

# مروری بر نسل‌های گوناگون کاتالیست‌های زیگلر - ناتا و اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها برای پلیمریزاسیون پروپیلن

رویا زاهدی

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

فرامرزا افشار طارمی\*+

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

مهدی نکومنش حقیقی، رقیه جم‌جاه

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

**چکیده:** کشف پلیمریزاسیون اولفین‌ها با کاتالیست‌های فلزهای واسطه در اوایل دهه‌ی ۱۹۵۰ میلادی توسط زیگلر و ناتا از اهمیت به‌سزایی برخوردار بود و آغازی برای تولید پلی‌اولفین‌های صنعتی بود. این کاتالیست‌ها طی بیش از ۶۰ سال گذشته رشد چشمگیری داشته‌اند و امروزه به‌عنوان کاتالیست‌هایی مؤثر برای انواع پلیمریزاسیون اولفین‌ها استفاده می‌شوند. برای تولید پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک از کاتالیست‌های تیتانیوم کلرید بر پایه‌ی منیزیم کلرید همراه با الکترون‌دهنده درونی، الکترون‌دهنده بیرونی و کمک کاتالیست آلومینیوم آلکیل استفاده می‌شود. کشف پایه منیزیم کلرید در سال ۱۹۶۸ میلادی و سپس الکترون‌دهنده‌ها در سال ۱۹۷۰ میلادی منجر به بهبود فضاویژگی و فعالیت کاتالیست‌های زیگلر - ناتا شد. به‌دلیل اهمیت کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در پلیمریزاسیون پروپیلن، تاریخچه کشف نسل‌های گوناگون کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، معرفی پایه‌ی کاتالیست، سطوح موجود در پایه منیزیم کلرید، نوع‌های گوناگون الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی و نقش آن‌ها در کارایی کاتالیست‌های پلیمریزاسیون پروپیلن، روش‌های جذب الکترون‌دهنده‌ها روی پایه و تعادل‌های پیشنهادی بین اجزای کاتالیست در فرایند پلیمریزاسیون بررسی شده است.

**واژه‌های کلیدی:** پلیمریزاسیون پروپیلن؛ کاتالیست‌های زیگلر - ناتا؛ الکترون‌دهنده‌های درونی؛ الکترون‌دهنده‌های بیرونی.

**KEYWORDS:** Polymerization of propylene; Ziegler-Natta catalysts; Internal electron donors; External electron donors.

## مقدمه

رشد شگرف بازار جهانی پلی‌اولفین‌ها به ویژه پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن مشهود است [۱]. دلیل آشکار این موفقیت قیمت‌های پایین به دلیل دسترسی فراوان به مواد خام، جنبه‌های زیست‌محیطی (پلی‌اولفین‌ها به‌طور کامل غیرسمی و دوست‌دار محیط زیست هستند)، صرفه‌جویی در هزینه‌های انرژی در سطح تولید و کاربرد [۲] و ویژگی‌های جالب مواد پلی‌اولفینی است. با پیشرفت فن‌آوری‌های جدید فرایند پلیمریزاسیون و پیشرفت سامانه‌های کاتالیستی مورد استفاده، قلمروی فرآورده‌های پلی‌اولفینی به سرعت گسترش یافت و امروزه می‌توان از پلی‌اولفین‌های ارزان قیمت به‌عنوان جایگزینی برای مواد به نسبت گران قیمتی مانند پی. وی. سی<sup>(۱)</sup> (PVC) و ای. بی. اس<sup>(۲)</sup> (ABS) در کاربردهای مورد نیاز استفاده کرد [۳]. در گذشته عبارت "کاتالیست‌های زیگلر - ناتا" به‌صورت یک اصطلاح عمومی استفاده می‌شد و نوع‌هایی از کاتالیست‌های دارای ترکیب‌های فلزهای واسطه را توصیف می‌کرد. این سامانه کاتالیستی قادر به پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون آلکن‌ها و دی‌ان‌ها است و فرآورده‌های آن در حجم بسیار بالایی به‌صورت پلی‌آلکن‌ها، کوپلیمرهای آلکن، پلی‌دی‌ان‌ها و پلی‌سیکلوآلکن‌ها به‌صورت تجاری تولید می‌شوند و کاربردهای فراوانی در پلاستیک‌های مهندسی، الاستومرها و لاستیک‌های سنتزی دارند. در صنایع شیمیایی، کاتالیست‌های زیگلر - ناتا برای تولید حجم گسترده‌ای از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن به کار برده می‌شوند. این کاتالیست‌ها مواد پلیمری با توزیع وزن مولکولی به نسبت پهن تولید می‌کنند که نشانگر این است که کاتالیست‌های زیگلر - ناتا دارای ساختاری با حداقل پنج نوع گوناگون از مرکزهای فعال هستند [۴]. کاتالیست‌های زیگلر - ناتا از سال ۱۹۵۶ میلادی در تولید تجاری مواد پلیمری متنوعی استفاده شده‌اند [۵]. پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست‌های زیگلر - ناتا بر پایه‌ی  $MgCl_2$  مهم‌ترین روش برای تولید صنعتی پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک<sup>(۳)</sup> است [۶]. کاتالیست‌های زیگلر - ناتا به‌دلیل دارا بودن مراکز فعال بسیار<sup>(۴)</sup>، پلی‌پروپیلن‌هایی با توزیع وزن مولکولی پهن [۷، ۸]، و توزیع تاکتیسیته‌ی غیریکنواخت تولید می‌کنند [۸]. به دلیل داشتن چندین نوع مرکز فعال در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، این سامانه‌های کاتالیستی کارایی قابل‌پذیرشی در پلیمریزاسیون اولفین‌ها دارند [۹، ۶].

در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا گونه‌های تیتانیوم متصل به پایه  $MgCl_2$  دارای لیگاندهای آنیونی کلرید و لیگاند زنجیر پلیمری در حال رشد، مرکزهای فعال اصلی موجود در کاتالیست هستند. فعالیت این مرکزهای فعال با افزودن الکترون‌دهنده‌های درونی<sup>(۵)</sup> در مرحله‌ی تهیه‌ی کاتالیست، افزایش می‌یابد [۱۰].

پلیمرهای تجاری معروفی از جمله پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE)، پلی‌اتیلن خطی با چگالی پایین (LDPE) [۱۳ - ۱۱، ۵]، پلاستومرهای اتیلنی، پلی‌اولفین‌های ایزوتاکتیک متیلور مانند پلی‌پروپیلن (کاتالیست‌های نسل چهارم زیگلر - ناتا [۱۵، ۱۴])، پلی‌(۱- بوتن) و پلی‌(۴- متیل -۱- پنتن)، پلی‌پروپیلن سیندیوتاکتیک متیلور و پلی‌استایرن، الاستومرهای اتیلن - پروپیلن، پلاستیک‌های مهندسی اتیلن - سیکلوآلکن و لاستیک‌های مصنوعی بر اساس پلی‌بوتادیان و پلی‌ایزوپرن به‌وسیله‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا تولید می‌شوند.

با توجه به اهمیت فراوان پلی‌اولفین‌ها به‌ویژه پلی‌پروپیلن در صنایع گوناگون و نقش کلیدی کاتالیست‌های پلیمریزاسیون به‌ویژه کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در تولید پلی‌اولفین‌ها و ساختار و ویژگی‌های آن‌ها، در این پژوهش مروری بر توسعه‌ی پلی‌پروپیلن در طی بیش از نیم قرن گذشته با نسل‌های گوناگون کاتالیست‌های زیگلر - ناتا انجام شده است. همچنین بررسی و معرفی ساختار و اجزای تشکیل‌دهنده کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، تعادل‌های موجود بین اجزای کاتالیست، معرفی انواع الکترون‌دهنده‌های درونی و لزوم استفاده از آن‌ها در ساختار کاتالیست، انواع الکترون‌دهنده‌های بیرونی و تأثیر آن‌ها بر پلیمریزاسیون پروپیلن، نوع‌های سطح‌های موجود در پایه کاتالیست و چگونگی برهمکنش الکترون‌دهنده‌ها با این سطوح، مرکزهای فعال کاتالیست و سایر گونه‌های استفاده شده در پلیمریزاسیون پروپیلن، سازوکار پلیمریزاسیون، و همچنین انواع روش‌های تهیه کاتالیست‌های زیگلر - ناتا و پایه کاتالیست انجام شده است.

## پلی‌اولفین‌ها

پلی‌اولفین‌ها در زمره ماده‌های پلاستیکی بسیار رایج و فراوانی هستند که جایگزین ماده‌های طبیعی و مصنوعی بسیار گران قیمت شده‌اند [۱۶]. دستاورد کاتالیست‌های  $TiCl_4$  بر پایه‌ی  $MgCl_2$  باعث رشد صنعت پلی‌اولفین‌ها شد و نه تنها جایگزین فرآورده‌های تولید شده با  $TiCl_4$

(۱) Poly-Vinyl-Chloride

(۲) Acrylonitrile-Butadiene-Styrene

(۳) Isotactic

(۴) Multisite

(۵) Internal donor

تولید اسباب‌بازی، لوله‌ها، چسب، فیبر، فیلم و وسیله‌های خانگی گرفته تا کاربردهای خاص در صنایع الکترونیک، هواپیما و خودرو کاربرد دارند [۲۷، ۲۶، ۲۰]. افزون بر این پلی‌پروپیلن‌ها به‌عنوان ماده‌ی پاک<sup>(۵)</sup>، در بحث تجهیزات زیست‌محیطی نیز مطرح هستند. این عنوان نه تنها به‌دلیل نبود ترکیب‌های هالوژن‌دار و بنزن در ساختار پلی‌پروپیلن، بلکه به‌دلیل قابلیت بازیافت آن‌ها است [۲۳]. پلی‌پروپیلن به‌دلیل شفافیت، نبود آلودگی‌ها، سبک و ارزان بودن در زمره‌ی مواد بسیار پرکاربرد در بخش بهداشتی و پزشکی است [۱۶].

پلی‌پروپیلن برای اولین بار در سال ۱۹۵۴ میلادی در میلان ایتالیا تولید شد [۲۸]. متداول‌ترین نوع کاتالیست‌ها برای تولید پلی‌پروپیلن، کاتالیست‌های زیگلر - ناتا [۲۹] (باز لئوس/MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>) بر پایه‌ی MgCl<sub>2</sub> [۳۰] هستند. امروزه بیش از ۹۰٪ پلی‌پروپیلن‌ها با کاتالیست زیگلر - ناتا تولید می‌شوند [۳۳، ۳۲]. کاتالیست‌های مصرفی در صنعت برای تولید پلی‌پروپیلن شامل کاتالیست‌های نسل چهارم زیگلر - ناتا با الکترون‌دهنده‌های بیرونی<sup>(۶)</sup> دی‌متوکسی‌سیلان و نسل پنجم با الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌اتری هستند [۲۱].

روند تقاضای بازار جهانی برای پلی‌پروپیلن‌ها، از ۶/۴ میلیون تن در سال ۱۹۸۳ میلادی به ۲۰ میلیون تن در سال ۱۹۹۶ میلادی [۳۳، ۳۴] و به ۳۸/۶ میلیون تن در سال ۲۰۰۴ میلادی رسید. این روند از سال ۲۰۰۴ میلادی تا ۲۰۰۹ میلادی رشدی بیش از ۵/۸٪ داشته است. بررسی‌ها نشان می‌دهند که تولید پلی‌پروپیلن از ۵۲ میلیون تن در سال ۲۰۰۸ میلادی به حدود ۶۰ میلیون تن در سال ۲۰۱۲ میلادی رسیده است (شکل ۱) [۳۴، ۲۶]. تقاضای بازار جهانی پلی‌پروپیلن در سال ۲۰۱۳ میلادی حدود ۶۵ میلیون تن بود که انتظار می‌رود این مقدار با رشد ۵/۸٪ تا سال ۲۰۱۸ میلادی به حدود ۸۶ میلیون تن برسد.

### سازوکار رشد زنجیر در پلیمریزاسیون ۱-آلکن

در سال ۱۹۵۰ میلادی برای اولین بار کاربرد فلزهای واسطه به‌عنوان کاتالیست در پلیمریزاسیون اولفین‌ها مطرح شد. در سال ۱۹۶۴ میلادی برای پلیمریزاسیون کاتالیستی سازوکار کاسی. آرلمان<sup>(۷)</sup>

بلکه جایگزین مواد دیگری همچون کاغذ، چوب، فلز [۱۷]، شیشه و بتون نیز شده است [۱۲]. پلی‌اولفین‌ها در زندگی روزانه‌ی ما کاربردهای گسترده‌ای دارند و به‌دلیل داشتن ویژگی‌های دلخواهی مانند چگالی پایین و مقاومت زیاد در محیط واکنش در بسته‌بندی مواد و تهیه‌ی الیاف<sup>(۱)</sup>، اسفنج<sup>(۲)</sup> [۱۸، ۱۱]، ظرف‌ها، فیلم‌ها [۱۹]، ورقه‌ها، لوله‌ها، قطعه‌های خودرو، قطعه‌های الکترونیکی، فرآورده‌های بهداشتی و پزشکی، اسباب‌بازی‌ها، وسیله‌های آشپزخانه، ماده‌های ساختمانی و کشاورزی استفاده می‌شوند [۱۷]. پلاستیک‌ها به‌عنوان موادی با کاربردی همه‌جانبه در زندگی پیشرفته‌ی امروزی کاربرد دارند. پلاستیک‌ها همان پلیمرها یا ماکرومولکول‌های بلند زنجیری هستند که از تکرار مولکول‌های کوچک یا مونومرها تشکیل شده‌اند [۱۱].

پلی‌اولفین‌ها شامل پلی‌اتیلن‌ها (PEs)، پلی‌پروپیلن‌ها (PPs)، کوپلیمرهای بی‌شکل<sup>(۳)</sup> تشکیل شده از اتیلن و  $\alpha$ -اولفین‌ها و الاستومرهای اتیلن - پروپیلن - مونومرهای دی‌ان (EPDM) هستند [۱۲]. ویژگی‌های فیزیکی پلیمرها نه‌تنها به نسبت مونومرها و وزن مولکولی آن‌ها بستگی دارد، بلکه به روش پلیمریزاسیونی که پلیمر با آن سنتز شده است نیز بستگی دارد. روش‌های پلیمریزاسیون بسیاری از جمله پلیمریزاسیون رادیکالی، کاتیونی و آنیونی برای سنتز پلیمرها وجود دارد. در این روش‌ها به‌ترتیب از حمله‌ی رادیکال، الکتروفیل و نوکلئوفیل برای اتصال مونومرها استفاده می‌شود. مشکل اساسی این روش‌ها عدم کنترل ساختار<sup>(۴)</sup> مولکولی پلیمر است.

### پلی‌پروپیلن

در میان پلی‌اولفین‌ها، پلی‌پروپیلن یکی از پرتقاضاترین پلاستیک‌ها در بازار جهانی است [۲۰]. پلی‌پروپیلن‌ها کاربردهای گسترده‌ای در زندگی روزانه‌ی بشر امروزی دارند و به‌دلیل برتری‌هایی همچون هزینه‌ی پایین تولید، اثرهای زیست‌محیطی کاهش یافته [۲۱]، فرایندپذیری خوب [۲۲]، سبک بودن، دمای ذوب بالا و داشتن خواص مکانیکی دلخواه از جمله استحکام [۲۴، ۲۳، ۲۰] و مقاومت در برابر ضربه و شفافیت به‌طور گسترده در صنعت پلاستیک استفاده می‌شوند [۲۴، ۲۳]. پلی‌پروپیلن‌ها از بسته‌بندی مواد [۲۵]،

(۱) Fibr

(۲) Foam

(۳) Amorphous

(۴) Morphology

(۵) Clean material

(۶) External donor

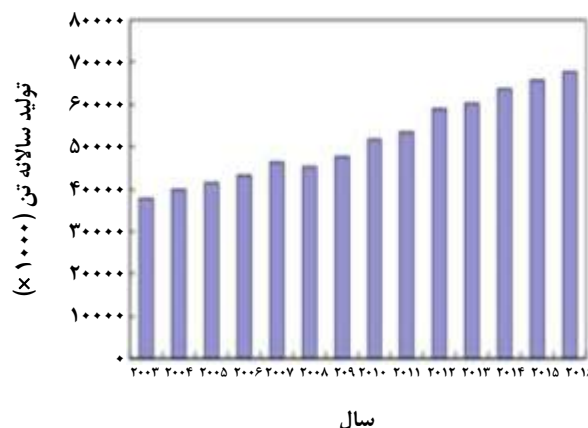
(۷) Cossee-Arlman

در پلیمریزاسیون اتیلن و افزایش فضاویژگی کاتالیست در پلیمریزاسیون پروپیلن انجام شده است [۳۷]. برای یک دوره بیش از ۶۰ سال پس از کشف کاتالیست‌های پلیمریزاسیون، پژوهش‌های بسیاری در زمینه سنتز این کاتالیست‌ها به‌منظور دستیابی به دو هدف عمده: (۱) افزایش فعالیت کاتالیست‌ها و (۲) افزایش بخش متبلور پلیمر ایزوتاکتیک انجام شده است.

اولین کاتالیست‌ها که نام زیگلر - ناتا را به خود اختصاص داده‌اند شامل ترکیباتی از فلزهای واسطه‌ی گروه‌های ۱۰-۴ (به‌طور معمول زیرکونیوم، تیتانیوم و وانادیوم) با آلکیل‌ها یا هیدریدهای گروه‌های ۱، ۲، ۱۳ یا ۱۴ هستند (اسیدهای لوئیس) [۳۸]. اسیدهای لوئیس از ترکیب‌های هالوژن‌دار و بر اساس انحلال‌پذیری آن‌ها در حلال‌های هیدروکربنی (یا هیدروکربن‌های کلردار) بدون نیاز به حلال‌های قطبی انتخاب می‌شوند [۳۹]. این کاتالیست‌ها به یادبود کارل زیگلر<sup>(۲)</sup> و جولینو ناتا<sup>(۳)</sup> نام‌گذاری شده‌اند [۵]. در اوایل دهه‌ی ۱۹۵۰ این شیمی‌دانان اولین ترکیب‌های فعال کاتالیستی شامل ترکیب تیتانیوم کلرید با آلکیل‌آلومینیوم  $(TiCl_4-AlEt_3, TiCl_4-AlEt_2Cl)$  را برای پلیمریزاسیون آلکن‌ها کشف کردند [۴۰، ۱۲، ۱۱].

زیگلر در اواخر سال ۱۹۵۳ میلادی (در پژوهشگاه ماکس پلانک، آلمان) موفق به پلیمریزاسیون گاز اتیلن با استفاده از سامانه کاتالیستی  $TiCl_4-AlEt_3$  در شرایط ملایم شد و پلی‌اتیلنی با وزن مولکولی بسیار بالا تولید کرد. چند ماه بعد ناتا و همکاران (در پلی‌تکنیک میلان) موفق به پلیمریزاسیون پروپیلن با سامانه کاتالیستی  $TiCl_4-AlEt_2Cl$  شدند [۴۱، ۳۸، ۱۶]. سپس به تعیین اصول و سازوکار این سیستم‌های کاتالیستی در پلیمریزاسیون پروپیلن پرداختند و با بررسی ویژگی‌ها و ساختار پلیمرهای تولید شده با این کاتالیست‌ها [۵]، متوجه وجود چندین ایزومر فضایی با ویژگی‌های فیزیکی متفاوت در آن‌ها شدند [۱۶]. سرانجام زیگلر و ناتا به‌طور مشترک موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۶۳ میلادی شدند [۴۴-۴۲، ۵]. کشف برجسته‌ی زیگلر و ناتا منجر به آغاز صنعت پلی‌اولفین‌ها شد و پژوهش‌های جهانی برای تولید پلی‌اولفین‌های با کارایی و بازده بالا آغاز شد [۱۲].

شرایط واکنش برای این نوع پلیمریزاسیون در مقایسه با پلیمریزاسیون رادیکالی که در شرایط دما و فشار بالا انجام می‌شود، بسیار ملایم است. کاتالیست‌های زیگلر - ناتا ناهمگن بوده



شکل ۱- تولید سالانه‌ی پلی‌پروپیلن با کاتالیست‌های زیگلر - ناتا [۳۳].

پیشنهاد شد [۳۵، ۱۶]. این سازوکار به‌صورت تک‌فلزی است و مرکز فعال پیوند فلز واسطه - کربن است [۱۶]. همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود، در این سازوکار، فلز به زنجیر پلیمری در حال رشد  $(-CH_2R-)$  و به مونومر متصل است. اتصال مونومر به انتهای زنجیر پلیمر از طریق اتصال جابه‌جا شونده است، به این‌صورت که، زنجیر پلیمری در حال رشد از محل اتصال به فلز جدا شده و به‌طرف مونومر مهاجرت می‌کند و پیوند C-C تشکیل می‌دهد. بنابراین مونومر بین فلز مرکزی و زنجیر پلیمری در حال رشد قرار می‌گیرد.

اهمیت کشف و پیشرفت کاتالیست‌های فلزهای واسطه در پلیمریزاسیون اولفین‌ها و سنتز مواد پلی‌اولفینی بسیار مشهود است. پلیمریزاسیون کاتالیستی به‌دلیل کنترل ویژگی‌های فیزیکی و ریزساختاری پلیمر، فرآورده‌های دلخواهی را تولید می‌کند [۱۱]، زیرا این روش قابلیت انجام واکنش رشد زنجیر را بدون واکنش‌های انتقال زنجیر و یا واکنش پایان‌دار است و در نتیجه کنترل خوبی بر وزن مولکولی پلیمرها دارد. مواد پلی‌اولفینی تولید شده ممکن است به‌صورت پلیمرها یا کوپلیمرهای زنجیری با انتهای عامل‌دار، پلیمرهای ستاره‌ای و کوپلیمرهای دسته‌ای<sup>(۱)</sup> باشند [۳۶].

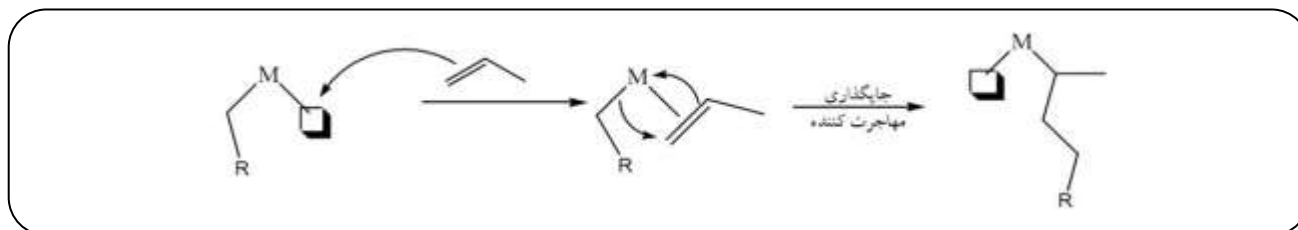
### تاریخچه‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا

صنعت پلی‌اولفین‌ها از زمان کشف اولین کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در سال ۱۹۵۰ میلادی تا به امروز رشدی فزاینده داشته است. تلاش‌های بسیاری برای افزایش فعالیت کاتالیست

(۱) Block

(۲) Karl Ziegler

(۳) Giulio Natta



شکل ۲- سازوکار کاسی - آرلمان برای پلیمریزاسیون کاتالیستی پروپیلن [۱۱].

با نسخه برداری<sup>(۶)</sup> از ساختار کاتالیست فراهم می‌سازند [۴۷]. ریزساختار و ویژگی‌های فیزیکی پلی‌اولفین‌های تولید شده به سامانه کاتالیست استفاده شده در پلیمریزاسیون بستگی دارد [۱۶]. از ویژگی‌های کاتالیست‌های زیگلر - ناتا می‌توان به حساسیت آن‌ها به اکسیژن و رطوبت [۴۹، ۴۸]، تعداد کم مرکزهای فعال [۳۷] و همچنین سرعت بالای پلیمریزاسیون در آن‌ها اشاره کرد [۵۰، ۱۶].

به دلیل وجود مراکز فعال بسیار در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، که منجر به توزیع وزن مولکولی پهن پلی‌اولفین‌ها می‌شود [۷]، پلی‌اولفین‌های تولید شده به وسیله‌ی این دسته از کاتالیست‌ها نسبت به کاتالیست‌های تک‌موضعی<sup>(۷)</sup> متالوسن ویژگی‌های مکانیکی ضعیفی دارند [۵۱]. البته با وجود کشف کاتالیست‌های متالوسن، اما در حال حاضر همچنان بخش بیشتری از پلی‌اولفین‌ها به وسیله‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا تولید می‌شوند [۵۳ - ۵۱].

### نسل‌های کاتالیست‌های زیگلر - ناتا

کاتالیست‌های زیگلر - ناتا برای تولید پلی‌پروپیلن‌های ایزوتاکتیک، به شش نسل طبقه‌بندی می‌شوند:

#### کاتالیست‌های نسل اول

در سال ۱۹۵۴ میلادی ناتا و همکاران سامانه کاتالیستی متشکل از  $\delta\text{-TiCl}_4$  فعال شده با  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  را گزارش دادند که همان کاتالیست زیگلر اصلاح شده بود. البته فضاویژگی پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک با این سامانه از ۴۰ تا ۹۰٪ در مقایسه با سیستم کاتالیست  $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$  زیگلر (R می‌تواند اتیل یا ایزوبوتیل باشد [۵۴]) بهبود یافت. اما فرآورده‌ی تولید شده برای کاربرد به‌عنوان پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک تجاری همچنان نیازمند مرحله‌های خالص‌سازی گسترده‌ای بود [۵۵].

و در محیط پلیمریزاسیون نامحلول هستند. این کاتالیست‌ها با داشتن مرکزهای فعال بسیار برای اتصال مونومر و زنجیر پلیمری، موجب ناسازگاری در فرآیند پلیمریزاسیون شده و در نتیجه کنترل ویژگی‌های پلیمر تولید شده را دشوار می‌سازند [۱۱].

در سال ۱۹۶۸ میلادی دومین کشف حیاتی توسط کاشیوا<sup>(۱)</sup> و همکاران (در شرکت میتسوبی<sup>(۲)</sup>) و گالی<sup>(۳)</sup> و همکاران (در شرکت مونتکاتینی<sup>(۴)</sup>) گزارش شد، و آن معرفی  $\text{MgCl}_2$  به‌عنوان پایه برای گونه‌های  $\text{TiCl}_4$  بود [۴۱]. این کاتالیست ( $\text{TiCl}_4$  بر پایه‌ی  $\text{MgCl}_2$  [۱۸]) فعالیت دو برابر کاتالیست‌های زیگلر - ناتا را بدون پایه در پلیمریزاسیون اتیلن نشان داد و همچنین قادر به کنترل ساختار پلیمر بود [۱۲]. کاتالیست‌های زیگلر - ناتا  $\text{TiCl}_4$  بر پایه‌ی  $\text{MgCl}_2$ ، با الکترون‌دهنده‌های گوناگون و کمک کاتالیست‌ها ترکیب می‌شوند و به‌طور معمول برای تولید پلی‌اتیلن‌ها و پلی‌پروپیلن‌های صنعتی استفاده می‌شوند [۲۱]. پژوهش‌های بیشتر روی سیستم‌های کاتالیستی منجر به بهبود فعالیت، فضاویژگی و ساختار کاتالیست جامد شد [۴۵].

ناهمگن بودن و تعدد مرکزهای فعال کاتالیست‌های زیگلر - ناتا سبب پیچیدگی آن‌ها شده است [۴۶]. این کاتالیست‌ها نقش چشمگیری در توسعه‌ی صنعت پلی‌اولفین‌ها داشتند. با وجود این که چگونگی عملکرد کاتالیست‌های ناهمگن به‌طور کامل مشخص نیست، اما مطالعه‌های سینتیکی<sup>(۵)</sup> آن‌ها نشان می‌دهد که  $\text{MgCl}_2$  نه تنها باعث افزایش تعداد مرکزهای فعال می‌شود بلکه منجر به افزایش ثابت سرعت رشد زنجیر پلیمری نیز می‌شود [۱۲]. بیشتر کاتالیست‌های صنعتی برای پلیمریزاسیون اولفین‌ها کاتالیست‌های ناهمگن هستند. این دسته از کاتالیست‌های ناهمگن، افزون بر قیمت پایین [۱۶]، امکان کنترل ساختار فرآورده‌های پلیمری را

(۱) Kashiwa

(۲) Mitsui

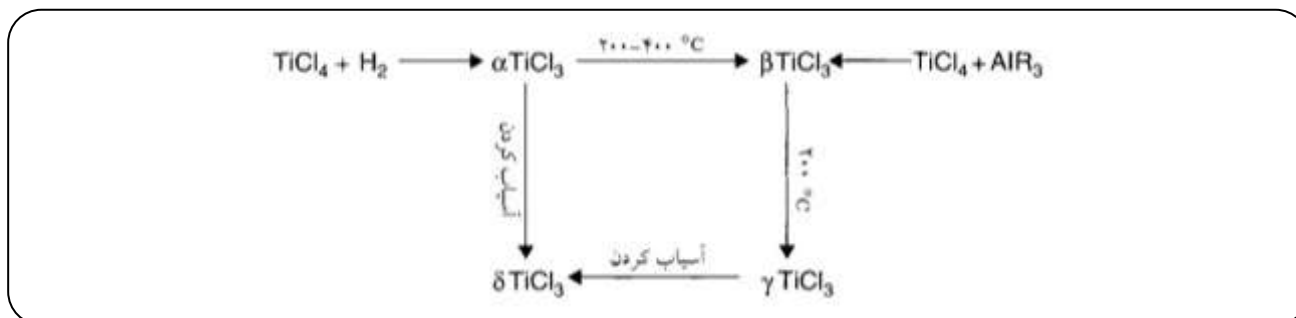
(۳) Galli

(۴) Montecatini

(۵) Kinetic

(۶) Replication

(۷) Single-Site



شکل ۳- انواع روش‌های تبدیل ساختارهای تیتانیوم تری کلرید به یکدیگر [۶۰].

کمک کاتالیست  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  بود [۵۶، ۵]. این افزایش فعالیت شاید به دلیل افزایش مساحت سطح بلورهای  $\text{TiCl}_3$  بود. متأسفانه فضاگزینی همچنان پایین و با کسر ۹۰٪ پلی پروپیلن ایزوتاکتیک بود. فرایند تولید پلی پروپیلن ایزوتاکتیک با استفاده از کاتالیست‌های نسل اول زیگلر - ناتا پیچیده و پرهزینه بود [۵۶]. در دهه‌ی ۱۹۶۰ میلادی به دلیل فعالیت و فضاگزینی پایین کاتالیست‌ها، فرایند خالص‌سازی وسیعی به وسیله‌ی استخراج با حلال به منظور حذف رنگ، باقیمانده‌های کاتالیست خورنده و پلی پروپیلن اتاکتیک چسبناک ضروری بود [۵۹]. ایزوتاکتیسیته‌ی پلی پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های نسل اول در جدول ۱ آورده شده است [۶۰].

#### کاتالیست‌های نسل دوم

این کاتالیست‌ها بر اساس  $\delta\text{-TiCl}_3$  بسیار پراکنده<sup>(۲)</sup> و مقدار کمی  $\text{AlCl}_3$  دارند. که در یک روش سنتزی خاص از  $\text{TiCl}_3$  و ترکیب‌های آلی آلومینیوم در دمای پایین‌تر از  $0^\circ\text{C}$  تهیه شده بودند [۵]. کارایی این دسته از کاتالیست‌ها با بهبود مساحت سطح کاتالیست و در حضور  $\text{AlCl}_3$ ، که می‌تواند به  $\text{TiCl}_3$  غیرفعال در توده متصل شود، و همچنین در حضور الکترون‌دهنده‌های ضعیف مانند دی‌آکیل‌اترها دارای ممانعت فضایی بهبود می‌یابند. نیلسن<sup>(۳)</sup> برای اولین بار این سامانه کاتالیست نو را مطالعه و بررسی کرد و آن را بهبود داد [۵۵].

در دهه‌ی ۱۹۷۰ میلادی شرکت سولوی<sup>(۴)</sup> کاتالیست  $\text{TiCl}_3$  را با فعالیت بهبود یافته معرفی کرد. این شرکت با اصلاح شیمیایی فاز جامد به دست آمده از مخلوط  $\text{TiCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  با دی‌ایزوپروپیل‌اتر، که به منظور استخراج  $\text{AlCl}_3$  متبلور افزوده شده بود، شکل  $\beta\text{-TiCl}_3$  را با تخلخل بیش‌تر تولید کرد. این کاتالیست

پس از اولین موفقیت در پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی پروپیلن که منجر به تولید پلی پروپیلن ایزوتاکتیک شد. گروه ناتا متوجه شدند که در مرحله‌ی تهیه‌ی کاتالیست، افزودن کمک کاتالیست آلومینیوم تری اتیل ( $\text{AlEt}_3$ ) به محلول هیدروکربن  $\text{TiCl}_3$  منجر به کاهش مراکز فلزی کاتالیست و تولید سوسپانسیون ناهمگن  $\text{TiCl}_3$  می‌شود [۵۶]. ناتا و همکاران کشف کردند که  $\text{TiCl}_3$  بسیار فضاگزین است و دارای چهار حالت تبلور  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$  و  $\delta$  است [۵۴، ۵۶، ۱۹]. از بین ساختارهای  $\text{TiCl}_3$  سه ساختار بسیار فضاویژه‌ی  $\alpha$ ،  $\gamma$  و  $\delta$  به صورت تک‌لایه‌های مشبک بنفش رنگ هستند [۵۷]. ساختارهای هندسی  $\alpha$ ،  $\gamma$  و  $\delta$  به ترتیب دارای ساختارهای فشرده هگزاگونال (hcp)، فشرده مکعبی (ccp) و یک ساختار نامنظم به صورت یک در میان هگزاگونال و مکعبی هستند [۳۴، ۵۴، ۵۸]. در صورتی که  $\beta\text{-TiCl}_3$  به رنگ قهوه‌ای بوده و ساختاری رشته‌ای و شبیه به زنجیر دارد [۵۷، ۵۴].

واکنش تیتانیوم تتراکلرید با آلومینیوم کلرودی اتیل ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ) در دمای پایین ترکیب  $\beta\text{-TiCl}_3$  را تولید می‌کند. با گرما دادن این پیش‌ماده در بازه‌ی دمایی  $160\text{--}200^\circ\text{C}$  ساختار  $\beta\text{-TiCl}_3$  به ساختار فضاگزین  $\gamma\text{-TiCl}_3$  (ذره‌های متخلخل با قطر به نسبت کم  $(20\text{--}40\ \mu\text{m})$ ) [۳۴] تبدیل می‌شود (شکل ۳) [۵۶]. البته این کاتالیست‌ها فعالیت  $(1\ \text{kg PP/g Cat})$  و فضاویژگی به نسبت پایینی دارند. به طوری که حذف باقیمانده‌ی کاتالیست‌های بنفش (خاکسترزایی<sup>(۱)</sup>) [۳۷] و جداسازی جزء پلیمر اتاکتیک و ایزوتاکتیک ضروری است [۲۳، ۵۶].

بهبود نهایی کاتالیست‌های نسل اول زیگلر - ناتا برای تهیه‌ی کاتالیست‌های بسیار فعال‌تر از کاتالیست  $\text{TiCl}_3$  خالص، شامل مخلوطی از  $\text{TiCl}_3$  (شکل هندسی  $\delta$ ) و  $\text{AlCl}_3$  در ترکیب با

(۱) De-ashing

(۲) Dispersed

(۳) Neilsen

(۴) Solvay Company

جدول ۱- ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های نسل اول [۶۰]

کاتالیست	کمک کاتالیست فلز آلکیل‌دار	ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن (%)
$\beta$ -TiCl <sub>3</sub>	آلومینیوم تری‌اتیل	۴۰-۵۰
$\delta$ -TiCl <sub>3</sub>	آلومینیوم تری‌اتیل یا آلومینیوم دی‌اتیل کلرو	۹۶-۹۸
$\delta$ -TiCl <sub>3</sub>	بریلیوم دی‌اتیل	۹۴-۹۶
$\delta$ -TiCl <sub>3</sub>	منیزیم دی‌اتیل	۷۸-۸۵
$\delta$ -TiCl <sub>3</sub>	روی دی‌اتیل	۳۰-۴۰
VCl <sub>3</sub>	آلومینیوم تری‌اتیل	۷۳
TiCl <sub>2</sub>	آلومینیوم تری‌اتیل	۷۵

پروپیلن، فضاویژگی پایینی داشتند [۶۳]. فضاویژگی در این نمونه برای پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک کمتر از ۵۰٪ (۴۰-۵۰٪) بود [۵۴، ۵۶]. افزودن بازهای لوئیس به سامانه کاتالیست جامد (الکترون‌دهنده‌های درونی) توسط مونته‌دیسون<sup>(۱)</sup> در اوایل سال ۱۹۷۰ میلادی [۵۴] و همچنین افزودن یک کمک کاتالیست آلی آلومینیوم‌دار منجر به کشف کاتالیست‌هایی با فضاویژگی بالا برای پلیمریزاسیون پروپیلن و  $\alpha$ - اولفین‌های بزرگ‌تر شد [۶۳، ۶۴]. افزودن بازهای لوئیس در مرحله‌ی تهیه‌ی  $MgCl_2$  فعال شده، کاتالیست‌های زیگلر - ناتای مورد استفاده برای تولید پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک را به کاتالیست‌های بسیار فعال و فضاویژه تبدیل کرد [۵۶]. عملکرد الکترون‌دهنده‌ها در کاتالیست‌های بر پایه‌ی  $MgCl_2$  از طریق اثرهای الکترونی و فضایی بر گونه‌های فعال است [۶۵].

در این کاتالیست‌ها استرهای اسیدهای آلی به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های درونی استفاده می‌شوند. الکترون‌دهنده‌ی رایج در این نسل اتیل‌بنزوات است. البته استرهای اسیدهای آلیفاتیک و آروماتیک دیگر نیز به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های درونی استفاده می‌شوند. کاتالیست‌های نسل سوم اغلب در ترکیب با سامانه‌های دوتایی شامل کمک کاتالیست  $AlEt_3$  و الکترون‌دهنده‌های بیرونی استفاده می‌شوند [۵]. الکترون‌دهنده‌های بیرونی به‌طور معمول استرهایی از اسیدهای آروماتیک اتیل‌تولوات [۶۳] یا پارامتیل‌تولوات [۵۶] هستند و در نسبت‌های مولی [استر]: [Al] حدود ۱:۳ به‌کار برده می‌شوند (شکل ۴) [۵]. الکترون‌دهنده‌های درونی استری با برهمکنش گروه‌های کربونیل با مرکزهای اسید لوئیس پایه روی سطح‌های  $MgCl_2$  جذب می‌شوند [۶۶].

با مقدارهای کم آلومینیوم افزایشی ۵ برابری را در مقدار تولید پلی‌پروپیلن (۵-۲۵ kg PP/g Cat) نشان داد و فضاویژگی پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک را به حدود ۹۵٪ افزایش داد. این مقدار برای چشم‌پوشی از حذف کسر اتاکتیک به اندازه‌ی کافی بزرگ است [۵۶، ۵۵]. البته در این کاتالیست‌ها بیشتر نمک تیتانیوم در کاتالیست غیرفعال بوده و به‌صورت ناخالصی آلاینده در پلیمر باقی می‌ماند و نیاز به حذف شدن دارد [۶۱].

#### کاتالیست‌های نسل سوم

تلاش برای افزایش فعالیت کاتالیست‌ها، منجر به کشف نسل تازه‌ای از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا با پایه‌هایی با مساحت سطح بالا شامل سیلیکا ( $SiO_2$ )، آلومینا ( $Al_2O_3$ ) و هیدروکسیدهای - منیزیم شد. این روش برای تولید پلی‌اتیلن برخلاف پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک مناسب بود. کاتالیست‌های تیتانیوم بر پایه‌ی  $SiO_2$  برای تولید پلی‌پروپیلن با ایزوتاکتیسیته‌ی پایین فعالیت بسیار کمی دارند. در اواخر دهه‌ی ۱۹۶۰ میلادی شرکت‌های مونته‌کاتینی و میتسویی به‌طور مستقل  $MgCl_2$  فعال شده را به‌عنوان پایه برای کاتالیست‌های زیگلر - ناتا معرفی کردند. پایه‌ی  $MgCl_2$  باعث پایدار شدن و تثبیت مرکزهای فعال در کاتالیست شده و در نتیجه فعالیت کاتالیست را افزایش می‌دهد [۶۲، ۵۶].

اولین کاتالیست‌های  $AlR_2/TiCl_4$  بر پایه‌ی  $MgCl_2$  برای پلیمریزاسیون اتیلن استفاده شدند. استفاده از پایه‌ی  $MgCl_2$  با کم‌ترین اندازه‌ی بلور (به‌وسیله‌ی آسیاب کردن) فعالیت بسیار بالایی را برای کاتالیست‌های تیتانیوم - منیزیم به‌همراه داشت [۵۶]. این کاتالیست‌ها علیرغم فعال بودن برای پلیمریزاسیون اتیلن و

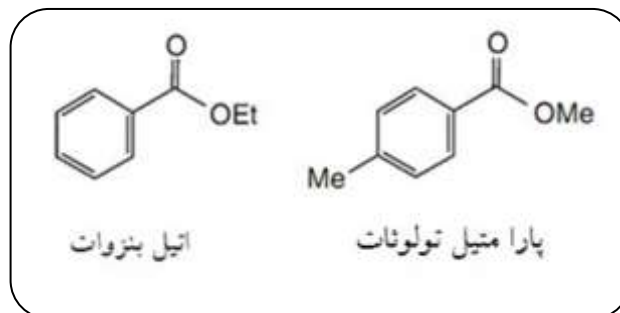
(1) Montedison

اتاکتیک به صورت فیزیکی از پلی پروپیلن ایزوتاکتیک جدا می شود [۵۶].

### کاتالیست های نسل چهارم

در اوایل دهه ی ۱۹۸۰ میلادی با کشف دسته ی جدیدی از الکترون دهنده ها [۵۶]، کاتالیست های نسل چهارم معرفی شدند. کاتالیست های ناهمگن نسل چهارم زیگلر - ناتا متشکل از فلزهای واسطه (به طور معمول  $TiCl_4$ ) نشانده شده روی  $MgCl_2$ ، به همراه کمک کاتالیست مانند آلومینیم تری اتیل بودند [۷۰]. این کاتالیست ها فضاویژگی بالا (۹۶٪) و فعالیت پایدار در فرایند پلیمریزاسیون دارند و در پلیمریزاسیون در فاز مایع یا گاز پروپیلن، به مرحله ی شستشوی پودر پلیمر (به منظور حذف باقیمانده های کاتالیست و اجزای پلی پروپیلن اتاکتیک)، و خشک کردن حلال هیدروکربنی نیاز ندارند. در این کاتالیست ها استرهای دی اسیدهای آروماتیک (به طور معمول دی آلکیل فتالات)، به جای استرهای یک اسیدی آروماتیک به عنوان الکترون دهنده ی درونی به کار برده می شوند و با ترکیب دوتایی کمک کاتالیست  $(AlEt_3)$  و الکترون دهنده ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن استفاده می شوند. ترکیب های سیلانی  $R_xSi(OR')_{4-x}$  (فنیل تری اتوکسی - آلکیل تری متوکسی - و دی آلکیل دی متوکسی سیلان) [۶۳] یا استال ها  $R'R''C(OMe)_2$  می توانند به عنوان الکترون دهنده های بیرونی به کار برده شوند (شکل ۵). هنگامی که سیستم های کاتالیست زیگلر - ناتا با مخلوطی از کمک کاتالیست  $AlEt_3$  و الکترون دهنده ی بیرونی آریل آلکوکسی سیلان با نسبت  $[Al]:[Si]$  برابر با ۱۰:۱ تا ۲۰:۱ استفاده شوند پلیمرهایی با درصد بالای مواد متبلور (۹۹-۹۵٪) تولید می کنند [۵].

حجم فضایی استخلاف های هیدروکربنیل متصل به سیلیکون در (شکل ۵)، از حذف آن ها در برهمکنش با کمک کاتالیست آلومینیوم آلکیل جلوگیری می کند. ساختار الکترون دهنده های آلکوکسی سیلان تأثیر مهمی بر توزیع وزن مولکولی پلی اولفین های تولید شده دارند. به عنوان مثال با استفاده از الکترون دهنده ی بیرونی دی سیکلوپنتیل دی متوکسی سیلان (شکل ۶) در پلیمریزاسیون پروپیلن، پلی پروپیلن هایی بسیار ایزوتاکتیک با توزیع وزن مولکولی به نسبت پهن تولید می شوند. این ویژگی برای تولید پلی پروپیلن هایی که نیاز به دمای ذوب بالایی (مانند لوله های اکستروژن<sup>(۱)</sup> و صفحه های ضخیم<sup>(۲)</sup>) دارند، ایده آل است.



شکل ۴- نمونه هایی از الکترون دهنده های درونی و بیرونی کاتالیست های نسل سوم زیگلر - ناتا [۵۶].

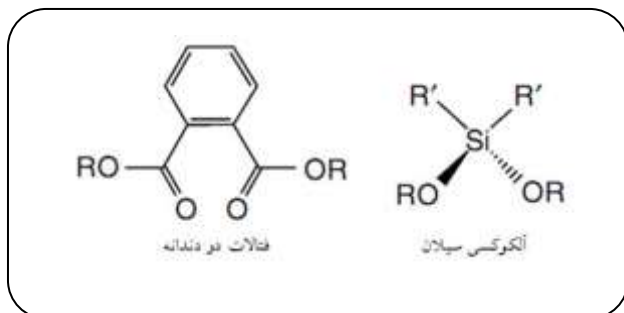
کاتالیست های نسل سوم با آسیاب کردن (آسیاب گلوله ای)  $TiCl_4$  و  $MgCl_2$  در حضور استرهای اسید آروماتیک (الکترون دهنده های درونی) تهیه می شوند. سپس کاتالیست با مخلوط کمک کاتالیست شامل  $AlEt_3$  یا  $Al(i-C_4H_9)_3$  و یک استر اسید آروماتیک (الکترون دهنده ی بیرونی) به طور معمول اتیل بنزوات یا اتیل آنیزات ترکیب می شود [۵۶، ۵]. فرایند آسیاب گلوله ای برای غلبه بر مساحت سطح پایین  $MgCl_2$ ، که منجر به برهمکنش ضعیف  $TiCl_4$  و  $MgCl_2$  می شود به طور گسترده به کار برده می شود [۶۷]. آسیاب گلوله ای باعث شکستن ساختار بلور  $MgCl_2$  شده و از این طریق باعث کاهش اندازه ی بلور و افزایش مساحت سطح آن می شود [۶۸، ۶۷] و بلورهای بسیار کوچک با قطر کم تر از ۳ nm و ساختار بسیار نامنظم ایجاد می شوند. جذب  $TiCl_4$  روی سطوح متبلور  $MgCl_2$  فعال شده، مرکزهای اکتاهدرال تیتانیوم را تولید می کند. این مرکزها به عنوان پیش ماده برای تولید مرکزهای فعال و فضاگزين استفاده می شوند [۶۹، ۶۳]. الکترون دهنده های درونی و بیرونی به طور معمول از طریق بهینه سازی تجربی انتخاب می شوند.

نقش الکترون دهنده ی درونی پایدار کردن پیش ماده ی تیتانیوم (IV)، جلوگیری از تشکیل مرکزهای تیتانیوم (II) به دلیل کاهش بیش تر تیتانیوم (IV) در حضور کمک کاتالیست  $AlR_3$  و افزایش فضاویژگی کاتالیست در پلیمریزاسیون پروپیلن است. در صورتی که نقش الکترون دهنده های بیرونی جایگزینی با الکترون دهنده های درونی خارج شده از کاتالیست در واکنش با کمک کاتالیست آلومینیوم آلکیل است. پلی پروپیلن های تولید شده با کاتالیست های نسل سوم زیگلر - ناتا نیازی به مرحله ی شستشو با الکل [۶۳] و فرایند خاکستری زدایی ندارند. البته همچنان ۱۰-۶٪ پلی پروپیلن

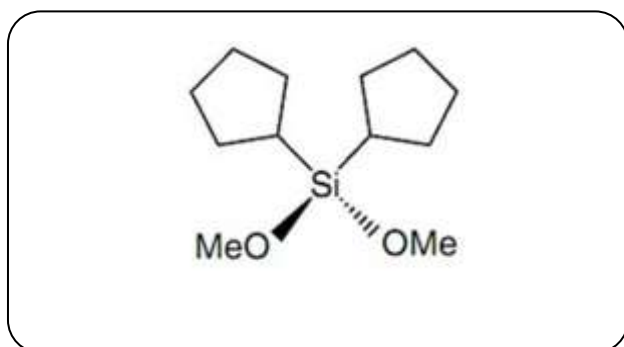
(۱) Extrusion

(۲) Thick sheets

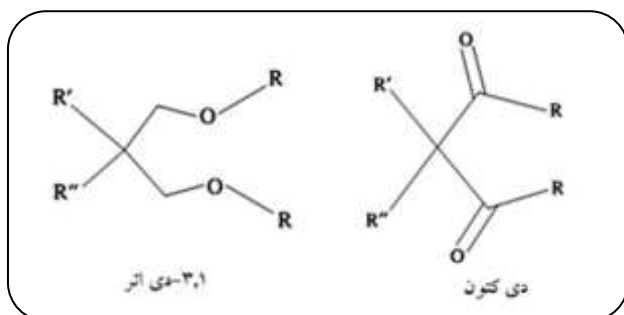




شکل ۵ - ساختار کلی فتالات‌ها [۷۸، ۸] و آلکوکسی‌سیلان‌های [۷۸] مصرفی در نسل چهارم کاتالیست‌های زیگلر - ناتا [۷۱].



شکل ۶ - الکترون‌دهنده‌ی بیرونی دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان [۵۶].



شکل ۷ - ساختار کلی دی‌اترها و دی‌کتون‌های مورد استفاده در نسل پنجم کاتالیست‌های زیگلر - ناتا [۵].

استفاده از این کاتالیست‌ها منجر به ساده‌شدن فرایند پلیمریزاسیون و حذف برخی از مرحله‌ها مانند حذف کاتالیست، جداسازی پلیمر بی‌شکل و مونومر واکنش نداده، می‌شود. همچنین به دلیل نداشتن سیال خروجی، از نظر زیست‌محیطی نیز بی‌خطر است [۲]. به‌طور کلی ساده‌سازی فرایندها از نظر اقتصادی دلخواه است. افزون بر این کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱-دی‌اتر کنترل خوبی بر وزن مولکولی [۷۵] و ساختار

پلی‌پروپیلن‌هایی با وزن مولکولی پایین و توزیع وزن مولکولی باریک برای کاربردهای ریسندگی فیبر<sup>(۱)</sup> استفاده می‌شوند.

برتری مهم کاتالیست‌های نسل چهارم انتخاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی آلکوکسی‌سیلان مناسب به‌منظور کنترل نظم فضایی و توزیع وزن مولکولی پلیمر با بهینه‌سازی تجربی است، به‌طوری که قابلیت کوپلیمریزاسیون اتیلن را نیز داشته باشد. الکترون‌دهنده‌ی درونی دودندانه‌ی فتالات منجر به افزایش پایداری این کاتالیست‌ها در مقایسه با کاتالیست‌های نسل سوم شده است. به‌دلیل فعالیت و طول عمر بالای این دسته از کاتالیست‌ها مقدار تولید به بیش از ۷۰ kg PP/g Cat رسیده است [۵۶].

در حال حاضر برای تولید پلی‌پروپیلن‌های ایزوتاکتیک در صنعت از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا بر پایه‌ی  $MgCl_2$  با الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌استر فتالیک اسید استفاده می‌شود. البته افزودن الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن برای بهبود ویژگی‌های پلی‌پروپیلن ضروری است [۷۲]. الکترون‌دهنده‌های بیرونی مورد استفاده برای نسل چهارم کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در کنترل فعالیت و فضاویژگی کاتالیست و همچنین در توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن نقش مهمی بازی می‌کنند [۲۵].

### کاتالیست‌های نسل پنجم

در اواخر دهه‌ی ۱۹۸۰ میلادی نسل جدیدی از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا معرفی شد [۵۶]. در این کاتالیست‌ها از الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱-دی‌اتر یا  $\beta$ -دی‌کتون استفاده می‌شود (شکل ۷) [۷۴، ۷۳، ۲۰، ۵]. الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱-دی‌اتر (۳،۱-دی‌متوکسی‌پروپان) با دو استخلاف آلکیل در موقعیت (۲)، کاتالیست‌های تجاری قابل‌پذیرشی را تولید می‌کنند. این نسل از کاتالیست‌ها به‌دلیل کوئوردینه شدن قوی با پایه، نیاز به الکترون‌دهنده‌ی بیرونی ندارند و برای پلیمریزاسیون پروپیلن تنها ترکیب ساده‌ی  $AIR_3$  کافی است. بنابراین با حذف الکترون‌دهنده‌ی بیرونی از پلیمریزاسیون پروپیلن هزینه‌های تولید کاهش یافته و فن‌آوری سنتز کاتالیست ساده می‌شود. البته کارایی این کاتالیست‌ها با افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی بهبود می‌یابد [۷۳، ۲۰، ۵]. فعالیت کاتالیست‌های نسل پنجم به ۱۰۰ kg PP/g Cat رسیده است و همچنین پلی‌پروپیلن‌های تولید شده توزیع وزن مولکولی به نسبت باریکی دارند [۵۶].

(۱) Fiber-spinning

پلی پروپیلن تولید شده دارند و به مقدارهای تیتانیوم و ترکیب‌های آلکیل آلومینیوم کم‌تری نیاز دارند [۷۶].

تأثیر چشمگیر الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱- دی‌اتر در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا را می‌توان به فاصله‌های کوتاه بین اتم‌های اکسیژن گروه‌های آلکوکسی، برای اتصال به یون‌های منیزیم همانند روی سطح (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  نسبت داد [۷۵].

بنابراین فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن عاملی مؤثر بر کارایی الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری است [۷۴]. دی‌اترها از طریق زوج الکترون‌های غیرپیوندی دو اتم اکسیژن با اتم‌های  $Mg$  بلور  $MgCl_2$  کوئوردینه می‌شوند و منجر به افزایش چگالی الکترونی در اطراف اتم‌های  $Ti$ ، که با پل‌های کلر به اتم‌های  $Mg$  بلور  $MgCl_2$  کوئوردینه شده‌اند، می‌شوند [۷۷]. هنگامی که استخلاف‌های موقعیت (۲) ترکیب‌های ۳،۱- دی‌متوکسی‌پروپان حجیم باشند [۸۰] و فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن در آن‌ها نزدیک به  $3 \text{ \AA}$  ( $3/2 - 2/8 \text{ \AA}$ ) باشد کاتالیست‌های زیگلر - ناتا کارایی دلخواهی در پلیمریزاسیون دارند [۷۹، ۷۸، ۲۳]. اگر فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن گروه‌های آلکوکسی از این محدوده فاصله بگیرد کارایی کاتالیست‌ها کاهش می‌یابد (جدول ۲) [۲۳].

فعالیت کاتالیست‌های نسل پنجم دو برابر کاتالیست‌های نسل چهارم است. البته به دلیل فضاویژگی پایین و توزیع وزن مولکولی باریک پلی‌پروپیلن‌های تولید شده، که برای استحکام و جریان‌پذیری مذاب پلیمر نقص محسوب می‌شود، کاربرد این پلیمرها به موردهای ویژه محدود شده است [۲۳]. الکترون‌دهنده‌های درونی دودندانه‌ی ۳،۱- دی‌اترها نه تنها فاصله‌ی O-O مناسب برای کوئوردینه شدن مؤثر با پایه‌ی  $MgCl_2$  را دارند، بلکه برخلاف استرهای فتالاتی در تماس با کمک کاتالیست  $AlEt_3$  از پایه حذف نمی‌شوند و برخلاف آلکوکسی‌سیلان‌ها در مرحله‌های تهیه‌ی کاتالیست با  $TiCl_4$  واکنش نمی‌دهند [۷۸]. سال‌های پس از ۱۹۹۰ میلادی به منظور افزایش فعالیت و فضاویژگی کاتالیست‌ها، به مطالعه و بررسی الکترون‌دهنده‌های نوین اختصاص داده شد. به‌عنوان نمونه می‌توان به کشف الکترون‌دهنده‌های درونی مالونات (۱۹۹۸ میلادی)، گلوترات (۲۰۰۰ میلادی)، مالئات (۲۰۰۳ میلادی)، و  $\beta$ -کتواستر (۲۰۰۵ میلادی) اشاره کرد (شکل ۸) [۲۳].

### کاتالیست‌های نسل ششم

سوکسینات‌ها برای اولین بار در سال ۱۹۹۹ میلادی، به‌عنوان

همان‌گونه که در جدول ۳ دیده می‌شود به دلیل پیشرفت‌های پیوسته در فن‌آوری کاتالیست‌ها، صنعت پلی‌پروپیلن رشد چشمگیری داشته است [۲۳]. کارایی کاتالیست‌ها به‌طور چشمگیری نسل به نسل بهبود یافت. فعالیت کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در شرایط معمول پلیمریزاسیون (مونومر مایع، هیدروژن، دمای  $70^\circ C$  و مدت زمان پلیمریزاسیون ۲-۱ h) از  $15-30 \text{ kg PP/g Cat}$  در نسل چهارم رسیده و با کشف کاتالیست‌های دی‌اتری نسل پنجم به  $80-160 \text{ kg PP/g Cat}$  افزایش یافت [۸۱، ۷۹].

### کمک کاتالیست‌های آلکیل‌های فلزی

کمک کاتالیست یک ترکیب آلی - فلزی (به‌طور معمول آلومینیوم آلکیل) است [۸۵]، که به‌عنوان ترکیبی ضروری برای کاتالیست‌های ناهمگن زیگلر - ناتا به کار برده می‌شود. این ترکیب‌های آلی - فلزی کاتالیست‌های  $TiCl_4$  بر پایه‌ی  $MgCl_2$  را با آلکیل‌دار کردن [۸۷، ۸۶، ۴۸] و کاهش  $TiCl_4$  به حالت‌های اکسایش پایین‌تر، به مراکز فعال تبدیل می‌کند [۸۸]. واکنش گونه‌های تیتانیوم با کمک کاتالیست آلومینیوم تری‌آکیل ( $AlR_3$ ) شامل کاهش گونه‌های تیتانیوم (IV) به گونه‌های تیتانیوم (III) و (II)، آلکیل‌دار کردن گونه‌های تیتانیوم با تشکیل پیوند  $Ti-C$  برای جایگذاری مونومر [۹۰، ۸۹، ۵۷]، و تشکیل کمپلکس بین گونه‌های تیتانیوم کاهش‌یافته و ترکیب‌های  $AlCl_xR_{3-x}$  است [۹۱].

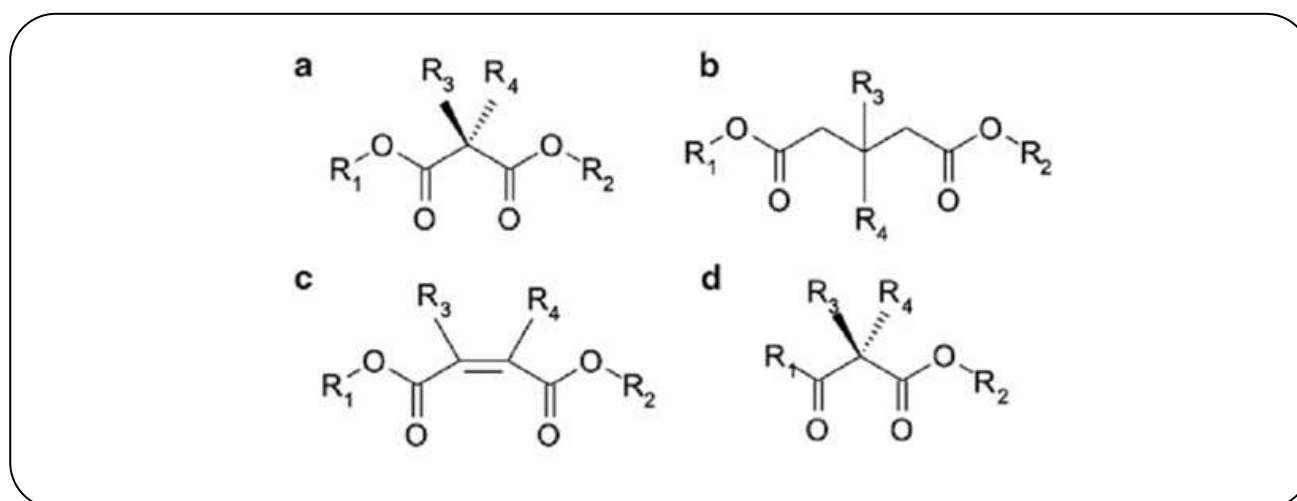
حالت‌های اکسایش گونه‌های تیتانیوم در فرایند پلیمریزاسیون از (IV) تا (II) متغیر است. توزیع این مراکز فعال بستگی به غلظت کمک کاتالیست و زمان واکنش دارد [۸۸]. سوگا<sup>(۱)</sup> و همکاران گزارش دادند که گونه‌های تیتانیوم (II) و تیتانیوم (III) در پلیمریزاسیون اتیلن فعال هستند [۹۲، ۸۸، ۸۷]. در صورتی که پلیمریزاسیون  $\alpha$ - اولفین‌ها (مانند پروپیلن) تنها با گونه‌ی تیتانیوم (III) انجام می‌شود [۹۳، ۸۷، ۴۹]. بنابراین افزایش کمک کاتالیست بیش از مقدار بهینه در پلیمریزاسیون پروپیلن، به دلیل تبدیل گونه‌های تیتانیوم (III) به گونه‌های غیرفعال

(۱) Soga

جدول ۲- تعدادی از الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱- دی‌اتر استفاده شده در کاتالیست‌های نسل پنجم زیگلر - ناتا [۸۰، ۲].

الکترون‌دهنده‌ی ۳،۱- دی‌اتری	فاصله O-O (Å)	مقدار تولید (kg PP/g Cat)	ایزوتاکتیسیته (%)
	۲،۹-۴،۷	۴،۰	۶۴،۹
	۳،۹-۷،۲	۳۰،۰	۷۴،۹
	۲،۷-۴،۸	۳۵،۰	۸۹،۸
	۲،۹	۴۰،۰	۹۴،۹
	۳،۰	۴۲،۰	۹۶،۴
	۲،۷-۳،۲	۳۳،۰	۹۳،۶
	۲،۸	۶۰،۰	۹۶،۹
	۲،۸	۵۲،۰	۹۷،۵

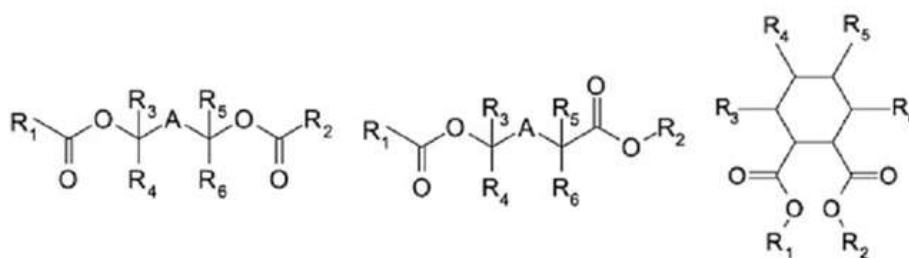
شرایط پلیمریزاسیون: راکتور ۴۱، پروپیلن ۱/۲ Kg، هیدروژن ۱،۷۱، آلومینیوم تری‌اتیل ۲/۵ mmol/L، دما ۷۰ °C، زمان ۲h



شکل ۸ - الکترون‌دهنده‌های درونی (a) مالونات (b) گلوترات  $\beta$ ،  $\beta$ - استخلاف‌شده (c) مالئات ۳،۲- استخلاف‌شده (d)  $\beta$ -کتو استرها [۲۳].

جدول ۳- نسل‌های کاتالیست‌های زیگلر - ناتا برای پلیمریزاسیون پروپیلن [۸۴ - ۸۲، ۷۱، ۶۰].

نسل	تاریخ	ترکیب کاتالیست	فعالیت (Kg PP/g Cat)	ایزوتاکتیسیته (%)	توزیع وزن مولکولی ( $M_w/M_n$ )	پاسخ‌دهی به هیدروژن
اول	۱۹۵۴	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> .0.33AlCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl	۲-۴	۹۰-۹۴	-	کم
دوم	۱۹۶۸	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /AlR <sub>3</sub>	۱۵	۴۰	-	کم
	۱۹۷۰	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl	۱۰-۱۵	۹۴-۹۷	-	کم
سوم	۱۹۷۱	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /benzoate/AlR <sub>3</sub> /benzoate	۱۵-۳۰	۹۵-۹۷	۸-۱۰	کم
چهارم	۱۹۸۰	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /phthalate /AlR <sub>3</sub> /silane	۴۰-۷۰	۹۵-۹۹	۶/۵-۸	متوسط
پنجم	۱۹۸۸	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /diether/AlR <sub>3</sub> /silane	۷۰-۱۰۰	۹۸-۹۹	۴/۵-۵	بالا
		MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /diether/AlR <sub>3</sub>	۱۰۰-۱۳۰	۹۵-۹۸	۵-۵/۵	بسیار بالا
ششم	۱۹۹۹	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /succinate/AlR <sub>3</sub> /silane	۴۰-۷۰	۹۵-۹۹	۱۰-۱۵	متوسط

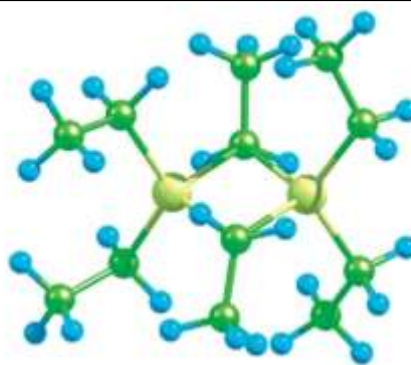
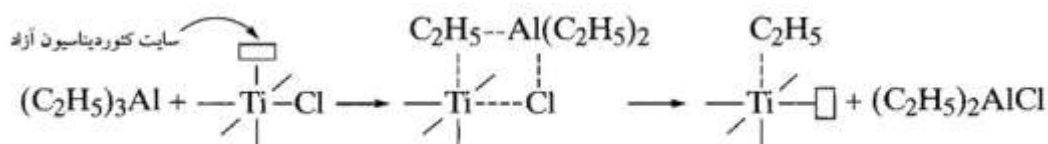
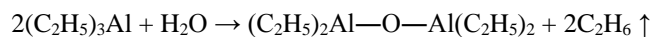


شکل ۹- الکترون‌دهنده‌های درونی سوکسینات در کاتالیست‌های نسل ششم زیگلر - ناتا [۲۳].

ترکیب‌های دیمیری از نوع  $[AlEt_3]_2$  دارای دو پل  $Al...C-Al$  (شکل ۱۰) و از نوع  $[AlEt_2Cl]_2$  دارای دو پل  $Al...Cl-Al$  هستند. فقط تعداد کمی از کمک‌کاتالیست‌های آلی - فلزی مانند  $Zn(C_2H_5)_2$  و  $Al(i-C_4H_9)_3$  به صورت مونومر وجود دارند [۹۱]. همه‌ی ترکیب‌های آلی - فلزی در تماس با ترکیب‌های آلی و معدنی به غیر از نیتروژن، گازهای نجیب، هیدروکربن‌های آروماتیک، هیدروکربن‌های اشباع و آلکن‌ها، بسیار واکنش‌پذیرند. کمک‌کاتالیست‌های آلی آلومینیوم‌دار به شدت با آب و الکل واکنش می‌دهند و در هوا آتش می‌گیرند. به همین دلیل در اتمسفر خنثی نگهداری می‌شوند [۵]. آلکیلاسیون ترکیب‌های فلز واسطه‌ی کاهش یافته برای تولید مراکز فعال در پلیمریزاسیون از طریق واکنش آلومینیوم تری‌اتیل ( $AlEt_3$ ) با  $TiCl_3$  در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۹۶]. کمک‌کاتالیست  $AlEt_3$  مرکزهای تیتانیوم موجود در کاتالیست را

تیتانیوم (II) و ناپایداری مرکزهای فعال، باعث کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود [۹۴، ۹۵]. افزایش آلومینیوم تری ایزوبوتیل به عنوان کمک‌کاتالیست در پلیمریزاسیون، تولید کاتالیست را افزایش می‌دهد. کمک‌کاتالیست‌های آلومینیوم تری ایزوبوتیل به دلیل داشتن گروه‌های حجیم آلکیل توانایی اندکی در کاهش تیتانیوم (IV) به تیتانیوم (II) دارند [۹۴].

ترکیب‌های آلی - فلزی استفاده شده به عنوان کمک‌کاتالیست در سامانه‌های کاتالیست زیگلر - ناتا بر اساس فلزهای واسطه‌ی وانادیوم و تیتانیوم، به صورت مایع با دمای جوش بالا هستند. این کمک‌کاتالیست‌ها به آسانی در هیدروکربن‌های آروماتیک، هیدروکربن‌های اشباع و در آلکن‌های مایع حل می‌شوند. کمک‌کاتالیست‌ها به طور معمول به صورت دimer و trimer وجود دارند. دیمرها از طریق تشکیل پل‌های سه‌اتمی  $Al...C-Al$  و  $Al...Cl-Al$  بین دو یا سه مولکول آلی آلومینیوم ایجاد می‌شوند. به طور معمول

شکل ۱۰- ساختار دایمر  $[AlEt_3]_2$  با پل‌های اتیل [۹۱].شکل ۱۱- تولید مرکزهای فعال در پلیمریزاسیون به وسیله کمک کاتالیست  $AlEt_3$  [۹۶].

شکل ۱۲- واکنش آلومینیوم تری‌آکیل با آلاینده‌های سیستم پلیمریزاسیون [۹۶].

### معرفی ساختار منیزیم کلرید

بلور دی‌کلرید منیزیم شامل تک‌لایه‌های نامنظم [۹۷]  $Cl-Mg-Cl$  است که به شکل ساندویچی روی هم قرار گرفته‌اند [۹۸، ۹۹]. بلور  $MgCl_2$  دو حالت تبلور  $\alpha$  و  $\beta$  دارد. بلور  $\alpha-MgCl_2$  دارای ساختار مکعبی فشرده (ccp) از اتم‌های کلر (...ABC ABC ABC...) [۵۲] و بلور  $\beta-MgCl_2$  دارای ساختار هگزاگونال فشرده (hcp) از اتم‌های کلر (...AB AB AB...) هستند (شکل ۱۳) [۱۰۰، ۹۸]. در تهیه‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا ساختار بدون نظم  $\delta-MgCl_2$  به کار برده می‌شود [۹۸].

برش‌های جانبی سطح‌های  $MgCl_2$  متشکل از سطح‌های (۱۰۰) یا (۱۰۴) دارای کاتیون منیزیم پنج‌اتصال، و سطح‌های (۱۱۰) دارای کاتیون منیزیم چهاراتصال [۹۸، ۱۰۱، ۱۰۲] در فاز  $\delta-MgCl_2$  (شکل ۱۴)، و همچنین کاتیون‌های منیزیم شش‌اتصال در توده،

با جابه‌جایی یک گروه اتیل به تیتانیوم فعال می‌کند. پلیمریزاسیون پروپیلن از گروه اتیل متصل شده به مرکز تیتانیوم شروع می‌شود [۴]. همچنین آلکیل‌آلومینیوم‌ها برای از بین بردن سموم کاتالیست (آب، اکسیژن و غیره) و ناخالصی‌ها نیز به کار برده می‌شوند [۹۶، ۹۵، ۸۵]. این سموم به صورت قسمت در میلیون (ppm) ماده‌هایی که در فرایند پلیمریزاسیون به کار برده می‌شوند مانند مونومر، کومونومر، حلال‌ها و عامل‌های انتقال زنجیر وارد می‌شوند. واکنش آلومینیوم آلکیل با آلاینده‌ها، منجر به تولید ترکیب‌هایی می‌شود که اختلالی در کارایی کاتالیست ایجاد نمی‌کند. برای نمونه آب با  $AlEt_3$  واکنش داده و مقدار کمی اتیل‌آلومین‌اکسان تولید می‌کند (شکل ۱۲) [۹۶]. افزودن مقدار بیشتر کمک کاتالیست منجر به حذف بیشتر ناخالصی‌ها، تولید تعداد مرکزهای فعال بیشتر و افزایش مقدار تولید کاتالیست می‌شود [۹۵].

برای تهیه‌ی کاتالیست  $MgCl_2/TiCl_4$  سطوح فعال متفاوتی (شکل ۱۵) را روی پایه تولید می‌کند که تیتانیوم می‌تواند به چندین شکل روی این سطوح قرار بگیرد:

#### سطح‌های ۰۰۱

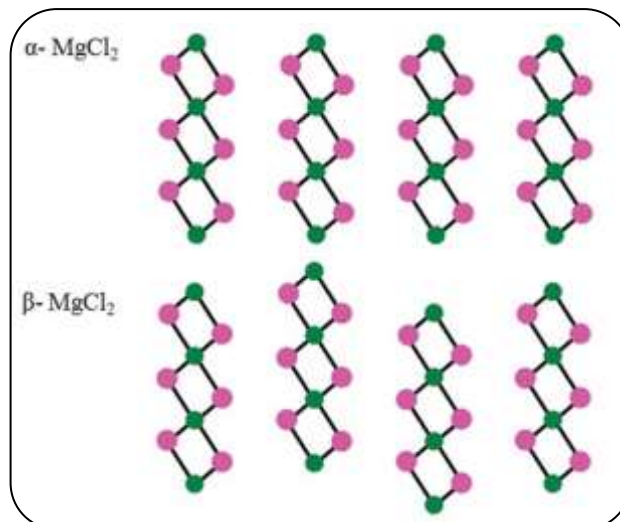
سطح‌های (۰۰۱) همان سطح‌های  $MgCl_2$  موجود در توده‌ی بلور است. در توده‌ی بلور  $MgCl_2$  تمام اتم‌های منیزیم شش‌اتصال هستند [۱۰۷].

#### سطح‌های ۱۱۰

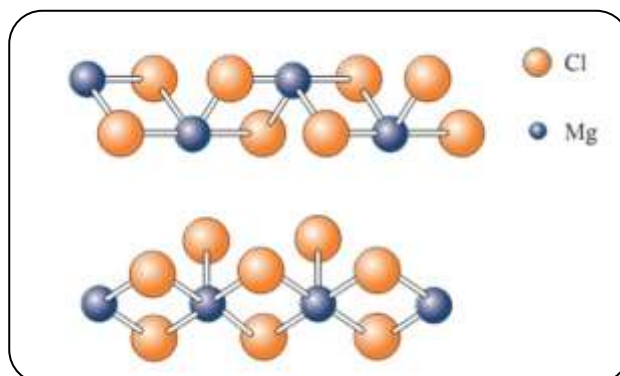
لایه‌های موجود در سطح‌های (۱۱۰) دارای مرکزهای منیزیم چهاراتصال بسیار غیراشباع هستند [۱۰۹، ۱۰۷، ۱۰۵]. زاویه‌ی  $Cl-Mg-Cl$  در توده‌ی بلور  $180^\circ$  است در صورتی که این زاویه در سطح‌های (۱۱۰) به  $154^\circ$  کاهش می‌یابد [۱۰۹]. سطح‌های (۱۱۰) در غیاب بازهای لوئیس، مرکزهای غیرفضاویژه<sup>(۱)</sup> دارند که منجر به کوئوردینه شدن تک‌هسته‌ای  $TiCl_4$  روی آن‌ها می‌شود. با افزودن بازهای لوئیس فضاویژگی مرکزهای فعال سطح‌های (۱۱۰) افزایش می‌یابد. الکترون‌دهنده‌ها می‌توانند نزدیک به مرکزهای فعال کوئوردینه شوند (شکل ۱۶) [۶]، که این امر برای حفظ فضاویژگی کاتالیست در پلیمریزاسیون پروپیلن نیاز است [۶۶]. اتم‌های منیزیم موجود روی سطح‌های (۱۱۰) در مقایسه با سطح‌های (۱۰۴) بلور  $MgCl_2$  غیراشباع‌تر هستند، بنابراین کمپلکس الکترون‌دهنده و  $MgCl_2$  روی سطح‌های (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  بسیار پایدارتر از کمپلکس‌های همانند روی سطح (۱۰۴) یا (۱۰۰) بلور  $MgCl_2$  هستند [۳۴، ۱۱۰].

#### سطح‌های ۱۰۰

هنگام جدا شدن سطح‌های (۱۰۰) از توده‌ی بلور، سه لایه با اتم‌های منیزیم شش، سه و پنج اتصالی تشکیل می‌شوند [۱۱۱، ۱۰۹، ۱۰۷] که دارای لبه‌ای دندان‌دار هستند [۱۱۱]. به دلیل نبود تعادل بار بین لایه‌های تشکیل شده، فرایند بازسازی شایان توجهی از طریق نیروهای کولمبی در بین لایه‌های مجاور انجام می‌شود. اتم‌های کلر موجود در لایه‌ی منیزیم شش‌اتصالی، برای متوازن کردن بار سطح‌ها، به لایه‌های همسایه وارد شده و با جایگذاری بیش‌تر اتم‌های کلر در بین لایه‌های همانند منجر به تشکیل پیوندهای جدید  $Mg-Cl$  می‌شود. سرانجام همه لایه‌ها دارای



شکل ۱۳- بلور  $MgCl_2$  فرم (a) فرم  $\alpha$  (b) فرم  $\beta$  از لایه‌های سه‌گانه‌ی  $Cl-Mg-Cl$ . (یون‌های کلر: گوی‌های بیرونی و منیزیم: گوی‌های درونی) [۹۸، ۱۰۰، ۱۰۴].



شکل ۱۴- ظرفیت‌های کوئوردینه شدن برای اتم‌های منیزیم روی سطح (۱۱۰) (بالا) و سطح (۱۰۰) (پایین) [۴۶].

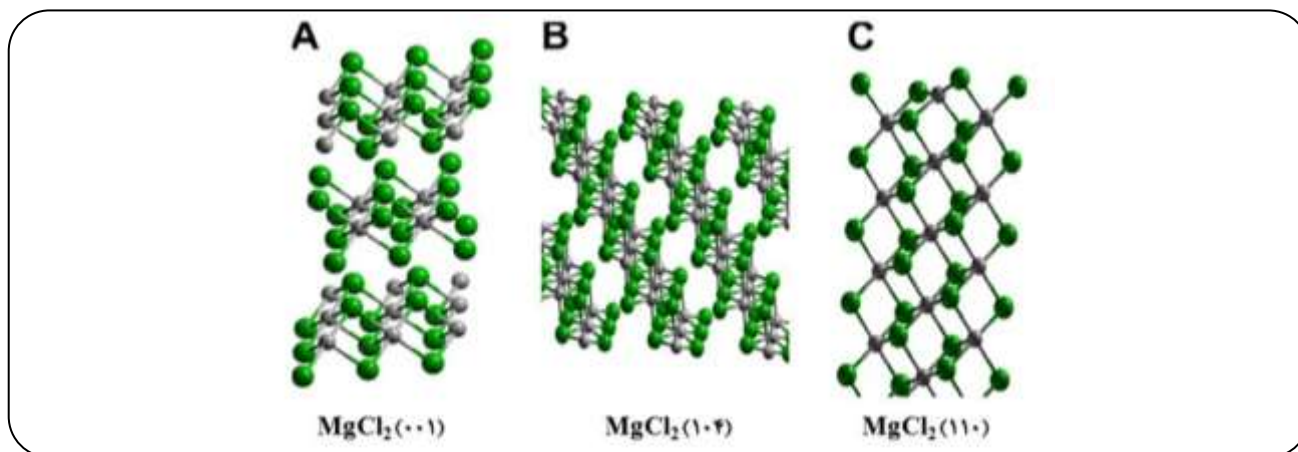
مراکز اسید لوئیس را تشکیل می‌دهند [۹۸]. اتم‌های منیزیم غیراشباع مراکز جذب را برای کوئوردینه شدن  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌ها فراهم می‌کنند [۱۰۳].

#### انواع سطح‌های جذب بلور $MgCl_2$

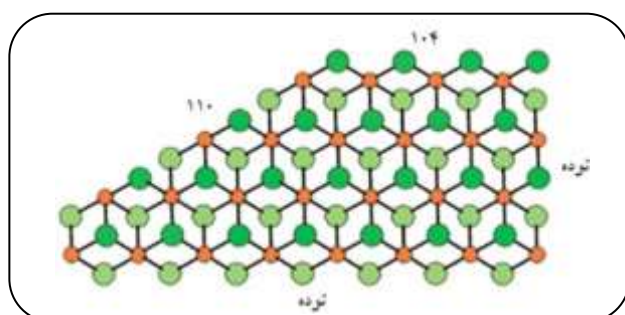
از زمان کشف کاتالیست‌های زیگلر-ناتا در دهه‌ی ۱۹۵۰ میلادی [۱۰۵]، پلیمریزاسیون اولفین‌ها موضوع بسیاری از مطالعه‌های دانشگاهی و صنعتی شد. در این میان مطالعه‌های بسیاری به درک جنبه‌های سازوکار این کاتالیست‌ها و به ویژه ماهیت مرکزهای فعال اختصاص داده شد [۱۰۶]. فرایند آسیاب کردن  $MgCl_2$

(۱) Aspecific

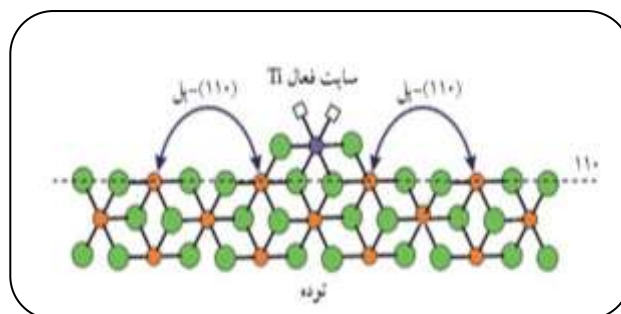




شکل ۱۵- سطح‌های (A) با  $Mg$  شش‌اتصال (B) با  $Mg$  پنج‌اتصال (C) با  $Mg$  چهاراتصال [۱۰۸].



شکل ۱۷- نمایش سطح‌های  $(110)$  و  $(104)$  بلور  $MgCl_2$  [۶، ۹۷، ۱۰۴، ۱۱۲].



شکل ۱۶- الکترون‌دهنده‌های کوئوردینه شده در مجاورت مرکزهای فعال روی سطح  $(110)$  [۶].

$(110)$  هستند [۱۱۲]. گونه‌های تیتانیوم به صورت دوهسته‌ای  $Ti_2Cl_8$  روی سطح‌های  $(104)$  کوئوردینه می‌شوند. الکترون‌دهنده‌ها به دلیل کوئوردینه شدن دور از مراکز فعال، تأثیر مستقیمی بر فضاویژگی مرکزها در سطح‌های  $(104)$  ندارند (شکل ۱۷) [۶].

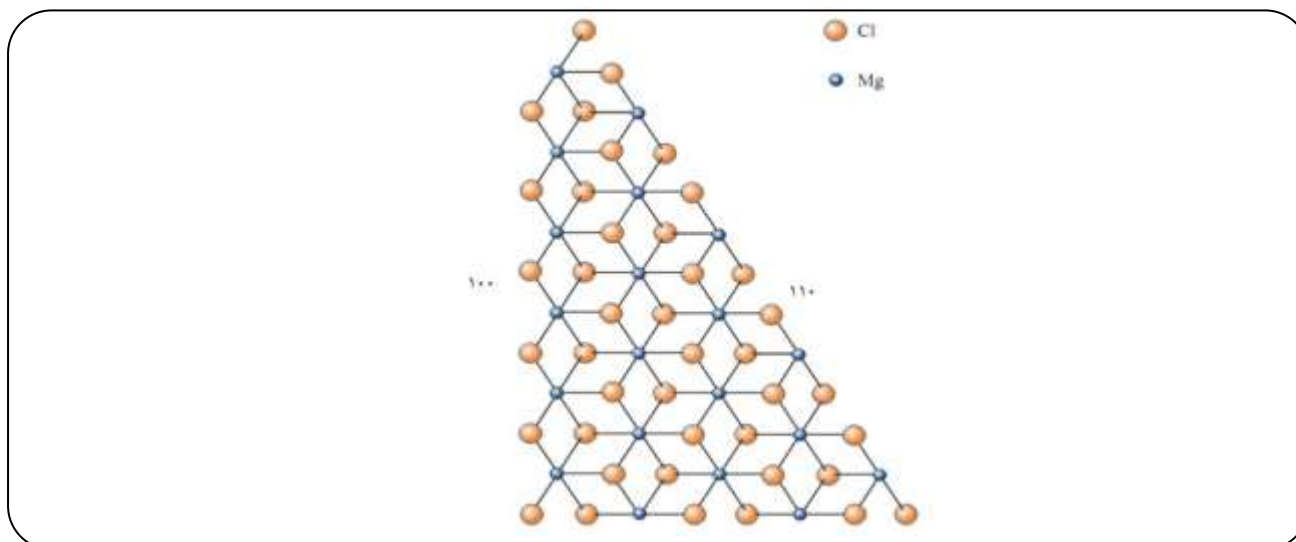
#### تبدیل سطح‌های $(104)$ بلور $MgCl_2$ به سطح‌های $(110)$

در شکل ۲۰ دو ساختار ممکن در گوشه‌های بلور  $MgCl_2$  نشان داده شده است. این دو گوشه به آسانی با حذف یا افزایش یک واحد  $MgCl_2$  به یکدیگر تبدیل می‌شوند. ساختارهای (a) سطح‌های  $(104)$ ، و (b) سطح‌های  $(110)$  بلور  $MgCl_2$  را نشان می‌دهند. زاویه‌ی بین دو سطح  $(104)$   $120^\circ$  است. در صورتی که زاویه‌ی بین سطح‌های  $(104)$  و  $(110)$   $150^\circ$  است. سطح‌های  $(110)$  برای جذب گونه‌های  $TiCl_4$  مناسب هستند. تشکیل سطح  $(110)$  در ساختار (b) نیاز به حذف یک واحد  $MgCl_2$  دارد، که فرآیندی گرماگیر ( $21/2 \text{ kcal/mol}$ ) است.

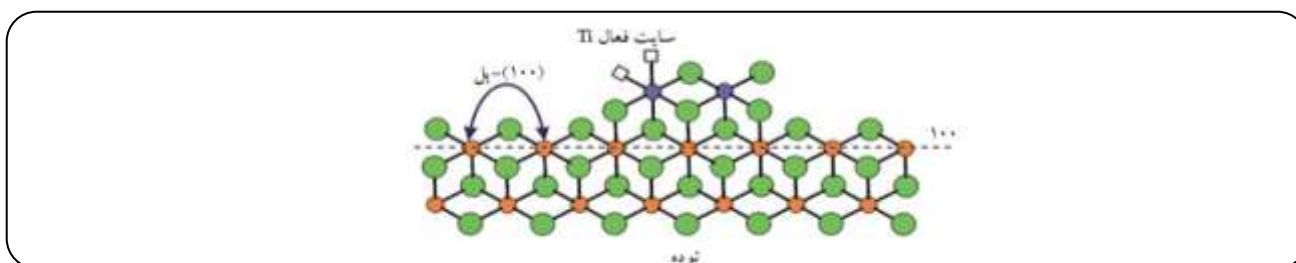
منیزیم پنج‌اتصال می‌شوند. در شکل  $\beta$  نسبت به شکل  $\alpha$  بلور  $MgCl_2$  سطح‌های  $(100)$  برای بازسازی به هم نزدیک‌تر هستند [۱۰۹]. جهت‌گیری‌های کریستالوگرافی مراکز فعال در لبه‌های لایه‌های بلور  $MgCl_2$  به صورت  $(104)$  و  $(110)$  (شکل ۱۷)، یا  $(100)$  و  $(110)$  هستند (شکل ۱۸) [۱۰۴]. در شکل ۱۹ الگویی به منظور اتصال الکترون‌دهنده‌ها به صورت پل روی سطح‌های  $(100)$  دور از مرکز فعال در کاتالیست، نشان داده شده است.

#### سطح‌های $104$

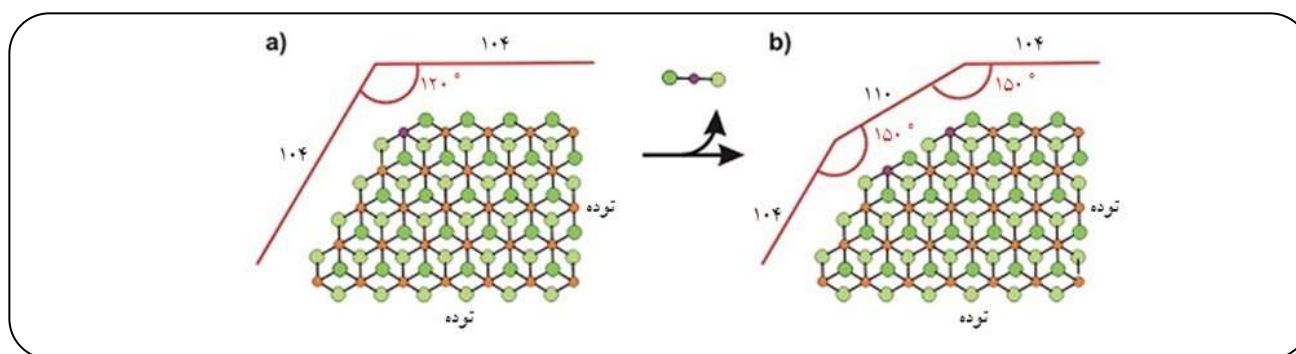
این سطح‌ها هنگام جدا شدن از توده‌ی بلور، مراکز فعال پنج‌اتصال دارند [۱۰۹، ۱۰۷، ۱۰۵]. سطح‌های  $(104)$  از نظر کوئوردیناسیون بسیار مشابه با سطح‌های  $(100)$  هستند. زاویه‌ی  $Cl-Mg-Cl$  در مقایسه با زاویه‌ی توده به  $162/1^\circ$  کاهش یافته است [۱۰۹]. به دلیل درجه‌ی غیراشباع کمتر اتم‌های منیزیم سطح‌های  $(104)$ ، این سطح‌ها بسیار پایدارتر از سطح‌های



شکل ۱۸- نمایش سطح‌های (۱۱۰) و (۱۰۰) بلور  $MgCl_2$  [۷۹، ۵۴].



شکل ۱۹- الکترون‌دهنده‌های کوئوردینه شده دور از مرکزهای فعال روی سطح (۱۰۰) [۶].



شکل ۲۰- تبدیل سطح‌های (۱۰۴) به (۱۱۰) در بلور  $MgCl_2$  (اتم‌های Mg: گوی‌های کوچک و اتم‌های Cl: گوی‌های بزرگ) [۱۰، ۶].

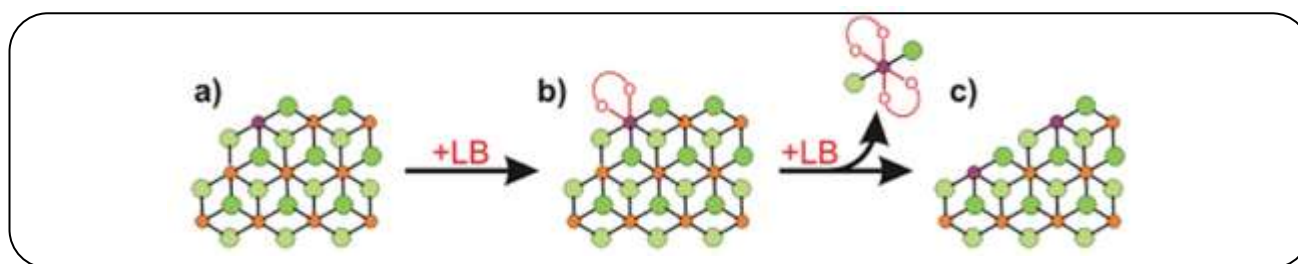
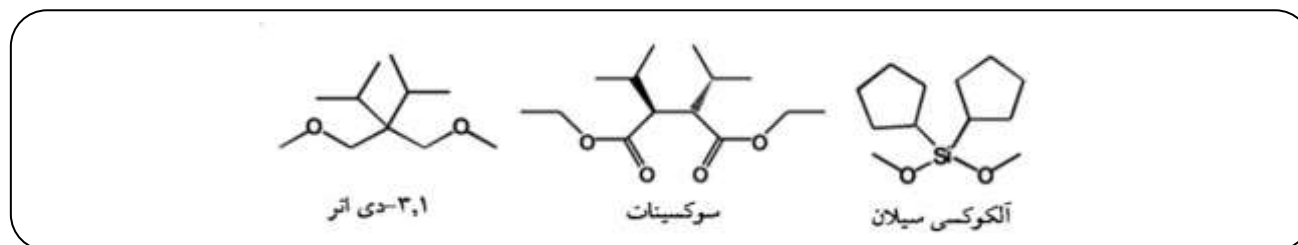
بازهای لوئیس به واحدهای  $MgCl_2$  در جدول ۴، جذب همه‌ی بازهای لوئیس روی واحدهای  $MgCl_2$  در گوشه‌های ساختار انجام می‌شود. جدا کردن یک واحد  $MgCl_2$  بدون کوئوردینه شدن با باز لوئیس به  $21/2 \text{ kcal/mol}$  انرژی نیاز دارد. البته کوئوردینه شدن باز لوئیس به  $MgCl_2$  این مقدار انرژی را کاهش می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۲۱ نشان داده شده است حذف واحدهای  $MgCl_2$  با کوئوردینه شدن بازهای لوئیس به آن‌ها بهبود می‌یابد که منجر به تشکیل سطح‌های جدید (۱۱۰) می‌شود [۱۰]. این فرایند برای سه باز لوئیس متفاوت (شکل ۲۲) محاسبه شده و مقدار انرژی مربوطه در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به مقدارهای بالای انرژی کوئوردیناسیون



جدول ۴- انرژی‌های جذب بازهای لوئیس (kcal/mol) روی واحد  $MgCl_2$  در گوشه‌های بلور [۶].

باز لوئیس	کوئوردیناسیون باز لوئیس	تفکیک $MgCl_2$	فرایند کل
بدون باز لوئیس	-	۲۱٫۲	۲۱٫۲
دی‌اتر -۳،۱	-۳۹٫۸	۱۴٫۶	-۱۵٫۲
سوکسینات	-۴۲٫۲	۱۵٫۲	-۲۷٫۱
آلکوکسی‌سیلان	-۳۰٫۵	۱۰٫۸	-۱۹٫۷

شکل ۲۱- حذف یک واحد  $MgCl_2$  به وسیله بازهای لوئیس (LB) [۶].شکل ۲۲- بازهای لوئیس به کار برده شده برای حذف واحد  $MgCl_2$  از سطح‌های (۱۰۴) [۶].

مساحتی است که گونه‌های تیتانیوم اشغال می‌کنند. بنابراین الکترون‌دهنده‌ها به‌طور مستقیم به سطح‌های  $MgCl_2$  متصل می‌شوند تا این‌که به مرکزهای فعال تیتانیوم متصل شوند [۱۰، ۱۱۳]. الکترون‌دهنده‌ها روی سطح‌های  $MgCl_2$  می‌توانند به سمت گونه‌های تیتانیوم حرکت کنند [۹۷] و در نزدیکی گونه‌های تیتانیوم قرار بگیرند و از این طریق فضاویژگی کاتالیست را بهبود دهند. به تازگی گزارش شده است که الکترون‌دهنده‌هایی که در نزدیکی مرکزهای تیتانیوم قرار می‌گیرند می‌توانند سرانجام به‌طور مستقیم به گونه‌های تیتانیوم متصل شده و روی وزن مولکولی فرآورده‌های پلیمری تأثیر بگذارند [۱۰، ۱۰۳]. چهار روش برای کوئوردینه شدن الکترون‌دهنده‌های دارای دو اتم اکسیژن برای اتصال به  $MgCl_2$  وجود دارند که عبارتند از:

۱- کوئوردینه شدن دودندانه یا کیلیت<sup>(۱)</sup>: کوئوردینه شدن هر دو اتم اکسیژن مولکول الکترون‌دهنده به یک اتم منیزیم.

تفکیک واحد  $MgCl_2/LB$  با کوئوردینه شدن باز لوئیس دیگری همراه است و واحد  $MgCl_2/2LB$  (منیزیم شش-کوئوردیناسیونی) را ایجاد می‌کند، که از نظر انرژی دلخواه است (انرژی کل فرایند منفی است). جدا کردن  $MgCl_2$  با الکترون‌دهنده‌ی سوکسینات، انرژی بیش‌تری ( $-27.1 \text{ kcal/mol}$ ) آزاد می‌کند. انرژی‌های به‌دست آمده در فرایند کل به اثر پایدارکننده‌ی بازهای لوئیس بر واحد  $MgCl_2$  جدا شده توسط تشکیل کمپلکس منیزیم شش کوئوردیناسیونی مربوط است. فرایند کلی وقتی از نظر انرژی دلخواه است که بازهای لوئیس اضافی به اتم‌های منیزیم غیراشباع روی سطح‌های (۱۱۰) ایجاد شده بعد از جداسازی  $MgCl_2$  کوئوردینه شوند [۶].

#### انواع روش‌های جذب الکترون‌دهنده روی سطح‌های بلور $MgCl_2$

مساحت سطح آزاد پایه‌ی  $MgCl_2$  به‌طور چشمگیری بیش‌تر از

(۱) Chelated

۲- کوئوردینه شدن پل‌دار<sup>(۱)</sup>: کوئوردینه شدن هر دو اتم اکسیژن مولکول الکترون‌دهنده به دو اتم منیزیم روی یک لایه‌ی یکسان در  $MgCl_2$  [۹۸، ۱۱۴].

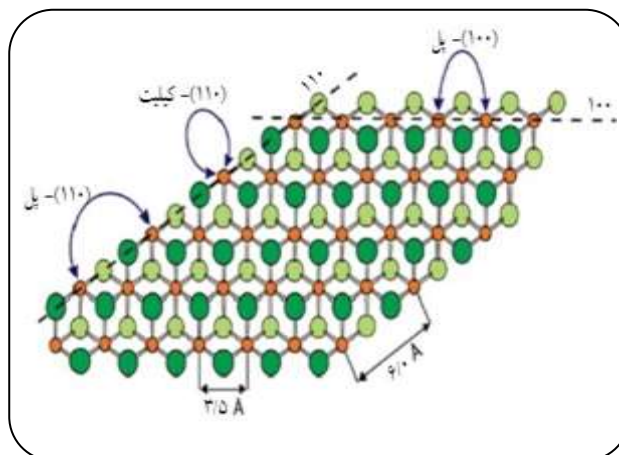
۳- تک کوئوردینه شدن: کوئوردینه شدن یک اکسیژن مولکول الکترون‌دهنده به یک اتم منیزیم در  $MgCl_2$ .

۴- کوئوردینه شدن زیپ<sup>(۲)</sup>: کوئوردینه شدن هر دو اتم اکسیژن مولکول الکترون‌دهنده به دو اتم منیزیم روی لایه‌های متفاوت ولی مجاور در  $MgCl_2$  [۹۸] است.

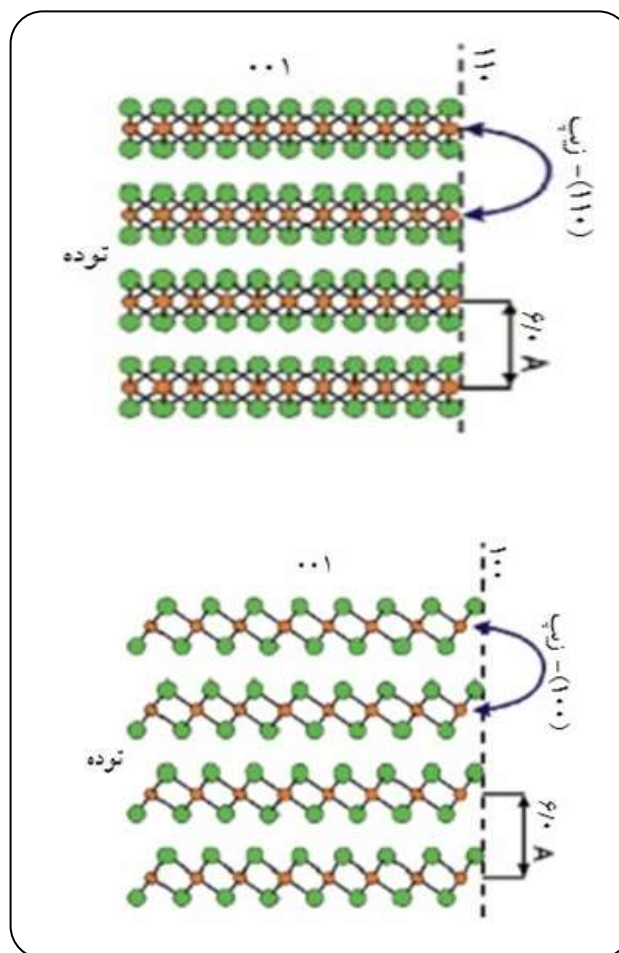
کوئوردینه شدن کیلیت و پل‌دار در شکل ۲۳ به صورت (۱۱۰)- کیلیت و (۱۱۰)- پل مشخص شده است. اما روی سطح (۱۰۰) فقط روش اتصال پل‌دار امکان‌پذیر است. زیرا در اتم‌های منیزیم پنج‌اتصال فقط یک ظرفیت اتصال وجود دارد. در شکل ۲۳ سطح‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) با اتم‌های منیزیم به ترتیب پنج و چهاراتصال نشان داده شده است. پیکان‌های دوگانه روش‌های اتصال ممکن برای الکترون‌دهنده‌ها را نشان می‌دهند [۱۱۴].

کوئوردینه شدن زیپ الکترون‌دهنده‌ها روی اتم‌های Mg موجود در لایه‌های گوناگون در شکل ۲۴ نشان داده شده است. روش اتصال (۱۱۰)- زیپ محتمل‌تر است زیرا فاصله‌ی بین اتم‌های Mg در لایه‌های (۱۱۰) بسیار شبیه به فاصله‌ی بین اتم‌های Mg در سطح‌های (۱۱۰) تک‌لایه است (حدود ۶ Å)، البته سطح‌های (۱۰۰) نیز از نظر فاصله به همین صورت است اما به دلیل شکل زیگزاگ این سطح‌ها، الکترون‌دهنده‌ها به روش زیپ روی آن متصل نمی‌شوند [۱۱۴]. بنابراین این روش اتصال روی این سطح‌ها شناسایی نمی‌شود و مولکول  $TiCl_4$  در بین لایه‌های Cl-Mg-Cl قرار می‌گیرد [۱۱۱].

الکترون‌دهنده‌های نوع مونواستر در نسل سوم کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، روی سطح  $MgCl_2$  از طریق اکسیژن کربونیل و به صورت تک‌دندانه کوئوردینه می‌شوند. الکترون‌دهنده‌های نوع دی‌استر در نسل‌های چهارم و ششم به دو صورت اتصال دودندانه (کیلیت) یا پل‌دار کوئوردینه می‌شوند. به دلیل کوچک بودن فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن در الکترون‌دهنده‌های ۱، ۳- دی‌اتری و آلکوکسی‌سیلان‌ها، ایجاد پل بین دو یون  $Mg(II)$  مجاور هم روی سطح  $MgCl_2$  ممکن نیست. بنابراین این الکترون‌دهنده‌ها به صورت اتصال دودندانه به سطح‌های  $MgCl_2$  کوئوردینه می‌شوند. کوئوردینه شدن دودندانه روی سطح‌های (۱۰۴) بلور  $MgCl_2$  دارای یون‌های  $Mg(II)$  پنج‌اتصال انجام نمی‌شود. ۱، ۳- دی‌اترها



شکل ۲۳- نمایش انواع جذب الکترون‌دهنده روی تک‌لایه‌ی  $MgCl_2$  (اتم‌های Mg: گوی‌های کوچک، اتم‌های کلر: گوی‌های بزرگ) [۱۱۴].



شکل ۲۴- کوئوردینه شدن زیپ روی تک‌لایه‌های  $MgCl_2$  (در هر ردیف گوی‌های درونی کوچک: اتم‌های Mg، گوی‌های بیرونی بزرگ: اتم‌های کلر می‌باشند) [۱۱۴].

(۱) Bridged

(۲) Zipped

جدول ۵ - ویژگی‌های هندسی و الکترونی یون‌های موجود در ترکیب کاتالیست‌های زیگلر - ناتا [۱۱۵].

یون	شعاع (nm)	اندازه/ بار	الکترونگاتیویته پاولینگ	ساختار الکترونی	عدد کوئوردیناسیون	شکل هندسی
Ti(IV)	۰٫۰۶۸	۰٫۰۱۷	۱٫۵	$3d^0 3p^6 3s^2$	۶	اکتاهدرال
					۴	تتراهدرال
					۵	دوهرم‌مثلثی وایچیچیده
Mg(II)	۰٫۰۶۵	۰٫۰۳۳	۱٫۳	$2p^6 2s^2$	۴	تتراهدرال
					۶	اکتاهدرال
					۵	-
Al(III)	۰٫۰۵۰	۰٫۰۱۷	۱٫۶	$2p^6 2s^2$	۴	تتراهدرال
					۶	اکتاهدرال
					۵	-
Cl(-)	۰٫۱۸	۰٫۱۸	۳٫۲	$3p^6 3s^2$	۱	-
					۲	گروه پل‌دار - خمیده

Ti، Mg و Cl در جدول ۵ آورده شده است [۱۱۵]. جذب  $TiCl_4$  روی سطوح  $MgCl_2$  به دلیل شباهت‌های ساختار بلور  $TiCl_4$  و  $MgCl_2$  (هگزاگونال) به یکدیگر [۲۳، ۱۱۱] و همچنین همانندی شعاع یونی گونه‌های Ti(IV) و Mg(II) است [۱۱۷، ۱۱۶، ۱۱۷]. البته به کار بردن  $MgCl_2$  به همراه  $TiCl_4$  دشوار است، زیرا  $MgCl_2$  دارای تبلور بالا، مساحت سطح ویژه‌ی کم و بدون گروه‌های واکنش‌پذیر با  $TiCl_4$  است. بنابراین ابتدا باید بلور  $MgCl_2$  را با افزودن ترکیباتی مانند بوتانول نرمال یا متیل استات تخریب و سپس با حذف ترکیب‌های اضافه شده،  $MgCl_2$  را دوباره متبلور کرد (تبلور دوباره) [۱۷].

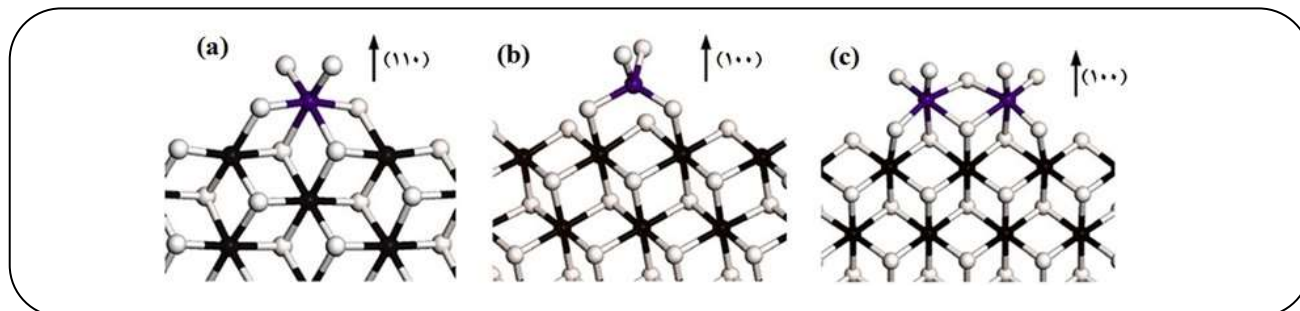
همان‌گونه که در شکل ۲۵ نشان داده شده است گونه‌های تک‌هسته‌ای  $TiCl_4$  روی سطح‌های (۱۱۰) و گونه‌های دوهسته‌ای  $Ti_2Cl_8$  روی سطح‌های (۱۰۰) یا سطح‌های (۱۰۴) قرار می‌گیرند [۱۱۷، ۹۱]. مرکزهای فعال در پلیمریزاسیون پروپیلن، گونه‌های تیتانیوم (III) آلکیل‌دار است که از استخراج اتم‌های انتهایی کلر و جانشینی آلکیل به وسیله کمک کاتالیست آلومینیوم آلکیل ایجاد شده است. بر اساس یافته‌های کرادینی<sup>(۱)</sup> گونه‌های دوهسته‌ای  $Ti_2Cl_8$  موجود روی سطح‌های (۱۰۴) پایه‌ی  $MgCl_2$ ، به وسیله کمک کاتالیست  $AIR_2$  به گونه‌های فعال  $Ti_2Cl_8R$  با مرکزهای تیتانیوم غیراشباع تبدیل می‌شوند که قادر به پلیمریزاسیون پروپیلن ایزوتاکتیک هستند [۱۱۸].

روی سطح‌های (۱۰۴) بلور  $MgCl_2$  بسیار ضعیف کوئوردینه می‌شوند. این حقیقت با رشد بلور  $MgCl_2$  در جهت گیری (۱۱۰) و همچنین با توزیع وزن مولکولی باریک پلی‌پروپیلن تولید شده در حضور ۳،۱- دی‌اترها مطابقت دارد. زیرا تعداد روش‌های اتصال الکترون‌دهنده‌ها روی سطح‌های  $MgCl_2$  در توزیع وزن مولکولی پلیمر مؤثر است [۲۳].

#### ساختارهای جذب $TiCl_4$ روی سطح‌های $MgCl_2$

پایه کاتالیست ( $MgCl_2$ ) باید به صورت کریستال‌های بی‌شکل و نامنظم باشند تا  $TiCl_4$  بتواند از طریق پیوندهای کوئوردیناسیونی به لبه‌های سطوح کریستال  $MgCl_2$  متصل شود و مرکزهای پلیمریزاسیون فعالی را ایجاد کند [۴]. شباهت در اندازه، عملکرد کوئوردینه شدن، ساختار الکترونی و الکترونگاتیویته‌ی یون‌های Ti(IV)، Mg(II) و Al(III) بیانگر ویژگی‌های شیمیایی و پارامترهای ساختاری یکسان آن‌ها است. هر سه یون فلزی دارای تعداد الکترون‌های گاز نجیب هستند که البته در بار قراردادی با هم تفاوت دارند [۱۱۵]. شباهت اندازه‌ی یون‌های Mg(II) و Ti(IV) [۹۳]، الکترونگاتیویته‌ی آن‌ها و همچنین نسبت اندازه به بار در یون‌های Al(III) و Ti(IV) منجر به جانشینی آسان یون‌های فلزی در چهارچوب کاتالیست شده است. ویژگی‌های یون‌های Al،

(۱) Corradini

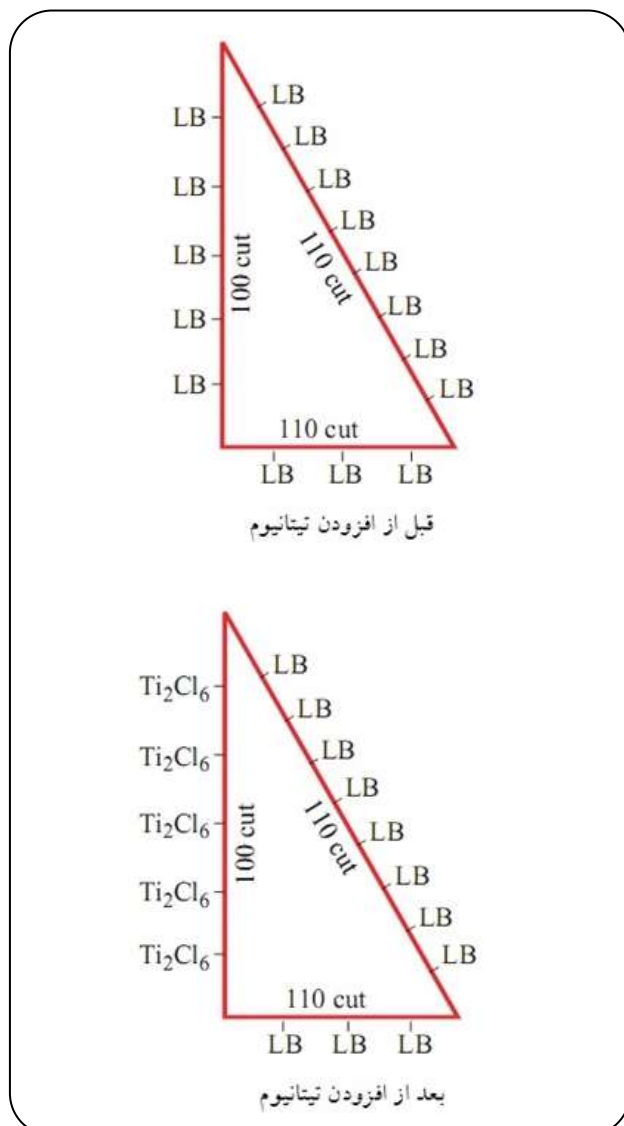


شکل ۲۵- ساختارهای جذب گونه‌های  $TiCl_4$  روی سطح‌های  $MgCl_2$  (a) تک‌هسته‌ای روی سطح (۱۱۰) (b) تک‌هسته‌ای روی سطح (۱۰۰) (c) دو هسته‌ای روی سطح (۱۰۰) [۱۱۷].

گونه‌های تک‌هسته‌ای روی سطح‌های (۱۱۰) و گونه‌های دو هسته‌ای روی سطوح (۱۰۰) به ترتیب مربوط به مراکز غیرفضاویژه و فضاویژه هستند. یون‌های منیزیم (II) سطح‌های (۱۱۰) با جذب انتخابی الکترون‌دهنده‌ها مسموم می‌شوند. بنابراین الکترون‌دهنده‌ها از تشکیل گونه‌های تک‌هسته‌ای غیرفضاویژه روی سطوح (۱۱۰) جلوگیری می‌کنند و منجر به افزایش گونه‌های دو هسته‌ای فضاویژه روی سطح‌های (۱۰۰) می‌شوند [۱۱۷].

به‌طور کلی اتصال  $TiCl_4$  روی سطح‌های (۱۱۰) به نسبت ضعیف است و ترجیحاً بین لایه‌ها قرار می‌گیرد. هنگامی که  $TiCl_4$  روی سطح‌های (۱۰۰) جذب می‌شود انرژی پیوندی بیشتری در مقایسه با سطح‌های (۱۱۰) آزاد می‌شود که منجر به تشکیل گونه‌های تیتانیوم به تقریب دوهرم‌مثلثی روی این سطح‌ها می‌شود. این گونه‌ها در حضور کمک‌کاتالیست (اسید لوئیس) یک یون کلر از دست می‌دهند تا مرکزهای تیتانیوم برای پلیمریزاسیون فعال شوند [۱۱۹]. به‌طور کلی فعال و غیرفعال شدن مرکزهای تیتانیوم به ترتیب به واکنش‌های جذب گونه‌های تیتانیوم به وسیله کمک‌کاتالیست‌های آلومینیوم آلکیل و بازهای لوئیس نسبت داده می‌شوند [۹۹]. سطح‌های (۱۰۰) بلور  $MgCl_2$  قدرت بازی بیشتری در مقایسه با سطح‌های (۱۱۰) دارند. بنابراین مرکزهای فضاویژه‌ای  $TiCl_4$  روی سطح‌های (۱۰۰) قرار می‌گیرند. در صورتی که الکترون‌دهنده‌ها به یون‌های منیزیم موجود در سطح‌های (۱۱۰) کوئوردینه می‌شوند و از ایجاد گونه‌های تیتانیوم غیرفضاویژه روی این سطح‌ها جلوگیری می‌کنند (شکل ۲۶) [۵۴].

**انرژی‌های جذب  $TiCl_4$  و انواع الکترون‌دهنده‌ها روی سطح‌های  $MgCl_2$**   
اتصال الکترون‌دهنده‌ها روی سطح‌های  $MgCl_2$  بیانگر قدرت بازی اکسیژن (باز لوئیس) مربوطه است. انرژی اتصال اتم‌های اکسیژن



شکل ۲۶- وضعیت قرار گرفتن بازهای لوئیس (LB) و  $Ti_2Cl_6$  روی سطح‌های (۱۱۰) و (۱۰۰) بلور  $MgCl_2$  پیش و پس از افزودن  $TiCl_4$  [۵۴، ۱۰۸].

جدول ۶ - انرژی جذب  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌های درونی روی سطح  $MgCl_2$  (بنزوات: اتیل بنزوات، فتالات: دی اتیل فتالات، سوکسینات: ۳،۲-دی ایزوپروپیل دی اتیل سوکسینات، ۳،۱-دی اترها: ۲،۲-دی ایزوپروپیل-۳،۱-دی متوکسی پروپان) [۱۱۷].

$E_{ad}$ (Kcal/mol)	ساختار	گونه‌ی جذب شونده	سطح $MgCl_2$
-۱۹٫۸	تک‌هسته	$TiCl_4$	۱۱۰
-۲۹٫۸	یک‌دندانه	بنزوات	
-۳۸٫۸	دودندانه	فتالات	
-۳۲٫۵	پل - درون لایه		
-۳۳٫۷	پل - بین لایه		
-۳۸٫۶	دودندانه		
-۳۶٫۹	پل - درون لایه	سوکسینات	
-۴۳٫۳	پل - بین لایه	۳،۱-دی اتر	
-۳۱٫۱	دودندانه		
-۱۳٫۰	یک‌هسته	$TiCl_4$	
-۱۱٫۱	دوهسته		
-۳۰٫۵	یک‌دندانه	بنزوات	
-۴۲٫۴	پل - درون لایه	فتالات	
-۴۵٫۰	پل - درون لایه	سوکسینات	
-۷٫۵	پل - درون لایه	۳،۱-دی اتر	

انرژی جذب مشابهی روی سطح‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) دارند. ترکیب‌های بنزوات تک‌عاملی با ساختار تک‌دندانه روی هر دو سطح جذب می‌شوند و انرژی جذب آن‌ها برابر  $30 \text{ kcal/mol}$  است. ترکیب‌های فتالات و سوکسینات دوعاملی می‌توانند به صورت ساختار دودندانه (کیلیت) یا ساختار پل‌دار روی سطح‌های (۱۱۰) جذب شوند. در صورتی که فقط یک ساختار جذبی پل‌دار (درون لایه‌ای) جذب الکترون‌دهنده روی یک لایه از  $MgCl_2$  روی سطح (۱۰۰) دارد. انرژی‌های جذب دی‌استرها صرف‌نظر از روش جذب و نوع سطوح در بازه‌ی  $30 \text{ kcal/mol}$  تا  $40 \text{ kcal/mol}$  قرار دارند. ترکیب‌های ۳،۱-دی اتری به دلیل فاصله‌ی کوتاه اکسیژن - اکسیژن، تنها با ساختار دو دندانه روی سطح‌های (۱۱۰) جذب می‌شوند و انرژی جذب آن‌ها برابر با  $31 \text{ kcal/mol}$  است. در صورتی که انرژی جذب آن‌ها روی سطح‌های (۱۰۰) کمتر از نصف است. بنابراین ۳،۱-دی اترها به طور انتخابی روی سطح‌های (۱۱۰) جذب و پایدار می‌شوند [۱۱۷].

در الکترون‌دهنده‌ها به ترتیب: اتر < کربوکسیل  $\leq$  استر کاهش می‌یابد [۱۱۴]. بنابراین قدرت اتصال الکترون‌دهنده‌های درونی گوناگون به کاتالیست جامد به ترتیب: دی اتر < سوکسینات  $\leq$  فتالات کاهش می‌یابد [۳۳]. هنگامی که برای بهبود فضاویژگی کاتالیست به سازوکار الکترون‌دهنده‌ها اشاره می‌شود باید همه‌ی حالت‌های جذب  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌ها روی کاتالیست در نظر گرفته شوند. در جدول ۶ انرژی جذب  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌های درونی روی سطح  $MgCl_2$  آورده شده است.

مولکول  $TiCl_4$  می‌تواند روی سطح‌های (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  به صورت تک‌هسته‌ای با انرژی جذب  $20 \text{ kcal/mol}$  کوئوردینه شود. انرژی جذب مراکز تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای  $TiCl_4$  روی سطح‌های (۱۰۰) به ترتیب  $13 \text{ kcal/mol}$  و  $11 \text{ kcal/mol}$  است. این مقادارها بسیار کوچک‌تر از مقادارهای جذب به دست آمده روی سطح‌های (۱۱۰) هستند. بنابراین روشن است که  $TiCl_4$  روی سطح‌های (۱۱۰) بسیار قوی‌تر جذب می‌شود. الکترون‌دهنده‌های استری

## الکترون‌دهنده‌ها

نسل‌های اولیه‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا دارای فعالیت و فضاویژگی پایینی بودند. معرفی  $MgCl_2$  به‌عنوان پایه فعالیت کاتالیست را بسیار بهبود داد، اما دستیابی به فضاویژگی بالا تنها پس از معرفی الکترون‌دهنده‌ها به‌دست آمد [۱۲۰]. بیش‌تر کاتالیست‌های تجاری استفاده شده برای تولید پلی‌پروپیلن همان کاتالیست‌های زیگلر - ناتای اولیه‌ی اصلاح شده هستند [۱۱۳]. این سامانه‌های کاتالیستی دارای سه بخش:  $TiCl_4$  بر پایه‌ی  $MgCl_2$ ، آلومینیوم آکیل ( $AlR_3$ ) و بازهای لوئیس (الکترون‌دهنده‌ها) هستند [۱۱۳، ۱۲۱]. مولکول  $TiCl_4$  به‌عنوان مرکز فعال،  $MgCl_2$  به‌عنوان پایه و ترکیب‌های آلومینیوم آکیل به‌عنوان کمک‌کاتالیست و عامل آکیل‌اسیون  $TiCl_4$  به‌کار برده می‌شوند [۱۲۴ - ۱۲۲، ۵۰]. بخشی از سامانه کاتالیست که منجر به افزایش فعالیت و فضاویژگی کاتالیست می‌شود بازهای لوئیس یا الکترون‌دهنده‌ها نام دارند [۱۲۲، ۳۵]. از سال ۱۹۷۰ میلادی چهار نسل کاتالیست‌های زیگلر - ناتا برای تولید صنعتی پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک معرفی شدند که تفاوت اساسی آن‌ها در نوع الکترون‌دهنده‌های به‌کار برده شده است [۱۶].

براساس گزارش اسپیتزا<sup>(۱)</sup> و ریبور<sup>(۲)</sup> نقش اصلی الکترون‌دهنده‌ها در تشکیل مراکز فعال نیست، بلکه در پایدار کردن بلورهای  $MgCl_2$  است [۵۰]. گونه‌های  $TiCl_4$  به‌تنهایی قادر به پایدار کردن سطح‌های  $MgCl_2$  نیستند و ممکن است در شرایط پلیمریزاسیون از سطوح پایه جدا شوند. اما با افزودن الکترون‌دهنده‌ها قدرت اتصال  $TiCl_4$  روی این سطح‌ها افزایش می‌یابد [۱۰۳]. همچنین الکترون‌دهنده‌ها مرکزهای خاصی را روی سطح‌های  $MgCl_2$  می‌بندند که در غیر این‌صورت  $TiCl_4$  با اتصال به آن‌ها، مرکزهای فعال غیرفضاویژه را در کاتالیست ایجاد می‌کند [۳۷].

ترکیب‌هایی که در هنگام تهیه‌ی کاتالیست‌های  $TiCl_4$  بر پایه‌ی  $MgCl_2$ ، به کاتالیست افزوده می‌شوند الکترون‌دهنده‌های درونی و ترکیب‌هایی که همراه با کمک‌کاتالیست آلومینیوم آکیل در فرایند پلیمریزاسیون افزوده می‌شوند و منجر به کنترل کامل نظم‌فضایی پلیمر می‌شوند الکترون‌دهنده‌های بیرونی نام دارند [۱۲۶، ۱۲۵، ۱۰۱، ۸۹، ۴۵، ۳۵]. در پلیمریزاسیون هنگام واکنش الکترون‌دهنده‌ی درونی با کمک‌کاتالیست، تبادل الکترون‌دهنده‌ی درونی با الکترون‌دهنده‌ی بیرونی روی سطح کاتالیست انجام می‌شود [۱۱۸]. الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی افزوده شده به کاتالیست‌های

زیگلر - ناتای ناهمگن بر پایه‌ی  $MgCl_2$ ، در پلیمریزاسیون پروپیلن مقدار ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن و فعالیت کاتالیست را افزایش می‌دهند [۱۲۷، ۱۱۳]. الکترون‌دهنده‌ها شیمی‌فضایی و توزیع وزن مولکولی پلیمر نهایی را نیز کنترل می‌کنند [۱۲۶].

اتصال مستقیم الکترون‌دهنده‌ی درونی به پایه‌ی  $MgCl_2$  بیانگر تأثیر بیش‌تر الکترون‌دهنده‌ی درونی در مقایسه با الکترون‌دهنده‌ی بیرونی روی ویژگی‌های فرآورده‌ی پلیمری است [۱۱۳]. الکترون‌دهنده‌های درونی در برخی از کاتالیست‌ها، فضاویژگی کافی را برای زنجیر پلیمری فراهم می‌کنند، بنابراین می‌توان الکترون‌دهنده‌ی بیرونی را از فرایند پلیمریزاسیون حذف کرد. الکترون‌دهنده‌های بیرونی تأثیر اندکی روی ویژگی‌های فرآورده‌ی پلیمری دارند [۱۲۸]. استفاده از کاتالیست‌های  $MgCl_2/TiCl_4$  دستیابی به فعالیت‌های بسیار بالا را ممکن می‌سازد و با افزودن الکترون‌دهنده‌ها فضاویژگی پلی‌پروپیلن نیز افزایش می‌یابد. کارایی یک سامانه کاتالیستی وابسته به زوج الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی آن است [۱۲۹]. فعالیت کاتالیست و ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن نه تنها به ترکیب الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی [۱۳۰، ۱۲۵، ۸۹، ۴۸]، بلکه به چگالی الکترونی اکسیژن‌ها در الکترون‌دهنده‌ی بیرونی و به اندازه‌ی مولکولی الکترون‌دهنده‌ی درونی نیز بستگی دارد [۱۳۱].

مطالعه‌ی رابطه‌ی بین ساختار شیمیایی الکترون‌دهنده‌ها و ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن تولید شده برای طراحی الکترون‌دهنده‌های کارآمدتر نیاز است. از این طریق می‌توان پلی‌پروپیلن‌هایی بسیار ایزوتاکتیک با بازده بالا تولید کرد [۱۲۷]. افزایش ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن به‌دلیل عملکرد انتخابی الکترون‌دهنده‌ها روی مرکزهای فعال در کاتالیست است. همچنین الکترون‌دهنده‌ها می‌توانند بدون کاهش فعالیت کاتالیست، ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن را افزایش دهند [۱۳۰]. الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی روی ساختار پایه [۱۰۵]، مقدار و توزیع مراکز فعال تیتانیوم در کاتالیست‌ها [۱۹]، ویژگی‌های پلیمر تولید شده (مانند ایزوتاکتیسیته، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی) [۵۲] و روی چگالی الکترونی گونه‌های تیتانیوم (پیش‌ماده‌ی مرکزهای فعال) و در نتیجه روی واکنش‌پذیری آن‌ها تأثیر می‌گذارند و از نظر الکترواستاتیکی جهت‌ویژگی اتصال پروپیلن را بهبود می‌دهند و از انتقال زنجیر به مونومر جلوگیری می‌کنند. تفاوت کاتالیست‌های زیگلر - ناتای دارای پایه اساساً به نوع الکترون‌دهنده‌های استفاده شده در آن‌ها بستگی دارد [۷۵].

(۱) Spitzza

(۲) Ribour

۱- الکترون‌دهنده‌های درونی سطح‌های (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  را که روی آن‌ها مرکزهای فعال غیرفضاویژه تشکیل می‌شوند را می‌بندند [۱۲۳، ۳۰]. به عبارت دیگر الکترون‌دهنده‌ها با جذب شدن روی سطح‌های  $MgCl_2$  از ایجاد مرکزهای غیرفضاویژه، در نقطه‌هایی که  $TiCl_4$  مراکز غیرفضاویژه ایجاد می‌کند، جلوگیری می‌کنند [۶۱].

۲- الکترون‌دهنده‌های درونی تعادل بین گونه‌های تیتانیوم تک‌هسته‌ای غیرفضاویژه و گونه‌های تیتانیوم دوهسته‌ای فضاویژه را روی سطوح (۱۰۴) بلور  $MgCl_2$  به سمت تشکیل گونه‌های تیتانیوم دوهسته‌ای جابه‌جا می‌کنند [۱۲۳].

۳- الکترون‌دهنده‌های درونی با اتصال به تیتانیوم، گونه‌های تیتانیوم غیرفضاویژه را به گونه‌های تیتانیوم فضاویژه تبدیل می‌کنند [۱۳۶، ۱۲۳].

۴- الکترون‌دهنده‌های درونی با کوئوردینه شدن روی سطح‌های  $MgCl_2$  در مجاورت گونه‌های تیتانیوم، گونه‌های تیتانیوم غیرفضاویژه را به گونه‌های تیتانیوم فضاویژه تبدیل می‌کنند [۱۲۳]. همچنین از انعقاد ذره‌ها در فرایند آسیاب کردن جلوگیری می‌کنند و منجر به افزایش مساحت سطح مؤثر کاتالیست می‌شوند [۱۳۲].

۵- الکترون‌دهنده‌های درونی موجود در کاتالیست در فرایند پلیمریزاسیون با الکترون‌دهنده‌های بیرونی جایگزین می‌شوند [۶۱، ۶۶] و در نتیجه مرکزهای بسیار فضاویژه ایجاد می‌کنند [۶۱].

۶- الکترون‌دهنده‌های درونی منجر به کاهش ثابت سرعت انتشار در مراکز غیرفضاویژه و همچنین مرکزهایی با فضاویژگی کم می‌شوند.

۷- الکترون‌دهنده‌های درونی تأثیری بر ثابت سرعت انتشار در مراکز فضاویژه ندارند.

۸- الکترون‌دهنده‌های درونی باعث افزایش تعداد مرکزهای ایجاد شده از جایگذاری ثانویه  $1.2$ - پروپیلن در زنجیر پلیمری بدون در نظر گرفتن فضاویژگی آن‌ها (از  $50$  تا  $70-85\%$ ) می‌شوند [۱۳].

۹- الکترون‌دهنده‌های درونی باعث افزایش تعداد مرکزهای فضاویژه می‌شوند.

نقش الکترون‌دهنده‌های درونی در تهیه‌ی کاتالیست‌های جامد است. الکترون‌دهنده‌های درونی برای اتصال به پایه‌ی  $MgCl_2$  با گونه‌های  $TiCl_4$  رقابت می‌کنند و نقطه‌هایی را که از اتصال  $TiCl_4$  به پایه مراکز غیرفضاویژه تشکیل می‌شود را می‌بندند [۳۱]. در فرایند پلیمریزاسیون الکترون‌دهنده‌های درونی به دلیل تشکیل کمپلکس با کمک کاتالیست آلومینیوم آلکیل، از سامانه کاتالیست

اگر هدف از پلیمریزاسیون تولید پلیمرهای اتاکتیک باشد باید الکترون‌دهنده‌ها از سامانه حذف شوند. توزیع وزن مولکولی پلیمرهای تولید شده با مونومرهای ۱- آلکن در حضور کاتالیست‌های تیتانیوم متفاوت، با توجه به نوع کاتالیست و ماهیت شیمیایی الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی بسیار گسترده است و پلیمرهایی با بازه‌ی گسترده‌ای از توزیع وزن مولکولی به‌طور کامل باریک ( $3/4$ ) تا بسیار پهن ( $>10$ ) تولید می‌شوند [۵]. الکترون‌دهنده‌ها ساختار ویژه کنترل می‌کنند [۱۳۲]. ثابت سرعت انتشار ( $K_p$ ) پارامتر اصلی تعیین‌کننده‌ی فعالیت کاتالیست و تعداد مرکزهای فعال است. کاتالیست  $MgCl_2/TiCl_4$  در غیاب الکترون‌دهنده‌ها تعداد مرکزهای فعال بیش‌تر و تعداد مرکزهای فضاویژه‌ی کم‌تری نسبت به کاتالیست  $TiCl_4$  دارد. الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی تعداد مرکزهای فضاویژه را افزایش و مقدار  $K_p$  را در مرکزهای غیرفضاویژه و در مرکزهای با فضاویژگی کم کاهش می‌دهند. در پلیمریزاسیون پروپیلن مقدار  $K_p$  برای مرکزهای فضاویژه بیش‌تر از مرکزهای غیرفضاویژه است [۱۳۳]. در غیاب الکترون‌دهنده‌های درونی، گونه‌های  $TiCl_4$  به هر دو سطح (۱۰۰) و (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  کوئوردینه می‌شوند. در حضور الکترون‌دهنده‌های درونی رقابتی بین الکترون‌دهنده‌ها و گونه‌های  $TiCl_4$  برای کوئوردینه شدن به مرکزهای اتصال در دسترس وجود دارد. به دلیل قدرت اسیدی بیش‌تر مرکزهای اتصال سطح‌های (۱۱۰) در مقایسه با سطح‌های (۱۰۰)، الکترون‌دهنده‌های درونی روی این مرکزهای جذب می‌شوند و از تشکیل گونه‌های تیتانیوم با انتخاب‌پذیری پایین، جلوگیری می‌کنند [۸۱]. الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱- دی‌تری روی سطح (۱۱۰) منیزیم کلرید کوئوردینه می‌شوند. در صورتی که الکترون‌دهنده‌های درونی فتالاتی به هر دو سطح (۱۰۰) و (۱۱۰) کوئوردینه می‌شوند [۱۳۴].

### الکترون‌دهنده‌های درونی

الکترون‌دهنده‌ی درونی (ID) نقش بسیار مهمی در کنترل فضاگزینی کاتالیست دارند [۶۶، ۱۲۳]. به‌طور کلی الکترون‌دهنده‌های درونی در کاتالیست‌های بر پایه‌ی  $MgCl_2$  عملکردی دوگانه دارند. یکی تثبیت بلورهای کوچک اولیه‌ی منیزیم کلرید [۸۱] و دیگری کنترل مقدار و توزیع گونه‌های  $TiCl_4$  در کاتالیست پایانی است [۱۳۵، ۱۰۱، ۸۱، ۳۵]. چندین مدل مولکولی برای بیان توانایی ایجاد نظم‌فضایی به وسیله الکترون‌دهنده‌های درونی بیان شده است که عبارتند از:



خارج می‌شوند و پس از آن الکترون‌دهنده‌های بیرونی مسئول ایجاد ایزوتاکتیسیته‌ی بالا برای زنجیر پلیمری هستند [۱۰۲، ۳۱]. در واقع الکترون‌دهنده‌های درونی می‌توانند تاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن را افزایش دهند، توزیع وزن مولکولی را بهبود دهند و وزن مولکولی پلیمر را با افزایش هیدروژن کنترل کنند [۱۳۶]. ترتیب کارایی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا با الکترون‌دهنده‌های درونی گوناگون در ادامه آورده شده است:

فعالیت: دی‌اتر < فتالات >  $\approx$  سوکسینات < بنزوات >.  
 - ایزوتاکتیسیته: سوکسینات < فتالات >  $\approx$  دی‌اتر < بنزوات >.  
 - پاسخ‌دهی به هیدروژن: دی‌اتر < فتالات > سوکسینات.  
 - توزیع وزن مولکولی پلیمر: سوکسینات < فتالات > دی‌اتر [۱۳۷].  
 مؤثرترین الکترون‌دهنده‌های درونی فتالات‌ها، دی‌اترها و سوکسینات‌های استخلاف شده در موقعیت (۲،۳) هستند. البته دی‌اترها می‌توانند به‌طور هم‌زمان به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های بیرونی نیز به‌کار برده شوند [۱۳۸]. چندین گروه از الکترون‌دهنده‌ها به صورت تجاری استفاده می‌شوند که عبارتند از [۳۵]:

### الکترون‌دهنده‌های درونی بنزوات

الکترون‌دهنده‌های درونی بنزوات به دلیل نبود توانایی پلیمریزاسیون دلخواه، در سطح‌های پیشرفته به‌کار برده نمی‌شوند. بنابراین مصرف آن‌ها به‌طور یکنواخت و پیوسته کاهش می‌یابد [۱۲۸].

### الکترون‌دهنده‌های درونی فتالات

امروزه رایج‌ترین نوع الکترون‌دهنده‌های درونی مورد استفاده در صنعت فتالات‌ها هستند [۱۳۹، ۱۴۰]. البته فتالات‌ها برای سلامتی انسان مضر است و اتحادیه اروپا و آمریکا استفاده از فتالات‌ها را در پلاستیک‌های خاصی محدود کرده است [۱۳۹]. پرکاربردترین اعضای این دسته، دی‌بوتیل‌فتالات و دی‌ایزوبوتیل‌فتالات هستند. کاتالیست‌های دارای این نوع از الکترون‌دهنده‌های درونی توانایی خوبی در پلیمریزاسیون پروپیلن دارند [۱۲۸]. هنگام استفاده از کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی استری، افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی در پلیمریزاسیون الزامی است. زیرا هنگامی که کاتالیست در تماس با کمک‌کاتالیست (به‌طور معمول  $\text{AlEt}_3$ ) قرار می‌گیرد بخش زیادی از الکترون‌دهنده‌های درونی در نتیجه‌ی تشکیل کمپلکس با کمک‌کاتالیست، از سامانه کاتالیستی

### الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱- دی‌اتر

در سال ۱۹۸۹ میلادی کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱- دی‌اتری برای پلیمریزاسیون پروپیلن توسط شرکت هیمونت<sup>(۱)</sup> معرفی شدند [۱۴۲، ۱۴۱، ۱۲۸]. اترها الکترون‌دهنده‌های مؤثری در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا هستند [۱۴۳]. این دسته از الکترون‌دهنده‌های درونی بدون نیاز به الکترون‌دهنده‌های بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن، کاتالیست‌هایی با فعالیت بالا و پلی‌پروپیلن‌هایی با ایزوتاکتیسیته‌ی بسیار بالا تولید می‌کنند. این کاتالیست‌ها محدودیت موجود در دو نسل سوم و چهارم کاتالیست‌های زیگلر - ناتا را که الزام وجود هم‌زمان الکترون‌دهنده‌ی درونی در کاتالیست و الکترون‌دهنده‌ی بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن را بیان می‌کردند را نقض کرد.

کاتالیست‌های دی‌اتری به دلیل فعالیت بالا، پاسخ‌دهی چشمگیر به هیدروژن در پلیمریزاسیون و توزیع وزن مولکولی باریک و حلالیت کم پلیمر در زایلن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۴۲، ۱۲۸، ۵۲]. پلیمر تولید شده، ایزوتاکتیسیته‌ی بالا و مقدار لیگومر پایینی دارد [۱۴۲]. الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌اتری مانند ۳،۱- دی‌متوکسی‌پروپان استخلاف شده در موقعیت (۲)، حتی در تماس با کمک‌کاتالیست همچنان به پایه متصل باقی می‌ماند و از کاتالیست جدا نمی‌شوند. بنابراین الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری حتی در غیاب الکترون‌دهنده‌های بیرونی فضاویژگی بالایی دارند [۱۳۵، ۸۱].

تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی اتری روی فعالیت کاتالیست‌های بر پایه‌ی  $\text{MgCl}_2$  به‌صورت ایجاد ممانعت‌فضایی با استخلاف‌های موقعیت (۲)، توانایی اتصال اتم اکسیژن به تیتانیوم و فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن است. استخلاف‌هایی با ممانعت‌فضایی کم‌تر روی موقعیت (۲) ترکیب‌های دی‌اتری (مانند ۲- اتیل-۲- بوتیل-۳،۱- دی‌متوکسی پروپان) در فعالیت کاتالیست تغییر چندانی ایجاد نمی‌کنند اما باعث کاهش ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن می‌شوند [۳۳]. اگر فاصله‌ی اتم‌های اکسیژن

(۱) Himont Company



### الکترون‌دهنده‌های درونی استر ۱، ۳- دی‌آل

در سال ۲۰۰۲ میلادی دسته‌ی جدیدی از کاتالیست‌های پلیمریزاسیون پروپیلن با الکترون‌دهنده‌های درونی استرهای ۱، ۳- دی‌آل توسط سینوپک بریسی<sup>(۵)</sup> معرفی شدند. این کاتالیست‌ها فعالیت بالا و فضاویژگی دلخواهی دارند و پلی‌پروپیلن‌هایی با توزیع وزن مولکولی پهن تولید می‌کنند. پاسخ‌دهی به هیدروژن به نوع و موقعیت استخلاف‌های ۱، ۳- دی‌آل ترکیب استر بستگی دارد. پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با این دسته از کاتالیست‌ها کاربردهای فراوانی دارند [۱۴۲].

### الکترون‌دهنده‌های بیرونی

الکترون‌دهنده‌های بیرونی (ED) نقش مهمی در کنترل فعالیت کاتالیست، پاسخ‌دهی به هیدروژن [۱۴۲]، ایزوتاکتیسیته، وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی [۱۴۶، ۱۴۵] و ریزساختارهای پلی‌پروپیلن دارند [۷۲]. الکترون‌دهنده‌های درونی فعالیت و فضاویژگی کاتالیست‌ها را افزایش می‌دهند. در صورتی که الکترون‌دهنده‌های بیرونی فضاویژگی یک مرکز فعال را با جایگزین شدن به جای الکترون‌دهنده‌های درونی خارج شده به وسیله کمک کاتالیست، حفظ می‌کنند [۱۴۷، ۵۲]. پروتو<sup>(۶)</sup> گزارش داد که فعالیت کاتالیست با افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن کاهش می‌یابد در صورتی که فضاویژگی کاتالیست و وزن مولکولی پلیمر بهبود می‌یابد [۱۴۵]. عملکرد الکترون‌دهنده‌های بیرونی گوناگون در فرایند پلیمریزاسیون عبارتند از:

- ۱- غیرفعال کردن (مسموم کردن) انتخابی مراکز غیرفضاویژه؛
- ۲- تبدیل مرکزهای غیرفضاویژه به مرکزهای فضاویژه [۱۴۸، ۱۳۲، ۶۱]؛
- ۳- افزایش ثابت سرعت رشد زنجیر ( $K_p$ ) و واکنش‌پذیری در مرکزهای فضاویژه [۱۴۸، ۶۱]؛
- ۴- تبدیل مرکزهای فضاویژه به مرکزهای بسیار فضاویژه [۱۳۲، ۶۱]؛
- ۵- پایداری بالا در فرایند پلیمریزاسیون؛
- ۶- کاهش ظرفیت کاهنده‌ی آلومینیوم آلکیل؛
- ۷- غیرفعال کردن مرکزهای فضاویژه در غلظت‌های بالای الکترون‌دهنده‌های بیرونی [۱۴۸].

افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن برای دستیابی به ایزوتاکتیسیته‌ی دلخواه پلی‌پروپیلن الزامی است

در الکترون‌دهنده‌های درونی اتری بسیار کم باشد این کار مانع از اتصال اتم‌های اکسیژن به پایه می‌شود. بنابراین فاصله‌ی بین اتم‌های اکسیژن باید مقداری بهینه باشد. اتم‌های اکسیژن موجود در دی‌اترها قادر به اتصال قوی با فلز هستند [۷۳]. ۱، ۳- دی‌اترها با فاصله‌ی مناسب اکسیژن - اکسیژن [۱۳۴، ۸۶] به صورت یک لیگاند دودندانه از طریق اتصال کیلیت [۷۶] به اتم‌های منیزیم چهاراتصال‌ی سطح‌های (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  کوئوردینه می‌شوند [۱۴۴]. بنابراین اتم تیتانیوم اکتاهدرال با دو اتم اکسیژن کوئوردینه شده تشکیل ترکیب پایداری در محلول می‌دهد [۷۶].

از ویژگی فراورده‌های پلیمری تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌اتر می‌توان به ویژگی‌های فیزیکی دلخواه و همچنین شفافیت آن‌ها اشاره کرد. پلی‌پروپیلن‌های تولید شده به وسیله آن‌ها برای تهیه فیبرها، فراورده‌های بهداشتی و بسته‌بندی مواد استفاده می‌شود [۱۲۸]. گزارش شده است که الکترون‌دهنده‌های درونی فتالات روی هر دو سطح (۱۰۴) و (۱۱۰) با ایجاد پل یا اتصال کیلیت جذب می‌شوند. اما الکترون‌دهنده‌های ۱، ۳- دی‌اتر و آلکوکسی‌سیلان‌ها به دلیل فاصله‌ی کوتاه‌تر بین دو اتم اکسیژن در ساختار آن‌ها در مقایسه با فتالات‌ها، تنها می‌توانند روی سطح (۱۱۰) با اتصال کیلیت جذب شوند [۵۲].

### الکترون‌دهنده‌های درونی سوکسینات

برای اولین بار سوکسینات‌ها به عنوان الکترون‌دهنده‌های درونی توسط شرکت بازل<sup>(۱)</sup> معرفی شدند [۱۴۲، ۱۴۱]. در سال ۲۰۰۳ میلادی شرکت بازل کاتالیست زیگلر - ناتا را با الکترون‌دهنده‌های درونی سوکسینات به منظور تولید پلی‌پروپیلن تجاری کرد. این دسته از کاتالیست‌ها در مقایسه با کاتالیست‌های نسل چهارم (دارای الکترون‌دهنده‌های درونی فتالات) دارای فعالیت کاتالیستی بهبود یافته و توزیع وزن مولکولی پهن‌تر پلیمر هستند. نسل ششم کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در بیش‌تر فرایندهای تولید پلی‌پروپیلن از جمله توده<sup>(۲)</sup>، فاز گاز<sup>(۳)</sup> و دوغابی<sup>(۴)</sup> به کار برده می‌شوند [۱۴۲]. پلی‌پروپیلن تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی سوکسینات برای کاربردهایی مانند قالب‌گیری تزریقی و لوله‌های اکستروژن به کار برده می‌شوند. این نوع کاتالیست‌ها دارای کنترل دمایی آسان و پاسخ‌دهی به هیدروژن پایین هستند.

(۱) Basell Company

(۲) Bulk

(۳) Gas phase

(۴) Slurry

(۵) Sinopec Brici

(۶) Proto

پلیمر ایزوتاکتیک افزایش می‌یابد. این افزایش ایزوتاکتیسیته به دلیل افزایش تعداد مرکزهای فضاویژه و کاهش تعداد مرکزهای غیرفضاویژه در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی است [۱۵۰]. استخلاف‌های هیدروکربنیل حجیم در الکترون‌دهنده‌های بیرونی، از آن‌ها در برابر حذف شدن از مرکزهای کاتالیست با تشکیل کمپلکس با کمک کاتالیست، حفاظت می‌کنند [۱۵۱]. چهار گروه از الکترون‌دهنده‌های بیرونی می‌توانند بدون کاهش فعالیت کاتالیست، پلی‌پروپیلن‌هایی با ضریب ایزوتاکتیسیته‌ی بالا تولید کنند که عبارتند از: استرهای اسیدهای کربوکسیلیک آروماتیک، برخی از آمین‌های دارای ممانعت فضایی، آلکوکسی‌سیلان‌ها و دی‌آلکیل‌پروپان‌ها [۱۵۲].

### الکترون‌دهنده‌های بیرونی آلکوکسی‌سیلان

آلکوکسی‌سیلان‌ها با فرمول عمومی  $R_nSi(OR)_{4-n}$  به عنوان الکترون‌دهنده‌های بیرونی برای پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست‌های زیگلر - ناتا بر پایه‌ی  $MgCl_2$  به کار برده می‌شوند. برتری این الکترون‌دهنده‌های بیرونی در اوایل سال ۱۹۸۰ میلادی آشکار شد و پس از آن مطالعه‌های بسیاری برای درک ارتباط بین ساختار این الکترون‌دهنده‌ها و کارایی سامانه کاتالیست انجام شد [۱۵۳]. تا پیش از کشف آلکوکسی‌سیلان‌ها بازهای لوئیزی از نوع استرهای آروماتیک مانند اتیل‌بنزوات، پارامتیل‌تولوات یا اتیل‌آیزات به عنوان الکترون‌دهنده‌های بیرونی به کار برده می‌شدند. افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی به طور چشمگیری فضاویژگی پلی‌پروپیلن را افزایش و فعالیت کاتالیست‌های زیگلر - ناتا را کاهش می‌دهد [۳۳].

پروتو و ساچی<sup>(۲)</sup> گزارش دادند که کارایی سیلوکسان آلی به تعداد گروه‌های آلکوکسی، اندازه و نوع استخلاف‌های متصل به سیلیکون بستگی دارد. بر این اساس گروه‌های آلکوکسی کوچک مانند متوکسی و اتوکسی انتخاب‌های ایده‌آلی برای بهبود ایزوتاکتیسیته و توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن در سیستم‌های سیلوکسان آلی هستند. برای گروه‌های غیرآلکوکسی، تأثیر اندازه‌ی استخلاف‌های هیدروکربنیل در سیلوکسان آلی روی ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن به ترتیب: ایزوپروپیل < فنیل  $\approx$  ایزوبوتیل < بوتیل < متیل کاهش می‌یابد [۱۴۲، ۱۴۱]. توانایی بهبود فعالیت و فضاویژگی کاتالیست با استفاده از الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلان به ترتیب زیر کاهش می‌یابد [۱۵۴]:

[۱۳۷، ۱۰۲]. نقش الکترون‌دهنده‌های بیرونی افزون بر غیرفعال کردن مرکزهای فعال غیرفضاویژه، جایگزین شدن به جای الکترون‌دهنده‌های درونی خارج شده به وسیله آلومینیوم آلکیل از سطح‌های  $MgCl_2$  نیز هست [۱۲۹، ۷۲]. هنگامی که کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی در تماس با کمک کاتالیست  $AlEt_3$  قرار می‌گیرند، الکترون‌دهنده‌های درونی جذب شده روی سطح‌های کاتالیست به طور جزئی به درون محلول وارد می‌شوند تا با کمک کاتالیست  $AlEt_3$  تشکیل کمپلکس دهند. بنابراین منجر به کاهش فضاویژگی کاتالیست می‌شوند. با افزودن الکترون‌دهنده‌های دودندانه‌ی دیگر (الکترون‌دهنده‌ی بیرونی) به طور همزمان با کمک کاتالیست، این کاهش در فضاویژگی جبران می‌شود [۱۳۸، ۱۴۵].

آلبیزاتی<sup>(۱)</sup> گزارش داد که پس از افزودن کمک کاتالیست  $AlEt_3$  مقدار بسیار کمی از الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌اتر (۲ wt. %) از سیستم کاتالیست ۳،۱- دی‌اتر/ $MgCl_2/TiCl_4$  خارج می‌شوند. در صورتی که مقدار بسیار بیش‌تری از الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌ایزوبوتیل‌فتالات (۷۰ wt. %) از سامانه کاتالیست دی‌ایزوبوتیل‌فتالات/ $MgCl_2/TiCl_4$  خارج می‌شوند [۳۳]. در سامانه کاتالیستی ۲،۲- دی‌آلکیل -۳،۱- دی‌متوکسی‌پروپان، به دلیل اتصال قوی و اثر پوششی چتر مانند الکترون‌دهنده‌های درونی، کمک کاتالیست آلومینیوم آلکیل قادر به خارج کردن آن‌ها از سیستم کاتالیست نیست. بنابراین در این سامانه کاتالیستی تنها با افزودن کمک کاتالیست آلومینیوم تری‌آلکیل بدون افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی دستیابی به فضاویژگی بالا امکان‌پذیر است [۱۲۹]. افزون بر این الکترون‌دهنده‌های بیرونی می‌توانند به کمک کاتالیست آلومینیوم آلکیل کوئوردینه شوند و با این روش غلظت آلومینیوم آلکیل آزاد در محیط را کاهش دهند و مانع از کاهش بیش‌تر مرکزهای فعال تیتانیوم (III) به تیتانیوم (II) شوند [۷۲].

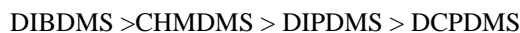
ماهیت الکترون‌دهنده‌های بیرونی افزوده شده در پلیمریزاسیون پروپیلن می‌تواند تاکتیسیته‌ی پلیمر تولید شده را از گستره‌ی پلی‌پروپیلن اتاکتیک تا پلی‌پروپیلن بسیار ایزوتاکتیک، توزیع وزن مولکولی پلیمر را از بازه‌ی به نسبت باریک تا به نسبت پهن [۱۴۹، ۳۳] و پاسخ‌دهی به هیدروژن کاتالیست که بر وزن مولکولی پلیمر تأثیرگذار است، را بهبود دهند [۱۴۹]. در صورتی که افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی فعالیت کاتالیست را کاهش می‌دهد. با افزایش غلظت الکترون‌دهنده‌های بیرونی مقدار پلیمر اتاکتیک بسیار سریع کاهش می‌یابد. در صورتی که مقدار

(۱) Albizzati

(۲) Sacchi

(DIBDMS)، دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DCPDMS) و دی‌ایزوپروپیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DIPDMS) (شکل ۲۷) [۱۴۲، ۱۴۱]. هر چهار الکترون‌دهنده‌ی بیرونی نام برده شده ایزوتاکتیسیتی‌ی پلی‌پروپیلن را افزایش می‌دهند. افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی در پلی‌میریزاسیون پروپیلن به‌غیر از دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان باعث کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود [۱۵۵]. فضاویژگی کاتالیست با افزودن الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی به‌ترتیب:  $DCPDMS > DIPDMS > CHMDMS > DIBDMS$  می‌یابد [۱۴۲، ۱۴۱، ۱۵۵]. این ترتیب بیانگر تولید پلی‌پروپیلن‌هایی با ایزوتاکتیسیتی‌ی بالاتر در حضور آکوکی‌سیلان‌هایی با استخلاف‌های حجیم‌تر است [۱۵۵].

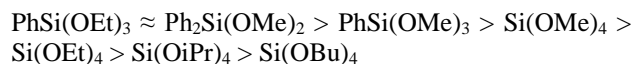
پاسخ‌دهی به هیدروژن کاتالیست در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی به‌ترتیب زیر کاهش می‌یابد:



در میان سیلوکسان‌های آلی معروف، کاتالیست‌هایی با الکترون‌دهنده‌ی بیرونی دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DCPDMS) فضاویژگی بالایی را نشان می‌دهند اما پاسخ‌دهی به هیدروژن در آن‌ها بسیار پایین است. کاتالیست‌ها در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی دیگر پاسخ‌دهی به هیدروژن بالا و فضاویژگی متوسطی دارند [۱۴۲]. دی‌آکوکی‌سیلان‌ها روی سطح‌های  $MgCl_2$  به‌صورت شیمیایی جذب می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۲۸ دیده می‌شود برهم‌کنش دی‌آکوکی‌سیلان‌ها با سطح‌های  $MgCl_2$  معمولاً از طریق دو اتم اکسیژن انجام می‌شود که به دو صورت اتصال کیلیت روی منیزیم چهارتالی سطح‌های (۱۱۰)  $MgCl_2$  یا به‌صورت اتصال پل به دو اتم منیزیم پنج‌تالی مجاور هم در سطح‌های (۱۰۴)  $MgCl_2$  متصل می‌شوند [۱۱۸].

### الکترون‌دهنده‌های بیرونی آمینوسیلان

کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در پلی‌میریزاسیون پروپیلن در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی آمینوسیلان بدون کاهش ایزوتاکتیسیتی، پلی‌پروپیلن‌هایی با توزیع وزن مولکولی پهن و درجه‌ی بلورینگی بالا تولید می‌کنند [۱۴۲، ۱۴۱]. کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی دی‌اتیل‌آمینوسیلان فعالیت و فضاویژگی بالایی دارند و همچنین پاسخ‌دهی به هیدروژن در آن‌ها دلخواه است [۱۴۲].

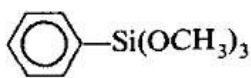


سوگا و همکاران بیان کردند که برخی از مرکزهای غیرفضاویژه‌ی موجود در کاتالیست به وسیله الکترون‌دهنده‌های بیرونی آکوکی‌مونوسیلان به مرکزهای فضاویژه تبدیل می‌شوند. کاشیوا و همکاران گزارش دادند که الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلان فعالیت مرکزهای فضاویژه را در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا افزایش می‌دهند. آن‌ها بیان کردند که مرکزهای غیرفضاویژه دو موقعیت خالی و مرکزهای فضاویژه یک موقعیت خالی برای اتصال دارند. بنابراین الکترون‌دهنده‌های بیرونی آکوکی‌مونوسیلان در غلظت‌های پایین می‌توانند به‌طور انتخابی یکی از موقعیت‌های خالی مرکزهای غیرفضاویژه را اشغال کنند.

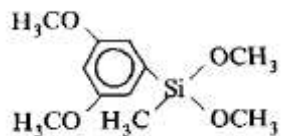
یکی از ویژگی‌های فضایی مهم آکوکی‌مونوسیلان‌ها تشکیل کمپلکس بسیار قوی و پایدار با کمک‌کاتالیست آلومینیوم آکیل است. بیش‌ترین فضاویژگی به‌دست آمده مربوط به آکوکی‌مونوسیلان‌هایی با کمینه یک گروه آکوکی کوچک (متوکسی یا اتوکسی) و یک گروه آکیل (یا آریل) حجیم است [۱۵۲]. آکوکی‌سیلان‌ها افزون بر مرکزهای فعال کاتالیست، با کمک‌کاتالیست هم تشکیل کمپلکس می‌دهند. وجود استخلاف‌های حجیم در آکوکی‌سیلان‌ها از تشکیل کمپلکس با کمک‌کاتالیست و در نتیجه از حذف الکترون‌دهنده‌های بیرونی از سطح کاتالیست جلوگیری می‌کند. دو گروه حجیم سیکلوپنتیل در الکترون‌دهنده‌های بیرونی دی‌سیکلوپنتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان باعث تولید پلی‌پروپیلن‌هایی با ایزوتاکتیسیتی‌ی بالا می‌شوند [۱۵۵].

آکوکی‌سیلان‌ها می‌توانند مراکز فعال کاتالیست را با داشتن حداقل دو گروه آکوکی غیرفعال کنند. اگر گروه‌های هیدروکربنیل آکوکی‌سیلان‌ها به اندازه‌ی کافی حجیم باشند (به‌عنوان نمونه فنیل، ترشیوبوتیل و ایزوبوتیل) غیرفعال شدن مرکزهای فعال به‌صورت انتخابی انجام می‌شود. اگر گروه‌های هیدروکربنیل کوچک باشند غیرفعال شدن مراکز فضاویژه و غیرفضاویژه به‌طور یکسان انجام می‌شوند و اگر گروه‌های آکوکی بسیار حجیم و پرشاخه باشند، غیرفعال شدن مرکزهای فعال از طریق ایجاد ممانعت فضایی انجام می‌شود [۱۴۶، ۱۵۳].

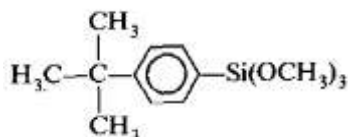
الکترون‌دهنده‌های بیرونی که به‌طور گسترده در تولید صنعتی پلی‌پروپیلن به‌کار برده می‌شوند عبارتند از: سیکلو‌هگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (CHMDMS)، دی‌ایزوبوتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان



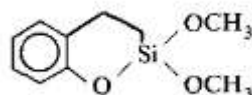
تری متوکسی فنیل سیلان



دی متوکسی متیل (۵،۳-دی متوکسی فنیل) سیلان



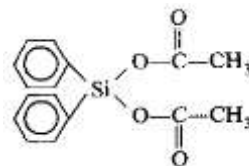
۴- ترشیو بوتیل فنیل (تری متوکسی) سیلان



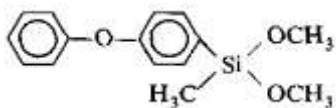
۲،۲- دی متوکسی بنزو پرهیدرو - ۲،۱- اگراسیلین



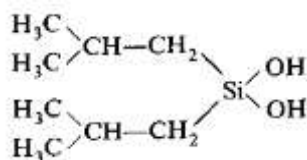
۴- (۴- برموبی فنیل) تری متوکسی سیلان



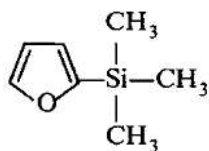
دی استوکسی دی فنیل سیلان



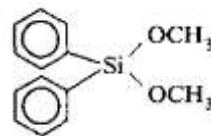
دی متوکسی متیل (فنوکسی فنیل) سیلان



دی ایزوبوتیل سیلان دی ال

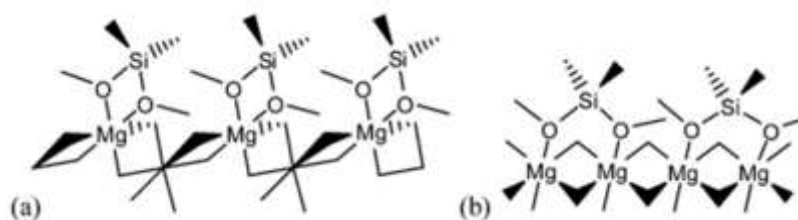


۲- تری متیل سیلیل فوران

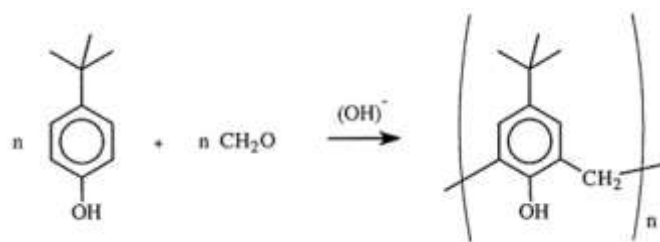


دی متوکسی دی فنیل سیلان

شکل ۲۷- ساختار الکترون دهنده های بیرونی سیلانی [۱۵۶].



شکل ۲۸- ساختارهای پیشنهادی جذب آلکوکسی سیلان‌ها از طریق (a) اتصال کیلیت روی سطح (۱۱۰) و (b) اتصال پل روی سطح (۱۰۴)  $[MgCl_2]$  [۱۱۸].



شکل ۲۹- روش سنتز کالیکسارن‌ها با استخلاف پارا - ترشیوبوتیل [۱۵۷].

### الکترون‌دهنده‌های بیرونی کالیکسارن

الکترون‌دهنده‌های بیرونی کالیکسارن<sup>(۱)</sup> برای اولین بار توسط کمپ<sup>(۲)</sup> معرفی شد. همان‌گونه که در شکل ۲۹ دیده می‌شود این الکترون‌دهنده‌ها الیگومرهای بزرگ حلقه‌ای هستند که از واکنش فنول و فرمالدهید تولید می‌شوند. کاربرد الکترون‌دهنده‌های بیرونی کالیکسارن با استخلاف‌های آلکیل در پلیمریزاسیون پروپیلن منجر به افزایش چشمگیری در فضاویژگی کاتالیست می‌شود، اما فعالیت کاتالیست کاهش می‌یابد. استفاده از کالیکسارن با استخلاف‌های سیلوکسان به‌عنوان الکترون‌دهنده بیرونی در پلیمریزاسیون پروپیلن، فضاگزینی کاتالیست را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد، اما فعالیت کاتالیست اندکی تغییر می‌یابد [۱۴۲].

### الکترون‌دهنده‌های بیرونی ۳،۱-دی‌اتر

شرکت هیمونت پلیمریزاسیون پروپیلن را با کاتالیست‌های زیگلر - ناتای دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی فتالات در حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی ۳،۱-دی‌اتر گزارش کرد. فعالیت و پاسخ‌دهی به هیدروژن این سامانه کاتالیستی بسیار همانند با سامانه‌های کاتالیستی نسل پنجم زیگلر - ناتا با الکترون‌دهنده‌های درونی ۳،۱-دی‌اتری است [۱۴۲]. رویا زاهدی و همکاران

تأثیر تعدادی الکترون‌دهنده اتری با تعداد گروه‌های متوکسی گوناگون را بر عملکرد کاتالیست نسل چهارم زیگلر - ناتا با الکترون‌دهنده درونی فتالات برای پلیمریزاسیون پروپیلن بررسی کردند [۱۵۸].

### مقایسه الکترون‌دهنده‌های درونی فتالات، دی‌اتر و

#### سوکسینات

ویژگی کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی فتالات، دی‌اتر و سوکسینات و پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با آن‌ها در جدول ۷ آورده شده است [۱۲۸]. ساختار الکترون‌دهنده‌های بیرونی در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های درونی تأثیر کمتری بر فعالیت کاتالیست‌ها در پلیمریزاسیون پروپیلن دارند [۱۴۵]. فعالیت کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌اتر در مقایسه با فتالاتی بیشتر است. پاسخ‌دهی به هیدروژن در کاتالیست‌های زیگلر - ناتای دارای الکترون‌دهنده‌های درونی گوناگون به‌ترتیب: دی‌اتر < فتالات < سوکسینات کاهش می‌یابند. پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌اتری در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های درونی دی‌استری وزن مولکولی بیشتری دارند که به تأثیر الکترون‌دهنده‌های درونی متفاوت بر خواص کاتالیست نسبت داده می‌شود [۸۲، ۱۲۸].

(۱) Calixarene

(۲) Kemp

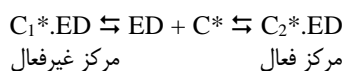
جدول ۷- ویژگی کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی گوناگون و پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با آن‌ها [۱۲۸].

الکترون‌دهنده‌ی درونی	فتالات	دی‌اتر	سوکسینات
فعالیت	متوسط	زیاد	زیاد
ایزوتاکتیسیته	زیاد	زیاد	زیاد
پاسخ‌دهی به هیدروژن	متوسط	زیاد	کم
توزیع وزن مولکولی	متوسط	باریک	پهن

بیانگر نقش الکترون‌دهنده‌های درونی در ایجاد نظم فضایی در زنجیر پلیمری است. گونه‌های  $TiCl_4$  به‌طور معمول موقعیت‌هایی را که الکترون‌دهنده‌های درونی حجیم به‌دلیل ممانعت فضایی، قادر به کوئوردینه شدن به آن‌ها نیستند را اشغال می‌کنند. در مجاورت مرکزهای تیتانیوم فضاویژه یک یا دو لیگاند (الکترون‌دهنده‌های درونی) می‌توانند کوئوردینه شوند. بر اساس پیشنهاد بوزیکو و همکاران، گونه‌های  $TiCl_4$  بر اساس قرار گرفتن الکترون‌دهنده‌های درونی در مجاورت آن‌ها به سه صورت گونه‌های غیرفضاویژه (بدون الکترون‌دهنده‌های درونی کوئوردینه شده در مجاورت مرکزهای تیتانیوم)، گونه‌های فضاویژه‌ی ضعیف (الکترون‌دهنده‌ی درونی کوئوردینه شده در یک سوی مرکز تیتانیوم) و گونه‌های بسیار فضاویژه (الکترون‌دهنده‌های درونی کوئوردینه شده در هر دو سوی مرکز تیتانیوم) وجود دارند (شکل ۳۰) [۱۱۰].

### برهمکنش الکترون‌دهنده‌های بیرونی با مرکزهای فعال کاتالیست

برهمکنش الکترون‌دهنده‌های بیرونی با مرکزهای فعال کاتالیست بسیار پیچیده است. برای توجیه تأثیر الکترون‌دهنده‌های بیرونی بر بهبود ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن، بوزیکو و همکاران یک مدل سه مرکزی را معرفی کردند. در این مدل جذب برگشت‌پذیر الکترون‌دهنده‌ی بیرونی روی اتم‌های منیزیم در نزدیکی اتم‌های تیتانیوم مرکزهای فعال، می‌تواند مرکز غیرفضاویژه را به مرکز فضاویژه تبدیل کند. در سیستم کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در حضور الکترون‌دهنده‌ی بیرونی یک تعادل رقابتی به‌شکل زیر وجود دارد:



در این تعادل  $C^*$  مرکز فعالی است که با الکترون‌دهنده‌ی بیرونی (ED) کوئوردینه نمی‌شود.  $C_1^*.ED$  مرکز فعالی است که

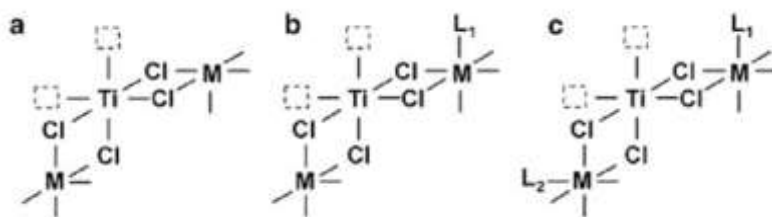
ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌اتری در مقایسه با سوکسینات بیش‌تر است. کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی دی‌اتری حتی در نبود الکترون‌دهنده‌های بیرونی، پلی‌پروپیلن‌هایی با ایزوتاکتیسیته‌ی بالا تولید می‌کنند. پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی سوکسینات دارای بیش‌ترین اندازه متوسط ذره‌ها هستند. در صورتی که کم‌ترین اندازه متوسط ذره‌ها در کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی فتالاتی دیده می‌شود. اندازه متوسط ذره‌ها به نوع الکترون‌دهنده‌ی درونی، اندازه‌ی ذره‌ها و فعالیت کاتالیست‌ها بستگی دارد [۱۲۸].

وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی عامل‌های مهمی در تعیین ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و رئولوژی پلیمرها هستند. وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی به‌ترتیب ویژگی‌های مکانیکی و رئولوژیک پلیمر را کنترل می‌کنند [۳۱]. بر اساس نتیجه‌های کروماتوگرافی ژل تراوایی، توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی سوکسینات پهن است [۱۲۸]. در صورتی که توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌ی درونی فتالاتی و دی‌اتری به‌ترتیب متوسط و باریک است [۳۲]. کوریا<sup>(۱)</sup> گزارش داد که کوئوردینه شدن الکترون‌دهنده‌ها به سطح‌های  $MgCl_2$  نشانگر قدرت باز لوئیس اتم‌های اکسیژن و انرژی کوئوردینه شدن آن‌ها است که به‌ترتیب: اتر < کربوکسیل < استر کاهش می‌یابد [۱۵۹].

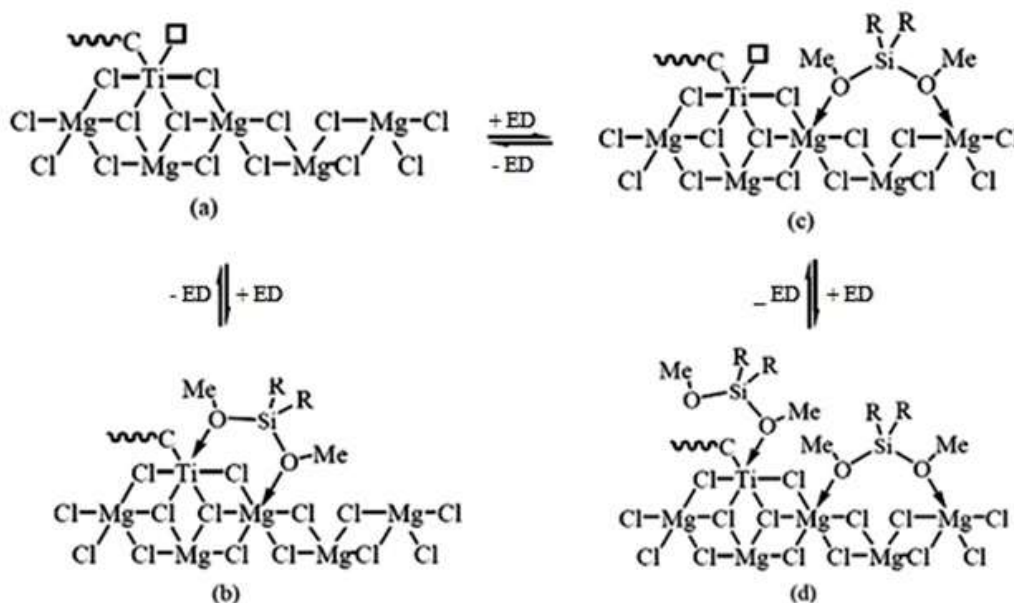
### نقش الکترون‌دهنده‌های درونی در مجاورت مرکزهای فعال کاتالیست

الکترون‌دهنده‌های درونی تأثیر شگرفی بر مرکزهای فعال کاتالیست‌های زیگلر - ناتا و ریزساختار پلی‌پروپیلن دارد [۱۳۹]. اتصال الکترون‌دهنده‌های درونی در مجاورت گونه‌های تیتانیوم

(۱) Correa



شکل ۳۰- نقش الکترون‌دهنده‌های درونی در فضاویژگی (a) گونه‌های غیرفضاویژه، (b) گونه‌های فضاویژه‌ی ضعیف و (c) گونه‌های بسیار فضاویژه [۱۸].



شکل ۳۱- کوئوردینه شدن الکترون‌دهنده‌ی درونی روی مرکز فعال تیتانیوم روی سطح (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  [۱۵۵].

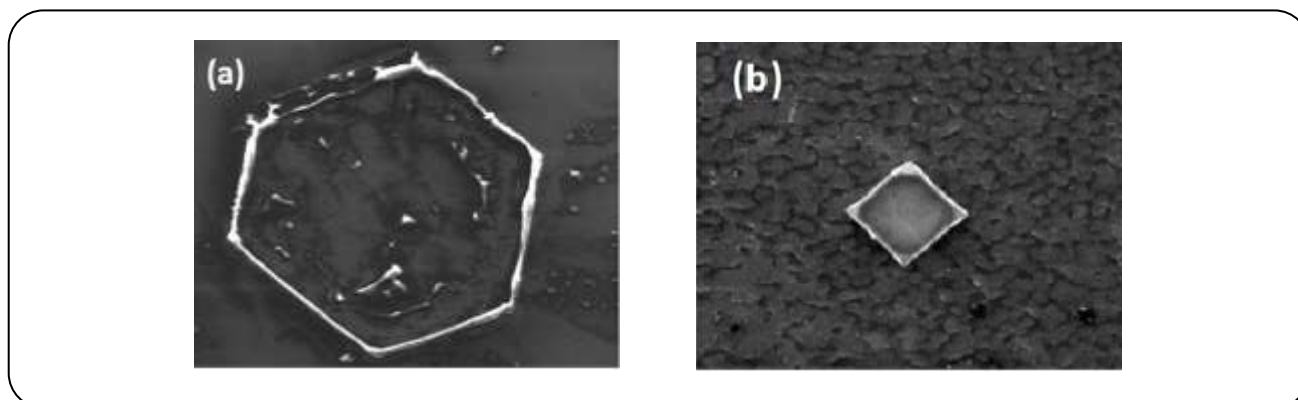
مجاور تیتانیوم به صورت کیلیت کوئوردینه می‌شود و مرکز فعال (c) را ایجاد می‌کند. این دو نوع مرکز فعال ایجاد شده، به دلیل تثبیت گروه‌های متوکسی الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، به نسبت پایدار هستند. هنگامی که الکترون‌دهنده‌ی بیرونی دوم به مرکز فعال تیتانیوم (c) کوئوردینه شود فقط کمپلکس تک‌دندانه‌ی (d) تشکیل می‌شود. الکترون‌دهنده‌ی بیرونی کوئوردینه شده به صورت تک‌دندانه، به آسانی به وسیله کمک کاتالیست حذف می‌شود. البته هنگامی که غلظت الکترون‌دهنده‌ی بیرونی زیاد نباشد می‌توان از تشکیل شدن کمپلکس (d) چشم‌پوشی کرد [۱۵۵].

### تأثیر الکترون‌دهنده‌ها بر ساختار بلور $MgCl_2$

سنتر کاتالیست‌های زیگلر - ناتا بر پایه‌ی  $MgCl_2$  در حضور گونه‌های  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌های درونی در دماهای بالا انجام می‌شود.

به وسیله الکترون‌دهنده‌ی بیرونی غیرفعال شده است و  $C_2^*.ED$  مرکز فعالی است که با وجود اتصال به الکترون‌دهنده‌ی بیرونی، همچنان فعال باقیمانده است. یک مرکز فعال باید حداقل یک موقعیت خالی برای ورود مونومر داشته باشد. الکترون‌دهنده‌ی بیرونی تمایل زیادی به کوئوردینه شدن به این موقعیت خالی دارد. کوئوردینه شدن الکترون‌دهنده‌ی بیرونی به اتم‌های منیزیم در مجاورت اتم تیتانیوم یک مرکز فعال، منجر به افزایش فضاویژگی کاتالیست می‌شود. البته فعالیت کاتالیست ممکن است ثابت بماند یا افزایش یابد.

در شکل ۳۱ کوئوردینه شدن الکترون‌دهنده‌ی بیرونی به مرکز تیتانیوم فعال روی سطح (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  دیده می‌شود. در این مدل الکترون‌دهنده‌ی بیرونی  $R_2Si(OMe)_2$  با تیتانیوم مرکزی و منیزیم مجاور آن به صورت کیلیت کوئوردینه می‌شود. که منجر به غیرفعال شدن مرکز (b) می‌شود. یا به دو اتم منیزیم



شکل ۳۲- ساختار بلور  $MgCl_2$  در حضور (a)  $3\text{-}\alpha$  دی اترها، و (b) دی ایزوبوتیل فتالات [۲۳، ۱۳۵].

### تأثیر الکترون دهنده‌ها و ساختار آنها روی پلیمریزاسیون پروپیلن

بلور  $MgCl_2$  به عنوان پایه برای کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در دهه‌ی ۱۹۶۰ میلادی کشف شد. پلی پروپیلن‌های تولید شده با کاتالیست‌های زیگلر - ناتا بر پایه‌ی  $MgCl_2$  ایزوتاکتیسیته‌ی دلخواهی نداشتند. پس از گذشت دو دهه از کشف پایه‌ی  $MgCl_2$ ، با ابداع موفقیت‌آمیز الکترون دهنده‌های درونی و بیرونی مانند مونواسترها، دی استرها، آلوکوسی سیلان‌ها، دی اترها و سوکسینات‌ها پلی پروپیلن‌هایی با ایزوتاکتیسیته‌ی بالا تولید شد [۱۶۱].

یکی از ویژگی‌های پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست‌های ناهمگن زیگلر - ناتا استفاده از الکترون دهنده‌های درونی و بیرونی است. الکترون دهنده‌ها افزون بر کنترل کسر اتاکتیک پلی پروپیلن در فراورده‌ی پایانی، بر سرعت پلیمریزاسیون و توزیع ریزساختار پلیمر نیز تأثیر می‌گذارند. نمونه‌های پلیمر تولید شده با کاتالیست‌های ناهمگن زیگلر - ناتا در حضور الکترون دهنده‌های بیرونی گوناگون، در شرایط پلیمریزاسیون یکسان، دارای پراکندگی، وزن مولکولی و تاکتیسیته‌ی متفاوتی هستند. به عنوان نمونه با افزودن الکترون دهنده‌ی بیرونی سیلان (مانند دی سیکلوپنتیل دی متوکسی سیلان) در پلیمریزاسیون پروپیلن با سامانه کاتالیستی دی آلکیل فتالات  $MgCl_2/TiCl_4$ ، میانگین وزن مولکولی وزنی پلی پروپیلن دو برابر می‌شود.

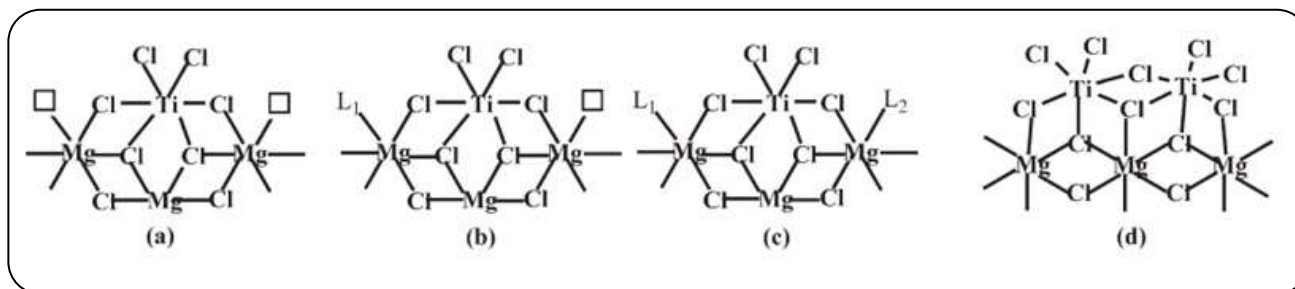
الکترون دهنده‌های درونی و بیرونی بر نظم فضایی پلیمرها تأثیر می‌گذارند. تأثیر الکترون دهنده‌ها بر فضاگزینی کاتالیست مربوط به چگالی الکترونی آن‌ها است و هر چه چگالی الکترونی آن‌ها بیشتر باشد الکترون دهنده مؤثرتر است [۲۶]. انعطاف‌پذیری مولکولی الکترون دهنده‌ها برای جایگذاری و

از ویژگی‌های پایه‌ی  $MgCl_2$  فعال شده می‌توان به بی‌نظمی ساختار بلور در جهت‌گیری (۰۰۱) و اندازه‌های کوچک آن اشاره کرد. اتصال گونه‌های  $TiCl_4$  و الکترون دهنده‌های درونی روی پایه باعث پایدار شدن سطح‌های جانبی بلور  $MgCl_2$  می‌شود. بنابراین اتصال  $TiCl_4$  و الکترون دهنده‌های درونی بر ساختار پایه‌ی  $MgCl_2$  تأثیر گذار هستند [۱۱۷].

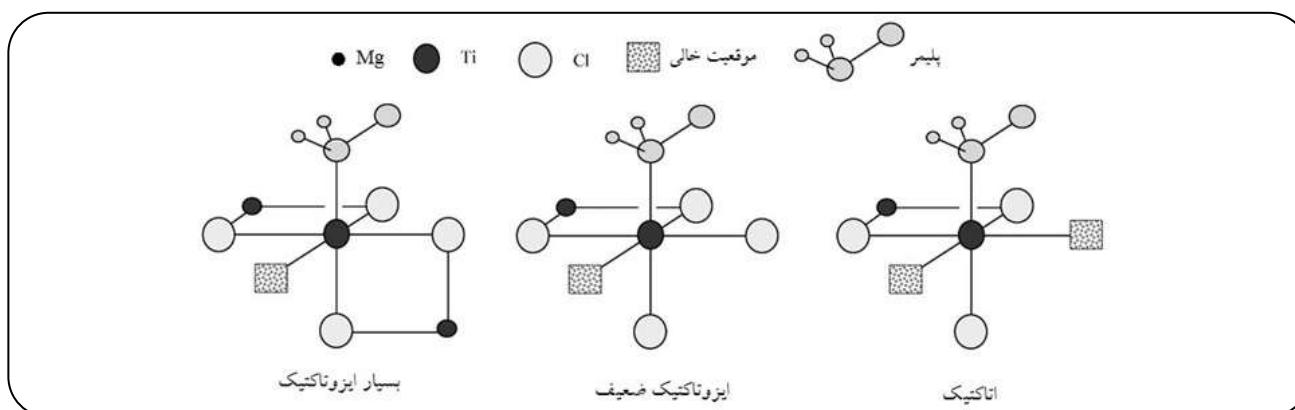
استفاده از یک الکترون دهنده‌ی مناسب در فرایند تهیه‌ی پایه‌ی  $MgCl_2$  منجر به تشکیل انتخابی سطح‌های  $MgCl_2$  (سطح‌های (۱۰۰) یا (۱۱۰)) می‌شود [۱۶۰]. آندونی<sup>(۱)</sup> و همکاران گزارش دادند که بلورهای  $MgCl_2$  در حضور الکترون دهنده‌های  $3\text{-}\alpha$  دی اتر، در جهت‌گیری (۱۱۰) و در حضور الکترون دهنده‌های دی ایزوبوتیل فتالات در هر دو جهت‌گیری (۱۰۰) و (۱۱۰) رشد می‌کنند [۱۱۷]. همان‌گونه که در شکل ۳۲ دیده می‌شود بلور  $MgCl_2$  تشکیل شده در حضور  $3\text{-}\alpha$  دی اترها فقط دارای گوشه‌هایی با زاویه‌های  $120^\circ$  است که نشانگر وجود سطح‌های (۱۱۰) است. وجود گوشه‌هایی با زاویه‌های  $90^\circ$  در بلور  $MgCl_2$  در حضور فتالات‌ها وجود سطح‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) را اثبات می‌کند [۲۳]. ساختار بلور  $MgCl_2$  در حضور الکترون دهنده‌های استری به شکل مستطیل و دارای هر دو سطح‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) است. به دلیل اتصال مقدم گونه‌های  $TiCl_4$  روی سطح‌های (۱۱۰)، این گونه‌ها جایگزین الکترون دهنده‌های درونی کوئوردینه شده روی سطح‌های (۱۱۰) می‌شوند. اما ساختار بلور  $MgCl_2$  در حضور  $3\text{-}\alpha$  دی اترها به صورت هگزاگونال و تنها دارای سطح‌های (۱۱۰) است که گونه‌های  $TiCl_4$  به آن‌ها کوئوردینه می‌شوند [۱۱۷].

(۱) Andoni





شکل ۳۳- مرکزهای پیشنهاد شده توسط لی و همکاران: (a) مرکز اتاکتیک، (b) و (c) مرکزهای ایزوتاکتیک ضعیف و (d) مرکز بسیار ایزوتاکتیک (L: کلر، الکترون دهنده یا آلومینیوم آلکیل و □: موقعیت خالی) [۱۶۳].



شکل ۳۴- ساختار مرکزهای فعال گوناگون در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا [۱۶۴، ۳۴].

تشکیل مراکز فعال بسیار فضاویژه در کاتالیست نیز مستقل از لیگاند است. در مراکز (b) و (c) اتصال لیگاند  $L_1$  یا لیگاندهای  $L_1$  و  $L_2$  در مجاورت مرکز تیتانیوم با ایجاد ممانعت فضایی، فضاویژگی مرکز فعال را افزایش می‌دهند. بنابراین تشکیل مراکزهای فعال فضاویژه‌ی ضعیف در کاتالیست به نوع و ساختار لیگاند بستگی دارد [۱۶۳]. گونه‌های تک‌هسته‌ای  $TiCl_4$  روی سطح‌های (۱۱۰) به صورت مراکزهای فعال غیرفضاویژه و گونه‌های دوهسته‌ای  $Ti_2Cl_8$  روی سطح‌های (۱۰۴) به صورت مراکزهای فعال فضاویژه هستند [۱۱۱، ۵۲، ۲۳].

### ساختار مراکزهای فعال در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا بر پایه‌ی

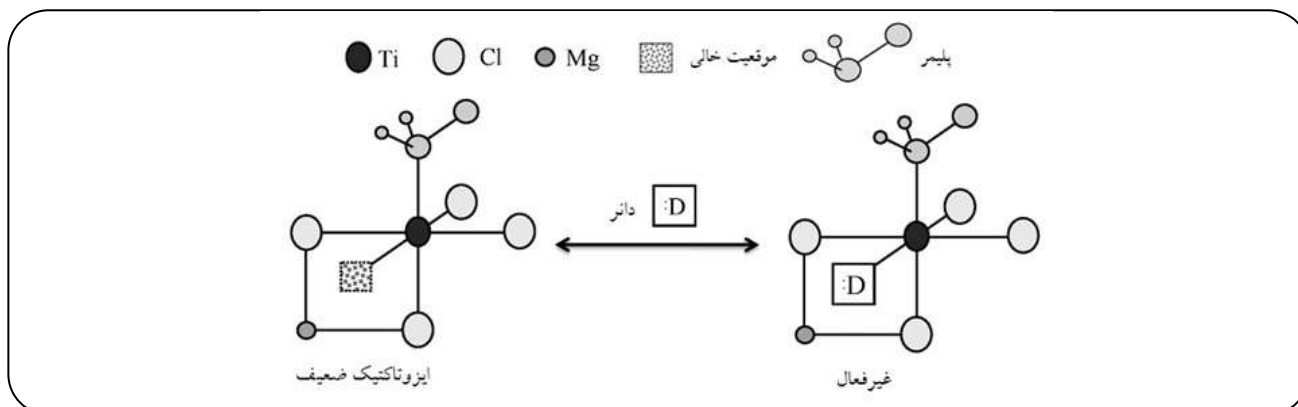
#### $MgCl_2$

یک مدل مولکولی برای کاتالیست‌های زیگلر - ناتا در پلیمریزاسیون پروپیلن در شکل ۳۴ آورده شده است. در این مدل ساختار مراکزهای فعال گوناگون به سه صورت بسیار ایزوتاکتیک، کم ایزوتاکتیک و اتاکتیک در نظر گرفته شده است. مراکزهای

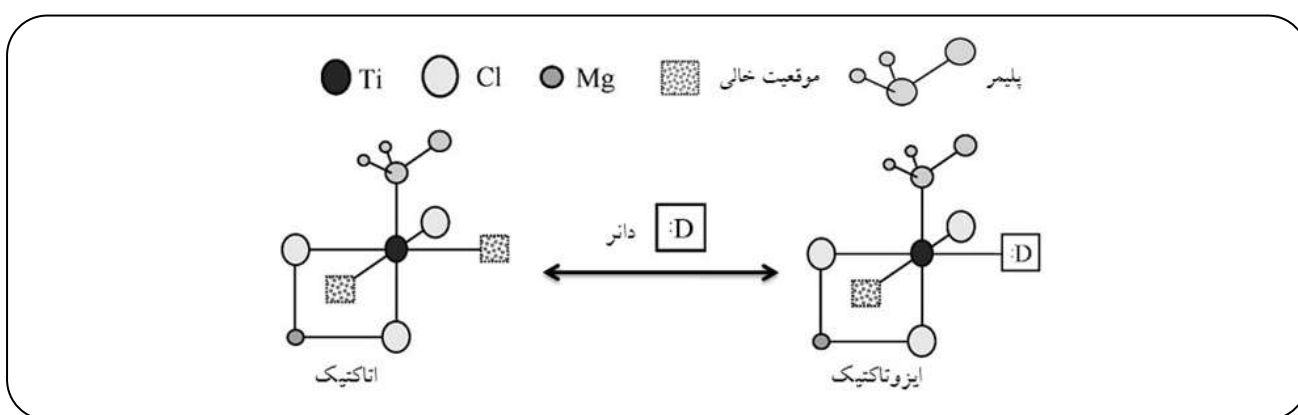
فضاگزینی گونه‌های فعال تیتانیوم در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا با محاسبه‌های نظری تابعی چگالی (DFT) تعیین شده است [۱۶۲]. به دلیل انعطاف‌پذیری مولکولی الکترون‌دهنده‌های درونی و در نتیجه روش‌های گوناگون اتصال آن‌ها به پایه، مراکزهای فعال فضاویژه‌ی بسیاری در کاتالیست تشکیل می‌شوند [۱۱۰]. الکترون‌دهنده‌هایی با ساختار غیرانعطاف‌پذیر مراکزهای فعال بسیار فضاویژه و الکترون‌دهنده‌هایی با انعطاف‌پذیری زیاد مراکزهای فعال با فضاویژگی کم ایجاد می‌کنند. در صورتی که برای پلیمریزاسیون فعال و فضاویژه‌ی پروپیلن، استفاده از الکترون‌دهنده‌هایی با انعطاف‌پذیری متوسط در کاتالیست نیاز است [۱۶۲].

همان‌گونه که در شکل ۳۳ دیده می‌شود نبود لیگاندهای  $L_1$  و  $L_2$  در اطراف مرکز تیتانیوم منجر به تولید مراکزهای اتاکتیک (a) می‌شود که این مراکزهای مستقل از لیگاند (کلر، الکترون‌دهنده یا آلومینیوم آلکیل) هستند. مراکزهای بسیار فضاویژه‌ی گونه‌های دیمری  $Ti_2Cl_8$  روی سطح‌های (۱۰۴) بلور  $MgCl_2$  تشکیل می‌شوند (مرکز (d)). لی<sup>(۱)</sup> و همکاران بیان کردند که

(۱) Lee



شکل ۳۵- اتصال الکترون دهنده روی مرکز ایزوتاکتیک ضعیف در سامانه کاتالیست  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  [۱۶۴، ۳۴].



شکل ۳۶- اتصال الکترون دهنده روی مرکز اتاکتیک در سامانه کاتالیست  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  [۱۶۴، ۳۴].

کوئوردینه شدن با یک الکترون دهنده، ممانعت فضایی مورد نیاز برای جایگزینی فضاویژه را در کاتالیست فراهم می‌کند. در برخی از فرایندهای تجاری پلیمریزاسیون، برای حذف سم‌های ناخواسته‌ای مانند مونوکسیدکربن، از مقدار اضافی الکترون دهنده‌ها استفاده می‌کنند. در این نمونه‌ها، مقدارهای اضافی الکترون دهنده نه تنها به مرکزهای اتاکتیک و مرکزهای ایزوتاکتیک ضعیف، بلکه به مرکزهای ایزوتاکتیک هم کوئوردینه می‌شوند و می‌توانند باعث از بین رفتن مرکزهای فعال در کاتالیست شوند. البته همه الکترون دهنده‌ها به‌عنوان سم کاتالیست عمل نمی‌کنند حتی اگر به مقدار اضافی به راکتور پلیمریزاسیون افزوده شوند [۱۶۴].

### مرحله‌های تهیه کاتالیست‌های زیگلر - ناتا

کاتالیست‌های تیتانیوم بر پایه منیزیم به‌عنوان مهم‌ترین کاتالیست‌های صنعتی در صنعت پلی‌پروپیلن به کار برده می‌شوند. سامانه کاتالیست‌های زیگلر - ناتا از هالیدهای فلزهای واسطه

بسیار ایزوتاکتیک تنها یک موقعیت خالی برای کوئوردینه شدن دارند و تمام اتم‌های کلر به اتم‌های Mg روی سطح پایه متصل شده‌اند. مرکزهای با ایزوتاکتیسیته‌ی ضعیف، تنها یک موقعیت خالی برای کوئوردینه شدن دارند و دو اتم کلر آن‌ها به اتم Mg متصل نیستند. در مرکزهای اتاکتیک دو موقعیت خالی برای کوئوردینه شدن مونومر وجود دارد که منجر به جهت‌گیری‌های تصادفی پروپیلن در زنجیر پلیمر می‌شود و در نتیجه پلی‌پروپیلن‌های اتاکتیک را تولید می‌کنند [۱۶۴، ۳۴].

همان‌گونه که در شکل‌های ۳۵ و ۳۶ دیده می‌شود کوئوردینه شدن الکترون دهنده‌ها به مرکزهای ایزوتاکتیک ضعیف، باعث بسته شدن موقعیت خالی می‌شود و مرکزهای تیتانیوم را غیرفعال می‌کنند. کوئوردینه شدن الکترون دهنده به یکی از موقعیت‌های خالی مرکز اتاکتیک، مرکز ایزوتاکتیک را ایجاد می‌کند، در صورتی که تنها یک موقعیت خالی برای کوئوردینه شدن (تنها یک حالت از جهت‌گیری مونومر) در پلیمریزاسیون پروپیلن باقی می‌ماند.

انجام می‌شود [۱۶۸]. مهم‌ترین برتری روش آسیاب گلوله‌ای تهیه‌ی بلورهای کوچک  $MgCl_2$  به‌منظور قرار گرفتن گونه‌های تیتانیوم در شبکه‌ی بلور  $MgCl_2$  است. البته در این روش کنترل ساختار پلیمر [۱۶۷، ۱۶۹، ۱۶۸] به‌دلیل نسخه‌برداری از ساختار کاتالیست امکان‌پذیر نیست [۱۶۷، ۱۶۹].

انواع روش‌های تهیه‌ی کاتالیست‌های تیتانیوم - منیزیم دارای پایه در شکل‌های ۳۷ و ۳۸ نشان داده شده است. بیش‌تر کاتالیست‌ها فعالیت و فضاویژگی بالایی دارند. یکی از ویژگی‌های مهم در کاتالیست‌های پلیمریزاسیون کنترل ساختار ذره‌های کاتالیست است. در اولین روش سنتز کاتالیست‌های تیتانیوم - منیزیم، کنترل ساختار ذره‌های کاتالیست امکان‌پذیر نیست. در روش دوم کاتالیست‌ها از محلول کمپلکس  $MgCl_2$  (D: الکل‌ها، فسفات‌ها) تهیه می‌شوند. در این نمونه‌ها ساختار ذره‌های کاتالیست به شرایط رسوبدهی کمپلکس‌ها و در نتیجه به برهمکنش  $MgCl_2$  با  $TiCl_4$  بستگی دارد. در روش سوم، ذره‌های کاتالیست هم‌زمان با تشکیل  $MgCl_2$  تشکیل می‌شوند. به‌طور معمول این دسته از کاتالیست‌ها بیش‌ترین فعالیت را دارند.

در سنتز کاتالیست‌ها، ذره‌های پایه‌ی دارای منیزیم از منیزیم کلرید آلکوکسی  $(OR)_2MgCl$ ، که از برهمکنش ترکیب‌های گرینارد آلکیل‌دار با الکل یا آلکوکسی‌سیلان‌ها سنتز شده‌اند، تهیه می‌شوند و سپس با  $TiCl_4$  برهمکنش می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۳۹ دیده می‌شود سنتز کاتالیست‌های پلیمریزاسیون پروپیلن با استفاده از ترکیب‌های آلی منیزیم‌دار محلول به‌عنوان یک ترکیب شروع کننده، در سه مرحله‌ی (۱) سنتز یک ترکیب آلی منیزیم‌دار، (۲) تهیه‌ی پایه و (۳) آماده‌سازی کاتالیست انجام می‌شود [۶۳].

در سنتز این کاتالیست‌ها نوع‌های گوناگونی از ترکیب‌های منیزیم مانند  $MgCl_2$  (کاشیوا و همکاران، ۱۹۷۶)،  $Mg(OH)Cl$ ،  $Mg(OH)_2$  (بور<sup>(۱)</sup>، ۱۹۷۹)،  $MgR_2$  (هاوارد<sup>(۲)</sup>) و همکاران، ۱۹۷۳)،  $MgO$  (اینوانچو<sup>(۳)</sup> و همکاران، ۱۹۸۰)، ترکیب‌های گرینارد (یانو<sup>(۴)</sup> و همکاران، ۱۹۸۸)،  $Mg(OR)_2$  (گودال<sup>(۵)</sup>) و جاب<sup>(۶)</sup>، ۱۹۸۵) و پودر منیزیم به‌عنوان ماده‌ی شروع کننده‌ی تهیه‌ی کاتالیست‌ها استفاده می‌شوند. ترکیب‌های منیزیم استفاده شده، به وسیله گونه‌های  $TiCl_4$  و ترکیب‌های آلی هالوژن‌دار به  $MgCl_2$  تبدیل می‌شوند [۱۷۲-۱۷۰].

هالیدهای تیتانیوم) نشانده شده روی ترکیب‌های فلزی (منیزیم دی‌کلرید) تشکیل شده‌اند. در این میان ترکیب‌های آلی (الکترون‌دهنده‌ها) نیز نقش مهمی در سنتز کاتالیست و پلیمریزاسیون به عهده دارند. در روشی برای سنتز کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، نخست پودر منیزیم، هالیدهای آلی و الکترون‌دهنده درونی را مخلوط کرده و سپس  $TiCl_4$  را به مخلوط واکنش می‌افزایند [۱۲۱].

اما روش رایج برای سنتز کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، سنتز پایه (اداکت الکی از  $MgCl_2$ ) و سپس افزودن مقدار اضافی  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌ی درونی به پایه است [۳۷، ۴]. اداکت  $MgCl_2 \cdot nROH$  با الکترون‌دهنده‌ی درونی و تیتانیوم کلرید واکنش می‌دهد. واکنش دوباره کاتالیست با تیتانیوم کلرید اضافی، منجر به حذف ترکیب‌های تیتانیوم غیرفعال و بهبود فعالیت کاتالیست می‌شود. ترکیب‌های  $Ti(OR)_nCl_{4-n}$  و  $Ti(OR)Cl_3$  که از واکنش گرماده  $TiCl_4$  و الکل‌های موجود در اداکت تولید شده‌اند در مرحله‌های شستشوی کاتالیست حذف می‌شوند [۱۶۵، ۴۲، ۳۷]. تفاوت عمده در روش‌های سنتز کاتالیست‌های زیگلر - ناتا ترتیب افزودن مواد، نوع حلال، نسبت‌های  $[EtOH]/[Mg]$ ،  $[ID]/[Mg]$  و  $[Ti]/[Mg]$ ، بازه دمایی واکنش و مدت زمان واکنش اجزای تشکیل دهنده‌ی کاتالیست است. در جدول ۸ روش‌های گوناگون سنتز کاتالیست آورده شده است.

مرحله‌های تهیه‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا به شرح زیر است (شکل ۳۷):

(۱) آسیاب گلوله‌ای بلور  $MgCl_2$ ،  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌ی درونی یا آسیاب گلوله‌ای  $MgCl_2$  و الکترون‌دهنده‌ی درونی و به دنبال آن اشباع کردن جامد تهیه شده با  $TiCl_4$  در دمای بالا.  
(۲) حذف  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌های درونی اضافی از طریق شستشو با هیدروکربن‌های گرم.

(۳) فعال‌سازی پیش‌کاتالیست به وسیله مخلوطی از کمک‌کاتالیست آلومینیوم تری‌آلکیل و الکترون‌دهنده‌ی بیرونی [۱۰۸].

برای غلبه بر مساحت سطح پایین بلور  $MgCl_2$  و برهمکنش ضعیف آن با  $TiCl_4$  مطالعاتی برای اصلاح آن انجام شده است [۱۶۷]. آسیاب کردن  $MgCl_2$  به‌منظور ایجاد نقص در شبکه‌ی بلور  $MgCl_2$  و افزایش فعالیت کاتالیست در پلیمریزاسیون

(۱) Boor

(۲) Haward

(۳) Invanchev

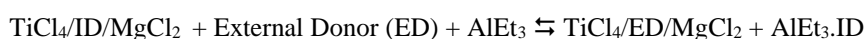
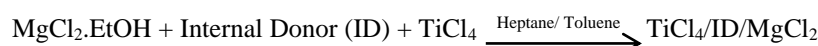
(۴) Yano

(۵) Goodall

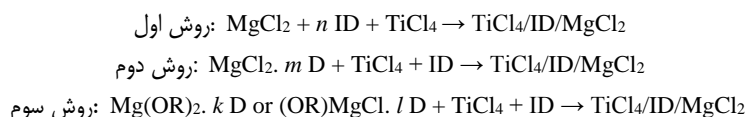
(۶) Job

جدول ۸ - انواع روش‌های سنتز کاتالیست‌های دارای الکترون‌دهنده‌های درونی گوناگون [۱۶۸، ۱۶۱، ۱۴۲، ۱۴۱، ۱۳۶، ۷۲، ۶۷].

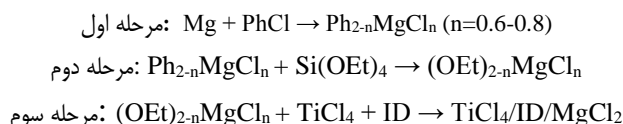
ردیف	ترتیب افزودن اجزای تشکیل دهنده کاتالیست	بازه دمایی (°C)	حلال	مرجع
۱	(۱) MgCl <sub>۲</sub> .nEtOH	-۱۰ → ۶۰ → -۲۰ → ۱۱۰	هگزان	[۷۰]
	(۲) Ti(OEt) <sub>۴</sub>			
	(۳) TiCl <sub>۴</sub>			
	(۴) ID			
	(۵) TiCl <sub>۴</sub>			
۲	(۱) Mg(EtO) <sub>۲</sub>	۵ → ۱۱۰	تولوئن هگزان	[۱۳۹]
	(۲) TiCl <sub>۴</sub>			
	(۳) ID			
	(۴) TiCl <sub>۴</sub>			
۳	(۱) TiCl <sub>۴</sub>	-۲۰ → ۶۰ → ۱۱۰ → ۶۰	هگزان	[۱۵۹]
	(۲) MgCl <sub>۲</sub> .nEtOH			
	(۳) ID			
۴	(۱) MgCl <sub>۲</sub>	۱۳۵ → ۲۵	دکان	[۱۳۴]
	(۲) 2-Ethylhexanol			
	(۳) ID			
	(۱) TiCl <sub>۴</sub>	-۲۰ → ۷۵ → ۱۱۰	هگزان تولوئن	
	(۲) محلول حاصل از مراحل ۱-۳			
	(۳) TiCl <sub>۴</sub>			
۵	(۱) Mg(EtO) <sub>۲</sub>	۹۰	تولوئن هیپتان	[۶۵]
	(۲) TiCl <sub>۴</sub>			
	(۳) ID			
	(۴) TiCl <sub>۴</sub>			
۶	(۱) TiCl <sub>۴</sub>	۰ → ۱۰۰ → ۱۱۰ → ۱۰۰ → ۱۱۰ → ۹۰	هگزان	[۱۶۶]
	(۲) MgCl <sub>۲</sub> .nEtOH			
	(۳) ID			
	(۴) TiCl <sub>۴</sub>			
	(۵) ID			
	(۶) TiCl <sub>۴</sub>			
۷	(۱) MgCl <sub>۲</sub>	۱۳۰	دکان تولوئن	[۱۴۰]
	(۲) Isooctanol			
	(۳) Tetrabutyl Titanate + ID			
	(۱) TiCl <sub>۴</sub>	→ ۱۱۰ → ۱۱۰ → ۱۰۰ → ۱۱۰ → ۹۰ -۲۰	هگزان	
	(۲) TiCl <sub>۴</sub>			



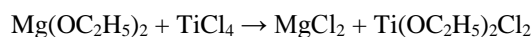
شکل ۳۷ - مرحله‌های سنتز کاتالیست‌های تیتانیوم - منیزیم (ID: الکترون‌دهنده درونی و ED: الکترون‌دهنده بیرونی) [۱۰۸].



شکل ۳۸- سنتز کاتالیست‌های تیتانیوم - منیزیم (ID: الکترون‌دهنده درونی و D: الکل یا فسفات) [۶۳].



شکل ۳۹- سنتز کاتالیست‌های پلیمریزاسیون پروپیلن با استفاده از ترکیب‌های آلی منیزیم‌دار [۶۳].



شکل ۴۰- واکنش منیزیم‌اتوکسید با  $\text{TiCl}_4$  برای تهیه‌ی کاتالیست [۹۶].

#### کاربرد پایه‌ی منیزیم‌اتوکسید در تهیه‌ی کاتالیست‌ها

بیش از ۹۰٪ گروه‌های اتوکسی در ترکیب منیزیم‌اتوکسید ( $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ) در واکنش با  $\text{TiCl}_4$  به گروه‌های کلرید تبدیل می‌شوند. واکنش‌های تبدیل  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  به  $\text{MgCl}_2$  در شکل ۴۰ آورده شده است [۱۷۱، ۹۴]. برای تبدیل  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  به  $\text{MgCl}_2$  وجود کلریدهای آلی (جیونگ<sup>(۱)</sup> و لی، ۱۹۹۰ میلادی) نیاز است [۱۷۲]. در شکل ۴۱ واکنش‌های بین ترکیب منیزیم‌اتوکسید با  $\text{TiCl}_4$  در حضور الکترون‌دهنده‌ی درونی آورده شده است. در حضور کلریدها، مقدار تبدیل  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  به  $\text{MgCl}_2$  و همچنین مقدار تیتانیوم کاتالیست اندکی افزایش می‌یابد. اما مقدارهای فعالیت کاتالیست و ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن به تقریب بدون تغییر باقی می‌مانند. بنابراین کلریدهای آلی تأثیر چندانی بر عملکرد کاتالیست ندارند [۱۷۱].

#### کاربرد پایه‌ی اداکت منیزیم کلرید در تهیه‌ی کاتالیست‌ها

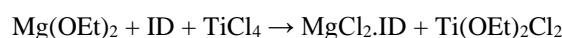
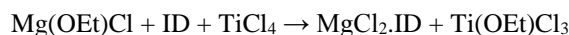
استفاده از الکل در تهیه‌ی اداکت<sup>(۲)</sup>  $\text{MgCl}_2$  باعث ایجاد پایه‌ای متخلخل با مساحت سطح بالا می‌شود. از برتری‌های کاربرد مولکول‌های الکل در تهیه‌ی اداکت منیزیم کلرید می‌توان به مزاحمت نداشتن آن‌ها به عنوان الکترون‌دهنده‌ی درونی،

در سامانه کاتالیست و همچنین خروج آسان آن‌ها از ساختار کاتالیست زیگلر - ناتا در مرحله‌ی پایانی سنتز اشاره کرد [۹]. همان‌گونه که در شکل ۴۲ دیده می‌شود از واکنش منیزیم‌دی‌کلرید با الکل‌ها، اداکت  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$  تولید می‌شود. پس از آن اداکت تولید شده با مقدارهای اضافی از  $\text{TiCl}_4$  واکنش می‌دهد. در این فرایند ترکیب‌های تیتانیوم به  $\text{MgCl}_2$  متصل می‌شوند. فرآورده‌ی جامد به‌دست آمده دومرتبه با  $\text{TiCl}_4$  اضافی واکنش داده می‌شود. واکنش دوباره با  $\text{TiCl}_4$  باعث حذف ترکیب‌های تیتانیوم غیرفعال از سامانه کاتالیست و در نتیجه بهبود فعالیت کاتالیست می‌شود. اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه‌ی کاتالیست نشانگر افزایش چهار برابری سطح ویژه در مقایسه با  $\text{MgCl}_2$  اولیه است [۴۵].

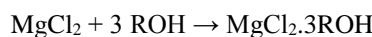
افزودن الکترون‌دهنده‌ی درونی (ID) در تهیه‌ی کاتالیست، باعث افزایش مساحت سطح ویژه‌ی کاتالیست می‌شود. کاهش مقدار تیتانیوم در کاتالیست به حذف ترکیب‌های تیتانیوم مانند گونه‌های آلکوکسیدتیتانیوم نسبت داده می‌شود. افزودن الکترون‌دهنده‌ی درونی به  $\text{MgCl}_2$  باعث افزایش ۳ برابری در فعالیت کاتالیست و ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن می‌شود. افزودن مقدارهای بیش‌تری از الکترون‌دهنده‌ی درونی به سیستم کاتالیست بدون ایجاد تغییر در ایزوتاکتیسیته‌ی پلی‌پروپیلن، باعث افزایش فعالیت کاتالیست می‌شود (شکل ۴۳) [۴۵].

(۱) Jeong

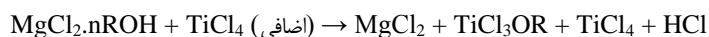
(۲) Adduct



شکل ۴۱- برهمکنش‌های بین  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Mg(OEt)}_2$  و الکترون‌دهنده‌ی درونی (ID) [۱۷۱].



شکل ۴۲- تهیه‌ی اداکت  $\text{MgCl}_2$  بدون استفاده از الکترون‌دهنده‌ی درونی [۴۵].



شکل ۴۳- تهیه‌ی اداکت  $\text{MgCl}_2$  در حضور الکترون‌دهنده‌ی درونی (ID) [۴۵].

این فراورده‌ی جانبی با فیلتر کردن در دمای بالا از کاتالیست جدا می‌شود. واکنش بین گونه‌های  $\text{TiCl}_4$  و اتانول (EtOH) بسیار گرمازا است. بنابراین افزودن  $\text{TiCl}_4$  به پایه در مرحله‌ی تهیه‌ی کاتالیست باید در دمای پایین ( $10^\circ \text{C}$ ) انجام شود تا از انجام واکنش‌های (۱) و (۲) جلوگیری شود. فراورده‌های واسطه‌ای که در ساختار آن‌ها الکترون‌دهنده‌های درونی وجود دارند، در واکنش با مقدارهای اضافی  $\text{TiCl}_4$ ، کاتالیست‌هایی با فعالیت و مساحت سطح بالا تولید می‌کنند. شاید گروه‌های عاملی اصلی الکترون‌دهنده‌های درونی (معادله‌های ۳-۶)، از ذره‌های کاتالیست در برابر شکسته شدن محافظت می‌کنند و همچنین تثبیت  $\text{TiCl}_4$  را روی سطح‌های  $\text{MgCl}_2$  کنترل می‌کنند [۱۷۴].

کاردینی و همکاران گزارش دادند که الکترون‌دهنده‌های درونی از اتصال  $\text{TiCl}_4$  روی سطح‌های بلور  $\text{MgCl}_2$  در نقطه‌هایی که به‌طور معمول مراکز فعال غیرفضاویژه تشکیل می‌شود، جلوگیری می‌کنند. الکترون‌دهنده‌های بیرونی باعث کاهش واکنش کمک‌کاتالیست (آکیل‌آلومینیوم) با الکترون‌دهنده‌های درونی می‌شوند. پایداری کاتالیست‌های بر پایه‌ی اداکت  $\text{MgCl}_2$  در مقایسه با

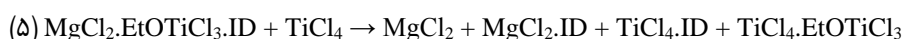
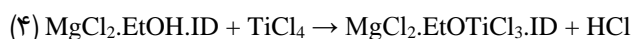
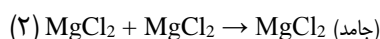
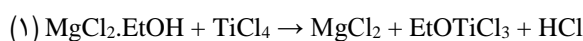
برای تولید اداکت  $\text{MgCl}_2$ ، نسبت مولی اتانول به منیزیم (n) در بازه‌ی  $2 < n < 3$  قرار دارد [۱۷۳]. مقدار اتانول موجود در پایه، بدون حذف اتانول اضافی که با نیروهای ضعیف فیزیکی به سطوح پایه جذب شده‌اند، برای تهیه‌ی کاتالیست‌های زیگلر - ناتا مناسب است [۱۵۰]. واکنش اداکت  $\text{MgCl}_2$  با گونه‌های  $\text{TiCl}_4$  و دیگر اجزای کاتالیست، پایه‌ی فعال  $\text{MgCl}_2$  بسیار متخلخلی را ایجاد می‌کند که در کاتالیست‌های زیگلر - ناتا استفاده می‌شود [۱۷۳].

### برهمکنش بین اجزای کاتالیست

برهمکنش‌های  $\text{MgCl}_2 - \text{TiCl}_4$ ، باز لوئیس -  $\text{MgCl}_2$  و باز لوئیس -  $\text{TiCl}_4$  روی ترکیب کاتالیست‌های زیگلر - ناتا و کارایی آن‌ها تأثیر می‌گذارند [۷۶].

### برهمکنش بین اجزای کاتالیست در مرحله‌ی تیتانیوم‌دار کردن پایه

در شکل ۴۴ واکنش‌های بین اجزای کاتالیست در مرحله‌ی تیتانیوم‌دار کردن پایه آورده شده است. فراورده‌ی جانبی  $\text{EtOTiCl}_3$  (رابطه‌ی ۱) در  $\text{MgCl}_2$  گرم، محلول است. بنابراین



شکل ۴۴- رابطه‌های پیشنهاد شده برای برهمکنش بین اجزای کاتالیست در مرحله‌ی نشانیدن تیتانیوم روی پایه [۱۷۴].

در محیط پلیمریزاسیون وجود داشته باشد مرکز کوئوردیناسیون خالی در منیزیم بسته می‌شود و در نتیجه تعادل (۲) رخ می‌دهد و تعادل (۳) نیز به سمت تشکیل مرکزهای دوهسته‌ای پیش می‌رود [۱۷۰].

#### برهمکنش بین مرکزهای فعال، کمک کاتالیست و الکترون‌دهنده‌های

##### بیرونی

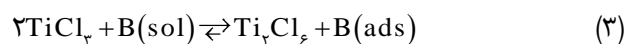
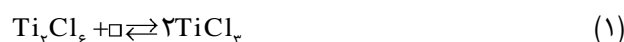
برهمکنش کاتالیست جامد (الکترون‌دهنده‌ی درونی کمپلکس الکترون‌دهنده‌ی بیرونی و کمک کاتالیست  $\text{AlEt}_3$  منجر به تبادل اجزای کمپلکس می‌شود [۴۵]. در فرایند پلیمریزاسیون به دلیل برهمکنش‌های همانند اتم‌های اکسیژن الکترون‌دهنده‌های درونی و بیرونی با اتم‌های منیزیم موجود در بلور  $\text{MgCl}_2$ ، و همچنین به دلیل قدرت بازی بیش‌تر الکترون‌دهنده‌های بیرونی در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های درونی، پس از خارج شدن الکترون‌دهنده‌های درونی به وسیله‌ی کمک کاتالیست  $\text{AlEt}_3$ ، الکترون‌دهنده‌های بیرونی جایگزین الکترون‌دهنده‌های درونی در کاتالیست می‌شوند.

ساکه‌ی و همکاران سازوکاری برای برهمکنش اجزای سیستم کاتالیست پیشنهاد کردند که در شکل ۴۵ نشان داده شده است که در آن  $[\text{Cat}]^-$  مرکز آزاد، ID الکترون‌دهنده‌ی درونی و ED الکترون‌دهنده‌ی بیرونی است [۱۷۴]. تعادل (۱) حتی در غیاب الکترون‌دهنده‌ی بیرونی همیشه برقرار است. مرکز آزاد تولید شده می‌تواند فضاویژه یا غیرفضاویژه باشد. تعادل (۲) نیز همیشه برقرار است.

$\text{MgCl}_2$  آسیاب شده باعث افزایش غلظت مرکزهای تیتانیوم فعال در فرایند پلیمریزاسیون می‌شود [۱۷۴].

#### برهمکنش بین بازهای لوئیس و مرکزهای فعال تیتانیوم

بر اساس مدل بوزیکو، در غیاب الکترون‌دهنده‌های درونی دو نوع از گونه‌های تیتانیوم (III) به صورت تک‌هسته‌ای و دوهسته‌ای (به ترتیب دارای دو و یک مرکز خالی) روی سطح‌های (۱۰۰) بلور  $\text{MgCl}_2$  وجود دارند. برخلاف مرکزهای تک‌هسته‌ای  $\text{TiCl}_3$ ، مرکزهای دوهسته‌ای  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  روی سطح‌های (۱۰۰) بلور  $\text{MgCl}_2$  توانایی ایجاد نظم‌فضایی در زنجیر پلیمر را دارند. بر اساس پیشنهاد بوزیکو اگر برای فعال کردن کاتالیست،  $\text{AlEt}_3$  و الکترون‌دهنده‌ی بیرونی به‌طور همزمان به کار برده شوند، تعادل‌های موجود به‌صورت زیر هستند:

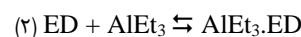
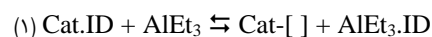


در تعادل‌های بالا،  $\text{TiCl}_3$  کمپلکس تک‌هسته‌ای،  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  کمپلکس دوهسته‌ای،  $\text{B(sol)}$  باز لوئیس در محلول،  $\text{B(ads)}$  باز لوئیس جذب شده روی  $\text{MgCl}_2$  و  $\square$  مرکز کوئوردیناسیون خالی در منیزیم است. باز لوئیس B تا حدودی در فرایند پلیمریزاسیون حذف می‌شود و کمپلکس تک‌هسته‌ای تشکیل می‌شود. بنابراین ممکن است تعادل (۱) برقرار شود. اگر الکترون‌دهنده‌ی بیرونی

کروی کاتالیست را نسخه برداری می کند و بنابراین از گرانوله شدن ذره ها جلوگیری می کند [۱۵۰].

برای تولید پلیمرهای پرمصرفی مانند پلی پروپیلن و کوپلیمر اتیلن - پروپیلن از کاتالیست های زیگلر - ناتا بر پایه ی  $MgCl_2$  استفاده می شود [۱۷۶، ۱۷۵]. کاتالیست های زیگلر - ناتا بر پایه ی  $MgCl_2$  با ساده کردن فرایند پلیمریزاسیون و بهبود کیفیت پلیمر، در پلیمریزاسیون اولفین ها به موفقیت شگرفی دست یافته اند [۱۷۸، ۱۷۷، ۴۹]. برای دستیابی به فعالیت و فضاویژگی بالا برای کاتالیست ها در پلیمریزاسیون پروپیلن از پایه های خنثی  $MgCl_2$  برای ترکیب های تیتانیوم که مرکز های فعال کاتالیستی را ایجاد می کنند و همچنین از باز های لوئیس که در مرحله های سنتز کاتالیست (الکترون دهنده های درونی) و یا در پلیمریزاسیون (الکترون دهنده های بیرونی) افزوده می شوند؛ استفاده می شود [۱۷۸، ۱۲۱، ۴۶]. الکترون دهنده ها و  $TiCl_4$  به یون های منیزیم روی سطح پایه کوئوردینه می شوند [۱۷۶، ۷۵].

با استفاده از کاتالیست های دارای پایه، دستیابی به سامانه های پلیمریزاسیون با فعالیت بالا و مقدار گرفتگی<sup>(۱)</sup> بسیار ناچیز راکتور امکان پذیر است. پلیمر تولید شده دارای ساختاری دلخواه و چگالی توده<sup>(۲)</sup> بالا است [۳۳]. از دیگر برتری های پلیمر های تولید شده به وسیله ی سامانه های کاتالیستی بر پایه ی  $MgCl_2$  کنترل تخلخل و ساختار ذره های کاتالیست به منظور بهبود ویژگی های پلیمر است [۱۲۲]. از برتری های کنترل ساختار ذره های پلیمر می توان به تولید پلیمرهایی با توزیع اندازه ذره های<sup>(۳)</sup> باریک، حذف ذره های ریز اضافی و جریان پذیری بالا اشاره کرد [۴۷]. روش های به کار برده شده برای تهیه ی پایه عبارتند از: روش های مکانیکی [۹۳] و شیمیایی روی  $MgCl_2$  و همچنین سنتز شیمیایی پایه [۱۷۹، ۲۵]. با وجود ساده و ارزان بودن روش مکانیکی (آسیاب کردن)، اما کنترل ساختار کاتالیست [۱۷۹] و دستیابی به اندازه ذره های<sup>(۴)</sup> یکنواخت در کاتالیست، که در ویژگی های نهایی پلیمر تولید شده نقش دارد، با این روش مشکل است. بنابراین بیشترین توجه بر روش های تبدیل شیمیایی و روش تبلور دوباره<sup>(۵)</sup> متمرکز شده است [۵۰]. از بین روش های بیان شده، روش تبلور دوباره باعث تولید پایه ی کاتالیست با ساختار دلخواه می شود [۱۸۰] و کنترل خوبی روی ساختار پلیمر پایانی دارد [۱۶۹]. روش های رایج برای تهیه ی پایه عبارتند از:



شکل ۴۵- سازوکار برهمکنش کمک کاتالیست و الکترون دهنده های درونی و بیرونی در کاتالیست [۱۲۸، ۱۷۴، ۱۷۵].

الکترون دهنده ی بیرونی و کمک کاتالیست  $AlEt_3$  فرآورده ی افزایشی اسید/ باز را ایجاد می کنند که بر اساس ماهیت الکترون دهنده ی بیرونی منجر به تشکیل فرآورده ی افزایشی یا تبدالی می شود. به منظور کاهش غلظت الکترون دهنده ی آزاد که می تواند به عنوان سم کاتالیست عمل کند تشکیل کمپلکس کمک کاتالیست  $AlEt_3$  و الکترون دهنده ی بیرونی اهمیت دارد. بنابراین از واکنش الکترون دهنده ی آزاد با کاتالیست (تعادل (۳)) می توان چشم پوشی کرد و تنها کمپلکس الکترون دهنده / آلومینیوم آلکیل را در نظر گرفت. این کمپلکس می تواند با مرکز آزاد از دو طریق (تعادل (۴) و (۵)) واکنش دهد. بر اساس تعادل (۴) کمپلکس می تواند به سطح کاتالیست کوئوردینه شود. بر اساس تعادل (۵) الکترون دهنده کمپلکس را رها کرده و به کاتالیست آزاد کوئوردینه می شود [۱۷۵].

### تهیه ی پایه ی کروی $MgCl_2$

برای دستیابی به شرایط عملیاتی آرام و پایدار در بسیاری از فرایندهای پلیمریزاسیون، سنتز پلیمرهایی با ساختار کروی نیاز است، بنابراین باید از پایه کاتالیست با ذره های کروی استفاده کرد [۷۰]. همچنین استفاده از کاتالیست های کروی برای کنترل ساختار ذره های پلیمر نیاز است [۱۵۰]. اداکت کروی  $MgCl_2$  به عنوان پایه، فعالیت کاتالیست را افزایش می دهد و ساختار پلیمر را کنترل می کند [۱۷۶]. کنترل ساختار ذره های پلیمر بر اساس نسخه برداری پلی اولفین ها از ساختار ذره های کاتالیست است. با استفاده از ذره های کروی کاتالیست، پلیمر تولید شده نیز ساختار

(۱) Fouling

(۲) Bulk density

(۳) Particle Size Distribution

(۴) Particles size

(۵) Recrystallization



**روش مکانیکی آسیاب کردن**

روش مکانیکی شامل آسیاب کردن  $MgCl_2$  یا پودر منیزیم [۵، ۱۸۱]، به صورت خالص یا در مخلوطی با دیگر اجزای کاتالیست شامل  $TiCl_4$  و الکترون‌دهنده‌های درونی (مانند استرهای اسیدها و دی‌اسیدهای آروماتیک، و دی‌اترها) است [۵۰، ۵]. از آسیاب گلوله‌ای  $MgCl_2$  با ساختار بلوری  $\alpha$  [۱۴۳] که برای بارگذاری  $TiCl_4$  بسیار منظم است [۹۰]، پایه‌ی  $MgCl_2$  با ساختار نامنظم  $\delta$  تشکیل می‌شود [۱۴۳]. اما این روش، کنترل محدودی بر ساختار کاتالیست دارد و بنابراین کنترل ساختار ذره‌های پلیمر به وسیله کاتالیست‌های تهیه شده با این روش مشکل است [۹۰].

**تبلور دوباره یا ترسیب**

اداکت‌های مولکولی از واکنش  $MgCl_2$  با مولکول‌های الکل تهیه می‌شوند [۵۰]. تبلور کمپلکس  $MgCl_2$  با ترکیب‌های آلی قطبی (الکل‌ها) [۱۸۲، ۱۲۱] به صورت ذره‌هایی با اندازه و شکل دلخواه، و سپس حذف ترکیب‌های قطبی از ساختار کمپلکس با گرم کردن یا به روش واکنش آن‌ها با گونه‌های  $TiCl_4$ ،  $SiCl_4$  یا  $AlR_3$  [۵] انجام می‌شود. به دلیل انحلال‌پذیری بلور  $MgCl_2$  در حلال‌های الکترون‌دهنده (مانند الکل‌ها و اترها)، می‌توان از روش ترسیب یا تبلور دوباره برای تهیه‌ی پایه‌ی  $MgCl_2$  استفاده کرد. بلور  $MgCl_2$  متخلخل تهیه شده ساختار  $\beta$  دارد که برای پایه مناسب‌تر است [۹۰]. فعالیت و فضاویژگی کاتالیست‌های زیگلر - ناتای تهیه شده به نسبت مولی  $ROH/MgCl_2$  ( $MgCl_2.nEtOH$   $1 \leq n \leq 3$ ) بستگی دارد. امروزه اتانول به عنوان فعال‌کننده برای تولید بسیاری از سامانه‌های کاتالیستی زیگلر - ناتای ناهمگن به کار برده می‌شود. به طور کلی سنتز کاتالیست‌های بسیار فعال شامل حذف الکل‌ها از پایه و به طور همزمان افزایش  $TiCl_4$  به شبکه  $MgCl_2$  به منظور تولید سیستم‌های کاتالیستی متخلخل انجام می‌شود که بر فعالیت کاتالیست و ویژگی‌های پلیمر تولید شده تأثیر می‌گذارد [۱۲۲].

**تبدیل شیمیایی**

روش شیمیایی شامل سنتز  $MgCl_2$  از ترکیب‌های منیزیم دی‌آکیل  $MgR_2$  یا واکنشگرهای گرینیارد و ترکیب‌های معدنی کلردار [۵] مانند  $HCl$ ،  $RCl$ ،  $SiCl_4$  و  $TiCl_4$  است [۱۸۲]. در این روش کلردار شدن ترکیب‌های منیزیم آکیل از طریق عامل‌های کلردار انجام می‌شود [۱۲۱].

**تأثیر نسبت مولی  $MgCl_2.EtOH$  روی اداکت  $MgCl_2$** 

روش تهیه‌ی اداکت کروی  $MgCl_2$  تأثیر بسیاری بر کارایی کاتالیست پایانی دارد. بلور  $MgCl_2$  به خوبی در الکل حل می‌شود و در هنگام تبلور سریع، نقص‌های بسیاری در شبکه‌ی بلور ایجاد می‌شود. مقدار اتانول در فرایند تبلور مجدد  $MgCl_2$  عاملی بسیار مهم است. هنگامی که نسبت مولی  $MgCl_2/EtOH$  کم‌تر از ۲/۵ باشد انحلال‌پذیری کامل بلور  $MgCl_2$  در اتانول در مدت زمان محدود آزمایشگاهی ممکن نیست. از سوی دیگر افزودن بیش از حد اتانول، به دلیل جذب آن روی سطح‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) بلور  $MgCl_2$  باعث ایجاد نقص‌های بیش‌تری در ساختار بلور  $MgCl_2$  شده و اداکت تولید شده بسیار شکننده می‌شود (شکل ۴۶). بنابراین مقدار اتانول در اداکت به منظور تولید فرآورده‌ی بهینه باید کنترل شود. نسبت مولی  $MgCl_2/EtOH$  روی اندازه ذره‌ها و توزیع اندازه ذره‌های پایه نیز تأثیرگذار است. با افزودن  $TiCl_4$  به اداکت  $MgCl_2$ ، اتانول‌های موجود در اداکت حذف و تیتانیوم‌ها در ساختار متخلخل اداکت جایگزین آن‌ها می‌شوند [۹۰].

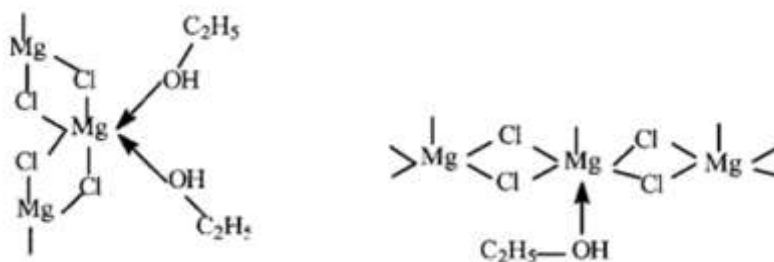
تبلور دوباره باعث تولید ذره‌های ریز بلور  $MgCl_2$  می‌شود. اتانول موجود در اداکت  $MgCl_2$  از تراکم دوباره منیزیم غیراشباع و تشکیل ساختار بلور کامل بسیار منظم جلوگیری می‌کند. بنابراین اتانول‌های موجود تعداد نقص‌ها را در شبکه‌ی بلور  $MgCl_2$  افزایش می‌دهند و منجر به پهن شدن و ناپدید شدن برخی از پیک‌های  $MgCl_2$  در آزمون تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD) می‌شوند. ساختار بلور به دست آمده پس از تبلور دوباره بسیار همانند به ساختار بلور  $\beta$ - $MgCl_2$  است [۱۸۳، ۹۰].

**تأثیر گرانی محیط واکنش روی اندازه ذره‌های کاتالیست**

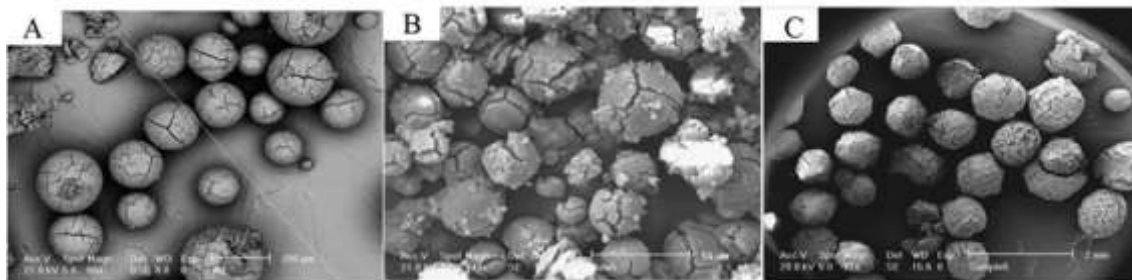
به منظور تهیه‌ی پایه‌ی  $MgCl_2$  برای کاتالیست‌های زیگلر - ناتا، از روغن‌های هیدروکربنی به عنوان محیط واکنش در دماهای بالا ( $80-120^\circ C$ ) استفاده می‌شود. گرانی محیط واکنش به عنوان عاملی مؤثر بر ساختار پایه‌ی کاتالیست مطرح است. گرانی روغن‌های استفاده شده به عنوان محیط واکنش به ترتیب: روغن پارافین < روغن سیلوکسان < روغن کروزن کاهش می‌یابد. در محیطی با گرانی پایین ذره‌های کاتالیست متراکم و اندازه آن‌ها بزرگ‌تر می‌شود [۱۸۰].

**تأثیر سرعت همزن روی اندازه ذره‌های کاتالیست**

به دلیل شکستن و خرد شدن پایه‌ی کاتالیست در هنگام هم‌زدن در سرعت‌های بالای همزن، اندازه‌ی ذره‌های آن کاهش می‌یابد



شکل ۴۶- تشکیل کمپلکس اتانول و  $MgCl_2$  روی سطح‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) بلور  $[MgCl_2]_{90}$ .



شکل ۴۷- تصاویرهای SEM کاتالیست (A) دارای عامل امولسیون کننده (B) بدون عامل امولسیون کننده (C) پلیمر تولید شده با کاتالیست دارای عامل امولسیون کننده  $[180]$ .

از ساختار ذره‌های کاتالیست‌های ناهمگن زیگلر - ناتا در پلیمریزاسیون اولفین‌ها است  $[90]$  (شکل ۴۸). برای درک فرایند نسخه‌برداری ذره‌های پلیمر سازوکار رشد ذره‌ها بررسی شده است. رشد ذره‌های پلیمر در پلیمریزاسیون اولفین‌ها با کاتالیست‌های ناهمگن زیگلر - ناتا به صورت زیر انجام می‌شود:

- ذره‌های کاتالیست در فرایند پلیمریزاسیون به تعداد زیادی قطعه‌های کوچک‌تر تقسیم می‌شوند. سپس به دلیل قطعه شدن<sup>(۲)</sup> بیش‌تر ذره‌ها در پلیمریزاسیون، اندازه‌ی قطعه‌ها کاهش بیش‌تری می‌یابد.

- پلیمرهای تولید شده با قطعه‌های کاتالیست، درگیر نگهداری قطعه‌های گوناگون در کنار هم می‌شوند و اندکی پس از قطعه شدن، فاز پیوسته‌ای از ذره‌های درحال رشد تشکیل می‌شود.

- پس از کامل شدن فرایند قطعه شدن، قطعه‌های کوچک‌تر در سراسر فاز پیوسته‌ی ذره‌های در حال رشد توزیع می‌شوند. بنابراین تولید پلیمر روی همه‌ی قطعه‌های کاتالیست انجام می‌شود.

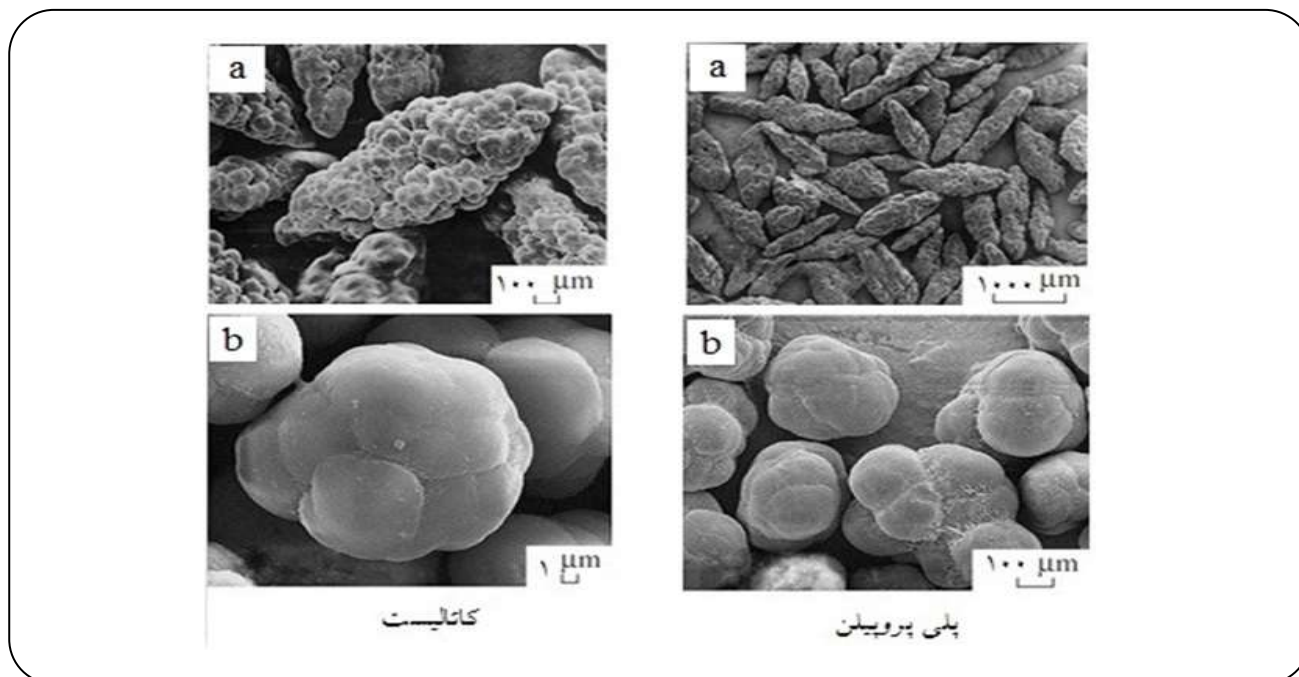
و توزیع اندازه ذره‌های کاتالیست پهن می‌شود. توزیع اندازه ذره‌های پهن برای کاتالیست در سرعت‌های بالای همزن برای فرایندهای پلیمریزاسیون و اکستروژن مشکلی اساسی است. در صورت استفاده از عامل امولسیون کننده<sup>(۱)</sup>، تأثیر سرعت همزن بر ساختار پایه در مقایسه با نمونه‌های بدون عامل امولسیون کننده اندکی کم‌تر می‌شود. عامل امولسیون کننده با پوشاندن پایه با یک لایه‌ی نازک، از کلاستر شدن و شکستن پایه‌ی کاتالیست جلوگیری می‌کند. این روش در سرعت‌های بالای همزن، منجر به تولید پایه‌هایی با اندازه ذره‌های کوچک‌تر و توزیع اندازه ذره‌ها باریک‌تر می‌شود. در شکل ۴۷ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی کاتالیست‌ها در حضور عامل امولسیون کننده و بدون آن و همچنین ساختار پلیمر تولید شده با کاتالیست دارای عامل امولسیون کننده نشان داده شده است  $[180]$ .

### فرایند نسخه‌برداری ساختار ذره‌های پلیمر از ساختار ذره‌های کاتالیست

فرایند نسخه‌برداری شامل نسخه‌برداری ساختار ذره‌های پلیمر

(۱) Emulsifier

(۲) Fragmentation



شکل ۴۸- تصاویرهای SEM از ذره‌های کاتالیست و پلی پروپیلن: (a) ذره‌های کشیده با ریزساختار مشخص، (b) ذره‌های کروی [۶۳].

ذره‌های پلیمر به صورت کروی، متراکم و با توزیع اندازه ذره‌های باریک هستند [۶۳].

### نتیجه‌گیری

کاتالیست‌های زیگلر - ناتا متشکل از تیتانیوم تتراکلرید، منیزیم دی‌کلرید و الکترون‌دهنده‌ی درونی هستند و با داشتن فعالیت و فضاویژگی بالا نقشی کلیدی در تولید صنعتی پلی‌اولفین‌ها دارند. معرفی پایه‌ی منیزیم دی‌کلرید برای کاتالیست‌های زیگلر - ناتا افزون بر کنترل ساختار پلی‌پروپیلن، با افزایش تعداد مرکزهای فعال تیتانیوم منجر به بهبود مقدار تولید پلی‌پروپیلن نیز شده است. با افزودن الکترون‌دهنده‌های درونی (مانند مونواستر، دی‌استر، دی‌اتر و سوکسینات) در مرحله‌ی تهیه‌ی کاتالیست و الکترون‌دهنده‌های بیرونی (مانند استرهای اسیدهای کربوکسیلیک آروماتیک، آمین‌ها، آلکوکسی‌سیلان‌ها و دی‌آلکیل پروپان اترها) در پلیمریزاسیون پروپیلن فضاویژگی کاتالیست افزایش می‌یابد. الکترون‌دهنده‌ها بهبود چشمگیری در فضاویژگی کاتالیست‌ها و دیگر خواص کاتالیست مانند فعالیت کاتالیست، پاسخ‌دهی به هیدروژن و توزیع وزن مولکولی پلی‌پروپیلن ایجاد می‌کنند. پیشرفت‌های مداوم کاتالیست‌های پلیمریزاسیون اولفین‌ها به‌ویژه پروپیلن به‌منظور دستیابی به فعالیت، فضاویژگی و ساختار دلخواه برای کاتالیست‌ها ادامه دارند. به دلیل کاربرد

کاتالیست‌ها باید بسیار متخلخل و دارای شکاف‌های زیادی باشند تا مونومرها بتوانند به مرکز ذره‌های کاتالیست وارد شوند. همچنین ساختار کاتالیست باید دارای استحکام مکانیکی لازم برای مقاومت در برابر جابجایی را داشته باشد. البته استحکام کاتالیست باید در حدی باشد که در شرایط پلیمریزاسیون شکسته شود. توزیع مرکزهای فعال در سراسر کاتالیست باید به‌گونه‌ای باشد تا تولید پلیمر در کاتالیست یکنواخت انجام شود. برای انجام پلیمریزاسیون در سراسر ذره‌های کاتالیست، شرایط پلیمریزاسیون باید به‌گونه‌ای باشد تا محدودیت انتقال جرم وجود نداشته باشد [۱۸۴].

ساختار ذره‌های پلیمر تولید شده با کاتالیست‌های ناهمگن بر پایه‌ی  $MgCl_2$ ، از روی ساختار ذره‌های کاتالیست نسخه‌برداری می‌شود. بنابراین با طراحی ساختار کاتالیست می‌توان پلیمرهایی کروی با توزیع وزن مولکولی، اندازه و قطر کنترل شده تولید کرد [۶۱]. بر اساس فرایند نسخه‌برداری، ساختار و اندازه ذره‌های پایه و کاتالیست، مسئول کنترل ساختار ذره‌های پلیمر هستند [۱۸۰]. بنابراین ذره‌های کروی کاتالیست، پلیمرهایی با ذره‌های کروی و اندازه‌های بزرگ‌تر تولید می‌کنند [۵۷]. در شکل ۴۸-(a) حتی ریزساختارهای ذره‌های کاتالیست در ذره‌های پلیمر به‌طور کامل مشخص است. شکل ۴۸-(b) ذره‌های پلیمر را با بهترین ساختار نشان می‌دهد. در این حالت

بر ویژگی‌های پلی‌پروپیلن تولید شده دارد. با وجود پیشرفت‌های بسیاری در زمینه‌ی کاتالیست‌های متالوسن و فرامتالوسن هنوز تولید پلی‌اولفین‌ها به‌طور عمده با استفاده از کاتالیست‌های زیگلر - ناتا انجام می‌شود و این روند شاید تا چندین سال آینده نیز ادامه یابد.

پلی‌پروپیلن در صنایع گوناگون، به کاتالیست‌هایی با الکترون‌دهنده‌های درونی متفاوت و همچنین حضور الکترون‌دهنده‌های بیرونی مؤثر در پلیمریزاسیون پروپیلن نیاز است. به‌عنوان نمونه کاتالیست‌های زیگلر - ناتا با الکترون‌دهنده‌ی درونی اتری پلی‌پروپیلن‌هایی با توزیع وزن مولکولی باریک و با الکترون‌دهنده‌ی درونی سوکسینات پلی‌پروپیلن‌هایی با توزیع وزن مولکولی پهن تولید می‌کنند. استفاده از الکترون‌دهنده‌های بیرونی سیلانی و مولتی‌اتری نیز در پلیمریزاسیون پروپیلن با استفاده از کاتالیست نسل چهارم زیگلر - ناتا تأثیر چشمگیری

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۷

## مراجع

- [1] Talaei A., Afshar-Taromi F., Arefazar A., Ahmadjo S., Jazani O. M., [The Influence of Bridge Type on the Activity of Supported Metallocene Catalysts in Ethylene Polymerization](#), *Chin. J. Polym. Sci.*, **32**(2): 137-142 (2014).
- [2] Albizzati E., Galimberti M., [Catalysts for Olefins Polymerization](#), *Catal. Today*, **41**(1): 159-168 (1998).
- [3] Pater J., Weickert G., van Swaaij W. P., [Polymerization of Liquid Propylene with a 4th Generation Ziegler-Natta Catalyst-Influence of Temperature, Hydrogen and Monomer Concentration and Prepolymerization Method on Polymerization Kinetics](#), *Chem. Eng. Sci.*, **57**(16): 3461-3477 (2002).
- [4] Redzic E., Garoff T., Mardare C. C., List M., Hesser G., Mayrhofer L., Hassel A. W., Paulik C., [Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts with Various sizes of MgCl<sub>2</sub> Crystallites: Synthesis and Characterization](#), *Iranian Polymer J.*, **25**(4): 321-337 (2016).
- [5] Kissin Y., "Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts", Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands (2008).
- [6] 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).
- [7] Monji M., Abedi S., Pourmahdian S., Afshar-Taromi F., [Effect of Prepolymerization on Propylene Polymerization](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**(4):1863-1867 (2009).
- [8] 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).
- [9] Gnanakumar E. S., Thushara K., Gowda R. R., Raman S. K., Ajithkumar T., Rajamohanam P., Chakraborty D., Gopinath C. S., [MgCl<sub>2</sub>·6C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH: A High Mileage Porous Support for Ziegler-Natta Catalyst](#), *J. Phys. Chem. C*, **116**(45): 24115-24122 (2012).

- [10] Kumawat J., Kumar Gupta V., Vanka K., [The Nature of the Active Site in Ziegler-Natta Olefin Polymerization Catalysis Systems - A Computational Investigation](#), *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**(29): 5063-5076 (2014).
- [11] Ray H. L., ["Stereoselective Propylene Polymerization with Supported Titanium Catalysts"](#), Wesleyan University, Middletown, Connecticut (2007).
- [12] Mitani M., Saito J., Ishii S. i., Nakayama Y., Makio H., Matsukawa N., Matsui S., Mohri J.I., Furuyama R., Terao H., [FI Catalysts: New Olefin polymerization Catalysts for the Creation of Value-Added Polymers](#), *Chem. Record*, **4**(3): 137-158 (2004).
- [13] 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).
- [14] Mirjahanmardi S. H., Taromi F. A., Zahedi R., Haghighi 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](#). *Polymer Science Series B*, **58**(6): 619-628 (2016).
- [15] Zahedi R., Taromi F. A., Mirjahanmardi S. H., Haghighi M. N., Jamjah R., Jadidi K., [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. Series B*, **58**(2): 143-151 (2016).
- [16] 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).
- [17] Kashiwa N., [The Discovery and Progress of MgCl<sub>2</sub>-Supported TiCl<sub>4</sub> Catalysts](#), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**(1):1-8 (2004).
- [18] Terao H., Iwashita A., Ishii S., Tanaka H., Yoshida Y., Mitani M., Fujita T., [Ethylene/Norbornene Copolymerization Behavior of Bis\(phenoxy-imine\) Ti Complexes Combined with MAO](#), *Macromol.*, **42**(13): 4359-4361 (2009).
- [19] Nayeri H.H., Afshar-Taromi F., Hemmati M., Rekabdar F., [Preparation method of Superactive Ziegler-Natta Catalysts to Produce Ultra-High Molecular Weight Amorphous Poly\(1-octene\), Poly\(1-decene\), and Their Copolymers](#), *J. Coord. Chem.*, **67**(19): 3270-3278 (2014).
- [20] Marques M.d.F.V., Cardoso R.d.S., da Silva M.G., [Preparation of MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalyst Systems with New Electron Donors](#), *Appl. Catal. A: Gen.*, **374**(1-2): 65-70 (2010).
- [21] Soares J. B., [Mathematical Modelling of the Microstructure of Polyolefins Made by Coordination Polymerization: A Review](#), *Chem. Eng. Sci.*, **56**(13): 4131-4153 (2001).
- [22] Moballegh L., Hakim S., Morshedian J., Nekoomanesh M., [Investigating Effects of Using Mixtures of Two External Electron Donors on Microstructure and Properties of Polypropylene/poly \(ethylene-co-propylene\) In-Reactor Blends Based on Ziegler-Natta Catalyst](#), *Macromol. React. Eng.*, **9**: 350-359 (2015).

- [23] Taniike T., Terano M., [The Use of Donors to Increase the Isotacticity of Polypropylene](#), In: Kaminsky W., (Ed.) "Polyolefins: 50 Years after Ziegler and Natta I", Springer Berlin Heidelberg, **257**: 81-97 (2013).
- [24] Suhm J., Heinemann J., Wörner C., Müller P., Stricker F., Kressler J., Okuda J., Mülhaupt R., [Novel Polyolefin Materials via Catalysis and Reactive Processing](#), *Macromol. Symp.*, **129**(1): 1-28 (1998).
- [25] 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 <sup>13</sup>C-NMR Techniques](#), *J. Polym. Res.*, **20**(8): 1-8 (2013).
- [26] 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).
- [27] 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).
- [28] Busico V., Cipullo R., [Microstructure of Polypropylene](#), *Prog. Polym. Sci.*, **26**(3): 443-533 (2001).
- [29] Yu E. Y., Choi B. R., [The Effects of Prepolymerization on Propylene Polymerization with Mg\(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>\)<sub>2</sub> Supported Catalyst](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **2**(1): 7-17 (1996).
- [30] Andoni A., Chadwick J. C., Niemantsverdriet J. H., Thüne P. C., [Investigation of Planar Ziegler-Natta Model Catalysts Using Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy](#), *Catal. Lett.*, **130**(3-4): 278-285 (2009).
- [31] 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).
- [32] 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).
- [33] Jenny C., Maddox P., [Supported Polyolefin Catalysts](#), *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**(1): 94-103 (1998).
- [34] Alshaiban A., "Propylene Polymerization Using 4<sup>th</sup> Generation Ziegler-Natta Catalysts: Polymerization Kinetics and Polymer Microstructural Investigation", University of Waterloo, Ontario, Canada (2011).
- [35] Ratanasak M., Parasuk V., [Understanding the Roles of Novel Electron Donors in Ziegler-Natta Catalyzed Propylene Polymerization](#), *RSC Advances*, **6**(114): 112776-112783 (2016).

- [36] Furuyama R., Saito J., Ishii S., Makio H., Mitani M., Tanaka H., Fujita T., [Fluorinated Bis \(phenoxy-imine\) Ti Complexes with MAO: Remarkable Catalysts for Living Ethylene and Syndioselective Living Propylene Polymerization](#), *J. Organomet. Chem.*, **690**(20): 4398-4413 (2005).
- [37] Gnanakumar E. S., Thushara K., Bhange D. S., Mathew R., Ajithkumar T., Rajamohanam 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).
- [38] Corradini P., Guerra G., Cavallo L., [Do New Century Catalysts Unravel the Mechanism of Stereocontrol of Old Ziegler-Natta Catalysts?](#), *Acc. Chem. Res.*, **37**(4): 231-241 (2004).
- [39] Ribour D., Spitz R., Monteil V., [Modifications of the Active Sites Distribution in the Ziegler-Natta Polymerization of Propylene Using Lewis Acids](#), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**(12): 2631-2635 (2010).
- [40] Wang Y., Zuo M., Li Y., [Theoretical Investigation of the Mechanism of Ethylene Polymerization with Salicylaldiminato Vanadium \(III\) Complexes](#), *Chin. J. Catal.*, **36**(4): 657-666 (2015).
- [41] Wang J., Cheng R., He X., Liu Z., Tian Z., Liu B., [A Novel \(SiO<sub>2</sub>/MgO/MgCl<sub>2</sub>\).TiCl<sub>x</sub> Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene and Ethylene/1-Hexene Polymerization](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **216**(13): 1472-1482 (2015).
- [42] Claverie J. P., Schaper F., [Ziegler-Natta Catalysis: 50 Years After the Nobel Prize](#), *MRS Bull.*, **38**(03): 213-218 (2013).
- [43] Fujisawa K., Nabika M., [Development of New Polymerization Catalysts with Manganese \(II\) Complexes](#), *Coord. Chem. Rev.*, **257**(1): 119-129 (2013).
- [44] Collins R. A., Russell A. F., Mountford P., [Group 4 Metal Complexes for Homogeneous Olefin Polymerisation: A Short Tutorial Review](#), *Appl. Petrochem. Res.*, 1-19 (2015).
- [45] Gupta V., Ravindranathan M., [Studies on Magnesium Dichloride-2,2-Dimethoxypropane-Titanium Tetrachloride Catalyst System for Propylene Polymerization](#), *Polym.*, **37**(8): 1399-1403 (1996).
- [46] Credendino R., Minenkov Y., Liguori D., Piemontesi F., Melchior A., Morini G., Tolazzi M., Cavallo L., [Accurate Experimental and Theoretical Enthalpies of Association of TiCl<sub>4</sub> with Typical Lewis Bases Used in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysis](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**(39): 26996-27006 (2017).
- [47] 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).
- [48] Korányi T. I., Magni E., Somorjai G. A., [Surface Science Approach to the Preparation and Characterization of Model Ziegler-Natta Heterogeneous Polymerization Catalysts](#), *Top. Catal.*, **7**(1-4): 179-185 (1999).



- [49] Thushara K., Gnanakumar E. S., Mathew R., Jha R. K., Ajithkumar T., Rajamohan 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).
- [50] Thushara K., Gnanakumar E. S., Mathew R., Ajithkumar T., Rajamohan P., Bhaduri S., Gopinath C. S., [MgCl<sub>2</sub>-4\(\(CH<sub>3</sub>\)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OH\): A New Molecular Adduct for the Preparation of TiCl<sub>x</sub>/MgCl<sub>2</sub> Catalyst for Olefin Polymerization](#), *Dalton Trans.*, **41**(37): 11311-11318 (2012).
- [51] Zhang L., Fu Z., Fan Z., [A New Method of Active Center Determination for Olefin Polymerization with Supported Ziegler-Natta Catalysts](#), *Macromol. Res.*, **18**(7): 695-700 (2010).
- [52] 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. Appl. Polym. Sci.*, **131**(15): 40536-40542 (2014).
- [53] Li H., Wang J., He L., Nan F., Wang F., Yang W., Zhang M., Sun T., Huang Q., Yi J., [Study on Hydrogen Sensitivity of Ziegler-Natta Catalysts with Novel Cycloalkoxy Silane Compounds as External Electron Donor](#), *Polymers*, **8**(12): 433 (2016).
- [54] Albizzati E., [Polyolefins In](#): Beccari M., Romano, U., (Eds.) "Encyclopaedia of Hydrocarbons: Refining and Petrochemicals", Istituto della Enciclopedia Italiana, **2**, 759-788 (2006).
- [55] Lutz, M., ["Structure/property Relationships of Commercial Propylene/1-pentene Random Copolymers"](#), University of Stellenbosch, South Africa (2006).
- [56] Sita L. R., [From Heterogeneous Ziegler-Natta to Homogeneous Single-Center Group 4 Organometallic Catalysts: A Primer on the Coordination Polymerization of Olefins](#), In: Schluter A. D., Hawker C. J., Sakamoto J., (Eds.), "Synthesis of Polymers: New Structures and Methods", 1th Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 25-66 (2012).
- [57] Cerruti L., [Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts](#), *Int. J. Philos. Chem.*, **5**(1): 3-41 (1999).
- [58] Alshaiban A., ["Active Site Identification and Mathematical Modeling of Polypropylene Made with Ziegler Natta Catalyst"](#), University of Waterloo, Ontario, Canada (2008).
- [59] Mülhaupt R., [Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **204**(2): 289-327 (2003).
- [60] Malpass D. B., Band E. I., [Propylene Polymerization Catalysts](#), In" Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts Processes", 1th Edition, Wiley-Scrivener, 75-109 (2012).
- [61] Soga K., Shiono T., [Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerizations](#), *Prog. Polym. Sci.*, **22**(7): 1503-1546 (1997).
- [62] Jiang T., Chen W., Zhao F., Liu Y., Wang R., Du H., Zhang T., [Preparation of Porous Spherical MgCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Complex Support as Precursor for Catalytic Propylene Polymerization](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**(3): 1296-1299 (2005).



- [63] Bukatov G., Sergeev S., Zakharov V., Potapov A., [Supported Titanium-Magnesium Catalysts for Propylene Polymerization](#), *Kinet. Catal.*, **49**(6): 782-790 (2008).
- [64] 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).
- [65] Tangjituabun K., Kim S. Y., Hiraoka Y., Taniike T., Terano M., Jongsomjit B., Praserttham P., [Poisoning of Active Sites on Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization](#), *Chin. J. Polym. Sci.*, **26**(5): 547-552 (2008).
- [66] Panchenko V. N., Vorontsova L. V., Zakharov V. A., [Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization-Interaction of an External Donor with the Catalyst](#), *Polyolefins J.*, **4**(1): 87-97 (2016).
- [67] Chadwick J. C., Morini G., Balbontin G., Mingozi I., Albizzati E., Sudmeijer O., [Propene Polymerization with MgCl<sub>2</sub>-Supported Catalysts: Effects of Using a Diether as External Donor](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **198**(4): 1181-1188 (1997).
- [68] Park H. M., Lee W. Y., [The Effect of Triethylaluminium Treatment on a Ziegler-Natta Catalyst Supported on Magnesium Chloride Prepared by a Recrystallization Method, for Propylene Polymerization](#), *Eur. Polym. J.*, **28** (11): 1417-1422 (1992).
- [69] Andoni A., Chadwick J. C., Niemantsverdriet H., Thune P. C., [A Flat Model Approach to Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization and a Preparation Method of Well-defined Crystallites of MgCl<sub>2</sub>-supported Catalysts](#), *Macromol. Symp.*, **260**(1): 140-146 (2007).
- [70] Tao L., Weili L., Xianzhi X., Bingquan M., [Study of a Novel Fourth-Generation Supported Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization: Relationship between Catalyst Structure and Polymerization Properties](#), *China Petroleum Processing & Petrochem. Tech.*, **17**(1): 39-47 (2015).
- [71] Galli P., Vecellio G., [Polyolefins: The Most promising Large-Volume Materials for the 21st Century](#), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**(3): 396-415 (2004).
- [72] 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).
- [73] Guo J., Hu G., Chen Z., [Synthesis of Novel Electron Donors and Their Application to Propylene Polymerization](#), *Trans. Tianjin Univ.*, **18**: 8-14 (2012).
- [74] 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).
- [75] Potapov A. G., Politanskaya L. V., [The Study of the Adsorption of 1,3-diethers on the MgCl<sub>2</sub> Surface](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **368-369**: 159-162 (2013).
- [76] 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 TiCl<sub>4</sub>-Lewis Base Complexes](#), *J. Phys. Chem. C*, **111**(11): 4412-4419 (2007).

- [77] 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](#), *App. Catal. A: Gen.*, **435**: 107-114 (2012).
- [78] 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).
- [79] John C. C., [Ziegler-Natta Catalysis](#), In: Lee S., (Ed.), "Encyclopedia of Chemical Processing", Taylor & Francis, Vol. 5, 3247-3259 (2006).
- [80] Barino L., Scordamaglia R., [Modeling of isospecific Ti sites in MgCl<sub>2</sub> supported heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts](#), *Macromol. Theory Simul.*, **7**(4): 407-419 (1998).
- [81] 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 MgCl<sub>2</sub>-Supported Catalysts for Propene Polymerization](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **202**(10): 1995-2002 (2001).
- [82] Bi F., He A., Li H., Hu Y., He Z., Han C. C., [Copolymerization of Propylene with 1-octene Catalyzed by MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/Diether Catalyst](#), *Poly. Int.*, **60**(8): 1167-1172 (2011).
- [83] Albizzati E., Cecchin G., Chadwick J. C., Collina G., Giannini U., Morini G., Noristi L., [Catalysts for Polymerization](#), In: Pasquini N., (Ed.), "Polypropylene Handbook", 2nd Edition, Hanser Gardner (2005).
- [84] Andoni A., "A Flat Model Approach to Ziegler-Natta Olefin Polymerization Catalysts", Eindhoven University of Technology, Netherlands (2009).
- [85] 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).
- [86] Hu J., Han B., Shen X. -R., Fu Z. -S., [Probing the Roles of Diethylaluminum Chloride in Propylene Polymerization with MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts](#), *Chin. J. Polym. Sci.*, **31**(4): 583-590 (2013).
- [87] 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).
- [88] Yang H., Zhang L., Zang D., Fu Z., Fan Z., [Effects of Alkylaluminum as Cocatalyst on the Active Center Distribution of 1-Hexene Polymerization with MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts](#), *Catal. Commun.*, **62**: 104-106 (2015).
- [89] Mukhopadhyay S., Kulkarni S. A., Bhaduri S., [Density Functional Study on the Role of Electron Donors in Propylene Polymerization Using Ziegler-Natta Catalyst](#), *J. Organomet. Chem.*, **690**(5): 1356-1365 (2005).

- [90] Ye Z.Y., Wang L., Feng L.F., Gu X.P., Chen H.H., Zhang P.Y., Pan J., Jiang S., Feng L.X., Novel Spherical Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization and Copolymerization. I. Spherical  $MgCl_2$  Support, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**(18): 3112-3119 (2002).
- [91] Stukalov D. V., Zakharov V. A., Active Site Formation in  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C*, **113**(51): 21376-21382 (2009).
- [92] Bahri-Laleh N., Arabi H., Mehdipor-Ataei S., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G., Seifali M., Akbari Z., Activation of Ziegler-Natta Catalysts by Organohalide Promoters: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study, *J. Appl. Polym. Sci.* **123**(4): 2526-2533 (2012).
- [93] Pokasermong P., Praserttham P., Comparison of Activity of Ziegler-Natta Catalysts Prepared by Recrystallization and Chemical Reaction Methods Towards Polymerization of Ethylene, *Eng. J.*, **13**(1): 57-64 (2009).
- [94] Zohuri G. H., Kasaeian A. B., Torabi Angagi M., Jamjah R., Mousavian M. A., Emami M., Ahmadjo S., Polymerization of Propylene Using  $MgCl_2$  (ethoxide type)/ $TiCl_4$ /diether Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *Polym. Int.*, **54**(6): 882-885 (2005).
- [95] Suba P., Árvá P., Németh S., The Effect of a Ziegler-Natta Catalyst and the Polymerization Parameters on the Basic Properties of Polyethylene, *Hung. J. Ind. Chem.*, **35**(1): 31-37 (2007).
- [96] Hoff R. E., Mathers R. T., "Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts", Wiley, Hoboken, New Jersey, United States (2010).
- [97] Credendino R., Liguori D., Morini G., Cavallo L., Investigating Phthalate and 1,3-Diether Coverage and Dynamics on the (104) and (110) Surfaces of  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts, *J. Phys. Chem. C*, **118** (15): 8050-8058 (2014).
- [98] Vanka K., Singh G., Iyer D., Gupta V. K., DFT Study of Lewis Base Interactions with the  $MgCl_2$  Surface in the Ziegler-Natta Catalytic System: Expanding the Role of the Donors, *J. Phys. Chem. C*, **114**(37): 15771-15781 (2010).
- [99] Monaco G., Toto M., Guerra G., Corradini P., Cavallo L., Geometry and Stability of Titanium Chloride Species Adsorbed on the (100) and (110) Cuts of the  $MgCl_2$  Support of the Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol.*, **33**(24): 8953-8962 (2000).
- [100] Singh G., Kaur S., Makwana U., Patankar R. B., Gupta V. K., Influence of Internal Donors on the Performance and Structure of  $MgCl_2$  Supported Titanium Catalysts for Propylene Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **210** (1): 69-76 (2009).
- [101] Andoni A., Chadwick J. C., Niemantsverdriet H. J., Thüne P. C., A Preparation Method for Well-Defined Crystallites of  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts and their Observation by AFM and SEM, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**(14): 1466-1471 (2007).
- [102] 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).

- [103] 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).
- [104] Bazhenov A., Linnolahti M., Karttunen A. J., Pakkanen T. A., Denifl P., Leinonen T., [Modeling of Substitutional Defects in Magnesium Dichloride Polymerization Catalyst Support](#), *J. Phys. Chem. C*, **116**(14): 7957-7961 (2012).
- [105] 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).
- [106] Batt-Coutrot D., Wolf V., Malinge J., Saudemont T., Grison C., Coutrot P., [Study of Dimethoxysilacycloalkanes as External Donors in Ziegler-Natta Stereospecific Propylene Polymerisation](#), *Polym. Bull.*, **54**(6): 377-385 (2005).
- [107] Busico V., Causà M., Cipullo R., Credendino R., Cutillo F., Friederichs N., Lamanna R., Segre A., Van Axel Castelli V., [Periodic DFT and High-Resolution Magic-Angle-Spinning \(HR-MAS\) <sup>1</sup>H NMR Investigation of the Active Surfaces of MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts. The MgCl<sub>2</sub> Matrix](#), *J. Phys. Chem. C*, **112**(4): 1081-1089 (2008).
- [108] D'Amore M., Credendino R., Budzelaar P. H., Causà M., Busico V., [A periodic hybrid DFT approach \(including dispersion\) to MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalysts-1: TiCl<sub>4</sub> adsorption on MgCl<sub>2</sub> crystal surfaces](#), *J. Catal.*, **286**: 103-110 (2012).
- [109] Boero M., Parrinello M., Weiss H., Hüffer S., [A First Principles Exploration of a Variety of Active Surfaces and Catalytic Sites in Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis](#), *J. Phys. Chem. A*, **105**(21): 5096-5105 (2001).
- [110] Stukalov D. V., Zakharov V. A., Zilberberg I. L., [Adsorption Species of Ethyl Benzoate in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Density Functional Theory Study](#), *J. Phys. Chem. C*, **114**(1): 429-435 (2009).
- [111] Stukalov D. V., Zilberberg I. L., Zakharov V. A., [Surface Species of Titanium \(IV\) and Titanium \(III\) in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Periodic Density Functional Theory Study](#), *Macromol.*, **42**(21): 8165-8171 (2009).
- [112] Credendino R., Pater J. T., Liguori D., Morini G., Cavallo L., [Investigating Alkoxysilane Coverage and Dynamics on the \(104\) and \(110\) Surfaces of MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts](#), *J. Phys. Chem. C*, **116** (43): 22980-22986 (2012).
- [113] 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).
- [114] Correa A., Piemontesi F., Morini G., Cavallo L., [Key Elements in the Structure and Function Relationship of the MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/Lewis Base Ziegler-Natta Catalytic System](#), *Macromol.*, **40**(25): 9181-9189 (2007).

- [115] Karol F. J., [Studies with High Activity Catalysts for Olefin Polymerization](#), *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**(3-4): 557-595 (1984).
- [116] Puhakka E., Pakkanen T. T., Pakkanen T. A., [Theoretical Investigations on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst Supports: Stability of the Electron Donors at Different Coordination Sites of MgCl<sub>2</sub>](#), *J. Phys. Chem. A*, **101**(34): 6063-6068 (1997).
- [117] Taniike T., Terano M., [Coadsorption Model for First-Principle Description of Roles of Donors in Heterogeneous Ziegler-Natta Propylene Polymerization](#), *J. Catal.*, **293**: 39-50 (2012).
- [118] 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).
- [119] Gale J. D., Catlow C. R. A., Gillan M. J., [A Density Functional Study of Ti/MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts](#), *Top. Catal.*, **9**(3-4): 235-250 (1999).
- [120] 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).
- [121] Singh G., Kumar N., Kaur S., Bantu B., Kapur G. S., [Ziegler-Natta Catalyst Synthesis and Process Thereof](#): Google Patents, *EP 3 162 819 A1* (2016).
- [122] Gnanakumar E. S., Gowda R. R., Kunjir S., Ajithkumar T., Rajamohanan 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).
- [123] 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).
- [124] 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).
- [125] Lyubimtsev A., Nifant'ev I., [Stereo- and Enantioselective Polymerization of Hexa-1,5-diene on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts Obtained with the use of Optically Active Internal Donors](#), *Russ. Chem. Bull.*, **58**(8): 1672-1680 (2009).
- [126] Heikkinen H., Liitiä T., Virkkunen V., Leinonen T., Helaja T., Denifl P., [Solid State <sup>13</sup>C NMR Characterisation Study on Fourth Generation Ziegler-Natta Catalysts](#), *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **43-44**: 36-41 (2012).
- [127] 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).

- [128] Balogh I., Examination of the Effects of Different Internal Electron Donors of Ziegler-Natta Catalysts on Propylene Polymerization, *Development*, 98-104 (2011).
- [129] 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).
- [130] 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).
- [131] Tanase S., Katayama K., Yabunouchi N., Sadashima T., Tomotsu N., Ishihara N., Design of Novel Malonates as Internal Donors for MgCl<sub>2</sub>-Supported TiCl<sub>4</sub> Type Polypropylene Catalysts and Their Mechanistic Aspects, Part 1, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **273**(1): 211-217 (2007).
- [132] Basson N., "The Effect of Molecular Architecture on the Properties of Propylene Impact Copolymers", University of Stellenbosch, South Africa (2010).
- [133] Zakharov V., Bukatov G., Barabanov A., Recent Data on the Number of Active Centers and Propagation Rate Constants in Olefin Polymerization with Supported ZN Catalysts, *Macromol. Symp., Wiley Online Library*, **213**: 19-28 (2004).
- [134] Song B. G., Choi Y. H., Ihm S. -K., Characteristics of Diether- and Phthalate-Based Ziegler-Natta Catalysts for Copolymerization of Propylene and Ethylene and Terpolymerization of Propylene, Ethylene, and 1-Butene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**(2): 851-859 (2013).
- [135] Andoni A., Chadwick J. C., Niemantsverdriet H. J., Thüne P. C., The Role of Electron Donors on Lateral Surfaces of MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts: Observation by AFM and SEM, *J. Catal.*, **257**(1): 81-86 (2008).
- [136] 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).
- [137] 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).
- [138] 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, *Kinet. Catal.*, **51**(2): 229-234 (2010).
- [139] Zhou Q., Wang A., Li H., Luo Z., Zheng T., Zhang L., Hu Y., Microstructure of Polypropylene and Active Center in Ziegler-Natta Catalyst: Effect of Novel Salicylate Internal donor, *RSC Advances*, **6**(79): 75023-75031 (2016).
- [140] Dang X., Li Q., Li H., Yang Y., Zhang L., Hu Y., Ziegler-Natta Catalysts with Novel Internal Electron Donors for Propylene Polymerization, *J. Polym. Res.*, **21**(12): 1-8 (2014).
- [141] Wondimagegn T., Ziegler T., The Role of External Alkoxysilane Donors on Stereoselectivity and Molecular Weight in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Propylene Polymerization: A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C*, **116**(1): 1027-1033 (2011).



- [142] 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).
- [143] 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).
- [144] 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 MgCl<sub>2</sub> Platelets](#), *Macromol.*, **33**(4): 1134-1140 (2000).
- [145] Zhang H. -X., Shin Y. -J., Lee D. -H., Yoon K. -B., [Preparation of Ultra High 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).
- [146] 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).
- [147] 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).
- [148] Frolov I., Kleiner V., Krentsel B., Mardanov R., Munshi K., Bukatov G., Zakharov V., Sergeev S., [Effect of the External Donors on the Polymerization of 4-methyl-1-pentene with High Activity MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> Catalytic System](#), *Die Makromol. Chem.*, **194**(8): 2309-2321 (1993).
- [149] 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).
- [150] Ma Z., Wang L., Wang W., Feng L., Gu X., [Study of Propylene Polymerization Catalyzed by a Spherical MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalyst System: The Effects of External Donors](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**(3): 738-742 (2005).
- [151] 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).
- [152] 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).
- [153] Sacchi M. C., Fan Z. Q., Forlini F., Tritto I., Locatelli P., [Use of Different Alkoxysilanes as External Donors in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts to Obtain Propene/1-Butene Copolymers with Different Microstructure](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **195**(8): 2805-2816 (1994).

- [154] Soga K., Shiono T., [Influence of Internal and External Donors on Activity and Stereospecificity of Ziegler-Natta Catalysts](#), *Die Makromol. Chem.*, **189**(7): 1531-1541 (1988).
- [155] 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).
- [156] Härkönen M., Seppälä J. V., [External Silane Donors in Ziegler-Natta Catalysis. An Approach to the Optimum Structure of the Donor](#), *Die Makromol. Chem.*, **192**(12): 2857-2863 (1991).
- [157] Kemp R. A., Brown D. S., Lattman M., Li J., [Calixarenes as a New class of External Electron Donors in Ziegler-Natta Polypropylene Catalysts](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **149**(1): 125-133 (1999).
- [۱۵۸] زاهدی، ر.؛ افشار طارمی، ف.؛ جم جاه، ر.؛ تأثیر الکترون دهنده‌های بیرونی نوین اتری و سیلانی رایج بر کاتالیست‌های نسل چهارم زیگلر - ناتا برای پلیمریزاسیون پروپیلن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۶**(۳): ۲۱ تا ۳۹ (۱۳۹۶).
- [159] Chen B., Zhang Q. -F., Zhao L. -P., Zhang X. -Q., Zhang H. -X., [Preparation and Properties of Isotactic Polypropylene Obtained From MgCl<sub>2</sub>-Supported TiCl<sub>4</sub> Catalyst Bearing Bifunctional Internal Donor](#), *Polym. Bull.*, **70**(10): 2793-2800 (2013).
- [160] Turunen A., Linnolahti M., Karttunen V. A., Pakkanen T. A., Denifl P., Leinonen T., [Microstructure Control of Magnesium Dichloride Crystallites by Electron Donors: The Effect of Methanol](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **334**(1): 103-107 (2011).
- [161] Hasan A. K., Liu B., Terano M., [Effects of Various Preparation and Polymerization Procedures on the Isospecific Nature of TiCl<sub>3</sub>-Based Polypropylene Catalysts](#), *Polym. Bull.*, **54**(4-5): 225-236 (2005).
- [162] Taniike T., Terano M., [A Density Functional Study on the Influence of the Molecular Flexibility of Donors on the Insertion Barrier and Stereoselectivity of Ziegler-Natta Propylene Polymerization](#), *Macromol. Chem. Phys.*, **210**(24): 2188-2193 (2009).
- [163] Lu L., Niu H., Dong J. Y., [Propylene Polymerization over MgCl<sub>2</sub>-Supported TiCl<sub>4</sub> Catalysts Bbearing Different Amounts of a Diether Internal Electron Donor: Extrapolation to the Role of Internal Electron Donor on Active Site](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**(2): 1265-1270 (2012).
- [164] Alshaiban A., Soares J. B., [Mathematical Modeling of the Microstructure of Poly\(propylene\) Made with Ziegler-Natta Catalysts in the Presence of Electron Donors](#), *Macromol. React. Eng.*, **5**(2): 96-116 (2011).
- [165] 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).
- [166] Galvan M., Pantaleoni R., Fusco O., Gaddi B., Neumann A., Mazzucco A., Collina G., Sartori, G., [Process for the Preparation of High Purity Propylene Polymers](#), Google Patents, *WO2013/041470* (2013).



- [167] Chung J. S., Choi J. H., Song I. K., Lee W. Y., [Effect of Ethanol Treatment in the Preparation of MgCl<sub>2</sub> Support for the Propylene Polymerization Catalyst](#), *Macromol.*, **28**(5): 1717-1718 (1995).
- [168] Cheng R. -H., Luo J., Liu Z., Sun J. -W., Huang W. -H., Zhang M. -G., Yi J. -J., [Adsorption of TiCl<sub>4</sub> and Electron Donor on Defective MgCl<sub>2</sub> Surfaces and Propylene Polymerization over Ziegler-Natta Catalyst: A DFT Study](#), *Chin. J. Polym. Sci.*, **31**(4): 591-600 (2013).
- [169] Choi J. H., Chung J. S., Shin H. W., Song I. K., Lee W. Y., [The Effect of Alcohol Treatment in the Preparation of MgCl<sub>2</sub> Support by a Recrystallization Method on the Catalytic Activity and Isotactic Index for Propylene Polymerization](#), *Eur. Polym. J.*, **32**(4): 405-410 (1996).
- [170] Kim I., Choi H. K., Kim J. H., Woo S. I., [Kinetics Study of Slurry-Phase Propylene Polymerization with Highly Active Mg\(OEt\)<sub>2</sub>/Benzoyl Chloride/TiCl<sub>4</sub> Catalyst](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**(12): 1739-1750 (1994).
- [171] Jeong Y. T., Lee D. H., [Propene Polymerization with Mg\(OEt\)<sub>2</sub>-Supported TiCl<sub>4</sub> Catalyst, 1. Catalyst Composition and Behavior](#), *Die Makromol. Chem.*, **191**(7): 1487-1496 (1990).
- [172] Lee D. H., Jeong Y. T., Soga K., [In Situ Formation of Magnesium Chloride Support and Internal Donor During Preparation of Propylene Polymerization Catalysts](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(12): 2642-2647 (1992).
- [173] Credendino R., Pater J. T., Correa A., Morini G., Cavallo L., [Thermodynamics of Formation of Uncovered and Dimethyl Ether-Covered MgCl<sub>2</sub> Crystallites. Consequences in the Structure of Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysts](#), *J. Phys. Chem. C*, **115**(27): 13322-13328 (2011).
- [174] Forte M. C., Coutinho F., [Highly Active Magnesium Chloride Supported Ziegler-Natta Catalysts with Controlled Morphology](#), *Eur. Polym. J.*, **32**(2): 223-231 (1996).
- [175] Sacchi M. C., Forlini F., Tritto I., Locatelli P., Morini G., Noristi L., Albizzati E., [Polymerization Stereochemistry with Ziegler-Natta Catalysts Containing Dialkylpropane Diethers: A Tool for Understanding Internal/External Donor Relationships](#), *Macromol.*, **29**(10): 3341-3345 (1996).
- [176] 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).
- [177] Mori H., Hasebe K., Terano M., [XPS Study of the Interaction of Titanium Species with Internal Electron Donors on MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler Catalysts](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **140**(2): 165-172 (1999).
- [178] Matsuoka H., Liu B., Nakatani H., Nishiyama I., Terano M., [Active Sites Deterioration of MgCl<sub>2</sub>-Supported Catalyst Induced by the Electron Donor Extraction by Alkylaluminium](#), *Polym. Int.*, **51**(9): 781-784 (2002).
- [179] Ahmadjo S., Jamjah R., Zohuri G. H., Damavandi S., Nekoomanesh Haghighi M., Javaheri M., [Preparation of Highly Active Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization of Ethylene](#), *Iran. Polym. J.*, **16**(1): 31-37 (2007).

- [180] Monji M., Pourmahdian S., Vatankhah M., Afshar-Taromi F., [Synthesis of Highly Improved Ziegler-Natta Catalyst](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**(6): 3663-3668 (2009).
- [181] Kang K.S., Ok M.A., Ihm S.K., [Effect of Internal Lewis Bases on Recrystallized MgCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> Catalysts for Polypropylene](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**(7-8): 1303-1311 (1990).
- [182] Kissin Y. V., Liu X., Pollick D. J., Brungard N. L., Chang M., [Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization: Chemistry of Reactions Leading to the Formation of Active Centers](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **287**(1): 45-52 (2008).
- [183] Hadian N., Hakim S., Nekoomanesh-Haghighi M., [Storage Time Effect on Dynamic Structure of MgCl<sub>2</sub>.nEtOH Adducts in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts](#), *Polyolefins J.*, **1**(1): 33-41 (2014).
- [184] Pater J., Weickert G., Swaaij W. P. V., [Polymerization of Liquid Propylene with a Fourth-Generation Ziegler-Natta Catalyst: Influence of Temperature, Hydrogen, Monomer Concentration, and Prepolymerization Method on Powder Morphology](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**(9): 1421-1435 (2003).