

Comparison of Ethylene/1-Hexene Copolymers Microstructures Synthesized by Homogeneous and Heterogeneous Metallocene Catalysts

Saeid Ahmadjo

Catalyst Group, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 10 June 2012, accepted 21 April 2013

ABSTRACT

The substituted (bis-2-PhIndZrCl₂) and non-substituted (bis-IndZrCl₂) indenyl-based metallocene catalysts were synthesized and used in homogenous and heterogeneous forms for copolymerization of ethylene and 1-hexene. The MCM-41 nano silica was used as support in heterogenization of the catalysts. The substituted (bis-2-PhIndZrCl₂) metallocene catalyst in homogenous and heterogeneous forms showed lower activities in comparison to non-substituted (bis-IndZrCl₂) metallocene catalyst. The microstructures of the obtained copolymers were investigated by techniques such as DSC, CNMR and TRRF. The kinetic study showed that the decay index (DI) was decreased for both homogeneous catalysts due to unstable kinetic behaviors. However, the decay index contents approached one, using heterogeneous forms of catalyst which was an indication of stable kinetic behaviors. The kinetic results also displayed negative effect on the catalysts activities both in the homogeneous and heterogeneous forms by addition of comonomer on the polymerization. The triad distributions of obtained polymer by NMR technique exhibited the higher ratio of EEH, EHE, EEE triads than the other triads. The comonomer incorporation acceptability of substituted metallocene catalyst (bis-2-PhIndZrCl₂) was higher than non-substituted catalyst (bis-IndZrCl₂) as its comonomer acceptability increased from 1.3% to 5.4% by substitution mechanism. Microstructures of copolymers obtained by supported metallocene catalyst showed more non-uniform comonomer distribution in comparison with unsupported catalyst. The lamella thickness distributions for polymer obtained by supported substituted metallocene catalyst (bis-2-PhIndZrCl₂) were in the ranges (3-8 Å). However, for supported metallocene non-substituted catalysts (bis-IndZrCl₂) the lamella thickness were in the ranges (3-16 Å).

Keywords:

metallocene,
copolymerization,
microstructure,
ethylene copolymer,
support

مقایسه ریز ساختار کوپلیمرهای اتیلن/۱-هگزن سنتز شده با کاتالیزورهای متالوسن همگن و ناهمگن

سعید احمدجو

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

دریافت: ۹۱/۳/۲۱، پذیرش: ۹۲/۲/۱

چکیده

کاتالیزورهای استخلاف‌دار (bis-2-PhIndZrCl_2) و بدون استخلاف (bis-IndZrCl_2) بر پایه لیگاند ایندیل سنتز و برای ساخت کوپلیمرهای اتیلن و ۱-هگزن به شکل همگن و ناهمگن استفاده شد. برای نگهداری این کاتالیزورها از نوعی نگه‌دارنده نانوسیلیکاتی (MCM-41) استفاده شد. کاتالیزورهای متالوسن استخلاف‌دار (bis-2-PhIndZrCl_2) در حالت همگن و نگهداری شده فعالیت کمتری را در کوپلیمر شدن نسبت به کاتالیزور بدون استخلاف (bis-IndZrCl_2) نشان دادند. از روش‌های آزمون TREF، DSC و CNMR برای شناسایی ریزساختار کوپلیمرهای تهیه شده استفاده شد. بررسی سینتیک کاتالیزورهای همگن استفاده شده در کوپلیمر شدن بیانگر کاهش مقدار شاخص فروپاشی (DI) و در نتیجه ناپایداری سینتیک آنها بود. در حالی که برای کاتالیزورهای ناهمگن این مقدار به سمت عدد یک میل کرد که نشانگر پایدارتر شدن سینتیک این نوع از کاتالیزورها بود. همچنین، نتایج سینتیکی اثر منفی وجود کومونومر را بر فعالیت کاتالیزور در حالت همگن و ناهمگن نشان داد. نتایج توزیع توالی‌های سه‌تایی حاصل شده از آزمون NMR نشان می‌دهد، سهم توالی‌های حاوی اتیلن نظیر ECE، EEE و EEC نسبت به سایر توالی‌ها بیشتر است. کومونومرپذیری کاتالیزور استخلاف‌دار (bis-2-PhIndZrCl_2) نسبت به کاتالیزور بدون استخلاف (bis-IndZrCl_2) بیشتر بوده و مقدار کومونومر از مقدار ۱/۳ به ۵/۴ درصد افزایش نشان داد. همچنین، بررسی ریزساختار در کاتالیزورهای نگه‌داری شده افزایش ناهمگنی در توزیع کومونومر را برای کوپلیمرهای تولید شده نسبت به کاتالیزورهای همگن نشان داد. توزیع اندازه ضخامت لایه‌ها برای پلیمرهای حاصل از کاتالیزورهای ناهمگن استخلاف‌دار (bis-2-PhIndZrCl_2) در محدوده ۸-۳ Å قرار داشت، در حالی که برای کاتالیزورهای ناهمگن بدون استخلاف (bis-IndZrCl_2) در محدوده ۱۶-۳ Å بود.

واژه‌های کلیدی

متالوسن،
کوپلیمر شدن،
ریز ساختار،
کوپلیمر اتیلن،
نگه‌دارنده

مقدمه

با گذشت بیش از ۶۰ سال از کشف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، پلی اولفین‌ها مهم‌ترین دسته مواد پلیمری از لحاظ حجم تولید هستند [۳-۱]. طبق پیش‌بینی‌های انجام شده تولید این دسته مواد به بیش از ۱۶۰ میلیون تن در سال ۲۰۱۸ خواهد رسید [۴]. بی شک کاتالیزورها نقش بسزایی را در رونق بازار پلی اولفین‌ها با این حجم تولید در صنایع ایفا می‌کند [۵، ۶].

متالوسن‌ها دسته قابل توجهی از کاتالیزورهای به کار رفته در تولید پلیمر هستند که به واسطه خواص منحصر به فرد آنها در قابلیت طراحی پلی اولفین‌ها، بهبود خواص ریزساختار پلیمرها و همچنین فعالیت مناسب سهم بسزایی را در بازار آینده این صنعت به خود اختصاص خواهند داد [۷، ۸]. اگرچه نواقص استفاده از سامانه همگن کاتالیزورهای متالوسن که شامل مصرف زیاد کمک کاتالیزور، شکل‌شناسی نامناسب ذرات پلیمری و ایجاد جرم در راکتور پژوهشگران را به سمت نگه‌داری کاتالیزورهای متالوسن سوق داده است [۹-۱۵].

کوپلیمرهای اتیلن، دسته مهم و پرمصرفی از پلی اولفین‌ها هستند که به واسطه مزایای جالب آنها مانند خواص مکانیکی مناسب، چگالی کم و فرایندپذیری مناسب بسیار مورد توجه صنایع قرار گرفته‌اند [۱۶، ۱۷].

تلاش‌های بسیار زیادی در زمینه طراحی کاتالیزورهای مناسب برای تولید کوپلیمر با خواص مطلوب انجام شده است. در این بین با توجه به تولید کوپلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی پهن، توزیع ناهمگن کومونومر و همچنین کومونومرپذیری کم با کاتالیزورهای زیگلر-ناتا رویکرد پژوهشگران و صنایع به استفاده از کاتالیزورهای متالوسن بسیار افزایش یافته است [۱۸، ۱۹].

در کوپلیمر شدن اتیلن با اولفین‌ها همیشه مقدار فعالیت کاتالیزور تحت تأثیر α - اولفین استفاده شده است که به عنوان اثر کومونومر نامیده می‌شود. این اثر به روش‌های مختلفی مانند شرایط پلیمر شدن و نوع کاتالیزور تغییر می‌کند. به طور کلی، رفتارهای متفاوتی با افزودن کومونومر مشاهده می‌شود که عمده‌ترین علت‌های آن می‌تواند ناشی از اثر کومونومر بر گونه‌های فعال کاتالیزور باشد. در این حالت کوئوردیناسیون کومونومر با مراکز فعال منجر به پایداری گونه‌های فعال کاتیونی می‌شود که دلیل آن قابلیت الکترون‌دهندگی بیشتر کومونومر نسبت به اتیلن است. از طرف دیگر، افزایش حجم کومونومر نسبت به اتیلن سبب کاهش ورود کومونومر به زنجیر در حال رشد می‌شود. همچنین، ورود کومونومر به زنجیر پلیمر روی مرکز فعال و انحلال پلیمر اثر می‌گذارد. خواص و کارایی یک کوپلیمر اولفینی

به وسیله مقدار مونومر و مهم‌تر از آن، توزیع کومونومر داخل و بین زنجیرهای پلیمر اصلی معین می‌شود. پلیمرهای بی‌شکل زمانی تشکیل می‌شوند که توزیع کومونومر در پلیمر به طور تصادفی باشد، درحالی‌که پلیمرهای بلوری را وقتی می‌توان به دست آورد که مونومرها به طور جداگانه داخل توالی‌های طولانی قرار گیرند.

کومونومرپذیری زیاد، توزیع خوب و همگن کومونومر در زنجیر اصلی پلیمر از جمله خواص مناسبی است که رویکرد تولید پلیمرهای پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE) را به سمت متالوسن‌ها سوق داده است. آمار بیانگر افزایش سرعت تولید پلی اتیلن سبک خطی متالوسنی نسبت به نوع زیگلر-ناتا آن است [۲۰].

تعیین توزیع کومونومر در زنجیر پلیمر از موارد اثرگذار بر خواص پلیمر حاصل است. برای تعیین توزیع کومونومر روش مرسوم مورد استفاده معمولاً ^{13}C NMR است که پیچیدگی‌های خاصی دارد، البته روش‌های دیگری مانند روش DSC مرحله‌ای (SSA-DSC) یا جداسازی از راه شویش با افزایش دما (TREF) می‌تواند برای تعیین توزیع کومونومر استفاده شوند [۱۹-۴].

در این مقاله، کوپلیمر شدن اتیلن با کومونومر ۱-هگزن با استفاده از دو نوع کاتالیزور متالوسن bis-IndZrCl_2 و bis-2-PhIndZrCl_2 بررسی شده است. در ادامه اثر ناهمگن شدن این دو کاتالیزور بر رفتار پلیمر شدن و ریزساختار کوپلیمرهای تولید شده در مقایسه با نوع همگن آنها بررسی شده است.

تجربی

مواد

کاتالیزورهای bis-IndZrCl_2 و bis-2-PhIndZrCl_2 طبق پژوهش‌های قبلی سنتز و استفاده شدند [۲۱، ۲۲]. هپتان و تولوئن از پتروشیمی بندر امام تهیه شده و روی نوار سدیم خشک و تقطیر شدند. گاز نیتروژن از شرکت رهام با خلوص ۹۹/۹۹٪ تهیه شد. گاز اتیلن، با خلوص ۹۹٪ از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، متیل آلومینوکسان و تری‌ایزوبوتیل آلومینیم از شرکت Aldrich و کومونومر ۱-هگزن از شرکت Merck تهیه شد. تمام گازها و حلال‌ها پیش از استفاده با استفاده از ستون‌های سیلیکاژل و الک مولکولی خشک و عاری از رطوبت شدند.

دستگاه‌ها

برای تعیین دمای ذوب و درصد بلورینگی از دستگاه DSC

جدول ۱ - خواص فیزیکی و پارامترهای سینتیکی کوپلیمرهای اتیلن با کاتالیزور همگن.

DI	CEF	بلورینگی (%)	T_m (°C)	واکنش پذیری ($\text{g}_{\text{Polymer}}/\text{mmol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})\times 10^4$	نوع کاتالیزور	غلظت ۱- هگزن (mmol/L)
۸/۶	۱/۰۰	۵۸/۹	۱۳۹/۳	۳/۳	A	۰
۲۵/۴	۰/۲۲	۴۹/۴	۱۳۳/۵	۰/۷	A	۱۰۶
۹/۵	۱/۰۰	۶۷/۱	۱۴۰/۷	۰/۸	B	۰
۸/۶	۰/۷۹	۳۳/۲	۱۱۷/۴	۰/۷	B	۱۰۶
۶/۰	۰/۶۳	۲۳/۴	۱۰۷/۸	۰/۵	B	۲۱۲

شرایط پلیمر شدن: فشار ۴ bar، $[Al]/[Zr] = 4000:1$ ، دمای 60°C ، ۴۵۰ mL حلال تولوئن، $[Zr] = 1 \times 10^{-3}$ mmol، A کاتالیزور بودن استخلاف و B کاتالیزور استخلاف دار است.

ورودی، واکنش در راکتور متوقف شده، پودر حاصل تخلیه و در گرم‌خانه خلأ خشک شد.

Mettler-Toledo ساخت سوئیس استفاده شد. برای شناسایی ریزساختار پلیمرها و تعیین درصد کومونومر از دستگاه NMR 400 MHz ساخت Bruker آمریکا و حلال‌های تری‌کلروبنزن و $-2,2,1,1$ -تتراکلرواتان دوتریم‌دار محصول Merck استفاده شد. برای تعیین توزیع کومونومر (CCD) دستگاه TREF Analytic ساخت Shimadzu ژاپن و روش DSC مرحله‌ای (SSA-DSC) [۴] به کار گرفته شد.

نتایج و بحث

بررسی سینتیکی کاتالیزورهای همگن و ناهمگن

جدول‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند، با افزایش غلظت کومونومر در محیط پلیمر شدن، مقدار کومونومر موجود در زنجیر پلیمر افزایش یافته و در نتیجه با افزایش آن دمای ذوب و مقدار بلورینگی پلیمر کاهش می‌یابد [۲۲،۲۳]. نتایج سینتیکی برای مقادیر ضریب اثربخشی کومونومر (comonomer effect factor, CEF) و شاخص فروپاشی (decay index, DI) هستند که به ترتیب از نسبت متوسط سرعت کوپلیمر شدن به سرعت هوموپلیمر شدن ($CEF = R_{pav,co}/R_{pav,homo}$) و همچنین نسبت سرعت پلیمر شدن بیشینه به سرعت پلیمر شدن در انتهای واکنش ($DI = R_{p,max}/R_{p,end}$) محاسبه می‌شود، این مقادیر در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است. نتایج

روش‌ها

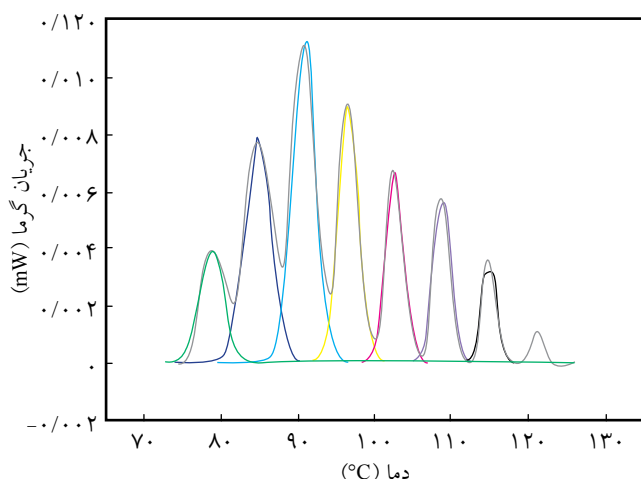
کوپلیمر شدن

راکتور ۱ لیتری از جنس فولاد زنگ‌نزن نوع Buchi مدل bmd 300 ساخت سوئیس برای پلیمر شدن به مدت ۱ h در جریان گاز نیتروژن خشک قرار گرفت و پس از افزودن حلال، از گاز اتیلن اشباع شد. ابتدا دمای راکتور به 40°C رسانده و کومونومر ۱- هگزن تزریق شد. سپس، کمک‌کاتالیزور و محلول کاتالیزور به راکتور تزریق شد. فشار داخل راکتور ۶ bar ثابت نگه داشته شده و دمای پلیمر شدن با سیرکولاتور Huber Polysat ساخت آلمان در دمای 60°C تنظیم شد. پلیمر شدن به مدت ۱ h انجام شد. پس از این مدت با حذف مونومر

جدول ۲ - خواص فیزیکی و پارامترهای سینتیکی کوپلیمرهای اتیلن با کاتالیزور ننگه‌داری شده.

DI	CEF	بلورینگی (%)	T_m (°C)	واکنش پذیری ($\text{g}_{\text{Polymer}}/\text{mmol}_{\text{Zr}}\cdot\text{h})\times 10^4$	نوع کاتالیزور	غلظت ۱- هگزن (mmol/L)
۱/۰	۱/۰۰	-	-	۱۱/۳	A	۰
۱/۰	۰/۴۹	۳۳/۴	۱۲۹/۲	۵/۶	A	۱۰۶
۱/۰	۰/۴۶	۲۹/۵	۱۲۶/۵	۵/۲	A	۲۱۲
۱/۰	۱/۰۰	-	-	۱/۸	B	۰
۱/۰	۰/۷۲	۱۴/۵	۱۱۷/۴	۱/۳	B	۱۰۶
۱/۰	۰/۶۷	-	۱۱۴/۲	۱/۲	B	۲۱۲

شرایط پلیمر شدن: ۴۵۰ mL حلال هپتان، $[Al]_{TIBA} = 2$ mmol، فشار ۶ bar و $[Al]_{MAO}/[Zr] = 70:1$ ، A کاتالیزور بودن استخلاف و B کاتالیزور استخلاف دار است.



شکل ۱- دمانگاشت DSC تفکیک شده کوپلیمر اتیلن/ ۱-هگزن در غلظت کومونومر ۲۱۲ mmol/L با استفاده از کاتالیزور bis-2-PhIndZrCl₂/MCM-41.

کوپلیمر شدن و کوپلیمر تولیدی است. نحوه توزیع کومونومر در زنجیر اصلی در خواص کوپلیمرهای اتیلن نقش مؤثری دارد. بنابراین، نحوه شناخت کمی و کیفی از چیدمان کومونومر در پلیمر حاصل از جمله اقداماتی است که پژوهشگران در این زمینه گام‌های مؤثری برداشته‌اند. در این باره روش‌های دقیق و جامعی ارائه شده است. روش NMR از مؤثرترین و پرکاربردترین روش‌های شناسایی است. در این راستا، Ranadal و همکاران در دهه ۸۰ میلادی مطالعات گسترده‌ای برای شناسایی ریزساختارهای کوپلیمرهای اتیلنی انجام

مزبور بیانگر این موضوع است که افزایش مقدار کومونومر ۱-هگزن سبب کاهش سرعت واکنش و اثر منفی کومونومر در پلیمر شدن می‌شود.

Tait و همکاران این پدیده را به واکنش‌پذیری کمتر ۱-هگزن نسبت به اتیلن ارتباط داده‌اند [۲۴]. نتایج DI نیز به خوبی این رفتار را تأیید می‌کند، به طوری که در کاتالیزورهای همگن سرعت غیرفعال شدن زیاد است و منحنی سینتیکی آنها به شدت افت پیدا می‌کند، با افزایش مقدار کومونومر این اثر شدت بیشتری نشان داد. مشاهدات دیگری این موضوع را به امکان رخ دادن پدیده دومولکولی در پلیمر شدن و در نتیجه غیرفعال شدن کاتالیزور نسبت داده‌اند [۲۵]. نکته حائز اهمیت نزدیک شدن مقادیر شاخص فروپاشی به سمت عدد یک برای کاتالیزورهای نگهداری شده است. بی‌تردید نحوه نگهداری مراکز فعال روی نگهدارنده باعث پایداری بهتر کاتالیزور و کاهش احتمال وقوع پدیده دومولکولی می‌شود. این پدیده ناشی از هم‌جواری دو مرکز فعال کاتالیزوری است که منجر به غیرفعال شدن کاتالیزور می‌شود [۲۴، ۲۵]. البته به طور مشخص با استفاده از کاتالیزورهای نگهداری شده معمولاً کاهش در فعالیت کاتالیزور مشاهده می‌شود [۴].

بررسی ریزساختار و توزیع کومونومر (CCD)

بررسی نقش کاتالیزور در مقدار پذیرش کومونومر و نحوه ناهمگنی توزیع کومونومر از موضوعات بسیار مهم در شناخت رفتار

جدول ۳ - مشخصات تعیین توزیع توالی در کوپلیمرهای اتیلن-۱-هگزن با استفاده از روش NMR.

EEE	EHH+HHE	EHE	HEH	EEH+HEE	HHH	مقدار یا تعداد شاخه‌ها در هر ۱۰۰۰ کربن	درصد مولی ۱-هگزن در پلیمر	غلظت ۱-هگزن (mmol/L)
bis-2-PhIndZrCl ₂								
۹۵/۳	۰/۰	۱/۵	۰/۰	۳/۲	۰/۰	۱۰/۷	۲/۰	۱۰۶
۹۱/۶	۰/۰	۲/۷	۰/۰	۵/۲	۰/۵	۱۶/۲	۳/۳	۲۱۲
bis-IndZrCl ₂ /MCM-41								
۹۸/۳	۰/۰	۰/۲	۰/۰	۱/۲	۰/۴	۴/۸	۰/۸	۱۰۶
۹۶/۶	۰/۰	۰/۸	۰/۰	۱/۹	۰/۶	۶/۶	۱/۳	۲۱۲
bis-2-PhIndZrCl ₂ /MCM-41								
۹۴/۰	۰/۵	۲/۰	۰/۰	۳/۵	۱/۵	۱۳/۷	۲/۲	۱۰۶
۸۶/۳	۰/۰	۴/۲	۰/۰	۸/۰	۰/۰	۳۲/۰	۵/۴	۲۱۲

H و E به ترتیب نشانگر ۱-هگزن و اتیلن در توزیع توالی هاست.

جدول ۴ - توزیع و ضخامت بلورهای جدا شده در کوپلیمر اتیلن/۱-هگزن با کاتالیزورهای همگن bis-IndZrCl_2 و bis-2-PhIndZrCl_2 .

DSCI	وزن (%)	$L_c(\text{Å})$	$T_m(^\circ\text{C})$	شماره پیک	غلظت ۱-هگزن (mmol/L)
bis-IndZrCl_2					
۰/۱۰	۳/۳	۴/۹	۱۰۰/۳	۱	۱۰۶
۰/۰۸	۲/۷	۶/۲	۱۰۹/۱	۲	
۰/۱۱	۳/۹	۷/۶	۱۱۵/۰	۳	
۰/۱۴	۴/۷	۹/۵	۱۲۰/۳	۴	
۰/۶۲	۲۱/۴	۱۳/۵	۱۲۶/۶	۵	
۱/۰۰	۳۴/۴	۲۲/۱	۱۳۲/۴	۶	
۰/۸۶	۲۹/۶	۳۶/۵	۱۳۶/۰	۷	
bis-2-PhIndZrCl_2					
۰/۰۴	۰/۵	۳/۲	۷۷/۷	۱	۱۰۶
۰/۰۷	۱/۴	۳/۴	۸۱/۷	۲	
۰/۱۰	۳/۵	۳/۷	۸۶/۴	۳	
۰/۱۴	۳/۵	۴/۰	۹۱/۰	۴	
۰/۱۹	۵/۶	۴/۴	۹۵/۵	۵	
۰/۲۷	۸/۵	۴/۹	۱۰۰/۲	۶	
۰/۴۱	۱۱/۱	۵/۵	۱۰۵/۰	۷	
۰/۷۴	۲۲/۲	۶/۴	۱۱۰/۲	۸	
۱/۰۰	۲۹/۹	۷/۰	۱۱۵/۳	۹	
۰/۸۸	۱۴/۰	۹/۲	۱۱۹/۶	۱۰	
۰/۰۲	۰/۹	۳/۲	۷۷/۷	۱	۲۱۲
۰/۱۰	۲/۲	۳/۴	۸۱/۸	۲	
۰/۸۵	۴/۲	۳/۶	۸۶/۲	۳	
۱/۰۰	۷/۰	۴/۰	۹۰/۹	۴	
۰/۶۷	۱۱/۶	۴/۴	۹۵/۵	۵	
۰/۳۸	۲۰/۲	۴/۹	۱۰۰/۴	۶	
۰/۲۴	۳۳/۶	۵/۶	۱۰۵/۴	۷	
۰/۱۶	۱۶/۷	۶/۳	۱۰۹/۵	۸	
۰/۰۶	۱/۷	۸/۱	۱۱۶/۶	۹	

از روش‌های جدیدتری با استفاده از دستگاه DSC و با روش‌های متنوع اندازه‌گیری مانند مرحله‌ای یا SSA استفاده شود. این روش‌ها هم از نظر زمان و هم از لحاظ عدم تماس با حلال مزایایی دارند، به طوری که علاوه بر پژوهشگران، صنعتگران را نیز به استفاده از این نوع روش‌ها ترغیب کرده است [۲۸، ۲۹]. نتایج حاصل از توزیع توالی‌های ۱-هگزن در زنجیر برای کاتالیزور استخلاف‌دار در حالت

داده‌اند [۲۶]. از جمله روش‌های جالب توجه دیگر روش‌های شویس با افزایش دما (temperature rising elution, TREF) و جزء به جزء کردن تجزیه تبلور (crystallization analysis fractionation, Crystaf) است که اطلاعات جامعی را درباره نحوه توزیع کومونومر در زنجیر اصلی ارائه می‌دهد [۲۷]. زمان طولانی اندازه‌گیری این روش‌ها و همچنین شرایط سخت عملیاتی آنها باعث شده است تا

جدول ۵- توزیع و ضخامت بلورهای جدا شده در کوپلیمر اتیلن/ ۱-هگزن با کاتالیزور نگه‌داری شده $\text{bis-2-PhIndZrCl}_2/\text{MCM-41}$.

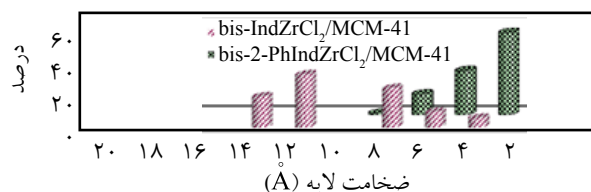
DSCI	وزن (%)	$L_c(\text{\AA})$	T_m (°C)	شماره پیک	غلظت ۱- هگزن (mmol/L)
۰/۰۱	۰/۴	۳/۲	۷۹/۲	۱	۱۰۶
۰/۰۲	۱/۰	۳/۶	۸۴/۸	۲	
۰/۰۳	۱/۴	۴/۰	۹۰/۷	۳	
۰/۰۴	۲/۳	۴/۵	۹۶/۶	۴	
۰/۰۶	۳/۳	۵/۲	۱۰۲/۵	۵	
۰/۱۰	۵/۲	۶/۱	۱۰۸/۷	۶	
۰/۱۳	۶/۸	۷/۵	۱۱۴/۸	۷	
۰/۴۶	۲۵/۲	۱۰/۴	۱۲۲/۱	۸	
۱/۰۰	۵۴/۴	۱۶/۱	۱۲۹/۰	۹	
۰/۰۲	۰/۷	۲/۹	۷۳/۱	۱	
۰/۰۳	۰/۹	۳/۲	۷۸/۵	۲	
۰/۰۷	۲/۴	۳/۵	۸۴/۵	۳	
۰/۰۷	۲/۵	۳/۹	۹۰/۲	۴	
۰/۱۴	۴/۹	۴/۴	۹۶/۲	۵	
۰/۱۶	۵/۷	۵/۱	۱۰۲/۱	۶	
۰/۲۹	۱۰/۴	۶/۱	۱۰۸/۳	۷	
۰/۴۵	۱۶/۰	۷/۵	۱۱۴/۶	۸	
۱/۰۰	۳۵/۶	۱۰/۳	۱۲۱/۹	۹	
۰/۵۹	۲۰/۹	۱۴/۳	۱۲۷/۴	۱۰	

جدول ۶- توزیع و ضخامت بلورهای جدا شده در کوپلیمر اتیلن/ ۱-هگزن با کاتالیزور نگه‌داری شده $\text{bis-IndZrCl}_2/\text{MCM-41}$.

DSCI	وزن (%)	$L_c(\text{\AA})$	T_m (°C)	شماره پیک	غلظت ۱- هگزن (mmol/L)
۰/۰۶	۱/۵	۲/۹	۷۲/۷	۱	۱۰۶
۰/۰۹	۲/۲	۳/۲	۷۸/۸	۲	
۰/۱۸	۴/۴	۳/۵	۸۴/۶	۳	
۰/۲۷	۶/۴	۴/۰	۹۰/۷	۴	
۰/۴۱	۹/۷	۴/۵	۹۶/۸	۵	
۰/۶۶	۱۵/۸	۵/۲	۱۰۳/۰	۶	
۰/۹۹	۲۳/۵	۶/۳	۱۰۹/۳	۷	
۱/۰۰	۲۳/۸	۷/۷	۱۱۵/۵	۸	
۰/۵۲	۱۲/۴	۱۰/۱	۱۲۱/۵	۹	
۰/۰۱	۰/۲	۱۴/۰	۱۲۷/۱	۱۰	
۰/۳۴	۹/۰	۳/۲	۷۸/۹	۱	۲۱۲
۰/۷۶	۱۹/۹	۳/۶	۸۴/۹	۲	
۱/۰۰	۲۶/۲	۴/۰	۹۰/۸	۳	
۰/۶۷	۱۷/۵	۴/۵	۹۶/۶	۴	
۰/۴۶	۱۲/۱	۵/۲	۱۰۲/۶	۵	
۰/۳۶	۹/۳	۶/۱	۱۰۸/۷	۶	
۰/۱۹	۴/۹	۷/۵	۱۱۴/۸	۷	
۰/۰۴	۱/۱	۹/۹	۱۲۱/۱	۸	

در جدول‌های ۴ تا ۶ آمده سهم هر پیک تفکیک شده را نسبت به بزرگ‌ترین پیک نشان می‌دهد. هرچه این نسبت‌ها به سمت یک میل کند، معیاری از توزیع همگن کومونومر در پلیمر است. ضخامت لایه‌ها نیز از معادله تامسون - گیبس به کمک معادله (۱) محاسبه می‌شود [۳۰]:

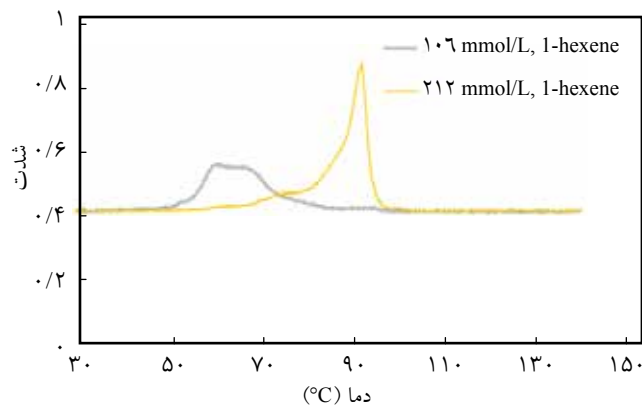
$$T_m = T_m^0 (1 - 2\delta e / \Delta H^* L_c) \quad (1)$$



شکل ۲- توزیع ناهمگنی ضخامت لایه در کاتالیزورهای نگه‌داری شده حاوی استخلاف و بدون استخلاف در غلظت ۲۱۲ mmol/L ۱-هگزن.

همگن و نگه‌داری شده و برای کاتالیزور بدون استخلاف در حالت نگه‌داری شده در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج مزبور بیانگر این موضوع است که مقادیر توالی‌های $\text{EEH}+\text{HEE}$ ، EEE و EHE در زنجیر اصلی غالب است و با افزایش مقدار کومونومر وجود توالی‌های ۱-هگزن افزایش می‌یابد.

مقادیر توزیع کومونومرها (CCD) را می‌توان با استفاده از روش DSC و با اعمال برنامه گرمایی و جداسازی زنجیرهای حاوی مقادیر مختلف کومونومر که دارای ضخامت‌های لایه‌ها متفاوت هستند، محاسبه کرد. تفکیک پیک یکپارچه DSC به چند پیک مجزا امکان محاسبه سهم هر پیک را در ضخامت بلورهای متفاوت فراهم می‌کند. شکل ۱ نمونه‌ای از این تفکیک را نشان می‌دهد که به روش گوسین سهم هر پیک مشخص شده است. پارامتر شاخص DSC، (DSCI)



شکل ۴- نمودار آزمون TREF برای کوپلیمر اتیلن/۱-هگزن با استفاده از کاتالیزورهای نگره‌داری شده.

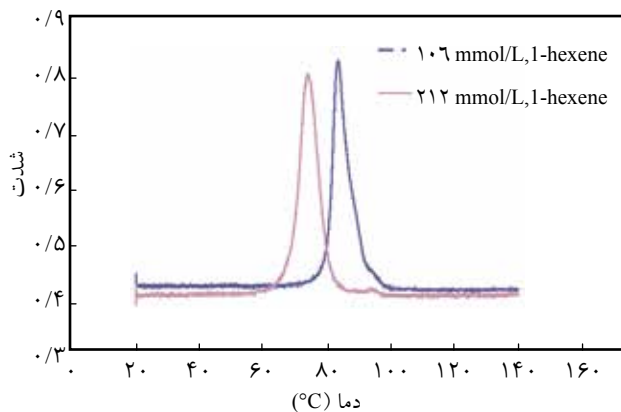
که بیانگر یکنواختی پیک‌هاست، می‌توان استنباط کرد، پلیمرهای متالوسنی از دیدگاه بین مولکولی توزیع همگن‌تری دارند، در حالی که از دیدگاه درون مولکولی هنوز دارای توزیع ناهمگن‌اند.

نتیجه‌گیری

کاتالیزورهای استخلاف‌دار و بدون استخلاف بر پایه لیگاند ایندنیل سنتز و برای ساخت کوپلیمرهای اتیلن و ۱-هگزن به شکل همگن و ناهمگن استفاده شد. کاتالیزورهای استخلاف‌دار فنیلی در حالت همگن و نگره‌داری شده فعالیت کمتری نسبت به کاتالیزورهای بدون استخلاف نشان دادند. کومونومرپذیری کاتالیزورهای استخلاف‌دار بیشتر از کاتالیزورهای بدون استخلاف بود. نتایج سینتیکی، اثر منفی وجود کومونومر را بر فعالیت کاتالیزور نشان داد. کاتالیزورهای نگره‌داری شده نسبت به کاتالیزورهای بدون نگره‌دارنده پایداری سینتیکی بیشتری را نشان دادند. با افزایش مقدار کومونومر دمای ذوب و بلورینگی پلیمرها کاهش یافت. بررسی ریزساختار کوپلیمرهای تولیدی بیانگر افزایش توزیع ناهمگن توالی کومونومرها در کاتالیزورهای ناهمگن نسبت به کاتالیزورهای همگن است. نتایج نشان می‌دهد، کوپلیمرهای تولید شده از کاتالیزورهای متالوسن دارای توزیع ناهمگن درون مولکولی هستند، در حالی که از دیدگاه بین مولکولی توزیع همگن دارند.

مراجع

1. Heurtefeu B., Bouilhac C., Cloutet E., Taton D., Deffieux A., and Cramail H., Polymer Support of "Single-Site" Catalysts for



شکل ۳- نمودار آزمون TREF برای کوپلیمر اتیلن/۱-هگزن با استفاده از کاتالیزور bis-2-PhIndZrCl_2 .

در این معادله، T_m دمای ذوب مشاهده شده برحسب کلونین، T_m^0 دمای ذوب بلور کامل پلی اتیلن ($414/5 \text{ K}$)، δe انرژی سطح بلور پلی اتیلن ($70 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$) و ΔH آنتالپی تشکیل بلور کامل پلی اتیلن بر واحد حجم ($288 \times 10^6 \text{ J/m}^3$) و I_e ضخامت لایه در دمای ذوب مشخص است [۳۰].

جدول‌های ۴ تا ۶ مقادیر ضخامت لایه‌ها و شاخص DSCI را برای کاتالیزورهای همگن و ناهمگن مشخص کرده است. شکل ۲، اثر وجود استخلاف را در سهم توزیع ناهمگن کومونومر برای دو کاتالیزور در حالت نگره‌داری شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاتالیزور استخلاف‌دار نگره‌داری شده محدوده ضخامت لایه باریک‌تری ($3-8 \text{ \AA}$) را در مقایسه با کاتالیزور بدون استخلاف نگره‌داری شده ($3-16 \text{ \AA}$) نشان می‌دهد که از شاخص‌های این نوع کاتالیزور است.

از طرفی نتایج آزمون تجزیه‌ای TREF در شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کومونومر، توزیع آن در زنجیر پلیمر پهن‌تر می‌شود. به عبارتی، با افزایش مقدار کومونومر در زنجیر اصلی دمای شویش زنجیرها به سمت دماهای کمتر در TREF جابه‌جا می‌شود. همچنین، نتایج حاصل از پلیمرهای به‌دست آمده با کاتالیزورهای نگره‌داری شده توزیع ناهمگن‌تری را نسبت به کاتالیزورهای همگن نشان داد که بی‌تردید مربوط به ناهمگنی مراکز فعال در این نوع از کاتالیزورهاست (شکل ۴). همچنین از نتایج DSC‌های جداشده و مرحله‌ای که حاوی تعداد پیک‌هاست و همچنین نتایج TREF

Heterogeneous Olefin Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 89-126, 2011.

2. Wannaborworn M., Praserthdam P., and Jongsomjit B., Observation of Different Catalytic Activity of Various 1-Olefins During Ethylene/1-Olefin Copolymerization with Homogeneous Metallocene Catalysts, *Molecules*, **16**, 373-383, 2011.
3. Dos Santos J.H.Z., Greco P.P., Stedile F.C., and Dupont J., Organosilicon Modified Silicas as Support for Zirconocene Catalyst, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **154**, 103-113, 2000.
4. Mortezaei S.M., Synthesis of Indenyl Based Metallocene Catalysts for Polymerization of Ethylene, PhD Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2010.
5. De Oliveira O.B., Brandao S.T., De Freitas A.J.D., Da Silva E.P., Margareti S., Meneghetti P., and Meneghetti M.R., High-temperature and High-pressure Ethylene Polymerization Using a Cationic Activated Metallocene Catalytic System, *Polym. Int.*, **57**, 1012-1016, 2008.
6. Chen J.F., Song J.R., Wen L.X., Zeu H.K., and Shao L., Preparation and Characterization of Agglomerated Porous Hollow Silica Supports for Olefin Polymerization Catalyst, *J. Non Crystal. Solid.*, **353**, 1030-1036, 2007.
7. 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.
8. Tisse V.F., Boisson C., Prades F., and Mckenna T.F.L., A Systematic Study of the Kinetics of Polymerisation of Ethylene Using Supported Metallocene Catalysts, *Chem. Eng. J.*, **157**, 194-203, 2010.
9. Bunchongturakarn S., Jongsomjit B., and Praserthdam P., Impact of Bimodal Pore MCM-41-Supported Zirconocene/dMMAO Catalyst on Copolymerization of Ethylene/1-Octene, *Catal. Commun.*, **9**, 789-795, 2008.
10. Grieken R.V., Carrero A., Suarez I., and Paraedes B., Ethylene Polymerization Over Supported MAO/(nBuCp) $_2$ ZrCl $_2$ Catalysts: Influence of Support Properties, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1267-1277, 2007.
11. Smit M., Zheng X., Loos J., Chadwick J.C., and Koning C.E., Effects of Methylaluminoxane Immobilization on Silica on the Performance of Zirconocene Catalysts in Propylene Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A.*, **43**, 2734-2748, 2005.
12. Alobaidi F., Ye Z.H., and Zhu S., Ethylene Polymerization with Silica Supported Nickel Diimine Catalyst: Effect of Support and Polymerization Conditions on Catalyst Activity and Polymer Properties, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1653-1659, 2003.
13. Kamfjord T., Wester T.S., and Rytter E., Supported Metallocene Catalysts Prepared by Impregnation of MAO Modified Silica by a Metallocene/Monomer Solution, *Macromol Rapid. Commun.*, **19**, 505-509, 2003.
14. Jongsomjit B., Ngamposri S., and Praserthdam P., Catalytic Activity During Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene via Mixed TiO $_2$ /SiO $_2$ Supported MAO with rac-Et[Ind] $_2$ ZrCl $_2$ Metallocene Catalyst, *Molecules*, **10**, 672-678, 2005.
15. Marques M.F.V. and Conte A., The Influence of the Preparing Conditions of SiO $_2$ Supported Cp $_2$ ZrCl $_2$ Catalyst on Ethylene Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 2054-2061, 2002.
16. Chakravarti S. and Ray W.H., Kinetic Study of Olefin Polymerization with a Supported Metallocene Catalyst. II. Ethylene/1-Hexene Copolymerization in Gas Phase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1096-1119, 2001.
17. Quijada R., Retuert J., Guevara J.L., Rojas R., Valle M., Saavedra P., Palza H., and Galland G.B., Results Coming from Homogeneous and Supported Metallocene Catalysts in the Homo- and Copolymerization of Olefins, *Macromol. Symp.*, **189**, 111-126, 2002.
18. Starck P. and Lofgren B., Thermal Properties of Ethylene/Long Chain α -Olefin Copolymers Produced by Metallocenes, *Eur. Polym. J.*, **38**, 97-107, 2002.
19. Choi Y. and Soares J.B.P., Supported Hybrid Early and Late Transition Metal Catalysts for the Synthesis of Polyethylene with Tailored Molecular Weight and Chemical Composition Distributions, *Polymer*, **51**, 4713-4725, 2010.
20. Chaichana E., Khaubunsongserm S., Praserthdam P., and Jongsomjit B., Effect of Ga Modification on Different Pore Size Silicas in Synthesis of LLDPE by Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene with t-BuNSiMe $_2$ Flu[TiMe $_2$ /MMAO] Catalyst, *Polym. Bull.*, **66**, 1301-1312, 2011.
21. Ahmadjo S., Arabi H., Nekoomanesh M., Zohuri G.H., and Mortazavi M.M., Synthesis of (Ind) $_2$ ZrCl $_2$ Catalyst for Copolymerization of Ethylene and Propylene: Parameters Effect on Productivity, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 379-386, 2011.
22. Mortazavi S.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.
23. Kumkaew P., Wu L., Prasertdam P., and Wanke S.E., Rates and Product Properties of Polyethylene Produced by Copolymerization of 1-Hexene and Ethylene in the Gas Phase with (n-BuCp)₂ZrCl₂ on Supports with Different Pore Sizes, *Polymer*, **44**, 4791-4803, 2003.
24. Awudza J.A.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. Pol. Chem.*, **46**, 267-277, 2008.
25. Wang W., Wang L., Wang J., Ma Zh., and Wang J., Study on Ethylene (Co)Polymerization and Its Kinetics Catalyzed by a Reversible Crosslinked Polystyrene-Supported Metallocene Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1632-1636, 2005.
26. Randall J.C., Methylene Sequence Distributions and Number Average Sequence Lengths in Ethylene-Propylene Copolymers, *Macromolecules*, **11**, 33-36, 1978.
27. Feng Y. and Jin X., Fractionation and Characterization of a LLDPE Synthesized by a Metallocene Catalyst, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **37**, 271-283, 1998.
28. Bialek M., Czaja K., and Majewska B.S., Studies of Structural Composition Distribution Heterogeneity in Ethylene/1-Hexene Copolymers Using Thermal Fractionation Technique (SSA): Effect of Catalyst Structure, *Thermochim. Acta.*, **429**, 149-154, 2005.
29. Torabi S.R. and Fazeli N., A Rapid Quantitative Method for Determination of Short Chain Branching Content and Branching Distribution Index in LLDPEs by DSC, *Polym. Test.*, **28**, 866-870, 2009.
30. Hosoda S., Structural Distribution of Linear Low-Density Polyethylenes, *Polym. J.*, **20**, 383-397, 1988.