

Synthesis of Metallocene Catalyst for Terpolymerization of Ethylene, Propylene and Diene

S. Mohammad. Mehdi Mortazavi^{1*}, Saeed Ahmadjo¹, Mehdi Nekoomanesh Haghighi¹, Hassan Arabi¹, and Gholamhossein Zohuri²

1. Catalyst Group, Faculty of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Chemistry Group, Department of Science, Ferdowsi University of Mashad, P.O. Box: 1436, Mashad, Iran

Received 30 April 2013, accepted 10 November 2013

ABSTRACT

The bis(indenyl) zirconium dichloride catalyst was synthesized by a modified method at room temperature. Terpolymerization of ethylene, propylene and diene monomers were carried out using this metallocene catalyst under different conditions of different feed ratios of monomers, co-catalyst/catalyst ratios and polymerization temperatures. Methylaluminoxane (MAO) was used as a co-catalyst. The highest activity of catalyst was obtained at total pressure 4 bar, co-catalyst/catalyst ratio $[Al]/[Zr]=600$, polymerization temperature $60^{\circ}C$ and $E/P=67:33$ and monomer feed ratio of $1700 \text{ kg}_{EPDM}/\text{mol}_{Zr}\cdot\text{h}$. The activity of catalyst showed bell-shaped behaviors versus co-catalyst/catalyst ratio ($[Al]/[Zr]$) and polymerization temperatures. The viscosity-average molecular weight (M_v) of terpolymers increased with increasing total pressure at different feed ratios of monomers. However, the viscosity-average molecular weight of terpolymers decreased at higher co-catalyst/catalyst ratios ($[Al]/[Zr]$) and higher polymerization temperatures. The increases in propylene and diene monomers in the feed ratios decreased the catalyst activity and viscosity-average molecular weight of terpolymers. The ratio of maximum average rate of terpolymerization to an average rate of terpolymerization at the end of the polymerization (DI) for different terpolymerization conditions was relatively high; an indication of the decay kinetics for this type of metallocene catalyst. Increasing the co-catalyst/catalyst ratio up to $[Al]/[Zr] = 500$ increased the Et% and ENB% in the final obtained polymers. However, increasing the polymerization temperature, diene and propylene concentrations in the feed ratio decreased the Et% and increased the ENB% contents in the final obtained polymers. Tg of the final terpolymers was between -64 and $-52^{\circ}C$. The study on microstructures of some polymer revealed block type of chain microstructures.

Keywords:

metallocene,
terpolymerization,
homogeneous catalyst,
EPDM,
elastomer

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.mortazavi@ippi.ac.ir

سنتر کاتالیزور متالوسن برای ترپلیمر شدن اتیلن، پروپیلن و دیان

سید محمد مهدی مرتضوی^{۱*}، سعید احمدجو^۱، مهدی نکومنش^۱، حسن عربی^۱، غلامحسین ظهوری^۲

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

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

دریافت: ۹۲/۲/۱۰، پذیرش: ۹۲/۸/۱۹

چکیده

کاتالیزور متالوسن $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ به روش اصلاح شده در دمای محیط سنتز شد. سپس، با استفاده از آن ترپلیمر شدن اتیلن، پروپیلن و دیان در شرایط مختلف ترپلیمر شدن مانند نسبت‌های متفاوت خوراک مونومرها، نسبت کمک‌کاتالیزور و دمای پلیمر شدن انجام شد. بیشترین فعالیت ترپلیمر شدن کاتالیزور در حدود $1700 \text{ kg}_{\text{EPDM}}/\text{mol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$ در فشار ۴ bar، دمای پلیمر شدن 60°C و نسبت خوراک مونومرها (E/P) ۶۷/۳۳ به دست آمد. تغییرات فعالیت کاتالیزور نسبت به تغییرات غلظت کمک‌کاتالیزور و دمای پلیمر شدن از نوع زنگوله‌ای بود. وزن مولکولی متوسط گرانیوی پلیمرها با افزایش فشار کل در نسبت‌های خوراک متفاوت افزایش یافت. از طرف دیگر، وزن مولکولی متوسط گرانیوی پلیمرها در مقادیر زیاد از نسبت کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور $([\text{Al}]/[\text{Zr}])$ و با افزایش دمای پلیمر شدن کاهش یافت. افزایش در غلظت مونومرهای پروپیلن و دیان در نسبت خوراک مونومرها سبب کاهش فعالیت کاتالیزور و وزن مولکولی متوسط گرانیوی شد. مقادیر نسبت سرعت بیشینه به سرعت در انتهای واکنش (DI) برای این نوع کاتالیزور در حالت‌های مختلف از ترپلیمر شدن نسبتاً زیاد بود که بیانگر سینتیک تخریبی برای پلیمر شدن با این کاتالیزور متالوسن است. افزایش مقدار $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ تا مقدار برابر ۵۰۰ سبب افزایش در مقادیر اتیلن و دیان (ENB%) وارد شده در ترپلیمر نهایی شد. درحالی که افزایش دمای پلیمر شدن، افزایش غلظت مونومر دیان و مونومر پروپیلن در نسبت‌های خوراک سبب کاهش مقدار اتیلن و افزایش مقدار دیان (ENB%) وارد شده در زنجیر ترپلیمر شد. دمای انتقال شیشه‌ای ترپلیمرهای تولید شده در محدوده 65°C تا 52°C بود. مطالعات ریزساختار برخی از ترپلیمرها تمایل برای تشکیل ساختار دسته‌ای را در زنجیر ترپلیمر نشان داد.

واژه‌های کلیدی

متالوسن،
ترپلیمر شدن،
کاتالیزور همگن،
ترپلیمر اتیلن پروپیلن دیان،
الاستومر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.mortazavi@ippi.ac.ir

مقدمه

پلیمر شدن اولفین‌ها و تهیه پلیمرهایی با ساختار مولکولی و خواص مشخص از مهم‌ترین زمینه‌های پژوهشی در شرکت‌های تولیدکننده و مراکز پژوهشی است. مصرف انواع مواد پلی‌اولفینی به سرعت در حال رشد است. اغلب، روش‌های تولید این مواد با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتاست [۱].

کاتالیزورهای گروه فلز واسطه به همراه متیل آلومینوکسان (MAO) به عنوان کمک کاتالیزور از گونه‌های فعال شناخته شده برای پلیمر شدن اولفینی هستند. خواص مراکز تک‌موضعی این نوع از کاتالیزورها به همراه امکان تغییر رفتار پلیمر شدن با استفاده از ساختار لیگاند متصل به آنها، علاقه‌مندی‌های بسیار زیادی را در جامعه علمی و صنعتی فراهم کرده است. بسته به نوع لیگاندهای متالوسن و تقارن آنها، این کاتالیزورها قابلیت کنترل دقیق مقدار کومونومرپذیری، وزن مولکولی و توزیع آن (MWD) را دارند [۲،۳]. کوپلیمر شدن پروپیلن با مقادیر زیاد اتیلن یا ترپلیمر شدن آنها با ۵-۲/۵ وزنی از دیان به عنوان مونومر سوم، مواد کشسان بی‌شکل را ایجاد می‌کند. این دسته از مواد کشسان که EPDM نامیده می‌شوند، رشد سریعی را در صنعت داشته‌اند. این پلیمرها علاقه‌مندی شدیدی را به‌ویژه در صنعت اتومبیل و در سایر مصارف مانند شیلنگ‌ها، درزبندها، برف‌پاک‌ها، سپرها، تسمه‌ها و در صنایع ساختمان‌سازی (سقف‌سازی) ایجاد کرده‌اند [۴]. خواص فیزیکی و مکانیکی این الاستومرها با تعیین ریزساختار و توزیع ترکیب شیمیایی مونومرها قابل پیش‌بینی است. روش‌های مختلفی برای تعیین ترکیب و توزیع ترکیب مونومرها گزارش شده است. اما روش‌های $^1\text{H NMR}$ و FTIR نتایج با صحت و دقت زیاد را نشان داده است [۵،۶]. استفاده از کاتالیزورهای بر پایه وانادیم به دلیل محصول دهی کم، سمی بودن فلز وانادیم و نیز زیاد بودن مقدار فلز باقی مانده در پلیمرهای حاصل از آنها مشکلاتی را در صنعت موجب شده است [۷]. در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی درباره پلیمر شدن اولفین‌ها با استفاده از کاتالیزورهای متالوسن مطرح شده است [۸-۱۰]. محرک اصلی این پژوهش‌ها دستیابی به خواص مناسب محصول نهایی، افزایش فعالیت این نوع کاتالیزورها در مقایسه با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا و پذیرش بیشتر کمک‌مونومر در آنها بوده است [۱۱،۱۲]. مقالات چاپ شده در زمینه ترپلیمرهای EPDM بسیار محدود است و نیز تعیین شرایط بهینه برای انجام ترپلیمر شدن به علت اهمیت صنعتی کمتر در مقالات بحث نشده است. بنابراین، در مقاله حاضر ابتدا کاتالیزور متالوسن با ساختار $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ به روش اصلاح شده مناسب‌تری [۱۳،۱۴] در مقایسه با سایر روش‌ها [۱۵،۱۶] ساخته شد. سپس، از کاتالیزور در فرایند ترپلیمر شدن اتیلن، پروپیلن و دیان استفاده شد و اثر عوامل مختلف در انجام فرایند

ترپلیمر شدن بررسی شد.

تجربی

مواد

الک مولکولی فعال 4A از شرکت Aldrich، اتیلن و پروپیلن با خلوص ۹۹٪ از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی و گاز نیتروژن با خلوص بیش از ۹۹/۹۹٪ از شرکت روهم تهیه و پس از عبور از ستون‌های حاوی الک مولکولی فعال و آزمایش با دستگاه‌های رنگ‌نگاری گازی برای تعیین مقدار رطوبت و CO استفاده شد. حد مجاز رطوبت و CO موجود در مونومرهای مصرفی باید کمتر از ۱۰ ppm باشد. زیرکونیم تتراکلرید و ایندن از شرکت Merck تهیه شد. محلول ۱۰٪ متیل آلومینوکسان و محلول ۱۰٪ متیل لیتیم و اتیلیدین نوربورنن ۹۸٪ از شرکت Aldrich تهیه شدند. تمام حلال‌های استفاده شده روی فلز سدیم و کلسیم هیدرید تقطیر و کاملاً خشک شدند. سپس، این حلال‌ها روی الک مولکولی فعال شده و نوار سدیم قرار گرفتند. حد مجاز رطوبت موجود در حلال‌های مصرفی باید کمتر از ۱۰ ppm باشد. مقدار رطوبت موجود در آنها با دستگاه کارل فیشر کنترل شد [۱۷]. برای کنترل جریان گازهای ورودی از جریان‌سنج‌های جرمی شرکت بروکس مدل DFS استفاده شد. برای به‌دست آوردن داده‌های سینتیکی و کنترل نسبت خوراک مونومرها از نرم‌افزار طراحی شده در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد که خروجی نرم‌افزار مقدار مصرف مونومرها را نسبت به زمان واکنش نشان می‌دهد. این نرم‌افزار با کنترل جریان از راه سخت‌افزار طراحی شده و ثبت داده‌ها از راکتور Buchi و جریان‌سنج‌های جرمی، فشار کل و نسبت جریان مونومرها را در هر نسبتی تنظیم می‌کند [۱۸].

دستگاه‌ها و روش‌ها

مقادیر اتیلن، پروپیلن و دیان وارد شده در پلیمر با دستگاه FTIR ساخت شرکت BRUKER مدل IF505 به ترتیب طبق روش‌های ASTM D1648 و D6047 معین شد [۵،۱۸]. برای شناسایی ریزساختار پلیمرها و تعیین درصد کومونومر از دستگاه $^{13}\text{C NMR}$ و حلال‌های تری‌کلروبنزن و ۲،۲،۱،۱-تتراکلرواتان دوتریم‌دار استفاده شد [۱۹]. اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای با استفاده از دستگاه DSC-PL مدل STA-780 انجام شد. روش عمل بدین ترتیب بود که ابتدا نمونه‌ها با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 100°C گرم شدند. سپس، به‌سرعت تا دمای -75°C سرد شده و به‌مدت ۱ min

مقادیر جابه‌جایی شیمیایی طیف به شرح زیر است [۱۳]:
 $^1\text{H NMR (Ind)}_2\text{ZrCl}_2$: 6.23 (d, 4H, Cp -H(1,3)), 6.55 (t, 2H, Cp -H(2)), 7.28-7.37 (m, 4H, Ar), 7.60-7.69 (m, 4H, Ar)

پلیمرشدن

برای انجام پلیمرشدن از راکتور Buchi یک لیتری استفاده شد. ابتدا حدود ۴۰۰ mL تولوئن خشک به عنوان محیط پلیمرشدن وارد راکتور شد. سپس، گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ از ستون‌های محتوی سیلیکاژل، KOH و الک‌های مولکولی فعال 4A عبور داده شد. برای عاری کردن محیط پلیمرشدن از هوا و اکسیژن، خلأ ۰/۱ bar و جریان متناوب نیتروژن در دمای ۸۵°C استفاده شد. وقتی که دمای پلیمرشدن تثبیت شد، راکتور با گازهای اتیلن و پروپیلن با نسبت معین اشباع شده و سپس به ترتیب مقادیر لازم از کمک‌کاتالیزور، مونومر دی‌ان و محلول کاتالیزور در تولوئن خشک به راکتور تزریق شد. پس از گذشت ۱ h، واکنش متوقف شده و محلول با متانول ۲٪ اسیدی رسوب داده شد. سپس، در دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ h در خلأ ۰/۱ bar خشک شد. از محصولات تولید شده فیلم‌های نازکی برای تعیین ترکیب شیمیایی و سایر آزمون‌ها تهیه شد.

نتایج و بحث

ترپلیمرشدن با استفاده از کاتالیزور بیسی‌این‌دیل دی‌کلرید
 ترپلیمرشدن در نسبت‌های مختلف از خوراک مونومرهای اتیلن،

در این دما ثابت نگه داشته شدند. مجدداً نمونه‌ها با سرعت ۲۰°C/min تا دمای ۱۰۰°C گرم شدند. آمیزه‌ها با استفاده از غلتک آزمایشگاهی مدل Polymix 200L ساخت آلمان و فرمول‌بندی مطابق روش استاندارد ASTM D3568 تهیه شدند. سرعت پخت، زمان برشتگی (t_3) و زمان پخت بهینه (t_{95}) آمیزه به وسیله رئومتر Zwick 4308 ساخت آلمان در دمای ۱۷۰°C اندازه‌گیری شد. روش کار مطابق استاندارد ASTM D3568 بود. برای تعیین وزن مولکولی متوسط گرانروی از گرانروی‌سنج آبلهود و حلال دکالین در دمای $1 \pm 135^\circ\text{C}$ استفاده شد. گرانروی‌سنج در حمام روغن سیلیکونی قرار داشت که دمای مدنظر را تأمین می‌کرد و با استفاده از معادله مارک - هوینک وزن مولکولی متوسط گرانروی محاسبه شد. مقدار $K = 0.38$ و $\alpha = 0.74$ در نظر گرفته شد [۱۷].

روش ساخت کاتالیزور

برای تهیه کاتالیزور از روش اصلاح‌شده (قابل انجام در دمای محیط) [۱۳، ۱۴] در مقایسه با سایر روش‌ها که باید در دمای منفی انجام شوند [۱۵، ۱۶] استفاده شد. بر این اساس حدود ۱۶ mmol از محلول متیل لیتیم ۱۰٪ به ۱۶ mmol ایندن در اترخشک اضافه شد. سپس، مخلوط برای حدود ۳۰ min تا ۶۰ min همزده شد. سپس به این محلول، مقدار ۱۰ mmol از زیرکونیم تتراکلرید محلول در ۲۰ mL تولوئن در دمای محیط اضافه شد و همزدن در حدود ۱-۲ h ادامه یافت. در این مرحله محلول زردرنگ حاصل صاف شد و باقی‌مانده با حلال دی‌کلرومتان خالص‌سازی شد. بازده کاتالیزور حدود ۷۲٪ بود. محصول به‌دست آمده با آزمون $^1\text{H NMR}$ شناسایی شد که

جدول ۱- نتایج حاصل از ترپلیمرشدن در نسبت‌های مختلف از خوراک مونومرها.

نسبت فشاری E/P در خوراک	مقدار ENB در خوراک (mol/L)	ENB در ترپلیمر (wt/.)	Et در ترپلیمر (wt/.)	وزن (g)	محصول‌دهی (kg _p /mol _{Zr} h)	DI*	M _v	T _g (°C)
۸۰:۲۰	۰/۰۵	۱	۸۵	۱۸/۷	۱۸۶۴	۵/۳	۲۶۵۰۰	-۶۰
۸۰:۲۰	۰/۱	۴	۸۳	۹/۷	۹۷۰	۵/۵	۲۵۰۰۰	-۵۳
۸۰:۲۰	۰/۱۴	۵	۷۷	۴/۲	۴۲۰	۵/۶	۲۴۰۰۰	-۵۴
۸۰:۲۰	۰/۱۹	۱۰	۷۴	۳/۲	۳۲۰	۵/۸	۲۲۵۰۰	-
۶۷:۳۳	۰/۰۵	۲	۷۲	۸/۷	۸۷۰	۶	۲۶۰۰۰	-۵۲
۶۷:۳۳	۰/۱	۶	۷۰	۲/۶	۲۶۰	۶/۵	۲۱۰۰۰	-
۵۰:۵۰	۰/۰۵	۳	۶۸	۲/۳	۲۳۰	۸	-	-
۵۰:۵۰	۰/۱	۷	۶۶	۲/۳	۲۳۰	۸/۲	۱۸۰۰۰	-

شرایط ترپلیمرشدن: دما ۶۰°C، زمان ۱ h، فشار داخلی ۱ bar، $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 750$ و $[\text{Zr}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.
 *DI = R_{pmax}/R_{p60min}

جدول ۲ - نتایج ترپلیمر شدن در نسبت ثابت خوراک $E/P = 80/20$.

[Al]/[Zr]	دمای ترپلیمر شدن (°C)	ENB در ترپلیمر (wt./.)	در Et ترپلیمر (wt./.)	وزن (g)	محصول دهی ($kg_p/mol_{Zr}h$)	DI	M_v
۲۵۰	۶۰	۳/۲	۷۸	۱/۵	۷۵	۶/۵	۲۲۰۰۰
۳۱۳	۶۰	۳/۲	۸۲	۵/۲	۲۶۰	۶/۶	۲۳۰۰۰
۳۷۵	۶۰	۳/۴	۸۵	۵/۵	۲۷۵	۶/۵	۲۴۰۰۰
۵۰۰	۶۰	۶/۹	۸۵/۵	۶/۴	۳۲۰	۷	۲۲۵۰۰
۶۲۵	۶۰	۴/۶	۸۵	۳/۱	۱۵۵	۶/۷	۲۱۰۰۰
۵۰۰	۴۰	۳/۵	۸۷	۴/۱	۲۰۵	۶/۵	۲۷۰۰۰
۵۰۰	۵۰	۵/۴	۸۶	۵/۴	۲۵۰	۶/۶	۲۵۰۰۰
۵۰۰	۷۰	۵/۶	۸۵	۵	۲۷۰	۷/۴	۲۱۰۰۰

شرایط ترپلیمر شدن: فشار داخلی ۱ bar، $[Zr] = 2 \times 10^{-3} mol/L$ ، $[Al] = 0/2 mol/L$ ، ENB و زمان ۱ h.

از طرفی با تغییر در نسبت $[Al]/[Zr]$ ، وزن مولکولی متوسط گرانروی پلیمرهای تولید شده در نسبت‌های کم افزایش و پس از رسیدن به نقطه بهینه کاهش یافت (شکل ۱). مقدار افزایش وزن مولکولی متوسط گرانروی در غلظت‌های کم کمک‌کاتالیزور می‌تواند به علت کم بودن احتمال انجام واکنش‌های انتقال به کمک‌کاتالیزور باشد. ولی، در غلظت‌های بیشتر چون نقش کمک‌کاتالیزور به عنوان عامل انتقال زنجیر پررنگ‌تر می‌شود، روند کاهشی در مقدار متوسط وزن مولکولی متوسط گرانروی مشاهده شد [۱۳،۲۰].

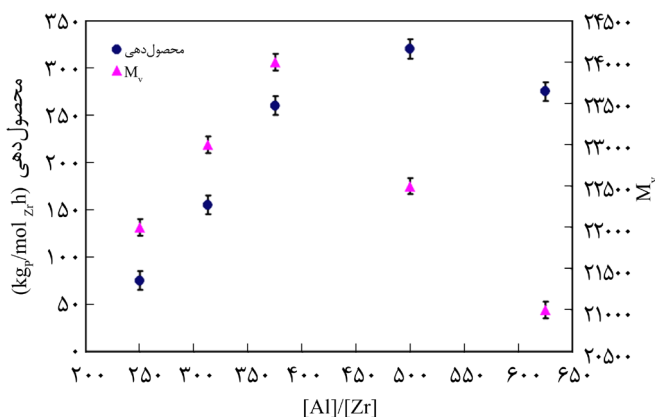
اثر تغییر دمای پلیمر شدن بر محصول دهی کاتالیزور و M_v ترپلیمرها

در نسبت بهینه $[Al]/[Zr] = 500:1$ اثر دمای پلیمر شدن بر محصول دهی کاتالیزور بررسی شد و رفتار زنگوله‌ای شکل (bell shape) با افزایش

پروپیلن و دیان (جدول ۱) انجام شد. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت مونومر دیان در خوراک کاهش در محصول دهی کاتالیزور، متوسط وزن مولکولی گرانروی، مقدار اتیلن وارد شده و افزایش در مقادیر DI (decay index)، نسبت سرعت بیشینه به سرعت در انتهای واکنش، مقدار $ENB/\%$ و دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شد. با کاهش سهم اتیلن در نسبت‌های خوراک $50:50$ و $E/P = 67:33$ (جدول ۲) تا کارایی کاتالیزور با تغییر این پارامترها مشخص شود. همچنین به موازات آن مقدار مشارکت مونومرها و خواص پلیمرهای نهایی بررسی شد.

اثر تغییر غلظت کمک‌کاتالیزور بر محصول دهی کاتالیزور و M_v ترپلیمرها

شکل ۱ رفتار ترپلیمر شدن را با تغییر در مقادیر نسبت کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور نشان می‌دهد. محصول دهی کاتالیزور در نسبت $[Al]/[Zr] = 500:1$ به بیشترین مقدار یعنی $320 kg_p/mol_{Zr}h$ رسیده و افزایش بیشتر این نسبت، منجر به کاهش فعالیت کاتالیزور شد. به‌طور معمول متیل‌آلومینوکسان برای آلکیل کردن کاتالیزور و تولید مرکز فعال عمل می‌کند. غلظت‌های زیاد کمک‌کاتالیزور در برخی موارد باعث تغییر در ساختار مراکز فعال با جابه‌جایی گروه‌های کلر با گروه‌های آلکیل می‌شود و در نتیجه سبب کاهش مقدار فعالیت کاتالیزور می‌شود [۲۰].



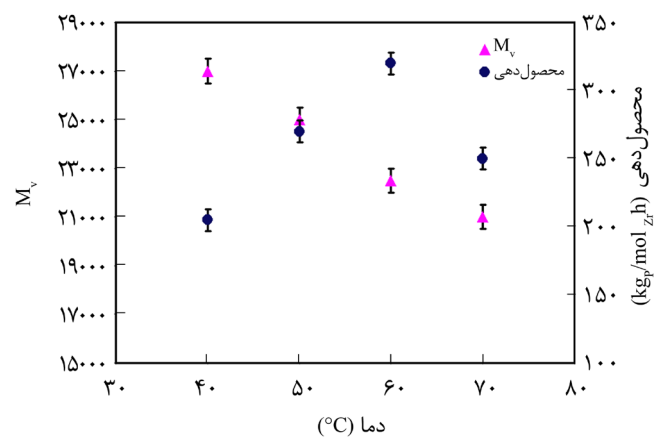
شکل ۱ - تغییرات محصول دهی کاتالیزور و وزن مولکولی متوسط گرانروی نسبت به $[Al]/[Zr]$ (شرایط ترپلیمر شدن مطابق جدول ۲).

دلیل تشکیل کمپلکس پایدارتر با این مونومر غیرفعال می‌شوند. در نهایت، بازده کاتالیزور کاهش می‌یابد، از طرفی با درون‌گذاری بیشتر این مونومر حجیم (دی‌ان)، درون‌گذاری مونومرهای اتیلن و پروپیلن کمتر می‌شود و در نهایت سبب کاهش متوسط وزن مولکولی گرانروی می‌شود. Haag و همکاران چنین رفتاری را برای کاتالیزور پل‌دار $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ گزارش کرده‌اند [۲۴].

Kaminsky و همکاران [۲۵] این روند کاهشی در محصول‌دهی را با افزودن مونومر دی‌ان در سامانه کاتالیزور $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ به‌ویژه در نسبت‌های خوراک غنی از پروپیلن مشاهده کرده‌اند. آنها این کاهش محصول‌دهی را به تفاوت در مقدار نسبت فعالیت این مونومر و حجیم بودن آن نسبت به دو مونومر دیگر نیز ارتباط داده‌اند [۲۶]. از طرفی، کاهش مقدار وزن مولکولی متوسط گرانروی نیز می‌تواند به کاهش سهم اتیلن در پلیمر نهایی که از درون‌گذاری کمتر این مونومر ناشی می‌شود، مربوط باشد [۲۶، ۲۷].

اثر تغییر فشارکل و نسبت خوراک بر محصول‌دهی کاتالیزور و M_v ترپلیمرها

اثر فشار کل ترپلیمرشدن و مقدار نسبت خوراک مونومرهای گازی بر محصول‌دهی و نیز وزن مولکولی متوسط گرانروی ترپلیمر در شرایط بهینه از نسبت کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور و دمای پلیمرشدن بررسی شد (جدول ۳). همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش در فشار کل سامانه ترپلیمرشدن مقدار محصول‌دهی کاتالیزور، وزن مولکولی متوسط گرانروی ترپلیمر و دمای انتقال شیشه‌ای افزایش نشان داد، در حالی که برای DI روند کاهشی مشاهده شد. این افزایش‌ها ناشی از افزایش غلظت مونومرها در محیط پلیمرشدن است [۱۳]. با کاهش سهم مونومر اتیلن در نسبت‌های خوراک ورودی،



شکل ۲ - اثر تغییرات دمای ترپلیمرشدن بر محصول‌دهی کاتالیزور و متوسط وزن مولکولی گرانروی (شرایط پلیمرشدن مطابق جدول ۲).

دمای پلیمرشدن مشاهده شد (شکل ۲). فعالیت کاتالیزور تا دمای پلیمرشدن 60°C افزایش و سپس کاهش یافت. این رفتار می‌تواند به دلیل غیرفعال شدن مراکز فعال در دماهای بیشتر یا در برخی موارد می‌تواند به کند شدن سرعت واکنش‌های رشد ارتباط داشته باشد [۲۱، ۲۲]. روند کاهشی وزن مولکولی متوسط گرانروی همچنین می‌تواند ناشی از افزایش واکنش‌های انتقال زنجیر در اثر افزایش دمای پلیمرشدن باشد (شکل ۲) [۲۳].

اثر تغییر غلظت دی‌ان بر محصول‌دهی کاتالیزور و M_v ترپلیمرها

با افزایش مقدار مونومر دی‌ان، کاهش در مقدار محصول‌دهی کاتالیزور و وزن مولکولی متوسط گرانروی مشاهده شد (جدول ۱) که افزایش نسبی مقدار DI نیز این موضوع را تا حدی تأیید می‌کند. چنین رفتاری در برخی از کاتالیزورهای متالوسن مشاهده شده است. زیرا، با افزایش بیشتر مونومر دی‌ان، تعداد زیادی از مراکز فعال به

جدول ۳ - نتایج ترپلیمرشدن در نسبت‌های مختلف از خوراک مونومرهای گازی در فشارهای متفاوت.

نسبت فشاری E/P در خوراک	در ENB ترپلیمر (wt./.)	در Et ترپلیمر (wt./.)	وزن (g)	محصول‌دهی (kgp/mol _{Zr} .h)	M_v	DI	T_g ($^\circ\text{C}$)
*۶۷:۳۳	۱/۲	۸۸	۱۲	۷۸۰	۳۰۰۰۰	۱۰	-۶۵
*۵۰:۵۰	۱/۸	۸۵	۸	۵۶۷	۲۹۰۰۰	۱۱	-۶۴
*۳۳:۶۷	۲/۴	۸۴	۷	۴۹۶	۲۷۰۰۰	۱۹	-۶۳
**۶۷:۳۳	۱/۴	۸۷	۳۴	۱۷۰۰	۳۲۵۰۰	۷	-۶۴
**۵۰:۵۰	۲	۸۰	۲۶	۱۳۰۰	۳۱۲۰۰	۸/۸	-۶۰
**۳۳:۶۷	۵/۵	۷۵	۲۰	۱۰۰۰	۳۰۰۰۰	۱۷	-۵۷

شرایط ترپلیمرشدن: دما 60°C ، زمان ۱ h، فشار داخلی $2 \text{ bar}^{(*)}$ و $4 \text{ bar}^{(**)}$ ، $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500 \text{ mol/L}$ ، $[\text{Zr}] = 2 \times 10^{-3}$ و $[\text{ENB}] = 0.4 \text{ mol/L}$.

بررسی خواص ترپلیمرهای حاصل

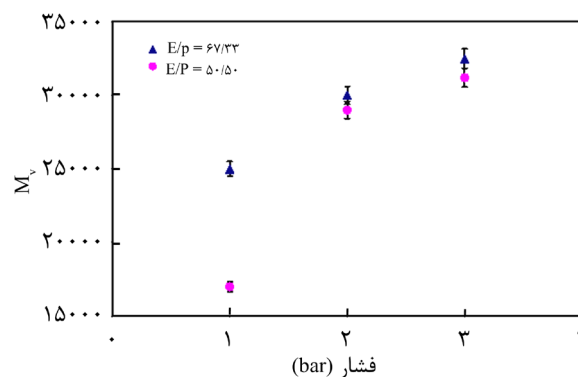
با توجه به نتایج به دست آمده در جدول های ۱ تا ۳ مشاهده می شود، مقادیر اتیلن (Et/%) و دیان (ENB/%) وارد شده در زنجیر ترپلیمر به شدت به عواملی مانند نسبت $[Al]/[Zr]$ ، دمای پلیمر شدن، غلظت مونومر دیان و مقدارهای مونومر اتیلن و پروپیلن در نسبت خوراک E/P ورودی وابسته است. به طوری که با افزایش دمای پلیمر شدن، غلظت مونومر دیان و نیز کاهش سهم مونومر اتیلن در نسبت خوراک E/P ورودی، کاهش در مقدار اتیلن وارد شده در زنجیر ترپلیمر مشاهده شد. از طرفی، با افزایش در پارامترهایی مانند غلظت دیان در خوراک ورودی، فشار کل و نیز کاهش سهم مونومر اتیلن در نسبت خوراک E/P ورودی، مقدار دیان (ENB/%) در ترپلیمر نهایی افزایش یافت. مشابه این رفتارها در برخی از مقالات گزارش شده است [۳۱-۳۳]، اما در فشارهای بیشتر (حدود ۴ bar) مقدار مشارکت دیان در ترپلیمر شدن تا حدی افزایش نشان داد (جدول ۳).

اثر تغییر نسبت غلظت کمک کاتالیزور به کاتالیزور بر خواص ترپلیمر حاصل

با افزایش نسبت $[Al]/[Zr]$ تا مقدار ۵۰۰، مقادیر Et/ و ENB/ پلیمر نهایی افزایش یافت (جدول ۳ و شکل ۴). Haag و همکاران گزارش کرده اند که مقدار مشارکت اتیلن در نسبت های کم از $[Al]/[Zr]$ بیشتر است که احتمالاً ناشی از درون گذاری آسان تر اتیلن در مقایسه با پروپیلن در این نسبت های کم است. بیشتر بودن مقادیر اتیلن وارد شده در محصول نهایی در نسبت های کم از $[Al]/[Zr]$ این موضوع را تأیید کرد [۲۴].

اثر تغییر دمای پلیمر شدن و غلظت دیان بر خواص ترپلیمر حاصل

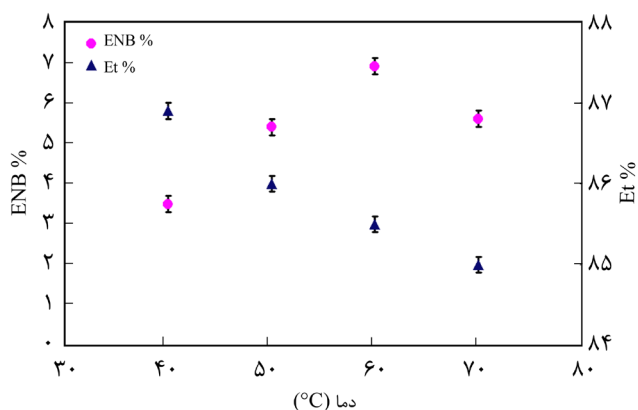
با افزایش دمای پلیمر شدن روند کاهشی در مقدار اتیلن وارد شده در



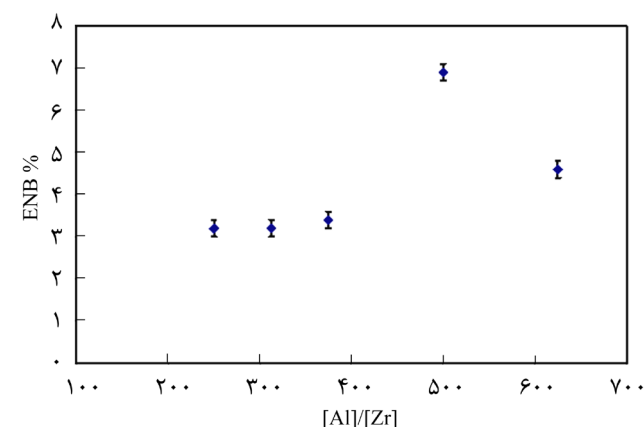
شکل ۳- اثر تغییر فشار کل بر مقدار وزن مولکولی متوسط گرانی در نسبت های مختلف خوراک (شرایط ترپلیمر شدن مطابق جدول ۳).

محصول دهی کاتالیزور و متوسط وزن مولکولی گرانی کاهش نشان داد، در حالی که مقادیر DI و دمای شیشه ای شدن افزایش یافت. کاهش محصول دهی کاتالیزور ناشی از اختلاف نسبت واکنش پذیری مونومرها نسبت به یکدیگر و مقدار پذیرش آنها به وسیله کاتالیزور مصرفی است [۲۸، ۲۹].

کاهش مقدار وزن مولکولی متوسط گرانی با افزایش پروپیلن در نسبت خوراک (شکل ۳)، نیز می تواند ناشی از کاهش ثابت های سرعت واکنش های رشد زنجیر و افزایش در ثابت های سرعت واکنش های انتقال زنجیر باشد [۲۴، ۳۰]. با افزایش سهم پروپیلن در خوراک، مقادیر DI نیز افزایش یافت که نمایانگر ناپایداری شدن سینتیک واکنش است که از اختلاف نسبت فعالیت مونومر پروپیلن با اتیلن و نیز حجیم بودن این مونومر ناشی می شود. از طرفی، افزایش درون گذاری بیشتر پروپیلن در پلیمر منجر به افزایش دمای شیشه ای شدن پلیمرهای نهایی شد (جدول ۳).



شکل ۵- اثر دمای ترپلیمر شدن بر مقدار Et/ و ENB/ (شرایط ترپلیمر شدن مطابق جدول ۳).

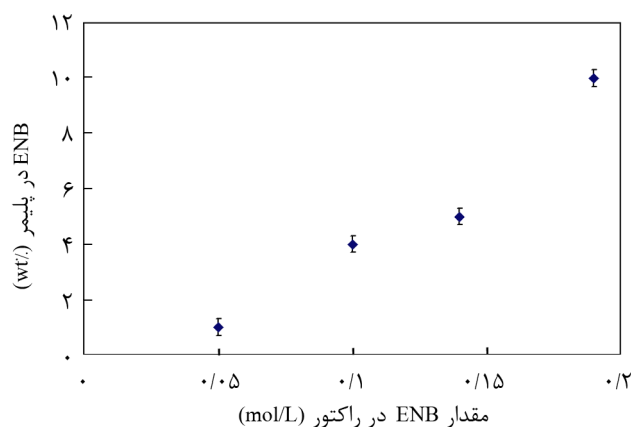


شکل ۴- اثر تغییر نسبت $[Al]/[Zr]$ بر مقدار دیان (ENB/%) در ترپلیمر حاصل (شرایط ترپلیمر شدن مطابق جدول ۳).

غلظت دیان در خوراک (0.05 mol/L) تا 1% وزنی دیان وارد زنجیر پلیمر شد (برای این غلظت از دیان در کاتالیزور وانادیمی مقادیر کمتر $0.3\% - 0.1\%$ درون‌گذاری از مونومر دیان گزارش شده است) و در غلظت‌های بیشتر از مونومر دیان در خوراک تا 10% وزنی از دیان وارد زنجیر شده در حالی که برای کاتالیزورهای وانادیمی افزایش در غلظت مونومر دیان معمولاً منجر به واکنش‌های شبکه‌ای شده و به شدت مقدار دیان وارد شده در زنجیر و نیز محصول‌دهی کاتالیزور را کاهش می‌دهد، پژوهشگران این پدیده را ناشی از کم‌تر بودن ثابت غیرفعال‌سازی واکنش دیان با کاتالیزورهای متالوسن در مقایسه با کاتالیزورهای زیگلر - ناتای وانادیمی دانسته‌اند [۲۴،۳۵،۳۶].

بررسی ریزساختار برخی از تریپلیمرهای تولیدی

^{13}C NMR یکی از روش‌های سودمند برای بررسی ریزساختار پلیمرهاست [۳۷]. در این کار نیز برخی از نمونه‌ها با این روش بررسی شدند. نتایج حاصل از محاسبات سه‌تایی‌ها در جدول ۴ آمده است، با افزایش در مقدار قطعه‌های EEE، بلورینگی نمونه‌ها افزایش یافت. برای محصولاتی که در آنها نسبت خوراک اولیه $E/P < 1$ بود، روند کاهشی در مقدار قطعه‌های EEE مشاهده شد. توزیع سه‌تایی‌ها PPP کوچک و در برخی موارد نزدیک به صفر بود. موارد مشابه برای برخی از سامانه‌های متالوسن گزارش شده است [۳۰،۳۷]. مقادیر سه‌تایی EEE حتی در نسبت‌های $E/P < 1$ غالب بود و با افزایش مقدار اتیلن در پلیمر نهایی مقدار قطعه‌های EEE افزایش و مقدار PPP کاهش نشان داد. توزیع‌های متناوب که مربوط به حالت‌های EPE و PEP است، مقادیر کم داشتند. توزیع سه‌تایی‌ها تمایل به تشکیل کوپلیمر قطعه‌ای را نشان داد، چنین شاخص‌هایی در برخی از کاتالیزورهای زیرکونوسن بدون پل گزارش شده است که ناشی از مقادیر r_p و r_E برای این نوع از کاتالیزورهاست، به طوری که برای کاتالیزور بدون پل Cp_2ZrTi_2 ، r_p و r_E به ترتیب برابر 0.16 و



شکل ۶- اثر غلظت دیان (ENB) ورودی در خوراک بر مقدار دیان وارد شده در تریپلیمر (شرایط ترپلیمر شدن مطابق جدول ۳).

پلیمر مشاهده شد (شکل ۵). در دماهای کم پلیمر شدن ابتدا مقدار دیان وارد شده افزایش یافت و پس از دمای 60°C مقدار دیان وارد شده کاهش یافت. بیشترین مقدار $\text{ENB}/\%$ در دمای پلیمر شدن 60°C به دست آمد (شکل ۵). چنین رفتارهایی می‌تواند به انحلال کمتر مونومرها در دماهای بیشتر مربوط باشد که برای هر مونومر اثر ویژه به خود را دارد [۲۱،۳۴]. از طرفی، با افزایش مقدار غلظت مونومر دیان در خوراک مقدار $\text{ENB}/\%$ وارد شده در تریپلیمر افزایش یافت، در حالی که محصول‌دهی کاتالیزور کاهش یافت (جدول ۳). البته محصول‌دهی کاتالیزور متالوسن در بیشترین مقدار دیان حدود $320 \text{ kg}_p/\text{mol}_z\text{h}$ بود که همچنان نسبت به محصول‌دهی کاتالیزورهای زیگلر - ناتای وانادیمی که در محدوده $1/5 - 0.1 \text{ kg}_p/\text{mol}_z\text{h}$ گزارش شده بیشتر بود [۲۴،۲۶،۳۵]. در ضمن، با مقدار دیان کمتری در خوراک نسبت به کاتالیزورهای وانادیمی درون‌گذاری بیشتر از این مونومر در پلیمر مشاهده شد که از شاخص‌های کاتالیزور متالوسن نسبت به کاتالیزورهای وانادیمی است (شکل ۶). به طوری که در کمترین حد

جدول ۴ - نتایج حاصل از ^{13}C NMR و توزیع سه‌تایی برخی از نمونه‌های سنتز شده.

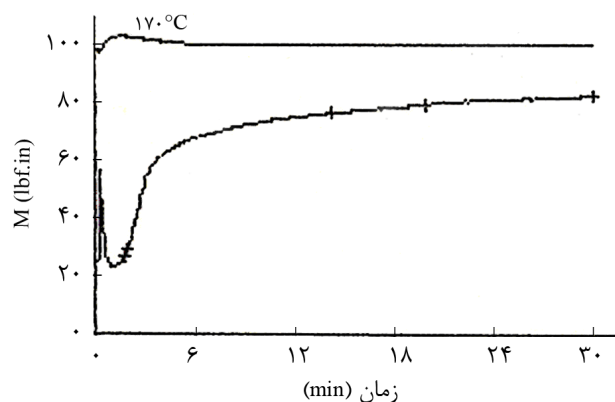
شماره	[Al]/[Zr]	فشارکل (bar)	نسبت E/P در خوراک	EEE	PEE+EEP	PEP	EPE	EPP+PPE	PPP
۱	۵۰۰	۱	۸۰:۲۰	۰/۹۴۵۷	۰/۰۱۵۹	۰	۰	۰/۰۱۵۹	۰/۰۲۴۳
۲	۲۵۰	۱	۸۰:۲۰	۰/۸۵۶۱	۰/۰۱۵۹	۰/۰۳۰۶	۰/۰۲۱۷	۰/۰۳۳۶	۰/۰۴۱۳
۳	۵۰۰	۴	۶۷:۳۳	۰/۷۳۳۲	۰/۱۵۲۴	۰/۰۰۳۸	۰/۰۷۹۸	۰/۰۰۰۴	۰/۰۳۰۲
۴	۵۰۰	۴	۵۰:۵۰	۰/۷۶۸۲	۰/۰۷۳۴	۰/۰۲۶۹	۰/۰۵۴۹	۰/۰۱۷۵	۰/۰۵۹۰
۵	۵۰۰	۴	۳۳:۶۷	۰/۷۲۵۱	۰/۰۰۹۷	۰/۰۵۳۳	۰/۰۵۳۳	۰/۰۰۹۷	۰/۱۴۸۷

شرایط: دما 60°C ، زمان 1 h ، $[\text{Zr}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ و $\text{ENB} = 0.14 \text{ mol/L}$.

افزایش گشتاور تا حدود ۱۰ min به ۹۰٪ مقدار خود می‌رسد که به آن زمان پخت ۹۰٪ گفته می‌شود. با گذشت حدود ۳۰ min گشتاور اعمالی ثابت می‌ماند که نشان می‌دهد تا این مدت تخریب عمده‌ای در نمونه رخ نداده و بیانگر پایداری گرمایی خوب نمونه است.

نتیجه گیری

کاتالیزور متالوسن با ساختار $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ سنتز شد که در ترپلیمر شدن محصول دهی مناسب را نشان داد. مقادیر DI برای این نوع کاتالیزور در حالت‌های مختلف نسبتاً زیاد بود که حاکی از سینتیک کاهش برای پلیمر شدن با این نوع کاتالیزور است. بیشترین محصول دهی کاتالیزور در نسبت $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500:1$ و دمای پلیمر شدن 60°C به دست آمد. فعالیت کاتالیزور در مجاورت دیان تا حدی کاهش نشان داد. با افزایش نسبت $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ تا مقدار ۵۰۰ مقادیر اتیلن وارد شده در ترپلیمر تا حدود ۸۵٪ افزایش یافت. مقدار دیان وارد شده در پلیمر نهایی نیز به بیشترین مقدار خود (۷٪) در $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500$ رسید و پس از این نسبت تا ۴٪ کاهش یافت. افزایش دمای پلیمر شدن سبب روند کاهش در مقدار اتیلن در پلیمر نهایی از ۸۷٪ تا ۸۵٪ شد. در حالی که مقدار دیان وارد شده در پلیمر، از مقدار ۳/۵٪ در دمای پلیمر شدن 40°C به حدود ۷٪ در دمای پلیمر شدن 60°C افزایش یافت. مطالعات ریزساختار برخی از ترپلیمرها نشان داد که تمایل کمی برای ساختار قطعه‌ای در زنجیر I_E و I_P به ترتیب برابر ۱۶ و ۰/۰۲۵ ترپلیمر وجود دارد.



شکل ۷ - منحنی پخت برای یکی از نمونه‌های سنتز شده (جدول ۳) با مشخصات E/P ۳۳/۶۷، Et ۷۵٪، ENB ۵/۵٪ و فشار داخلی ۴ bar.

۰/۰۲۵ در حالی که برای کاتالیزور پل دار $Et(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ این مقادیر برابر ۳۹۰ و ۲/۶ گزارش شده است [۳۸]، اصولاً کاتالیزورهای بدون پل تمایل بیشتری به پلیمر کردن اتیلن دارند که ناشی از ساختار آنها و پذیرش کمتر کومونومر در آنهاست [۳۰، ۳۵، ۳۷].

آزمون پخت

منحنی پخت یکی از نمونه‌های سنتز شده (جدول ۳) در شکل ۷ آمده است. در این شکل مشاهده می‌شود، ابتدا با افزایش دمای نمونه گرانیوی کاهش یافته است. بنابراین، گشتاور لازم کاهش می‌یابد. سپس، نمونه شروع به برشته شدن می‌کند و بین زنجیرها اتصالات عرضی تشکیل می‌شود. بنابراین، گشتاور شروع به افزایش می‌کند.

مراجع

- Galli P. and Vecellio G., The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century, *J. Polym. Sci. Part A.*, **42**, 394-415, 2004.
- Kaminsky W., *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1999.
- Metallocene-based Polyolefins*, Scheirs J. and Kaminsky W., (Eds.), Wiley Series in Polymer Science, Chichester, **1** and **2**, 2000.
- Jourdain E.P. and Wouters G., BPRI Seminar: New Challenges for the Polymer Transformer, 2009.
- Zohuri G.H., Vakili, M., Jamjah R., Ahmadjo S., and Nekomanesh M., 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**, 327-333, 2004.
- Nekoomanesh M., Zohuri G.H., Mortazavi M., Jamjah R., and Ahmadjo S., Structural Analysis of Ethylene Propylene Copolymer Synthesized Using High Activity Bi-Supported Ziegler-Natta Catalyst, *Iran. Polym. J.*, **14**, 793-798, 2005.
- Haag M.C., Dos Santos J.H.Z., Stedile F.C., and Dupont

- J., Residual Metal Content in Ethylene-Propylene-Diene Monomers Synthesized Using Vanadium- and Zirconocene-Based Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1997-2003, 1999.
8. Li W., Wang J., Jiang B., Yanga Y., and Jieb Z., Ethylene Polymerization with Hybrid Nickel Diimine/Cp₂TiCl₂ Catalyst: A New Method to Prepare Blends of Linear and Branched Polyethylene, *Polym. Int.*, **59**, 617-623, 2010.
 9. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Mortazavi M.M., Zohuri G.H., Ahmadi M., and Bolandi S., Indirect Synthesis of Bis(2-PhInd)ZrCl₂ Metallocene Catalyst, Kinetic Study and Modeling of Ethylene Polymerization, *Chem. Eng. Technol.*, **34**, 249-256, 2011.
 10. Mortazavi M.M., Arabi H., Ahmadjo S., Nekoomanesh M., and Zohuri G.H., Comparative Study of Copolymerization and Terpolymerization of Ethylene/Propylene/Diene Using Metallocene Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 1838-1846, 2011.
 11. Awudza J.M. and Tait P.J.T., The "Comonomer Effect" in Ethylene/ α -Olefin Copolymerization Using Homogeneous and, Silica-Supported Cp₂ZrCl₂/MAO Catalyst Systems: Some Insights from the Kinetics of Polymerization, Active Center Studies, and Polymerization Temperature, *J. Polym. Sci. Part A.*, **46**, 267-277, 2008.
 12. Lopez Majada J.M., Palza H., Guevara J.L., Quijada R., Martinez, M.C., Benavente R., Perena J.M., Pereze E., and Cerrada M.L., Metallocene Copolymers of Propene and 1-Hexene: The Influence of the Comonomer Content and Thermal History on the Structure and Mechanical Properties, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1253-1267, 2006.
 13. Mortazavi M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Ahmadjo S., Nekoomanesh M., and Ahmadi M., Ethylene Homo- and Copolymerization Using a Bis-IndZrCl₂ Metallocene Catalyst: Structural Composition Distribution of the Copolymer, *Macromol. React. Eng.*, **3**, 263-270, 2009.
 14. Mortazavi M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Nekoomanesh M., and Ahmadjo S., International Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins, Montreal, Canada, 85-86, 2008.
 15. Park T.J., Woo B.W., Yoon S.C., and Shim S.C., An Efficient Synthetic Method of *ansa*-Zirconocene Dimethyl Complexes via Me₂ZrCl₂, *J. Organomet. Chem.*, **535**, 29-32, 1997.
 16. Waymouth R.M., Kravchenko R.L., Petoff J.M., and Hung, J., High Melting Polyolefin Copolymer Elastomers, Catalysts and Methods of Synthesis, *US Pat. 6518378*, 2003.
 17. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Mortazavi M.M., EPDM Preparation with Indenyl Based Metallocene Catalyst, IChEC 2011, Kish Island, Iran, 2011.
 18. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Mortazavi M.M., Synthesis of (Ind)₂ZrCl₂ Catalyst for Copolymerization of Ethylene and Propylene: Parameters Effect on Productivity, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 379-386, 2011.
 19. Mortazavi M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Ahmadjo S., Nekoomanesh M., and Ahmadi M., Copolymerization of Ethylene/ α -Olefins Using Bis(2-phenylindenyl)Zirconium Dichloride Metallocene Catalyst: Structural Study of Comonomer Distribution, *Polym. Int.*, **59**, 1258-1265, 2010.
 20. Chien J.C.W. and Sugimoto R., Kinetics and Stereochemical Control of Propylene Polymerization Initiated by Ethylene Bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) Zirconium Dichloride/Methylealuminoxane Catalyst, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 459-470, 1991.
 21. Pipatpratanporn P., Jongsomjit B., and Praserttham P., Impact of Process Variables on Properties of Polypropylene Derived from the Supported Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts, *Iran. Polym. J.*, **16**, 123-131, 2007.
 22. Dos Santos J.H.Z., Rosa M.B., Krug C., Stedile F.C., Haag M.C., Dupont J., and Forte M.C.J., Effects of Ethylene Polymerization Conditions on the Activity of SiO₂-Supported Zirconocene and on Polymer Properties, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1987-1996, 1999.
 23. Do Couto Junior P.A., Nele M., and Coutinho F.M.B., Study on Ethylene Polymerization by Homogeneous Cp₂ZrCl₂/Methylaluminoxane Catalyst System, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1471-1476, 2002.
 24. Haag M.C., Dos Santos, J.H.Z., Dupont J., and Secchi, A.R., Dynamic Simulation and Experimental Evaluation of EPDM Synthesis with Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO Catalyst System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 425-438, 2000.
 25. Kaminsky W. and Miri M., Ethylene Propylene Diene Terpolymers Produced with a Homogeneous and Highly Active Zirconium Catalyst, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **23**, 2151-2164, 1985.
 26. Zohuri G.H., Vakili, M., Jamjah R., Ahmadjo S., and Nekoomanesh M., Comparative Polymerization of EPM and EPDM Using VCl₄ homogeneous Ziegler-Natta Catalyst and Characterization of EPDM Obtained, *Rubber Chem. Technol.*,

- 78, 682-693, 2005.
27. Bavarian N., Baird M.C., and Parent J.S., EPDM Synthesis by the Ziegler Catalyst $Cp^*TiMe_3/B(C_6F_5)_3$, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3248-3252, 2001.
 28. Arrowsmith D., Kaminsky W., Schauwienold A.M., and Weingarten U., EP(D)M Synthesis with Highly Active Homogeneous and Heterogeneous Metallocene/MAO-catalysts, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **160**, 97-105, 2000.
 29. Chien J.C.W. and He D., Olefin Copolymerization with Metallocene Catalysts. IV. Metallocene/Methylaluminoxane Ccatalyzed Olefin Terpolymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1609-1613, 1991.
 30. Ma L., Sheng Y., Hung Q., Zhao Y., Deng K., Li J., and Yang W., A Kind of Novel Nonmetallocene Catalysts for Ethylene Polymerization, *J. Polym., Sci. A: Polym. Chem.*, **46**, 33-37, 2008.
 31. Phoowakeereewiwat S., Jongsomjit B., and Praserttham P., Investigation of Diene Addition on Ethylene-Propylene (EP) Copolymerization with a Zirconocene Catalyst: Effects of Diene Types and E/P Ratios, *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 520-524, 2009.
 32. Malmberg A. and Lofgren B., The Production of Ethene/Propene/5-Ethylidene-2-Norbornene Terpolymers Using Metallocene Catalysts: Polymerization, Characterization and Properties of the Metallocene EPDM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 35-44, 1997.
 33. Zohuri G.H., Mortazavi M.M., Jamjah R., and Ahmadjo S., Copolymerization of Ethylene-Propylene Using High-Activity bi-Supported Ziegler-Natta $TiCl_4$ Catalys, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2597-2605, 2004.
 34. Grieken R., Carrero A., and Suarez I., Paredes B., Effect of 1-Hexene Comonomer on Polyethylene Particle Growth and Kinetic Profiles, *Macromol. Symp.*, **259**, 243-252, 2007.
 35. Sobhanmanesh K., Hajizadeh A., Comparative Studies on Ethylene/Propylene/Diene Terpolymerization, *Iran. Polym. J.*, **13**, 257-262, 2004.
 36. Haag M.H., Dos Santos J.H.Z., Stedle F.C., De araujo M.A., and Bauvol I.J.R., Synthesis and Characterization of EPDM Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 535-541, 1999.
 37. Randall J.C., A Review of High Resolution Liquid ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-based Polymers, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29**, 201-317, 1989.
 38. Kravchenko, R. and Waymouth, R.M., Ethylene-Propylene Copolymerization with 2-Arylidene Zirconocenes, *Macromolecules.*, **31**, 1-6, 1998.