

## Synthesis of Isotactic Polybutene-1 with Ziegler-Natta Catalyst

Shokoufeh Hakim<sup>1\*</sup>, Mehdi Nekoomanesh Haghighi<sup>1</sup>, Hengameh Honarkar<sup>2</sup>

1. Department of Polymerization Engineering, Faculty of Engineering, 2. Department of Polyurethane and Advanced Materials, Faculty of Polymer Science; Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 17 April 2022, accepted: 22 August 2022

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Butene-1 is in excess in the polyolefin plants of Iran. Considering the properties of isotactic polybutene-1, including high creep and environmental stress cracking resistances, excellent elastic reversibility and good chemical abrasion resistance, there is a need to localize it in Iran.

**Methods:** Polybutene-1 was synthesized with an industrial Ziegler-Natta catalyst. To do this, polybutene-1 was synthesized by coordination polymerization of butene-1 with the help of triethylaluminium (TEAL) cocatalyst in n-hexane. By changing the monomer pressure from 1 to 1.7 bar and hydrogen amount from 0.01 to 0.13 L a wide range of polybutene-1s with different properties was obtained.

**Findings:** The highest values of activity and isotacticity for 0.06 L hydrogen and 1.4 bar monomer pressure were  $24.76 \text{ kg}_{\text{PB-1}}/\text{g}_{\text{Ti}} \cdot \text{bar}_{\text{B-1}}$  and 97%, respectively. An increase in hydrogen led to a decrease in weight average molecular weight. Using cyclohexylmethyl dimthoxysilane as external electron donor, samples with weight average molecular weight from 149500 to 913000 g/mol, polydispersity index from 2.49 to 4.29, MFR from 0.19 to higher than 100 g/10 min, density from 0.876 to 0.911 g/cm<sup>3</sup> for crystalline form I, and isotacticity from 81% to 97% were synthesized. The highest polydispersity index was obtained for the sample synthesized under 1.4 bar monomer pressure and 0.01 L hydrogen. The lowest isotacticity index was related to the sample synthesized under 1 bar monomer pressure and 0.13 L hydrogen. This catalyst has the ability to produce polybutene-1 with a narrower molecular weight distribution compared to those reported in other works. Comparison of mechanical properties with those reported by other researchers showed an increase in elongation-at-break for the sample. With the expansion of operational conditions, variety of products and their commercialization will be possible.

#### Keywords:

polybutene-1,  
polymerization,  
physical properties,  
Ziegler-Natta,  
isotactic

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: S.Hakim@ippi.ac.ir

#### Please cite this article using:

Hakim S., Nekoomanesh Haghighi M., Honarkar H., Synthesis of Isotactic Polybutene-1 with Ziegler-Natta Catalyst, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 35, 163-174, 2022.

## سنتز پلی (۱-بوتن) تکسوارایش با کاتالیزگر زیگلر-ناتا

شکوفه حکیم<sup>۱\*</sup>، مهدی نکومنش حقیقی<sup>۱</sup>، هنگامه هنرکار<sup>۲</sup>

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵:

۱- پژوهشگاه مهندسی، گروه مهندسی پلیمریاسیون، ۲- پژوهشگاه علوم، گروه پلی یورتان و مواد پیشرفته

دریافت: ۱۴۰۱/۱/۲۸، پذیرش: ۱۴۰۱/۵/۳۱

### چکیده

**فرضیه:** ۱-بوتن مازاد در واحدهای پلی اولفین ایران وجود دارد. با توجه به خواص پلی (۱-بوتن) تکسوارایش، شامل مقاومت زیاد در برابر خزش، مقاومت در برابر ترک‌های ناشی از تنش محیطی، بازگشت‌پذیری کشسان عالی و مقاومت خوردگی شیمیایی خوب نیاز به بومی‌سازی آن در کشور وجود دارد.

**روش‌ها:** با استفاده از کاتالیزگر زیگلر-ناتا صنعتی، پلی (۱-بوتن) با روش پلیمرشدن کوئوردیناسیونی ۱-بوتن به کمک کاتالیزگر تری‌اتیل‌آلومینیم (TEAL) درون هگزان سنتز شد. از الکترون‌دهنده خارجی سیکلو هگزیل متیل‌دی‌متوکسی سیلان استفاده شد. با تغییر فشار مونومر از ۱ bar تا ۱/۷ bar و مقدار هیدروژن از ۰/۰۱ L تا ۰/۱۳ L گستره‌ای از خواص برای نمونه‌های سنتز شده به دست آمد.

**یافته‌ها:** بیشترین مقدار فعالیت و شاخص تکسوارایشی در ۰/۰۶ L هیدروژن و فشار مونومر ۱/۴ bar، به ترتیب  $24/76 \text{ kg}_{\text{PB-I}}/\text{g}_{\text{Ti}} \cdot \text{bar}_{\text{B-I}}$  و ۹۷٪ به دست آمد. نمونه‌هایی با متوسط وزن مولکولی وزنی  $149500 \text{ g/mol}$  تا  $913000 \text{ g/mol}$ ، شاخص پراکندگی وزن مولکولی ۲/۴۹ تا ۴/۲۹، شدت جریان مذاب  $10 \text{ min}/0.19 \text{ g}$  تا بیش از  $10 \text{ min}/1.00 \text{ g}$ ، چگالی  $0.876 \text{ g/cm}^3$  تا  $0.911 \text{ g/cm}^3$  برای شکل بلوری I و شاخص تکسوارایشی ۸۱٪ تا ۹۷٪ سنتز شد. بیشترین شاخص پراکندگی وزن مولکولی (توزیع پهن) به نمونه سنتز شده با فشار مونومر ۱/۴ bar و ۰/۰۱ L هیدروژن و کمترین شاخص تکسوارایشی به نمونه سنتز شده با فشار مونومر ۱ bar و مقدار هیدروژن ۰/۱۳ L مربوط است. قابلیت این کاتالیزگر در مقایسه با نتایج سایر پژوهش‌ها تولید محصول با توزیع وزن مولکولی باریک‌تر است. مقایسه خواص مکانیکی تنش در نقطه پارگی و مقدار ازدیاد طول تا پارگی با نتایج سایر کارهای پژوهشی نشان‌دهنده افزایش مقدار ازدیاد طول تا پارگی است. با گسترش شرایط عملیاتی تنوع نوع و تجاری‌سازی امکان‌پذیر است.

### واژه‌های کلیدی

پلی (۱-بوتن)،  
پلیمرشدن،  
خواص فیزیکی،  
زیگلر-ناتا،  
تکسوارایش

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

پلی (۱-بوتن) یکی از پلاستیک‌های ویژه و بسیار مهم است که به دلیل پایداری ابعادی زیاد در دماهای معمولی و زیاد، مقاومت خزشی زیاد، مقاومت در برابر ترک‌های ناشی از تنش محیطی، بازگشت‌پذیری کشسان عالی و مقاومت در برابر خوردگی شیمیایی خوب از سایر پلاستیک‌ها متمایز می‌شود. این نوع پلیمر برای اصلاح سایر پلی‌اولفین‌ها به کار می‌رود و سدی عالی در برابر رطوبت و عایق الکتریکی خوبی است و در درزگیرها و چسب‌های داغ نیز کاربرد دارد. پلی (۱-بوتن) تکسوارایش با وزن مولکولی زیاد در برابر سایش و اصطکاک مقاومت زیادی دارد و آن را می‌توان به آسانی با حجم زیاد مواد پرکننده مانند گرافیت، میکا، پشم شیشه آمیخت و برای ساخت محصولات کامپوزیتی گوناگون به کار برد [۱].

پنج ساختار بلوری مختلف I، II، III، I' و II' از پلی (۱-بوتن) شناسایی شده است که از این میان شکل‌های I و II بیشترین اهمیت را دارند. پلی (۱-بوتن) از حالت مذاب به شکل چهارگوشه‌ای II بلوری می‌شود که مشخصه آن رشته مارپیچ ۱۱/۳ است و دمای ذوب ۱۲۰-۱۰۰°C دارد. شکل بلوری II به آرامی با گذشت زمان به شکل بلور شش‌گوشه‌ای دوقلو (twinned hexagonal) با نام شکل I تبدیل می‌شود که مشخصه آن مارپیچ ۱/۳ و دمای ذوب ۱۳۶-۱۲۱°C است [۲]. تبدیل شکل بلوری II به شکل I از معادله Avrami پیروی می‌کند [۳].

حین تغییر وضعیت مارپیچی از شکل II به شکل I، طول زنجیر مولکول به مقدار ۱۴٪ افزایش و سطح مقطع به اندازه ۱۰٪ کاهش می‌یابد [۴]. بنابراین انتظار می‌رود، تنش‌ها نیز نقش مهمی در این تغییر شکل و تغییر وضعیت داشته باشند. از آنجا که پلی (۱-بوتن) با قالب‌گیری گرمایی شکل‌دهی می‌شود. بنابراین، خواص آن تحت تأثیر این انتقال شکل قرار می‌گیرد. همچنین انتقال شکل بلوری و شکل‌شناسی در فشار زیاد مانند ۱۰۰ atm بسیار سریع و در چند ثانیه تکمیل خواهد شد. طی واکنش پلیمرشدن ۱-بوتن، پلی (۱-بوتن) تولید می‌شود که از نظر بلوری شکل‌های III و I' را دارد [۵]. برای تبدیل به شکل II لازم است، پلی (۱-بوتن) در دمای ۲۰۰°C به مدت ۵ min ذوب شود [۳]. سپس، در دمای مدنظر ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰°C یا حتی دمای محیط بلوری شود که البته سرعت بلورش و تشکیل گویچه‌های شکل II در دمای بیشتر کندتر خواهد بود. پس از تشکیل ۱۰۰٪ گویچه‌های شکل II، نمونه باید حداقل یک هفته در دمای محیط باشد تا شکل I تشکیل شود. این نکته شایان ذکر است، شکل I حتی از حالت مذاب در فشار زیاد نیز به وجود خواهد آمد.

پلی (۱-بوتن) برای اولین بار در سال ۱۹۵۴ با استفاده از کاتالیزگر زیگلر-ناتا نسل اول سنتز شد. عوامل مختلفی در پلیمرشدن

۱-بوتن اثرگذارند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به اثر مقدار و نوع کمک‌کاتالیزگر و کاتالیزگر، دما، فشار، نوع الکترون‌دهنده داخلی و خارجی و مقدار هیدروژن به عنوان کنترل‌کننده وزن مولکولی اشاره کرد. کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا یکی از مهم‌ترین کاتالیزگرها برای سنتز پلی (۱-بوتن) به شمار می‌روند و طراحی آن‌ها برای ساخت آمیخته‌های این پلی‌اولفین با سایر پلی‌اولفین‌های مهندسی نیز از پژوهش‌های به روز در جهان است [۶]. این کاتالیزگرها از واکنش هالید فلز واسطه همچون  $TiCl_4$  و آلکیل فلزی همچون تری‌اتیل‌آلومینیم (TEAL) ساخته می‌شوند. در نسل چهارم این کاتالیزگرها، با استفاده از نگه‌دارنده منیزیم دی‌کلرید و آلکیل فتالات‌ها همچون دی‌ایزوبوتیل فتالات (DIBP) به عنوان الکترون‌دهنده داخلی و آلکوکسی سیلان‌ها همچون سیکلوهاگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی سیلان به عنوان الکترون‌دهنده خارجی محصولی با فعالیت و فضاویزیگی زیاد به دست می‌آید. Diao و همکاران [۷] اثر نوع و مقدار الکترون‌دهنده خارجی را بر فعالیت، شاخص تکسوارایشی و وزن مولکولی پلیمر بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، با افزودن ترکیبات آریل استر به عنوان الکترون‌دهنده، شاخص تکسوارایشی و وزن مولکولی پلیمرهای حاصل افزایش یافته در حالی که مقدار فعالیت کاهش می‌یابد. همچنین آن‌ها گزارش کردند، اثر الکترون‌دهنده خارجی در پلیمرشدن ۱-بوتن مشابه اثر آن در پلیمرشدن پروپیلن است.

Cui و همکاران [۸] اخیراً در ساخت کاتالیزگر زیگلر-ناتا بر پایه منیزیم دی‌کلرید برای سنتز پلی (۱-بوتن)، از پلی (پروپیلن اتر کربنات) دی‌ال‌ها به عنوان الکترون‌دهنده داخلی استفاده کردند. مقایسه آن‌ها با کاتالیزگری که دارای پلی‌پروپیلن گلیکول به عنوان الکترون‌دهنده داخلی بود، فعالیت بیشتر و فضاگزینی بهتری را نشان داد. وجود گروه‌های کربنات در ساختار الکترون‌دهنده داخلی نقش مهمی در افزایش عملکرد کاتالیزگر داشته است. هر دوی این الکترون‌دهنده‌های داخلی پیوندهای اتری دارند. پلی (۱-بوتن)‌های تولیدی دارای توزیع وزن مولکولی ۶/۰۴ تا ۸/۵۹ و متوسط وزنی وزن مولکولی ۲۶۴۰۰۰ g/mol تا ۳۳۷۵۰۰ g/mol بودند. آن‌ها در پلیمرشدن در فاز دوغابی با تغییر مقدار هیدروژن به بیشترین شاخص تکسوارایشی ۹۲٪ و در پلیمرشدن در فاز توده به شاخص ۹۴٪ دست یافتند. Yan و همکاران [۹] اثر کمک‌کاتالیزگرهای TEAL و تری‌ایزوبوتیل‌آلومینیم (TIBA) با نسبت‌های مختلف مولی Al/Ti را در پلیمرشدن ۱-بوتن بررسی کردند. برای هر دو نوع کمک‌کاتالیزگر، فعالیت تا نسبت ۳۰۰ افزایش یافت و پس از آن روند کاهشی نشان داد. در حالی که مقدار فعالیت برای کمک‌کاتالیزگر TEAL بیشتر از TIBA بود. در خصوص شاخص تکسوارایشی دیده شد، با افزایش نسبت Al/Ti،

مولکولی زنجیرها بلوری می‌شوند. جامد حاصل در پنتان جوشان حل شد، بخشی که حل نمی‌شود، پلی(۱-بوتن) با شاخص تک‌سوارایشی بسیار زیاد و لایه‌های ضخیم است. شاخص تک‌سوارایشی بخشی که در زایلن حل می‌شود و بخش‌هایی که در پنتان محلول بوده یا بلوری می‌شود، با روش  $^{13}\text{C-NMR}$  اندازه‌گیری شد. با این روش جداسازی جزء به جزء نظم فضایی زنجیرها در هر بخش تعیین شد که نتایج مستقل از وزن مولکولی زنجیرها بود.

در حال حاضر در ایران مونومر ۱-بوتن به صورت مازاد بر مصرف واحدهای پتروشیمی در حال تولید است. به همین دلیل با توجه به ویژگی‌های پلی(۱-بوتن) و تولیدنشدن آن در کشور، در این مقاله بر سنتز پلی(۱-بوتن) با کاتالیزگر زیگلر-ناتا صنعتی و شرایط عملیاتی مختلف تمرکز شده است. قابلیت سامانه کاتالیزگر صنعتی DQC602 به همراه سیکلوهگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان به عنوان الکترون‌دهنده خارجی در تولید پلی(۱-بوتن) تک‌سوارایش با مقادیر توزیع وزن مولکولی باریک‌تر نسبت به سایر پژوهش‌ها و تک‌سوارایشی مناسب ارائه شده است. تغییرات در ریزساختار و خواص فیزیکی در اثر تغییر مقدار هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر و نیز فشار مونومر بررسی شده است. تغییرات به دنبال تبدیل شکل بلوری II به I گزارش شده است. خواص ارائه‌شده منحصر به این کاتالیزگر زیگلر-ناتا است.

## تجربی

### مواد

کاتالیزگر صنعتی زیگلر-ناتا بر پایه  $\text{MgCl}_2$  با نام DQC602 با مقدار تیتانیوم ۲٪ از شرکت پلی‌پروپیلن جم تهیه شد. در این کاتالیزگر دی‌ایزوبوتیل فتالات الکترون‌دهنده داخلی است. از سیکلوهگزیل‌متیل‌دی‌متوکسی‌سیلان به عنوان الکترون‌دهنده خارجی نوع C برای پلیمرشدن استفاده شد. از تری‌اتیل آلومینیم به حالت محلول با غلظت ۱۰٪ (تهیه‌شده از شرکت پتروشیمی سازند اراک) به عنوان کمک‌کاتالیزگر استفاده شد. هگزان نوع صنعتی از شرکت پتروشیمی بندر امام تهیه شد و پس از تقطیر روی کلسیم هیدرید، روی الک مولکولی ۴ و نوار سدیم نگه‌داری شده و به عنوان حلال استفاده شد. دی‌اتیل اتر با خلوص ۹۶٪ از شرکت پارس‌شیمی تهیه و به عنوان حلال دستگاه استخراج سوکسله استفاده شد. گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت رهام تهیه شد و برای حذف رطوبت آن، از ستون‌های دارای الک مولکولی، سیلیکاژل و پتاس عبور داده شد. متانول نوع صنعتی از مجتمع پتروشیمی شیراز تهیه شد و برای

در مجاورت کمک‌کاتالیزگر TEAL، ابتدا شاخص تک‌سوارایشی افزایش یافت و سپس روند کاهشی نشان داد. در حالی که در مجاورت TIBA، شاخص تک‌سوارایشی نسبتاً افزایش یافته است. بهترین نتایج آن‌ها سنتز پلی(۱-بوتن) با متوسط وزن مولکولی در محدوده ۱۵۹۰۰۰ تا ۴۲۶۰۰۰ و توزیع وزن مولکولی ۳/۶۲ تا ۷/۸۷ بوده است. در مطالعه دیگری، Ren و همکاران [۱۰] پلیمرشدن ۱-بوتن را در مجاورت مقادیر مختلف کمک‌کاتالیزگر TEAL و TIBA انجام دادند. با افزایش مقدار کمک‌کاتالیزگر، ابتدا افزایش فعالیت و سپس کاهش دیده شد، در حالی که فضاویژگی به‌طور پیوسته کاهش یافت. آن‌ها اثر مقدار کاتالیزگر با تغییر دی‌ایزوبوتیل فتالات به عنوان الکترون‌دهنده داخلی بر فعالیت و فضاویژگی را در پلیمرشدن ۱-بوتن بررسی کردند. به گزارش آن‌ها، با افزایش نسبت  $[\text{DIBP}]/[\text{Mg}]$  به عنوان الکترون‌دهنده داخلی، درصد تیتانیوم کاهش یافت. از سوی دیگر در نبود الکترون‌دهنده داخلی، کمترین فعالیت و فضاویژگی حاصل شد و با افزودن الکترون‌دهنده داخلی تا مقداری مشخص، فعالیت و فضاویژگی افزایش یافت. نمونه‌های تولیدی دارای متوسط وزنی و وزن مولکولی در محدوده ۴۳۰۰۰۰ تا ۸۰۰۰۰۰ و توزیع وزن مولکولی ۶/۴۹ تا ۹/۱۳ بوده است.

He و همکاران [۱۱] نمونه‌های پلی(۱-بوتن) تک‌سوارایش را تولید کردند. بیشترین شاخص تک‌سوارایشی ۹۷٪، برای پلی(۱-بوتن) با وزن مولکولی  $550000 \text{ g/mol}$  بوده است. تنها بلورینگی اندازه‌گیری‌شده برای این نمونه پس از گذشت یک‌سال از تشکیل شکل II به مقدار ۵۸٪ با دمای ذوب متناظر  $125^\circ\text{C}$  بوده است. در مقاله به روش سنتز این نمونه‌ها و نوع الکترون‌دهنده و شرایط فرایندی در سنتز اشاره‌ای نشده است. [۶] Diao، [۸] Cui، [۱۰] Ren، [۹] Yan و همکاران آن‌ها درصد وزنی جزء حل‌ناپذیر از پلیمر در دی‌اتیل اتر را در روش استخراج با سوکسله به عنوان شاخص تک‌سوارایشی گزارش کردند. برای محاسبه فضاویژگی در برخی مراجع از روش  $^{13}\text{C-NMR}$  استفاده شده است [۱۲، ۱۳]. در این روش سیگنال اولین کربن متیلن در شاخه جانبی پلی(۱-بوتن) به عنوان حساس‌ترین هسته کربن از گروه پنج‌تایی (pentad) بررسی و تحلیل می‌شود. Zheng و همکاران [۱۴] ضمن ارائه روشی برای اندازه‌گیری شاخص تک‌سوارایشی پلی(۱-بوتن) مشخصات دو نمونه از جمله متوسط وزنی و وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی را برای نمونه اول ۱۹۱۰۰۰۰ و ۵/۱ و برای نمونه دوم ۴۸۰۰۰۰ و ۸/۳ گزارش کرده‌اند. در روش ارائه‌شده، نمونه‌ها در زایلن جوشان ابتدا حل شده، سپس در حالت هم‌دما در دمای  $20^\circ\text{C}$  - پلی(۱-بوتن) در زایلن به مدت ۲۴ h بلوری شد. بدین ترتیب زنجیرهای پلی(۱-بوتن) با نظم فضایی زیاد و مستقل از وزن

شد. این دستگاه مجهز به ابزار جانبی گرانروی سنجی، شامل ستون 2PL Olexis و حلال ۴،۲،۱-تری کلروبنزن (1,2,4-TCB)، (۰/۰۲۵٪) BHT) با شدت جریان ۱۰ mL/min، شناساگر Ls/RI/VISCO، فشار پمپ ۱/۵ MPa و دمای ۱۵۰°C بود. آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D882 با دستگاه مدل STM ساخت شرکت ایرانی ستام انجام شد. برای آزمون تجزیه دینامیکی مکانیکی گرمایی، دستگاه DMTA مدل Tritec 2000 ساخت شرکت Triton انگلیس، در شرایط کشش به کار گرفته شد.

### روش پلیمرشدن

برای شروع فرایند پلیمرشدن، واکنشگاه به مدت ۲ h در دمای ۹۰°C قرار داده شد و هم‌زمان نیز در خلأ قرار گرفت. سپس، چند مرحله با گاز نیتروژن پر و خالی شد تا از عاری بودن محیط واکنشگاه از آلودگی‌ها، اطمینان حاصل شود. پس از آن ۵۰۰ mL حلال هگزان خشک در جو نیتروژن به واکنشگاه تزریق شد. در این شرایط اجزای سامانه کاتالیزگر با فاصله زمانی یکسان درون واکنشگاه تزریق شدند. ابتدا کمک کاتالیزگر وارد شد، سپس الکترون‌دهنده خارجی و پس از آن محلول همگن‌شده کاتالیزگر تزریق شدند. در مرحله بعد، هیدروژن به کمک کنترل‌کننده جریان پرسی (press flow controller) مدل bpc 6010 با مقادیر متفاوت اضافه شد. پس از تنظیم دمای واکنشگاه فشار مونومر ۱-بوتن روی مقدار مدنظر تنظیم و پلیمرشدن در سرعت همزن ۶۰۰ rpm به مدت ۹۰ min انجام شد. پس از اتمام زمان پلیمرشدن، جریان گاز ۱-بوتن قطع و واکنشگاه از مونومر تخلیه شد. سرانجام تمام محتویات واکنشگاه خارج شده و به آن ضدحلال (متانول اسیدی) اضافه شد. پس از گذشت زمان کافی برای خشک‌شدن نمونه، پلیمر وزن شد. خشک‌شدن نمونه در خلأ با دمای ۴۵°C تا رسیدن به وزن ثابت ادامه یافت.

### نتایج و بحث

با انجام پلیمرشدن در مقادیر مختلف نسبت مولی Al/Ti، نسبت مولی بهینه برای داشتن بیشترین فعالیت برابر ۱۵۰ تعیین شد.

#### بررسی اثر مقدار هیدروژن

هیدروژن به‌عنوان عامل انتقال زنجیر در پلیمرشدن ۱-بوتن استفاده می‌شود. در جدول ۱، فعالیت، MFR، چگالی شکل بلوری I و II، شاخص تک‌سوارایشی، متوسط وزن مولکولی وزنی و شاخص پراکندگی وزن مولکولی نمونه‌ها با وجود مقادیر متفاوت هیدروژن

غیرفعال کردن کاتالیزگر در انتهای واکنش استفاده شد. ۱-بوتن نوع پلیمرشدن با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت پتروشیمی اراک دریافت شد.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

از واکنشگاه Buchiglasuster مدل UsterCH 8810- با حجم ۱ L و تحمل فشار ۶۰ bar برای پلیمرشدن استفاده شد. چرخاننده با چرخش آب، عمل گرم کردن واکنشگاه را انجام می‌دهد. دور همزن، فشار و دمای درون واکنشگاه با حسگرهایی اندازه‌گیری می‌شود که داخل آن قرار دارند. تنظیم و کنترل فشار داخل واکنشگاه با تنظیم‌کننده فشار انجام می‌شود. مقدار فضاویژگی نمونه‌ها با روش استخراج سوکسله اندازه‌گیری شد [۹،۱۵]. در این روش، اجزای غیربلوری محصول تولیدی یا به عبارتی جزء بی‌نظم پلیمر تولیدی، با حلال دی‌اتیل اتر خارج شده و درصد جزء فضاویژه یا بلوری به‌عنوان شاخص تک‌سوارایشی مشخص می‌شود. اندازه‌گیری شاخص تک‌سوارایشی با روش <sup>13</sup>C-NMR برای یک نمونه با دستگاه مدل Varian.Inova300، در حلال ۲،۲،۱،۱-تتراکلرواتان (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)، دمای ۱۲۰°C، تعداد پویش ۱۰۰۰۰ و بسامد ۵۷/۴۲ Hz در مرکز شیمی تجدیدپذیر دانشگاه بایرویت آلمان انجام شد. آزمون شدت جریان مذاب (MFR) با دستگاه Got Fert مدل MI-4 در شرایط دمای ۱۹۰°C و وزنه ۲/۱۶ kg انجام شد. چگالی نمونه‌ها با روش غوطه‌وری بر اساس استاندارد ASTM D792 اندازه‌گیری شد.

آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) روی نمونه‌ها با گرماسنج مدل DSC 1 ساخت شرکت MettlerToledu سوییس انجام شد. روش کار بدین ترتیب بود که ابتدا گرمایش از دمای محیط با سرعت ۵°C/min تا دمای ۲۰۰°C انجام شد تا تاریخچه گرمایی حذف شود. سپس، با بیشترین سرعت دستگاه که ۲۵°C/min است، سرمایش سریع انجام شد. به مدت ۲ min نمونه‌ها در دمای ۲۵°C ثابت نگه داشته شدند. بدین ترتیب شکل بلوری II تشکیل می‌شود. سپس، دوباره گرمایش با سرعت ۵°C/min انجام می‌شود تا دمای ذوب شکل بلوری II حاصل شود. در مرحله بعد برای به‌دست آوردن دمای ذوب شکل بلوری I باید دوباره تکه دیگری از نمونه سنتزی ابتدا در شرایط گرمایش قرار گیرد و پس از آن سرمایش سریع انجام شود تا شکل بلوری II تشکیل شود. سپس، این نمونه به مدت یک ماه نگه‌داری شده و دمای ذوب شکل بلوری I با آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی تعیین شد.

متوسط وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی، با دستگاه سوانگار ژل تراوشی (GPC) مدل DAWN HELEOS II (Agilent), PL\_GPC220 Wyatt Technology در مرکز تحقیقات پلیمر درسدن آلمان تعیین

جدول ۱- اثر هیدروژن بر فعالیت و خواص فیزیکی محصول (شرایط پلیمرشدن: هگزان ۵۰۰ mL، کاتالیزگر ۶۰ mg، نسبت مولی Al/Ti: ۱۵۰، Si/Al: ۱/۲۰، دمای واکنش ۵۰°C، زمان واکنش ۹۰ min، فشار مونومر ۱/۴ bar و \* نمونه بدون الکترون دهنده خارجی).

Table 1. Effect of hydrogen on the activity and physical properties of product (polymerization conditions: hexane 500 mL, catalyst 60 mg, Al/Ti molar ratio 150, Si/Al molar ratio 1/20, reaction temperature 50°C, reaction time 90 min, monomer pressure 1.4 bar, and sample\* without external electron donor).

No.	H <sub>2</sub> (L)	Density (g/cm <sup>3</sup> )		M <sub>w</sub> (kg/mol)	PDI	II (%)	MFR <sup>a</sup> (g/10min)	Activity (kg <sub>PB-1</sub> /g <sub>Ti</sub> .bar <sub>B-1</sub> )
		I	II					
1	-	0.911±0.01	0.893±0.01	913	3.48	87	0.19	1.41
2	0.01	-	Lack of sample	841.7	4.29	89	1.06	2.09
3	0.06	0.897±0.01	0.879±0.01	485.8	2.49	97	10.5	24.76
4	0.13	0.876±0.01	0.858±0.01	219.9	3.10	92	31.	16.54
5*	0.06	0.883±0.01	0.865±0.01	-	-	75	12.3	18.33

(a) 2.16 kg, 190°C.

از آنجا که با افزایش مقدار هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر انتظار می رود، وزن مولکولی کاهش یابد. بنابراین باعث افزایش مقدار MFR می شود. در انتهای جدول نتایج پلیمرشدن در مقدار ۰/۰۶ L هیدروژن بدون الکترون دهنده خارجی نیز آمده است. شاخص تک سوآرایشی برابر ۷۵ به دست آمد و افزایش در MFR مشاهده شد. Diao و همکاران [۷] نیز روند مشابهی گزارش کردند. با توجه به جدول ۱، نمونه هایی با متوسط وزن مولکولی وزنی از ۲۱۹۹۰۰ g/mol تا ۹۱۳۰۰۰ g/mol و شاخص پراکندگی ۲/۴۹ تا ۴/۲۹ سنتز شده است. از این میان، کمترین شاخص تک سوآرایشی به نمونه سنتز شده بدون هیدروژن مربوط بوده که معادل ۸۷٪ است. مقایسه نمونه ۲ با نمونه ۱ که بدون هیدروژن ساخته شد، نشان می دهد، با افزایش ۰/۰۱ L توزیع وزن مولکولی پهن شده است که دلیل آن افزایش درصد مولکول های با وزن مولکولی کم است. در شکل ۱ (a) تا ۱ (d)، توزیع وزن مولکولی نمونه های سنتز شده در شرایط مختلف هیدروژن نشان داده شده است.

مراکز فعال در کاتالیزگرهای نسل چهارم زیگلر-ناتا فضاگزین هستند و جاگیری ۲،۱- مونومر در بخش بی نظم بیش از بخش با نظم فضایی زیاد رخ می دهد. به همین صورت انتقال زنجیر با هیدروژن نیز متفاوت است [۱۹]. بنابراین، در نمونه ۳ با بیشترین تک سوآرایشی، توزیع وزن مولکولی باریک است. اما، در سایر نمونه ها با کم شدن تک سوآرایشی به دلیل افزایش بخش بی نظم، انتقال زنجیر با هیدروژن در این بخش سهم بیشتری پیدا می کند و توزیع وزن مولکولی پهن تر می شود. Ren و همکاران [۱۰] به این گزارش اکتفا کردند که با افزایش هیدروژن توزیع وزن مولکولی در نمونه ها کاهش یافته و

گزارش شده است. در نبود هیدروژن فعالیت زیادی حاصل نشد. اما، با افزودن هیدروژن، مشابه پلیمرشدن پروپیلن [۱۶] فعالیت دارای مقداری بهینه است و بیشترین مقدار فعالیت و شاخص تک سوآرایشی با روش استخراج سوکسله در مقدار ۰/۰۶ L هیدروژن ۲۴/۷۶ kg<sub>PB-1</sub>/g<sub>Ti</sub>.bar<sub>B-1</sub> و ۹۷٪ به دست آمد. به طور کلی، چون درشت مولکول در اثر واکنش های انتقال زنجیر (به کمک هیدروژن) از مرکز فعال کاتالیزگر جدا می شود، بنابراین دسترسی مونومر به مرکز فعال بیشتر می شود و غلظت مونومر در آن مرکز افزایش می یابد و سرعت پلیمرشدن زیاد می شود. همچنین هیدروژن باعث می شود، تعداد زنجیرهای پلیمری غیر فعالی (مرده) کم شوند که پیوند دوگانه انتهایی دارند و می توانند در تشکیل کمپلکس با مراکز فعال کاتالیزگر رقابت کنند. افزایش اکسایشی هیدروژن به یون های Ti<sup>2+</sup> باعث فعال شدن دوباره یون های Ti<sup>3+</sup> که قبلاً غیر فعال شده اند با هیدروژن کافت می شود [۱۰]. شاخص تک سوآرایشی در نمونه سوم مقدار بیشینه (۹۷٪) بود. Alshaihan و همکاران [۱۷] این فرضیه را ارائه کردند که در کاتالیزگر زیگلر-ناتا هیدروژن تمایل بیشتر به خاتمه زنجیرهایی دارد که (پس از جاگیری های ۲،۱- یا راسمیک) روی مراکز با فضاویژگی کمتر رشد می کنند. با افزایش بیشتر هیدروژن در نمونه چهارم، شاخص تک سوآرایشی کم می شود. درباره این کاهش می توان گفت، در مقادیر زیاد هیدروژن انتقال زنجیر در حال رشد پلیمر به هیدروژن آسان تر است. هر چقدر زنجیر پلیمر کوتاه تر باشد، به مقدار بیشتری در حلال دی اتیل اتر جوشان (که برای اندازه گیری شاخص تک سوآرایشی استفاده می شود) حل می شود [۱۸].

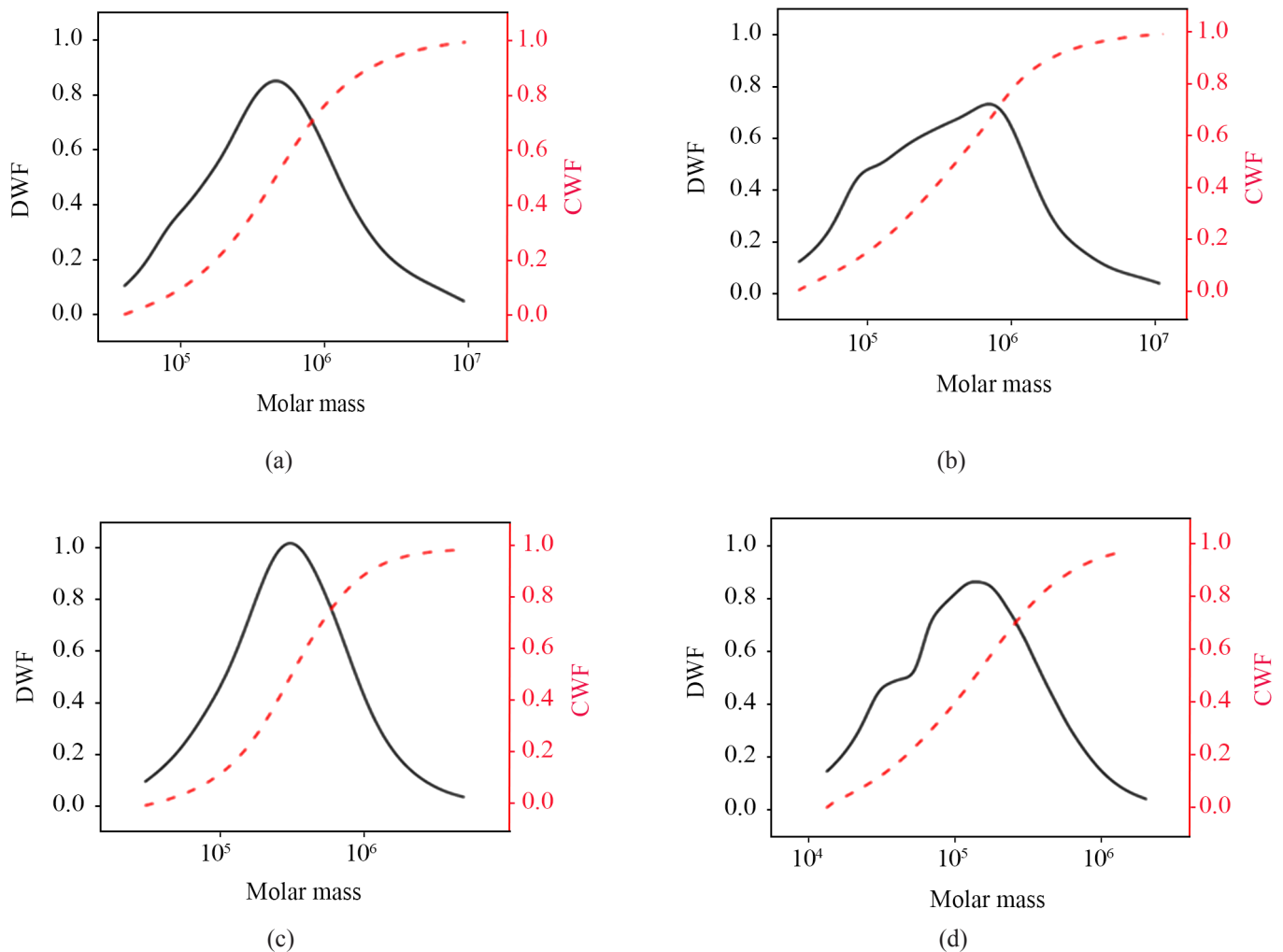
با بررسی MFR، روند افزایش از ۰/۱۹ g/۱۰ min در حالت بدون هیدروژن تا ۳۱/۲ g/۱۰ min در مقدار ۰/۱۳ L مشاهده شد.

جهت‌گیری و حتی مواد افزودنی در صورت انجام فرایند اختلاط بستگی دارد. افزایش بلورینگی هنگامی که هیدروژن به  $0.06$  و  $0.13$  L افزایش یافته (نمونه ۳ و ۴) شایان توجه است که به دلیل کاهش متوسط وزن مولکولی و نیز شاخص تکسوارایشی بیشتر آن‌هاست. مقایسه نمونه‌های ۵ و ۳ نشان می‌دهد، هنگامی که نمونه بدون الکترون‌دهنده خارجی سنتز شد، بلورینگی و دمای ذوب شکل‌های بلوری به‌ویژه شکل I نیز کاهش قابل ملاحظه‌ای یافت که به دلیل کاهش زیاد شاخص تکسوارایشی است.

نکته دیگر افزایش شایان توجه بلورینگی در نمونه ۴ بوده که با  $0.13$  L هیدروژن سنتز شده در مقایسه با نمونه ۳ که با  $0.06$  L هیدروژن سنتز شده است. کاهش شدید وزن مولکولی در نمونه ۴ سبب

شاخص تکسوارایشی و فعالیت تا حدی افزایش و سپس کاهش یافته است. Diao و همکاران [۷] همین روند را برای شاخص تکسوارایشی و فعالیت مشاهده کردند.

در جدول ۲ دمای ذوب و بلورینگی شکل I و II پلی(۱-بوتن) سنتز شده با مقادیر مختلف هیدروژن آمده است. دمای ذوب نمونه‌هایی که دچار ذوب اولیه و سپس سرمایش ناگهانی به دمای محیط شدند، پس از یک ماه با آزمون DSC تعیین شد تا از چگونگی تشکیل شکل بلوری I اطلاع به‌دست آید. کاملاً واضح است، بلورینگی شکل I از II بیشتر است. به‌طور کلی، تبدیل شکل II به I ممکن است، هفته‌ها به‌طول انجامد [۲۱، ۲۰]. این سرعت تبدیل به تاریخچه گرمایی، دما، وزن مولکولی، تکسوارایشی، شرایط مکانیکی تغییر شکل، فشار،



شکل ۱- توزیع وزن مولکولی نمونه‌های سنتز شده در مقادیر مختلف هیدروژن: (a) ۰، (b) ۰/۰۱ L، (c) ۰/۰۶ L، و (d) ۰/۱۳ L.

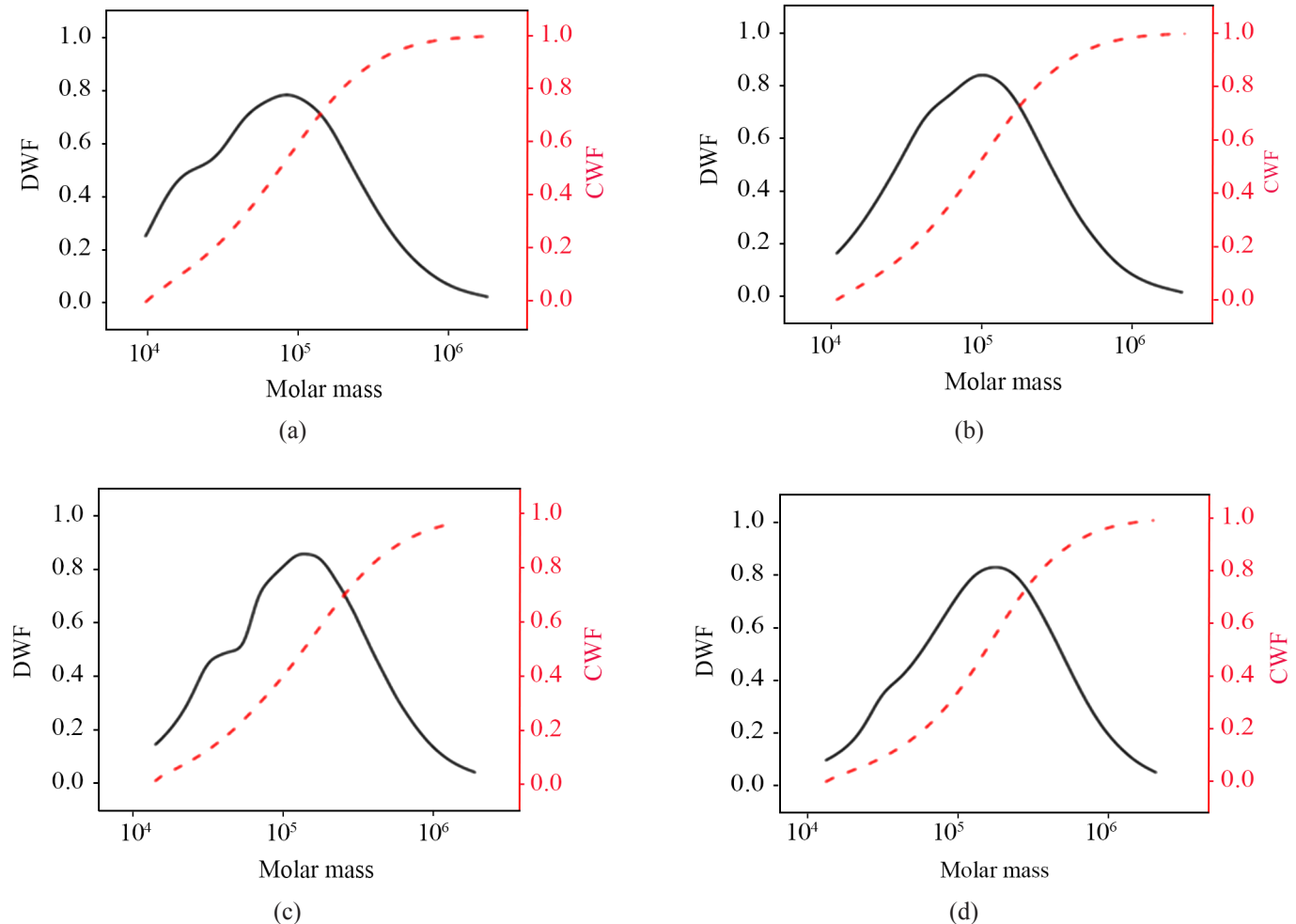
Fig. 1. Molecular weight distribution of samples synthesized with different amounts of hydrogen: (a) 0, (b) 0.01 L, (c) 0.06 L, and (d) 0.13 L.

حدی زیاد بود که از روزن دستگاه با وزنه  $2/16 \text{ kg}$  به سرعت سرازیر و اندازه‌گیری ممکن نشد. به تدریج با افزایش مقدار مونومر مقدار MFR روند کاهشی پیدا کرد که نشان‌دهنده افزایش وزن مولکولی است. با افزایش فشار مونومر فعالیت روند افزایشی داشت که به دلیل افزایش غلظت مونومر نزدیک به مراکز فعال کاتالیزگر و نیز امکان قطعه‌قطعه شدن کاتالیزگر در فشارهای بیشتر مونومر است. مقادیر چگالی نیز در جدول برای نمونه‌ها گزارش شده است. نکته شایان توجه طراحی شرایط پلیمرشدن برای تولید نمونه‌ها با بازه گسترده از شدت جریان مذاب و چگالی است که در جدول ۱ و ۳ دیده می‌شود. فشار مونومر روی شاخص پراکندگی وزن مولکولی اثر کمی داشته است، با توجه به اینکه هیدروژن با مقدار ثابت  $0/13 \text{ L}$  بوده است. در شکل‌های ۲ (a) تا ۲ (d) توزیع وزن مولکولی نمونه‌های

آسانی بلورش می‌شود. با کاهش وزن مولکولی و کاهش گره‌خوردگی، زنجیرها ممانعت کمتری را برای حرکت و قرارگیری در واحدهای بلوری دارند. گرچه برای نمونه ۴ شاخص تک‌سوآرایشی کاهش یافته است که خود می‌تواند بر بلورش اثر منفی بگذارد، چون بلورش تحت تأثیر نظم زنجیرهاست. نظم زنجیر زیاد باعث تشکیل لایه‌های ضخیم‌تر و دمای ذوب بیشتر می‌شود. البته چگالی و توزیع نقص‌های موجود در زنجیر نیز روی بلورش اثر دارند [۲۲].

### بررسی اثر مقدار فشار مونومر

جدول ۳ نتایج نمونه‌های سنتز شده در فشارهای مختلف ۱-بوتن را با استفاده از مقدار ثابت هیدروژن برابر  $0/13 \text{ L}$  نشان می‌دهد. با فشار ۱ bar مونومر با کمترین مقدار فعالیت به دست آمد. اما، مقدار MFR به



شکل ۲- توزیع وزن مولکولی نمونه‌های سنتز شده در فشارهای جزئی مختلف مونومر: (a) ۱ bar، (b) ۱/۱ bar، (c) ۱/۴ bar و (d) ۱/۷ bar.  
Fig. 2. Molecular weight distribution of samples synthesized with monomer at different partial pressures: (a) 1 bar, (b) 1.1 bar, (c) 1.4 bar, and (d) 1.7 bar.



جدول ۴- دمای ذوب و بلورینگی شکل I و II پلی (۱-بوتن) سنتز شده با فشارهای مختلف ۱-بوتن ( $T_{m1}$  و  $T_{m2}$  دماهای ذوب مربوط به تاریخچه اولیه ذوب هستند. داده‌های شکل I، یک ماه پس از تشکیل شکل II به دست آمده است. اعداد گزارش شده برای شکل I مربوط به این زمان است).  
Table 4. Melting temperature and crystallinity of form II and I of polybutene-1 synthesized at different pressures of butene-1 ( $T_{m1}$  and  $T_{m2}$  are melting temperatures related to initial melting history. The data for form I was obtained one month after formation of form II).

No	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$T_{m(II)}$ (°C)	$X_{c(II)}$ (%)	$T_{m(I)}$ (°C)	$X_{c(I)}$ (°C)
6	98	114	111	20	121	54
7	98	116	113	24	122	57
8	99	117	114	26	124	58
9	99	116	114	23	123	52

زیاد (متوسط وزن مولکولی کم) است، اما شاخص تکسوارایشی کم باعث بلورینگی کم نمونه شده است. در نمونه ۹، متوسط وزن مولکولی زیاد به بلورینگی کم آن منجر شده است و بر عامل شاخص تکسوارایشی غالب است. بلورینگی این نمونه‌ها نسبت به مجموعه جدول ۲ بیشتر است که به دلیل متوسط وزن مولکولی کمتر است. نتایج آزمون کشش نمونه ۸ در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج مربوط به زمان بلافاصله پس از تهیه فیلم پرس شده و ۲۸ روز پس از تهیه آن بوده است. مشاهده می‌شود، تنش در نقطه تسلیم و تنش در نقطه پارگی افزایش یافته است. اما افزایش طول تا پارگی کمی کاهش

جدول ۳- اثر فشار مونومر بر فعالیت و خواص فیزیکی محصول (شرایط پلیمرشدن: هگزان ۵۰۰ mL، کاتالیزگر ۶۰ mg، نسبت مولی Al/Ti ۱۵۰، نسبت مولی Si/Al ۱/۲۰، دمای واکنش ۵۰°C، زمان واکنش ۹۰ min و مقدار هیدروژن ۰/۱۳ L).

Table 3. Effect of monomer pressure on the activity and physical properties of product (polymerization conditions: hexane 500 mL, catalyst 60 mg, Al/Ti molar ratio 150, Si/Al molar ratio 1/20, reaction temperature 50°C, reaction time 90 min, and H<sub>2</sub> 0.13 L).

No.	P (B-1) (bar)	MFR* (g/10min)	PDI	$M_w$ (kg/mol)	II (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )		Activity (kg <sub>PB-1</sub> /g <sub>Ti</sub> ·bar <sub>B-1</sub> )
						I	II	
6	1	High value	3.378	149.5	81	-	Lack of sample	4.83
7	1.1	115	3.163	175.1	83	0.907±0.01	0.889±0.01	12.04
8	1.4	31	3.102	219.9	92	0.876±0.01	0.858±0.01	16.54
9	1.7	21	3.105	255.9	90	0.901±0.01	0.882±0.01	16.81

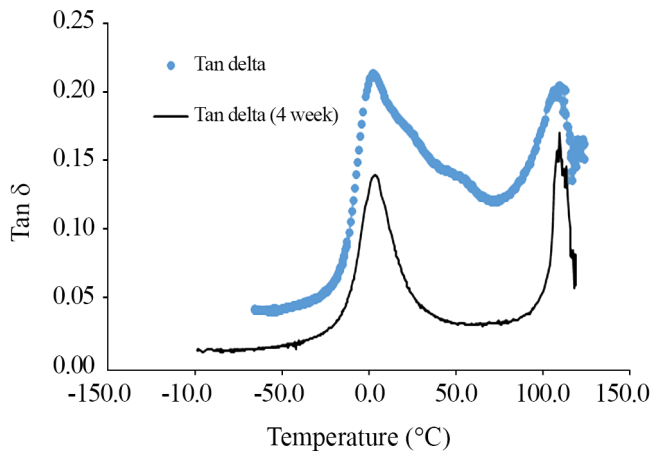
(\*) 2.16 kg, 190°C.

جدول ۲- دمای ذوب و بلورینگی شکل I و II پلی (۱-بوتن) سنتز شده با مقادیر مختلف هیدروژن ( $T_{m1}$  و  $T_{m2}$  دماهای ذوب مربوط به تاریخچه اولیه ذوب هستند. داده‌های شکل I، یک ماه پس از تشکیل شکل II به دست آمده است. اعداد گزارش شده برای شکل I مربوط به این زمان است).

Table 2. Melting temperature and crystallinity of form II and I of polybutene-1 synthesized with different amounts of hydrogen ( $T_{m1}$  and  $T_{m2}$  are melting temperatures related to initial melting history. The data for form I was obtained one month after formation of form II).

No	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$T_{m(II)}$ (°C)	$X_{c(II)}$ (%)	$T_{m(I)}$ (°C)	$X_{c(I)}$ (°C)
1	98	115	112	16	121	41
2	98	113	111	16	119	36
3	97	113	109	20	121	49
4	99	117	114	26	124	58
5*	96	109	106	24	107	32

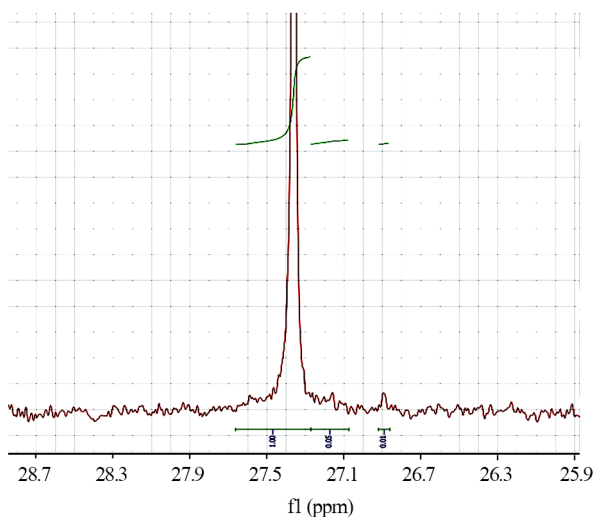
سنتز شده در شرایط مختلف مونومر نشان داده شده است. شاخص تکسوارایشی نمونه‌ها عدد بزرگی نیست و هر دو بخش بی‌آرایش و تکسوارایش وجود دارد. چون جاگیری ۱، ۲- مونومر در بخش بی‌آرایش بیش از بخش با نظم فضایی زیاد رخ می‌دهد [۱۹]، به همین صورت انتقال زنجیر با هیدروژن نیز تفاوت دارد و توزیع وزن مولکولی پهن می‌شود. در جدول ۴ دمای ذوب و بلورینگی شکل I و II پلی (۱-بوتن) سنتز شده در فشارهای مختلف ۱-بوتن آمده است. همچنان که مشخص است، در نمونه ۶ با اینکه شدت جریان مذاب



شکل ۵- اتلاف برحسب دمای نمونه ۸ بلافاصله پس از تهیه و ۲۸ روز پس از آن.

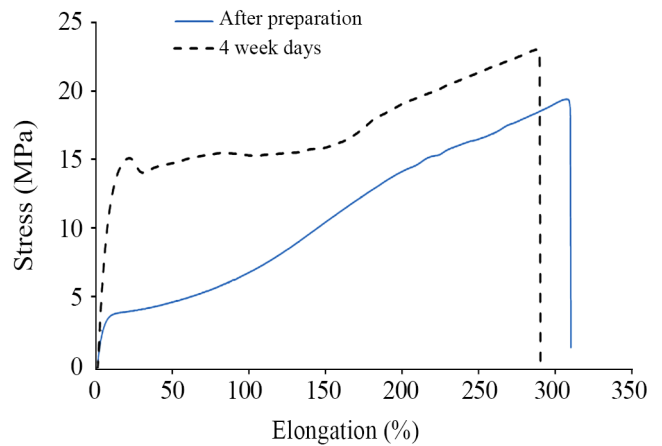
Fig. 5. Tan delta vs temperature of sample 8 just after preparation and 28 days later.

انجام آزمون کشش امکان پذیر نبود. افزایش مدول ذخیره نشان دهنده بهبود خواص نمونه پلی (۱-بوتن) در تبدیل از شکل II به I است. Cui و همکاران اثر مثبت استفاده از عامل هسته‌زا در پلیمرشدن ۱-بوتن را در بهبود خواص پلی (۱-بوتن) حاصل گزارش کردند. نتایج تنش در نقطه پارگی و ازدیاد طول با عامل هسته‌زای WBG-II به ترتیب برابر ۲۴/۵ MPa و ۲۱۰٪ بوده است [۲۵]. مقایسه این اعداد با نتایج نمونه ۸، بیشتر بودن افزایش طول تا پارگی را برای نمونه ۸



شکل ۶- محاسبه فضاویژگی C3 در نمونه ۳ از پلی (۱-بوتن) سنتز شده.

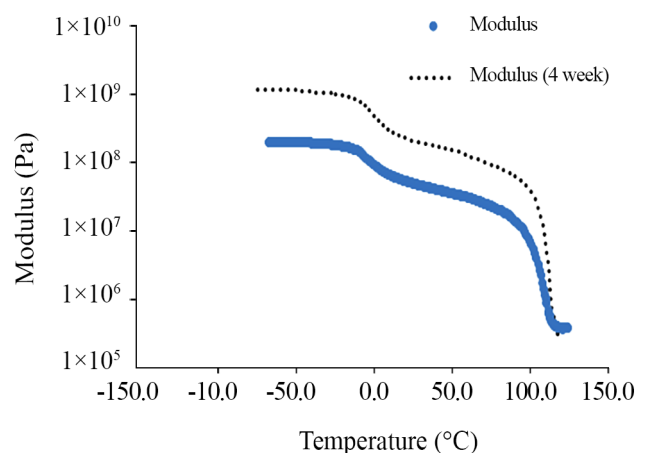
Fig. 6. Calculation of C3 stereospecificity for sample 3 from synthesised polybutene-1.



شکل ۳- آزمون کشش نمونه ۸ بلافاصله پس از تهیه فیلم پرس شده و ۲۸ روز پس از تهیه آن.

Fig. 3. Tensile tests for sample 8 taken just after forming the pressed film and 28 days later.

یافته است. Posch [۲۳] اشاره کرده است، تنش در نقطه تسلیم و تنش در نقطه پارگی در اثر تبدیل شکل II به I (و در واقع با افزایش بلورینگی) افزایش می‌یابد. اما، افزایش طول تا پارگی تغییر چندانی ندارد. این در حالی است که Kudinova و همکاران [۲۴] نشان دادند، نمونه‌ای که بلورینگی و شاخص تک-سواآرشی کمتری دارد، دارای نقطه تنش تسلیم کمتر اما ازدیاد طول تا پارگی بیشتری است. در شکل ۴ نمودار مدول ذخیره برحسب دما و در شکل ۵ نمودار اتلاف برحسب دما نشان داده شده است. به دلیل کم بودن وزن سایر نمونه‌ها



شکل ۴- مدول ذخیره نمونه ۸ بلافاصله پس از تهیه و ۲۸ روز پس از آن.

Fig. 4. Storage modulus for sample 8 just after preparation and 28 days later.

پلی(۱-بوتن) سنتز شد. با افزایش مقدار هیدروژن، روند تغییرات فعالیت کاتالیزگر و شاخص تکسوارایشی مقدار بیشینه‌ای را نشان داد. با افزایش مقدار هیدروژن در فشار مومومر ۱/۴ bar، متوسط وزن مولکولی ۹۱۳۰۰۰ تا ۲۱۹۹۰۰، شاخص پراکندگی وزن مولکولی در محدوده ۲/۴۹ تا ۴/۲۹ و شاخص تکسوارایشی ۸۷٪ تا ۹۷٪ به دست آمد. با افزایش فشار مومومر در مقدار هیدروژن ۰/۱۳ L، فعالیت کاتالیزگر روند افزایشی داشت. تغییر فشار مومومر بر شاخص پراکندگی وزن مولکولی اثر مهمی نداشت. روند افزایش در متوسط وزن مولکولی و شاخص تکسوارایشی دیده شد. متوسط وزن مولکولی ۱۴۹۵۰۰ تا ۲۵۵۹۰۰، شاخص پراکندگی ۳/۱۰۲ تا ۳/۳۷۸ و شاخص تکسوارایشی ۸۱ تا ۹۲ به دست آمد. متوسط وزن مولکولی و شاخص تکسوارایشی کنترل‌کننده بلورینگی نمونه‌ها بود. تبدیل شکل بلوری II به شکل بلوری پایدار I با افزایش دمای ذوب و بلورینگی و چگالی نمونه‌ها در این تبدیل مشاهده شد.

### قدردانی

از حمایت پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران در اجرای این پژوهش در قالب طرح با شماره ۴۳۷۹۴۱۰۴ تشکر و قدردانی می‌شود.

### مراجع

- Rahimi A., *Familiarity with Polymers and Their Applications*, (Persian), Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, 2010.
- Chau K.W., Yang Y.C., and Geil P.H., Tetragonal, Twinned Hexagonal Crystal Phase Transformation in Polybutene-1, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3002-3014, 1986.
- Kaszoniova M., Rybnikar F., and Geil P.H., Crystallization and Transformation of Polybutene-1, *J. Macromol. Sci., Part B*, **43**, 1095-1114, 2004.
- Gohil R.M., Miles M.J., and Petermann J., On the Molecular Mechanism of the Crystal Transformation (Tetragonal-Hexagonal) in Polybutene-1, *J. Macromol. Sci., Part B*, **21**, 189-201, 1982.
- Tosaka M., Kamijo T., Tsuji M., Kohjiya S., Ogawa T., and Isoda S., High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Crystal Transformation in Solution-Grown Lamellae of Isotactic Polybutene-1, *Macromolecules*, **33**, 9666-9672, 2000.
- Jiang B., Shao H., Nie H., and He A., Sequential Two-Stage Polymerization to Synthesis Isotactic Polypropylene/Isotactic Polybutene-1 Alloys: Compositions, Morphologies and Granule Growing Mechanism, *Polym. Chem.*, **6**, 3315-3323, 2015.
- Diao J., Wu Q., and Lin S., Stereospecific Polymerization of Butene-1 with Supported Titanium Catalyst, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2287-2293, 1993.
- Cui X., Bai Q., Ma K., Yang M., and Liu B., MgCl<sub>2</sub>-Supported Titanium Ziegler-Natta Catalyst Using Carbon Dioxide-Based Poly(propylene ether carbonate) Diols as Internal Electron Donor for 1-Butene Polymerization, *Polymers*, **9**, 627-637, 2017.
- Yan Y., Ren H., Li L., and Xu Y., Effect of Aminosilane Compounds as External Donors on Isospecific Polymerizations of 1-Butene with MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/DIBP Catalyst, *Catal. Lett.*, **147**, 221-227, 2017.
- Ren H., Yang M., Zhang B., Ren X., Liu B., and Wang Y., Isospecific Polymerizations of 1-Butene Catalyzed by MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/Internal Donor-AIR<sub>3</sub>/External Donor System, *Macromol. Res.*, **20**, 985-989, 2012.

(۲۸۵٪) نشان می‌دهد.

در محاسبه فضاویژگی همچنان که در مقدمه نیز اشاره شد، در برخی مراجع از روش <sup>13</sup>C-NMR استفاده شده است [۱۲، ۱۳]. در این روش سیگنال اولین کربن متیلن در شاخه جانبی پلی(۱-بوتن) به عنوان حساس‌ترین هسته کربن از گروه پنج‌تایی تجزیه و تحلیل می‌شود. در مقاله حاضر برای مقایسه با روش سوکسله، آزمون <sup>13</sup>C-NMR روی نمونه ۳ انجام شد. مطابق شکل ۶، سطح زیر منحنی سیگنال تکسوارایش (با بیشترین سطح) بر سطح زیر منحنی‌های مجموع تکسوارایش، همسوارایش و بی‌آرایش تقسیم می‌شود [۱۳]. با توجه به شکل ۶ شاخص تکسوارایشی ۹۴٪ محاسبه شد که با ۹۷٪ حاصل از روش سوکسله سه واحد اختلاف دارد و معمولاً عدد به دست آمده از این روش کوچک‌تر است.

### نتیجه‌گیری

با کاتالیزگر زیگلر-ناتا صنعتی DQC602 به همراه کمک کاتالیزگر TEAL و الکترون‌دهنده خارجی سیکلو هگزیل متیل دی‌متوکسی سیلان

11. He A., Xu C., Shao H., Yao W., and Huang B., Effect of Molecular Weight on the Polymorphic Transformation of Isotactic Poly(1-butene), *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1443-1448, 2010.
12. Asakura T., Demura M., and Nishiyama Y., Carbon-13 NMR Spectral Assignment of Five Polyolefins Determined from the Chemical Shift Calculation and the Polymerization Mechanism, *Macromolecules*, **24**, 2334-2340, 1991.
13. Luciani L., Seppala J., and Lofgren B., Poly(1-butene): Its Preparation, Properties and Challenges, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 37-62, 1988.
14. Zheng W., Han M., Zhao Y., Shao H., and He A., An Improved Method for the High Isotacticity Measurement of Polybutene-1, *Polym. Test.*, **94**, 2021.
15. Hadian M., Nekoomanesh Haghighi M., Hakim S., and Bahri-Laleh N., MgCl<sub>2</sub> Support Preparation Techniques and Their Effects on Ziegler-Natta Catalysts Performance in Propylene Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 257-266, 2013.
16. Zohuri G.H., Azimfar F., Jamjah R., and Ahmadjo S., Polymerization of Propylene Using the High-Activity Ziegler-Natta Catalyst System SiO<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub> (Ethoxide Type)/TiCl<sub>4</sub>/Di-n-Butyl Phthalate/Triethylaluminum/Dimethoxy Methyl Cyclohexyl Silane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1177-1181, 2003.
17. Alshaiban A. and Soares J.B.P., Effect of Hydrogen and External Donor on the Microstructure of Polypropylene Made with a Fourth Generation Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. React. Eng.*, **7**, 135-145, 2013.
18. Zohuri G.H., Jamjah R., and Ahmadjo S., Comparative Study of Propylene Polymerization Using Monosupported and Bisupported Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2220-2226, 2006.
19. Chadwick J.C., van der Burgt F.P.T.J., Rastogi S., Busico V., Cipullo R., Talarico G., and Heere J.J.R., Influence of Ziegler-Natta Catalyst Regioselectivity on Polypropylene Molecular Weight Distribution and Rheological and Crystallization Behavior, *Macromolecules*, **37**, 9722-9727, 2004.
20. Erdem H.A., *The Crystallization Behaviour of Isotactic Polybutene-1*, MSc Thesis, Bilkent University, Turkey, 2002.
21. Benicek L., *The Interrelations Between Supermolecular Structure, Properties and Degradability of Isotactic Poly(1-butene)*, PhD Thesis, Blaise Pascal University, France, 2002.
22. Menyhard A., Suba P., Laszlo Zs., Fekete H.M., Mester A.O., Horvath Zs., Voros Gy., Varga J., and Moczo J., Direct Correlation Between Modulus and the Crystalline Structure in Isotactic Polypropylene, *Exp. Polym. Lett.*, **19**, 308-320, 2015.
23. Posch W., *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, Kutz M. (Ed.), USA, Section 3.2.6, 2011.
24. Kudinova O.I., Krashennnikov V.G., Samoilenko A.A., Ladygina T.A., Novokshonova L.A., Petrov E.S., and Rybakova L.F., Synthesis of Isotactic Polybutene-1 over Titanium-Magnesium Catalysts with Polydentate Phosphine Oxides as External Electron Donors, *Kinet. Catal.*, **54**, 566-571, 2013.
25. Cui X., Li C., Gu G., Gong Y., Liu B., and Kim I., Thermomechanical Properties of Poly(1-butene) Synthesized by Ziegler-Natta Catalyzed Polymerization of 1-Butene in the Presence of Nucleating Agents, *Polym. Int.*, **69**, 1237-1242, 2020.