

## Synthesis of $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Catalyst for Copolymerization of Ethylene and Propylene: Parameters Effect on Productivity

S. Ahmadjo<sup>1</sup>, H. Arabi\*<sup>1</sup>, M. Nekoomanesh<sup>1</sup>, G.H. Zohuri<sup>2</sup>, and M. Mortazavi<sup>1</sup>

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

2. Chemistry Group, Department of Science, Ferdowsi University of Mashhad,  
P.O. Box: 1436, Mashhad, Iran

Received 14 June 2010, accepted 17 January 2011

### ABSTRACT

**B**is(indenyl)zirconium dichloride as a catalyst was synthesized using a modified method at the room temperature. Polymerization of ethylene and copolymerization of ethylene and propylene were carried out by this metallocene catalyst. Ethylene propylene (P/E) feed ratios of 0.25, 0.5, 1, and 2 were employed into the copolymerization systems. Copolymerization conditions like cocatalyst/catalyst ratio, copolymerization temperature, feed ratio and the viscosity-average molecular weight ( $M_v$ ) changing with copolymerization temperature were investigated. Higher ratio of  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]=750:1$  increased the activity of the catalyst. However, higher concentration of the cocatalyst slightly reduced the activity. Viscosity-average molecular weight of polymer decreased with high ratio of  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ . The highest activity was obtained at  $60^\circ\text{C}$ . Increases in copolymerization temperature decreased the viscosity-average molecular weight and ethylene content of the polymeric products. Increases in propylene content of the feed ratio produced amorphous polymers with products of increased glass transition temperatures. Kinetic reaction displayed a decay type of reaction.

#### Key Words:

metallocene,  
copolymerization,  
polyethylene,  
ethylen-propylene copolymer,  
homogeneous catalyst

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [h.arabi@ippi.ac.ir](mailto:h.arabi@ippi.ac.ir)

# ساخت کاتالیزور بیس ایندنیل زیرکونیم دی کلرید برای کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن و بررسی اثر عوامل مختلف بر مقدار محصول دهی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و سوم، شماره ۵،  
صفحه ۳۸۶-۳۷۹، ۱۳۸۹  
ISSN : 1016-3255

سعید احمدجوا، حسن عربی<sup>۱\*</sup>، مهدی نکومنش حقیقی<sup>۱</sup>، غلامحسین ظهوری<sup>۲</sup>، مهدی مرتضوی<sup>۱</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۲- مشهد، دانشکده فروسای مشهد، دانشکده علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۴۳۶

دریافت: ۸۹/۳/۲۴، پذیرش: ۸۹/۱۰/۲۷

## چکیده

کاتالیزور متالوسن بیس ایندنیل زیرکونیم دی کلرید  $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  با روش اصلاح شده در دمای محیط سنتز شد. سپس، با استفاده از آن ابتدا پلیمر شدن اتیلن و در مرحله بعد کوپلیمر شدن اتیلن - پروپیلن بررسی شد. کوپلیمر شدن در نسبت های مختلف از خوراک ورودی اتیلن - پروپیلن ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۲ انجام شد. شرایط کوپلیمر شدن مانند اثر نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور، دمای کوپلیمر شدن، تغییرات نسبت خوراک ورودی مونومرها و تغییرات وزن مولکولی متوسط گرانیروی با دمای کوپلیمر شدن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از انجام آزمایش ها نشان می دهد، مقدار محصول دهی کاتالیزور با افزایش نسبت  $\text{Al/Zr}$  تا نسبت ۷۵۰ افزایش و با زیاد شدن این نسبت کاهش می یابد. در نسبت های مولی کم  $\text{Al/Zr} = ۷۵۰$  وزن مولکولی متوسط گرانیروی افزایش و بیش از این نسبت مقدار آن کاهش می یابد. بهترین محصول دهی کاتالیزور در دمای  $۶۰^\circ\text{C}$  حاصل می شود و افزایش دمای کوپلیمر شدن بیش از این مقدار باعث کاهش فعالیت کاتالیزور، وزن مولکولی متوسط گرانیروی و درصد اتیلن موجود در پلیمر می شود. با افزایش غلظت پروپیلن در نسبت پروپیلن به اتیلن خوراک ورودی پلیمر به سمت ساختار بی شکل تغییر یافته و دمای انتقال شیشه ای افزایش می یابد. سینتیک واکنش کوپلیمر شدن از نوع کاهشی تشخیص داده شده است.

## واژه های کلیدی

متالوسن،  
کوپلیمر شدن،  
پلی اتیلن،  
کوپلیمر اتیلن - پروپیلن،  
کاتالیزور همگن

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

## مقدمه

پلیمر شدن اولفین‌ها و تهیه پلیمرهایی با ساختار مولکولی و خواص مشخص یکی از مهم‌ترین زمینه‌های پژوهشی در شرکت‌های تولیدکننده این مواد و مراکز دانشگاهی و پژوهشی است. مصرف انواع مواد پلی اولفینی به سرعت در حال رشد است. اغلب، روش‌های تولید این مواد با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا انجام می‌شود. شروع استفاده از این کاتالیزورها به سال ۱۹۵۰ برمی‌گردد. این کاتالیزورها اغلب بر پایه تیتانیم و وانادیم هستند که سهم فلز واسطه وانادیم در تولید لاستیک اتیلن - پروپیلن (EPR) در این کاتالیزورها بیشتر است [۱-۴].

این الاستومرها کاربردهای مختلفی در صنایع ساختمانی، الکتریکی و خودروسازی دارند. در تهیه عایق پشت‌بام، روکش سیم و کابل، درزگیر، جدار خارجی تایر، شیلنگ‌های رادیاتور اتومبیل و به طور کلی وسایلی که نیازمند مقاومت در برابر مواد شیمیایی و ازون هستند، کاربرد دارند [۵، ۶]. 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  $^1\text{H NMR}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  و FTIR نتایج با صحت و دقت زیاد را نشان داده است [۷، ۴]. تولید صنعتی این الاستومرها به طور عمده بر پایه دو روش پلیمر شدن در محلول و تعلیقی انجام می‌شود، گرچه واحدهای پلیمر شدن فاز گازی نیز به تازگی به کار گرفته شده‌اند [۸، ۹].

کاتالیزورهای بر پایه وانادیم محصول دهی کمی دارند و با توجه به سمی بودن فلز وانادیم و زیاد بودن مقدار فلز باقی‌مانده در پلیمر آنها مشکلاتی را در صنعت ایجاد می‌کند [۱۱، ۱۰]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های زیادی در باره پلیمر شدن اولفین‌ها با استفاده از کاتالیزورهای متالوسن مطرح شده است [۱۵-۱۲]. محرک اصلی این پژوهش‌ها دست‌یابی به خواص جدید و بهتر محصول نهایی، افزایش فعالیت این کاتالیزورها در مقایسه با کاتالیزورهای زیگلر - ناتا و پذیرش بیشتر کمک مونومر است. استفاده از کاتالیزورهای متالوسن در ترپلیمر شدن نیز با استفاده از دی‌ان‌های مختلف گزارش شده است [۱۹-۱۶]. در این مقاله، در ابتدا کاتالیزور متالوسن با ساختار  $\text{Bis(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  با روش اصلاح شده مناسب‌تری [۱۵، ۱۴] در مقایسه با سایر روش‌ها در دمای محیط [۲۱، ۲۰] ساخته شد. سپس، با استفاده از آن در مرحله اول پلیمر شدن اتیلن در نسبت‌های مختلف از مونومر  $\text{Al/Zr}$  انجام شد و در مرحله بعد با افزایش نسبت‌های مختلف از مونومر دوم کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن در نسبت‌های مختلف خوراک انجام شد. اثر عوامل مختلف در انجام فرایند کوپلیمر شدن مورد بررسی قرار گرفت. اصولاً مقالات بسیار محدودی در زمینه کوپلیمرهای EPR به علت اهمیت صنعتی آن چاپ شده است، هم‌چنین، شرایط پلیمر شدن به کار گرفته شده کمتر در این مقالات بحث شده است.

## تجربی

## مواد

الک مولکولی 4A از شرکت Aldrich، اتیلن و پروپیلن از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی و گاز نیترژن از شرکت روهم تهیه و پس از عبور از ستون‌های خشک‌کن استفاده شدند. زیرکونیم تتراکلرید و ایندن از شرکت Merck تهیه شد. محلول ۱۰٪ متیل آلومینوکسان و محلول متیل لیتیم از شرکت Aldrich تهیه شد. تمام حلال‌های استفاده شده با سدیم و کلسیم هیدرید کاملاً خشک و تقطیر شدند و سپس روی الک مولکولی قرار گرفتند. برای کنترل جریان گازها از جریان‌سنج‌های جرمی شرکت بروکس استفاده شد. داده‌های سینتیکی و کنترل نسبت خوراک به کمک نرم‌افزار طراحی شده در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به دست آمد که خروجی نرم‌افزار مقدار مصرف مونومرها را نسبت به زمان واکنش نشان می‌دهد. این نرم‌افزار با کنترل جریان به وسیله سخت‌افزار طراحی شده و گرفتن داده‌های مناسب از راکتور بوچی و جریان‌سنج‌های جرمی فشار کل و نسبت جریان‌های مونومرها را در هر نسبت تنظیم می‌کند.

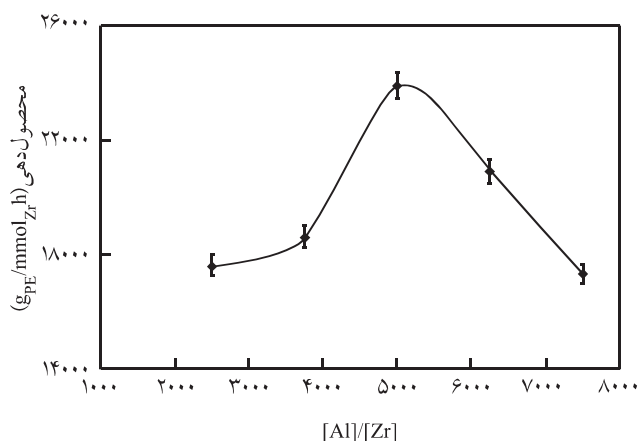
## دستگاه‌ها

مقادیر اتیلن و پروپیلن به وسیله دستگاه FTIR ساخت شرکت BRUKER مدل IF505 طبق روش ASTM D1648 معین شد. دمای انتقال شیشه‌ای با استفاده از دستگاه DSC-PL مدل STA-780 اندازه‌گیری شد. بدین ترتیب که ابتدا نمونه‌ها با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $100^\circ\text{C}$  گرم شدند، سپس به سرعت تا دمای  $75^\circ\text{C}$  سرد شده و به مدت ۱ min در این دما ثابت نگه‌داشته شدند. مجدداً نمونه‌ها با سرعت  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $100^\circ\text{C}$  گرم شدند. وزن مولکولی متوسط گرانیوی به وسیله گرانیوی سنج آبلهود و حلال دکالین در دمای  $135 \pm 1^\circ\text{C}$  معین شد. گرانیوی سنج در حمام حاوی روغن سیلکون قرار داشت که دمای مورد نظر را تأمین می‌کرد. با استفاده از معادله مارک هونیک وزن مولکولی متوسط گرانیوی محاسبه شد. مقدار  $\alpha$  و  $K$  در این معادله به ترتیب  $0.74$  و  $0.38$  در نظر گرفته شد.

## روش‌ها

## ساخت کاتالیزور

برای تهیه کاتالیزور از روش اصلاح شده‌ای استفاده شد که در مقایسه با سایر روش‌ها که در دمای منفی انجام می‌شوند در دمای محیط [۱۵، ۱۴] انجام می‌شود [۲۱، ۲۰]. بر این اساس حدود ۱۶ mL از محلول متیل لیتیم ۱/۶ مولار به ۱۶ mL ایندن محلول در دی‌اتیل اتر اضافه شد. پس از اضافه شدن کامل، مخلوط برای حدود ۳۰ تا ۶۰ min هم‌زده شد. سپس، به



شکل ۱ - اثر مقدار نسبت Al/Zr بر محصول دهی کاتالیزور در پلیمر شدن اتیلن.

تهیه شد و مقدار مناسبی از این ترکیب به راکتور اضافه شد. دما و فشار مونومر در راکتور تنظیم شد. سپس، در نسبت های مختلف از Al/Zr پلیمر شدن انجام شد. شکل ۱، اثر نسبت مولی Al/Zr را بر محصول دهی کاتالیزور نشان می دهد. برای برخی از کاتالیزورهای زیر کونوسنی با افزایش مقدار Al/Zr کاهش در مقدار فعالیت مشاهده شده است [۲۲، ۲۳] که همین روند در شکل ۱ نیز مشاهده می شود.

#### اثر نسبت اتیلن-پروپیلن بر کوپلیمر شدن

برای کوپلیمر شدن از مقادیر مناسب کاتالیزور و کمک کاتالیزور متیل آلومینوکسان، در نسبت های مختلف خوراک پروپیلن-اتیلن مطابق با داده های جدول ۱ استفاده شده است. با تغییر این نسبت ها نوع محصول از حالت نیمه بلوری به حالت بی شکل تغییر می یابد و نتایج مربوط به دمای شیشه ای شدن و مقدار درصد اتیلن در محصول این مورد را به خوبی تأیید می کند. با افزایش درصد پروپیلن در خوراک ورودی محصول دهی و درصد اتیلن موجود در پلیمر نهایی کاهش نشان داد (شکل ۲).

محلول مقدار ۱۰ mL از زیر کونیم تتراکلرید محلول در ۲۰ mL تولوئن اضافه شد و هم زدن در حدود ۱-۲ h ادامه یافت. در این مرحله، محلول زرد رنگ حاصل صاف و باقی مانده با حلال دی کلرومتان خالص سازی شد. بازده کاتالیزور حدود ۷۲ درصد بود. نتایج آزمون  $^1\text{H NMR}$  محصول به دست آمده به شرح زیر است:

$^1\text{H NMR}$ : ۶/۲۳ (d, ۴H, Cp-H(۱,۳)), ۶/۵۵ (t, ۲H, Cp-H(۲)), ۷/۲۸-۷/۳۷ (m, ۴H, Ar), ۷/۶۰-۷/۶۹ (m, ۴H, Ar)

#### نحوه پلیمر شدن

پلیمر شدن درون راکتور بوچی یک لیتری انجام شد. ابتدا، حدود ۴۰۰ mL تولوئن به عنوان محیط پلیمر شدن وارد راکتور شد. سپس، جریان متناوب گاز نیتروژن که از ستون های محتوی سیلیکاژل، KOH و الک های مولکولی 4A عبور می کرد، برای عاری کردن محیط پلیمر شدن از اکسیژن، پس از خلاء کردن برقرار شد. وقتی که دما در مقدار مورد نظر تثبیت شد، راکتور با گازهای اتیلن و پروپیلن با نسبت معین سیر شد. سپس، به ترتیب مقادیر لازم از کمک کاتالیزور و کاتالیزور تزریق شد. پس از گذشت زمان مورد نظر، واکنش متوقف و محلول به وسیله متانول ۲٪ اسیدی رسوب داده و سپس با متانول شست و شو داده شد. محصول در دمای  $60^\circ\text{C}$  برای مدت ۲۴ h زیر فشار کاهش یافته خشک شد. از این الاستومر فیلم های نازک برای تعیین ترکیب شیمیایی آن به وسیله FTIR تهیه شد.

#### نتایج و بحث

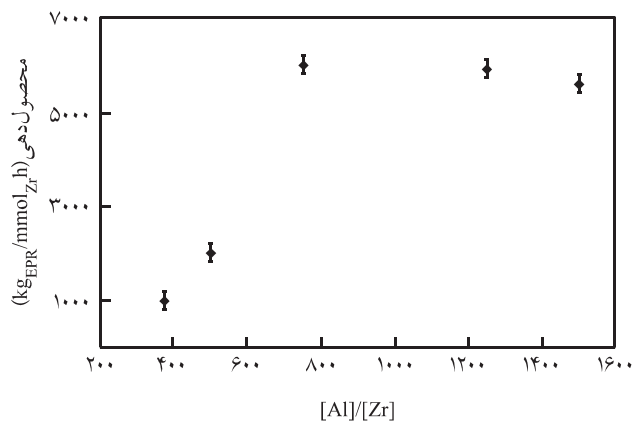
##### اثر تغییرات نسبت Al/Zr بر پلیمر شدن اتیلن

برای بررسی اثر تغییرات نسبت Al/Zr بر پلیمر شدن اتیلن، ابتدا محلولی از کاتالیزور با غلظت  $1 \mu\text{mol}$  و متیل آلومینوکسان با غلظت ۰/۵ مولار

جدول ۱ - نتایج حاصل از کوپلیمر شدن در نسبت های مختلف اتیلن - پروپیلن.

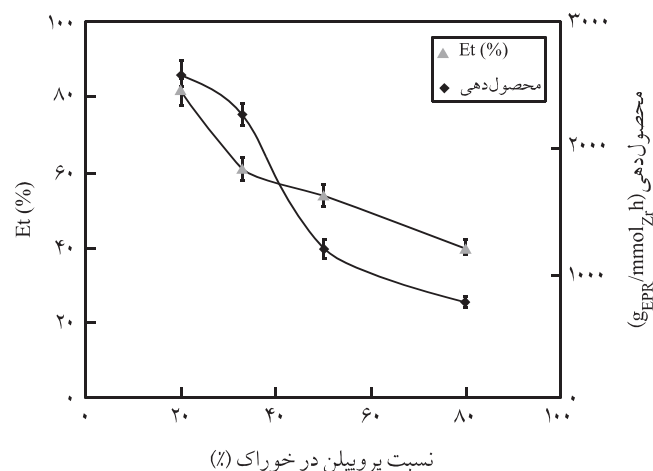
نسبت فشار اتیلن به پروپیلن	وزن محصول (g)	دمای انتقال شیشه ای ( $^\circ\text{C}$ )	درصد اتیلن در پلیمر	محصول دهی (gEPR/mmoleZr.h)
۲۰/۸۰	۲۵/۸	-۵۷	۸۲	۲۵۸۰
۳۳/۶۷	۲۲/۶	-۴۶	۶۱	۲۲۶۰
۵۰/۵۰	۱۲	-۳۹	۵۴	۱۲۰۰
۸۰/۲۰	۷/۶۳	-۳۰	۴۰	۷۶۳

شرایط کو پلیمر شدن:  $\text{Al/Zr} = ۷۵۰$  و  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Zr}] = 10^{-5} \text{mol}$ ,  $p = 1 \text{bar}$ .



شکل ۳ - اثر تغییرات نسبت Al/Zr بر محصول دهی کاتالیزور در کوپلیمر شدن.

در نسبت مولی  $Al/Zr = 750$  می رسد. پس از این نسبت با افزایش بیشتر مقدار کمک کاتالیزور و بزرگ تر شدن نسبت مولی Al/Zr محصول دهی تا حدی ثابت و سپس کاهش می یابد. Chein و همکاران گزارش کرده اند، فعالیت کاتالیزور  $Et(IndH_4)_2ZrCl_2/MAO$  در پلیمر شدن پروپیلن با افزایش مقدار Al/Zr تا نسبت 3000 و سپس در نسبت های بیشتر کاهش می یابد. رفتار مزبور به نقش کمک کاتالیزور در تشکیل گونه های فعال کاتالیزور و غیر فعال شدن آنها در نسبت های بیشتر نسبت داده شده است [24]. از طرفی، این رفتار را می توان به کمپلکس شدن بیش از حد ترکیب کمک کاتالیزور با مرکز فعال نیز نسبت داد که باعث غیر فعال شدن مراکز فعال می شود [22]. رفتار نسبتاً



شکل ۴ - اثر نسبت خوراک ورودی مونومرها بر محصول دهی کاتالیزور و درصد اتیلن موجود در پلیمر نهایی.

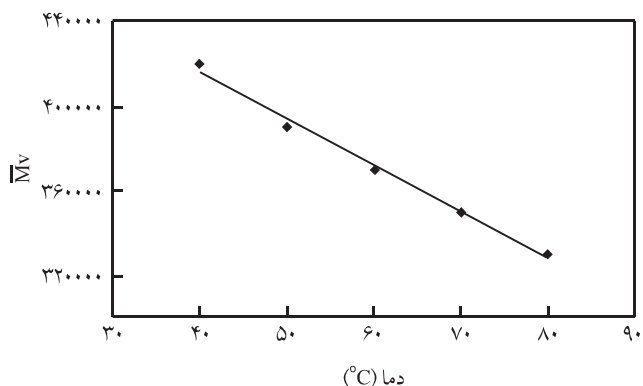
### اثر تغییرات نسبت Al/Zr بر کوپلیمر شدن

اثر مقدار تغییرات نسبت Al/Zr بر کوپلیمر شدن اتیلن - پروپیلن برای نسبت ثابت اتیلن - پروپیلن 20/80 و اثر آن بر مقدار محصول دهی و وزن مولکولی متوسط گرانروی در جدول 2 و شکل 3 نشان داده شده است. همان طور که در شکل 3 مشاهده می شود، با افزایش مقدار کمک کاتالیزور مقدار محصول دهی کاتالیزور افزایش یافته و سپس تقریباً در این نسبت ثابت می ماند. مشابه این رفتار در برخی از سامانه های متالوسنی گزارش شده است [22، 23]. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور، محصول دهی افزایش می یابد تا این که به بیشترین مقدار خود

جدول ۲ - نتایج حاصل از کوپلیمر شدن در نسبت خوراک ثابت اتیلن - پروپیلن 20/80.

نسبت مولی Al/Zr	دمای پلیمر شدن (°C)	وزن محصول (g)	محصول دهی (g <sub>EPR</sub> / (mmol <sub>Zr</sub> · h))	درصد اتیلن در پلیمر	وزن مولکولی متوسط گرانروی
375	60	10	1000	79	330000
500	60	20	2000	80	350000
750	60	60	6000	82	370000
1250	60	59	5900	83	340000
1500	60	56	5600	78	290000
750	40	45	4500	85	420000
750	50	55	5500	83	390000
750	70	57	5700	80	350000
750	80	35	3500	78	330000

شرایط کو پلیمر شدن:  $p = 1 \text{ bar}$  و  $[Zr] = 10^{-5} \text{ mol}$ .

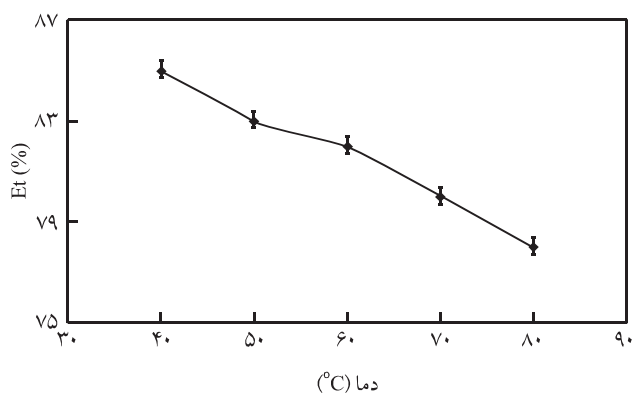


شکل ۶- اثر دمای کوپلیمر شدن بر وزن مولکولی متوسط گرانیوی پلیمر  $(\bar{M}_w)$ .

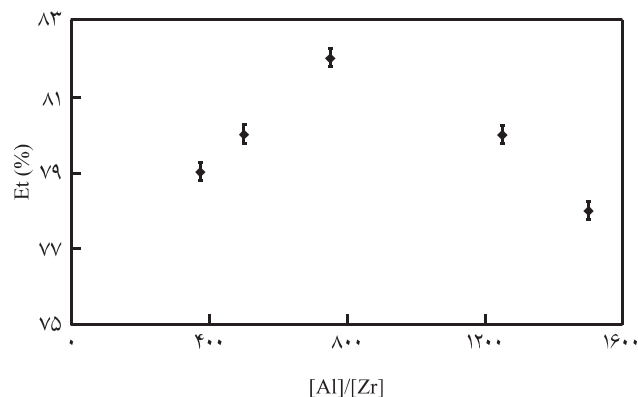
تخریب مراکز فعال کاتالیزور در دماهای بالاتر یا سرعت کم واکنش های رشد مرتبط دانست [۲۶، ۲۷]. با افزایش دمای پلیمر شدن، وزن مولکولی متوسط گرانیوی پلیمر به طور نسبتاً خطی کاهش می یابد. همان طور که در شکل ۶ دیده می شود، این رفتار ناشی از افزایش مقدار واکنش های انتقال زنجیر است که احتمال وقوع آنها در دماهای بالا بیشتر است [۵، ۲۸]. هم چنین، با افزایش دمای پلیمر شدن مقدار اتیلن در کوپلیمر نهایی کاهش یافته است (شکل ۷) که این رفتار نیز به کاهش انحلال پذیری مونومرها در دمای بالا پلیمر شدن ارتباط داده می شود [۳، ۲۶].

#### بررسی رفتار سینتیکی کاتالیزور

نمودار مقدار مصرف مونومرها با گذشت زمان که در حقیقت بیانگر رفتار سینتیکی کاتالیزور مورد نظر است، در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، نوع منحنی های به دست آمده کاهش می یابد و این نوع منحنی برای برخی از سامانه های متالوسنی نیز توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است [۱۴، ۱۵]. هر چه



شکل ۷- اثر دمای کوپلیمر شدن بر درصد اتیلن در پلیمر نهایی.

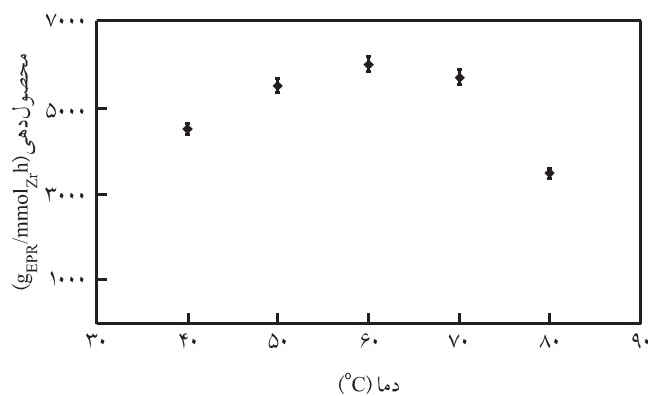


شکل ۴- اثر تغییرات نسبت Al/Zr بر درصد اتیلن در پلیمر نهایی.

مشابهی نیز برای وزن مولکولی متوسط گرانیوی مشاهده شد (جدول ۲) که افزایش وزن مولکولی متوسط گرانیوی در نسبت های کم ناشی از کمبود واکنش های انتقال زنجیر نسبت داده می شود. در حالی که در نسبت های زیاد واکنش های انتقال زنجیر به کمک کاتالیزور، واکنش غالب است و در نتیجه باعث کاهش در مقدار وزن مولکولی متوسط گرانیوی می شود [۲۵]. افزایش نسبت Al/Zr تا مقدار ۷۵۰ سبب افزایش مقدار درصد اتیلن در پلیمر نهایی شده و افزایش بیشتر این نسبت باعث کاهش در مقدار درصد اتیلن در پلیمر می شود (شکل ۴). این نتایج نشان می دهد، کاتالیزور در نسبت های زیاد Al/Zr تمایل بیشتری به پلیمر شدن پروپیلن در مقایسه با اتیلن دارد.

#### اثر تغییرات دمای کوپلیمر شدن

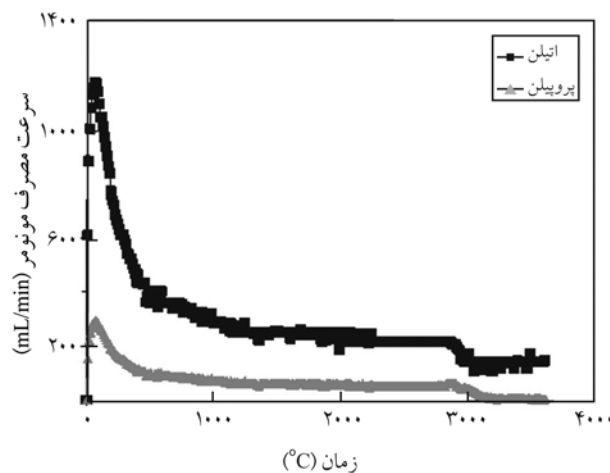
اثر دمای کوپلیمر شدن بر محصول دهی کاتالیزور در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، با افزایش دما تا حدود ۶۰°C محصول دهی افزایش یافته است. اما، پس از دمای ۶۰°C نسبتاً شدیدی در بازده کاتالیزور رخ می دهد. این موضوع را می توان به



شکل ۵- اثر دمای کوپلیمر شدن بر محصول دهی کاتالیزور.

## نتیجه گیری

در این پژوهش، کاتالیزور  $\text{Bis(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  با روش اصلاح شده سنتز شد و این کاتالیزور فعالیت مناسبی را در پلیمر شدن اتیلن و کوپلیمر شدن اتیلن - پروپیلن از خود نشان داد. بیشترین فعالیت کاتالیزور برای پلیمر شدن اتیلن و کوپلیمر شدن اتیلن - پروپیلن به ترتیب در نسبت های  $\text{Al/Zr}$  برابر ۷۵۰، ۵۰۰۰ به دست آمد. نتایج نشان می دهد، افزایش دمای پلیمر شدن تا دمای  $60^\circ\text{C}$  باعث افزایش محصول دهی کاتالیزور شده و افزایش بیشتر دمای پلیمر شدن محصول دهی کاتالیزور را کاهش می دهد. هم چنین، افزایش دمای پلیمر شدن باعث کاهش درصد اتیلن در پلیمر نهایی می شود. با افزایش مقدار پروپیلن در خوراک ورودی، خاصیت بی شکل بودن محصول کوپلیمر افزایش می یابد، در حالی که محصول دهی کاتالیزور به شدت کاهش می یابد. وزن مولکولی متوسط گرانیوی پلیمرهای به دست آمده در مقادیر زیاد  $\text{Al/Zr}$  و دماهای پلیمر شدن بالا به شدت کاهش می یابد و در نهایت رفتار سینتیکی کاتالیزور برای پلیمر شدن و کوپلیمر شدن از نوع کاهشی شناسایی شد.



شکل ۸ - رفتار سینتیکی کاتالیزور در کوپلیمر شدن اتیلن - پروپیلن در نسبت خوراک اتیلن - پروپیلن برابر ۰/۲۵ (شرایط کوپلیمر شدن:  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $[\text{Zr}] = 10^{-5} \text{ mol}$  و  $\text{Al/Zr} = 750$ ).

مقدار مونومر پروپیلن در خوراک ورودی بیشتر می شود، مقدار مصرف کلی مونومرها کاهش یافته و هم چنین محصول دهی کاتالیزور مورد نظر نیز کاهش شدید نشان می دهد (جدول ۱).

## مراجع

- 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.
- Chum P.S. and Swogger K.W., Olefin Polymer Technologies-History and Recent Progress at the Dow Chemical Company, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 797-819, 2008.
- Zohuri G.H., Vakili, M., Jamjah R., Ahmadjo S., and Nekomanesh M., Comparative Polymerization of EPM and EPDM Using  $\text{VCl}_4$  Homogeneous Ziegler-Natta Catalyst and Characterization of EPDM Obtained, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 682-693, 2005.
- 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.
- Zohuri G.H., Mortazavi M.M., Jamjah R., and Ahmadjo S., Copolymerization of Ethylene-Propylene Using High-activity Bi-supported Ziegler-Natta  $\text{TiCl}_4$  Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2597-2605, 2004.
- Tritto I., Boggioni L., and Ferro D.R., Metallocene Catalyzed Ethene- and Propene Co-Norbornene Polymerization: Mechanisms from a Detailed Microstructural Analysis, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 212-241, 2006.
- Martino S.D. and Kelchtermans M., Determination of Composition of Ethylene-propylene Rubbers Using  $^{13}\text{C}$ NMR Spectroscopy, *J. Polym. Sci.*, **56**, 1781-1786, 1995.
- Xu Z.G., Chakravarti S., and Ray W.H., Kinetic Study of Olefin Polymerization with a Supported Metallocene Catalyst. I. Ethylene/Propylene Copolymerization in Gas Phase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 81-114, 2001.
- Wang H., Chen W., Zheng G., and Li H., A Novel Method to Prepare a Metallocene Adduct Catalyst with Low Moisture Sensitivity, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3944-3948, 2006.
- Vasnetsov S.A., Terpolymerization with Homogenous Catalyst, Union Carbide, *EP Pat. 0712,871*, 1996.
- Dong Q., Fan Z.Q., Fu Z.S., and Xu J.T., Fractionation and

- Characterization of an Ethylene-Propylene Copolymer Produced with a  $MgCl_2/SiO_2/TiCl_4$ /Diester-Type Ziegler-Natta Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 1301-1309, 2008.
12. 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.
  13. Waymouth R.M., Kravchenko R.L., Bendig L.L., Moore E.J., Myers C.L., Quan R., and Ernest A.B., Catalyst System for High Melting Thermoplastic Elastomeric  $\alpha$ -Olefin Polymers and Plastomers, *US Pat. 6960550*, 2005.
  14. Mortazavi M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Nekoomanesh M., and Ahmadjo S., Investigation of Ethylene Polymerization with Synthesis BisIndZrCl<sub>2</sub> Metallocene Catalyst, *International Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins*, Montreal, Canada, 85-86, 2008.
  15. Mortazavi M.M., Arabi H., Zohuri G.H., Ahmadjo S., Nekoomanesh M., and Ahmadi M., Ethylene Homo- and Copolymerization Using a Bis-IndZrCl<sub>2</sub> Metallocene Catalyst: Structural Composition Distribution of the Copolymer, *Macromol. Reac. Eng.*, **3**, 263-270, 2009.
  16. Dolatkhuni M., Cramail H., and DefSieux A., Linear Non-conjugated Dienes from Biomass as Termonomers in EPDM Synthesis, *Macromol. Chem. Phys.*, **191**, 289-302, 1996.
  17. 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.
  18. 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.
  29. Friederichs N., Wang B., Budzelaar P.H.M., and Coussens B.B., A Combined Experimental-Molecular Modeling Approach for Ethene-propene Copolymerization with C<sub>2</sub>-Symmetric Metallocenes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **242**, 91-104, 2005.
  20. Park T.J., Woo B.W., Yoon S.C., and Shim S.C., An Efficient Synthetic Method of Ansa-zirconocene Dimethyl Complexes via  $Me_2ZrCl_2$ , *J. Organomet. Chem.*, **535**, 29-32, 1997.
  21. Lisowsky R.U.S., Process for the Synthesis of Monomethylmetallocenes and Dimethylmetallocenes and their Solutions Specifically for Use in the Polymerization of Olefins, *US Pat. 5,523,435*, 1996.
  22. Ahmadi M., Jamjah R., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Arabi H., Investigation of Ethylene Polymerization Using Soluble  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  Catalytic System via Response Surface Methodology, *Iran. Polym. J.*, **16**, 133-140, 2007.
  23. Zohuri G.H., Jamjah R., and Ahmadjo S., Polymerization of Ethylene Using  $Cp_2ZrCl_2$  Metallocene and Methylaluminoxane Homogeneous Catalyst System, *Iran. Polym. J.*, **14**, 111-116, 2005.
  24. 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/ Methylaluminoxane Catalyst, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 459-470, 1991.
  25. Kim J.D., Soares J.B.P., and Rempel G.L., Synthesis of Tailor-made Polyethylene through the Control of Polymerization Conditions Using Selectively Combined Metallocene Catalysts in a Supported System, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 331-339, 1999.
  26. 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.
  27. Xiao X., Sun J., Li X., Wang Y., and Schumann H., Ethylene Polymerization by Rigid Benzene Ring Centered Dinuclear Metallocene (Ti, Zr)/MAO Systems, *Eur. Polym. J.*, **43**, 164-171, 2007.
  28. Sun J., Liu X., Zhang H., Xiao X., Lin F., and Schumann H., Ethylene Polymerization by Phenylenedimethylene-Bridged Homobinuclear Zirconocene/Methylaluminoxane Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2193-2198, 2006.