



سنتز پلی پروپیلن بسیار تک نظم و با جریان پذیری زیاد در پروپیلن مایع

Synthesis of High Isotactic and High Melt Flow Polypropylene in Liquid Propylene

مهرسا امامی^{۱*}، رضا مهترانی^۱، منیرالسادات ساداتی^۲، فرزین هرمزی^۱

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، بخش مشتری محوری، کدپستی ۱۴۳۵۸۸۴۷۱۱

دریافت: ۸۴/۱۲/۲۱، پذیرش: ۸۵/۱۱/۱۷

چکیده

با استفاده از کاتالیزور نسل پنجم زیگلر - ناتا هموپلیمر پلی پروپیلن با نظم فضایی و جریان پذیری زیاد در مونومر مایع سنتز شد. واکنش کاتالیزور به هیدروژن، در حداکثر محصول دهی کاتالیزور، بررسی گردید. با تغییر مقدار هیدروژن از صفر تا ۱۴۰۰ ppm، شاخص جریان مذاب هموپلیمر از ۰/۴ تا ۲۰۰ g/۱۰ min افزایش یافت. نتایج حاکی از تغییرات خطی شاخص جریان مذاب هموپلیمر با مقدار هیدروژن است. اثر الکترون دهنده خارجی بر نحوه عملکرد کاتالیزور نیز بررسی شد. نتایج نشان می دهد که برای کاتالیزورهای نسل پنجم زیگلر - ناتا الکترون دهنده خارجی باعث افزایش نظم فضایی محصول می شود، اما پاسخ کاتالیزور به هیدروژن و نیز محصول دهی آن را کاهش می دهد. افزون بر این، با استفاده از این کاتالیزورها می توان محصولاتی با وزن مولکولی کم به همراه توزیع باریک وزن مولکولی تولید کرد که نسبت به انواع با رئولوژی کنترل شده پلی پروپیلن از لحاظ هزینه تولید و فرایندپذیری برتری دارند. کاربرد عمده این پلیمرها به عنوان ماتریس هموپلیمر در پلیمرشدن متوالی برای سنتز کوپلیمرهای ضربه پذیر است.

واژه های کلیدی

پلیمرشدن توده، پلی پروپیلن، کاتالیزور زیگلر - ناتا، بسیار تک نظم، جریان پذیری زیاد

مقدمه

خواص مشابه شوند [۱]. هم زمان با توسعه فرایندهای صنعتی، کشف کاتالیزورهای زیگلر - ناتای بسیار فعال موجب تولید انواع پلی پروپیلن با قیمت قابل قبول شد که این محصولات توانستند بازار سایر گرمانرم ها را از آن خود کنند [۲].

طی سالهای اخیر، پلی پروپیلن با رشدی حدود ۷ درصد در سال بیشترین رشد مصرف را در بین گرمانرم ها به خود اختصاص داده است. افزایش چشمگیر مصرف پلی پروپیلن مدیون قابلیت آن در عرضه محصولات جدیدی است که می توانند جانشین مواد رایج گران قیمت با

Key Words

bulk polymerization, polypropylene, Ziegler-Natta catalyst, high isotactic, high melt flow

مولکولی برای جذب رطوبت عبور داده شد. هیدروژن محصول شرکت رهام گاز بدون فراوری بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

کاتالیزور کرومی نسل پنجم زیگلر - ناتا ساخت شرکت بازل (Basell) با نگهدارنده منیزیم کلرید به مقدار ۱۴/۷ درصد وزنی، حاوی ۳/۶ درصد وزنی تیتانیوم و الکترون دهنده داخلی دی اتری مورد استفاده قرار گرفت. از تری اتیل آلومینیم تولید شرکت فلوکا به عنوان کمک کاتالیزور و الکترون دهنده خارجی دی سیکلوپنتیل دی متوکسی سیلان محصول شرکت فلوکا استفاده شد. حلال هگزان از مجتمع پتروشیمی اراک تهیه و پس از تقطیر با جاذب کلسیم هیدرید، برش ۶۰ تا ۶۴°C آن جمع آوری و تا زمان استفاده در ظروف حاوی غربال مولکولی و نوار سدیم نگهداری شد.

دستگاه‌ها

از راکتور یک لیتری بوجی مجهز به دورسنج، سامانه کنترل دما و نمایشگر فشار استفاده شد. کنترل دمای راکتور به وسیله دو دستگاه گرمایش - سرمایش موازی انجام شد. برای انتقال مونومر پروپیلن مایع به راکتور پلیمر شدن از سیلندر تحت فشار میلاب دار با اعمال فشار نیتروژن استفاده گردید. به این ترتیب، در حالی که فشار داخل راکتور اتمسفری است (با توجه به این که فشار تقریبی مونومر مایع در دمای محیط حدود ۱۲ bar است) فشاری حدود ۱۴ bar به کمک نیتروژن بر سیلندر میلاب دار اعمال می گردد. سپس، شیر خروجی سیلندر، که به ورودی راکتور متصل است، باز و مونومر با فشار وارد راکتور می شود. پس از انتقال مونومر به راکتور، فشار راکتور حدود ۱۴ bar می شود. برای تزریق سیستم کاتالیزوری به راکتور پس از ورود مونومر، سیلندر انتقال تحت فشار طراحی و ساخته شد. این سیلندر مجهز به ۲ شیر ورودی و یک شیر خروجی است که از یک سو به نیتروژن و از سوی دیگر به راکتور متصل است. بدین ترتیب، می توان مواد را ابتدا در جو نیتروژن وارد سیلندر کرده و سپس به کمک فشار نیتروژن به داخل راکتور تزریق کرد. برای کنترل دقیق وزن مولکولی پلیمر، دستگاه کنترل کننده جریان جرمی با دقت ۰/۰۱ مول برای تزریق هیدروژن به راکتور پلیمر شدن به کار گرفته شد.

روش‌ها

پلیمر شدن

پلیمر شدن به حالت ناپیوسته شامل مراحل آماده سازی راکتور، تزریق هیدروژن، مونومر مایع، سامانه کاتالیزور، پیش پلیمر شدن، پلیمر شدن و اختتام واکنش است که در این بخش هریک از مراحل توضیح داده می شوند:

در هموپلیمرهای پلی پروپیلن، وزن مولکولی و توزیع آن و نیز نظم فضایی زنجیر بزرگ مولکول پارامترهای اصلی هستند که در کنترل کاتالیزور است. نظم فضایی در پلی پروپیلن عامل اصلی تعیین بلورینگی و به تبع آن استحکام است، در حالی که وزن مولکولی و توزیع آن عوامل اصلی در کنترل رئولوژی (سیالیت و فرایند پذیری مذاب) محصول اند. وزن مولکولی کم و نیز توزیع باریک آن ویژگی های فرایندی خاصی در پلیمر ایجاد می کنند که آن را برای کاربردهایی نظیر تولید قطعات قالبگیری تزریقی لایه نازک و نیز اکستروژن فیلم های نازک مناسب می کند [۳،۴].

سنتر رزین های پلیمری که شاخص جریان مذاب زیادی دارند، نسبت به انواعی که وزن مولکولی آنها پس از پلیمر شدن به وسیله پروکسید کاهش داده می شود، به لحاظ کاهش هزینه های تولید و نیز عدم وجود پروکسید باقیمانده در محصول، برتری دارد [۵]. سامانه های بر پایه الکترون دهنده داخلی دی اتری، کاتالیزورهای خاصی هستند که به کمک آنها می توان سیالیت زیاد و کاربردهایی از انواع رئولوژی کنترل شده (controlled rheology) که نیاز به توزیع وزن مولکولی باریک دارند، پوشش داد. علاوه بر این، فعالیت بسیار زیاد این کاتالیزورها، آنها را برای تولید پلی پروپیلن با خلوص زیاد (کمینه بودن مقدار کاتالیزور باقیمانده در محصول) مناسب ساخته است [۶].

در این تحقیق، روشی برای پلیمر شدن پروپیلن در مونومر مایع در فاز آزمایشگاهی ارائه گردیده است. از میان فناوری های تولید هموپلیمر پلی پروپیلن، فرایند توده (مونومر مایع) به دلیل بیشینه بودن غلظت مونومر، بازدهی بیشتری نسبت به سایر فرایندها دارد و بنابراین جایگاه ویژه ای در صنعت به خود اختصاص داده است [۷،۸]. از آنجا که در اکثر فرایندهای صنعتی تولید پلی پروپیلن در ایران نیز از فرایند توده استفاده می شود، انجام مطالعات آزمایشگاهی پلیمر شدن در مونومر مایع دیدگاه واقعی از پلیمر شدن در شرایط موجود صنعت در اختیار خواهد گذاشت. افزون بر این، اطلاعات موجود می تواند در صنعتی کردن کاربرد کاتالیزورهای جدید بسیار ارزشمند باشند.

تجربیه

مواد

پروپیلن نوع پلیمری تولید شرکت پتروشیمی تبریز با حداکثر ۳ ppm رطوبت بدون فراوری بعدی استفاده شد. نیتروژن تولید شرکت رهام گاز پس از دریافت، برای خالص سازی نهایی از ستون های خالص سازی حاوی جاذب مونوکسید کربن، اکسید گوگرد و غربال

تعیین نظم فضایی هموپلیمر

نظم مولکولی پلیمر (ایزواپندکس II) از راه اندازه گیری مقدار جزء نامحلول در هپتان جوشان به مدت ۲۴ h در دستگاه سوکسله انجام شد. تفاضل مقدار محلول از هموپلیمر در هپتان جوشان (جزء بی شکل) از عدد ۱۰۰ معادل با درصد وزنی پلیمر تک نظم است.

تعیین شاخص جریان مذاب پلیمر

شاخص جریان مذاب با دستگاه مدولار جریان مذاب مدل ۷۰۲۶ شرکت Ceast تحت استاندارد ASTM ۱۲۳۸، در دمای ۲۳۰°C و بار ۲/۳۶ kg اندازه گیری شد.

تعیین نحوه توزیع وزن مولکولی

تابع توزیع وزن مولکولی نمونه ها با استفاده از داده های ناحیه کشسان خطی مدول اتلاف (G'') و مدول ذخیره (G') حاصل از دستگاه طیف سنجی دینامیکی - مکانیکی مدل MCR ۳۰۰ شرکت Physica در محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰ Hz در دمای ۲۰۰°C معین شد. برای انجام محاسبات تابع توزیع وزن مولکولی از نرم افزار US۲۰۰ استفاده شد [۹].

نتایج و بحث

بررسی اثر الکترون دهنده خارجی

برای بررسی اثر الکترون دهنده خارجی روی نظم فضایی و نیز محصول دهی کاتالیزور، تعدادی آزمایش با درصدهای مختلف از الکترون دهنده خارجی انجام گرفت که نتایج در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- تغییرات محصول دهی کاتالیزور و نظم فضایی هموپلیمر با افزایش مقدار الکترون دهنده خارجی (شرایط واکنش: دمای پلیمر شدن ۷۰°C و زمان پلیمر شدن ۱ h).

شماره آزمایش	نسبت وزنی کمک کاتالیزور به الکترون دهنده خارجی	محصول دهی کاتالیزور (kgpp/gcat.h)	شاخص نظم فضایی محصول (II)
۱	بدون الکترون دهنده	۲۰	۹۶/۸
۲	۲۰	۱۲	۹۷/۷
۳	۴۰	۵	۹۸/۵

آماده سازی راکتور: پیش از هر بار پلیمر شدن، شستشوی راکتور با حلال هپتان نرمال تقطیر شده (برش ۹۰ تا ۹۴°C) انجام گرفت. سپس، به دلیل حساسیت زیاد کاتالیزورهای زیگلر - ناتا به ناخالصی ها و به ویژه رطوبت، راکتور به کمک عبور نیتروژن و خلاء پاکسازی شد. به این ترتیب که دمای بدنه راکتور به بیش از ۹۰°C (نزدیک به دمای جوش آب) افزایش یافته و به مدت ۱۰ min راکتور در جو نیتروژن و پس از آن به مدت حداقل ۵ min در خلاء قرار گرفت. عبور نیتروژن و اعمال خلاء حداقل پنج نوبت تکرار شد و پس از آن دمای راکتور تا دمای محیط کاهش یافت.

تزریق هیدروژن: پیش از تزریق مونومر، مقدار معینی از هیدروژن در فشار اتمسفری، با دستگاه کنترل کننده جریان جرمی و با دقت ۰/۰۱ مول به راکتور تزریق گردید.

تزریق مونومر مایع: مونومر مایع با فشار نیتروژن وارد راکتور شد. به این ترتیب، ابتدا فشار نیتروژن معادل ۱۴ bar روی سیلندر پروپیلن اعمال شد. سپس با باز کردن شیر میلاب، پروپیلن با فشار اعمالی نیتروژن وارد راکتور پلیمر شدن گردید. در این مرحله، فشار راکتور به بیش از ۱۴ bar افزایش می یابد.

تزریق سامانه کاتالیزوری: ابتدا مخلوط کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیم و الکترون دهنده خارجی زیر جو نیتروژن تهیه شده و پس از ۵ min (زمان لازم برای تشکیل کمپلکس کمک کاتالیزور و الکترون دهنده) به سیلندر انتقال کاتالیزور منتقل گردید. پس از آن، مخلوط حاصل با فشار نیتروژن به راکتور تزریق گردید. کاتالیزور جامد به دقت توزین شده و در جو نیتروژن به همراه مقداری از حلال هگزان (برای ایجاد دوغابی از کاتالیزور که قابلیت جاری شدن به داخل راکتور را داشته باشد) به کمک سیلندر انتقال به راکتور تزریق گردید.

پیش پلیمر شدن: برای حفظ شکل شناسی کاتالیزور و حصول دانه های کروی از هموپلیمر، پیش پلیمر شدن به مدت ۵ min و در دمای بین ۳۰ تا ۷۰°C انجام گرفت.

پلیمر شدن: واکنش اصلی پلیمر شدن پس از انجام مرحله پیش پلیمر شدن، در دمای ۷۰°C، در فشاری حدود ۴۰ bar به مدت ۱ h انجام گرفت.

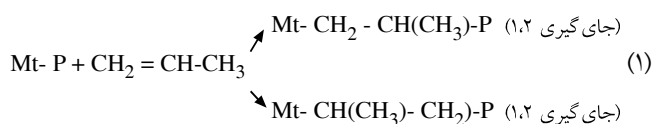
اختتام واکنش: اختتام واکنش با کاهش دمای راکتور و خارج ساختن مونومر از آن انجام شد. سپس، برای اطمینان از عدم وجود مونومر واکنش نکرده، راکتور حداقل به مدت ۵ min زیر جریان نیتروژن قرار گرفت.

تعیین محصول دهی کاتالیزور

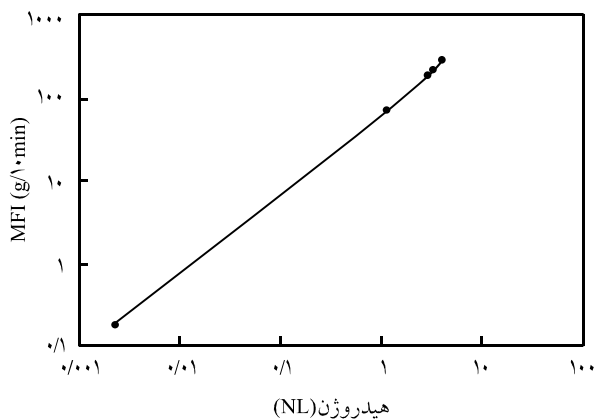
محصول دهی کاتالیزور با محاسبه نسبت وزن محصول نهایی به وزن اولیه کاتالیزور، پس از انجام ۱h پلیمر شدن اصلی در دمای ۷۰°C محاسبه شد.

کنترل متوسط وزن مولکولی هموپلیمر

در تولید پلی پروپیلن با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن، وزن مولکولی پلیمر به کمک هیدروژن به عنوان عامل انتقال زنجیر کنترل می شود [۱۷]. در این قسمت از آزمایش ها وزن مولکولی هموپلیمر با تغییر مقدار هیدروژن کنترل شد. برای به دست آوردن تخمینی از متوسط وزن مولکولی، شاخص جریان مذاب هموپلیمر اندازه گیری شد. در شکل ۱ تغییرات شاخص جریان مذاب هموپلیمر با تغییر مقدار هیدروژن ارائه شده است. نتایج به دست آمده حاکی از تغییرات خطی شاخص جریان مذاب هموپلیمر با افزایش مقدار هیدروژن است که با نتایج به دست آمده توسط چکین و همکارانش مطابقت خوبی دارد [۶]. حساسیت زیاد کاتالیزورهای دی اتری به هیدروژن، بنا برنوع گونه های مراکز فعال موجود در آنها قابل توجه است. در حضور هیدروژن، جای گیری مولکول پروپیلن در پیوند کربن - فلز می تواند با کربن نوع اول یا دوم مونومر انجام گیرد. بنابراین، دو گونه جای گیری نوع اول (۱،۲) و نیز جای گیری نوع دوم (۱،۲) از مولکول پروپیلن به وقوع می پیوندد [۱۸]. در معادله (۱) گونه های مختلف جای گیری مونومر روی زنجیر در حال رشد نمایش داده شده است [۱۹]:



در مرکز فعال با آخرین جای گیری پروپیلن از نوع نامنظم ناحیه ای (۱، ۲)، به دلیل ممانعت های فضایی موجود، تمایل جای گیری مولکول بعدی پروپیلن (تمایل به واکنش انتشار) از بین رفته و مرکز فعال تا زمان واکنش



شکل ۱- تغییرات شاخص جریان مذاب هموپلیمر با تغییر مقدار هیدروژن (شرایط واکنش: دما ۷۰°C، زمان پلیمر شدن اصلی ۱ h، نسبت وزنی TEAl/Donor برابر ۲۰).

همان طور که از جدول ۱ پیداست، افزایش مقدار الکترون دهنده خارجی نظم فضایی هموپلیمر را افزایش می دهد، اما در عوض باعث کاهش محصول دهی کاتالیزور می گردد. مشاهدات چادویک نیز در مورد کاتالیزورهای دی اتری، حاکی از کاهش محصول دهی کاتالیزور و نیز پاسخ به هیدروژن هنگام افزایش مقدار الکترون دهنده خارجی است [۶]. کاتالیزورهای زیگلر - ناتا با الکترون دهنده داخلی دی اتری حتی در نبود الکترون دهنده خارجی نیز نظم فضایی زیادی نشان می دهند [۱۰]. محققان معتقدند دی اتر موجود در کاتالیزورهای نسل پنجم زیگلر - ناتا به دلیل عدم تمایل به واکنش با آلومینیم آلکیل، نمی تواند به کمک کاتالیزور از آن خارج شود [۱۱]. عدم استفاده از الکترون دهنده خارجی در هموپلیمر شدن پروپیلن با استفاده از کاتالیزور دی اتری، در اکثر مراجع می تواند تاییدی برای موضوع باشد [۱۲، ۱۳]. در جدول ۲ مقادیر شاخص جریان مذاب هموپلیمر در حضور و نبود الکترون دهنده خارجی با یکدیگر مقایسه شده است. از جدول ۲ می توان دریافت که الکترون دهنده خارجی باعث کاهش پاسخ به هیدروژن کاتالیزور به کار رفته گردیده که این مطلب تأییدی است بر اثر الکترون دهنده خارجی روی تبدیل مراکز فعال با نظم فضایی کمتر به مراکز فعال بسیار فضاویژه است که به طور طبیعی پاسخ آنها به هیدروژن اندک است [۱۴]. نتایج حاصل با نتایج گزارش شده توسط چکین مطابقت خوبی نشان می دهد [۶].

به عقیده محققان مهمترین اثر الکترون دهنده ها، افزایش سهم مراکز فضا ویژه است. در واقع ثابت واکنش انتشار (Kp) برای این مراکز و سایر مراکز ثابت بوده و الکترون دهنده خارجی می تواند تعداد مراکز فعال فضا ویژه را افزایش دهد. سامانه کاتالیزوری حاوی دی اتر، باریک ترین توزیع گونه های مراکز فعال را داراست. در کاتالیزور دی اتری، سهم نسبی جزء تک نظم بیش از سایرین بوده و در واقع فعالیت زیاد این کاتالیزورها به دلیل بیشتر بودن سهم مراکز تک نظم است [۱۵، ۱۶].

جدول ۲- مقدار هیدروژن مورد نیاز برای دست یابی به شاخص جریان مذاب یکسان در حضور و نبود الکترون دهنده خارجی (شرایط واکنش: دما ۷۰°C، زمان پلیمر شدن اصلی ۱ h، نسبت وزنی TEAl/Donor برابر ۲۰).

شاخص جریان مذاب	الکترون دهنده خارجی	مول هیدروژن*
۱۷۰	بدون الکترون دهنده	۰/۱۱۲
	با الکترون دهنده	۰/۱۳۰
۲۵	بدون الکترون دهنده	۰/۰۱۲
	با الکترون دهنده	۰/۰۲۸

* مقدار مول هیدروژن تزریق شده به راکتور در شرایط متعارفی.

فضاویژگی همسان، که در گزینش پذیری ناحیه ای ضعیف عمل می کنند، اکثریت را به خود اختصاص داده اند. این مراکز قابلیت آن را دارند که زنجیرهای پلیمری با وزن مولکولی نسبتاً مشابه تولید کنند و بنابراین منحنی توزیع وزن مولکولی را باریک کنند [۲۱، ۲۲]. در کاتالیزورهای دی استری، پاسخ اندک کاتالیزور به هیدروژن بیانگر حضور مراکز فعال با گزینش پذیری زیاد در نظم فضایی و نظم ناحیه ای (جای گیری نوع اول) است، این مراکز هنگام پلیمرشدن زنجیرهایی را ایجاد می کنند که بیشترین وزن مولکولی را دارند. اما، در غلظت های زیاد هیدروژن، حضور مراکز فعالی که پاسخ به هیدروژن خوبی دارند سبب می شود تا کسری از پلیمرها وزن مولکولی کمی داشته باشند و در منحنی توزیع وزن مولکولی سهم مولکول های کوچک را افزایش دهند و منحنی توزیع را گسترده کنند [۲۲].

نتیجه گیری

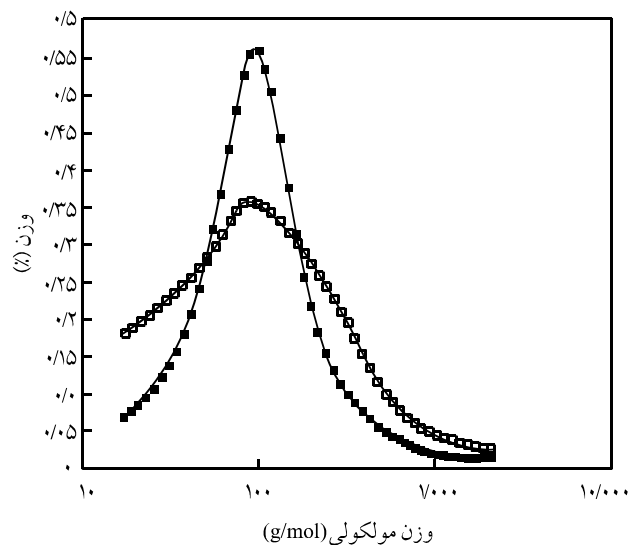
کاتالیزورهای زیگلر - ناتای ناهمگن که حاوی الکترون دهنده داخلی دی اتری است، علاوه بر فعالیت و محصول دهی بسیار زیاد، حتی در نبود الکترون دهنده خارجی نیز از لحاظ فضاویژگی عملکرد بسیار مناسبی دارند. استفاده از الکترون دهنده خارجی گرچه باعث افزایش فضاویژگی کاتالیزور شد، اما در عوض حساسیت کاتالیزور به هیدروژن و محصول دهی آن را کاهش داد. افزون بر فعالیت و فضاویژگی بسیار زیاد، کاتالیزورهای دی اتری تمایل زیادی به واکنش های انتقال زنجیر با هیدروژن (پاسخ به هیدروژن) نشان می دهند. به علاوه، قابلیت این گونه کاتالیزورهای زیگلر - ناتا در تولید محصولاتی با وزن مولکولی کم و توزیع وزن مولکولی باریک منحصر به فرد است.

قدردانی

مؤلفان مراتب تشکر و قدردانی خود را از آقایان دکتر عباس طائب، دکتر مهدی نکومنش حقیقی و دکتر مرتضی ابراهیمی ابراز می دارند، که در تسریع انجام طرح ما را یاری کردند.

مراجع

- Galli P., Forty Years of Industrial Developments in the Field of Isotactic Polyolefins, *Macromolecular Symp.*, **89**, 13-26, 1995.
- Galli P., Vecellio G., Polyolefines: The Most Promising Large-Materials for the 21st Century, *J. Polym. Sci., Part A*, **42**, 396-415, 2004
- Polypropylene for Thin Wall Packaging, A Downloaded File from Borealis, www.borealis.com/packaging.
- Moore E.P., *Polypropylene Handbook*, Hanser, New York, Chap. 5, 1996
- Blackmone K.P., Barthel-Rosa L.P., Malbari S.A., Rauscher D.J.



شکل ۲- توابع توزیع وزن مولکولی نمونه ها با شاخص جریان پذیری: متوسط (□) و بسیار زیاد (■).

انتقال زنجیر با هیدروژن به یک مرکز خفته (dormant) تبدیل می گردد [۲۰، ۲۱]. سامانه کاتالیزوری حاوی دی اتر، باریک ترین توزیع گونه های مراکز فعال را ارائه می کند [۱۶]. این مراکز گرچه نظم فضایی بسیار زیادی دارند، اما در جای گیری نوع اول مولکول پروپیلن گزینش پذیری ضعیفی داشته و بنابراین احتمال جای گیری نوع دوم پروپیلن و به دنبال آن انتقال زنجیر با هیدروژن (پاسخ به هیدروژن) در آنها بسیار زیاد است [۲۲].

توزیع وزن مولکولی

تغییرات توزیع وزن مولکولی هموپلیمر در حضور و نبود هیدروژن در شرایط یکسان پلیمرشدن بررسی شد. تغییر توزیع وزن مولکولی نمونه ها به کمک داده های رئولوژیکی محاسبه شد (شکل ۲). همان طور که از شکل ۲ پیداست، با استفاده از سامانه کاتالیزوری حاوی الکترون دهنده دی اتری، توزیع وزن مولکولی محصولی که متوسط وزن مولکولی کمتری دارد، باریک است. این مسئله تأییدی بر این عقیده است که در کاتالیزورهای حاوی دی اترگونه ای خاص از مراکز فعال با

- and Daumerie M.M., Fina Technology Inc., Production of Ultra High Melt Flow Polypropylene Resins, *US Pat. 7,022,796*, April 4, 2006.
6. Checchin G. and Morrini U., Polypropylene Product Innovation by Reactor Granule Technology, *Macromol. Symp.*, **173**, 195, 2001.
 7. Penzo J., Process Technology: Evolution and Revolution, Polypropylene, Past, Present and Future, *Proceeding of the First Anniversary of the PP Symposium*, Ferrara, 78-79, 1998.
 8. Galli P. and Vecellio G., Technology, Driving Force Behind Innovation, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1287-1336, 2001.
 9. Sadaati M., Emami M. and Mehtarani R., Synthesis of High Melt Flow Polypropylene Using a Fifth Generation Ziegler-Natta Catalyst, *Proceeding of Fifth International Seminar on Polymer Science and Technology*, 135, ISPST 2005.
 10. Moore E.P., *The Rebirth of Polypropylene, Supported Catalysts*, Hanser, New York, Chap. 9, 1998.
 11. Toto G. and Morini G., Influence of 1,3-Diethers on the Stereospecificity of Propene Polymerization by Supported Z-N, *Macromolecules*, **33**, 1134-1140, 2000.
 12. Chadwick J.C., Advances in Propene Polymerization Using $MgCl_2$ Supported Catalysts, Fundamental Aspects and Role of Electron Donors, *Macromol. Symp.*, **173**, 21-36, 2001.
 13. Chadwick J.C., Aspects of Hydrogen Activation in Propene Polymerization Using Diether Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2501-2512, 1996
 14. Zakharov V.A. and Bukatov G.D., Recent Data on the Number of Active Centers and Propagation rate Constants in Olefin Polymerization, *Macromol. Symp.*, **213**, 19-28, 2004.
 15. Shimizu F.M., Pater J.T. and Weickert G., Three Site Mechanism and Molecular Weight: Time Dependency in Liquid Propylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1035-1047, 2001.
 16. Kissin Y. and Rishina L., Hydrogen Effects in Propylene Polymerization Reactions with Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts. I. Chemical Mechanism of Catalyst Activation, *J. Appl. Polym. Sci., Part A*, **40**, 1353-1365, 2002.
 17. Busico V. and Cipulla R., Microstructure of Polypropylene, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 443-533, 2001
 18. Busico V. and Cipallo R., High Resolution ^{13}C -NMR Configuration Analysis of Polypropylene, *Macromolecules*, **32**, 4173-4182, 1999.
 19. Kissin Y.V., Hydrogen Effects in Propylene Polymerization Reactions with Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts. II. Mechanism of the Chain-Transfer Reaction, *J. Appl. Polym. Sci., Part A*, **40**, 1899-1911, 2002.
 20. Chadwick J.C., Factors Influencing Chain Transfer with Hydrogen and Monomer in Propene Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1846-1852, 2000.
 21. Chadwick J.C., Effects of Internal and External Donors on Region and Stereoselectivity of Active Species, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1995-2002, 2001.
 22. Chadwick J.C. and Busico V., Influence of Ziegler-Natta Catalyst Regioselectivity on Polypropylene Molecular Weight Distribution and Rheological and Crystallization Behavior, *Macromolecules*, **37**, 9722-9727, 2004.