Review Article

A Brief Review of the Cocatalysts Types and their Performance in (Co)Polymerization Processes of Olefins: From Synthesis to Industrial Application

Polymerization
Quarterly, 2022
Volume 12, Number 2
Pages 27-35
ISSN: 2252-0449

Maryam Masoori[1,2*], Reza Rashedi[1], Abdol Hannan Sepahi[1], Saeed Hooshmandmoayed[1], Mohammad Hossein Jandaghian[1], and Ehsan Nikzinat[1]

1. Research and Development Department, Jam Petrochemical Company, South Pars Special Economic Zone, Asaluyeh, Bushehr, Iran

2. Department of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Postal Code 14977-13115, Tehran, Iran

Received: 13 July 2021, Accepted: 30 October 2021

Abstract

In the past, most researchers believed that cocatalyst is a passive component that only has the task of "removing impurities" and "alkylating" the active centers of catalyst at the beginning of the polymerization and does not play a specific role in the polymerization. Today, it has been proven that this belief is incorrect, because the use of various cocatalysts leads to the induction of various properties in the final polymer, which is inconsistent with this view. Cocatalyst (negative ion) and active catalytic centers (positive ion) form "ion pairs" that govern the microstructure and arrangement of monomers in polymer chains during polymerization reaction. One of the important factors in the polymerization of ethylene α-olefin is the choice of aluminum alkyl to control the activity and properties of the polymer. In this article, the importance of the role of cocatalyst in the polymerization of Ziegler-Natta, metallocene, and hybrid catalysts, its effect on the catalyst behavior, distribution of active catalytic centers, catalyst activity and properties of polymer products such as molecular weight, molecular weight distribution, wax percentage, comonomer incorporation and physical-mechanical properties such as strength and impact resistance were reviewed. The results showed that each cocatalyst, due to its nature and chemical structure, causes alkylation of active catalytic centers and therefore produces polymers with various properties. Also, the use of a combination of different types of cocatalysts can induce different properties than each of the cocatalysts alone in the polymerization process.

Key Words

alominium alkyl, cocatalyst, catalyst, polymerization, polymer properties

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

مقاله مروری

مروری اجمالی بر انواع کمک‌کاتالیزگرها و عملکرد آن‌ها در فرایندهای (کو)پلیمرشدن اولفین‌ها: از سنتز تا کاربرد صنعتی

بسپارش
فصلنامه علمی
سال دوازدهم، شماره ۲
صفحه ۳۵-۲۷، ۱۴۰۱
ISSN: 2252-0449

مریم ماسوری[۱،۲*]، رضا راشدی[۱]، عبدالحنان سپاهی[۱]، سعید هوشمند موید[۱]، محمدحسین جندقیان[۱]، احسان نیک‌زینت[۱]

۱- بوشهر، عسلویه، منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی، شرکت پتروشیمی جم، واحد پژوهش و توسعه

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمرشدن، کد پستی ۱۳۱۱۵-۱۴۹۷۷

دریافت: ۱۴۰۰/۴/۲۲، پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۸

چکیده

مریم ماسوری

رضا راشدی

عبدالحنان سپاهی

سعید هوشمند موید

محمد حسین جندقیان

احسان نیک زینت

در گذشته پژوهشگران بر این باور بودند که کمک‌کاتالیزگر جزء غیرفعالی است که تنها وظیفه حذف ناخالصی‌ها و "آلکیل‌دارکردن" مراکز فعال کاتالیزی در ابتدای فرایند پلیمرشدن را برعهده دارد و نقش مشخصی در ادامه فرایند پلیمرشدن ایفا نمی‌کند. امروزه اثبات شده که این باور نادرست است، چرا که استفاده از کمک‌کاتالیزگرهای متنوع، به القای خواص متنوعی در پلیمر نهایی منجر می‌شود که با این دیدگاه ناهمخوان است. کمک‌کاتالیزگر (یون منفی) و مراکز فعال کاتالیزی (یون مثبت) "جفت یون" را تشکیل می‌دهند که بر ریزساختار و چینش مونومرها در زنجیرهای پلیمری در طول واکنش پلیمرشدن حاکم هستند. از عوامل مهم در پلیمرشدن اتیلن آلفااولفین، انتخاب آلومینیم آلکیل برای کنترل فعالیت و خواص پلیمر است. در این مقاله، اهمیت نقش کمک‌کاتالیزگر در فرایند پلیمرشدن کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، متالوسن و هیبریدی، اثر آن بر رفتار کاتالیزگر، توزیع مراکز فعال کاتالیزی، فعالیت کاتالیزگر و خواص محصول پلیمری نظیر وزن مولکولی و توزیع آن، درصد موم، کومونومرپذیری و خواص فیزیکی-مکانیکی متنوع از جمله استحکام و مقاومت ضربه‌ای مرور می‌شود. نتایج نشان داده است، هر کمک‌کاتالیزگر با توجه به ماهیت و ساختار شیمیایی آن موجب آلکیل‌دارشدن مراکز فعال کاتالیزی شده و بر این اساس باعث تولید پلیمرهایی با خواص متنوع می‌شود. همچنین، استفاده از ترکیب انواع کمک‌کاتالیزگرها می‌تواند خواص متفاوتی نسبت به هر یک از کمک‌کاتالیزگرها به‌تنهایی در فرایند پلیمرشدن القا کند.

واژگان کلیدی

آلومینیم آلکیل،
کمک‌کاتالیزگر،
کاتالیزگر،
پلیمرشدن،
خواص پلیمر

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

مقدمه

کاتالیزگر، اولین و مهم‌ترین نقش در فرایندهای پلیمرشدن را ایفا می‌کند و می‌تواند واپایشگر بیش از نیمی از شرایط واکنش و در انتهای واکنش نیز تعیین‌کننده اصلی خواص نهایی محصول باشد. اما نکته درخور تأمل آن است که نقش مهم کاتالیزگر بدون وجود یک فعال‌کننده که با نام کمک‌کاتالیزگر شناخته می‌شود، عملا تحقق نمی‌پذیرد. درواقع به‌جرأت می‌توان گفت، پس از کاتالیزگر، انتخاب مناسب‌ترین کمک‌کاتالیزگر، مهم‌ترین و مؤثرترین پارامتر در فرایندهای پلیمرشدن است [۱]. امروزه این باور وجود دارد که تولید پلیمرها با استفاده از کاتالیزگرهای زیگلر–ناتا یکی از مهم‌ترین روش‌هاست و بیشترین سهم را در تولید پلیمرها دارد. در حال حاضر با آنکه نسل هشتم این کاتالیزگرها در حال تشکیل است، هنوز کاتالیزگرهای زیگلر–ناتا مهم‌ترین عوامل تولید پلی‌اولفین‌ها به‌شمار می‌روند. همچنین، با گذشت حدود چهار دهه از عمر کاتالیزگرهای متالوسن که در برخی حالات تقریباً شبیه کاتالیزگرهای زیگلر–ناتا هستند و با وجود آنکه شرکت‌هایی نظیر Dow، Basell، ExxonMobile، Borealis، Sommito، Mitsui، Sabic و Inoe پلی‌اولفین‌ها را با کاتالیزگرهای متالوسنی تولید می‌کنند، هنوز در حدود ٪۹۰ از پلی‌اولفین‌ها با روش کاتالیزگرهای زیگلر–ناتا تهیه می‌شوند [۲،۳]. پس از کاتالیزگر، عامل مهم و اثرگذار بر فرایندهای پلیمرشدن، برای فعال‌سازی مراکز کاتالیزی، نوع آلومینیم آلکیل استفاده‌شده یا همان کمک‌کاتالیزگر است.

به‌طور کلی، این ترکیبات دارای عنصر آلومینیم و جانشینی‌هایی نظیر گروه‌های آلکیل، اتم کلر و غیره بوده که براساس ساختار آن‌ها می‌توانند نقش مهمی در فرایند پلیمرشدن ایفا کنند. انتخاب آلومینیم آلکیل مناسب، نقش کلیدی در رفتار کاتالیزگر از جمله فعالیت پلیمرشدن، فضاویژگی، تعداد، تشکیل و توزیع مراکز فعال کاتالیزی و وزن مولکولی و توزیع آن در پلیمر تولیدی دارد. نه تنها یک نوع کمک‌کاتالیزگر، بلکه استفاده از ترکیب انواع و اقسام کمک‌کاتالیزگرها می‌تواند به‌عنوان عامل بسیار پراهمیتی در فرایندهای پلیمرشدن اولفین‌ها مطرح شود [۸–٤]. درواقع، کمک‌کاتالیزگرها باتوجه به ساختار شیمیایی و جانشینی‌های موجود در ساختار آن‌ها و چگونگی آلکیل‌دارشدن مراکز فعال کاتالیزی، می‌توانند به‌شکل چشمگیری در رفتار کاتالیزگر، فضاویژگی مراکز فعال، ساختار و آرایشمندی پلیمر و خواص پلیمر نهایی مؤثر واقع شوند. از جمله رایج‌ترین کمک‌کاتالیزگرهای استفاده‌شده در فرایندهای پلیمرشدن، می‌توان به تری‌اتیل آلومینیم (TEA)، تری‌ایزوبوتیل آلومینیم (TIBA)، دی‌اتیل آلومینیم کلرید (DEAC)، دی‌اتیل آلومینیم کلرید (EADC) و ترکیباتی از این قبیل اشاره کرد. این ترکیبات در نوع جانشینی‌ها با هم تفاوت دارند و همین مسئله موجب بروز رفتار و اثر متفاوت آن‌ها در فرایند پلیمرشدن می‌شود [۹،۱۰]. در این مقاله، به نقش مهم انواع کمک‌کاتالیزگرها در فرایند پلیمرشدن اولفین‌ها، اثر کمک‌کاتالیزگر بر رفتار کاتالیزگرهای مختلف زیگلر–ناتا، متالوسنی و هیبریدی و خواص پلیمر تولیدی پرداخته شده است.

نقش کمک‌کاتالیزگر در فرایند پلیمرشدن با کاتالیزگرهای زیگلر–ناتا

تیتانیمی که روی پایه منیزیم کلرید قرار می‌گیرد، چهارظرفیتی است که بدین حالت نمی‌تواند عمل پلیمرشدن را کاتالیز کند. برای انجام پلیمرشدن، این مرکز باید کاهیده شود و پیوند فعال Ti-C در آن به‌وجود آید [۱۳–۱۱]. برای کاهش ترکیب اولیه و همچنین ایجاد پیوند Ti-C از کمک‌کاتالیزگر استفاده می‌شود. وجود آلومینیم آلکیل در طول واکنش پلیمرشدن، بر نحوه عملکرد کاتالیزگر و واکنش‌های شیمیایی ممکن بین پیش‌کاتالیزگر (precatalyst) و آلومینیم تری‌آلکیل اثرگذار است. نقش آلومینیم آلکیل را می‌توان به‌طور زیر خلاصه کرد [١٤]:

۱– آلومینیم آلکیل، اتم‌های تیتانیم را با سازوکار تبادل آلکیل (transalkylation)، آلکیل‌دار می‌کند. این عمل، برای تشکیل مراکز فعال با ساختاری از نوع Ti-C است [١٥].

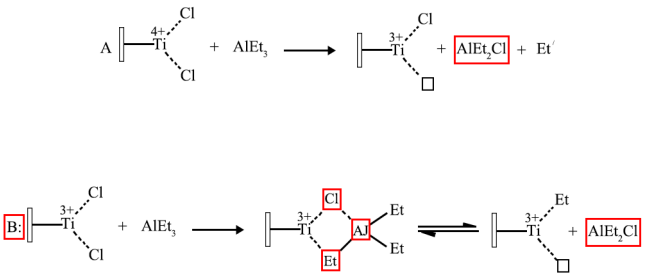
۲– ترکیب آلومینیم آلکیل در اثر واکنش با ناخالصی‌های محیط واکنش پلیمرشدن نظیر اکسیژن، آب و غیره باعث حذف آن‌ها می‌شود. این ناخالصی‌ها، مراکز فعال کاتالیزگر را غیرفعال می‌کند [١٦].

۳– ترکیب آلومینیم آلکیل به‌عنوان عامل کاهنده برای فلز واسطه عمل می‌کند [١٦].

همان‌طور که گفته شد، کمک‌کاتالیزگر عمل کاهش کاتالیزگر اولیه و ایجاد پیوند Ti-C را انجام می‌دهد. اینکه کدام مرحله زودتر رخ می‌دهد، هنوز به‌درستی مشخص نشده است. Zambelli با پیگیری واکنش با استفاده از آلومینیم تری‌اتیل که دارای ^{14}C بوده، سازوکاری مطابق شکل ۱ ارائه کرده است [۱۷].

مقایسه رفتار انواع کمک‌کاتالیزگرها در فرایند پلیمرشدن

ابتدایی‌ترین تفاوت مواد مختلف در ساختار و ترکیب شیمیایی آن‌هاست که رفتار و عملکرد براساس آن تخمین زده می‌شود. کمک‌کاتالیزگرها نیز از این قاعده مستثنا نیستند. در انواع مختلف کمک‌کاتالیزگرها، یکی از تفاوت‌های اساسی که موجب بروز

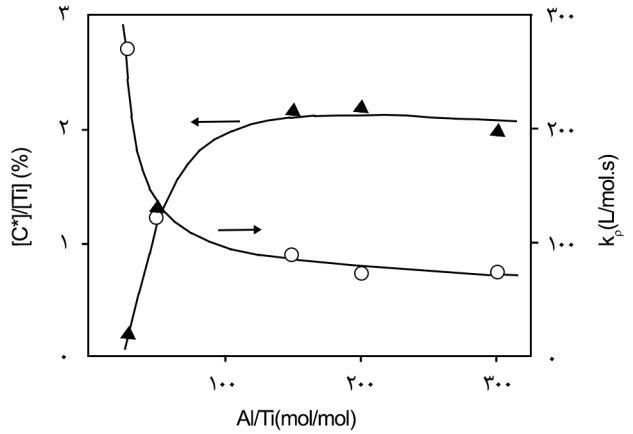


شکل ۱- فرایند فعال‌سازی: (الف) واکنش کاهش $TiCl_4$ و (ب) واکنش آلکیل‌دارشدن [۱۷].

رفتار و خواص متفاوت می‌شود، گروه آلکیل چسبیده به آلومینیم در ترکیب کمک‌کاتالیزگر است که می‌تواند نقش کمک‌کاتالیزگر را واپایش کند. پژوهشگران در مقایسه دو کمک‌کاتالیزگر TEA و TIBA در فرایند کوپلیمرشدن اتیلن/۱-هگزن و سامانه کاتالیزی زیگلر-ناتای $TiCl_4/AlCl_3/MgCl_2$ با وجود دی‌فنیل دی‌متوکسی سیلان به‌عنوان الکترون‌دهنده نشان دادند، در فرایند هوموپلیمرشدن (فرایند پلیمرشدن بدون کومونومر) میزان فعالیت کاتالیزگر با وجود کمک‌کاتالیزگر TEA بیش از کمک‌کاتالیزگر TIBA است. این در حالی است که در فرایند کوپلیمرشدن عکس این قضیه رخ داده است.

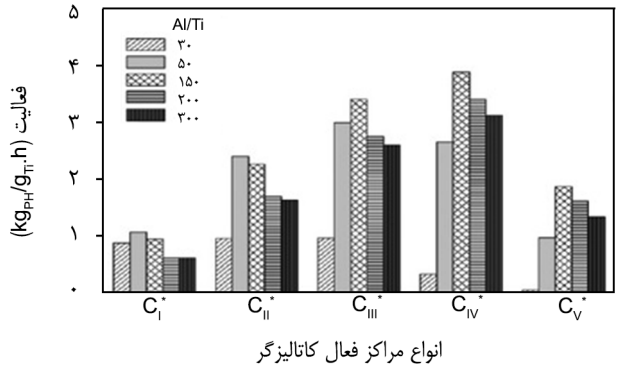
علت پیدایش این پدیده، بیشتربودن فعالیت TEA نسبت به TIBA در هوموپلیمرشدن است و TEA باعث آلکیل‌دارشدن بیشتر مراکز فعال تیتانیم می‌شود. همچنین TEA در غلظت‌های کم، باعث افزایش فعالیت کاتالیزگر می‌شود تا حدی که Ti^{4+} را به Ti^{3+} تبدیل می‌کند. اما با افزایش بیشتر سرعت آلکیل‌دارشدن به‌دلیل فعالیت زیاد، Ti^{3+} به Ti^{2+} تبدیل می‌شود. Ti^{2+} در سامانه‌های کوپلیمرشدن فعالیت کمتری دارد و بنابراین میزان فعالیت کاهش می‌یابد. در حالی که وجود کمک‌کاتالیزگر TIBA، آلکیل‌دارشدن مراکز فعال و تغییر گونه Ti_4^+ به Ti^{3+} و درنتیجه تبدیل Ti^{3+} به Ti^{2+} با سرعت کمتری انجام می‌شود. درعمل، تعداد یون‌های Ti^{2+} در محیط واکنش با وجود کمک‌کاتالیزگر TIBA کمتر بوده و از این رو، TIBA با وجود گروه‌های آلکیل بیشتر نسبت به TEA در سامانه‌های کوپلیمرشدن، فعالیت بیشتری نشان داده است. افزون بر میزان فعالیت کاتالیزگر، بستر مناسب برای ورود کومونومر به زنجیر پلیمری با وجود کمک‌کاتالیزگر TIBA نسبت به TEA بیشتر است و کومونومرپذیری مناسب‌تری دارد. شایان ذکر است، ماهیت کمک‌کاتالیزگر TEA می‌تواند مستقیما بر توزیع مراکز فعال در سامانه کاتالیزی $MgCl_2$-دی‌بوتیل فتالات-$TiCl_4$ و ثابت سرعت انتشار در پلیمرشدن ۱-هگزن مؤثر واقع شود.

همان‌طور که در شکل ۲ پیداست، با افزایش نسبت Al/Ti، مقدار



شکل ۲- اثر Al/Ti بر [C*]/[Ti] و k_p در پلیمرشدن ۱-هگزن با استفاده از کاتالیزگر $MgCl_2$-دی‌بوتیل فتالات-$TiCl_4$ [۱۸].

[C*]/[Ti]، k_p و توزیع مراکز فعال به‌طور درخور توجهی تغییر کرده است [۱۸]. همچنین با توجه به شکل ۳، بررسی‌ها نشان دادند، سهم اثر کمک‌کاتالیزگر بر مراکز مختلف فلوری، متفاوت است، به‌طوری که مراکز C*1 و C*2 در نسبت Al/Ti=۳۰ بیش از نیمی از فعالیت را دارند. این بدان معنی است، این مراکز نسبت به سایر مراکز تعداد کمتر، اما k_p بیشتری دارند. در حالی که با افزایش Al/Ti به ۱۵۰ و بیشتر، سهم مراکز C*4، C*3 و C*5 و همچنین نسبت [C*]/[Ti]، فعالیت درکل به‌سرعت افزایش و مقدار k_p کاهش یافته است. بنابراین افزایش این نسبت از ۳۰ تا ۳۰۰، موجب تغییر مداوم توزیع مرکز فعال از مراکز انتشار زنجیر با سرعت بیشتر و انتقال زنجیر کندتر به‌سمت مراکز انتشار زنجیر کندتر و انتقال زنجیر سریع‌تر شده است. به‌عبارتی با افزایش این نسبت، واکنش‌های انتقال به زنجیر افزایش پیدا کرده است. تغییر در وزن مولکولی پلیمر از مراکز فعال مختلف با Al/Ti متفاوت،



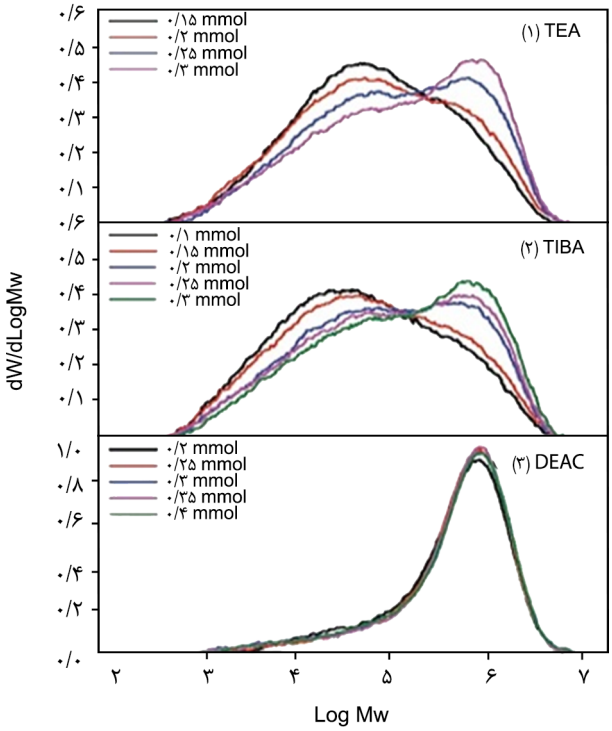
شکل ۳- اثر کمک‌کاتالیزگر TEA بر انواع مراکز فلوری در پلیمرشدن ۱-هگزن با استفاده از کاتالیزگر $MgCl_2$-دی‌بوتیل فتالات-$TiCl_4$ [۱۸].

همچنین می‌تواند نکات مربوط به سازوکار اثرهای کمک‌کاتالیزگر را ارائه دهد [۱۸].

اثر نوع کمک‌کاتالیزگر بر خواص پلیمر در پلیمرشدن با کاتالیزگرهای هیبریدی و متالوسنی

اثر کمک‌کاتالیزگر تنها منحصر به تغییر در چگونگی آلکیل‌دارشدن مراکز فعال، توزیع مراکز فعال کاتالیزی و میزان فعالیت نیست. مطالعات نشان می‌دهد، این اثر مهم می‌تواند افزون بر کاتالیزگر استفاده‌شده، بر خواص محصول پلیمری نیز مؤثر واقع شود [۱۹،۲۰]. مقایسه نحوه عملکرد دو نوع کمک‌کاتالیزگر اتیل آلومینیم سسکویی کلرید (EASC) و DEAC در هوموپلیمرشدن و کوپلیمرشدن ۱-هگزن با مونومر قطبی شامل بوتیل آکریلات و متیل متاکریلات با وجود ۴،۱-بیس(۶،۲-دی‌ایزوپروپیل فنیل) کاتالیزگر نیکل نشان می‌دهد، در هر دو مورد هومو و کوپلیمرشدن ۱-هگزن با مونومرهای قطبی، کاتالیزگر با وجود کمک کاتالیزگر EASC فعالیت بیشتری نسبت به DEAC داشته و بیشترین درصد جایگیری مونومر بوتیل آکریلات با وجود کمک‌کاتالیزگر EASC بوده است. همچنین، اثر مونومرهای قطبی بر افزایش وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی باریک‌تر با وجود DEAC نسبت به EASC دیده شد. این رفتار را می‌توان به ترکیب مناسب به‌وسیله آلکیل‌دارشدن قوی و اسیدینگی کمک‌کاتالیزگر نسبت داد. بنابراین، اثر کمک‌کاتالیزگرهای متفاوت بر جایگیری مونومرهای قطبی در زنجیر پلی۱-هگزن شامل کومونومرپذیری بیشتر برای EASC نسبت به DEAC بوده، که علت آن نیز قابلیت آلکیل‌دارشدن و اسیدینگی بیشتر EASC نسبت به DEAC است. به‌عبارتی، قابلیت EASC برای واکنش انتقال زنجیر هم در هومو و هم در کوپلیمرشدن نسبت به DEAC بیشتر است، درنتیجه وزن مولکولی کمتر و توزیع وزن باریک‌تر را موجب می‌شود [۲۱].

سرعت پلیمرشدن، رفتار سینتیکی و خواص پلیمر حاصل در فرایند پلیمرشدن و عملکرد کاتالیزگر دوفلزی Cr-V در پلیمرشدن اتیلن به‌شدت تحت تأثیر آلومینیم آلکیل است. به‌طوری که در صورت استفاده از TIBA به‌عنوان کمک‌کاتالیزگر نسبت به کمک‌کاتالیزگر DEAC، میزان فعالیت بیشتر می‌شود. در حالی که با استفاده از DEAC به‌عنوان کمک‌کاتالیزگر، میزان فعالیت کمتر و پلیمر فراسنگینی به‌دست آمده است. به‌عبارت دیگر، قدرت کاهندگی مراکز فعال کاتالیزی Cr-V به‌عنوان عامل مهمی در عملکرد کاتالیزگر تلقی شده است. ناگفته پیداست، افزودن آلومینیم آلکیل به کاتالیزگر، موجب تغییر خواص پلیمر نهایی می‌شود. از

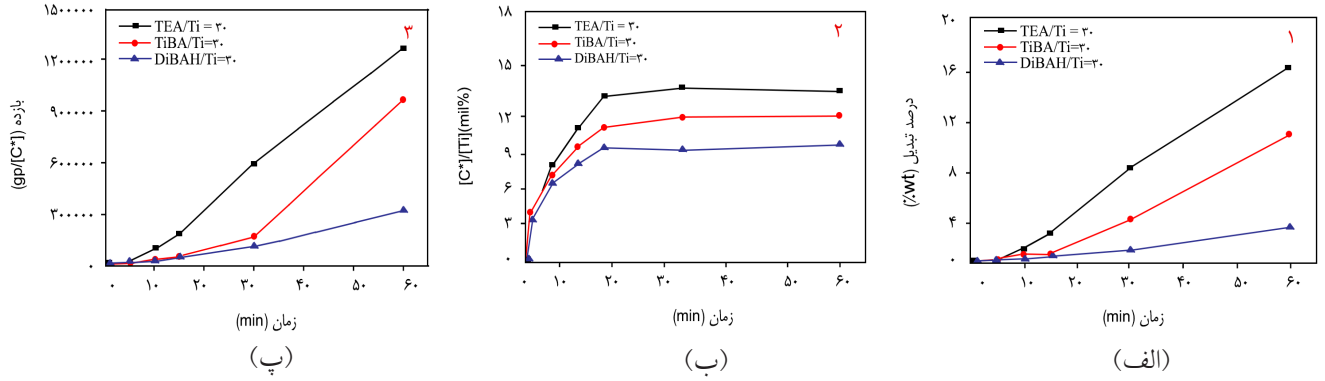


شکل ٤- نتایج GPC پلی‌اتیلن با استفاده از کاتالیزگر دوفلزی Cr-V و کمک‌کاتالیزگرهای TIBA، TEA و DEAC [۹].

آنجا که هر دو فلز کروم و گونه‌های وانادیم در پلیمرشدن اتیلن فعال هستند، استنباط می‌شود، دو مرکز فلزی (Cr و V) در کاتالیزگر Cr-V به‌طور جداگانه به تنوع کمک‌کاتالیزگرها پاسخ می‌دهند. پژوهشگران بر این باورند کمک‌کاتالیزگر با گروه آلکیلی بزرگ‌تر، دارای بازده بیشتری برای پلیمرشدن اتیلن با استفاده از کاتالیزگر Cr را دارد [۹].

شکل ٤، تغییرات توزیع وزن مولکولی با وجود هر سه کمک‌کاتالیزگر را نشان می‌دهد. با نگاهی اجمالی می‌توان دریافت، پلیمر به‌دست‌آمده با وجود دو کمک‌کاتالیزگر TIBA و TEA دارای ساختار دوقله‌ای بوده که این پدیده به ماهیت اثر نوع کمک‌کاتالیزگر بر مراکز کاتالیزی Cr-V مربوط است. چرا که تولید پلیمر با وزن مولکولی‌های زیاد و کم برای کاتالیزگرهای به‌ترتیب وانادیم و کروم صادق بوده است. این در حالی است که در نمودار پلی‌اتیلن به‌دست‌آمده از کاتالیزگر Cr-V با وجود کمک‌کاتالیزگر DEAC، پیک دوقله‌ای ملاحظه نشده است. احتمال آن است، برخی مراکز فعال که موجب تولید پلیمر دوقله‌ای شده‌اند، با وجود کمک‌کاتالیزگر DEAC، غیرفعال شده‌اند [۹].

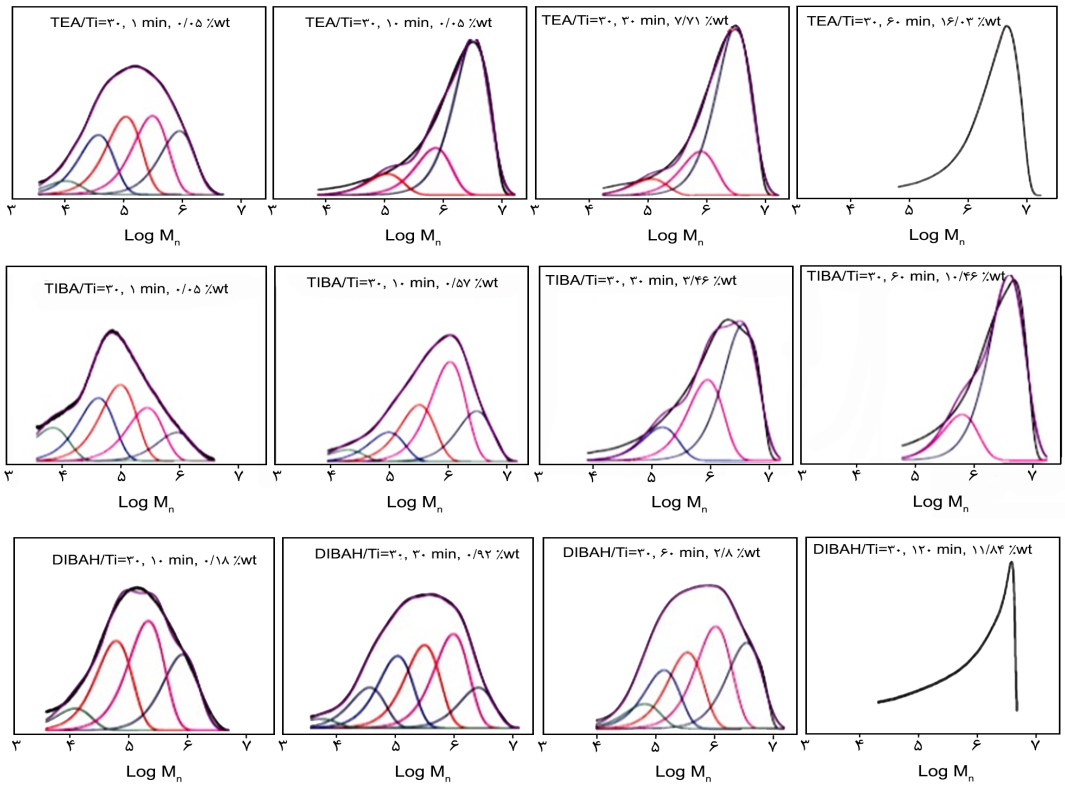
نتیجه نهایی این بوده که نوع آلومینیم آلکیل استفاده‌شده در کاهندگی مراکز فعال کاتالیزی و همچنین در اثرگذاری بر M_W



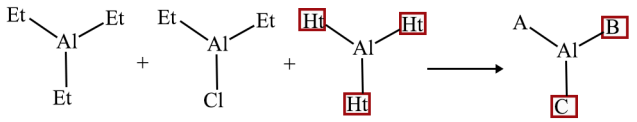
شکل ۵- نمودار: (الف) تغییرات درصد تبدیل مونومر، (ب) تغییر غلظت مراکز فعال و (پ) عملکرد کاتالیزگر در پلیمرشدن ایزوپرن-بوتادی‌ان [۲۲].

به ترتیب به صورت TIBA>TEA>DEAC بوده است. از پلیمرهای حاصل استنباط می‌شود، حساسیت و پاسخ‌های مختلف کروم و وانادیم در فرایند پلیمرشدن، به انواع مختلف آلومینیم آلکیل مرتبط است. در شکل ۵، مقایسه انواع کمک‌کاتالیزگرها برمبنای مشارکت نوع آلومینیم آلکیل در کوپلیمرشدن ایزوپرن و بوتادی‌ان با کاتالیزگر $TiCl_4/MgCl_2$ شامل DiBAH، TIBA، TEA و DEAC و اثر آن بر رفتار کوپلیمرشدن مانند فعالیت کاتالیزگر، تعداد مراکز فعال، وجود کومونومر بوتادی‌ان در زنجیر، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمر را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ پیداست، کاتالیزگر یادشده با وجود کمک‌کاتالیزگر TEA با گروه‌های کوچک اتیل، میزان فعالیت کوپلیمرشدن و قابلیت کاهندگی بیشتر، درصد تبدیل مونومر، تغییر و تبدیل بیشتر مراکز فعال و بازدهی بیشتر نسبت به سایر کمک‌کاتالیزگرها را نشان می‌دهد [۲۲].

همچنین در شکل ٦، اثر نوع کمک‌کاتالیزگر بر توزیع وزن مولکولی پلیمر حاصل نشان می‌دهد، با وجود هر سه کمک‌کاتالیزگر، توزیع وزن مولکولی کوپلیمرها با افزایش زمان پلیمرشدن از توزیع پهن با متوسط وزن مولکولی کم در آغاز پلیمرشدن به سمت توزیع باریک با اجزای با وزن مولکولی زیاد سوق داده شده است.



شکل ٦- منحنی‌های GPC و اجزای فلوری کوپلیمرها با استفاده از آلومینیم آلکیل‌های متفاوت [۲۲].



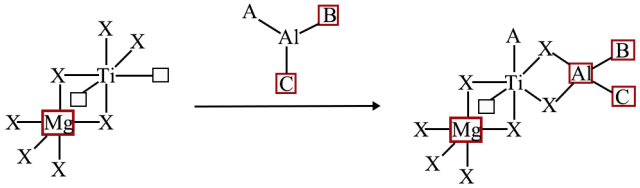
شکل ۷- تشکیل احتمالی گروه‌های آلکیل جدید پس از اختلاط (نمادهای A، B و C به ترتیب گروه‌های اتیل، هگزیل و کلر هستند) [۲۳].

اثر ترکیب انواع مختلف کمک‌کاتالیزگرها بر فرایند پلیمرشدن با کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا

امروزه، مطالعات بسیار و نتایج بررسی‌ها بیانگر آن است که ترکیب انواع کمک‌کاتالیزگرها با هم و کاربرد آن‌ها در فرایند پلیمرشدن می‌تواند اثرهای متفاوتی از رفتار هر یک از کمک‌کاتالیزگرها را به‌تنهایی نشان دهد. چرا که برخی کمک‌کاتالیزگرها در بهبود رفتار کاتالیزگر و میزان فعالیت، اثر مثبت دارند و برخی دیگر در بهبود خواص محصول، نتایج مناسب‌تری را نشان می‌دهند. بنابراین، داشتن هر دو ویژگی در یک فرایند پلیمرشدن واحد، پژوهشگران را به استفاده از ترکیب کمک‌کاتالیزگرها ترغیب کرده است. درواقع، با ترکیب انواع مختلف کمک‌کاتالیزگرها می‌توان انتظار خواص متنوع را در فرایند نهایی داشت. نمای احتمالی تشکیل گروه‌های مختلف آلومینیم آلکیل (کمک‌کاتالیزگر) پس از اختلاط در شکل ۷ آورده شده است [۲۳].

به‌عبارت دیگر، با توجه به شکل ۸ می‌توان گفت، گروه‌های آلکیل جدید می‌توانند برای افزودن فضاهای مناسب در سطح کاتالیزگر، امکان دسترسی به سطح کاتالیزگر و درنهایت قابلیت تولید مراکز فعال مناسب برای پلیمرشدن اتیلن را فراهم آورد.

هنگامی که از انواع کمک‌کاتالیزگرها از جمله TnHA، TEA، DEAC، TEA+TnOH، TEA+DEAC+TnH و TEA+DEAC درکوپلیمرشدن اتیلن ۱-هگزن با استفاده از کاتالیزگر دوپایه $TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$ استفاده شد، نتایج نشان داد، کمک کاتالیزگرهای مختلف وابسته به نوع ساختار مولکولی و مختلط که با مراکز فعال کاتالیزگر تشکیل می‌دهند، می‌توانند بر رفتار کاتالیزگر و خواص نهایی پلیمر مؤثر واقع شوند. به‌طوری که فعالیت کاتالیزگر در پلیمرشدن اتیلن با استفاده از ترکیب سه‌گانه کمک‌کاتالیزگرهای TEA+DEAC+TnHA، بیشترین میزان بوده و این میزان بیش از حالت تک هر کدام از کمک‌کاتالیزگرها بوده است. علت این پدیده را می‌توان به نحوه تشکیل مختلط انواع کمک‌کاتالیزگرها با کاتالیزگر و تشکیل مرکز فعال جدید نسبت داد که از لحاظ



شکل ۸- سازوکار تشکیل مراکز فعال با استفاده از نوع جدید آلومینیم آلکیل (X: اتم کلر، A، B و C: گروه‌های اتیل، هگزیل و یا اتم کلر، □ جای خالی کوئوردینانسی) [۲۳].

رفتاری کاملا متفاوت از حالت تک کمک کاتالیزگرهاست. همچنین، هنگامی که کوپلیمرشدن اتیلن با وجود کومونومر ۱-هگزن انجام شد، مشابه شرایط هوموپلیمرشدن، بیشترین میزان فعالیت با وجود هر سه نوع کمک کاتالیزگر TEA+TnHA+DEAC دیده شد [۲۳].

اهمیت نقش کمک‌کاتالیزگر در کاربردهای صنعتی

استفاده از ترکیب کمک‌کاتالیزگرها در فرایند پلیمرشدن از سوی پژوهشگران به قدری جذاب بوده که شرکت‌های پتروشیمی بزرگ دنیا از جمله شرکت‌های Dow، Equistar، Borealis و غیره به‌سمت استفاده از انواع و اقسام کمک‌کاتالیزگرها و ترکیبات آن‌ها در فرایندهای (کو)پلیمرشدن به‌منظور دستیابی به خواص متنوع و منحصر به فرد پلیمر جلب شده است [۲۷-۲۴]. درواقع، استفاده از انواع و اقسام کمک‌کاتالیزگرها و ترکیبات آن‌ها، از آنجا که به تولید خواص متنوع و متفاوت خانواده‌های مختلف پلیمری منجر می‌شود، باعث شده است تا در صنایع پتروشیمی به این مهم بیشتر توجه شود. داشتن خواصی همچون توزیع وزن مولکولی پهن برای افزایش فرایندپذیری پلیمرها و همچنین افزایش خواص فیزیکی-مکانیکی مانند ضربه‌پذیری در صنعت پلیمرها بسیار مهم بوده و یکی از عوامل مهم در تعیین و بهبود این خواص، استفاده از انواع و ترکیب کمک‌کاتالیزگرهاست. به‌طور مثال، شرکت Bazel که در این زمینه پیشتاز است، در فرایند فاز گازی کوپلیمرشدن اتیلن/۱-هگزن و کاتالیزگر صنعتی $TiCl_4/MgCl_2$، به‌منظور ایجاد تعادل میان خواص فیزیکی-مکانیکی از ترکیب دو کمک‌کاتالیزگر با نسبت وزنی TIBA/DEAC=۷ استفاده شد. استفاده از ترکیب دو نوع کمک کاتالیزگر یادشده، موجب بهبود و تعادل میان خواص مکانیکی (آزمون FNCT و Charpy) کوپلیمر تولیدی نسبت به نمونه به‌دست‌آمده با استفاده از کمک کاتالیزگر TEA شده است [۲۸]. همچنین، در تولید انواع فیلم‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا، وجود کمک‌کاتالیزگر TIBA می‌تواند موجب تغییر

در توزیع وزن مولکولی و سایر خواص پلیمر شود. به‌طوری که محصول پلیمری به‌دست‌آمده، دارای توزیع وزن مولکولی پهن و خواصی از جمله درصد موم کم و مقاومت ضربه‌ای زیاد است [۲۹]. ترکیب دو نوع کمک‌کاتالیزگر MMAO/EADC که متشکل از یک ترکیب آلومینیم آلکیل و یک ترکیب کلردارشده است، در کوپلیمرشدن با دو نوع کومونومر ۱-بوتن و ۱-هگزن در تهیه فیلم دمشی، موجب بهبود خواص کومونومرپذیری و افزایش کومونومر در زنجیرهای با طول بلند و ساختارهایی با وزن مولکولی زیاد که موجب بهبود خواصی از جمله ضربه‌پذیری و استحکام پلیمر، در مقایسه با پلیمرهای تولیدی با کاتالیزگر متالوسن می‌شود. این در حالی است که وجود کمک‌کاتالیزگرها به‌طور جداگانه، هیچ‌گونه شاخه بلندی دیده نشده است [۲۹].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، به نقش مهم کمک‌کاتالیزگر در فرایند پلیمرشدن پرداخته شد. مطالعات نشان داده است، پیشبرد فرایند پلیمرشدن بدون کمک‌کاتالیزگر عملا غیرممکن است. هر نوع کمک‌کاتالیزگر با توجه به ماهیت و ساختاری که دارد، می‌تواند به شکل مؤثری بر نحوه آلکیل‌دارشدن مراکز فعال کاتالیزگری اثرگذار باشد. بنابراین استفاده از کمک‌کاتالیزگرهای متفاوت، موجب القای رفتار متفاوت کاتالیزگر در فرایند پلیمرشدن شده است. همچنین وجود کمک‌کاتالیزگر، نقش بسزایی در تعیین خواص پلیمر تولیدی از جمله وزن مولکولی و توزیع آن، درصد موم و خواص فیزیکی-مکانیکی داشته است.

مراجع

1. Akram M.A., Liu X., Jiang B., Zhang B., Ali A., and Fu Z., Effect of Alkylaluminum Cocatalyst on Ethylene-1/Hexene Copolymerization and Active Center Distribution of $MgCl_2$-Supported Ziegler-Natta Catalyst, *J. Macromol. Sci. Part A*, **58**, 539-549, 2021.
2. Jandaghian M.H., Maddah Y., Nikzinat E., Masoori M., Sepahi A., and Rashedi R., Investigation of the Effect of $Mg(OEt)_2$ Manipulation on the Ethylene and 1-Butene Copolymerization Performance of Ziegler-Natta Catalysts, *J. Macromol. Sci. Part A*, **58**, 492-498, 2021.
3. Masoori M., Ahmadjo S., Mortazavi S.M.M., and Vakili M., Copolymerization of Ethylene α-Olefin Using $MgCl_2$-Ethanol Adduct Catalysts, *J. Macromol. Sci. Part A*, **54**, 140-144, 2017.
4. Li P., Tu S., Xu T., Fu Z., and Fan Z., The Influence of Combined External Donor and Combined Cocatalyst on Propylene Polymerization with a $MgCl_2$-Supported Ziegler-Natta Catalyst in the Presence of Hydrogen, *Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41689, 1-8, 2015.
5. Ko Y.S. and Woo S.I., Shape and Diffusion of the Monomer-Controlled Copolymerization of Ethylene and α-Olefins over Cp_2ZrCl_2 Confined in the Nanospace of the Supercage of NaY, *Polym. Sci. Polym. Chem.*, **41**, 2171-2179, 2003.
6. Wada T., Funako T., Chammingkwan A.T., Matta A., and Terano M., Structure-Performance Relationship of $Mg(OEt)_2$ -Based Ziegler-Natta Catalysts, *Catalysis*, **20**, 525-532, 2020.
7. Marques M.M.V., Nunes C.P., Tait P.J.T., and Dias A.R., Polymerization of Ethylene Using a High-Activity Ziegler–Natta Catalyst. I. Kinetic Studies, *Polym. Sci. Polym. Chem.*, **31**, 209-218, 1993.
8. Garoff T., Mannonen L., Marjo Väänänen V.E., and Kalle Kallio P.W., Chemical Composition Distribution Study in Ethylene/1-Hexene Copolymerization to Produce LLDPE Material Using $MgCl_2$-$TiCl_4$-Based Ziegler-Natta Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 826-836, 2010.
9. Liu B., Tian Z., Jin Y., Zhao N., and Liu B., Effect of Alkyl Aluminums on Ethylene Polymerization Reactions with a Cr-V Bimetallic Catalyst, *Macromol. React. Eng.*, **12**, 1-12, 2018.
10. Pongchan T., Praserthdam P., and Jongsomjit B., Facile Investigation of Ti^{3+} State in Ti-Based Ziegler-Natta Catalyst with a Combination of Cocatalysts Using Electron Spin Resonance (ESR), *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **15**, 55-65, 2020.
11. Taniike T., Thang V.Q., Binh N.T., Hiraoka Y., Uozumi T., and Terano M., Initial Particle Morphology Development in Ziegler-Natta Propylene Polymerization Tracked with Stopped-Flow Technique, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 723-729, 2011.
12. Taniike T., Tien Nguyen B., Takahashi S., Quoc Vu T., Ikeya M., and Terano M., Kinetic Elucidation of Comonomer-Induced Chemical and Physical Activation in Heterogeneous Ziegler-Natta Propylene Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 4005-4012, 2011.
13. Taniike T., Funako T., and Terano M., Multilateral Characterization for Industrial Ziegler-Natta Catalysts Toward

Elucidation of Structure-Performance Relationship, *J. Catal.*, **311**, 33-40, 2014.

14. Soga K., Shiono T., and Kim H.J., Activation of SiO_2-Supported Zirconocene Catalysts by Common Trialkylaluminiums, *Makromol. Chem.*, **194**, 3499-3504, 1993.
15. Soga K., Mori K., and Naito Y., Polymerization of Olefins with Noble Metal (Ru, Rh, Pd) Compounds Activated by Alkylaluminium or Alkyltitanium Compounds, *Makromol. Chem.*, **11**, 285-291, 1990.
16. De Carvalho A.B., Gloor P.E., and Hamielec A.E., A Kinetic Mathematical Model for Heterogeneous Ziegler-Natta Copolymerization, *Polymer*, **30**, 280-296, 1989.
17. Kissin Y.V., *Isospecific Polymerization of Olefins: With Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst*, Gulf Research and Development Company Pittsburgh, USA, 4612-5084, 1985.
18. Chen Y. and Fan Z., Ethylene/1-Hexene Copolymerization with $TiCl_4/MgCl_2/AlCl_3$ Catalyst in the Presence of Hydrogen, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2441-2449, 2006.
19. Yang H., Zhang L., Zang D., Fu Z., and Fan Z., Effects of Alkylaluminum as Cocatalyst on the Active Center Distribution of 1-Hexene Polymerization with $MgCl_2$-Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Catal. Commun.*, **62**, 104-106, 2015.
20. Zheng W., He A., Liu C., Shao H., and Wang R., The Influences of Alkylaluminium as Cocatalyst on 1-Butene Polymerization with $MgCl_2$-Supported $TiCl_4$ Ziegler-Natta Catalysts, *Polymer*, **210**, 122998, 2020.
21. Avar S., Mortazavi S.M.M., Ahmadjo S., and Zohuri G.H., α-Diimine Nickel Catalyst for Copolymerization of Hexene and Acrylate Monomers Activated by Different Cocatalysts, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**, 1-10, 2018.
22. Niu Q., Zhang J., Peng W., Fan Z., and He A., Effect of Alkylaluminium on the Regio- and Stereoselectivity in Copolymerization of Isoprene and Butadiene Using $TiCl_4/MgCl_2$ Type Ziegler-Natta Catalyst, *Mol. Catal.*, **471**, 1-8, 2019.
23. Senso N., Khaubunsongserm S., Jongsomjit B., and Praserthdam P., The Influence of Mixed Activators on Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization with Silica-Supported Ziegler-Natta Catalyst, *Molecules*, **15**, 9323-9339, 2010.
24. Burkhard E. and Wagner H.P., Ziegler-Natta Catalyst Compositions for Producing Polyethylenes with a High Molecular Weight Tail and Methods of Making the Same, *US Pat. 0,130,271A1*, 2011.
25. Joachim T.M. and Pater F., Catalyst Components for the Polymerization of Olefins, *US Pat. 10,155,825B2*, 2018.
26. Mei P.B.G., Process for the Gas-Phase Polymerization of Ethylene or Ethylene Mixtures, *US Pat. 9,873,754 B2*, 2018.
27. Jayaratne K., Process for Producing a Ziegler-Natta Procatalyst for Ethylene Polymerization, *US Pat. 10,184,016 B2*, 2019.
28. Vittorias I. and Jens W., Polyethylene Composition Having Hith Mechanical Properties, *US Pat. 9,458,312 B2*, 2016.
29. Kam W. and Data R., Process for Making Polyethylene Copolymers with a Reversed Comonomer Distribution, *US Pat. 0,040,160 A1*, 2019.