

واژه‌های کلیدی:

زیگلر- ناتا
الکترون دهنده
پلی پروپیلن
ریز ساختار
بلورینگی

بررسی اثر الکترون دهنده‌های خارجی بر ریز ساختار پلی پروپیلن سنتز شده به وسیله کاتالیزور زیگلر - ناتا

حدیث حدیدی، شکوفه حکیم*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی پلیمریزاسیون

چکیده ...

وجود الکترون دهنده‌های خارجی در ریزساختار و به تبع آن در خواص نهایی پلی پروپیلن اثرگذار است. نحوه قرارگیری شاخه‌های جانبی پلی پروپیلن در کنار یکدیگر تعیین کننده میزان نظم فضایی و در نتیجه قدرت بلورینه شدن پلی پروپیلن است. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا دارای مراکز فعال متنوعی هستند و از لحاظ نظم فضایی دو نوع زنجیر بی نظم و تک نظم تولید می کنند. افزودن الکترون دهنده خارجی، برخی از مراکز بی نظم را مسموم یا به مرکز تک نظم تبدیل می کند. برای بررسی دقیق تر چگونگی تأثیر الکترون دهنده خارجی بر میزان تک نظم بودن پلی پروپیلن، ناگزیر از جزء به جزء کردن پلیمر هستیم. در این مقاله ابتدا نحوه تأثیرگذاری الکترون دهنده‌های خارجی بر فعالیت مراکز فعال کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مورد بررسی قرار می گیرد. در ادامه به شناسایی ریزساختار پلی پروپیلن سنتز شده به کمک روش‌های تفکیک اجزای CEF, TREF و همچنین SSA پرداخته می شود و تأثیری که الکترون دهنده‌های مختلف بر این ریز ساختار می گذارند مورد بررسی قرار می گیرد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

s.hakim@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

ریزساختار، ناگزیر از جزء به جزء کردن پلیمر بر اساس روش‌های مختلف جداسازی هستیم. یکی از این روش‌ها، جداسازی بر اساس بلورینگی است. به کمک این روش‌ها ماهیت زنجیرهای پلیمری، آشکار می‌شود [۳]. در این مقاله سعی شده است با معرفی روش‌های جداسازی بر اساس بلورینگی، تأثیر الکترون‌دهنده خارجی بر ریزساختار هموپلیمر پلی‌پروپیلن و تأثیری که شکل و ساختار مولکول‌ها روی نقطه ذوب و درصد بلورینگی دارد بررسی شود و به این ترتیب می‌توان اجزای مهم‌تر و تأثیرگذارتر را بر خواص نهایی پلی‌پروپیلن تعیین کرد.

۲ الکترون‌دهنده‌ها

به طور کلی الکترون‌دهنده‌ها اعم از داخلی و خارجی، برای بهبود فضاویژگی پلیمر حاصل به کار برده می‌شوند. در ادامه سیر تکاملی کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مشاهده شد که با افزایش ترکیبات معینی تحت عنوان باز لوئیس، می‌توان فضاویژگی سامانه پلیمر شدن پروپیلن را بهبود بخشید [۴]. الکترون‌دهنده‌ها بر سه نوعند: الکترون‌دهنده‌های داخلی، الکترون‌دهنده‌های خارجی و الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری. الکترون‌دهنده‌های داخلی از نوع استرهای آروماتیک (مانند متیل-پارا-تولوایت) و استرهای فتالاتی (مانند دی‌ایزوبوتیل فتالات) متداول‌ترین نوع الکترون‌دهنده‌های داخلی هستند که برای کاتالیزورهای زیگلر-ناتا به کار می‌روند. الکترون‌دهنده داخلی به وسیله تشکیل کمپلکس با آلکیل آلومینیوم از سطح کاتالیزور جدا می‌شود که این امر در مورد الکترون‌دهنده‌های داخلی استری به مراتب شایع‌تر است و موجب از دست رفتن فضاویژگی پلیمر حاصل خواهد شد. الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری به میزان بالاتری فعالیت را کاهش می‌دهند و نظم فضایی بالاتری را در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های دی‌استری نظیر فتالات‌ها ایجاد می‌کنند [۳و۴]. الکترون‌دهنده‌های داخلی و خارجی در تعیین ریزساختار پلیمر نهایی به یک اندازه اهمیت دارند. علت استفاده از الکترون‌دهنده‌های خارجی در فرایند پلیمری شدن برای رفع این مشکل است که الکترون‌دهنده‌های داخلی با کمک کاتالیزور استخراج می‌شوند. ترکیبی از الکترون‌دهنده خارجی و الکترون‌دهنده داخلی عملکرد بهتری برای مقابله با استخراج الکترون‌دهنده داخلی نشان می‌دهند. مونواسترهای مختلفی از قبیل اتیل‌بنزوات و متیل-پارا-تولوایت در کاتالیزورهای نسل سوم زیگلر-ناتا مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین الکترون‌دهنده‌های خارجی از نوع

در حال حاضر پلی‌پروپیلن به عنوان ماده‌ای همه‌کاره با طیف وسیعی از کاربردها مشهور است [۱]. یکی از ضعف‌های عمده هموپلیمر پلی‌پروپیلن کم بودن مقاومت آن در برابر ضربه در دماهای پایین است. پلی‌پروپیلن مونومری غیرمتقارن دارد و این عدم تقارن باعث می‌شود قرارگیری مونومر در داخل زنجیر به شکل‌ها و صورت‌های مختلف اتفاق بیفتد. پلی‌پروپیلن بر حسب قرارگیری گروه متیل مونومر در زنجیره اصلی به سه دسته عمده تقسیم می‌شود که عبارتند از ۱-حالت قانونمند تک‌نظم (isotactic) که در آن گروه‌های متیل در یک طرف زنجیر اصلی قرار گرفته‌اند. ۲-حالت قانونمند هم‌آرایش (syndiotactic) که در آن گروه‌های متیل به صورت یک‌درمیان در دو طرف زنجیر اصلی قرار گرفته‌اند. ۳-حالت بی‌نظم (atactic) که در آن قرارگیری گروه‌های متیل نسبت به زنجیر اصلی از نظم خاصی پیروی نمی‌کند [۲]. به طور معمول زنجیرهای تک‌نظم می‌توانند متبلور شوند در حالی که زنجیرهای بی‌نظم قابلیت تبلور ندارند. بهبود سختی و مقاومت ضربه پلی‌پروپیلن همواره مورد توجه بوده است. عوامل مهمی در تعیین ریز ساختار پلیمرها نقش دارند که در این میان روش پلیمر شدن زنجیرها، اهمیت زیادی در تعیین خواص دارد. اغلب واحدهای تولید پلی‌پروپیلن از کاتالیزور زیگلر-ناتا برای سنتز استفاده می‌کنند. مهم‌ترین خاصیتی که در این کاتالیزور وجود دارد، طبیعت مراکز فعال آن است. فضاویژگی مراکز فعال به طور کلی با استفاده از بازهای لوئیس که به آن‌ها الکترون‌دهنده خارجی نیز گفته می‌شود در حین پلیمری شدن کنترل می‌شود. این مواد، کاتالیزور را محاصره کرده، مراکز فعال را احاطه می‌کنند و باعث تغییر شیمیایی محیط اطراف مرکز فعال می‌شوند. این که مونومر، کدام مرکز فعال را احاطه و در آن جای‌گیری کند و باعث کنترل آرایش یافتگی مرکز فعال شود، توسط محیط‌های شیمیایی تعیین می‌شود. با حضور الکترون‌دهنده‌های خارجی بر قدرت انتخاب فضاویژه کاتالیزور افزوده می‌شود و به این ترتیب هم بر تعداد و هم بر طول زنجیرهای با آرایش تک‌نظم افزوده می‌شود. این زنجیرهای تک‌نظم به طور آرایش یافته‌ای کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و منجر به تولید لایه و در نهایت گویچه‌های بلورین می‌شوند. میزان این نواحی بلورین، کنترل‌کننده خواص فیزیکی- مکانیکی پلیمر نهایی است. برای بررسی دقیق‌تر عوامل مؤثر بر

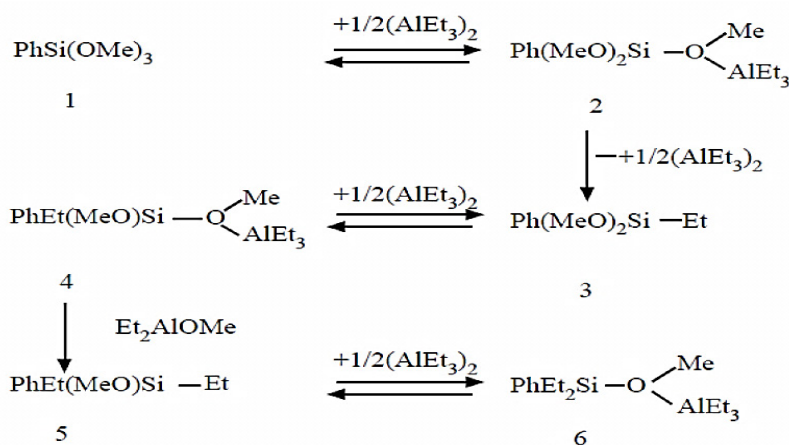
می‌رود [۹ و ۱۰]. به طور کلی بالاترین درجه تک‌آراییسی (isotacticity index) توسط سیلان با حداقل دو گروه آلکوکسی و گروه آریل یا آلکیل حجیم به دست می‌آید. توانایی کمپلکس شدن بهتر الکترون‌دهنده باعث فعالیت بهتر کاتالیزور می‌شود. کمپلکس شدن به وسیله گروه‌های آلکوکسی بهبود پیدا می‌کند و هر چه اندازه این گروه‌ها کوچک‌تر باشد کمپلکس شدن بهتر اتفاق می‌افتد. اگر گروه‌های آریل یا آلکیل روی سیلان کوچک باشند باعث جذب بهتری روی کاتالیزور می‌شود؛ در حالی که گروه‌های جایگزین‌شونده بزرگ‌تر باعث بهبود فضا و ویژگی الکترون‌دهنده‌ها می‌شوند [۱۱].

۳ اثر الکترون‌دهنده خارجی بر نظم فضایی

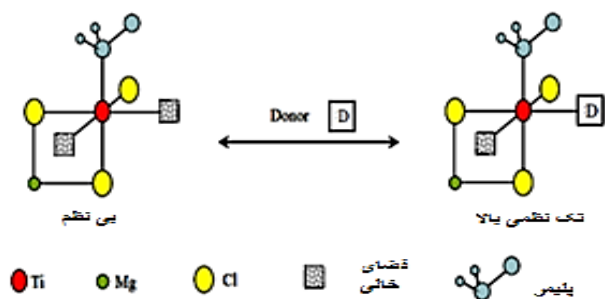
در غلظت‌های متوسط آلکیل آلومینیوم، خارج شدن الکترون‌دهنده داخلی از مراکز فعال به صورت جزئی خواهد بود و بعد از فعال شدن مراکز، میزان الکترون‌دهنده داخلی مرکز فعال، چندان تغییر نخواهد کرد؛ زیرا غلظت آلکیل آلومینیوم، طی پلیمری شدن به شدت کاهش خواهد یافت. با توجه به موارد یاد شده سه نوع مرکز فعال وجود دارد:

(الف) مرکز فعال همراه با الکترون‌دهنده داخلی
 (ب) مراکز فعالی که به واسطه حضور آلکیل آلومینیوم، فاقد الکترون‌دهنده داخلی در مجاورت خود هستند و در نهایت فضاویژگی خود را از دست داده‌اند.
 (پ) مراکز فعالی که الکترون‌دهنده خارجی به اتم تیتانیوم

آلکوکسی سیلان‌ها به همراه دی‌اترها به عنوان الکترون‌دهنده داخلی، کاتالیزورهای نسل چهارم هستند [۵]. کمپلکسی بین الکترون‌دهنده خارجی از قبیل آلکوکسی سیلان و کمک کاتالیزور تشکیل می‌شود [۶]. کمپلکس‌های تولید شده به وسیله سیلان‌ها پایدارتر از کمپلکس‌های ایجاد شده توسط استرها هستند و تمایلی به واکنش بیشتر ندارند. همان قدر که ساختار الکترون‌دهنده‌ها روی ترکیب نهایی مؤثر است شکل الکترون‌دهنده نیز تأثیرگذار است [۷]. سیلان‌های حجیم‌تر به عنوان الکترون‌دهنده خارجی در کاتالیزورهای نسل چهارم تأثیر بیشتری در تشکیل مراکز فعال فضاویژه دارند و به دلیل ایجاد کمپلکس ضعیف‌تر با کمک کاتالیزور، چندان استخراج نمی‌شوند [۸]. تشکیل کمپلکس یاد شده معمولاً در تری‌آلکوکسی سیلان‌ها از مونو و دی‌آلکوکسی سیلان‌ها رایج‌تر است و منجر به تشکیل آلومینیوم آلکوکساید و آلکوکسی سیلان از مرتبه پایین‌تر می‌شود. کمپلکس‌های یاد شده برای ترکیبات سیلانی به نسبت ترکیبات استری آروماتیک پایدارتر است و در مورد ترکیبات استری این واکنش سبب تخریب جزئی استر می‌شود و از قدرت ایجاد فضاویژگی آن می‌کاهد. به عنوان مثال در واکنش بین فنیل تری‌متوکسی سیلان و تری‌اتیل آلومینیوم، محصول واکنش افزون بر آلومینیوم آلکوکسید مشخصاً دی‌آلکوکسی سیلان است که هنوز هم به عنوان معرف تنظیم‌کننده نظم فضایی عمل می‌کند. روند واکنش یاد شده در شکل ۱ نمایش داده شده است و واکنش تا تشکیل فنیل متوکسی تری‌اتیل آلومینیوم سیلان پیش



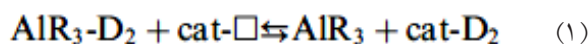
شکل ۱ واکنش تری‌اتیل آلومینیوم و فنیل تری‌متوکسی سیلان [۱۰].



شکل ۳ طرح‌واره سازوکار عملکرد الکترون‌دهنده خارجی بر فضاویژگی مرکز فعال [۱۶].

این سازوکار در شکل ۳ به تصویر درآمده است و در آن مرکز بی نظم به مرکز فعال کاملاً تک‌نظم تبدیل می‌شود [۱۵، ۱۶]. الکترون‌دهنده خارجی تنها به صورت منفرد و آزاد با مرکز فعال تشکیل پیوند نمی‌دهد؛ بلکه الکترون‌دهنده خارجی می‌تواند با کمک کاتالیزور نیز ایجاد کمپلکس کرده، این کمپلکس وظیفه ایجاد فضاویژگی را ایفا کند و مرکز بی نظم را به تک‌نظم تبدیل کند که البته به دلیل مصرف گروه اتری در تشکیل کمپلکس با آلکیل آلومینیوم از قدرت الکترون‌دهنده کاسته می‌شود. پس از جدا شدن الکترون‌دهنده داخلی از سطح نگه‌دارنده، اگر الکترون‌دهنده خارجی به صورت منفرد در همسایگی اتم تیتانیوم قرار بگیرد، مرکز فعال تک‌نظم به مرکز فعال تک‌نظم با درجه بالاتر (به دلیل گروه‌های اتری بیش‌تر باقی‌مانده الکترون‌دهنده خارجی) تبدیل می‌شود. در شکل ۴ این سازوکار نشان داده شده است که در آن الکترون‌دهنده داخلی، ترکیب فتالاتی همانند دی‌ایزوبوتیل فتالات است و الکترون‌دهنده خارجی نیز ترکیبی سیلانی است. در حالت (الف) کمپلکس الکترون‌دهنده خارجی و آلکیل آلومینیوم وظیفه ایجاد فضاویژگی در مراکز فعال را بر عهده دارند و مرکز بی نظم را به مرکز فضا ویژه تبدیل می‌کنند. در حالت (ب) با جدایی الکترون‌دهنده داخلی از سطح منیزیم کلرید (الکترون‌دهنده داخلی فتالاتی) الکترون‌دهنده خارجی آزاد در محیط به صورت منفرد در همسایگی مرکز فعال قرار می‌گیرد و جایگزین الکترون‌دهنده داخلی فتالاتی می‌شود و آن را به مرکز فعال با فضاویژگی درجه بالاتر تبدیل می‌کند [۱۷].

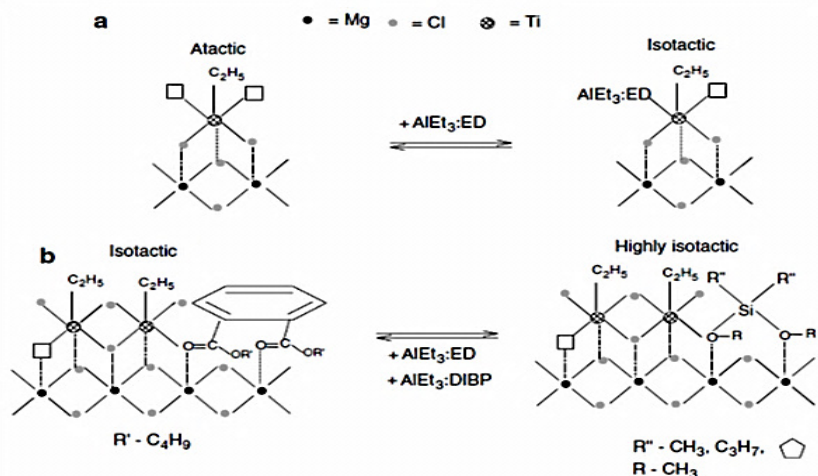
کئوردینه شده است و طبق واکنش زیر باعث بهبود فضاویژگی مرکز فعال شده است [۱۲].



مطابق تعادل یاد شده، افزایش میزان الکترون‌دهنده سبب جابه‌جایی تعادل به سمت راست خواهد شد که معادل با افزایش فضاویژگی مرکز فعال خواهد بود [۱۲ و ۱۳]. با حجیم‌تر شدن هیدروکربن متصل به اتم سیلان (مشخصاً عرض هیدروکربن متصل به اتم سیلان) نظم فضایی بالاتری حاصل خواهد شد. البته استخلاف‌های متصل به فنیل به علت سختی گروه فنیل و عدم انعطاف‌پذیری آن تأثیری در عملکرد الکترون‌دهنده نخواهند داشت. در مقابل با حجیم شدن گروه آلکوکسی نیز از نظم فضایی کاسته خواهد شد [۱۳ و ۱۴]. شکل ۲ مویده این امر است؛ به این صورت که با افزایش فاصله بین دورترین اتم‌های هیدروژن هیدروکربن متصل به اتم سیلان، فعالیت مراکز فضا ویژه افزایش پیدا خواهد کرد. در مورد سازوکار بهبود فضاویژگی مرکز فعال این‌طور می‌توان توضیح داد که الکترون‌دهنده خارجی، ورود مونومر به مرکز فعال را به یک جهت خاص محدود می‌کند. اگر مرکز بی نظمی با دو اوربیتال خالی را در نظر بگیریم، الکترون‌دهنده خارجی با اشغال کردن یکی از اوربیتال‌های خالی ورود مونومر را محدود به اوربیتال خالی دیگر می‌کند و باعث بالارفتن فضاویژگی می‌شود.

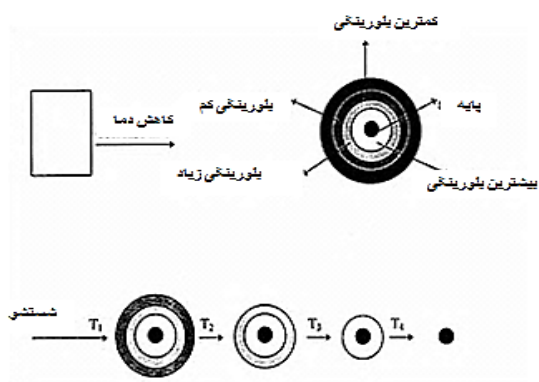


شکل ۲ اثر عرض هیدروکربن متصل به اتم سیلان بر فعالیت مراکز فضاویژه [۱۳].



شکل ۴ طرح‌واره بهبود فضاویژگی کاتالیزور پس از اضافه شدن الکترون‌دهنده خارجی [۱۷].

TREF برای تعریف فضاویژگی پلی‌پروپیلن استفاده کرد. از این رو پلیمرهایی که بی‌نظم و فاقد هرگونه جزء بلورین هستند در مرحله اول TREF جدا می‌شوند و در دمای اتاق قابل حل هستند. CEF روش جدیدی است که در آن همانند TREF از دو چرخه دمایی استفاده می‌شود. در CEF اگرچه مرحله بلورینگی تحت جریان مداوم حلال صورت می‌گیرد، در نتیجه اجزای مختلف قابل تبلور در نقاط و بخش‌های مختلف ستون رسوب می‌کنند. بعد از تکمیل مرحله بلورینگی، مرحله شستشو دقیقاً مانند TREF اجرا می‌شود [۱۸، ۱۹]. در شکل ۵ نمایی از روش TREF نشان داده شده است.



شکل ۵ سازوکار جداسازی به کمک روش TREF [۱۹].

۴ شناسایی ریزساختار پلی‌پروپیلن به کمک روش‌های تفکیک اجزا

تفکیک اجزای ماده بهترین راه برای آزمودن میزان ناهمگونی اجزای مولکولی آن است. جداسازی بر اساس جرم مولکولی و جداسازی بر اساس بلورینگی، دو روش مهم تفکیک اجزا برای پلیمر نیمه‌بلورین است. در سال‌های اخیر روش‌های زیادی برای تجزیه و تحلیل پلیمرهای نیمه‌بلورین توسعه پیدا کرده‌اند.

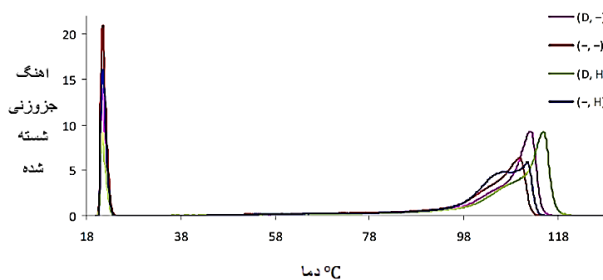
TREF (temperature rising elution fractionation) و CEF (crystallization elution fractionation) روش‌های تحلیلی هستند که جداسازی پلی‌الفین‌ها بر اساس بلورینگی در حلال رقیق انجام می‌شود. در TREF، محلول پلیمری رقیق در داخل ستون پر شده تزریق می‌شود و دما با سرعت کم شروع به پایین آمدن می‌کند تا همه یا قسمتی از پلیمر بلورینه شود. زنجیرهای با قابلیت بالاتر ابتدا رسوب می‌کنند و در پی آن زنجیرهایی با قابلیت بلورینگی پایین‌تر رسوب می‌کنند [۱۷]. سپس این اجزا توسط حلال که عمدتاً تری‌کلروبنزن (TCB) است به دنبال افزایش دما شستشو داده می‌شوند. ثبت‌کننده مادون قرمز، جرم پلیمر شسته شده از ستون را به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری می‌کند و منحنی کالیبره شده‌ای برای ارتباط دادن دمای شستشو به ترکیب کوپلیمر یا ارتباط دادن با فضاویژگی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. می‌توان از روش

۵ تأثیر الکترون‌دهنده به همراه هیدروژن بر توزیع بلورینگی و نقطه ذوب پلیمر

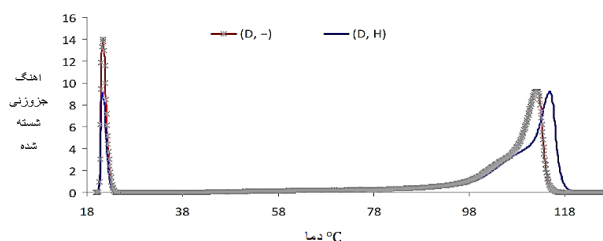
در شکل ۶ منحنی CEF برای نمونه‌های مختلف با حضور یا عدم حضور هیدروژن و الکترون‌دهنده خارجی دی‌سیکلوپتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان در دمای 60°C نشان داده شده است [۲۰]. به طور کلی نمودار CEF را می‌توان به سه قسمت اصلی تقسیم کرد:

۱- اوج مربوط به شستشو در دمای محیط که در اولین قسمت منحنی قابل دیدن است.
 ۲- اوج مربوط به دمای شستشوی متوسط که در قسمت میانی منحنی دیده می‌شود.
 ۳- اوج مربوط به دمای شستشوی بالا که در قسمت انتهایی منحنی قابل مشاهده است.

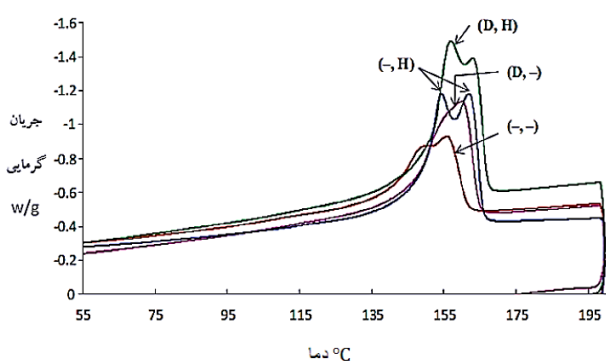
اوج مربوط به دمای محیط در پلیمرهایی که آرایش یافتگی پایینی دارند یا وزن مولکولی پایینی دارند ظاهر می‌شود. اوج متوسط مربوط به پلی‌پروپیلن با آرایش یافتگی متوسط و اوج دما بالا مربوط به پلی‌پروپیلن با آرایش یافتگی بالا است. شکل ۷ نشان می‌دهد که اضافه کردن هیدروژن به محیط واکنش در 60°C در حضور الکترون‌دهنده باعث رانده شدن اوج دما بالا به سمت دماهای بالاتر می‌شود. اگرچه برای هر دو نمونه، شانه مربوط به بلورینگی متوسط دیده می‌شود. همچنین شدت اوج دمای محیط با افزایش هیدروژن کاهش می‌یابد. شکل ۸ نشان می‌دهد که منحنی DSC برای این نمونه تطابق خوبی با نتایج مربوط به CEF دارد. پلیمری که در حضور هیدروژن و عدم حضور الکترون‌دهنده خارجی و در دمای 60°C سنتز شده است دو اوج بلورینگی نشان می‌دهد. (مطابق با شکل ۶).



شکل ۶ نمودار CEF پلی‌پروپیلن تولید شده در دمای 60°C [۲۰].



شکل ۷ مقایسه بین پلی‌پروپیلن‌های تولید شده در دمای 60°C در حضور الکترون‌دهنده DCPDMS در هر دو نمونه و حضور و عدم حضور هیدروژن به روش CEF [۲۰].



شکل ۸ نمودار DSC پلی‌پروپیلن تولید شده در دمای 60°C در شرایط مختلف حضور و عدم حضور الکترون‌دهنده DCPDMS و هیدروژن [۲۰].

۶ تأثیر نوع الکترون‌دهنده خارجی بر ریزساختار پلی‌پروپیلن

نوع و غلظت الکترون‌دهنده خارجی روی سرعت پلیمری‌شدن و خواص پلی‌پروپیلن مؤثر است. Coutinho و مطالعات زیادی را روی وزن مولکولی پلی‌پروپیلن‌هایی که در محیط پلیمری‌شدن دوغابی در دمای 25°C و سامانه کاتالیزوری $\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_4$ با الکترون‌دهنده داخلی دی‌فتالات‌استر، کمک کاتالیزور تری‌اتیل‌آلومینیوم و انواع الکترون‌دهنده‌های خارجی آلکوکسی‌سیلانی سنتز می‌شوند، انجام دادند [۲۱]. آن‌ها تحقیقات خود را روی چهار نوع مختلف الکترون‌دهنده خارجی دی‌ایزوپروپیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DIPDMS)، دی‌فنیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DPDMS)، دی‌سیکلوپتیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (DCPDMS) و سیکلوگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان (CHMDMS) انجام دادند. تأثیرگذاری هر نوع از الکترون‌دهنده‌های خارجی

شده است [۲۱].
 Forte و Coutinho همچنین خواص مختلف پلی‌پروپیلن تولید شده به روش پلیمری شدن دوغابی، در 60°C و فشار جزئی یک اتمسفر برای پروپیلن که در آن‌ها از DPDMS و DIPDMS با غلظت‌های مختلف به عنوان الکترون‌دهنده خارجی و از نسبت‌های مختلف AL/ED استفاده شده بود را با یکدیگر مقایسه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که متوسط وزن مولکولی پلی‌پروپیلن به دست آمده با مقدار برابر نسبت مولی AL/ED زمانی که از DIPDMS استفاده

بر رفتار کاتالیزور به گونه‌ای است که منجر به سنتز پلی‌پروپیلن با متوسط وزن مولکولی متفاوت می‌شود. جزء غیر قابل حل در زایلن (xylen insoluble) در شرایط یکسانی به دست می‌آید. جدول ۱ متوسط وزن مولکولی و گرانیروی ذاتی پلی‌پروپیلن تولید شده با چهار نوع مختلف الکترون‌دهنده را نشان می‌دهد.
 در جدول ۲ چگونگی تأثیرگذاری انواع الکترون‌دهنده خارجی بر فعالیت کاتالیزور و همچنین مقدار جزء غیر قابل حل در زایلن و شاخص جریان مذاب پلیمر آورده

جدول ۱ تأثیر نوع الکترون‌دهنده خارجی بر وزن مولکولی و گرانیروی ذاتی پلی‌پروپیلن [۲۱].

الکترون دهنده خارجی (ED)	گرانیروی ذاتی g/dl	متوسط عددی وزن مولکولی g/mol	متوسط وزنی وزن مولکولی g/mol	شاخص پراکندگی وزن مولکولی
DIPDMS	۱/۹۷	۶۵۱۰۰	۴۰۵۲۰۰	۶/۲۲
		۶۹۶۰۰	۴۰۲۷۰۰	۵/۷۸
DPDMS	۱/۲۴	۵۵۱۰۰	۲۰۲۴۰۰	۳/۶۷
		۵۵۵۰۰	۲۱۲۸۰۰	۳/۸۳
DCPDMS	۲/۲۶	۷۶۶۰۰	۴۵۳۶۰۰	۵/۹۲
		۸۳۵۰۰	۴۳۶۵۵۰	۵/۲۲
CHMDMS	۱/۶۳	۶۷۴۰۰	۳۶۸۴۰۰	۵/۴۶
		۶۴۶۰۰	۳۵۰۴۰۰	۵/۴۲

جدول ۲ تأثیر نوع الکترون دهنده خارجی بر فعالیت کاتالیزور، شاخص جریان مذاب و جزء غیر قابل حل در زایلن [۲۱].

الکترون‌دهنده خارجی	فعالیت کاتالیزور (kg pp/mol Ti2h)	شاخص جریان مذاب (g/۱۰min)	جزء غیر قابل حل در زایلن (%)
بدون الکترون‌دهنده	۱۵/۲	۶/۲	۶۸/۰
DIPDMS	۲۰/۷	۱۲/۰	۹۷/۰
DPDMS	۱۴/۴	۶۵/۴	۹۷/۹
DCPDMS	۲۲/۷	۵/۵	۹۶/۶
CHMDMS	۱۵/۸	۱۵/۶	۹۶/۹

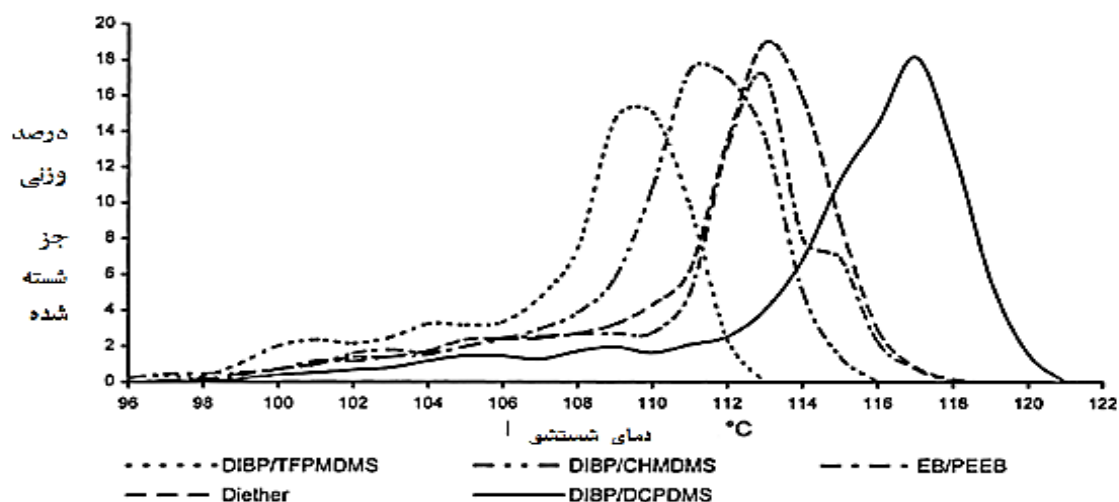
آن‌ها برای کلیه سامانه‌های مورد مطالعه به این نتیجه رسیدند که اجزا با بلورینگی بالاتر دارای وزن مولکولی بالاتر و توالی mmmm های بالاتری نیز هستند که این مطلب در شکل ۹ و جدول ۴ نشان داده شده است. پلی‌پروپیلنی که با سامانه کاتالیزوری دی‌ایزوبوتیل فتالات تولید شده بود تأثیر پذیری بیشتری نسبت به نوع الکترون‌دهنده خارجی از خود نشان می‌داد و زمانی که از TFPMDMS به عنوان الکترون‌دهنده خارجی در این سامانه کاتالیزوری استفاده شد پلی‌پروپیلن تولید شده دارای کمترین میزان بلورینگی نسبت به سایر پلیمرهای تولید شده بود و همچنین اوج دمای شستشوی آن در 110°C دیده شد. این سامانه کاتالیزوری زمانی که از DCPDMS به عنوان الکترون‌دهنده خارجی در آن استفاده شد، بیشترین میزان بلورینگی را نشان داد و اوج دمای شستشوی آن در 119°C اتفاق افتاد. سامانه کاتالیزوری EB/PEEB منحنی TREF که دو اوج در دماهای 111°C – 114°C و 115°C – 117°C داشت از خود نشان داد. برای توجیه رفتار متفاوت الکترون‌دهنده‌های خارجی از نوع آلکوکسی سیلانی می‌توان این رفتار منحصر به فرد را در نتیجه چگالی الکترونی و ایجاد کمپلکس با سطح کاتالیزور و حجیم بودن و پایداری یا توانایی این گروه از الکترون‌دهنده‌ها در حفظ بخش هیدروکربنی آن‌ها دانست [۲].

از عوامل تأثیرگذار بر بلورینه شدن و خواص پلی‌پروپیلن نه تنها نظم فضایی کلی پلی‌پروپیلن، بلکه نقص‌های موجود در نظم فضایی و توزیع نقص‌های موجود را می‌توان نام برد. حکیم و همکاران پلی‌پروپیلن تک‌نظم را با توزیع باریک و پهن نقص فضایی با دو الکترون‌دهنده خارجی DCPDMS و CHMDMS و همچنین مخلوط آن‌ها با درصد‌های اختلاط مختلف سنتز کردند [۲۳]. با استفاده از روش SSA تشکیل هسته خودبه‌خود و تنش زدایی مرحله به مرحله بر پلیمر اعمال می‌شود تا بلورهایی که ذوب نشده‌اند در هر مرحله انیل شوند. شکل ۱۰، نمودار ذوب نهایی به دست آمده از روش SSA برای ۵ نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. در این شکل، سه ناحیه قابل تشخیص است. ناحیه ۱ مربوط به ذوب ضخیم‌ترین لایه‌ها با بیشترین طول سکانس تک‌نظم، ناحیه ۲ مربوط به لایه‌های با ضخامت متوسط و طول متوسط سکانس تک‌نظم و ناحیه ۳ مربوط به لایه‌های با کمترین ضخامت و کوتاه‌ترین طول سکانس تک‌نظم است. بنابراین طول سکانس‌های تک‌نظم در نمونه‌های سنتز شده کاملاً متفاوت است.

شد بالاتر از زمانی بود که از DPDMS استفاده شده است که در جدول ۳ این مقادیر گزارش شده‌اند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که الکترون‌دهنده‌هایی که دارای گروه‌های حجیم‌تر هستند (که اینجا برای DIPDMS صادق است)، تأثیر پایداری بر مراکز فضا ویژه می‌گذارند که منجر به تولید پلیمر با وزن مولکولی بالاتر می‌شود. همچنین DIPDMS منجر به افزایش بیشتر فعالیت کاتالیزور در مقایسه با DPDMS می‌شود. Chadwick و همکاران برای نشان دادن چگونگی فضاگزی الکترون‌دهنده‌های مختلف از روش TREF استفاده کردند [۱۶،۲۲]. در کار آن‌ها سه الکترون‌دهنده داخلی اتیل بنزوات (EB)، دی‌ایزو بوتیل فتالات (DIBP) و دی‌اتر (ED) به کار گرفته شد. همچنین از الکترون‌دهنده خارجی P-اتوکسی اتیل بنزوات (PEEB) برای سامانه کاتالیزوری اتیل بنزوات و از سه نوع الکترون‌دهنده خارجی ۳ و ۳ و ۳-تری فلورو-پروپیل-متیل-دی‌متوکسی سیلان (TFPMDMS)، سیکلو هگزیل-متیل‌دی‌متوکسی سیلان (CHMDMS) و دی‌سیکلوپنتیل‌دی-متوکسی سیلان (DCPDMS) برای سامانه کاتالیزوری دی‌ایزوبوتیل فتالات استفاده شد.

جدول ۳ تأثیر غلظت الکترون‌دهنده خارجی بر وزن مولکولی پلیمر [۲۱].

شاخص پراکندگی وزن مولکولی	متوسط وزنی وزن مولکولی g/mol	متوسط عددی وزن مولکولی g/mol	نسبت مولی AL/ED
۱۰/۰	۳۵۹۰۰۰	۳۶۰۰۰	DPDMS
۱۱/۶	۴۳۱۰۰۰	۳۷۳۰۰	۱۰
۷/۸	۲۹۶۰۰۰	۳۸۰۰۰	۵۰
۹/۲	۹۵۵۰۰۰	۱۰۴۰۰۰	DIPDMS
۷/۷	۵۱۸۰۰	۶۷۰۰۰	۱۰
۹/۴	۳۷۶۰۰۰	۴۰۰۰۰	۲۰
۱۱/۲	۴۷۵۰۰۰	۴۲۳۰۰	۵۰
۶/۱	۱۸۵۰۰۰	۳۰۴۰۰	بدون الکترون‌دهنده خارجی



شکل ۹ نمودار TREF برای پلی‌پروپیلن تولید شده با انواع مختلف الکترون‌دهنده داخلی و خارجی [۱۶،۲۲].

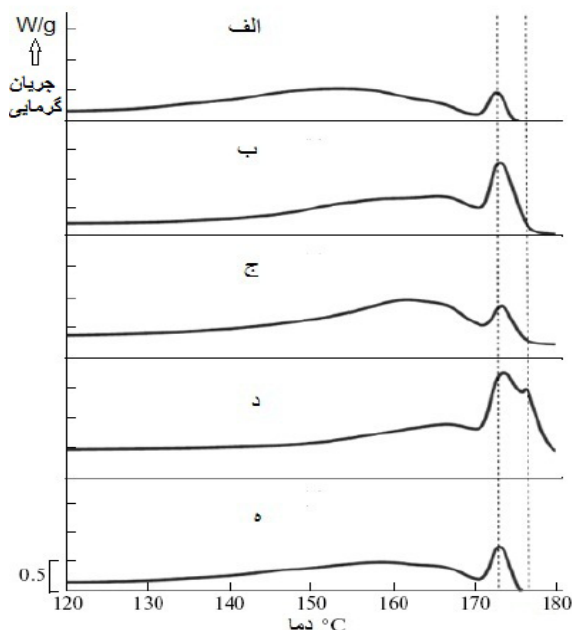
جدول ۴ متوسط وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و درصد توالی‌های mmmm برای اجزای جدا شده به کمک روش TREF با الکترون‌دهنده‌های مختلف [۱۶،۲۲].

ID/ED	TREF		متوسط‌های وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی					
	دمای شستشو °C	جز وزنی شسته شده	Mn × 10 ³ g/mol	Mw × 10 ³ g/mol	Mz × 10 ³ g/mol	Mn/Mw	Mz/Mw	mmmm%
EB/PEED	۹۵-۲۶	۱۹/۲	۲۵	۸۴	۲۱۱	۳/۴	۲/۵	۷۹/۹
	۱۱۴-۱۱۳	۴۳/۲	۲۸۳	۷۲۲	۱۵۳۸	۲/۶	۲/۱	۹۷/۱
	۱۱۷-۱۱۵	۹/۹	۴۱۵	۹۹۸	۲۰۱۸	۲/۴	۲/۰	۹۸/۳
DIBP/TFPMDMS	۲۶-۹۵	۲۱/۴	۲۱	۷۳	۲۱۰	۳،۴	۲/۹	۸۴/۱
	۱۱۳-۱۱۴	۱۵/۱	۱۴۱	۳۳۲	۷۴۶	۲،۴	۲/۲	۹۷/۰
DIBP/CHMDMS	۲۶-۹۵	۷/۲	۱۶	۶۷	۲۰۶	۳/۴	۳/۱	۷۷/۶
	۱۱۳-۱۱۴	۱۸/۹	۱۶۳	۴۹۴	۱۱۷۳	۳/۰	۲/۴	۹۷/۳
DIBP/DCPDMS	۲۶-۹۵	۴/۶	۷	۲۸	۹۸	۳/۹	۳/۶	۸۰/۳
	۱۱۳-۱۱۴	۱۰/۹	۸۰	۱۶۲	۲۸۸	۲/۰	۱/۸	۹۷/۴
	۱۱۶	۱۴/۵	۱۴۴	۳۴۵	۷۴۳	۲/۴	۲/۲	۹۸/۲
	۱۱۸-۱۱۹	۱۸/۶	۲۶۶	۷۱۸	۱۷۹۳	۲/۷	۲/۵	۹۹/۷
Diether	۲۶-۹۵	۵/۹	۱۰	۴۲	۱۴۳	۴/۲	۳/۴	۸۳/۶
	۱۱۳-۱۱۴	۳۵/۰	۹۲	۲۳۴	۴۶۵	۲/۵	۲/۰	۹۸/۰

مولکولی و توزیع آن و توزیع نواقص موجود در نظم فضایی پلی پروپیلن دارد [۲۴]. کانگ و همکاران تأثیر تغییر در نسبت مولی کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیوم به DCPDMS را روی توزیع نقص فضایی پلی پروپیلن تک نظم با روش های TREF، SSA و ^{13}C NMR بررسی کردند [۹]. آن ها نشان دادند که با افزایش نسبت مولی Al/Si از ۳۰ به ۱۳۶ توزیع نقص فضایی داخل زنجیر و بین زنجیر یکنواخت تر می شود.

۷ نتیجه گیری

- ۱- با افزایش طول گروه هیدروکربنی متصل به اتم سیلان، فضاویژگی کاتالیزور افزایش می یابد و طول توالی های mmmm افزایش پیدا کرده، در نتیجه درصد بلورینگی پلیمر نهایی بالاتر می رود.
- ۲- اضافه کردن هیدروژن به محیط واکنش باعث افزایش درصد بلورینگی و افزایش توالی های mmmm می شود.
- ۳- الکترون دهنده هایی که دارای گروه های حجیم تر هستند تولید پلیمر با وزن مولکولی بالاتر می کنند.
- ۴- اجزای با بلورینگی بالاتر دارای وزن مولکولی بالاتر نیز هستند.
- ۵- نوع الکترون دهنده بر نقص فضایی زنجیر پلی پروپیلن و توزیع آن تأثیر مستقیم دارد و به تبع آن بر خواص پلی پروپیلن تأثیرگذار است.
- ۶- رفتار متفاوت الکترون دهنده های خارجی از نوع آلکوکسی سیلانی در نتیجه تفاوت در چگالی الکترونی و ایجاد کمپلکس با سطح کاتالیزور و حجیم بودن و پایداری یا توانایی این گروه از الکترون دهنده ها در حفظ بخش هیدروکربنی آن ها است.



شکل ۱۰ نمودار SSA مربوط به ۵ نمونه

الف) DCPDMS، ب) $\text{DCPDMS/CHMDMS}=0/3$

ج) $\text{DCPDMS/CHMDMS}=1/2$

د) $\text{DCPDMS/CHMDMS}=4/6$ ، ه) CHMDMS

ناحیه ۱ در بالاترین دما، بزرگتر از ۱۷۵ درجه سانتی گراد، ناحیه ۲ در دمای متوسط بین ۱۷۰ تا ۱۷۵ درجه سانتی گراد و ناحیه ۳ در پایین ترین دما [۲۳].

هاردینگ و همکاران دریافتند که در پلیمری شدن پروپیلن با کاتالیزور زیگلر-ناتای نسل چهارم، الکترون دهنده خارجی DPDMS در مقایسه با MPDMS تأثیر بیشتری روی وزن

مراجع

1. Moore E., Propylene Handbook, Hanser, Germany, **1996**.
2. Amer I., Molecular Weight Effects on Crystallization of Polypropylene, PhD Thesis, Department of Chemistry and Polymer Science, Stellenbosch University, **2011**.
3. شکوفه حکیم، مهدی نکومنش، علی شاهرخی نیا، اثر الکترون‌دهنده‌ها بر پلیمر شدن پروپیلن با کاتالیزور زیگلر-ناتا، بسپارش، سال سوم، شماره ۱، ۴۸-۳۹، ۱۳۹۲.
4. Sacchi M., Forlini M., Tritto I., Zannoni G., Activation Effect of Alkoxysilanes as External Donors in Magnesium Chloride-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*, **25**, 5914-5918, **1992**.
5. Terano M., kataoka T., Keii T., Analysis of Mg-Cl₂-Supported High-yield Catalysts by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy, *Makromolekulare Chemie*, **7**, 725-731, **1986**.
6. Marigo A., Marega C., Saini R., Camurati, I., Influence of Regioirregular Structural Units on the Crystallization of Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2, 375-384, **2001**.
7. Proto A., Oliva L., Pellecchia C., Sivak A.J., Cullo L.A., Isotactic-specific Polymerization of Propene with Supported Catalysts in the Presence of Different Modifiers, *Macromolecules*, **23**, 2904-2907, **1990**.
8. Kissin Y.V., Chadwick J.C., Mingozi I., Morini G., Ioselectivity Distribution of Isospecific Centers in Supported Titanium-based Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Chem. and Phys.*, **207**, 1344-1350, **2006**.
9. Kang J., Yang F., Tong W., Polymerization Control and Fast Characterization of The Stereo-defect Distribution of Z-N IPP, *Eur. Polym. J.*, **28**, 425-434, **2012**.
10. Jamjah R., Polyolefins, Idepardazan Pub., Iran, **3**, 83-110, 2010
11. Sacchi M.C., Forlini F., Tritto I., Mendichi R., Zannoni G., Noristi L., Activation Effect of Alkoxysilanes as External Donors in MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*, **25**, 5914-5918, **1992**.
12. Moore J., Polypropylene Handbook, Hanser/Gradner., Cincinnati, USA **1996**.
13. Harkonen M., Kuutti L., Seppala, J., External Silane Donors in Z-N Catalysis, Computer-based Molecular Model Calculations on Alkoxysilanes, *Makromol. Chem.*, **193**, 1413-1421, **1992**.
14. Zhang H. X., Lee Y. J., Park J. R., Lee D. H., Yoon K. B., Control of Molecular Weight Distribution of polypropylene obtained by Commercial Ziegler-Natta catalyst: Effect of External electron Donor, *Macromol. Res.*, **19**, 622-628, **2011**.
15. Matsuo H., Liu B., Nakatani H., Nishiyama I., Terano M., Active Sites Deterioration of MgCl₂ Supported Z-N Catalyst Induced by Electron Donor Extraction by Alkylaluminum, *Polym. Int.*, **51**, 781-784, **2002**.
16. Alshaiban A., Propylene Polymerization using 4th Generation Z-N Catalysts: Polymerization kinetics and Polymer Microstructure Investigation, PhD thesis, Waterloo university, Canada **2011**.
17. Sukhdeep K., Virendra R., Synthesis of Polypropylene with Varied Microstructural and Molecular Characteristics Supported Titanium Catalyst System, *J. Polym. Res.*, **18**, 235-239, **2011**.
18. Soares J.B.P., Kim J.D., Rempel G.L., Analysis and Control of the Molecular Weight and Chemical Composition Distribution of Polyolefins Made with Metallocene and Ziegler-Natta Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1144, **1997**.
19. Xu J., Feng L., Application of Temperature Rising Elution Fractionation in Polyolefins, *Eur. Polym. J.*, **36**, 5, 867-878, **2000**.
20. Alshaiban A., Soares J.B.P., Effect of Hydrogen and External Donor on the Microstructure of Polypropylene Made with a 4th Generation Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. React. Eng.*, **7**, 135-145, **2013**.
21. Forte M. C. and Coutinho F. M. B., The Influence of Catalyst System and Polymerization Conditions on Polypropylene Properties, *Eur. Polym. J.*, **32**, 5, 605-611, **1996**

22. Chadwick J.C., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J.J.R., Mingozi I. and Testoni F., Effects of Internal and External Donors on the Regio- and Stereoselectivity of Active Species in MgCl₂-Supported Catalysts for Propene Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 1995-2002, **2001**.

23. Hakim S., Nekoomanesh M. and Shahrokhi-Nia A., The Effect of Mixed and Individual Silane

External Donors on the Stereo-Defect Distribution, Active sites and Properties of Polypropylene synthesized with 4th Generation Ziegler-Natta Catalyst, *Polym. Sci. A.*, 57, 5, 573-580, **2015**.

24. Harding G. W., van Reenen A. J., Polymerization and Structure-property Relationships of Ziegler-Natta Catalyzed Isotactic Polypropylenes, *Eur. Polym. J.*, 47, 70, **2011**.