH₂^d), ۱/۳۰ (۴H, q, CH₂^e), ۰/۷۷ (۶H, t, CH₃^f).

¹³CNMR (δ_C (ppm), CDCl₃, ۴۰۰ MHz): ۷۳/۴۱ (۴C, s, CH₃^a), ۷۱/۱۴ (۴C, s, CH₂^b), ۵۹/۳۰ (۲C, s, CH₂^d), ۴۳/۱۵ (۲C, s, C^c), ۲۳/۰۶ (۲C, s, CH₂^e), ۷/۶۰ (۲C, s, CH₃^f).

تهیه کاتالیست‌های زیگلر - ناتا

یک راکتور (۵۰۰ mL) شیشه‌ای دوجداره مجهز به ورودی و خروجی روغن و همزن مکانیکی، تحت جریان گاز نیتروژن قرار داده شد. سپس در دمای ۲۰ °C - اداکت منیزیم کلرید (۵ g)، (۲۲/۸ mmol) و تیتانیوم تتراکلرید (۷۰ mL) و تیتانیوم تتراکلرید (۲۰ mL) (۱۸۲/۴ mmol) به راکتور افزوده شد. مخلوط واکنش در حال هم‌زدن تا دمای ۶۰ °C گرم شد و مقدار مورد نظر از الکترون‌دهنده‌ی درونی به راکتور افزوده شد. دمای راکتور تا ۷۵ °C افزایش یافت و به‌مدت ۲ h در این دما هم‌زده شد و سپس کاتالیست با تولوئن شستشو داده شد. سپس تیتانیوم تتراکلرید (۱۰ mL، ۹۱/۲ mmol) و حلال تولوئن (۷۵ mL) به راکتور افزوده شد و مخلوط واکنش به مدت ۱ h در دمای ۱۱۰ °C قرار داده شد. سپس مرحله‌های شستشو آغاز و کاتالیست با تولوئن (۲۰۰ mL) و هگزان (۳۰۰ mL) شسته شد [۴۶، ۴۵]. پس از پایان شستشو پودر کاتالیست تحت جریان گاز نیتروژن خشک و درون جعبه‌ی دستکش‌دار به طرف ویژه نگهداری کاتالیست منتقل شد (Cats-ID 1-5). به منظور بررسی نقش الکترون‌دهنده‌های درونی در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، کاتالیست زیگلر - ناتا بدون الکترون‌دهنده‌ی درونی (Cat-0) نیز تهیه شد.

پلیمریزاسیون پروپیلن

پلیمریزاسیون پروپیلن در راکتور با جنس استیل ۲/۵ لیتری مجهز به سامانه کنترل‌کننده‌ی دما و همزن مکانیکی پارویی انجام شد. دما و فشار راکتور روی صفحه‌ی نمایشگر تنظیم شد. همه مرحله‌ها به‌دلیل حساس بودن ترکیب‌ها به رطوبت و اکسیژن تحت جریان گاز نیتروژن انجام شد. پیش از آغاز پلیمریزاسیون نخست سوسپانسیون کاتالیست به‌صورت زیر تهیه شد:

پودر کاتالیست (۱۰ mg) به محلول دارای هگزان (۱۰۰ mL) و کمک کاتالیست تری‌ایتیل‌آلمینیوم (۱۰/۵ mL، ۱۰٪ در هگزان) افزوده شد.

(۱) Digestion step

معیاری از وزن مولکولی پلیمر است و مقدار جریان پذیری پلیمرهای مذاب را تحت فشار بیان می‌کند. شاخص جریان مذاب پلی‌پروپیلن به‌طور معمول به‌صورت مقدار پلی‌پروپیلن مذاب (بر حسب گرم) که در دمای 230°C و تحت وزنه $2/16\text{ kg}$ در مدت 10 min از یک روزنه (لوله موئین) با قطر و طول مشخص عبور کند، تعریف می‌شود. بنابراین شاخص جریان مذاب بر حسب (10 g/min) است [۵۰].

نتیجه‌ها و بحث

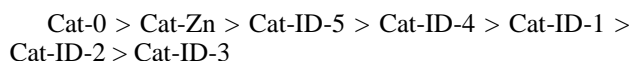
در این بخش کارایی الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا با نسبت‌های مولی ID/Mg بهینه، برای پلیمریزاسیون پروپیلن مقایسه شده است.

تعیین فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های اتری

فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های اتری سنتز شده به‌وسیله نرم‌افزار گوسین نسخه‌ی 98W تعیین شد و نتیجه‌ها بر حسب آنگستروم (\AA) در جدول ۱ آورده شده است.

تعیین مقدارهای تیتانیوم، منیزیم و کلر در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا

مقدارهای تیتانیوم، منیزیم و کلر موجود در کاتالیست‌های تهیه شده دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون با نسبت‌های مولی ID/Mg بهینه، کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا و کاتالیست بدون الکترون‌دهنده‌ی درونی در جدول ۲ آورده شده است. مقدار تیتانیوم در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا به‌ترتیب زیر کاهش می‌یابند:



بیش‌ترین مقدار تیتانیوم، به دلیل نبود الکترون‌دهنده‌ی درونی در ساختار کاتالیست، مربوط به Cat-0 است. با افزودن الکترون‌دهنده‌های درونی در مرحله‌ی تهیه‌ی کاتالیست‌ها و کوئوردینه شدن این الکترون‌دهنده‌های اتری به مرکزهای موجود در سطح MgCl_2 مقدار تیتانیوم در کاتالیست کاهش می‌یابد. نکته‌ی قابل توجه این است که با افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های اتری، به‌مقدار کم‌تری از این الکترون‌دهنده‌ها به‌منظور دستیابی به نسبت بهینه‌ی ID/Mg در تهیه‌ی کاتالیست نیاز است. همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود برای دستیابی به نسبت مولی ID/Mg بهینه در کاتالیست دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی هپتا - اتر (ID-4)، $2/70\text{ mmol}$ از این الکترون‌دهنده استفاده شد. در صورتی که برای تهیه‌ی کاتالیست دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی تری - اتری (ID-3)، $10/1\text{ mmol}$ از الکترون‌دهنده‌ی درونی تری - اتری استفاده شد.

اتاق در حلال اورتوزایلن، پس از انحلال گرم، دوباره متبلور می‌شود. این ضریب به صورت درصد وزنی پلیمر نامحلول در حلال اورتوزایلن محاسبه می‌شود (wt. %). اجزای محلول در حلال اورتوزایلن شامل زنجیرهای اتاکتیک و الیگومرها هستند در صورتی که اجزای ایزوتاکتیک پلیمر در فاز نامحلول باقی می‌ماند [۴۹]. برای این منظور، نخست مقدار مشخص و توزین شده از نمونه‌ی پلی‌پروپیلن در دمای 135°C در شرایط بازروانی در حلال اورتوزایلن حل شد. سپس در شرایط کنترل شده، دمای محلول تا 100°C کاهش یافت و در دمای 25°C نگهداری شد. پس از رسوب دادن پلیمرهای نامحلول، رسوب به‌دست آمده با کاغذ صافی صاف شد. محلول صاف شده تحت جریان نیتروژن در آن تبخیر شد و پلیمر باقی‌مانده توزین شد [۲۸، ۵۰].

کروماتوگرافی ژل‌تراوایی (GPC)

رایج‌ترین روش برای تعیین وزن مولکولی متوسط (M_n و M_w) و توزیع وزن مولکولی (MWD) پلیمر، استفاده از روش کروماتوگرافی ژل‌تراوایی است. در این پژوهش مقدارها وزن مولکولی متوسط عددی (M_n)، وزن مولکولی متوسط وزنی (M_w) و توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌ها (MWD) به‌وسیله دستگاه کروماتوگرافی ژل‌تراوایی در دمای 160°C و با استفاده از حلال $4,2,1$ -تری‌کلروبنزن اندازه‌گیری شد [۴۱، ۵۱]. برسنجی دستگاه با نمونه‌ی پلی‌پروپیلن استاندارد انجام شد [۵۲].

گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)

این آزمون در سه سیکل و تحت جریان گاز نیتروژن (50 mL/min) انجام شد. نخست نمونه از دمای 25°C تا 200°C با سرعت 10°C/min گرما داده شد و به‌مدت 5 min در این دما قرار گرفت. سپس به‌منظور متبلور شدن، از دمای 200°C تا 25°C با همین سرعت سرد شد و 5 min در این دما قرار گرفت. دوباره در سیکل سوم، نمونه با سرعت ثابت 10°C/min گرم شد تا به دمای 200°C رسید. سپس دمای ذوب، آنتالپی ذوب، دمای تبلور، آنتالپی تبلور و درجه بلورینگی نمونه‌های پلی‌پروپیلن تعیین شد. دمای ذوب و آنتالپی ذوب در دومین سیکل گرمایی اندازه‌گیری شد [۴۱، ۵۲-۵۵].

شاخص جریان مذاب (MFI)

بررسی شاخص جریان مذاب پلیمر یک آنالیز گرمایی است و بیانگر گرانبوی مذاب و توزیع وزن مولکولی پلیمر است. شاخص جریان مذاب

جدول ۱- فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های اتری (محاسبه‌های گوسین).

فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن	ساختار الکترون‌دهنده‌ی اتری	الکترون‌دهنده‌ی اتری
$O_3-O_6 = 2/966$ $O_9-O_{12} = 3/270$		ID-1
$O_3-O_6 = 3/449$		ID-2
$O_3-O_6 = 3/446$ $O_3-O_9 = 3/459$ $O_6-O_9 = 3/446$		ID-3
$O_5-O_8 = 2/990$ $O_8-O_{11} = 4/080$ $O_5-O_{11} = 3/550$ $O_{22}-O_{19} = 3/510$ $O_{19}-O_{16} = 2/973$ $O_{22}-O_{16} = 4/090$		ID-4
$O_5-O_8 = 2/990$ $O_{18}-O_{15} = 2/963$		ID-5

جدول ۲- ترکیب Cat-0، Cat-ZN و کاتالیست‌های اتری با نسبت‌های مولی بهینه ID/Mg

کاتالیست‌ها	الکترون‌دهنده‌های درونی ^a (mmol)	نسبت مولی بهینه ID/Mg	تیتانیوم (wt. %)	منیزیم (wt. %)	کلر (wt. %)
Cat-ZN ^b	-	-	۳/۴	۲۴/۴	۵۷/۱
Cat-0	۰	۰	۴/۳	۲۷/۲	۶۳/۱
Cat-ID-1	۴/۹۴	۰/۲۲	۲/۸	۲۴/۳	۵۶/۰
Cat-ID-2	۹/۰	۰/۴	۲/۷	۱۹/۰	۴۸/۶
Cat-ID-3	۱۰/۱	۰/۴۴	۲/۶	۱۹/۴	۵۱/۸
Cat-ID-4	۲/۷۰	۰/۱۲	۳/۱۶	۱۹/۴	۵۶/۷
Cat-ID-5	۴/۸	۰/۲۱	۳/۲	۱۶/۵	۵۵/۰

^a الکترون‌دهنده‌های درونی عبارتند از ID-1: ۳،۱-دی‌متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل) پروپان، ID-2: ۵،۵-بیس(متوکسی‌متیل)-۳،۱-دی‌اکسان، ID-3: ۱-متوکسی-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل) بوتان، ID-4: ۳،۱-دی‌متوکسی-۲-((۳-متوکسی-۲-بیس(متوکسی‌متیل) پروپوکسی)متیل) بوتان، ID-5: ۱-((۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل) بوتوکسی)-۲،۲-بیس(متوکسی‌متیل) بوتان). ^b کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل فتالات.

اتم‌های اکسیژن کمتر، می‌توان از مقدارهای کمتر الکترون‌دهنده‌های درونی با تعداد اتم‌های اکسیژن بیش‌تر استفاده نمود. مقدار الکترون‌دهنده‌های اتری استفاده شده در تهیه‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا به ترتیب: Cat-ID-4 > Cat-ID-5 > Cat-ID-1 > Cat-ID-2 > Cat-ID-3 کاهش می‌یابند.

تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون بر فعالیت کاتالیست و انحلال‌پذیری در زایلن پلی‌پروپیلن‌ها

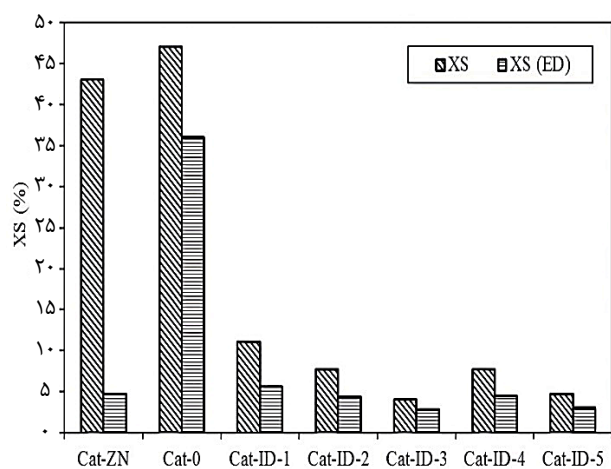
همان‌گونه که در جدول ۳ و شکل ۶ دیده می‌شود، با افزودن الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن مقدار فعالیت کاتالیست‌های زیگلر - ناتا کاهش می‌یابد. کاتالیست Cat-0 به دلیل نبود الکترون‌دهنده‌های درونی در سامانه آن بیش‌ترین فعالیت را دارد. با افزودن الکترون‌دهنده‌های اتری گوناگون در سامانه کاتالیست به دلیل غیرفعال شدن تعدادی از مرکزهای فعال اتاکتیک فعالیت کاتالیست کاهش می‌یابد. فعالیت کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون، در غیاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن به ترتیب: Cat-ID-1 > Cat-ID-5 > Cat-ID-4 > Cat-ID-3 > Cat-ID-2 > Cat-ID-1 و در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی به ترتیب: Cat-ID-2 > Cat-ID-3 > Cat-ID-4 > Cat-ID-5 > Cat-ID-2 کاهش می‌یابند. همان‌گونه که دیده می‌شود پس از Cat-0 بیش‌ترین فعالیت مربوط به Cat-ID-1 است و کم‌ترین فعالیت مربوط به Cat-ID-2 است.

در تهیه‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا دارای الکترون‌دهنده‌های اتری، به جای استفاده از مقدارهای بیش‌تر الکترون‌دهنده‌های درونی با تعداد

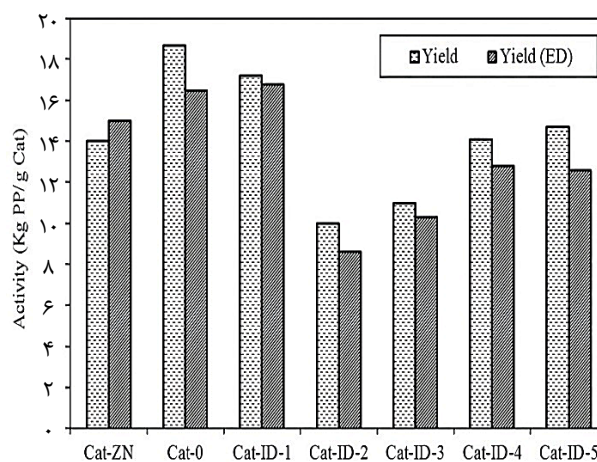
جدول ۳- نتیجه‌های شناسایی پلی پروپیلن‌های تولید شده با Cat-0، Cat-ZN و کاتالیست‌های اتری بهینه.

کاتالیست‌ها	الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ^b (mmol)	$M_w \times 10^{-4c}$ (g/mol)	$M_n \times 10^{-4c}$ (g/mol)	MWD ^c	MFI ^d (g/10min)	XS ^f (%)	فعالیت کاتالیست (Kg PP/g Cat)
Cat-ZN ^g	-	۲۵/۰۱	۳/۳۹	۷/۴	-	۴۳	۱۴
	۰/۳	۳۷/۰۷	۸/۳۸	۴/۴	۴/۱	۴/۸	۱۵
Cat-0	-	۱۴/۷۸	۱/۵۹	۹/۳	-	۴۷	۱۸/۷
	۰/۳	۱۷/۶۸	۲/۵۰	۷/۱	-	۳۶	۱۶/۵
Cat-ID-1	-	۲۷/۴۵	۵/۰۵	۵/۴	۴/۴	۱۱/۱	۱۷/۲
	۰/۳	۳۶/۶۳	۶/۸۸	۵/۳	۴/۱	۵/۶	۱۶/۸
Cat-ID-2	-	۲۷/۳۶	۵/۲۲	۵/۲	۵/۱	۷/۸	۱۰
	۰/۳	۲۷/۸۳	۵/۴۴	۵/۱	۴/۸	۴/۴	۸/۶
Cat-ID-3	-	۲۶/۸۷	۵/۰۶	۵/۳	۴/۹	۴/۱	۱۱
	۰/۳	۲۷/۷۱	۵/۴۱	۵/۱	۴/۶	۲/۹	۱۰/۳
Cat-ID-4	-	۲۵/۹۸	۳/۶۵	۷/۱	۴/۸	۷/۷	۱۴/۱
	۰/۳	۲۶/۲۵	۴/۲۱	۶/۲	۴/۶	۴/۵	۱۲/۸
Cat-ID-5	-	۲۷/۴۰	۴/۳۱	۶/۴	۴/۶	۴/۸	۱۴/۷
	۰/۳	۲۷/۸۲	۴/۷۶	۵/۸	۴/۴	۳/۱	۱۲/۶

^a شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیست (۱۰ mg)، پروپیلن (۲/۳ l)، فشار (۳۰ bar)، هیدروژن (۲ bar)، TEA/ED = ۲۴/۲، زمان (۲ h) و دما (۷۰ °C). ^b سیکلوهگزیمیل متیل دی-متوکسی سیلان. ^c وزن مولکولی متوسط عددی (M_n)، وزن مولکولی متوسط وزنی (M_w)، توزیع وزن مولکولی (MWD). ^d شاخص جریان مذاب، ^e انحلال پذیری در زایلن، ^f کاتالیست زیگلر - ناتا دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل فتالات.



شکل ۷. نمودارهای ستونی انحلال‌پذیری در زایلن پلی پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های زیگلر - ناتا.



شکل ۶. نمودارهای ستونی فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده و کاتالیست صنعتی زیگلر - ناتا

در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های بیرونی آشکار می‌شود. الکترون‌دهنده‌های بیرونی تنها در پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی قادر به ایفای نقش مؤثر خود هستند. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، پلی پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN در غیاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی انحلال‌پذیری بالایی در زایلن دارند که با افزودن الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون

بیش‌ترین مقدار انحلال‌پذیری در زایلن، مربوط به پلی پروپیلن تولید شده با Cat-0 در پلیمریزاسیون پروپیلن با و بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی است. این مقدار حتی با افزودن الکترون‌دهنده‌ی بیرونی چندان کاهش نیافت. ولی با افزودن الکترون‌دهنده‌های درونی اتری در مرحله‌ی تهیه‌ی کاتالیست مقدار انحلال‌پذیری در زایلن به‌طور چشمگیری نسبت به Cat-0 کاهش یافت. از این مقایسه اهمیت الکترون‌دهنده‌های درونی

ولی الکترون‌دهنده‌های با فاصله‌های گوناگون اتم‌های اکسیژن، به دلیل توزیع نامتقارن و غیریکنواخت روی سطح پایه، منجر به ایجاد مرکزهای تیتانیوم فعال غیرفضاویژه می‌شوند و در نتیجه مونومرهای پروپیلن با جهت‌گیری‌های گوناگون در زنجیر پلیمری قرار می‌گیرند و منجر به تولید پلیمرهایی با ایزوتاکتیسیته‌ی پایین می‌شوند.

بیش‌ترین فعالیت کاتالیست‌ها مربوط به Cat-ID-1 است که پلی‌پروپیلن‌هایی با کم‌ترین مقدار ایزوتاکتیسیته را تولید می‌کند. این الکترون‌دهنده‌ی درونی به دلیل داشتن فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن گوناگون و عدم توزیع یکنواخت الکترون‌دهنده‌ها روی سطح پایه و در نتیجه توزیع غیریکنواخت مرکزهای تیتانیوم روی سطح پایه، دارای مرکزهای فعال غیرفضاویژه و اتاکتیک است و این مرکزهای فعال غیرفضاویژه موجود در کاتالیست، با وجود مقدار تولید بیش‌تر ولی پلی‌پروپیلن‌هایی با ایزوتاکتیسیته‌ی پایین تولید می‌کنند (در مقایسه با کاتالیست‌هایی که مرکزهای اتاکتیک در آن‌ها با الکترون‌دهنده‌های اتری (مانند ID-3) غیرفعال شده یا تبدیل به مرکزهای ایزوتاکتیک شده است).

تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون بر وزن مولکولی متوسط و توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌ها

پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-0، با و بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن، کمترین مقدار M_w و پهن‌ترین مقدار MWD را دارند. کاتالیست صنعتی Cat-ZN در پلیمریزاسیون پروپیلن در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، پلی‌پروپیلن‌هایی با بیش‌ترین M_w و باریک‌ترین مقدار MWD تولید می‌کند. ولی Cat-ZN در پلیمریزاسیون پروپیلن در غیاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، در مقایسه با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون، کم‌ترین مقدار M_w و پهن‌ترین مقدار MWD را دارند.

مقدارهای M_w پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی به ترتیب: Cat-ID-1 > Cat-ID-5 > Cat-ID-2 > Cat-ID-3 > Cat-ID-4 کاهش می‌یابند. مقدارهای M_w پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن به ترتیب زیر کاهش می‌یابند:

Cat-ID-1 > Cat-ID-5 > Cat-ID-2 > Cat-ID-3 > Cat-ID-4

بنابراین پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-1 و Cat-ID-4، با و بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن به ترتیب دارای بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار M_w هستند.

پروپیلن، انحلال‌پذیری در زایلن به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد و این به معنای افزایش ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن است. مقدارهای انحلال‌پذیری در زایلن پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون، در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی و در غیاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی به ترتیب زیر کاهش می‌یابند:

Cat-ID-1 > Cat-ID-4 > Cat-ID-2 > Cat-ID-5 > Cat-ID-3

Cat-ID-1 > Cat-ID-2 > Cat-ID-4 > Cat-ID-5 > Cat-ID-3

بیش‌ترین انحلال‌پذیری در زایلن (کم‌ترین ایزوتاکتیسیته) و کم‌ترین انحلال‌پذیری در زایلن (بیش‌ترین ایزوتاکتیسیته) به ترتیب مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-1 و Cat-ID-3 است. بیش‌ترین مقدار ایزوتاکتیسیته (کم‌ترین مقدار انحلال در زایلن) مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-3 و پس از آن مربوط به Cat-ID-5 است که دلیل آن می‌تواند مربوط به فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن باشد. با توجه به فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های اتری که با نرم‌افزار گوسین تعیین شده است، می‌توان نتیجه گرفت: هرچه فاصله‌های اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های اتری، به هم نزدیک‌تر باشند الکترون‌دهنده‌های اتری در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا عملکرد بهتری دارند.

فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌ی تری - اتری (ID-3) و در الکترون‌دهنده‌ی پنتا - اتری (ID-5) بسیار نزدیک به هم هستند. ولی کم‌ترین مقدار ایزوتاکتیسیته مربوط به الکترون‌دهنده‌های تترا - اتری (ID-1) و (ID-4) است. در این الکترون‌دهنده‌ها فاصله‌های متفاوتی از اتم‌های اکسیژن دیده می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با وجود قرار داشتن همه فاصله‌ها در محدوده‌ی بهینه (۲-۴ Å)، ولی نزدیک بودن تقریبی فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن موجود در الکترون‌دهنده‌های اتری نیز مهم است و هر چقدر این فاصله‌ها در یک الکترون‌دهنده به هم نزدیک‌تر باشند الکترون‌دهنده عملکردی بهتری دارد.

بنابراین در صورت (۱) بهینه بودن فاصله‌های اتم‌های اکسیژن و (۲) نزدیک بودن مقدارهای فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن در یک الکترون‌دهنده‌ی دارای چندین اتم اکسیژن (بیش از دو تا)، احتمالاً الکترون‌دهنده‌ی درونی مربوطه در مرحله‌ی تهیه‌ی کاتالیست به صورت یکنواخت روی پایه قرار می‌گیرد و منجر به توزیع یکنواخت مرکزهای فعال تیتانیوم بر پایه می‌شود. در پلیمریزاسیون پروپیلن، مرکزهای فعال تیتانیوم به دلیل حضور الکترون‌دهنده‌های اتری در مجاورت خود، قادر به جایگذاری انتخابی و فضاویژه‌ی پروپیلن در زنجیر پلیمری هستند و پلیمرهایی با ایزوتاکتیسیته‌ی بالا تولید می‌کنند.

جدول ۴- نتیجه‌های آزمون DSC پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ZN، Cat-0 و کاتالیست‌های اتری بهینه.

کاتالیست‌ها	الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ^b	T _m (°C) ^c	ΔH _m (J/g) ^c	T _c (°C) ^c	ΔH _c (J/g) ^c	X _c (%) ^c
Cat-ZN ^d	-	۱۵۹/۴۲	۴۱/۹	۱۰۷/۴۶	۵۰/۰۱	۲۰/۳۳
	۰/۳	۱۶۴/۴۹	۸۴/۲۹	۱۰۶/۴۲	۹۵/۶۱	۴۰/۶۱
Cat-0	-	۱۵۶/۶۳	۳۵/۹۸	۱۰۵/۰۶	۵۲/۴۷	۱۷/۴۳
	۰/۳	۱۵۸/۴۵	۵۰/۵۲	۱۰۵/۴۱	۵۶/۶۷	۲۴/۵۵
Cat-ID-1	-	۱۶۱/۴۹	۶۲/۶۶	۱۰۶/۶۴	۷۷/۵۷	۳۰/۳۹
	۰/۳	۱۶۱/۹۶	۸۰/۰۴	۱۰۷/۸۷	۸۳/۵۳	۳۸/۶۵
Cat-ID-2	-	۱۶۰/۷۱	۷۱/۸۲	۱۰۷/۹۲	۸۱/۱۳	۳۴/۶۸
	۰/۳	۱۶۳/۲۸	۸۴/۴۶	۱۰۸/۶۷	۹۹/۱۱	۴۰/۷۸
Cat-ID-3	-	۱۶۱/۲۱	۷۶/۰۱	۱۰۹/۵۸	۸۲/۳۶	۳۶/۷۳
	۰/۳	۱۶۵/۲۰	۸۶/۸۸	۱۰۹/۸۸	۹۷/۷۲	۴۱/۹۵
Cat-ID-4	-	۱۶۱/۵۴	۷۵/۴۱	۱۰۶/۸۹	۷۸/۴۲	۳۶/۴۳
	۰/۳	۱۶۳/۶۹	۸۶/۹۴	۱۰۸/۳۴	۹۶/۷۴	۴۱/۹۸
Cat-ID-5	-	۱۶۰/۹۹	۶۹/۲۵	۱۰۶/۸۶	۷۶/۱۱	۳۳/۴۳
	۰/۳	۱۶۳/۸۶	۸۵/۳۵	۱۰۷/۶۷	۹۵/۷۳	۴۱/۲۱

^a شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیست (۱۰ mg)، پروپیلن (۲/۳ L)، فشار (۳۰ bar)، هیدروژن (۲ bar)، TEA/ED = ۲۴/۲، زمان (۲ h) و دما (۷۰ °C). ^b الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، ^c دمای ذوب (T_m)، آنتالپی ذوب (ΔH_m)، دمای تبلور (T_c)، آنتالپی تبلور (ΔH_c) و درجه‌ی بلورینگی (X_c). ^d کاتالیست زیگلر - ناتا با الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌ایزوبوتیل‌فتالات.

جایگذاری‌های گوناگون و متنوع روی سطوح پایه، باعث ایجاد مرکزهای تیتانیوم فعال بسیار می‌شوند و در نتیجه پلی‌پروپیلن‌هایی با توزیع وزن مولکولی پهن تولید می‌کنند.

تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون بر ویژگی‌های حرارتی پلی‌پروپیلن‌ها

پلی‌پروپیلن تولید شده با Cat-0، با و بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، در مقایسه با پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با سایر کاتالیست‌ها، ضعیف‌ترین ویژگی‌های گرمایی را دارد (جدول ۴). کاتالیست صنعتی Cat-ZN در مقایسه با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری، بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، پلی‌پروپیلن‌هایی با کم‌ترین دمای ذوب، آنتالپی ذوب، دمای تبلور و درجه‌ی بلورینگی تولید می‌کند. پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-3 و Cat-ID-4 به ترتیب با و بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی دارای بیش‌ترین درجه‌ی بلورینگی هستند.

به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-3 بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی دارای بالاترین مقدارهای ویژگی‌های گرمایی هستند. البته بیش‌ترین دمای ذوب، در غیاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-4 است. پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های

مقدارهای MWD پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی به ترتیب: Cat-ID-4 > Cat-ID-5 > Cat-ID-1 > Cat-ID-3 ≈ 2 کاهش می‌یابند.

مقدارهای MWD پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، به ترتیب: Cat-ID-2 > Cat-ID-3 > Cat-ID-1 > Cat-ID-4 > Cat-ID-5 کاهش می‌یابند. پلی‌پروپیلن تولید شده با کاتالیست Cat-ID-4 در مقایسه با پلی‌پروپیلن تولید شده با Cat-ID-5 و همچنین پلی‌پروپیلن تولید شده با کاتالیست Cat-ID-1 در مقایسه با پلی‌پروپیلن تولید شده با Cat-ID-3، MWD پهن‌تری دارند. وجود استخلاف‌های اتیل در الکترون‌دهنده‌های اتری ID-3 و ID-5 موجب کاهش تعداد روش‌های کوئوردینه شدن الکترون‌دهنده روی سطوح پایه موجود در کاتالیست می‌شوند و در نتیجه پلی‌پروپیلن‌هایی با توزیع وزن مولکولی باریک‌تر تولید می‌کنند.

در مقایسه پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون دیده می‌شود که پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-4 پهن‌ترین MWD و پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-2 و Cat-ID-3 باریک‌ترین MWD را دارند. الکترون‌دهنده‌هایی با فاصله‌های گوناگون بین اتم‌های اکسیژن (ID-4)، به دلیل

است. بیش‌ترین و کم‌ترین وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده مربوط به Cat-ID-1 و Cat-ID-4 است. پهن‌ترین توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده مربوط به Cat-ID-4 و باریک‌ترین توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده مربوط به Cat-ID-2 و Cat-ID-3 است. همچنین بیش‌ترین درجه‌ی بلورینگی مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-3 و Cat-ID-4 و کم‌ترین درجه‌ی بلورینگی مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با Cat-ID-1 است.

دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری گوناگون در مقایسه با کاتالیست صنعتی Cat-ZN بالاترین مقدارهای ویژگی‌های گرمایی را دارند. ویژگی‌های گرمایی پلی‌پروپیلن‌های تولیدشده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی اتری حتی در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی نیز در مقایسه با کاتالیست صنعتی Cat-ZN چشمگیر است.

نتیجه‌گیری

پس از سنتز و شناسایی ترکیبات اتری با تعداد اتم‌های اکسیژن گوناگون، این ترکیب‌ها به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های درونی نوین در تهیه‌ی کاتالیست‌های زیگلر-ناتا به‌کار برده شدند. سپس پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست‌های تهیه شده انجام شد. بیش‌ترین و کم‌ترین فعالیت کاتالیست‌ها در پلیمریزاسیون پروپیلن، با و بدون الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، به‌ترتیب مربوط به کاتالیست‌های Cat-ID-1 و Cat-ID-2 است. بیش‌ترین و کم‌ترین انحلال‌پذیری در زایلن به‌ترتیب مربوط به پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های Cat-ID-1 و Cat-ID-3 است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۰۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۱۱

مراجع

- [1] Potapov A.G., Politanskaya L.V., [The Study of the Adsorption of 1,3-Diethers on the MgCl₂ Surface](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **368–369**: 159-162 (2013).
- [2] Tangjituabun K., Jongsomjit B., Praserttham P., [The Role of CaO in the Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization](#), *Catal. Lett.*, **109**(3): 147-152 (2006).
- [3] Credendino R., Minenkov Y., Liguori D., Piemontesi F., Melchior A., Morini G., Tolazzi M., Cavallo, L., [Accurate Experimental and Theoretical Enthalpies of Association of TiCl₄ with Typical Lewis Bases Used in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysis](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**(39): 26996-27006 (2017).
- [4] Thushara K., Gnanakumar E.S., Mathew R., Jha R.K., Ajithkumar T., Rajamohanam P., Sarma K., Padmanabhan S., Bhaduri S., Gopinath C.S., [Toward an Understanding of the Molecular Level Properties of Ziegler-Natta Catalyst Support with and without the Internal Electron Donor](#), *J. Phys. Chem. C*, **115**(5): 1952-1960 (2010).
- [5] Mori H., Hasebe K., Terano M., [XPS Study of the Interaction of Titanium Species with Internal Electron Donors on MgCl₂-Supported Ziegler Catalysts](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **140**(2): 165-172 (1999).
- [6] Matsuoka H., Liu B., Nakatani H., Nishiyama I., Terano M., [Active Sites Deterioration of MgCl₂-Supported Catalyst Induced by the Electron Donor Extraction by Alkylaluminum](#), *Polym. Int.*, **51**(9): 781-784 (2002).

- [7] Makwana U.C., Singala K.J., Patankar R.B., Singh S.C., Gupta V.K., [Propylene Polymerization Using Supported Ziegler-Natta Catalyst Systems with Mixed Donors](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**(2): 896-901 (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] 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).
- [10] Ratanasak M., Rungrotmongkol T., Saengsawang O., Hannongbua S., Parasuk V., [Towards the Design of New Electron Donors for Ziegler-Natta Catalyzed Propylene Polymerization Using QSPR Modeling](#), *Polym.*, **56**: 340-345 (2015).
- [11] Thushara K., Gnanakumar E.S., Mathew R., Ajithkumar T., Rajamohan P., Bhaduri S., Gopinath C.S., [MgCl₂·4\(\(CH₃\)₂CHCH₂OH\): A New Molecular Adduct for the Preparation of TiCl_x/MgCl₂ Catalyst for Olefin Polymerization](#), *Dalton Trans.*, **41**(37): 11311-11318 (2012).
- [12] Gnanakumar E.S., Gowda R.R., Kunjir S., Ajithkumar T., Rajamohan P., Chakraborty D., Gopinath C.S., [MgCl₂·6CH₃OH: A Simple Molecular Adduct and its Influence As a Porous Support for Olefin Polymerization](#), *ACS Catal.*, **3**(3): 303-311 (2013).
- [13] 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 TiCl₄ with Activated MgCl₂](#), *J. Catal.*, **266**(1): 39-49 (2009).
- [14] Kumawat J., Gupta V.K., Vanka K., [Donor Decomposition by Lewis Acids in Ziegler-Natta Catalyst Systems: A Computational Investigation](#), *Organomet.*, **33**(17): 4357-4367 (2014).
- [15] Paukkeri R., Iiskola E., Lehtinen A., Salminen H., [Microstructural Analysis of Polypropylenes Polymerized with Ziegler-Natta Catalysts Without External Donors](#), *Polym.*, **35**(12): 2636-2643 (1994).
- [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 Electron Donor](#), *Macromol. Res.*, **19**(6): 622-628 (2011).
- [17] 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).
- [18] Capone F., Rongo L., D'Amore M., Budzelaar P.H., Busico V., [Periodic Hybrid DFT Approach \(Including Dispersion\) to MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts. 2. Model Electron Donor Adsorption on MgCl₂ Crystal Surfaces](#), *J. Phys. Chem. C*, **117**(46): 24345-24353 (2013).
- [19] Coutinho F., Santa Maria L., [Influence of Internal and External Electron-Donors on the Activity and Stereospecificity of Ziegler-Natta Catalysts](#), *Eur. Polym. J.*, **27**(9): 987-989 (1991).

- [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] Heikkinen H., Liitiä T., Virkkunen V., Leinonen T., Helaja T., Denifl P., [Solid State ¹³C NMR Characterisation Study on Fourth Generation Ziegler-Natta Catalysts](#), *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **43-44**: 36-41 (2012).
- [22] Wen X., Ji M., Yi Q., Niu H., Dong J.Y., [Magnesium Chloride Supported Ziegler-Natta Catalysts Containing Succinate Internal Electron Donors for the Polymerization of Propylene](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**(3): 1853-1858 (2010).
- [23] Gnanakumar E.S., Thushara K., Bhange D.S., Mathew R., Ajithkumar T., Rajamohanam P., Bhaduri S., Gopinath C.S., [MgCl₂.6PhCH₂OH - A New Molecular Adduct as Support Material for Ziegler-Natta Catalyst: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity](#), *Dalton Trans.*, **40**(41): 10936-10944 (2011).
- [24] 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).
- [25] Chadwick J.C., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J.J., Mingozzi I., Testoni F., [Effects of Internal and External Donors on the Regio- and Stereoselectivity of Active Species in MgCl₂-Supported Catalysts for Propene Polymerization](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **202**(10): 1995-2002 (2001).
- [26] Andoni A., Chadwick J.C., Niemantsverdriet H.J., Thüne P.C., [A Preparation Method for Well-Defined Crystallites of MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts and their Observation by AFM and SEM](#), *Macromol. Rapid Commun.*, **28**(14): 1466-1471 (2007).
- [27] Andoni A., Chadwick J.C., Niemantsverdriet H.J., Thüne P.C., [The Role of Electron Donors on Lateral Surfaces of MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts: Observation by AFM and SEM](#), *J. Catal.*, **257**(1): 81-86 (2008).
- [28] 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 MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts and Their Catalytic Performance of Propylene Polymerization](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**(15): 40536-40542 (2014).
- [29] Wondimagegn T., Ziegler T., [The Role of External Alkoxysilane Donors on Stereoselectivity and Molecular Weight in MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Propylene Polymerization: A Density Functional Theory Study](#), *J. Phys. Chem. C*, **116**(1): 1027-1033 (2011).
- [30] 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).
- [31] Pirinen S., Pakkanen T.T., [Polyethers as Potential Electron Donors for Ziegler-Natta Ethylene Polymerization Catalysts](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **398**: 177-183 (2015).

- [32] Marques M.D.F.V., Cardoso R.D.S., Da Silva M.G., [Preparation of MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst Systems with New Electron Donors](#), *Appl. Catal. A: Gen.*, **374**(1-2): 65-70 (2010).
- [33] Guo J., Hu G., Chen Z., [Synthesis of Novel Electron Donors and Their Application to Propylene Polymerization](#), *Trans. Tianjin Univ.*, **18**: 8-14 (2012).
- [34] Cavallo L., Del Piero S., Ducéré J.-M., Fedele R., Melchior A., Morini G., Piemontesi F., Tolazzi M., [Key Interactions in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalytic Systems: Structure and Energetics of TiCl₄-Lewis Base Complexes](#), *J. Phys. Chem. C*, **111**(11): 4412-4419 (2007).
- [35] Jenny C., Maddox P., [Supported Polyolefin Catalysts](#), *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**(1): 94-103 (1998).
- [36] Zohuri G.H., Kasaeian A.B., Torabi Angagi M., Jamjah R., Mousavian M.A., Emami M., Ahmadjo S., [Polymerization of Propylene Using MgCl₂ \(Ethoxide Type\)/TiCl₄/Diether Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst](#), *Polym. Int.*, **54**(6): 882-885 (2005).
- [37] Toto M., Morini G., Guerra G., Corradini P., Cavallo L., [Influence of 1,3-Diethers on the Stereospecificity of Propene Polymerization by Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Theoretical Investigation on Their Adsorption on \(110\) and \(100\) Lateral Cuts of MgCl₂ Platelets](#), *Macromol.*, **33**(4): 1134-1140 (2000).
- [38] Junting X., Linxian F., Senhui W., Shilin Y., [Supported Catalyst Without External Electron Donor for Propylene Polymerization II. Tacticity Distribution and Microstructure of Polypropylene](#), *Chin. J. Polym. Sci.*, **16**(1): 56-61 (1998).
- [39] Wang N., Qin Y., Huang Y., Niu H., Dong J.-Y., Wang Y., [Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes with Stereospecific Ziegler-Natta Catalyst Species: Towards Facile in Situ Preparation of Polypropylene Nanocomposites](#), *Appl. Catal. A: Gen.*, **435-436**: 107-114 (2012).
- [40] Chadwick J.C., Van Der Burgt F.P., Rastogi S., Busico V., Cipullo R., Talarico G., Heere J.J., [Influence of Ziegler-Natta Catalyst Regioselectivity on Polypropylene Molecular Weight Distribution and Rheological and Crystallization Behavior](#), *Macromol.*, **37**(26): 9722-9727 (2004).
- [41] Phiwklian W., Jongsomjit B., Praserttham P., [Synergistic Effects of the ZnCl₂-SiCl₄ Modified TiCl₄/MgCl₂/THF Catalytic System on Ethylene/1-Hexene and Ethylene/1-Octene Copolymerizations](#), *Chin. J. Polym. Sci.*, **32**(1): 84-91 (2014).
- [42] Zahedi R., Afshar Taromi F., Mirjahanmardi S. H., Nekoomanesh Haghighi M., Jadidi K., Jamjah R. [Propylene Polymerization over MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts Containing Tri-Ether as the Internal Donor](#). *Adv. Poly. Tech.*, **37**(1): 144-153 (2018).
- [43] 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).
- [44] Zahedi R., Taromi F. A., Mirjahanmardi S. H., Haghighi M. N., Jadidi K., Jamjah R. [New Penta-Ether as the Internal Donor in the MgCl₂-supported Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization](#). *Chin. J. Polym. Sci.*, **34**(3): 268-279 (2016).

- [45] Bukatov G.D., Zakharov V.A., Barabanov A.A., [Mechanism of Olefin Polymerization on Supported Ziegler-Natta Catalysts Based on Data on the Number of Active Centers and Propagation Rate Constants](#), *Kinet. Catal.*, **46**(2): 166-176 (2005).
- [46] Wang J., Cheng R., He X., Liu Z., Tian Z., Liu B., [A Novel \(SiO₂/MgO/MgCl₂\).TiCl_x Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene and Ethylene/1-Hexene Polymerization](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **216**(13): 1472-1482 (2015).
- [47] Bichinho K.M., Pires G.P., Dos Santos J.H.Z., De Camargo Forte M.M., Wolf C.R., [Determination of Mg, Ti and Cl in Ziegler-Natta Catalysts by WDXRF](#), *Anal. Chim. Acta*, **512**(2): 359-367 (2004).
- [48] Taniike T., Funako T., Terano M., [Multilateral Characterization for Industrial Ziegler-Natta Catalysts Toward Elucidation of Structure-Performance Relationship](#), *J. Catal.*, **311**: 33-40 (2014).
- [49] Lima A., Azeredo A.P., Nele M., Liberman S., Pinto J.C., [Synthesis and Characterization of Diolefin/Propylene Copolymers by Ziegler-Natta Polymerization](#), *Macromol. Symp.*, **344**(1): 86-93 (2014).
- [50] Salakhov I., Batyrshin A., Sergeev S., Bukatov G., Barabanov A., Sakhabutdinov A., Zakharov V., Gilmanov K.K., [Polymerization of propylene in liquid Monomer Using State-of-the-Art High-Performance Titanium-Magnesium Catalysts](#), *Catal. Ind.*, **6**(3): 198-201 (2014).
- [51] Li P., Tu S., Xu T., Fu Z., Fan Z., [The Influence of Combined External Donor and Combined Cocatalyst on Propylene Polymerization with a MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst in the Presence of Hydrogen](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**(12): 41689-41696 (2015).
- [52] 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).
- [53] Chang H., Li H., Zheng T., Zhang L., Yuan W., Li L., Huang H., Hu Y., [Characterization of the Effects of the C/N Mixed External Donors on the Stereo-Defects Distribution of Polypropylene by Successive Self-Nucleating and Annealing and ¹³C-NMR Techniques](#), *J. Polym. Res.*, **20**(8): 1-8 (2013).
- [54] 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 MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysis](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**(46): 17929-17936 (2014).
- [55] Shin Y.-J., Zhang H.-X., Yoon K.-B., Lee D.-H., [Preparation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene with MgCl₂/TiCl₄ Catalysts: Effect of Temperature and Pressure](#), *Macromol. Res.*, **18**(10): 951-955 (2010).