

## پلیمریزاسیون ۱- هگزن با استفاده از کاتالیست ناهمگن زیگلر- ناتا

حسن الخفاجی<sup>۱</sup>، غلامحسین ظهوری<sup>۲\*</sup>، سید محمد مهدی مرتضوی<sup>۳</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران.

۲- استاد گروه شیمی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران.

۳- استادیار گروه مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران.

### چکیده

پلیمریزاسیون ۱- هگزن با استفاده از کاتالیست ناهمگن زیگلر- ناتا تحت شرایط متفاوت مانند دمای پلیمریزاسیون، زمان پلیمریزاسیون و نسبت کمک کاتالیست به کاتالیست برای به دست آوردن حالت بهینه برحسب میزان فعالیت کاتالیست در حلال تولوئن انجام گردید. از محلول یک مولار تری اتیل آلومینیوم به عنوان کمک کاتالیست استفاده شده است. محصولات پلیمری به دست آمده حالت لاستیکی و کشسان دارند که بیشترین فعالیت بدست آمده مربوط به دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در نسبت مولی کمک کاتالیست به کاتالیست ۸۰ می باشد.

**کلمات کلیدی:** پلیمریزاسیون ۱- هگزن، کاتالیست زیگلر- ناتا، کاتالیست ناهمگن، پلیمریزاسیون در محلول.

### ۱. مقدمه

پلیمریزاسیون اولفین ها معمولا در حضور کاتالیست های زیگلر- ناتا انجام می شود. بیشتر کاتالیست های پایه تیتانیوم به کمک کاتالیست آلی- فلزی نیاز دارند. کمک کاتالیست ها نقش بسیار مهمی در واکنش پلیمریزاسیون دارند و تأثیر زیادی بر خواص نهایی محصول، فعالیت کاتالیست و سرعت پلیمریزاسیون دارند. کمک کاتالیست موضع کئوردیناسیون روی تیتانیوم تترا کلرید را فعال می کند. نواحی فعال از واکنش بین فلز واسطه و ترکیب آلی- فلزی آلومینیوم به دست می آید [۱،۲]. در بسیاری از موارد، ترکیبات ویژه ای به فرمولاسیون کاتالیست افزوده می شود. وجود ترکیب الکترون دهنده موجب افزایش پایداری کاتالیست و درجه ی کریستالی پلیمر می شود [۳] سیستم های کاتالیستی هتروژن به دلیل فعالیت بالایی که در پلیمریزاسیون ۱- آلکن ها دارند مورد استفاده تجاری زیادی قرار می گیرند، در حالی که سیستم های هموزن به دلیل فرآوری سخت محصولات پلیمریزاسیون کمتر مورد استفاده قرار می گیرند. ترکیبات پلی اولفین ها دانسیته پایین، مقاومت الکتریکی بالا، انعطاف پذیری و فرآیند پذیری خوبی دارند. این مواد از لحاظ شیمیایی بی اثر بوده و قیمت تولیدی پایینی دارند [۴-۶].

پلی آلفا اولفین ها محدوده وسیعی از وزن مولکولی [۷] و ساختار فضایی را در بر می گیرند [۸]. پلی آلفا اولفین ها در ساخت لوح های فشرده، وسایل پزشکی و نوری به کار می روند [۳].

## ۲. بخش تجربی

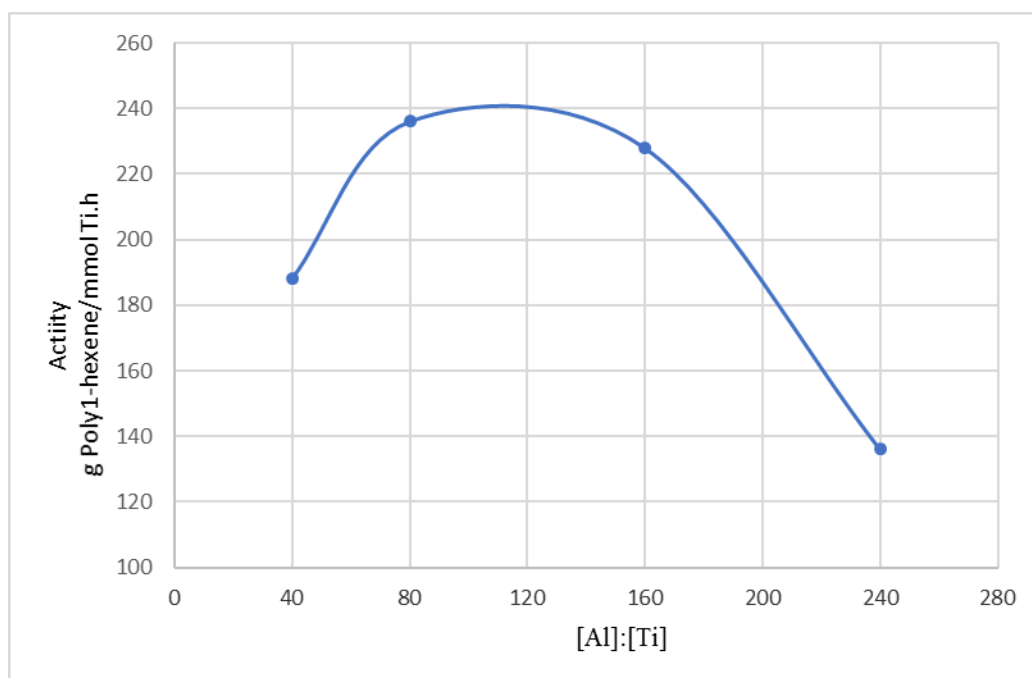
در این پژوهش از تولوئن به عنوان حلال مورد نظر برای پلیمریزاسیون استفاده شد. به منظور خشک کردن و خالص سازی، تولوئن به مدت ۳۶ ساعت در بالن حاوی کلسیم هیدرید تحت رفلکس قرار داده شد و سپس تقطیر گردید. تولوئن تقطیر شده در بالن حاوی سدیم و مقدار کمی معرف بنزوفنون تحت رفلکس قرار گرفت. محلول تولوئن را پس از آبی شدن تقطیر شد و به مدت ۲۴ ساعت بر روی الک مولکولی فعال نگهداری شد.

محلول یک مولار تری اتیل الومینیوم در تولوئن تهیه شد. برای تهیه این محلول ۸/۷۵ میلی لیتر تری اتیل الومینیوم به ۲۵ میلی لیتر تولوئن در بالن گاز زدایی شده منتقل شد.

مونومر ۱- هگزن به منظور حذف رطوبت به مدت ۷۲ ساعت تحت شرایط رفلکس قرار گرفت و پس از تقطیر شدن به مدت ۲۴ ساعت درون ظرف حاوی الک مولکولی فعال ۴A/۱۳X نگهداری شد تا آماده ی پلیمریزاسیون گردد.

### ۲.۱. روش ها

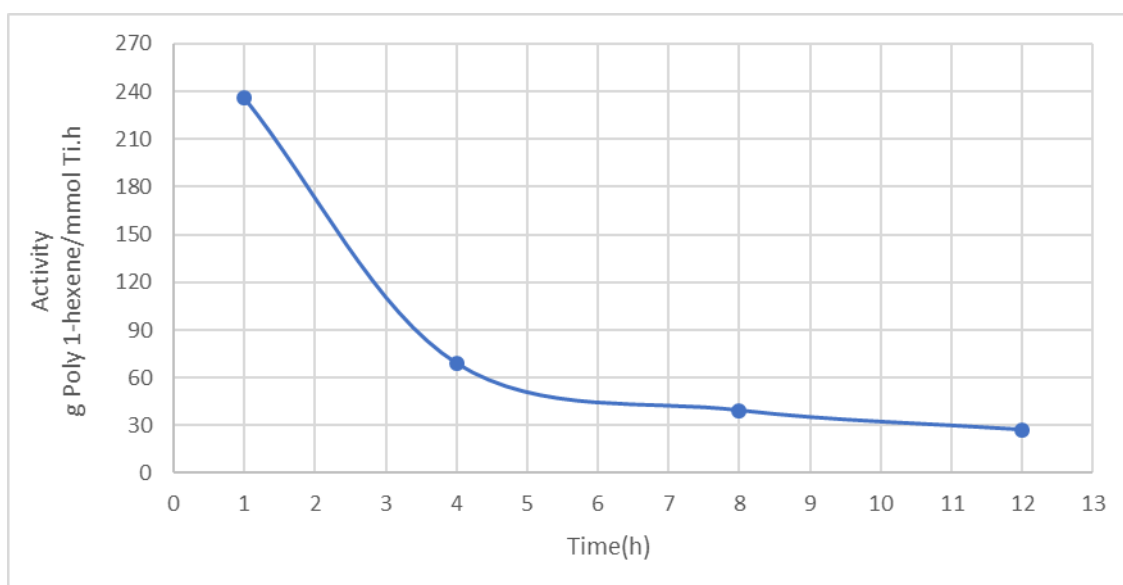
حلال تولوئن و مونومر ۱- هگزن خشک شده به داخل گلاو باکس انتقال داده شد تا مراحل آماده سازی تحت گازخنی انجام شود. ۳۵ میلی لیتر حلال تولوئن به بالن ۱۰۰ سی سی دو دهانه منتقل شد و ۶ میلی لیتر مونومر ۱- هگزن خشک شده به آن اضافه گردید. پس از آماده سازی سیستم کاتالیستی برای اطمینان از عاری بودن بالن از هوا و اکسیژن، جریان گاز آرگون از بالن عبور داده شد و پس از آن به ترتیب کمک کاتالیست (تری اتیل الومینیوم یک مولار) و مونومر ۱- هگزن و سپس کاتالیست جامد تحت جریان گاز خنی به سیستم افزوده شد و پلیمر شدن آغاز گردید.



شکل ۱- نمودار رفتار پلیمریزاسیون بر حسب نسبت مولی کاتالیست به کمک کاتالیست.

شرایط عمومی پلیمریزاسیون: ۰/۰۱۲۵ میلی مول کاتالیست، ۳۵ میلی لیتر تولوئن، دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و زمان انجام واکنش ۱ ساعت می باشد.

رفتارهای متفاوتی با تغییر نسبت کمک کاتالیست به کاتالیست مشاهده شد. در نسبت های پایین کمک کاتالیست به کاتالیست، چون این ترکیب به عنوان ایجاد کننده مرکز فعال در کاتالیست عمل می کند به این دلیل که از حداکثر ظرفیت کاتالیست در پلیمریزاسیون استفاده نشده است، فعالیت کمتری به دست آمده است. با زیاد شدن این نسبت فعالیت کاتالیست افزایش می یابد، اما در نسبت های بالاتر با افزایش این نسبت فعالیت کاتالیست افت کرد (شکل ۱). این رفتار را می توان به کمپلکس شدن بیش از اندازه ترکیب کمک کاتالیست با مرکز فعال نسبت داد که باعث غیرفعال شدن مراکز فعال می شود [۹-۱۱].



شکل ۲- نمودار بررسی رفتار پلیمریزاسیون با تغییر زمان انجام واکنش.

شرایط عمومی پلیمریزاسیون: ۰/۰۱۲۵ میلی مول کاتالیست، ۳۵ میلی لیتر تولوئن، دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و نسبت مولی  $[Al]:[Ti]=80:1$ .

با توجه به مقدار بهینه کمک کاتالیست به کاتالیست پلیمریزاسیون در زمان های متفاوت از ۱ تا ۱۲ ساعت انجام گرفت (شکل ۲)، بیشترین فعالیت کاتالیست در زمان ۱ ساعت بدست آمد.

### 3. نتیجه گیری

بیشترین فعالیت به دست آمده در پلیمریزاسیون ۱- هگزن به وسیله کاتالیست زیگلر- ناتا مربوط به زمان انجام واکنش ۱ ساعت، دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و نسبت کمک کاتالیست به کاتالیست ۸۰ می باشد.

### 4. قدردانی

از مجموعه ی دانشگاه فردوسی مشهد برای فراهم نمودن شرایط انجام این پروژه قدردانی می گردد.

## ۵. مراجع

1. P. Locatelli, M. C. Sacchi, I. Tritto, "Ziegler-Natta polymerization of linear  $\alpha$ -olefins. Stereochemical evidence of the existence of various isotactic sites on the titanium chloride ( $\text{TiCl}_4$ ) surface", *Macromolecules*, 19, 305-307, 1986.
2. J. Cao, Q. F. Lu, "Crystalline structure, morphology and mechanical properties of  $\beta$ -nucleated controlled-rheology polypropylene random copolymers", *Polymer Testing*, 30, 899-906, 2011.
3. ] G. Singh, S. Kaur, U. Makwana, R. B. Patankar, V. K. Gupta, "Influence of internal donors on the performance and structure of  $\text{MgCl}_2$  supported titanium catalysts for propylene polymerization", *Macromol. Chem. Phys*, 210, 69-76, 2009
4. D. Ribour, V. Bollack-Benoit, V. Monteil, R. Spitz, "Exploring pathways to reduce the distribution of active sites in the Ziegler-Natta polymerization of propylene", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, 45, 3941-3948, 2007.
5. M. J. yanjarappa, S. Sivaram, "Recent developments in the synthesis of functional poly(olefins)", *Prog. Polym. Sci*, 27, 1347-1398, 2002.
6. J. C. Chadwick, G. M. M. Kessel, O. Sudmeijer, "Regio- and stereospecificity in propene polymerization with  $\text{MgCl}_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts: effects of hydrogen and the external donor", *Macromol. Chem. Phys*, 196, 1431-1437, 1995.
7. U. Zucchini, G. Cecchin, "Control of molecularweight distribution in polyolefins synthesized with Ziegler-Natta catalytic systems", *Adv. Polym. Sci*, 51, 101-153, 1983.
8. Q. Zia, R. Androsch, H. J. Radosch, "Effect of the structure at the micrometer and nanometer scale on the light transmission of isotactic polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci*, 63, 755-771, 2010.
9. 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.
10. Damavandi S., Zohuri G.H., Sandaroos R., and Ahmadjo S., Novel Functionalized Bis(imino)Pyridine Cobalt(II) Catalysts for Ethylene Polymerization, *J. Polym. Res.*, 19, 9796-9801, 2012.
11. Ahmadjo S., Zohuri G.H., Damavandi S., and Sandaroos R., Comparative Ethylene Polymerization Using FI-like Zirconium Based Catalysts, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 101, 429-442, 2010