



# کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن با استفاده از کاتالیزور نسل چهارم زیگلر - ناتا: بررسی اثر کمک کاتالیزور، الکترون دهنده خارجی و هیدروژن

## Copolymerization of Ethylene and Propylene Using 4th Generation Ziegler- Natta Catalyst: Influence of Cocatalyst, External Electron Donor and Hydrogen

رضا مهترانی، حسن عربی\*، محمد باقر تیموری، سید صابر حسینی شیراز، وحید اسلامی منش

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۵/۶/۲۱، پذیرش: ۸۵/۱۱/۱۷

### چکیده

هدف از انجام این پژوهش، تهیه کوپلیمر اتیلن - پروپیلن با ساختار بی شکل به عنوان بهبود دهنده شاخص گرانبوی در روغن موتور بوده است. بنابراین، کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن با استفاده از کاتالیزور فتالاتی نسل چهارم زیگلر - ناتا، به روش دوغابی در هگزان نرمال مطالعه شد. اثر نسبت‌های مولی مختلف  $[Al]/[Ti]$  و  $[Si]/[Al]$  و مقادیر متفاوت هیدروژن روی محصول دهی کاتالیزور و درصد وزنی اتیلن در محصول بررسی شد. در این آزمایش‌ها از تری‌ایزوبوتیل آلومینیم (TiBAI) به جای تری‌اتیل آلومینیم (TEAl) به عنوان کمک کاتالیزور استفاده شد. زیرا، معلوم شد که TiBAI محصول بی شکل تری تولید می‌کند. واکنش‌پذیری کاتالیزور در نسبت مولی  $[TiBAI]/[Ti] = 480$  به مقدار بیشینه است و اتیلن در این نسبت کمترین درصد وزنی را دارد. از سیکلو هگزیل متیل دی‌متوکسی سیلان به عنوان الکترون دهنده خارجی استفاده شد. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد در نسبت مولی  $[Si]/[TiBAI] = 0.05$  محصول خاصیت الاستومری بهتری دارد. در این نسبت، الکترون دهنده خارجی محصول دهی کاتالیزور را کاهش می‌دهد و در مقادیر بیشتر محصول دهی را بهبود می‌بخشد. هیدروژن در مقادیر کم باعث افزایش محصول دهی کاتالیزور و کاهش درصد وزنی اتیلن و در مقادیر زیاد باعث کاهش محصول دهی و افزایش درصد وزنی اتیلن می‌شود. همچنین، هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر قوی باعث کاهش وزن مولکولی پلیمر می‌شود.

### واژه‌های کلیدی

کوپلیمر شدن، کاتالیزور زیگلر - ناتا، الکترون دهنده خارجی، پلیمر شدن دوغابی، کمک کاتالیزور

### مقدمه

بزرگ این کاتالیزورها محسوب می‌شود. این کاتالیزورها قابلیت کوپلیمر شدن اتیلن با دیگر  $\alpha$  - اولفین‌ها را نیز دارند [۱،۲]. این کاتالیزورها، براساس الکترون دهنده به کار رفته در ساختار آنها، به پنج نسل دسته بندی می‌شوند. در ساخت کاتالیزورهای نسل چهارم از فتالات‌هایی مانند دی‌ایزوبوتیل فتالات، به عنوان

با کشف کاتالیزورهای زیگلر - ناتا انقلاب بزرگی در زمینه پلیمر شدن  $\alpha$  - اولفین‌ها اتفاق افتاده است. از زمان کشف کاتالیزور ناتا تاکنون، کاتالیزورهای فراوانی به عنوان نسل‌های جدید این کاتالیزورها ساخته و به صنعت عرضه شده است. محصول دهی زیاد و هزینه کم تولید و از سوی دیگر تولید محصولات فضاویژه از مزایای

### Key Words

copolymerization, Ziegler-Natta catalyst, external electron donor, slurry polymerization, cocatalyst

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: [h.arabi@ippi.ac.ir](mailto:h.arabi@ippi.ac.ir)

سیکلو هگزیل متیل دی متوکسی سیلان از شرکت Aldrich و تری اتیل آلومینیم (triethyl aluminum, TEAl) از شرکت Fluka خریداری شد. هگزان نرمال از شرکت مواد شیمیایی ایران تهیه و بعد از تقطیر در مجاورت کلسیم هیدرید، در ظرفی درب بسته روی الک مولکولی و نوار سدیم برای استفاده نگهداری شد. گاز اتیلن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به طور تجاری، گاز پروپیلن از پتروشیمی تبریز و گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت روهم تهیه شد. این گازها قبل از استفاده برای خلص سازی بیشتر از ستون های دارای الک مولکولی نوع ۴X عبور داده شدند.

### دستگاه ها

برای انجام واکنش کوپلیمر شدن، راکتور استیل Buchi مدل ۳۰۰ bmd به کار گرفته شد.

### روش ها

#### پلیمر شدن

کوپلیمر شدن در راکتور یک لیتری بوجی به روش دوغابی در حلال هگزان انجام شد. دور همزن، فشار و دمای درون راکتور به ترتیب با دقت ۰/۱ و ۰/۱ اندازه گیری و کنترل شد. راکتور به مدت ۱ h در دمای ۹۵°C به وسیله نیتروژن شستشو داده شد. پس از کاهش دمای راکتور، به آن ۴۰۰ mL هگزان افزوده شد و سپس دمای آن تا حد مورد نظر افزایش یافت. کمک کاتالیزور و الکترون دهنده خارجی به نسبت مورد نیاز به راکتور منتقل و بعد از ۵ min کاتالیزور به مقدار لازم به آن افزوده شد. در این مرحله در صورت لزوم حجم مورد نیاز از گاز هیدروژن به راکتور تزریق می شد. سپس، بلافاصله گازهای اتیلن و پروپیلن پس از عبور از الک مولکولی، با نسبت حجمی مشخص به وسیله تنظیم کننده جریان جرمی (mass flow controller, MFC) به طور پیوسته به راکتور تزریق شد، تا فشار راکتور به حد مورد نظر رسیده و طی واکنش ثابت بماند. بعد از گذشت زمانی معین و پایان پلیمر شدن، ورودی گاز به راکتور بسته و شیر تخلیه گاز باز شد تا مونومرهای واکنش نکرده از راکتور خارج شوند. در پایان، محصول پلیمر در دمای ۵۰°C به مدت ۲۴ h و با دمای ۴۰°C به مدت ۷ h خشک شد.

## نتایج و بحث

### اثر تری ایزوبوتیل آلومینیم

از آنجا که در کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن، TiBAI نسبت به TEAl کارایی بهتری دارد، در این آزمایش ها به جای TEAl از تری ایزوبوتیل

الکترون دهنده داخلی استفاده می شود. هنگام پلیمر شدن نیز به طور عمده از TEAl و TiBAI به عنوان کمک کاتالیزور و از ترکیبات سیلانی  $R_2Si(OR)_2$  مانند سیکلو هگزیل متیل دی متوکسی سیلان به عنوان الکترون دهنده خارجی استفاده می شود [۳،۴]. کار اصلی الکترون دهنده های داخلی و خارجی افزایش فضاویژگی کاتالیزور است [۵-۹].

در اثر برهم کنش کاتالیزور و کمک کاتالیزور، عدد اکسایش تیتانیم به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. در این تغییر ابتدا  $Ti^{4+}$  به  $Ti^{3+}$  و سپس به  $Ti^{2+}$  تبدیل می شود که به شرایط و دمای واکنش بستگی دارد [۹-۱۳].

به علت واکنش پذیری زیاد و کم بودن هزینه های تولید، علاقه زیادی به استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در تولید محصولات الاستومری به وجود آمده است [۱۴]. برخلاف کاتالیزورهای تک مرکزی متالوسن که دارای یک نوع مرکز فعال هستند [۱۵،۱۶]، این کاتالیزورها مراکز فعال مختلفی دارند که ماهیت آنها به طور عمده به وجود تیتانیم با حالت های اکسایش مختلف وابسته است [۱۷،۱۸]. البته محیط این مراکز فعال نیز در کارایی و گزینش پذیری آنها نقش اساسی دارد. مثلاً مراکزی که از  $Ti^{2+}$  ساخته شده اند، بیشترین واکنش پذیری را در پلیمر شدن اتیلن دارند، ولی در پلیمر شدن پروپیلن واکنش پذیری چندانی نشان نمی دهند. از طرفی  $Ti^{3+}$  مراکز فعالی را ایجاد می کند که نسبت به اتیلن و پروپیلن واکنش پذیر بوده و در کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن، تولید EPM (ethylene propylene copolymer) با درصد پلیمر تصادفی زیاد می کند [۱۷،۱۹]. بنابراین، در کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن با استفاده از این کاتالیزورها، کنترل شرایط فرایند و مواد واکنش دهنده بیشترین نقش را در تولید محصول بی شکل دارد. زیرا، با این روش می توان عدد اکسایش تیتانیم و جمعیت مراکز فعال مختلف را کنترل کرد.

کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن با استفاده از کاتالیزورهای همگن زیگلر-ناتا نیز انجام پذیر است. این کاتالیزورها معمولاً شامل کاتالیزور محلول بر پایه وانادیم مانند  $VOCl_3$ ،  $VCl_4$ ،  $VOCl_2$ ، به همراه کمک کاتالیزور آلکیل آلومینیم هالید مانند  $AlEt_2Cl$  هستند [۱۲،۱۴،۲۰]. در این پژوهش که بخشی از یک پروژه صنعتی برای تهیه EPR است، اثر کمک کاتالیزور، الکترون دهنده خارجی و هیدروژن روی کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن بررسی و اثر این عوامل بر محصول دهی کاتالیزور و درصد اتیلن محصول ارزیابی شده است.

## تجربی

### مواد

کاتالیزور نسل چهارم  $MgCl_2/TiCl_4/phthalate$  به طور تجاری تهیه شد. تری ایزوبوتیل آلومینیم (tri-isobutyl aluminum, TiBAI) و

جدول ۱- مقایسه کارایی TEAl و TiBAI در کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن.

آزمایش	مقدار اتیلن (%)	کمک کاتالیزور	[Ti]/[کمک کاتالیزور]	$R_p$ (kgEPM/g <sub>cat</sub> ·h)
۱	۴۳/۰	TEAl	۴۸۰	۲/۴۷
۲	۷۷/۱	TiBAI	۴۸۰	۷/۷

$H_2 = 0$  و  $t = 2$  h,  $[Si]/[Al] = 0.05$  (نسبت حجم اتیلن به حجم پروپیلن هنگام تزریق به راکتور),  $V_E/V_P = 85/100$ ,  $P = 5$  bar,  $T = 70^\circ C$

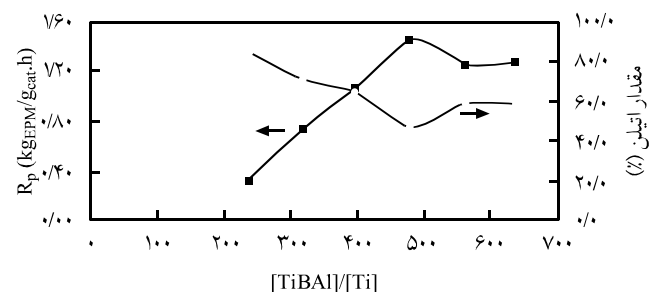
کاهش می‌یابد. از آنجا که  $Ti^{3+}$  هم در پلیمر شدن اتیلن و هم در پلیمر شدن پروپیلن فعال است، با افزایش جمعیت  $Ti^{3+}$ ، واکنش پذیری کاتالیزور نیز افزایش می‌یابد تا به حدی بیشینه می‌رسد. بعد از آن با افزایش بیشتر TiBAI، مقداری از یون های  $Ti^{3+}$  به  $Ti^{2+}$  تبدیل می‌شود. بر خلاف  $Ti^{3+}$ ،  $Ti^{2+}$  فقط در پلیمر شدن اتیلن فعال است، در نتیجه واکنش پذیری کاتالیزور کمی کاهش می‌یابد [۲۶].

اثر نسبت  $[Al]/[Ti]$  بر محتوای اتیلن محصول نیز در شکل ۱ رسم شده است. نکته قابل ذکر این که در نسبت مولی ۴۸۰ که کاتالیزور بیشترین محصول دهی را دارد، درصد وزنی اتیلن در محصول کمترین مقدار است. این بدین معنی است که در این شرایط کاتالیزور بیشترین واکنش پذیری را نسبت به پروپیلن دارد، یعنی مراکز فعال دارای  $Ti^{3+}$ ، بیشترین جمعیت را دارند. این موضوع تأییدی بر دلیل مربوط به افزایش واکنش پذیری کاتالیزور است که در اول این بخش آمده است [۲۷، ۲۸].

### اثر الکترون دهنده خارجی

در مجموعه ای آزمایش با نسبت مولی ثابت  $[Al]/[Ti] = 480$ ، از مقادیر مختلف سیکلو هگزیل متیل دی متوکسی سیلان به عنوان الکترون دهنده خارجی استفاده شد. نتایج این آزمایش ها در جدول ۳ آمده است.

استفاده از سیلان، واکنش پذیری کاتالیزور را در نسبت مولی  $[Si]/[Al] = 0.05$  کاهش می‌دهد و افزایش بیشتر این نسبت باعث افزایش مجدد



شکل ۱- اثر TiBAI روی محصول دهی کاتالیزور و درصد وزنی اتیلن.

آلومینیم به عنوان کمک کاتالیزور استفاده شد. زیرا، معلوم شده است که TEAl واکنش حذفی  $\beta$ -H را انجام داده، اتن آزاد می‌کند و موجب تضعیف کیفیت کوپلیمر می‌شود [۲۵-۲۱]. برای بررسی این موضوع دو آزمایش در شرایط یکسان و با استفاده از این دو کمک کاتالیزور انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ آمده است. همان طور که انتظار می‌رفت با استفاده از TiBAI به جای TEAl درصد اتیلن در کوپلیمر افزایش یافته و خاصیت بی شکل آن نیز بهتر شده بود. زیرا، محصول به دست آمده با TiBAI در مقایسه با محصول به دست آمده از TEAl آسانتر و بهتر در هگزان نرمال حل می‌شد.

بنابراین، با استفاده از TiBAI، تعدادی آزمایش در نسبت های مولی مختلف TiBAI/Ti انجام شد. در جدول ۲ نتایج مربوط به این آزمایش ها آمده است. قابل ذکر است که واکنش پذیری کاتالیزور ( $R_p$ ) بر اساس مقدار پلیمر تولید شده بر حسب kg نسبت به مقدار کاتالیزور استفاده شده بر حسب گرم در یک ساعت، تعریف می‌شود (kg EPM/g cat.h). با توجه به جدول ۲ و شکل ۱، با افزایش نسبت مولی  $[TiBAI]/[Ti]$ ، واکنش پذیری کاتالیزور تا حدی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. دلیل چنین رفتاری این است که با افزایش غلظت TiBAI،  $Ti^{4+}$  به  $Ti^{3+}$

جدول ۲- اثر نسبت های مختلف مولی  $[TiBAI]/[Ti]$  بر کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن.

آزمایش	مقدار اتیلن (%)	$[TiBAI]/[Ti]$	$R_p$ (kgEPM/g <sub>cat</sub> ·h)
۳	۸۵/۱	۲۴۰	۰/۳۲
۴	۷۷/۰	۳۲۰	۰/۷۵
۵	۶۴/۸	۴۰۰	۷/۰۶
۶	۴۷/۳	۴۸۰	۷/۴۶
۷	۵۹/۵	۵۶۰	۷/۲۶
۸	۵۸/۹	۶۴۰	۷/۲۸

$H_2 = 0$  و  $t = 1$  h,  $V_E/V_P = 75/100$ ,  $P = 2$  bar,  $T = 60^\circ C$

جدول ۳- اثر الکترون دهنده خارجی بر کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن.

آزمایش	مقدار اتیلن (%)	[Si]/[TiBAI]	R <sub>p</sub> (kgEPM/g <sub>cat</sub> .h)
۶	۵۳/۹	۰	۷۴۶
۹	۷۴/۰	۰/۰۵۰	۰/۸۵
۱۰	۶۹/۸	۰/۰۶۷	۷۱۵
۱۱	۵۶/۸	۰/۰۸۳	۷۶۹

$$H_2 = 0 \text{ و } t = 1 \text{ h, } [Al]/[Ti] = 480, V_E/V_P = 75/100, P = 2 \text{ bar, } T = 60^\circ C$$

جدول ۴- اثر مقدار هیدروژن بر کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن.

آزمایش	H <sub>2</sub> (mL)	R <sub>p</sub> (kgEPM/g <sub>cat</sub> .h)	مقدار اتیلن (%)	M <sub>v</sub>
۹	۰	۰/۸۵	۷۴/۰	۵۷۰۰۰۰
۱۰	۷۵	۷۴۵	۵۹/۵	۱۵۰۰۰۰
۱۱	۱۳۰	۲/۰۳	۴۴/۶	۱۲۹۰۰۰
۱۲	۱۵۰	۷/۸۱	۴۴/۸	۷۵۰۰۰۰
۱۳	۱۷۵	۷/۱۹	۵۶/۳	۸۱۹۰۰۰

$$V_E/V_P = 85/100, [Al]/[Si] = 20, [Al]/[Ti] = 480, P = 5 \text{ bar, } T = 70^\circ C$$

$$H_2 = 0 \text{ و } t = 2 \text{ h}$$

واکنش پذیری آن می شود (شکل ۲). کاهش واکنش پذیری کاتالیزور می تواند ناشی از آلوده شدن بعضی از مراکز فعال به وسیله مولکول های سیلان باشد. این یافته با آنچه Kissin گزارش کرده است، کاملاً مطابقت دارد [۱۸، ۲۹]. افزایش بیشتر نسبت مولی [Si]/[Al] باعث افزایش واکنش پذیری کاتالیزور شده است. برای این رفتار کاتالیزور دلیل محکم و قانع کننده ای یافت نشد.

همچنین، استفاده از الکترون دهنده ابتدا باعث افزایش درصد وزنی اتیلن و سپس موجب کاهش درصد آن در محصول شده است (شکل ۲). در بررسی های مختلف معلوم شده است که سیلان مراکز فعالی که بیشترین قابلیت را در کوپلیمر شدن  $\alpha$ -اولفین ها با اتیلن دارد، غیر فعال می کند [۱۹، ۲۹]. این امر موجب کاهش درصد پروپیلن و افزایش درصد اتیلن در محصول شده است.

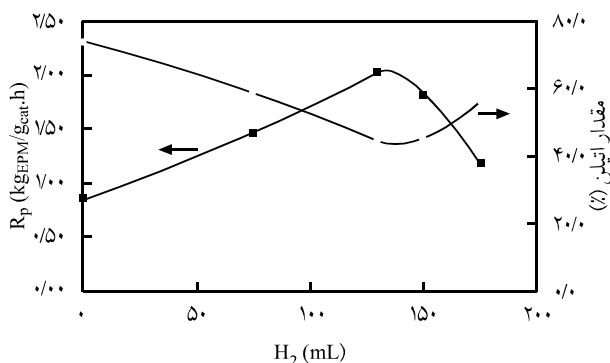
### اثر هیدروژن

اثر مقادیر مختلف هیدروژن بر رفتار پلیمر شدن و موارد دیگری همچون درصد وزنی اتیلن و وزن مولکولی پلیمر نهایی بررسی شده است. واکنش های پلیمر شدن در شرایط بهینه ای از نظر نسبت مولی [Al]/[Ti] و

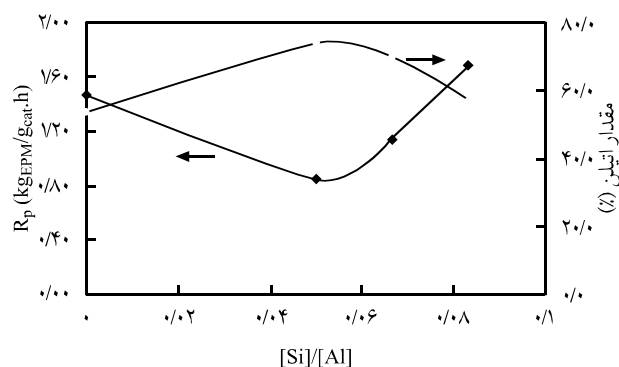
[Si]/[Al] که از مراحل قبل به دست آمده بود، انجام شد. نتایج این آزمایش ها در جدول ۴ آمده است. در هر آزمایش ابتدا کمک کاتالیزور و الکترون دهنده، سپس هیدروژن و در نهایت کاتالیزور به راکتور تزریق شد.

همان طور که از شکل ۳ مشهود است، با افزایش هیدروژن ابتدا واکنش پذیری کاتالیزور افزایش و سپس کاهش می یابد. یکی از دلایل افزایش واکنش پذیری کاتالیزور می تواند اکسایش  $Ti^{2+}$  به  $Ti^{3+}$  باشد [۲۲، ۲۸، ۳۰].

افزون بر این، هیدروژن می تواند مراکز فعال خفته (dormant active center) را که بر اثر جای گیری نوع دوم مولکول پروپیلن (2,1- insertion) به درون پیوند فلز-کربن، تشکیل شده اند، دوباره فعال کرده و بدین وسیله سرعت واکنش را افزایش دهد [۲۲، ۲۳]. کاهش واکنش پذیری کاتالیزور در غلظت های زیاد هیدروژن می تواند به دلیل تشکیل بیشتر Ti-H و به دنبال آن شکل گیری نسبتاً پایدار  $Ti-C_2H_5$  باشد که باعث افت سرعت کوپلیمر شدن می شود [۲۲، ۳۰].



شکل ۳- اثر هیدروژن روی محصول دهی کاتالیزور و درصد وزنی اتیلن در محصول.



شکل ۲- اثر الکترون دهنده خارجی روی محصول دهی کاتالیزور و درصد وزنی اتیلن در محصول.

این موضوع می‌تواند دلیل دیگری برای افزایش مقدار پروپیلن در مجاورت هیدروژن باشد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر قوی باعث کاهش وزن مولکولی پلیمر شده است [۳۱]. کاهش وزن مولکولی نسبت به تغییر حجم هیدروژن خطی نبوده، بلکه اثر هیدروژن در غلظت‌های زیاد کمتر می‌شود. این مطلب در شکل ۵ کاملاً مشهود است.

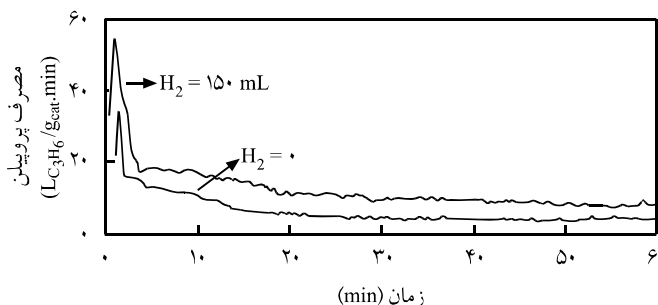
## نتیجه‌گیری

در کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن، کمک کاتالیزور TiBAI محصول بی‌شکل‌تری را با درصد اتیلن بیشتر نسبت به TEAI تولید می‌کند. ولی محصول دهی کاتالیزور کاهش می‌یابد.

با افزایش مقدار TiBAI، محصول دهی کاتالیزور تا حدی افزایش و بعد از مقداری بهینه، با افزایش مقدار TiBAI محصول دهی کاتالیزور کاهش می‌یابد. روند تغییرات درصد اتیلن با افزایش مقدار TiBAI بر خلاف تغییرات محصول دهی کاتالیزور است. یعنی با افزایش مقدار TiBAI تا حدی بهینه، درصد وزنی اتیلن کاهش و سپس اندکی افزایش می‌یابد. سیکلوهاگزایل متیل دی‌متوکسی سیلان به عنوان دهنده، ابتدا باعث کاهش بازده کاتالیزور در نسبت مولی  $[Si]/[Al] = 0/05$  می‌شود.

ولی، بعد از آن بازده کاتالیزور روند افزایشی نشان می‌دهد. درصد اتیلن محصول پلیمر، در مقادیر مختلف الکترون دهنده خارجی مورد مطالعه، همگی بیشتر از حالتی است که از الکترون دهنده استفاده نشده بود. اما، روند آن بعد از نسبت مولی  $[Si]/[Al] = 0/05$  کاهش یافته است. هیدروژن محصول دهی کاتالیزور را افزایش می‌دهد، ولی در غلظت‌های بیشتر هیدروژن، محصول دهی کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند مربوط به تغییر تعداد مراکز فعال خفته کاتالیزور و همچنین تغییر عدد اکسایش تیتانیوم در غلظت‌های مختلف هیدروژن باشد.

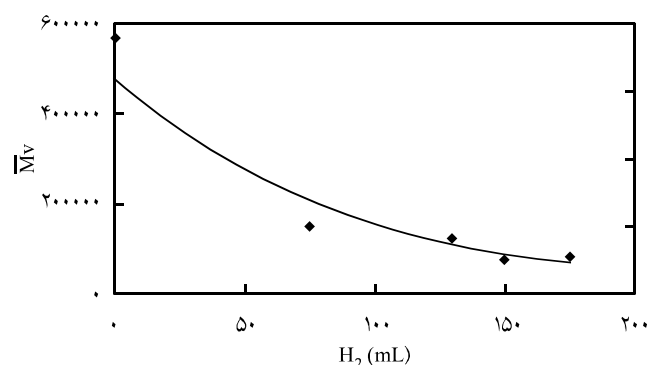
همچنین، هیدروژن باعث کاهش درصد وزنی اتیلن محصول می‌شود، ولی با افزایش غلظت هیدروژن اثر آن معکوس می‌شود. این پدیده نیز می‌تواند مربوط به عدد اکسایش تیتانیوم و اثر هیدروژن بر مراکز خفته کاتالیزور باشد. هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر قوی باعث کاهش وزن مولکولی کوپلیمر تولیدی می‌شود.



شکل ۴- مقایسه نمودار سینتیکی کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن در آزمایش‌های ۹ و ۱۲.

نمودار سینتیکی آزمایش‌های ۹ و ۱۲ برای مقایسه در شکل ۴ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیدروژن سبب افزایش سرعت کوپلیمر شدن در کل زمان واکنش شده است. این موضوع می‌تواند به این معنی باشد که هیدروژن انواع مراکز فعال را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در شکل ۳ درصد وزنی اتیلن موجود در کوپلیمر بر حسب هیدروژن تزریقی رسم شده است. در این مورد نیز می‌توان گفت که با افزایش مقدار هیدروژن ابتدا درصدی از یون‌های  $Ti^{2+}$  به  $Ti^{3+}$  اکسید می‌شود و از آنجا که  $Ti^{3+}$  نسبت به پروپیلن واکنش‌پذیری بیشتری دارد، باعث مشارکت بیشتر پروپیلن در ساختار زنجیر کوپلیمر و افزایش درصد آن و کاهش درصد اتیلن می‌شود [۲۲، ۲۴، ۳۰].

این موضوع، دلیل ارائه شده برای تغییر محصول دهی کاتالیزور نسبت به حجم هیدروژن که قبلاً بیان شده بود را نیز تأیید می‌کند. از طرفی مراکز خفته ایجاد شده بر اثر جای‌گیری ۱ و ۲ ملکول پروپیلن به درون پیوند Ti-C نسبت به پروپیلن غیرفعال ولی نسبت به اتیلن فعال است. همان‌طور که گفته شد هیدروژن تعداد مراکز خفته را کاهش می‌دهد [۲۲]. در نتیجه این کاهش، واکنش‌پذیری کاتالیزور نسبت به پروپیلن افزایش یافته و درصد آن در محصول زیاد می‌شود.



شکل ۵- اثر هیدروژن بر وزن مولکولی متوسط کوپلیمر اتیلن و پروپیلن.

## مراجع

1. Wester T.S. and Ystenes M., Kinetic Studies of the Injection of Comonomers during Polymerization of Ethene and Propene with  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1623-1648, 1997.
2. Salamone J.C., *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC, Boca Raton, 3,10,1996.
3. Moore E.P., *Polypropylene Handbook-Polymerization, Characterization, Properties, Processing and Application*, Hanser, Munich, 11-14, 1996.
4. Moore E.P., *The Rebirth of Propylene: Supported Catalysts*, Hanser, Munich, 31-69, 1998.
5. Liu B., Nitta T., Nakatani H. and Terano M., Stereospecific Nature of Active Sites on  $TiCl_4/MgCl_2$  Ziegler-Natta Catalyst in the Presence of an Internal Electron Donor, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 395-402, 2003.
6. Chadwick J.C., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J.R., Mingozzi I. and Testoni F., Effects of Internal and External Donors on the Regio- and Stereoselectivity of Active Species in  $MgCl_2$ -Supported Catalysts for Propene Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1995-2002, 2001.
7. Ma Z., Wang L., Wang W., Feng L. and Gu X., Study of Propylene Polymerization Catalyzed by a Spherical  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst System: The Effects of External Donors, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 738-742, 2005.
8. Lim S.Y. and Choung S.J., Effect of External Electron Donor on Catalyst Active Sites in Propylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1779-1787, 1998.
9. Kashiva N. and Yoshitake J., Kinetic Study on Propylene Polymerization with  $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3/PhCO_2Et$  System-the Role of Ethyl Benzoate, *Polym. Bull.*, **12**, 99-104, 1984.
10. Ammendola P., Zambelli A., Oliva L. and Tancredi T., Polymerization of  $\alpha$ -Olefins in the Presence of  $\delta-TiCl_3/Al(CH_3)_3$ : Chain Propagation Rate Constants for Ethylene and Propylene, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **187**, 1175-1188, 1985.
11. Nirisen O., Ritter E. and Lindstrom T.L., First Order Activation-second Order Deactivation Kinetics Applied to the Polymerization with Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **7**, 103-108, 1986.
12. Soga K. and Terano M., Preparation of Highly Active Supported Catalysts for Producing Polypropylene with Less Content of Chloride, *Polym. Bull.*, **4**, 39-44, 1981.
13. Shimizu F., Pater J.T.M. and Weickert G., Three-site Mechanism and Molecular Weight: Time Dependency in Liquid Propylene Batch Polymerization Using a  $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1035-1047, 2001.
14. Zohuri G.H., Sadegvandi F., Jamjah R., Ahmadjo S., Nekoomanesh M. and Bigdelli E., Copolymerization of Ethylene-propylene Elastomer Using High-activity Ziegler-Natta Catalyst System of  $MgCl_2$ (Ethoxide Type)/EB/PDMS/ $TiCl_4$ /PMT, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 785-790, 2002.
15. Kissin Y.V., Molecular Weight Distributions of Linear Polymers: Detailed Analysis from CPC Data, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 227-237, 1995.
16. Schweier G. and Brintzinger H.H., Preparation of Polymer-supported Zirconocene Catalysts and Olefin Polymerization, *Macromol. Symp.*, **173**, 89-104, 2001.
17. Kissin Y.V., Mirabella F.M. and Meverden C.C., Multi-center Nature of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts: TREF Confirmation, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4351-4362, 2005.
18. Kissin Y.V., Multicenter Nature of Titanium-based Ziegler-Natta Catalyst: Comparison of Ethylene and Propylene Polymerization Reactions, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1745-1758, 2003.
19. Randall C., Sequence Distributions versus Catalyst Site Behavior of in Situ Blends of Polypropylene and Poly(ethylene-copolymer), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1527-1542, 1998.
20. Seyidov N.M., Kuliye R.S. and Abasov A.I., High-viscosity Index Lubricating Oils from EPR Destruction Products, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1409-1416, 1992.
21. Busico V., Cipullo R. and Ronca S., Propene/Ethene-[1- $^{13}C$ ] Copolymerization as a Tool for Investigating Catalyst Regioselectivity, I. Theory and Calibration, *Macromolecules*, **35**, 1537-1542, 2002.
22. Kissin Y.V. and Rishina L.A., Hydrogen Effects in Propylene Polymerization Reactions with Titanium-based Ziegler-Natta Catalysts, I. Chemical Mechanism of Catalyst Activation, *J.*

- Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 1353-1365, 2002.
23. Kissin Y.V., Rishina L.A. and Vizen E., Hydrogen Effects in Propylene Polymerization Reactions with Titanium-based Ziegler-Natta Catalysts, II. Mechanism of the Chain-Transfer Reaction, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 1899-1911, 2002.
  24. Busico V., Chadwick J.C., Cipullo R., Ronca S. and Talarico G., Propene/Ethene-[1-<sup>13</sup>C] Copolymerization as a Tool for Investigating Catalyst Regioselectivity. MgCl<sub>2</sub>/Internal Donor/TiCl<sub>4</sub>-External Donor/AlR<sub>3</sub> Systems, *Macromolecules*, **37**, 7437-7443, 2004.
  25. Busico V., Cipullo R., Polzone C., Talarico G., Chadwick J.C., Propene/Ethene-[1-<sup>13</sup>C] Copolymerization as a Tool for Investigating Catalyst Regioselectivity, 2. The MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>-AlR<sub>3</sub> System, *Macromolecules*, **36**, 2616-2622, 2003.
  26. Fregonese D., Mortara S. and Bresadola S., Ziegler-Natta MgCl<sub>2</sub>-Supported Catalysts: Relationship between Titanium Oxidation States Distribution and Activity in Olefin Polymerization, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **172**, 89-95, 2001.
  27. Kashiva N. and Yoshitake J., The Influence of the Valence State of Titanium in MgCl<sub>2</sub>-Supported Titanium Catalysts on Olefin Polymerization, *Makromol. Chem.*, **185**, 1133-1138, 1984.
  28. Chien J.C.W., Weber S. and Hu Y., Magnesium Chloride Supported Catalysts for Olefin Polymerization, XIX. Titanium Oxidation States, Catalyst Deactivation, and Active Site Structure, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 1499-1514, 1989.
  29. Kissin Y.V., Kinetics of Olefin Copolymerization with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. Sympos.*, **89**, 113-123, 1995.
  30. Zohuri G.H., Mortazavi M.M., Jamjah R. and Ahmadjo S., Copolymerization of Ethylene/Propylene Using High-activity Bi-supported Ziegler-Natta TiCl<sub>4</sub> Catalyst, *J. Appl Polym. Sci.*, **93**, 2597-2605, 2004.
  31. Chadwick J.C., Heere J.R. and Sudmeijer O., Factors Influencing Chain Transfer with Monomer and with Hydrogen in Propene Polymerization Using MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1846-1852, 2000.

Archive