

The Effect of Catalyst Types on Microstructure of Ethylene/1-Hexene Copolymer by Thermal Fractionation

Seyed Mohammad Mehdi Mortazavi*

Faculty of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 1 December 2014, accepted: 14 July 2015

ABSTRACT

Olefinic copolymers of ethylene/1-hexene were synthesized by three main types of supported catalysts, including Philips, Ziegler-Natta and metallocene catalysts, and the specific microstructural features delivered by each class of the catalysts were studied. The heterogeneity of comonomer distribution was studied by thermal fractionation using successive self-nucleation annealing (SSA) as a novel method. It was observed that the comonomer incorporation ability decreased in the order of metallocene > Ziegler-Natta > Philips. The chemical composition distribution (CCD) of the produced copolymers was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Interestingly, we found that the copolymers produced by the directly supported metallocene catalyst displayed heterogeneous distributions of comonomer, similar to the products obtained by Ziegler-Natta and Philips catalysts. The lamellar thickness distributions of the copolymers were calculated by the DSC curve deconvolution into a number of standard distribution functions. It has been shown that the type of supported catalyst does not affect the lamella thickness distribution to a discernible extent. The range of lamellar thickness was about 2-29 Å for the polymers produced using directly supported metallocene, Ziegler-Natta and Philips catalysts, while the corresponding value for copolymers made by homogeneous metallocene catalyst was in the range of 2-7 Å. It could be concluded that in-situ supporting of metallocene catalyst increased the comonomer incorporation in a more homogeneous fashion. In addition, comonomer units were distributed more homogeneously at higher 1-hexene concentrations as could be realized from the approach of DSC index (DSCI) which showed that the DSC index moved towards unity at higher comonomer levels.

Keywords:

metallocene catalyst,
Ziegler-Natta catalyst,
Philips catalyst,
thermal fractionation,
microstructure.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.mortazavi@ippi.ac.ir

اثر نوع کاتالیزور بر ریزساختار کوپلیمر اتیلن/۱-هگزن به روش جداسازی گرمایی

سید محمد مهدی مرتضوی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فنی و مهندسی، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۹/۱۰، پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۲۳

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۵،
صفحه ۳۹۴-۳۸۵، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

کوپلیمرهای اتیلن/۱-هگزن که با استفاده از سه دسته اصلی کاتالیزورهای کوئوردیناسیونی زیگلر-ناتا، فیلیپس و متالوسن تهیه شدند، برای شناسایی ریزساختار کوپلیمرهای تولید شده با استفاده از روش جداسازی گرمایی SSA مطالعه شدند. مشاهده شد، کومونومرپذیری کاتالیزورها به ترتیب برای کاتالیزورهای متالوسن < زیگلر-ناتا > فیلیپس افزایش یافته است. توزیع ترکیب شیمیایی (CCD) کوپلیمرهای تولید شده با استفاده از این سه دسته کاتالیزور نیز بررسی و مشاهده شد، کاتالیزورهای متالوسن که به طور مستقیم پایه دار شدند، پلیمرهایی با توزیع ناهمگنی در توزیع ترکیب شیمیایی مانند کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و فیلیپس دارند. ضخامت لایه ها و توزیع آن ها نیز با استفاده از تفکیک منحنی های DSC محاسبه شد. به طور مشخص نوع کاتالیزور روی نگراندانه اثرچندانی روی توزیع ضخامت لایه ها و توزیع ترکیب شیمیایی پلیمرهای تهیه شده نداشته و توزیع ضخامت لایه ها در پلیمرهای ساخته شده با کاتالیزور متالوسنی که به روش مستقیم دارای نگراندانه شده اند، با سایر کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و فیلیپس در محدوده ۲۹-۲ Å است. در حالی که محدوده ضخامت لایه های پلیمر با کاتالیزور متالوسن بدون نگراندانه باریک تر و در محدوده ۷-۲ Å است. با افزایش مقدار ۱-هگزن در زنجیر اصلی پلیمر سهم ضخامت لایه های بزرگتر نسبت به ضخامت لایه های کوچکتر کاهش یافته و مقادیر شاخص DSC (DSCI) به سمت ۱ میل می کند. نتایج همچنین نشان داد، استفاده از روش درجا برای ایجاد نگراندانه در کاتالیزورهای متالوسنی اثر مطلوبی بر همگنی توزیع کومونومر در ریزساختار پلیمر نسبت به روش مستقیم نگراندانه دارکردن این کاتالیزورها می گذارد.

واژه های کلیدی

کاتالیزور متالوسن،
کاتالیزور زیگلر-ناتا،
کاتالیزور فیلیپس،
جداسازی گرمایی،
ریزساختار

* پیام نگار:

m.mortazavi@ippi.ac.ir

مقدمه

در مطالعه حاضر سعی شده است، کوپلیمرهای مختلفی از اتیلن/۱-هگزن، که با محدوده کاملی از کاتالیزورهای مختلف (زیگلر-ناتا، فیلیپس و متالوسن) ساخته شده‌اند، با استفاده از روش SSA ارزیابی و شناسایی ریزساختاری شوند. گفتنی است، در کارهای پیشین مقایسه‌ای از ریزساختار کوپلیمرهای اتیلن/۱-هگزن با این تنوع کاتالیزوری انجام نشده است.

تجربی

مواد

مشخصات کوپلیمرهای مختلف سنتز شده اتیلن/۱-هگزن در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آزمون جداسازی مرحله‌ای SSA که برای بررسی توزیع CCD استفاده شد با دستگاه Mettler-Toledo مدل 823° انجام شد. نمونه تا دمای ۱۶۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min گرم شده و به مدت ۱۰ min در این دما نگه داشته شد. سپس، نمونه تا دمای محیط با سرعت مشابه گرمادهی سرد و به سرعت تا دمای ۱۴۵°C گرم شد. در این دما (T_{g1}) به مدت ۵ min نگه داشته شد، سپس تا دمای محیط با سرعت ثابت قبلی سرد شد. مراحل بعدی نیز با کاهش ۶°C در مقدار T_{si}ها در هر مرحله تکرار شد. در مرحله آخر نمونه سرد شده با سرعت ۱۰°C/min تا دمای ۱۶۰°C گرم شد.

نتایج و بحث

جدول ۱ مشخصات کوپلیمرهای بررسی شده با کاتالیزورهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کومونومر در خوراک مقدار کومونومر موجود در زنجیر پلیمر افزایش یافته است. همچنین دیده می‌شود، کاتالیزور متالوسن نسبت به دو نوع دیگر کاتالیزور کومونومرپذیری بیشتری دارد و کاتالیزور زیگلر-ناتا در رتبه بعدی از این لحاظ قرار گرفته است. بی‌شک ساختار فضایی کاتالیزور متالوسن اثر مستقیمی بر کومونومرپذیری ایفا می‌کند [۶]. همچنین در جدول ۱ مشاهده می‌شود، کاتالیزور زیگلر-ناتا با پایه منیزیم کلرید نسبت به نوع سیلیکا کومونومرپذیری بیشتری نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از جزء به جزء شدن بهتر پایه منیزیم کلرید نسبت به سیلیکا باشد.

ظرفیت زیاد تولید ۱۵۰ میلیون تن پلی‌اولفین در سال، این دسته از مواد را در درجه اهمیت زیاد در جهان قرار داده است [۱]. در این مسیر سه دسته مهم از کاتالیزورها، شامل کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، فیلیپس و متالوسن نقشی مهم‌تری ایفا می‌کنند. کوپلیمرهای اتیلنی محصولات با ارزشی از این دسته از گرمانرها هستند که با اولفین‌های بزرگ‌تر نظیر پروپیلن، ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن تولید می‌شوند [۲-۵]. وجود واحدهای کومونومری به ایجاد شاخه‌های جانبی کوچکی در زنجیر اصلی پلیمر منجر می‌شود. خواص فیزیکی پلیمر مانند دمای ذوب، بلورینگی و چگالی تحت تأثیر وجود شاخه‌های جانبی کوچک قرار گرفته و پلیمرهایی با فرایندپذیری بهتر تولید می‌کند [۶-۸]. این خواص فیزیکی وابسته به وزن مولکولی و توزیع آن، مقدار کومونومر و توزیع شاخه‌های جانبی، به عبارت دیگر توزیع ترکیب شیمیایی (CCD) در زنجیر اصلی وابسته است [۹-۱۱].

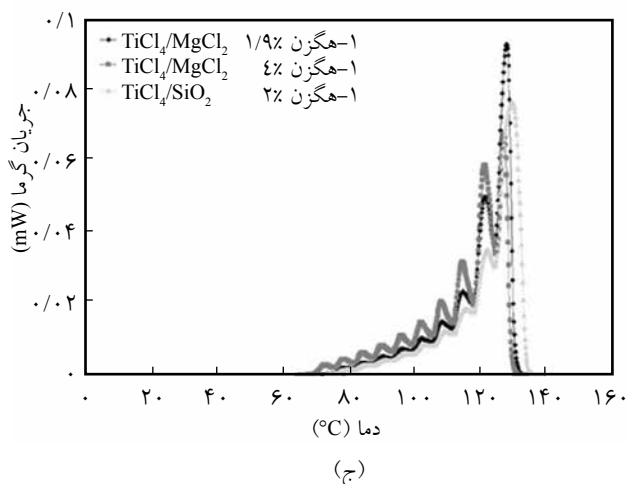
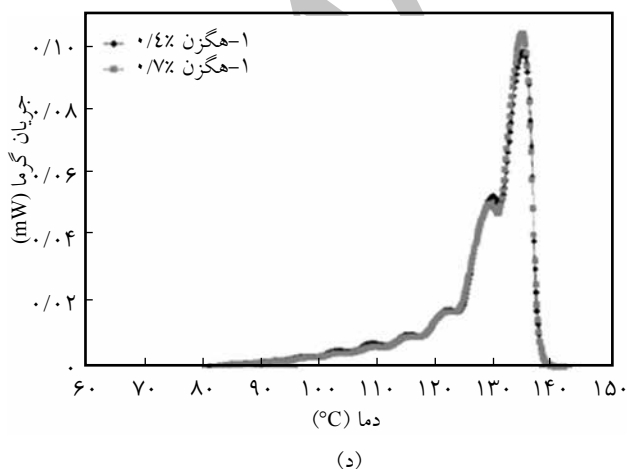
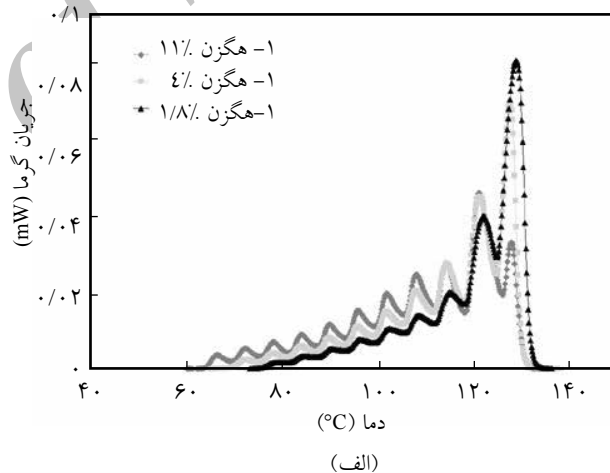
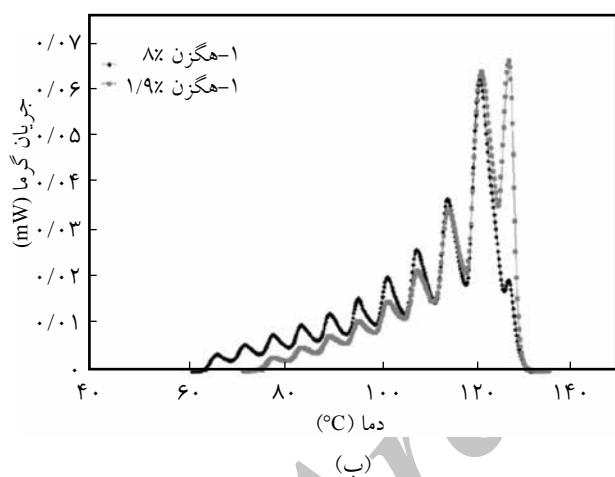
از نوع کاتالیزور شاید بتوان به‌عنوان مهم‌ترین پارامتر اثرگذار بر CCD و خواص ریزساختاری پلیمرها نام برد. بسیاری از کوشش‌ها برای شناخت ارتباط میان ساختار کاتالیزور و ریزساختار پلیمرها متمرکز شده است. پژوهشگران نشان دادند، متالوسن‌ها قابلیت تولید پلیمرهایی با مقدار کومونومر بیشتر و توزیع باریک CCD را دارند [۱۲-۱۴]. به عبارت دیگر، متالوسن‌ها پلیمرهایی با همگنی بین مولکولی زیاد تولید می‌کنند، در حالی که کاتالیزورهای زیگلر-ناتا پلیمرهایی تولید می‌کنند که از دیدگاه بین مولکولی ناهمگن هستند [۱۵]. در زمینه کاتالیزورهای فیلیپس نیز مشاهدات اندکی درباره بررسی ریزساختار پلیمرهای تولید شده وجود دارد [۱۶-۱۹]. به عبارت دیگر، ماهیت مراکز فعال و سازوکار پلیمرشدن در کاتالیزورهای فیلیپس به‌طور کامل شناخته شده نیست [۲۰].

چند روش برای شناسایی توزیع ترکیب شیمیایی کوپلیمرهای اتیلن وجود دارد. از جمله پرکاربردترین این روش‌ها عبارت‌اند از آزمون TREF (temperature rising elution fractionation) [۲۱-۲۳] و جداسازی براساس تبلور به روش (crystallization CRYSTAF analysis fractionation) که به شکل پیوسته توزیع CCD در محلول پلیمری می‌دهد [۱۹، ۲۴، ۲۵]. روش سریعی که در دهه اخیر کاربرد بسیاری پیدا کرده و به علت سهولت آزمون مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته است، روش جداسازی گرمایی است که شامل دو روش عمده، تبلور مرحله‌ای (SC) و روش خوددهسته‌زایی پیوسته (successive self-nucleation and annealing, SSA) است. از جمله مهم‌ترین مزایای این روش زمان کوتاه شرایط آسان و نیاز نداشتن به حلال است [۲۶-۳۱].

جدول ۱- مشخصات کوپلیمرهای استفاده شده.

| مقدار ۱-هگزن در | | نوع کاتالیزور | نمونه | مقدار ۱-هگزن در | | نوع کاتالیزور | نمونه |
|-----------------|---------------|--------------------------------------|---------|-----------------|---------------|--|-------|
| پلیمر* (%) | خوراک (mol/L) | | | پلیمر* (%) | خوراک (mol/L) | | |
| ۱/۹ | ۲ | TiCl ₄ /MgCl ₂ | ZNPEH10 | ۱/۸ | ۱ | Cp ₂ TiCl ₂ /MgCl ₂ | mPEH1 |
| ۳/۵ | ۳/۵ | TiCl ₄ /MgCl ₂ | ZNPEH11 | ۴/۰ | ۲ | Cp ₂ TiCl ₂ /MgCl ₂ | mPEH2 |
| ۴/۰ | ۵/۵ | TiCl ₄ /MgCl ₂ | ZNPEH12 | ۱۱/۰ | ۵/۵ | Cp ₂ TiCl ₂ /MgCl ₂ | mPEH3 |
| ۱/۰ | ۱ | TiCl ₄ /SiO ₂ | ZNPEH13 | ۱/۰ | ۱ | CpTiCl ₃ /MgCl ₂ | mPEH4 |
| ۲/۰ | ۳/۵ | TiCl ₄ /SiO ₂ | ZNPEH14 | ۱/۹ | ۲ | CpTiCl ₃ /MgCl ₂ | mPEH5 |
| ۲/۱ | ۵/۵ | TiCl ₄ /SiO ₂ | ZNPEH15 | ۸/۰ | ۵/۵ | CpTiCl ₃ /MgCl ₂ | mPEH6 |
| ۰/۲ | ۱ | CrO ₃ /SiO ₂ | PhPEH16 | ۲ | ۱/۰ | 2PhInd ₂ ZrCl ₂ | mPEH7 |
| ۰/۴ | ۲ | CrO ₃ /SiO ₂ | PhPEH17 | - | ۲۰ | Cp ₂ TiCl ₂ | mPEH8 |
| ۰/۷ | ۵/۵ | CrO ₃ /SiO ₂ | PhPEH18 | - | ۴۰ | Cp ₂ TiCl ₂ | mPEH9 |

* مقدار ۱-هگزن در پلیمر به روش C NMR محاسبه شده است.



شکل ۱- اثر مقدار ۱-هگزن بر منحنی دمانگاشت DSC کوپلیمرهای اتیلن با استفاده از کاتالیزور: (الف) CpTiCl₃/MgCl₂، (ب) Cp₂TiCl₂/MgCl₂، (ج) زیگلر-ناتا و (د) فیلیپس به روش SSA.

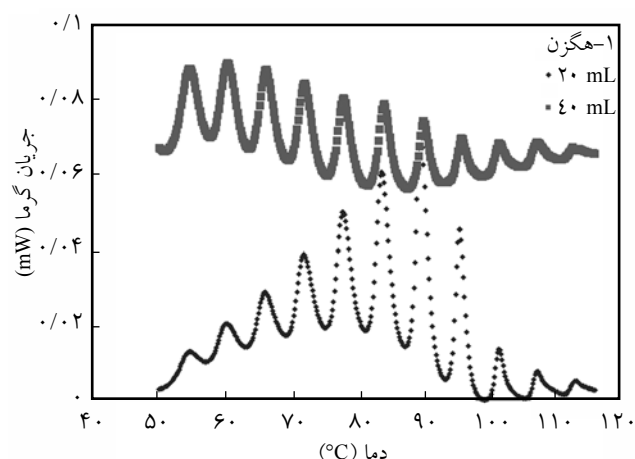
تعیین توزیع کومونومرها (CCD) با استفاده از روش DSC به کمک اعمال برنامه گرمایی می‌توان جداسازی زنجیرهای حاوی مقادیر مختلف کومونومر را براساس اختلاف در ضخامت لایه‌ها بررسی کرد. تفکیک پیک یک‌پارچه DSC به چند پیک مجزا این امکان را می‌دهد که بتوان سهم هر پیک را با ضخامت بلورهای متفاوت محاسبه کرد. ضخامت لایه‌ها نیز از معادله تامسون-گیس محاسبه می‌شود [۳۴]:

$$T_m = T_m^{\circ} (1 - 2\delta_e / \Delta H^* l_e) \quad (1)$$

در این معادله، T_m دمای ذوب مشاهده شده بر حسب کلین و T_m° دمای ذوب بلور کامل پلی‌اتیلن (۴۱۴/۵ K)، δ_e انرژی سطح بلور پلی‌اتیلن ($70 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$) و ΔH آنتالپی تشکیل بلور کامل پلی‌اتیلن بر واحد حجم ($288 \times 10^6 \text{ J/m}^3$) و l_e ضخامت لایه در دمای ذوب مشخص است [۳۴].

پارامتری به‌عنوان شاخص DSC (DSCI) تعریف می‌شود که سهم هر پیک مجزا شده را نسبت به بزرگ‌ترین پیک نشان می‌دهد. هرچه این نسبت‌ها به سمت ۱ میل کند، می‌تواند معیاری از همگنی توزیع کومونومر در پلیمر حاصل باشد [۲۶، ۲۷].

شکل ۱ نشان می‌دهد، کاتالیزور متالوسن با نگه‌دارنده مانند کاتالیزور زیگلر-ناتا و فیلیس دارای ناهمگنی بین‌مولکولی است.



شکل ۲- اثر مقدار ۱-هگزین بر منحنی دمانگاشت DSC کوبلیمرهای اتیلن با استفاده از کاتالیزور همگن Cp_2TiCl_2 به روش SSA.

اثر نوع کاتالیزور بر توزیع CCD کوبلیمرهای اتیلنی

بررسی ناهمگنی مشارکت کومونومر در مطالعات ریزساختار پلیمرها یکی از موضوعات مهم در شناسایی ریزساختار است. اثر نوع کاتالیزور بر مقدار کومونومرپذیری و مطالعه ناهمگنی کوبلیمرها از موضوعات جالب توجه در این زمینه است [۳۲، ۳۳]. بی‌شک وجود زنجیر کوتاه در بدنه زنجیر اصلی باعث افزایش ناهمگنی پلیمرها می‌شود. تعدد پیک‌های ذوب پس از استفاده از روش جداسازی گرمایی، از علائم وجود ناهمگنی به شکل بین‌مولکولی یا درون‌مولکولی است. برای

جدول ۲- مقدار ضخامت بلورهای جدا شده به کمک SSA و توزیع آن‌ها در کوبلیمر اتیلن/۱-هگزین با کاتالیزور $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MgCl}_2$.

| مقدار ۱-هگزین (%) | | | | | | | | | شماره پیک |
|-------------------|-----------|------|------------|-----------|------|------------|-----------|------|-----------|
| ۱/۸ | | | ۴ | | | ۱۱ | | | |
| T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | |
| ۱۲۸/۲ | ۱۵/۱ | ۱/۰۰ | ۱۲۷/۱ | ۱۴/۰ | ۰/۹۰ | ۱۲۷/۴ | ۱۴/۳ | ۰/۴۰ | ۱ |
| ۱۲۱/۹ | ۱۰/۳ | ۰/۷۸ | ۱۲۱/۲ | ۹/۹ | ۱/۰۰ | ۱۲۱/۳ | ۱۰/۰ | ۱/۰۰ | ۲ |
| ۱۱۴/۸ | ۷/۵ | ۰/۲۳ | ۱۱۴/۳ | ۷/۴ | ۰/۵۰ | ۱۱۴/۲ | ۷/۴ | ۰/۴۵ | ۳ |
| ۱۰۸/۶ | ۶/۱ | ۰/۳۰ | ۱۰۸/۱ | ۶/۰ | ۰/۴۷ | ۱۰۸/۱ | ۶/۰ | ۰/۵۵ | ۴ |
| ۱۰۲/۰ | ۵/۱ | ۰/۱۲ | ۱۰۱/۷ | ۵/۱ | ۰/۲۸ | ۱۰۱/۸ | ۵/۱ | ۰/۳۴ | ۵ |
| ۹۶/۳ | ۴/۵ | ۰/۱۳ | ۹۵/۸ | ۴/۴ | ۰/۲۳ | ۹۶/۰ | ۴/۴ | ۰/۳۰ | ۶ |
| ۹۰/۳ | ۳/۹ | ۰/۰۶ | ۸۹/۸ | ۳/۹ | ۰/۱۵ | ۸۹/۹ | ۳/۹ | ۰/۲۱ | ۷ |
| ۸۴/۵ | ۳/۵ | ۰/۰۵ | ۸۴/۰ | ۳/۵ | ۰/۱۲ | ۸۴/۱ | ۳/۵ | ۰/۱۶ | ۸ |
| ۷۸/۶ | ۳/۲ | ۰/۰۲ | ۷۸/۱ | ۳/۲ | ۰/۰۸ | ۷۸/۲ | ۳/۲ | ۰/۱۲ | ۹ |
| - | - | - | ۷۲/۴ | ۲/۹ | ۰/۰۴ | ۷۲/۳ | ۲/۹ | ۰/۱۰ | ۱۰ |
| - | - | - | - | - | - | ۶۶/۵ | ۲/۷ | ۰/۰۵ | ۱۱ |

جدول ۳- مقدار ضخامت بلورهای جدا شده به کمک SSA و توزیع آن‌ها در کوپلیمر اتیلن/۱-هگزین با کاتالیزور $CpTiCl_3/MgCl_2$.

| شماره پیک | مقدار ۱-هگزین (%) | | | | | |
|-----------|-------------------|-----------|------|------------|-----------|------|
| | ۱/۹ | | | ۸ | | |
| | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI |
| ۱ | ۱۲۶/۸ | ۱۳/۷ | ۰/۵۲ | ۱۲۴/۹ | ۱۲/۱ | ۰/۶۱ |
| ۲ | ۱۲۱/۶ | ۱۰/۱ | ۱/۰۰ | ۱۲۰/۹ | ۹/۸ | ۱/۰۰ |
| ۳ | ۱۱۴/۶ | ۷/۵ | ۰/۴۴ | ۱۱۴/۵ | ۷/۵ | ۰/۷۴ |
| ۴ | ۱۰۸/۴ | ۶/۱ | ۰/۳۲ | ۱۰۸/۲ | ۶/۱ | ۰/۵۲ |
| ۵ | ۱۰۲/۱ | ۵/۱ | ۰/۲۱ | ۱۰۲/۰ | ۵/۱ | ۰/۴۰ |
| ۶ | ۹۶/۱ | ۴/۴ | ۰/۱۶ | ۹۶/۰ | ۴/۴ | ۰/۳۱ |
| ۷ | ۹۰/۰ | ۳/۹ | ۰/۱۰ | ۹۰/۰ | ۳/۹ | ۰/۲۴ |
| ۸ | ۸۴/۱ | ۳/۵ | ۰/۰۷ | ۸۴/۱ | ۳/۵ | ۰/۲۰ |
| ۹ | ۷۸/۳ | ۳/۲ | ۰/۰۳ | ۷۸/۲ | ۳/۲ | ۰/۱۵ |
| ۱۰ | - | - | - | ۷۲/۳ | ۲/۹ | ۰/۱۱ |
| ۱۱ | - | - | - | ۶۶/۵ | ۲/۷ | ۰/۰۶ |

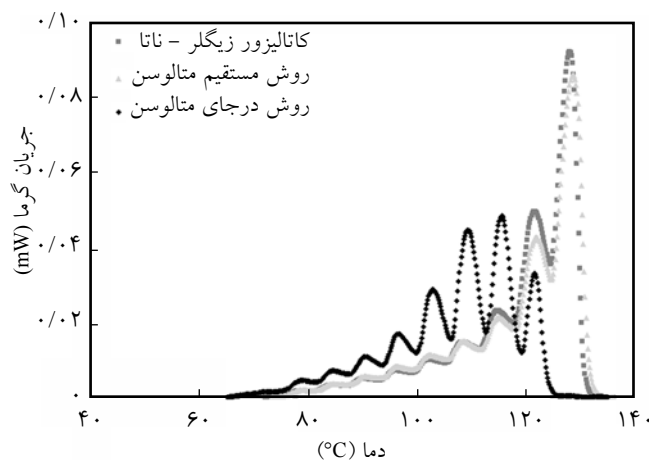
نسبت به هم در کاتالیزور بدون نگه‌دارنده بسیار نزدیک به هم بوده در حالی که برای نمونه‌های حاوی نگه‌دارنده این رفتار مشاهده نمی‌شود. به عبارت دیگر می‌توان گفت، کاتالیزور متالوسن بدون نگه‌دارنده توزیع یکنواخت‌تری در مقایسه با کاتالیزورهای با نگه‌دارنده دارند. بی‌شک اثر نگه‌دارنده دار شدن کاتالیزور متالوسن اثر بسزایی در این ناهمگنی داشته است. به عبارتی، نوع کاتالیزور به افزایش کومونومرپذیری و مشارکت بیشتر کومونومر در زنجیر اصلی پلیمر منجر می‌شود، اما در نوع شکل پیک‌ها و ناهمگنی توزیع کومونومر اثر ویژه‌ای نداشته است. به‌عنوان مثال، برای نمونه mPEH3 با ۱۱٪ مشارکت ۱-هگزین در زنجیر اصلی همچنان شکل مشابهی از نوع رفتار پیک‌ها مانند کاتالیزور زیگلر-ناتا نشان می‌دهد. این رفتار را می‌توان به تغییر ماهیت مراکز فعال از نوع تک‌موقعیتی به چندموقعیتی به واسطه عملیات پایه‌دار کردن دانست [۳۵، ۳۶] که به ناهمگنی بین مولکولی منجر می‌شود و با وجود درصد زیاد مشارکت، توزیع یکنواختی از کومونومر مشاهده نمی‌شود.

مقادیر DSCI و ضخامت لایه‌های نمونه‌های بررسی شده در **جدول‌های ۲ تا ۶** آمده است. مشاهده می‌شود، با افزایش مقادیر کومونومر، ناهمگنی بین مولکولی کوپلیمرها کاهش می‌یابد. همچنین، کاتالیزور متالوسن بدون نگه‌دارنده از دیدگاه بین مولکولی کوپلیمرهایی همگن‌تر نسبت به نوع دارای نگه‌دارنده تولید می‌کند. کاتالیزورهای تک‌موقعیتی توزیع باریکی از ضخامت لایه حدود ۷-۲ Å ایجاد

در حالی که بررسی‌ها نشان می‌دهد، کاتالیزور متالوسن بدون نگه‌دارنده از لحاظ بین مولکولی همگن است [۶، ۱۵]. همان‌طور که از مقایسه **شکل‌های ۲ و ۱** دیده می‌شود. سهم پیک‌های جدا شده

جدول ۴- مقدار ضخامت بلورهای جدا شده با SSA و توزیع آن‌ها در کوپلیمر اتیلن/۱-هگزین با کاتالیزور زیگلر-ناتا.

| شماره پیک | مقدار ۱-هگزین (%) | | | | | | | | |
|-----------|----------------------|-----------|------|-----------------------|-----------|------|-----------------------|-----------|------|
| | $(TiCl_4/SiO_2)$ ۲/۰ | | | $(TiCl_4/MgCl_2)$ ۱/۹ | | | $(TiCl_4/MgCl_2)$ ۴/۰ | | |
| | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI |
| ۱ | ۱۲۹/۶ | ۱۶/۹ | ۱/۰۰ | ۱۲۷/۹ | ۱۴/۸ | ۱/۰۰ | ۱۲۷/۲ | ۱۴/۱ | ۰/۵۹ |
| ۲ | ۱۲۲/۲ | ۱۰/۴ | ۰/۶۱ | ۱۲۱/۹ | ۱۰/۳ | ۰/۹۸ | ۱۲۱/۸ | ۱۰/۲ | ۱/۰۰ |
| ۳ | ۱۱۵/۰ | ۷/۶ | ۰/۱۰ | ۱۱۴/۸ | ۷/۵ | ۰/۲۷ | ۱۱۴/۸ | ۷/۵ | ۰/۴۳ |
| ۴ | ۱۰۹/۶ | ۶/۳ | ۰/۲۲ | ۱۰۸/۸ | ۶/۲ | ۰/۳۲ | ۱۰۸/۶ | ۶/۱ | ۰/۳۵ |
| ۵ | ۱۰۲/۶ | ۵/۲ | ۰/۰۷ | ۱۰۲/۱ | ۵/۱ | ۰/۱۲ | ۱۰۲/۲ | ۵/۱ | ۰/۲۱ |
| ۶ | ۹۷/۰ | ۴/۵ | ۰/۰۸ | ۹۶/۴ | ۴/۵ | ۰/۱۴ | ۹۶/۳ | ۴/۵ | ۰/۱۷ |
| ۷ | ۹۰/۸ | ۴/۰ | ۰/۰۴ | ۹۰/۲ | ۳/۹ | ۰/۰۷ | ۹۰/۳ | ۳/۹ | ۰/۱۲ |
| ۸ | ۸۵/۱ | ۳/۶ | ۰/۰۳ | ۸۴/۵ | ۳/۵ | ۰/۰۵ | ۸۴/۴ | ۳/۵ | ۰/۰۹ |
| ۹ | ۷۹/۱ | ۳/۲ | ۰/۰۲ | ۷۸/۵ | ۳/۲ | ۰/۰۲ | ۷۸/۵ | ۳/۲ | ۰/۰۶ |
| ۱۰ | - | - | - | - | - | - | ۷۲/۸ | ۲/۹ | ۰/۰۳ |



شکل ۳- اثر نوع کاتالیزور بر ناهمگنی کوپلیمرهای اتیلن-۱-هگزن در منحنی دمانگاشت DSC (مقدار ۱-هگزن ~ ۲٪) mPEH1، mPEH7 و ZNPEH10.

مستقیم و سایر کاتالیزورهای سنتی از دیدگاه ناهمگنی ریزساختار وجود ندارد. در حالی که نوع روش نگاه‌دارنده دار کردن می‌تواند اثر مستقیمی روی ناهمگنی ریزساختار اعمال کند. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، کاتالیزور متالوسن نگاه‌دارنده‌دار شده به روش درجا کوپلیمر همگن‌تری از لحاظ ریزساختار نسبت به متالوسن نگاه‌دارنده‌دار شده به روش مستقیم و کوپلیمر تولیدی با کاتالیزور زیگلر-ناتا تولید کرده است. پژوهش‌های پیشین نیز نشان می‌دهد [۳۵-۳۷]، در روش درجا که در آن پایه با MAO فعال شده و کاتالیزور همگن مستقیم وارد مرحله پلیمر شدن می‌شود، رفتار کاتالیزور متالوسن دارای نگاه‌دارنده بسیار شبیه به کاتالیزور همگن است. همین رفتار تک‌موقعیتی در کاتالیزورهای نگاه‌دارنده‌دار شده به روش درجا به همگنی توزیع کومونومر در ریزساختار پلیمرهای تولیدی منجر می‌شود.

نتیجه‌گیری

در مطالعه کوپلیمر شدن اتیلن-۱-هگزن با کاتالیزورهای مختلف شامل زیگلر-ناتا، فیلیپس و متالوسن مطالعات ریزساختاری با استفاده از روش جداسازی گرمایی بررسی و مشاهده شد، کاتالیزور متالوسن نگاه‌دارنده‌دار شده به روش مستقیم مانند کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و فیلیپس کوپلیمرهایی ناهمگن از دیدگاه درون و بین مولکولی تولید کرده در حالی که کاتالیزور متالوسن بدون نگاه‌دارنده توزیع CCD همگن‌تری نسبت به گونه‌های سنتی نگاه‌دارنده‌دار شده ایجاد می‌کند.

جدول ۵- مقدار ضخامت بلورهای جدا شده با SSA و توزیع آن‌ها در کوپلیمر اتیلن-۱-هگزن با کاتالیزور فیلیپس.

| مقدار ۱-هگزن (%) | | | | | | شماره پیک |
|------------------|-----------|------|------------|-----------|------|-----------|
| ۰/۴ | | | ۰/۷ | | | |
| T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | |
| ۱۳۴/۵ | ۲۸/۸ | ۰/۵۲ | ۱۳۴/۵ | ۲۸/۸ | ۱/۰۰ | ۱ |
| ۱۲۸/۹ | ۱۶/۰ | ۱/۰۰ | ۱۲۸/۹ | ۱۶/۰ | ۰/۷۷ | ۲ |
| ۱۲۰/۹ | ۹/۸ | ۰/۴۴ | ۱۲۰/۹ | ۹/۸ | ۰/۱۰ | ۳ |
| ۱۱۴/۹ | ۷/۶ | ۰/۳۲ | ۱۱۴/۹ | ۷/۶ | ۰/۰۷ | ۴ |
| ۱۰۸/۸ | ۶/۲ | ۰/۲۱ | ۱۰۸/۸ | ۶/۲ | ۰/۰۵ | ۵ |
| ۱۰۲/۸ | ۵/۲ | ۰/۱۶ | ۱۰۲/۸ | ۵/۲ | ۰/۰۴ | ۶ |
| ۹۷/۲ | ۴/۵ | ۰/۱۰ | ۹۷/۱ | ۴/۵ | ۰/۰۱ | ۷ |
| ۹۱/۷ | ۴/۰ | ۰/۰۷ | ۹۱/۷ | ۴/۰ | ۰/۰۱ | ۸ |

می‌کنند. در حالی که مقادیر ضخامت لایه برای کوپلیمرهای تولید شده از کاتالیزورهای دارای نگاه‌دارنده در محدوده گسترده‌ای بین ۲۸-۲ Å است، این رفتار حاکی از ناهمگنی بین مولکولی در کاتالیزورهای دارای نگاه‌دارنده است. نتایج جدول‌های ۲ تا ۵ نشان می‌دهد، تفاوت مشخصی میان کاتالیزورهای متالوسن دارای نگاه‌دارنده به روش

جدول ۶- مقدار ضخامت بلورهای جدا شده با SSA و توزیع آن‌ها در کوپلیمر اتیلن-۱-هگزن با کاتالیزور Cp_2TiCl_2

| مقدار ۱-هگزن (%) | | | | | | شماره پیک |
|------------------|-----------|------|------------|-----------|------|-----------|
| ۴۰ | | | ۲۰ | | | |
| T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | T_m (°C) | L_c (Å) | DSCI | |
| ۱۱۲/۵ | ۷/۰ | ۰/۲۱ | ۱۱۳/۳ | ۷/۱ | ۰/۰۹ | ۱ |
| ۱۰۷/۴ | ۵/۹ | ۰/۳۶ | ۱۰۷/۶ | ۵/۹ | ۰/۰۹ | ۲ |
| ۱۰۱/۶ | ۵/۱ | ۰/۲۸ | ۱۰۱/۵ | ۵/۰ | ۰/۱۲ | ۳ |
| ۹۵/۹ | ۴/۴ | ۰/۲۴ | ۹۵/۶ | ۴/۴ | ۰/۴۳ | ۴ |
| ۹۰/۱ | ۳/۹ | ۰/۲۵ | ۸۹/۷ | ۳/۹ | ۰/۸۸ | ۵ |
| ۸۴/۰ | ۳/۵ | ۰/۳۳ | ۸۳/۸ | ۳/۵ | ۱/۰۰ | ۶ |
| ۷۷/۹ | ۳/۲ | ۰/۴۱ | ۷۸/۰ | ۳/۲ | ۰/۹۴ | ۷ |
| ۷۲/۰ | ۲/۹ | ۰/۵۴ | ۷۲/۱ | ۲/۹ | ۰/۸۰ | ۸ |
| ۶۶/۲ | ۲/۷ | ۰/۷۰ | ۶۶/۲ | ۲/۷ | ۰/۶۵ | ۹ |
| ۶۰/۵ | ۲/۵ | ۰/۷۰ | ۶۰/۵ | ۲/۵ | ۰/۴۳ | ۱۰ |
| ۵۴/۵ | ۲/۳ | ۱/۰۰ | ۵۴/۸ | ۲/۳ | ۰/۳۵ | ۱۱ |

کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و متالوسن نگه‌دارنده‌دار شده به روش مستقیم هستند.

قدردانی

از دکتر Terano و دکتر Taniike و پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته ژاپن (JAIST) برای همکاری و در اختیار قرار دادن نمونه‌های پلیمری و دستگاه‌های آزمون کمال تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Schluter A.D., Hawker C.J., and Sakamoto J., *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods, 1st ed.*, Wiley-VCH Verlag, 2012.
- Matsko M.A., Vanina M.P., Echevskaya L.G., and Zakharov V.A., Study of the Compositional Heterogeneity of Ethylene-Hexene-1 Copolymers by Thermal Fractionation Technique by Means of Differential Scanning Calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **113**, 923-932, 2013.
- Senso N., Khaubunsongserm S., Jongsomjit B., and Prasertdam P., The Influence of Mixed Activators on Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization with Silica-Supported Ziegler-Natta Catalyst, *Molecules*, **15**, 9323-9339, 2010.
- Ahmadjo S., Arabi H., Zohuri G.H., Nekoomanesh M., Nejabat G.R., and Mortazavi S.M.M., Preparation of Ethylene/ α -Olefins Copolymers Using (2-RInd)₂ZrCl₂/MCM-41(R:Ph,H) Catalyst, Microstructural Study, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **114**, 417-426, 2014.
- Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Mortazavi S.M.M., Synthesis of (Ind)₂ZrCl₂ Catalyst for Copolymerization of Ethylene and Propylene: Parameters Effect on Productivity, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 379-386, 2011.
- Mortazavi S.M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Ahmadjo S., and Nekoomanesh M., Copolymerization of Ethylene/ α -Olefins Using Bis(2-phenylindenyl)Zirconium Dichloride Metallocene Catalyst: Structural Study of Comonomer Distribution, *Poylm. Int.*, **59**, 1258-1265, 2010.
- Yang X., Zhang Y., and Huang J., α -Olefin Homopolymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization Catalysed by Novel Ansa-Group IV Complexes/MAO System, *Appl. Organometal. Chem.*, **21**, 870-879, 2007.
- Grieken R., Carrero A., Suarez I., and Paredes B., Effect of 1-Hexene Comonomer on Polyethylene Particle Growth and Kinetic Profiles, *Macromol. Symp.*, **259**, 243-252, 2007.
- Park H.W., Chung J.S., Lim S.S., and Song I.K., Chemical Composition Distributions and Microstructures of Ethylene-Hexene Copolymers Produced by a rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/TiCl₄/MAO/SMB Catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **264**, 202-207, 2007.
- Chen Y. and Fan Z.H., Ethylene/1-Hexene Copolymerization with TiCl₄/MgCl₂/AlCl₃ Catalyst in the Presence of Hydrogen, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2441-2449, 2006.
- Anantawaraskul S., Soares J.B.P., Adams P.M.W., and Monrabal B., Effect of Molecular Weight and Average Comonomer Content on the Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf) of Ethylene α -Olefin Copolymers, *Polymer*, **44**, 2393-2401, 2003.
- Pan L., Liu Y., Zhang K., Bo S., and Li Y., Investigation of the Effect of Branched Structure on the Performances of the Copolymers Synthesized from Ethylene and α -Olefin with Rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO Catalyst System, *Poylmer*, **47**, 1465-1472, 2006.
- Lee H.W., Ahn S.H., and Park Y.H., Copolymerization Characteristics of Homogeneous and In Situ Supported [(CH₂)₅(C₅H₄)₂][(C₉H₇)ZrCl₂]₂ Catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **194**, 19-28, 2003.
- dos Santos J.H.Z., Uozumi T., Teranishi T., Sano T., and Soga K., Ethylene (co) Polymerization with Supported-Metallocenes Prepared by the Sol-Gel Method, *Polymer*, **42**, 4517-4525, 2001.
- Zhang M., Lynch D.T., and Wanke S.E., Characterization of Commercial Linear Low Density Polyethylene by TREF-DSC

- and TREF-SEC Cross-fractionation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 960-967, 2000.
16. Xia W., Tonosaki K., Taniike T., Terano M., Fujitani T., and Liu B., Copolymerization of Ethylene and Cyclopentene with the Phillips $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ Catalyst in the Presence of an Aluminum Alkyl Co-catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1869-1877, 2009.
17. Spitz R., Florin B., and Guyot A., Ethylene-Hexene-1 Copolymers through Modified Phillips Catalysis, *Eur. Polym. J.*, **15**, 441-444, 1979.
18. Gan S.N., Chen Sh.I., Ohnishi R., and Soga K., Homo- and Copolymerization of Ethylene and Propylene Using a Heterogeneous Chromium Catalyst System, *Polymer*, **28**, 1391-1395, 1987.
19. Xia W., Taniike T., Terano M., Fujitani T., and Liu B., CRYSTAF Analysis of Polyethylene Synthesized with Phillips Catalyst, *Macromol. Symp.*, **285**, 74-80, 2009.
20. Fang Y., Liu B., Hasebe K., and Terano M., Ethylene and 1-Hexene Copolymerization with CO-prereduced Phillips $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ Catalyst in the Presence of Al-alkyl Co-catalyst, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4632-4641, 2005.
21. Garoff T., Mannonen L., Vaananen M., Eriksson V., Kallio K., and Waldvogel P., Chemical Composition Distribution Study in Ethylene/1-Hexene Copolymerization to Produce LLDPE Material Using MgCl_2 - TiCl_4 -based Ziegler-Natta Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 826-836, 2010.
22. Monrabal B., Microstructure Characterization of Polyolefins. TREF and CRYSTAF, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **161**, 35-42, 2006.
23. Chokputtanawuttilerd N., Anantawaraskul S., Alghyamah A.A., and Soares J.B.P., Effect of Operating Conditions on Dynamic Crystallization of Ethylene/1-Octene Copolymers, *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 2591-2601, 2013.
24. Kissin Y. and Fruitwala H.A., Analysis of Polyolefins and Olefin Copolymers Using Crystaf Technique: Resolution of Crystaf Curves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3872-3883, 2007.
25. Smit M., Zheng X., Brull R., Loos J., Chadwick J.C., and Konig C.E., Effect of 1-Hexene Comonomer on Polyethylene Particle Growth and Copolymer Chemical Composition Distribution, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2883-2890, 2006.
26. Mortazavi S.M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Ahmadjo S., and Nekoomanesh M., Ethylene Homo and Copolymerization using a Bis-Ind ZrCl_2 Metallocene Catalyst: Structural Composition Distribution of the Copolymer, *Macromol. React. Eng.*, **3**, 263-270, 2009.
27. Bialek M., Czaja K., and Majewska B.S., Studies of Structural Composition Distribution Heterogeneity in Ethylene/1-Hexene Copolymers Using Thermal Fractionation Technique (SSA): Effect of Catalyst Structure, *Termochim. Acta.*, **429**, 149-154, 2005.
28. Muller A.J., Lorenzo A.T., and Arnal M.L., Recent Advances and Applications of "Successive Self-nucleation and Annealing" (SSA) High Speed Thermal Fractionation, *Macromol. Symp.*, **277**, 207-214, 2009.
29. Atiqullah M., Anantawaraskul S., Emwas A.M., Al-Harhi M.A., Hussain I., Ul-Hamid A., and Hossain A., Silica-supported $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$: Effect of Catalyst Active Center Distribution on Ethylene-1-Hexene Copolymerization, *Polym. Int.*, **63**, 955-972, 2014.
30. Sarzotti D.M., Soares J.B.P., Simon L.C., and Britto L.J.D., Analysis of the Chemical Composition Distribution of Ethylene/ α -Olefin Copolymers by Solution Differential Scanning Calorimetry: An Alternative Technique to Crystaf, *Polymer*, **45**, 4787-4799, 2004.
31. Ahmadjo S., Comparison of Ethylene/1-Hexene Copolymers Microstructures Synthesized by Homogeneous and Heterogeneous Metallocene Catalysts, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 15-24, 2013.
32. Shan C.L.P., Soares J.B.P., and Penlidis A., Ethylene/1-Octene Copolymerization Studies with In Situ Supported Metallocene Catalysts: Effect of Polymerization Parameters on the Catalyst Activity and Polymer Microstructure, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **40**, 4426-4451, 2002.
33. Paredes B., Soares J.B.P., and Grieken R., Characterization of Ethylene-1-Hexene Copolymers Made with Supported Metallocene Catalysts: Influence of Support Type, *Macromol. Symp.*, **257**, 103-111, 2007.
34. Starck P. and Lofgren B., Thermal Properties of Ethylene/Long Chain α -Olefin Copolymers Produced by Metallocenes, *Eur. Polym. J.*, **38**, 97-107, 2002.
35. Franceschini F.C., Tavares T.T.R., Bianchini D., Alves M.C.M., Ferreira M.L., and dos Santos J.H.Z., Characterization and Evaluation of Supported rac-Dimethylsilylenebis (Indenyl) Zirconium Dichloride on Ethylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 563-571, 2009.
36. Franceschini F.C., Tavares T.T.R., dos Santos J.H.Z., Soares J.B.P., and Ferreira M.L., Comparative Study of Propylene Po-

lymerization Using $\text{Me}_2\text{Si}(\text{RInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2\text{-SMAO}/\text{AIR}_3$ and $\text{Me}_2\text{Si}(\text{RInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (R=Me, H), *Polymer*, **48**, 1940-1953, 2007.

37. Chu K.J., Soares J.B.P., and Penlidis A., Polymerization Mechanism for In Situ Supported Metallocene Catalysts, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **38**, 462-468, 2000.

Archive of SID