

Polymerization of Ethylene Using α -Diimine Nickel Catalyst

Hassan Arabi^{1*}, Matin Ghafari¹, Gholamhossein Zohuri², Saman Damavandi³,
and Saeid Ahmadjo¹

1. Catalyst Group, Faculty of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, P.O. Box: 1436, Mashhad, Iran
3. Sarvestan Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 73451-173, Saverstan, Iran

Received 21 April 2013, accepted 14 July 2013

ABSTRACT

The late transition metal catalysts based on end group of transition metals in the periodic table like Ni, Fe, Co, Pd, Pt were developed rapidly in polyolefin industrial productions. These metals with suitable ligands exhibited specific properties and appropriate activities in the production of polyolefins. These catalysts based on bulky bisimine ligands usually depend on the structures of the ligands and the ortho group position on the aryl ligands show very interesting behaviors in olefin polymerization. When these groups, located in the ortho positions of aryl ligands, become larger, it would have lesser chance in leading to β hydrogen elimination reactions. The ligand 1,4-bis(2,6-diisopropyl phenyl) acenaphthene was synthesized by reaction of 2,6-diisopropyl aniline and acenaphthene quinone. The synthesized ligand was then added on nickel (II) dibromide salt that produced the 1,4-bis(2,6-diisopropyl phenyl) acenaphthene nickel (II) dibromide catalyst. The structure of the catalyst was fully characterized by IR, NMR techniques. Ethylene polymerization was performed using the prepared catalyst and the effects of parameters such as, polymerization temperature, cocatalyst, to catalyst molar ratio and monomer pressure, were investigated. One of experimental design methods (Box Behnken) was used to minimize the number of tests. The highest activity of catalyst [$1420 \text{ kg}_{\text{PE}}/\text{mol}_{\text{Ni}}\cdot\text{h}$] was obtained at monomer pressure 5 atm, $[\text{Al}]:[\text{Ni}] = 1000$ and polymerization temperature of 25°C . Some of the produced polymers were characterized by DSC and ^{13}C NMR. The branched structures with higher methyl branch contents were observed in some polyethylene products.

Keywords:

Late transition metal catalyst,
 α -diimine nickel catalyst,
ethylene polymerization,
branched polyethylene,
experiment design

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h.arabi@ippi.ac.ir

پلیمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزور α -دی‌ایمین نیکل

حسن عربی^{۱*}، متین غفاری^۱، غلامحسین ظهوری^۲، سامان دماوندی^۳، سعید احمدجو^۱

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریاسیون، گروه کاتالیست، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- مشهد، دانشگاه فردوسی، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی، صندوق پستی ۱۴۳۶

۳- سروستان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد سروستان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۷۳-۷۳۴۵۱

دریافت: ۹۲/۲/۱، پذیرش: ۹۲/۴/۲۳

چکیده

در سال‌های اخیر، کاتالیزورهای فرامتالوسن بر پایه فلزات واسطه انتهایی جدول تناوبی مانند، نیکل، آهن، کبالت، پالادیم و پلاتین رشد چشمگیری در پژوهش‌های صنعت پلی‌اولفین داشته‌اند. این فلزات با لیگاندهای مناسب، فعالیت و ویژگی‌های خاصی را در زمینه تولید پلی‌اولفین‌ها نشان داده‌اند. کاتالیزورهای بر پایه لیگاندهای حجیم بیس‌ایمین معمولاً بسته به نوع ساختار لیگاند و گروه‌های قرار گرفته در ناحیه ارتو لیگاند آریلی آنها رفتار بسیار جالبی را نشان می‌دهند. هرچه این گروه‌های قرار گرفته در ناحیه ارتو حجیم‌تر باشند، احتمال انجام واکنش‌های حذف هیدروژن β کمتر می‌شود. در این پژوهش، ابتدا لیگاند ۴،۱-بیس(۶،۲-دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن از واکنش ۶،۲-دی‌ایزوپروپیل آنیلین با ترکیب آسه‌نفتن کینون تهیه شد. از واکنش لیگاند سنتز شده با نمک نیکل دی‌برمید، کاتالیزور ۴،۱-بیس(۶،۲-دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن نیکل دی‌برمید تهیه شد. ساختار کاتالیزور به کمک آزمون‌های IR و NMR شناسایی شد. سپس، از کاتالیزور تهیه شده برای پلیمر شدن اتیلن استفاده شد. عوامل مختلفی مانند دمای پلیمر شدن، نسبت کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور و فشار گاز اتیلن در پلیمر شدن مطالعه شد. از روش طراحی آزمون (Box Behnken) برای به حداقل رساندن تعداد آزمون‌ها استفاده شد. بیشترین فعالیت کاتالیزور $1420 \text{ kg}_{PE}/\text{mol}_{Ni} \cdot \text{h}$ در فشار ۵ atm از مونومر اتیلن، $[Al]/[Ni] = 1000$ و دمای پلیمر شدن 25°C به دست آمد. برخی از پلیمرهای سنتز شده به کمک روش‌های DSC و ^{13}C NMR شناسایی شدند. بررسی‌ها وجود شاخه‌های متیل فراوان را در ساختار برخی از پلی‌اتیلن‌های تهیه شده نشان داد.

واژه‌های کلیدی

کاتالیزور فرامتالوسن،
کاتالیزور α -دی‌ایمین نیکل،
پلیمر شدن اتیلن،
پلی‌اتیلن شاخه‌ای،
طراحی آزمون

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

h.arabi@ippi.ac.ir

مقدمه

پلیمرشدن اتیلن توسط زیگلر اهمیت کاتالیزور را در آسان کردن فرایند پلیمرشدن این مونومر آشکار کرد [۱]. در پی این کشف ساخت پلی‌اولفین‌ها به‌طور گسترده در صنایع متفاوت با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا آغاز شد. اما، از اشکال‌های عمده کاتالیزورهای زیگلر - ناتا حساسیت زیاد آنها به جفت الکترون آزاد موجود در ناجوراتم‌هاست که به سرعت موجب مسمومیت کاتالیزور می‌شود. بنابراین، لزوم کار با کاتالیزورهای دارای خاصیت الکترون‌دوستی کمتر مطرح شده است. برای اولین بار Brookhart و Grubbs این دسته از کاتالیزورها را که بر پایه فلزات واسطه معروف به فلزات انتهای جدول تناوبی بودند، به نام کاتالیزورهای فرامتالوسن معرفی کردند [۲-۴]. به کمک این گروه از کاتالیزورها می‌توان انواع مختلفی از پلی‌اتیلن مانند ساختارهای پرشاخه تا خطی را تولید کرد [۵-۷]. با تغییر فلز مرکزی و نوع لیگاند استفاده شده در ساختار این نوع از کاتالیزورها می‌توان پلیمرهای خاصی را تولید کرد. این نوع کاتالیزورها معمولاً برای تولید پلی‌اتیلن استفاده می‌شوند، هرچند درباره پلی‌پروپیلن هم آرایش نیز گزارش‌های ارائه شده است [۷،۸]. در کاتالیزورهای فرامتالوسن، فلز واسطه انتهایی معمولاً سرعت بسیار مشابهی در واکنش‌های انتشار و حذف هیدروژن بتا نشان می‌دهد. کاتالیزورهای دارای لیگاند آلفا-دی‌ایمین می‌توانند با استفاده از حلقه‌های آریل موجود در ساختار خود و نیز استخلاف‌های گوناگون در موقعیت ارتو بخش آریل کاتالیزور باعث تقویت یا تضعیف واکنش‌های انتقال به زنجیر شوند و بسته به نوع ساختار کاتالیزور پلیمرهای پلی‌اتیلنی را با مقدار شاخه کم یا زیاد تولید کنند [۷،۹،۱۰]. کاتالیزورهای بر پایه فلز پالادیم معمولاً پلی‌اتیلن با شاخه ثابت به مقدار ۱۰۰ شاخه به ازای هر ۱۰۰۰ کربن تولید می‌کنند. در عین حال، ریزساختار پلیمرها با تغییر در فشار مونومر اتیلن و دمای پلیمرشدن می‌تواند شاخه کوتاه، شاخه بلند و شاخه در شاخه باشد. اما، کاتالیزورهای نیکل با توجه به شرایط پلیمرشدن (فشار و دما) می‌توانند پلیمری با کمتر از ۱۰۰ شاخه به ازای هر ۱۰۰۰ کربن را ایجاد کنند [۱۱-۱۳].

انواع لیگاندهای مصرفی در کاتالیزورهای فلز واسطه انتهایی به دو گروه عمده دسته‌بندی می‌شوند. لیگاندهای سه‌دندانه معمولاً در کاتالیزورهای آهن و کبالت و لیگاندهای دودندانه در کمپلکس‌های نیکل و پالادیم استفاده می‌شوند [۷-۱۱]. مقالات زیادی در زمینه سنتز انواع مختلف کاتالیزورهای فرامتالوسن با لیگاندهای مختلف گزارش شده است. هرچند بررسی مقالات چاپ شده نشان می‌دهد، در زمینه تعیین شرایط مناسب پلیمرشدن و همچنین بهینه‌کردن آنها

برای به‌دست آوردن بهترین فعالیت کاتالیزور به روش طراحی آزمون، مقالات منتشر شده بسیار محدودند. بنابراین در پژوهش حاضر، ابتدا کاتالیزور بر پایه لیگاند ۱، ۴-بیس (۲، ۶-دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن سنتز شد. سپس، شرایط بهینه پلیمرشدن با استفاده از روش طراحی آزمون به‌دست آمد. در نهایت، ساختار برخی از پلیمرهای سنتز شده شناسایی شد.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

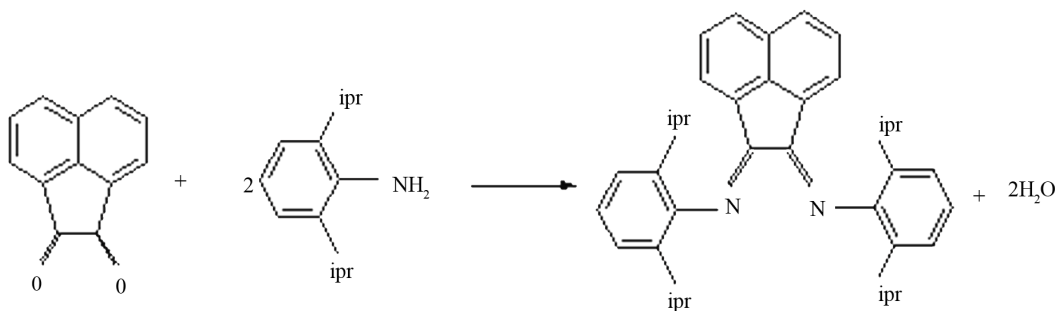
الک مولکولی ۴ Å از شرکت Aldrich، اتیلن از شرکت ملی صنایع پتروشیمی با درجه پلیمرشدن و گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت روهم تهیه و پس از عبور دادن از ستون‌های خشک‌کن استفاده شدند.

دی‌ایزوپروپیل آنیلین ۹۹/۵٪، آسه‌نفتن کینون ۹۹٪ از شرکت Merck و محلول ۱۰٪ متیل آلومینوکسان از شرکت Aldrich تهیه شد. تمام حلال‌های استفاده شده با سدیم و کلسیم هیدرید کاملاً خشک، سپس تقطیر شده و روی الک مولکولی قرار داده شدند [۱۴]. برای کنترل جریان گازها از جریان‌سنج‌های جرمی ساخت شرکت بروکس استفاده شد. برای کنترل فشار خوراک مونومر اتیلن ورودی از نرم‌افزار طراحی شده در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران بهره گرفته شد. خروجی نرم‌افزار مقدار مصرف مونومرها را نسبت به زمان نشان می‌دهد. این نرم‌افزار با کنترل جریان از راه سخت‌افزار طراحی شده داده‌های مناسب را از راکتور Buchi و جریان‌سنج‌های جرمی دریافت می‌کند [۱۵].

روش‌ها

ساخت لیگاند ۱، ۴-بیس (۲، ۶-دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن

مقدار ۱/۰۶۳ g (۹ mmol) از ۲، ۶-دی‌ایزوپروپیل آنیلین و ۰/۵۴۵۷ g (۳ mmol) از آسه‌نفتن کینون با مقدار اندکی از پارا تولوئن سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور واکنش در ۵۰ mL اتانول مخلوط شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h تحت بازروانی در دمای محیط قرار داده شد. در انتهای واکنش پس از حذف حلال، رسوب زرد رنگ تشکیل شد که مجدداً با متانول داغ شست‌وشو داده و خشک شد (بازده ۵۰٪). ساختار لیگاند در طرح ۱ نشان داده شده است. لیگاند تهیه شده به کمک آزمون‌های IR و NMR شناسایی شد که با گزارش‌های ارائه شده قبلی مطابقت داشت (شکل‌های ۱ و ۲) [۳].



طرح ۱ - ساختار واکنش ساخت لیگاند ۴،۱- بیس (۲،۶- دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن.

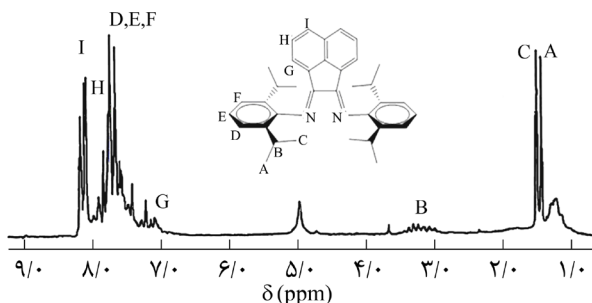
در شکل ۱، پیک‌های نواحی 700 cm^{-1} تا 720 cm^{-1} مربوط به ساختار آسه‌نفتن کینون است. همچنین، وجود پیک ناحیه 1579 cm^{-1} - 1439 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای دوگانه کربن - کربن حلقه‌های بنزنی و آسه‌نفتنی است. پیک ناحیه 1622 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای دوگانه کربن- نیتروژن، دلیلی بر اتصال حلقه آسه‌نفتن به ترکیب آمینی و تشکیل پیوند ایمنی است. تفسیر مربوط به جذب‌های مشاهده شده در طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۲) به شکل زیر است:

δ 1.1 (d, 12H (A)), 1.47 (d, 12H (C)), 3.25 (sept, 4H (B)), 6.85 (d, 2H (G)) 7.38 (m (overlapping peaks), 6H (D), (E), (F)), 7.75 (t, 2H (H)), 8.30 (d, 2H (I)).

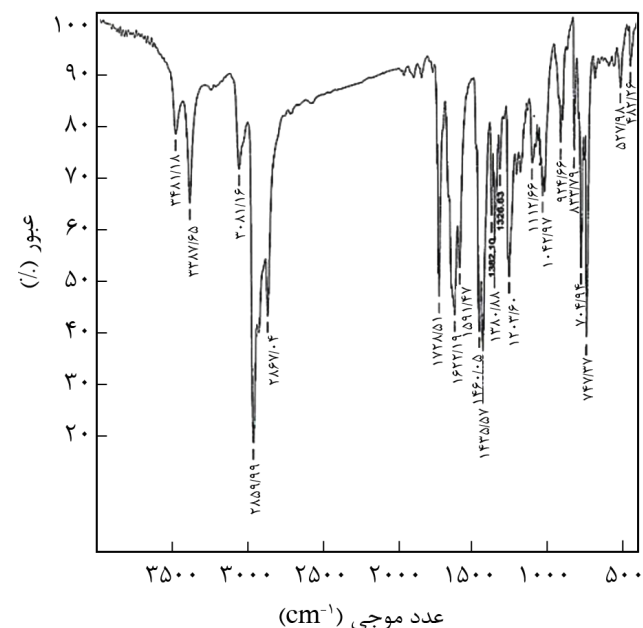
همان‌طورکه مشاهده می‌شود، طیف چندتایی حلقه آسه‌نفتن در ناحیه [۴،۱۶].

پلیمر شدن

پیش از شروع پلیمر شدن برای عاری کردن راکتور از ناخالصی‌ها، راکتور به مدت ۳۰ min در دمای 90°C تحت جریان گاز آرگون قرار داده شد. سپس، دمای مدنظر پلیمر شدن اعمال و مقدار ۱۰۰ mL



شکل ۲- طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۴،۱- بیس (۲،۶- دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن.

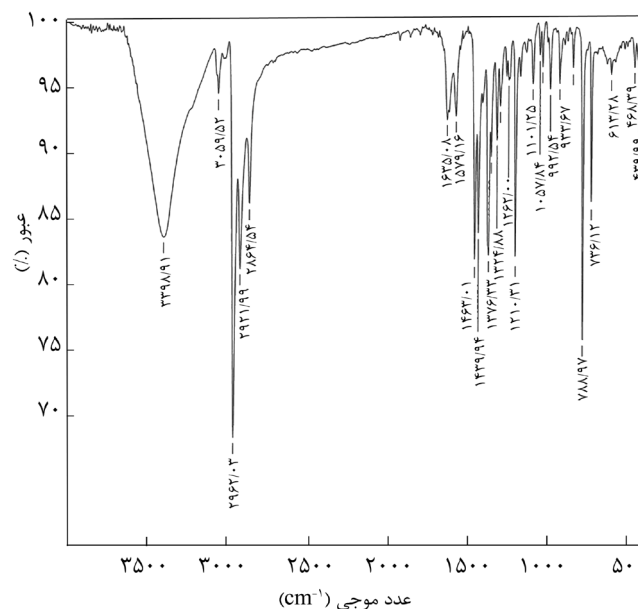


شکل ۱- طیف FTIR لیگاند ۴،۱- بیس (۲،۶- دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن.

گرفته شد. بدین منظور، سه پارامتر نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور $[Al]/[Ni]$ ، دما و فشار پلیمر شدن به عنوان متغیر در نظر گرفته شد. برای به حداقل رساندن تعداد آزمون‌ها از روش‌های طراحی آزمون به نام روش Box Behnken استفاده شد که از جمله روش‌های رویه پاسخ (RSM) است [۱۹]. مقدار فعالیت کاتالیزور به این عوامل به عنوان پارامتر مهم محاسبه شد. نرم‌افزار Minitab برای بررسی پارامترهای مدنظر در پلیمر شدن ۱۵ آزمون را پیشنهاد کرد. این آزمون‌ها به ترتیب اولویت انجام شد. نتایج حاصل از انجام آزمون‌ها در جدول ۱ آمده است.

در شکل ۴ اثر دو عامل نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور و فشار مونومر نشان داده شده است. کمک کاتالیزور در واکنش‌های پلیمر شدن نقش حذف ناخالصی‌ها و آلکیل‌دار کردن کاتالیزور را برای تشکیل مرکز فعال دارد.

رفتارهای متفاوتی با تغییر نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور در مقدار فعالیت گزارش شده است. در نسبت‌های کم چون این ترکیب به عنوان حذف‌کننده ناخالصی و ایجاد مرکز فعال کاتالیزور عمل می‌کند، معمولاً روند افزایشی در فعالیت مشاهده می‌شود. حال اینکه در نسبت‌های بیشتر معمولاً کاهش در فعالیت مشاهده شده است [۱۵]. این رفتار را می‌توان به کمپلکس شدن بیش از اندازه ترکیب کمک کاتالیزور با مرکز فعال نیز نسبت داد که باعث غیرفعال شدن مراکز فعال می‌شود [۲۰، ۲۱]. هر چند در برخی موارد روند افزایشی در مقدار فعالیت کاتالیزور نیز گزارش شده است [۱۸]. همان‌طور که در نتایج مشاهده می‌شود، این پارامتر در محدوده استفاده شده باعث روند افزایشی در فعالیت می‌شود که احتمالاً به دلیل ساختار اولیگومر مانند ترکیب کمک کاتالیزور بوده که از غیرفعال کردن کاتالیزور در این محدوده از پلیمر شدن جلوگیری می‌کند [۱۸]. همچنین مشاهده شد، عامل فشار مونومر نسبت به غلظت کمک کاتالیزور اثر قوی‌تری بر فعالیت کاتالیزور دارد که رفتارهای مشابه برای این نوع از کاتالیزورها گزارش شده است [۱۸-۲۲]. این موضوع به دلیل افزایش غلظت

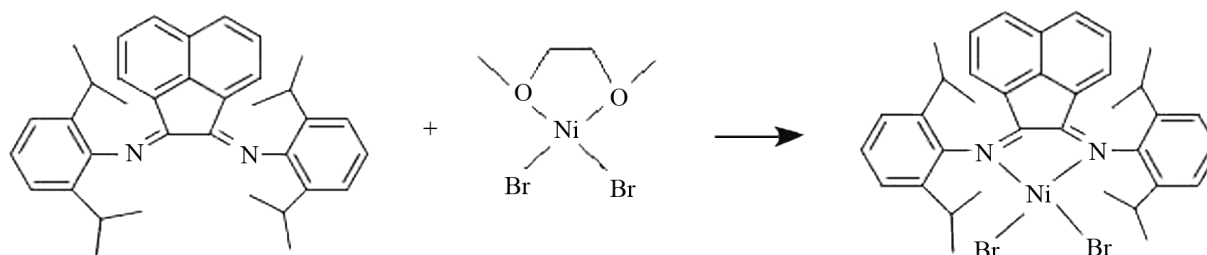


شکل ۳- طیف FTIR کاتالیزور ۱، ۴- بیس (۲، ۶- دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن نیکل دی‌برمید.

تولون به راکتور اضافه شد. مجدداً راکتور تحت جریان گاز آرگون برای مدت ۵ min قرار گرفت. سپس، راکتور با گاز اتیلن اشباع شده و مقدار مناسبی از کمک کاتالیزور متیل‌آلومینوکسان به راکتور تزریق شد. پس از آن، ۰/۰۰۳ g (5×10^{-5} mmol) کاتالیزور که در ۵ mL تولون حل شده بود به راکتور افزوده شد و فشار مونومر در مقدار مناسب و مدنظر ثابت شد [۱۷، ۱۸]. در انتهای پلیمر شدن، پس از گذشت زمان ثابت ۳۰ min فشار راکتور با تخلیه مونومر کاهش یافت و پلیمر حاصل با استفاده از ضدحلال متانول از محلول جداسازی شد.

نتایج و بحث

برای تعیین عوامل مؤثر بر پلیمر شدن روش طراحی آزمون به کار



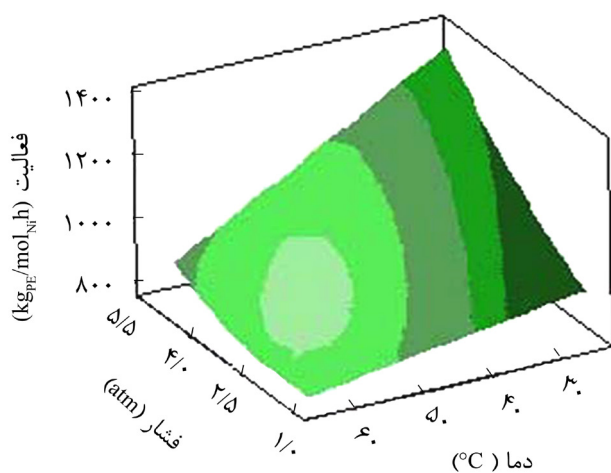
طرح ۲- واکنش ساخت کاتالیزور ۱، ۴- بیس (۲، ۶- دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن نیکل دی‌برمید.

جدول ۱ - نتایج پلیمر شدن حاصل از طراحی آزمون (زمان پلیمر شدن ۱ h).

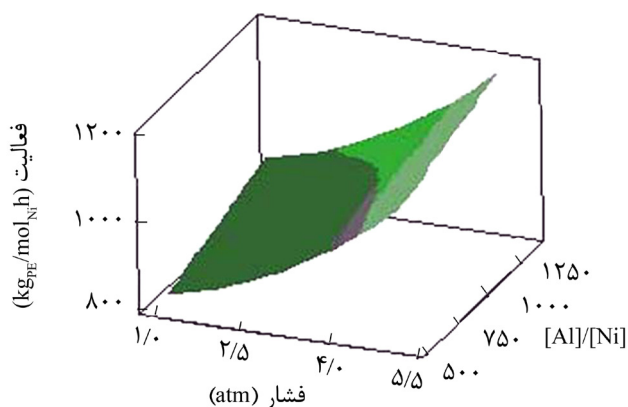
فعالیت کاتالیزور ($\text{kg}_{PE}/\text{mol}_{Ni}h$)	[Al]/[Ni]	دمای پلیمر شدن ($^{\circ}\text{C}$)	فشار (atm)	Run
۹۶۷	۱۰۰۰	۲۵	۱	۱
۱۴۲۰	۱۰۰۰	۲۵	۵	۲
۷۴۳	۱۰۰۰	۶۵	۱	۳
۸۴۸	۱۰۰۰	۶۵	۵	۴
۸۲۶	۶۰۰	۴۵	۱	۵
۱۰۶۵	۶۰۰	۴۵	۵	۶
۸۹۵	۱۴۰۰	۴۵	۱	۷
۱۱۹۰	۱۴۰۰	۴۵	۵	۸
۱۰۵۷	۶۰۰	۲۵	۳	۹
۸۱۳	۶۰۰	۶۵	۳	۱۰
۱۱۱۳	۱۴۰۰	۲۵	۳	۱۱
۹۳۴	۱۴۰۰	۶۵	۳	۱۲
۸۸۷	۱۰۰۰	۴۵	۳	۱۳
۱۰۸۷	۱۰۰۰	۴۵	۳	۱۴
۷۵۶	۱۰۰۰	۴۵	۳	۱۵

دلایل مطرح شده برای این رفتار می‌توان به تغییر ساختار کاتالیزور و در برخی از موارد تجزیه کاتالیزور در دماهای زیاد اشاره کرد [۵،۷،۹]. در شکل ۶ نواحی مختلفی از پارامترهای بررسی شده برای دستیابی به فعالیت مناسب کاتالیزور، به کمک نرم‌افزار نشان داده شده که بسته به شرایط پلیمر شدن تفکیک شده است. با توجه به این شکل می‌توان

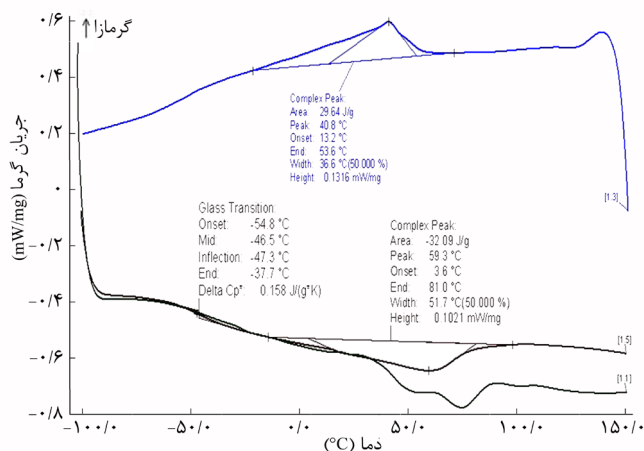
مونومر اتیلن در مجاورت مراکز فعال کاتالیزوری است. در شکل ۵ اثر فشار مونومر و دمای پلیمر شدن بر فعالیت کاتالیزور بررسی شده است. این دو پارامتر در برابر یکدیگر اثر معکوس نشان می‌دهند. بدین ترتیب که با افزایش دمای پلیمر شدن فعالیت به شدت کاهش یافته و با افزایش فشار مونومر همان‌طور که قبلاً گفته شد، مقدار پلیمر تولید شده افزایش می‌یابد. اصولاً کاتالیزورهای فرانتالوسن در دماهای زیاد پلیمر شدن کاهش فعالیت نشان می‌دهند که از جمله



شکل ۵- تغییرات فعالیت کاتالیزور به عنوان تابعی از فشار مونومر و دمای پلیمر شدن در نسبت مولی $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 1000$ (شرایط پلیمر شدن: زمان ۱ h و $[\text{cat}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mmol}$).



شکل ۴- تغییرات فعالیت کاتالیزور به عنوان تابعی از فشار مونومر و نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور در دمای 40°C (شرایط پلیمر شدن: زمان ۱ h و $[\text{cat}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mmol}$).

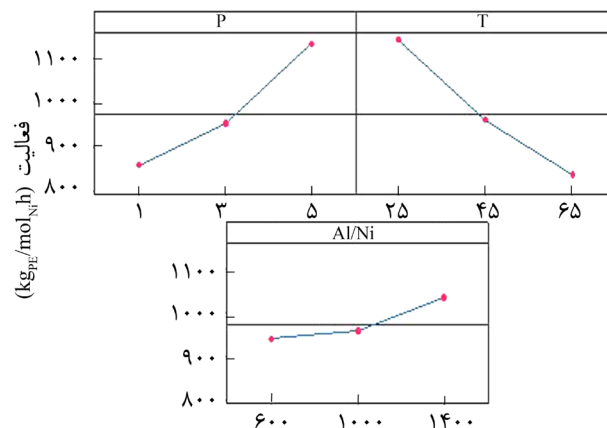


شکل ۸ - دمانگاشت DSC نمونه ۱۱ از پلی‌اتیلن سنتز شده مربوط به جدول ۱.

[۵،۷،۱۱،۲۱]. پدیده جالب دیگر در این دسته از کاتالیزورها پدیده حرکت کردن شاخه (chain walking) [۷] است که باعث تولید پلیمر با شاخه‌های متیل یا بزرگ‌تر در زنجیر اصلی پلیمر می‌شود. از این راه می‌توان با استفاده از مونومر اتیلن، پلیمر شاخه‌دار تولید کرد که از مزایای این گروه از کاتالیزورهاست [۵،۲۳،۲۴]. برای برخی از نمونه‌های پلی‌اتیلن تولید شده آزمون DSC انجام شد. تقریباً برای تمام نمونه‌ها انتخابی به جز یک نمونه، دمای ذوب مشاهده نشد. به عنوان نمونه دمانگاشت DSC برای این ساختارها در شکل ۷ نشان داده شده است. گزارش‌های مشابهی از این نوع پلیمرها مشاهده شده است که در نتیجه کاهش حذف β و انتقال زنجیر پلیمر در کاتالیزورهای

جدول ۲ - نتایج حاصل از تعیین مقادیر شاخه در نمونه‌های پلی‌اتیلن تولید شده (شرایط پلیمر شدن مطابق جدول ۱).

نمونه ۱۴	نمونه ۶	نام شاخه
۹/۲۶	۶/۲۱	شاخه متیل N_M
۵/۲۶	۱/۱۵	شاخه متیل (۴و۱) $N_M(1,4)$
۲/۹	۹/۸	شاخه متیل (۶و۱) $N_M(1,6)$
۳/۳	۷/۳	شاخه متیل (۵و۱) $N_M(1,5)$
۹	۳/۱۱	شاخه اتیل N_E
۵/۶	۲/۶	شاخه پروپیل N_P
۵/۲	۵/۹	شاخه بوتیل N_B
۴/۳	۳/۱۹	شاخه آلایل N_A
۶/۸	۱/۳	شاخه بلند N_L
۲/۴	۱/۱	شاخه بلند (۴ و ۱) $N_{L(1,4)}$

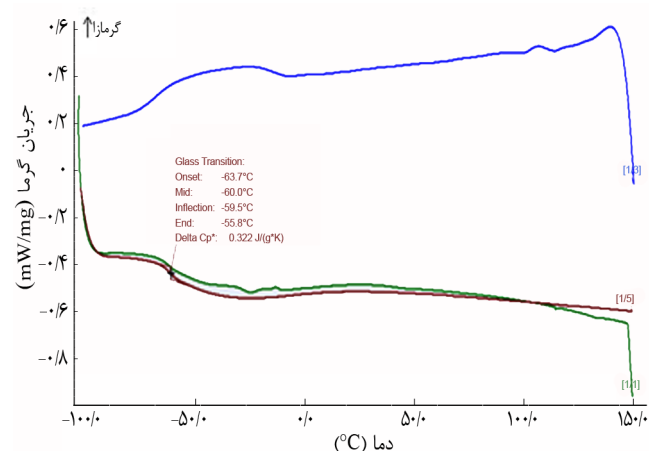


شکل ۶ - اثر کلی پارامترهای پلیمر شدن بر فعالیت کاتالیزور (شرایط پلیمر شدن: زمان ۱ h و $[cat] = 5 \times 10^{-5}$ mmol).

ناحیه بهینه پلیمر شدن را برای دستیابی به بهترین فعالیت کاتالیزور معین کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار پلیمر به دست آمده مربوط به دمای 25°C ، فشار ۵ atm و $[Al]/[Ni] = 1000$ است. این شرایط مطابق با شرایط معین شده به کمک بخش بهینه‌کننده پاسخ (response optimizer) نرم‌افزار به عنوان شرایط بهینه پلیمر شدن معرفی شده است.

شکل‌شناسایی پلیمرها

کاتالیزورهای بر پایه لیگاندهای حجیم بیس‌ایمین معمولاً بسته به نوع ساختار لیگاند و گروه‌های قرار گرفته در ناحیه ارتو لیگاند آریلی آنها رفتار بسیار جالبی را نشان می‌دهند [۵،۷،۹]. هرچه این گروه‌های قرار گرفته در ناحیه ارتو حجیم‌تر باشند، احتمال انجام واکنش‌های حذف β کمتر شده و در نتیجه آن وزن مولکولی پلیمر افزایش می‌یابد



شکل ۷ - دمانگاشت DSC نمونه‌ای از پلی‌اتیلن سنتز شده، مربوط به نمونه ۲ جدول ۱.

Galland انجام شد [۲۵]. به‌طور کلی ۳۳ ناحیه مختلف برای گروه‌های متصل به زنجیر اصلی پلی‌اتیلن گزارش شده است. با استفاده از محاسبات در نظر گرفته شده و همچنین با جای‌گذاری انتگرال‌ها در فرمول‌های ارائه شده در مرجع مزبور مقادیر شاخه‌های مختلف در پلیمر محاسبه شد و نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. همچنین، طیف‌های ^{13}C NMR در شکل ۹ آمده است.

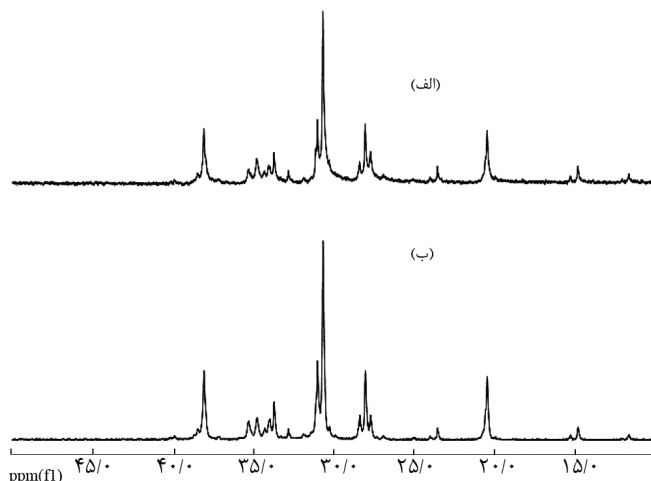
همان‌طور که از نتایج جدول ۲ مشاهده می‌شود، هر دو نمونه مقادیر شاخه مناسبی را در محصول نهایی نشان می‌دهند که نتایج مشابهی نیز در این زمینه گزارش شده است [۵،۲۱،۲۴]. برای نمونه ۱۴ مجموع مقادیر شاخه‌های متیل ۶۵/۹٪ بود، در حالی که برای نمونه ۶ مقدار ۴۰/۵٪ به‌دست آمد. همچنین، مجموع مقادیر شاخه‌های بلند برای نمونه ۱۴ برابر ۱۲/۸٪ بود، در حالی که برای نمونه ۶ حدود ۴/۲٪ به‌دست آمده است. این اختلاف در مقادیر شاخه‌های پلیمرها احتمالاً ناشی از شرایط استفاده شده در سامانه پلیمر شدن و احتمالاً افزایش فشار پلیمر شدن برای نمونه ۶ است که منجر به کاهش واکنش‌های تحرک زنجیر و افزایش واکنش‌های ایزومر شدن شده است، رفتارهای مشابهی نیز قبلاً گزارش شده است [۲۵].

نتیجه‌گیری

کاتالیزور فرامتالوسن ۱، ۴- بیس (۲، ۶- دی‌ایزوپروپیل فنیل) آسه‌نفتن نیکل دی‌برمید سنتز و در پلیمر شدن اتیلن استفاده شد. اثر سه پارامتر نسبت کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور، دمای پلیمر شدن و فشار مونومر بر فعالیت کاتالیزور بررسی شد. بیشترین محصول‌دهی کاتالیزور در دمای 250°C ، فشار ۵ atm و نسبت کمک‌کاتالیزور $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ برابر ۱۰۰۰ به‌دست آمد. شناسایی پلیمرهای حاصل نشان داد، برخی از پلی‌اتیلن‌های تهیه‌شده ساختار پرشاخه دارند.

مراجع

- Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., and Martin H., Das Mülheimer Normaldruck-Polythylen-Verfahren, *Angew. Chem.*, **67**, 541-547, 1955.
- Svejda S.A., Johnson L.K., and Brookhart M., Low-Temperature Spectroscopic Observation of Chain Growth and Migratory Insertion Barriers in (α -Diimine)Ni(II) Olefin Polymerization Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10634-10635, 1999.
- Paulovicova A., El-Ayaan U., Shibayama K., Morita T., and Fukuda Y., Mixed-ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis(N-arylimino) Acenaphthene Ligand: Synthesis, Spectroscopic, and X-Ray Structural Characterization, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2641-2646, 2001.
- Younkin T.R., Connor E.F., Henderson J.I., Friedrich S.K., Grubbs R.H., and Bansleben D.A., Neutral, Single-Component



شکل ۹ - طیف ^{13}C NMR دو نمونه از پلیمر تولید شده (جدول ۱): (الف) نمونه ۱۴ و (ب) نمونه ۶.

فرامتالوسن است که منجر به تولید شاخه‌های بسیار زیاد با طول‌های مختلف می‌شوند [۵،۷،۲۴]. تنها یک نمونه تولید شده (نمونه شماره ۱۱) حالتی شبیه دمای ذوب را در محدوده دمای 50°C تا 80°C نشان داد (شکل ۸). در این نمونه با توجه به اینکه دمای پلیمر شدن کم بوده احتمالاً سرعت انتقال زنجیر و واکنش‌های حذف هیدروژن β در این حالت کمی افزایش یافته و در نتیجه دمای ذوب برای پلیمر مشاهده شده است. همچنین به‌نظر می‌رسد، پلیمر تولیدی تا حدی شاخه‌ای است. زیرا، دمای ذوب پلیمر نسبت به دمای ذوب پلی‌اتیلن که حدود 130°C است، بسیار کمتر ظاهر شده است.

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

مقدار و نوع شاخه‌های موجود در دو نمونه از پلیمرهای به‌دست آمده با استفاده از روش ^{13}C NMR بررسی شد. محاسبات و اندازه‌گیری بر مبنای مساحت انتگرال سطح پیک‌ها مطابق روش ارائه شده توسط

- Nickel (II) Polyolefin Catalysts that Tolerate Heteroatoms, *Science (Washington, D.C.)*, **287**, 460-466, 2000.
5. Johnson L.K., Killian C.M., and Brookhart M., New Pd(II) - and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and Alpha-Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414-6415, 1995.
 6. Gates D.P., Svejda S.A., Onate E., Killian C.M., Johnson L.K., White P.S., and Brookhart M., Synthesis of Branched Polyethylene Using (α -Diimine)Nickel(II) Catalysts: Influence of Temperature, Ethylene Pressure, and Ligand Structure on Polymer Properties, *Macromolecules*, **33**, 2320-2334, 2000.
 7. Ittel S.D., Johnson L.K., and Brookhart M., Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization, *Chem. Rev.*, **100**, 1169-1203, 2000.
 8. McCord E.F., McLain S.J., Nelson L.T.J., Arthur S.D., Coughlin E.B., Ittel S.D., Johnson L.K., Tempel D., Killian C.M., and Brookhart M., ^{13}C and 2D NMR Analysis of Propylene Polymers Made with α -Diimine Late Metal Catalysts, *Macromolecules*, **34**, 362-371, 2001.
 9. Britovsek G.J.P., Gibson V.C., and Wass D.F., The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life Beyond Metallocenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 428-447, 1999.
 10. Camacho D.H., Salo E.V., Ziller J.W., and Guan Z., Cyclophane-Based Highly Active Late-Transition-Metal Catalysts for Ethylene Polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1821-1825, 2004.
 11. Britovsek G.J., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Stromberg S., White A.J.P., and Williams D.J., Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 8728-8740, 1999.
 12. Komon Z.J.A., Bu X.H., and Bazan G.C., Synthesis, Characterization, and Ethylene Oligomerization Action of $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)\text{O}-\eta^2\text{P}_2\text{O}]\text{Ni}(\eta^3-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12379-12380, 2000.
 13. Lee B.L., Bazan G.C., Vela J., Komon Z.J.A., and Bu X.H., α -Iminocarboxamidato-Nickel(II) Ethylene Polymerization Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5352-5353, 2001.
 14. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Mortazavi M.M., Synthesis of $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Catalyst for Copolymerization of Ethylene and Propylene: Parameters Effect on Productivity, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 379-386, 2011.
 15. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., and Zohuri G.H., Synthesis of $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Catalyst for Copolymerization of Ethylene and Propylene: Parameters Effect on Productivity, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 379-386, 2011.
 16. Pourtaghi-Zahed H. and Zohuri G.H., Polymerization of Propylene Catalyzed by α -Diimine Nickel Complexes/Methylaluminumoxane: Catalytic Behavior and Polymer Properties, *Polym. Bull.*, **70**, 1769-1780, 2013.
 17. Zohuri G.H., Vakili M., Jamjah R., and Ahmadjo S., Study of Variation in Chemical Composition of EPDM Elastomers Synthesized with Ziegler-Natta Catalyst Based on Vanadium During Terpolymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **16**, 327-332, 2004.
 18. Zohuri G.H., Damavandi S., Dianat E., Sandarous R., and Ahmadjo S., Late Transition Metal Catalyst Based on Cobalt for Polymerization of Ethylene, *Int. J. Polym. Mater.*, **60**, 776-786, 2011.
 19. Ahmadi M., Jamjah R., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Arabi H., Investigation of Ethylene Polymerization Using Soluble $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ Catalytic System via Response Surface Methodology, *Iran. Polym. J.*, **16**, 133-140, 2007.
 20. Damavandi S., Zohuri G.H., Sandarous R., and Ahmadjo S., Novel Functionalized Bis(imino)Pyridine Cobalt(II) Catalysts for Ethylene Polymerization, *J. Polym. Res.*, **19**, 9796-9801, 2012.
 21. Ahmadjo S., Zohuri G.H., Damavandi S., and Sandarous R., Comparative Ethylene Polymerization Using FI-like Zirconium Based Catalysts, *React. Kinet. Mech. Catal.*, **101**, 429-442, 2010.
 22. Mahdavi H., Badiei A., Zohuri G.H., Rezaee A., Jamjah R., and Ahmadjo S., Homogeneous Polymerization of Ethylene Using an Iron-Based Metal Catalyst System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1517-1522, 2007.
 23. Tempel D.J., Johnson L.K., Huff R.L., White P.S., and Brookhart M., Mechanistic Studies of Pd(II)- α -Diimine-Catalyzed Olefin Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6686-6700, 2000.
 24. Leung D., Ziller J.W., and Guan Z., Axial Coordinating Ligands: A New Strategy for Late Transition Metal Olefin Polymerization Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7538-7539, 2008.
 25. Galland G.B., de Souza R.F., Mauler R.S., and Nunes F.F., ^{13}C NMR Determination of the Composition of Linear Low-Density Polyethylene Obtained with $[\eta^3\text{-Methyllyl-Nickel-Diimine}]\text{PF}_6$ Complex, *Macromolecules*, **32**, 1620-1625, 1999.