

# Effect of Electron Donors on Propylene Polymerization with Ziegler-Natta Catalyst

Shokoufeh Hakim\*, Mahdi Nekoomanesh, Ali Shahrokhi-Nia  
Iran Polymer and Petrochemical, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 2 February 2013, Accepted: 16 April 2013

## Abstract

Using electron donors in Ziegler Natta catalyst system in propylene polymerization influences the final properties of polymer's microstructure. This paper is a review which gives an account on the effect of internal and external electron donors on propylene polymerization using Ziegler-Natta catalyst. At first, the mechanism of propylene polymerization is introduced. The internal electron donors are discussed with respect to their interaction with the surface of catalyst support and the resulting polypropylene properties, like molecular weight distribution. Subsequently, the importance of external donors, especially in the third and fourth generations of Ziegler-Natta catalyst is shown. The review further extends the discussion on the effect of alkoxysilanes as external donors in relation to propylene polymerization and activity of catalyst and properties of polypropylene like isospecificity and weight average molecular weight.

## Key Words

electron donors,  
propylene,  
ziegler-natta catalyst,  
polymerization,  
isospecificity

---

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: s.hakim@ippi.ac.ir

# اثر الکترون دهنده‌ها بر پلیمر شدن پروپیلن با کاتالیزور زیگلر - ناتا

شکوفه حکیم<sup>\*</sup>، مهدی نکومش، علی شاهرخی نیا

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی پلیمر شدن، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۱۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱/۲۷

استفاده از الکترون دهنده‌ها در کاتالیزور و همچنین پلیمر شدن، ریزساختار و خواص پلی پروپیلن را تغییر می‌دهد. در این مقاله، سازوکار عملکرد الکترون دهنده‌های مختلف داخلی و خارجی بر پلیمر شدن پروپیلن به وسیله کاتالیزورهای زیگلر-ناتا بررسی می‌شود. در بخش اول، سازوکار پلیمر شدن پروپیلن به کمک کاتالیزورهای زیگلر-ناتا ارائه می‌شود. سپس، انواع الکترون دهنده‌های داخلی معرفی و نحوه برهم‌کنش آنها با سطح نگه‌دارنده کاتالیزور و اثر آنها بر خواص نهایی محصول از جمله توزیع وزن مولکولی بررسی می‌شود. در ادامه علل لزوم استفاده از الکترون دهنده خارجی، به ویژه در نسل‌های سوم و چهارم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا مرور می‌شود. در بخش بعدی، به بررسی سازوکار عملکرد الکترون دهنده‌های خارجی آلکوکسی سیلانی و اثر وجود و ساختار این الکترون دهنده‌ها بر پلیمر شدن پروپیلن و فعالیت کاتالیزور، خواص محصول مانند فضاویژگی و وزن مولکولی پلی پروپیلن حاصل پرداخته می‌شود.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال سوم، شماره ۱،

صفحه ۴۸-۳۹، ۱۳۹۲

ISSN: 2252-0449

## چکیده



شکوفه حکیم



مهدی نکومش



علی شاهرخی نیا

## واژگان کلیدی

الکترون دهنده،

پروپیلن،

کاتالیزور زیگلر-ناتا،

پلیمر شدن،

فضاویژگی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

s.hakim@ippi.ac.ir

## مقدمه

پلی‌اولفین‌ها خانواده‌ای بسیار بزرگ از مواد پلاستیکی را تشکیل می‌دهند. این مواد شامل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و موادی خاص مانند الاستومر اتیلن-پروپیلن و غیره هستند. پیشرفت‌های حاصل در علوم و فناوری به رشدی فزاینده و نامحدود در تولید پلی‌اولفین‌ها منجر شد، به نحوی که طی دوده اخیر چنین رشد قابل توجهی در تولید سایر مواد پلاستیکی دیده نشده است. هم‌اکنون، درصد مشارکت پلی‌اولفین‌ها در بازار جهانی گرمانرم‌ها حدود ۶۰٪ است که در مقایسه با سال ۱۹۶۰ بیش از ۴۰٪ افزایش نشان می‌دهد [۱]. با اتخاذ سیاست‌های ضربتی، رشد پلی‌اولفین‌ها در ایران طی برنامه‌های دوم تا چهارم توسعه اقتصادی از روند مطلوبی برخوردار شده است، به نحوی که تا پایان برنامه یاد شده مقدار ۵/۵ میلیون تن در سال برای آن متصور می‌شود [۲]. کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از مهم‌ترین کاتالیزورها برای سنتز پلی‌اولفین‌ها به‌شمار می‌روند. این کاتالیزورها از واکنش یک هالید فلز واسطه همچون  $TiCl_4$  و یک آلکیل فلزی مانند  $Al(Et)_3$  ساخته می‌شوند. فعالیت و در کنار آن، فضاویژگی بسیار کم آنها به‌ویژه برای پلی‌پروپیلن، در ابتدا صنعت را با مشکلات متعددی از جمله خارج کردن کاتالیزور باقی‌مانده و جزء بی‌نظم باقی‌مانده از محصول نهایی مواجه کرد.

فعالیت کاتالیزور در سال ۱۹۶۰ میلادی با معرفی منیزیم دی‌کلرید به‌عنوان بستر یا نگه‌دارنده و شرکت تعداد بیشتری از اتم‌های تیتانیوم در پلیمرشدن، بهبود قابل توجهی یافت. اما، فضاویژگی محصول به‌دست آمده همچنان کم بود. این مشکل چند سال بعد، با افزودن یک باز لوئیس مناسب تا حد زیادی مرتفع شد. این کاتالیزورها، همراه با نگه‌دارنده منیزیم دی‌کلرید و با وجود بازهای لوئیس، مبدا پیدایش خانواده بزرگی از کاتالیزورها شدند که امروزه با نام نسل سوم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا شناخته می‌شوند. بازهای لوئیس به‌کار رفته در این نسل شامل اتیل بنزوات

(EB) به عنوان الکترون‌دهنده داخلی و متیل پاراتولونات (MPT) به عنوان الکترون‌دهنده خارجی بودند. اما، همچنان مقدار فضاویژگی محصول به دست آمده در حدود ۹۴ تا ۹۵٪ بود و جداسازی بخش بی‌نظم محصول به‌دست آمده ضروری به نظر می‌رسید. از این رو، نیاز به وجود جفت الکترون‌دهنده‌های کارآمدتر ضروری به نظر می‌رسید. در نسل بعدی، یعنی نسل چهارم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، از آلکیل فتالات‌ها نظیر دی‌ایزوبوتیل فتالات به‌عنوان الکترون‌دهنده داخلی و از آلکوکسی سیلان‌ها همچون سیکلوهاگزایل متیل دی‌متوکسی سیلان به عنوان الکترون‌دهنده خارجی استفاده شد. امروزه، نسل چهارم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در بسیاری از فرایندهای تولید پلی‌پروپیلن کاربرد دارند.

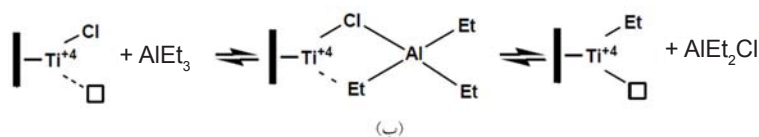
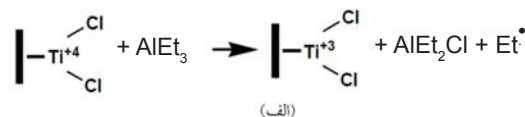
در نیمه دوم دهه هشتاد میلادی، نوع جدیدی از الکترون‌دهنده‌ها با نام ۳ او دی‌اترها کشف شد. این ترکیبات به عنوان الکترون‌دهنده داخلی استفاده شدند و منجر به فعالیت و تک‌نظمی بسیار زیادی شدند، به طوری که در حالت به‌کارگیری آنها نیاز به استفاده از هرگونه الکترون‌دهنده خارجی مرتفع شد. این کاتالیزورها اگرچه از لحاظ صنعتی تاکنون اهمیت نیافته‌اند، اما دسته جدیدی از آنها را برای سنتز پلی‌پروپیلن تشکیل می‌دهند که با نام نسل پنجم از خانواده کاتالیزورهای زیگلر-ناتا شناخته می‌شوند. نسل‌بندی و سیر تکاملی کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در جدول ۱ آمده است.

## سازوکار پلیمرشدن به‌وسیله کاتالیزور زیگلر-ناتا

تاکنون سازوکارهای زیادی برای روند پلیمرشدن به‌وسیله کاتالیزورهای زیگلر-ناتا آورده شده است. از کامل‌ترین آنها، سازوکار تک‌فلزی Cossee-Arlman است. طبق این سازوکار، که از مشهورترین سازوکارهای پلیمرشدن با کاتالیزور زیگلر-

جدول ۱- نسل‌بندی و سیر تکامل تدریجی کاتالیزورهای زیگلر-ناتا [۳].

| نسل | سامانه کاتالیزوری                          | محصول دهی<br>( $kg_{pp}/g_{cat}$ ) | I.I<br>(درصدوزنی) | شکل‌شناسی |
|-----|--------------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-----------|
| ۱   | $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3 + DEAC$           | ۴                                  | ۹۰ - ۹۴           | پودر      |
| ۲   | $TiCl_3 + DEAC$                            | ۱۵                                 | ۹۴ - ۹۷           | کروی      |
| ۳   | $TiCl_4 / MgCl_2 / Ester + AlR_3 / Ester$  | ۳۰                                 | ۹۰ - ۹۵           | کروی      |
| ۴   | $TiCl_4 / MgCl_2 / Diester + TEA / Silane$ | ۶۰                                 | ۹۵ - ۹۹           | کروی      |
| ۵   | $TiCl_4 / MgCl_2 / Diether + TEA$          | ۱۳۰                                | ۹۶ - ۹۹           | کروی      |



طرح ۱- فرایند فعال‌سازی: (الف) احیای تتراکلرید تیتانیم و (ب) واکنش آلکیل‌دارشدن [۴].

دی‌اتری نیز همانند الکترون‌دهنده‌های داخلی طی آماده‌سازی کاتالیزور به آن اضافه می‌شوند. ویژگی خاص آنها در این است که مشکل نیاز به وجود الکترون‌دهنده‌های خارجی را رفع کرده‌اند. از این رو به‌خاطر این ویژگی خاص، گروه مجزایی را برای این دسته از الکترون‌دهنده‌ها معین می‌کنند. این الکترون‌دهنده‌ها در نسل پنجم کاتالیزورهای زیگلر - ناتا کاربرد دارند [۱].

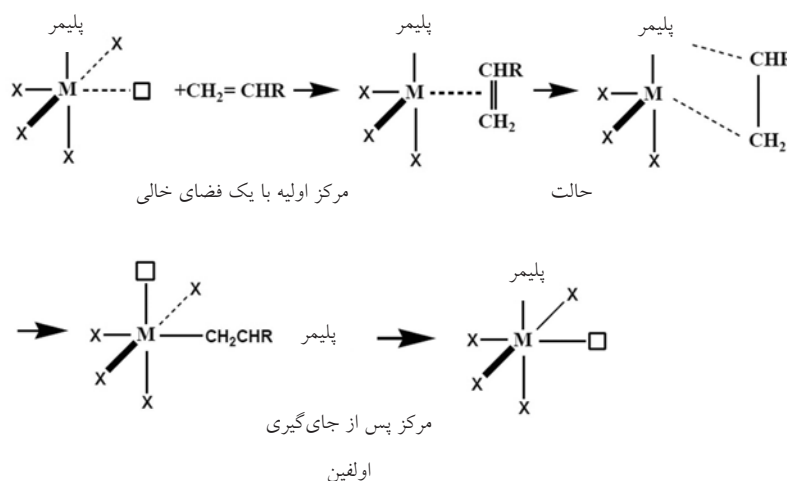
### الکترون‌دهنده داخلی

همان‌گونه که گفته شد، الکترون‌دهنده داخلی به هنگام آماده‌سازی کاتالیزور به آن افزوده می‌شود و در این حین با  $\text{TiCl}_4$  برای کوئوردیناسیون با سطح نگه‌دارنده رقابت می‌کند. از متداول‌ترین الکترون‌دهنده‌های داخلی مورد استفاده می‌توان به ترکیبات مونواستری همچون اتیل‌بنزوات و ترکیبات دی‌استری همچون ترکیبات فتالاتی در نسل چهارم و ترکیبات دی‌اتری در نسل پنجم اشاره کرد.

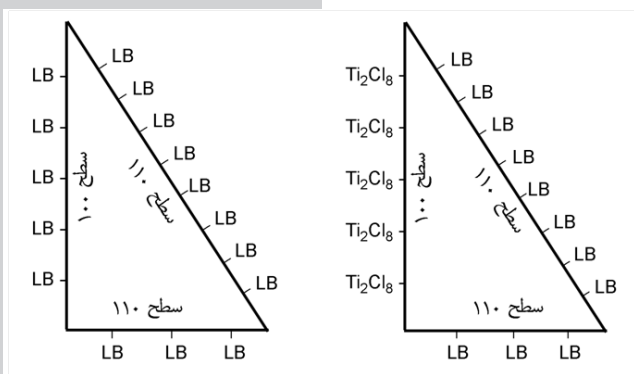
ناتاست، انجام عمل پلیمرشدن نیازمند یک مرکز فعال است که از پیش با آلکیل آلومینیم آلکیل‌دار شده است (طرح ۱). الکترون‌های پیوند  $\pi$  مربوط به مونومر ورودی با اتم فلز واسطه طی کوئوردیناسیون به اشتراک گذاشته می‌شوند. در مرحله ورود، پیوند دوگانه مونومر شکسته می‌شود و یک پیوند  $M-C$  بین مونومر و اتم فلز واسطه شکل می‌گیرد. پیوند بین دو اتم کربن بین مونومر و زنجیر در حال رشد با جابه‌جایی، اوریتال خالی را برای ورود کوئوردیناسیون‌های بعدی به حالت اولیه برمی‌گردانند. سازوکار یاد شده در طرح ۲ نشان داده شده است [۴].

### انواع الکترون‌دهنده‌ها

الکترون‌دهنده‌ها بر سه قسم‌اند: الکترون‌دهنده‌های داخلی، خارجی و دی‌اتری. الکترون‌دهنده‌های داخلی به هنگام آماده‌سازی کاتالیزور به آن افزوده می‌شوند. الکترون‌دهنده‌های خارجی همراه کمک‌کاتالیزور به سامانه در حین پلیمرشدن افزوده می‌شوند. الکترون‌دهنده‌های



طرح ۲- مرحله گذار و شکل‌گیری مرکز فعال در پلیمرشدن پروپیلن [۴].



شکل ۱- نحوه کوئوردیناسیون الکترون‌دهنده دی‌اتری با سطوح بلوری منیزیم دی‌کلرید [۱۱].

به‌طور ترجیحی بر سطوح ۱۱۰ منیزیم دی‌کلرید کوئوردینانس می‌شوند و اتم تیتانیوم را وادار می‌کنند که به شکل دایمر روی سطوح ۱۰۰ منیزیم دی‌کلرید جذب شود. این امر منجر به تشکیل مراکز با قابلیت تولید پلی‌پروپیلن با فضاویژگی زیاد می‌شود (شکل ۱) [۱۰، ۱۱].

اما مطالعات نشان می‌دهد، دسته بزرگی از الکترون‌دهنده‌های داخلی به‌واسطه تماس با آلکیل آلومینیم به سادگی از سطح نگه‌دارنده جدا می‌شوند [۱۵، ۱۷]. جدا شدن الکترون‌دهنده‌های داخلی از سطح نگه‌دارنده، برای نوع مونواستری در مقایسه با نوع دی‌استری بسیار شایع‌تر است و زمان تماس بیشتری با آلکیل آلومینیم برای جدا کردن به‌طور مثال دی‌ایزوبوتیل فتالات از سطح نگه‌دارنده در مقایسه با اتیل بنزوات مورد نیاز است. در مقابل، برای الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری شرایط کمی متفاوت است. به‌گونه‌ای که این الکترون‌دهنده‌ها در تماس با آلکیل آلومینیم به‌هیچ عنوان از سطح نگه‌دارنده جدا نمی‌شوند و برای تامین فضاویژگی پلی‌پروپیلن سنتز شده از این نوع کاتالیزور، همان‌طور که گفته شد نیازی به وجود الکترون‌دهنده خارجی نیست.

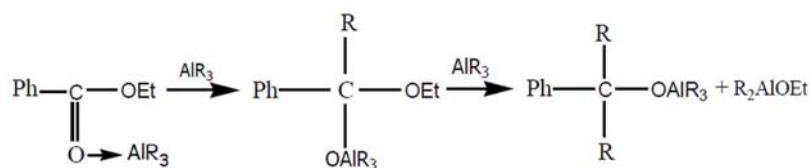
واکنش بین الکترون‌دهنده‌های مونو و دی‌استری و آلکیل آلومینیم، شامل تشکیل کمپلکس اسید-باز است که به‌واسطه گروه کربونیل و اتم اکسیژن الکترون‌دهنده انجام می‌شود. واکنش یاد شده معمولاً به نسبت ۱:۱ برای مونواسترها شکل می‌گیرد. ادامه پیشرفت واکنش می‌تواند منجر به آلکیل‌دار شدن گروه کربونیل الکترون‌دهنده شود [۱۵]. طرح ۳، نشان‌دهنده واکنش بین اتیل بنزوات به عنوان الکترون‌دهنده مونواستری و آلکیل آلومینیم است که شامل حمله گروه هسته‌دوست آلکیل آلومینیم به گروه کربونیل کمپلکس شده با آن است و نهایتاً منجر به تشکیل دی‌آلکیل آلومینیم آلکوکسید و استر می‌شود.

طبق مطالعات انجام شده، الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری در مقایسه با نوع دی‌استری به‌واسطه افزایش بیشتر در ثابت انتشار مراکز فعال ( $K_p$ )، فعالیت بیشتری را موجب می‌شوند [۵]. مطالعات نشان می‌دهند، کوئوردیناسیون الکترون‌دهنده داخلی با سطح نگه‌دارنده به گروه‌های عاملی الکترون‌دهنده‌های داخلی بستگی دارد. به طوری که طبق بررسی‌های Correa بازهای لوئیزی همچون ترکیبات فتالاتی، سوکسیناتی، آلکوکسی سیلان و دی‌اتری به نسبت ترکیبات مونواستری پیوند قوی‌تری را با سطوح ۱۰۰ و ۱۱۰ بلور منیزیم دی‌کلرید (نگه‌دارنده در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا) برقرار می‌کنند [۶]. سطوح ۱۰۰ منیزیم دی‌کلرید به سطوحی گفته می‌شود که اتم منیزیم با ۵ اتم کلر کوئوردینانس می‌شود و سطوح ۱۱۰ منیزیم دی‌کلرید سطوحی هستند که اتم منیزیم با چهار اتم کلر کوئوردینانس شده است. سطوح یاد شده پس از فعال‌سازی منیزیم دی‌کلرید حاصل می‌شوند.

با توجه به ساختار الکترون‌دهنده داخلی، به‌ویژه الکترون‌دهنده‌های استفاده شده در نسل‌های چهارم و پنجم، فاصله بین دو اتم اکسیژن نقش مهمی در تعیین نوع اتصالات الکترون‌دهنده داخلی با سطوح منیزیم دی‌کلرید ایفا می‌کند. به‌طوری که فاصله کم بین دو اتم اکسیژن در الکترون‌دهنده داخلی مانند ترکیبات دی‌اتری ( $(CH_2(OR_2)C(R_1, R_2))$ ) منجر به اتصالات کی‌لیت می‌شود. در حالی که با اضافه شدن فاصله بین دو اتم اکسیژن، به‌ویژه در ترکیبات فتالاتی مانند دی‌بوتیل فتالات ( $C_{16}H_{22}O_4$ ) تنوع بیشتری در اتصالات (برای مثال ایجاد اتصالات پل‌مانند) به‌وجود می‌آید [۷].

Liu مشخص کرد، بین اتم‌های اکسیژن به شکل  $O=O$  و  $O-O$  برای ایجاد کوئوردیناسیون با سطح منیزیم دی‌کلرید به‌خصوص درباره ترکیبات مونواستری رقابت وجود دارد. مطالعات انجام شده روی اتیل بنزوات به‌وسیله آزمون FTIR نشان می‌دهد، فرکانس کششی اتیل بنزوات از مقدار  $1725\text{ cm}^{-1}$  در حالت آزاد به  $1680\text{ cm}^{-1}$  در حالت کوئوردینانس شده با منیزیم دی‌کلرید انتقال پیدا می‌کند. بر این اساس می‌توان گفت، اتیل بنزوات با اتم منیزیم کوئوردینانس می‌شود و با اتم تیتانیوم کوئوردیناسیون انجام نمی‌شود [۸].

Cui بررسی‌های خود را معطوف الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری کرد. وی نتیجه گرفت، با افزوده شدن نسبت الکترون‌دهنده به منیزیم از مقدار اتم تیتانیوم در کاتالیزور کاسته می‌شود. زیرا، الکترون‌دهنده داخلی برای کوئوردینانس شدن با سطح منیزیم دی‌کلرید با اتم تیتانیوم رقابت می‌کند. این مسئله باعث کاهش تعداد مکان‌های مناسب برای کوئوردیناسیون اتم تیتانیوم با منیزیم دی‌کلرید می‌شود [۹]. همچنین این پژوهشگر نشان داد، الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری



طرح ۳- واکنش بین اتیل بنزوات و آلکیل آلومینیم [۲۴].

دی‌استری و مقدار مقاومت آنها در برابر آلکیل آلومینیم پرداخته می‌شود. الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری به مقدار بیشتری فعالیت را کاهش می‌دهند و نظم فضایی بیشتری را در مقایسه با الکترون‌دهنده‌های دی‌استری نظیر فتالات‌ها موجب می‌شوند. زیرا، انرژی کوئوردیناسیون اتم اکسیژن با اتم منیزیم در الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری به مقدار قابل توجهی از پیوند استری بیشتر است و به همین جهت مقاومت بیشتری را در برابر کمک‌کاتالیزور نشان می‌دهند. بر همین اساس، توزیع وزن مولکولی در نمودار مربوط به GPC الکترون‌دهنده فتالاتی بیش از الکترون‌دهنده دی‌اتری با وجود الکترون‌دهنده خارجی به سمت وزن مولکولی بیشتر جابه‌جا شده است. این موضوع، می‌تواند نشانه‌ای از جای‌گزینی بیشتر الکترون‌دهنده داخلی به وسیله الکترون‌دهنده خارجی در نوع داخلی فتالاتی باشد [۱۶]. شکل ۲ این مطلب را نشان می‌دهد.

#### مقایسه اثر بر خواص نهایی محصول در الکترون‌دهنده‌های داخلی

نوع الکترون‌دهنده داخلی بر خواص محصول به دست آمده، از جمله فضاویژگی و توزیع وزن مولکولی، اثر مستقیمی دارد. جدول ۲، اثر سه نوع الکترون‌دهنده داخلی متداول فتالاتی، دی‌اتری و سوکسیناتی را بر توزیع وزن مولکولی و فضاویژگی محصول به دست آمده و همچنین اثرپذیری آن از وجود هیدروژن و فعالیت مراکز فعال را نشان می‌دهد [۲۵].

#### الکترون‌دهنده خارجی

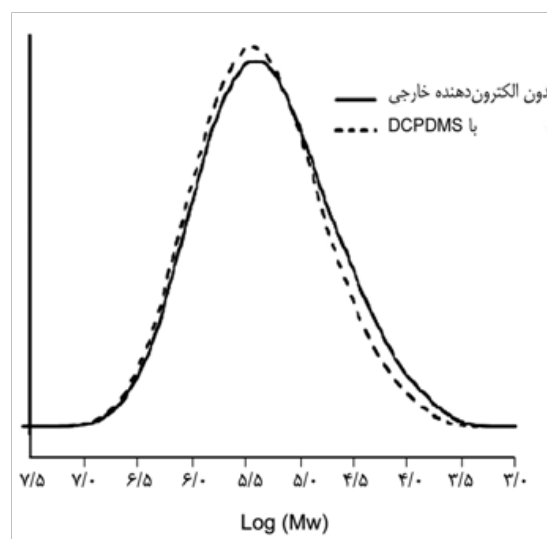
طی سال‌های تکامل کاتالیزور زیگلر-ناتا، ترکیبات مختلفی

جدول ۲- اثر الکترون‌دهنده‌های داخلی مختلف بر خواص نهایی محصول و رفتار مراکز فعال.

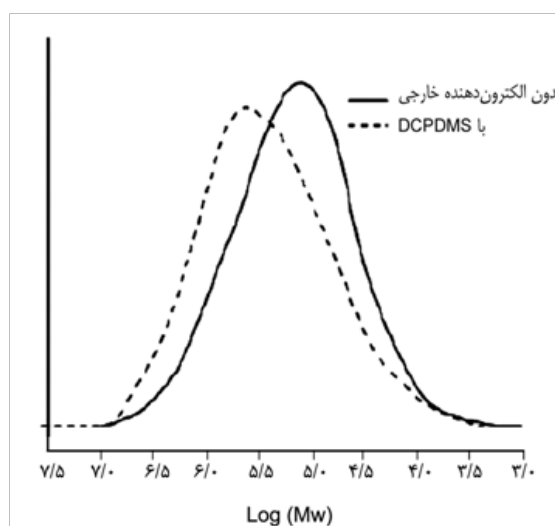
| پارامترها         | دی‌اتر | فتالات | سوکسینات |
|-------------------|--------|--------|----------|
| فعالیت            | زیاد   | متوسط  | زیاد     |
| فضاویژگی          | زیاد   | زیاد   | زیاد     |
| حساسیت به هیدروژن | زیاد   | متوسط  | کم       |

#### مقایسه الکترون‌دهنده‌های داخلی دی‌استری و دی‌اتری از نظر مقاومت در برابر کمک‌کاتالیزور

در اینجا به بررسی و مقایسه الکترون‌دهنده‌های دی‌اتری و



(الف)



(ب)

شکل ۲- تفاوت نمودارهای GPC پلیمر با: (الف) الکترون‌دهنده داخلی دی‌اتری و (ب) الکترون‌دهنده داخلی فتالاتی در مجاورت الکترون‌دهنده خارجی DCPDMS و بدون آن [۱۶].

استری آروماتیک همچون اتیل بنزوات پایدارتر است. برای ترکیبات استری آروماتیک، این واکنش سبب تخریب جزئی استری می‌شود و از قدرت ایجاد فضاویژگی آن کاسته می‌شود. به عنوان مثال، در واکنش فینیل تری‌متوکسی سیلان و تری‌اتیل آلومینیم، محصول واکنش افزون بر آلومینیم آلکوکسید مشخصاً دی‌آلکوکسی سیلان است که هنوز هم به عنوان معرف تنظیم‌کننده نظم فضایی عمل می‌کند. روند واکنش یاد شده در طرح ۴ نمایش داده شده است. واکنش تا تشکیل فینیل متوکسی دی‌اتیل تری‌اتیل آلومینیم سیلان پیش می‌رود [۱۸]. بسته به غلظت تری‌اتیل آلومینیم، الکترون‌دهنده می‌تواند به شکل مونو و دی‌اتر یا به حالت ترکیب آزاد کمپلکس نشده با تری‌اتیل آلومینیم باشد. این ترکیبات می‌توانند هر یک با قدرت‌های متفاوتی وظیفه ایجاد فضاویژگی را ایفا کنند. همین وضعیت برای کمک کاتالیزور هم وجود دارد و تری‌اتیل آلومینیم هم به شکل کمپلکس با الکترون‌دهنده و هم به‌طور منفرد با قدرت‌های متفاوت کاهندگی وجود دارد.

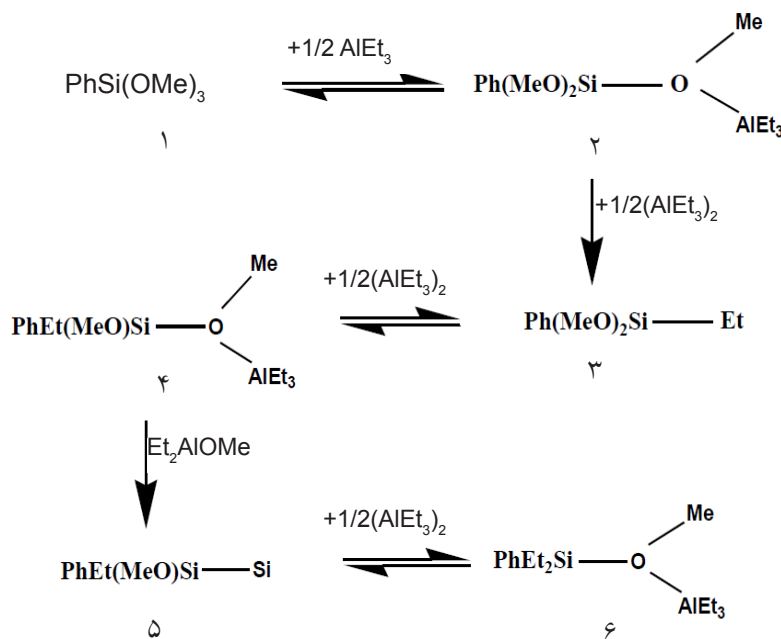
#### اثر الکترون‌دهنده خارجی بر فعالیت کاتالیزور

الکترون‌دهنده خارجی در اکثر موارد، موجب کم‌شدن فعالیت کاتالیزور می‌شود. اما، در مواردی نیز باعث افزایش فعالیت کاتالیزور می‌شود. برای کاهش فعالیت کاتالیزور به‌واسطه وجود الکترون‌دهنده خارجی می‌توان گفت، هرچه تعداد گروه‌های آلکوکسی متصل به اتم سیلان بیشتر باشد، فعالیت نیز به مقدار

به عنوان الکترون‌دهنده خارجی استفاده شده‌اند که از آن جمله می‌توان به ترکیبات استفاده شده در نسل سوم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، همچون اتیل بنزوات، متیل پاراتولوات و آلکوکسی سیلان‌ها و ترکیبات دی‌استری استفاده شده در نسل چهارم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا اشاره کرد. لزوم استفاده از الکترون‌دهنده خارجی، همان‌طور که در بخش قبل گفته شد، در جدا شدن الکترون‌دهنده داخلی از سطح نگه‌دارنده به‌واسطه تماس با آلکیل آلومینیم است. الکترون‌دهنده خارجی نیز می‌تواند به‌طور منفرد و در حالت کوئوردینانس شده با کمک‌کاتالیزور در ایجاد فضاویژگی برای پلیمر حاصل نقش ایفا کند [۲۴].

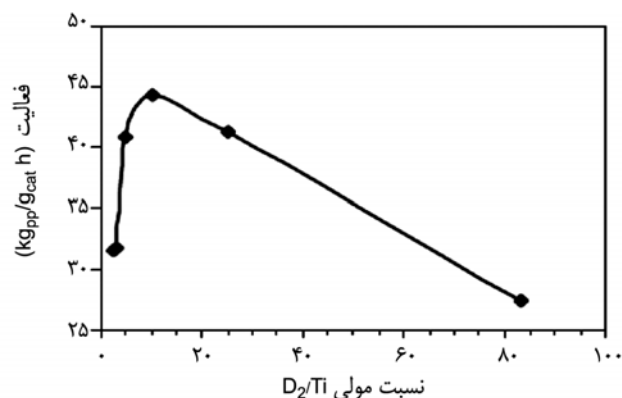
#### تشکیل کمپلکس الکترون‌دهنده خارجی و آلکیل آلومینیم

در این قسمت، به بررسی تشکیل کمپلکس الکترون‌دهنده خارجی و کمک‌کاتالیزور پرداخته می‌شود. به علت اهمیت نسل چهارم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، کمپلکس آلکوکسی سیلان‌ها و آلکیل آلومینیم بررسی می‌شود. تشکیل این کمپلکس، معمولاً در تری‌آلکوکسی سیلان‌ها از مونو و دی‌آلکوکسی سیلان‌ها رایج‌تر است که منجر به تشکیل آلومینیم آلکوکسید و آلکوکسی سیلان از مرتبه پایین‌تر می‌شود. سرعت واکنش در برابر تری‌اتیل آلومینیم به نسبت تری‌ایزوبوتیل آلومینیم بیشتر است و به‌شدت با افزایش غلظت آلکیل آلومینیم سرعت واکنش افزایش می‌یابد. کمپلکس‌های یادشده برای ترکیبات سیلانی به نسبت ترکیبات



طرح ۴- واکنش تری‌اتیل آلومینیم و فینیل تری‌متوکسی سیلان [۱۸].



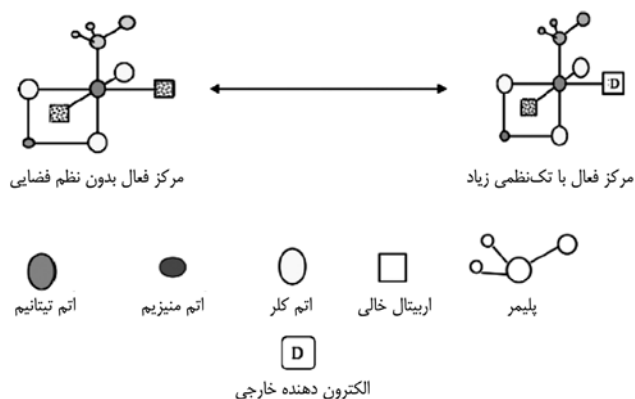


شکل ۳- اثر افزایش غلظت الکترون‌دهنده خارجی بر فعالیت کاتالیزور [۲۱].

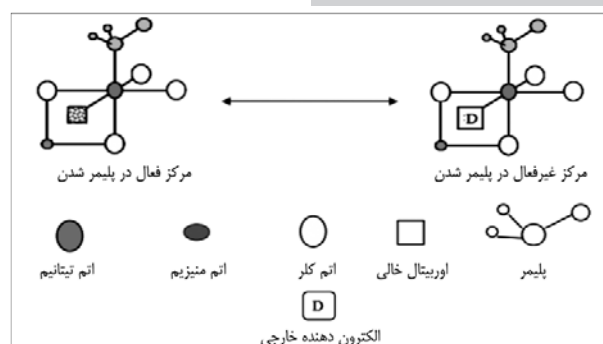
### اثر الکترون‌دهنده خارجی بر نظم فضایی

به‌طور کلی، الکترون‌دهنده خارجی باعث افزایش فضاویژگی پلی‌پروپیلن حاصل می‌شود. برای سازوکار این عمل می‌توان گفت، الکترون‌دهنده خارجی ورود مونومر به مرکز فعال را به جهت خاصی محدود می‌کند. اگر یک مرکز بی‌نظم با دو اوربیتال خالی در نظر گرفته شود، الکترون‌دهنده خارجی با اشغال یکی از اوربیتال‌های خالی، ورود مونومر را محدود به اوربیتال خالی دیگر می‌کند و باعث افزایش فضاویژگی می‌شود. این سازوکار در طرح ۶ نشان داده شده است که در آن یک مرکز بی‌نظم به یک مرکز کاملاً تک‌نظم تبدیل می‌شود [۲۰].

پژوهشگران توجه خود را معطوف اثر ساختار الکترون‌دهنده‌ها، به‌ویژه الکترون‌دهنده‌های به‌کار رفته در نسل چهارم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا بر فضاویژگی مراکز فعال کردند. بررسی‌های انجام شده نشان داد، با حجیم‌تر شدن هیدروکربن متصل به اتم سیلان (مشخصاً عرض هیدروکربن متصل به اتم سیلان) نظم فضایی بیشتری حاصل می‌شود. در مقابل، با حجیم شدن گروه آلکوکسی



شکل ۷- سازوکار عملکرد الکترون‌دهنده خارجی بر فضاویژگی مرکز فعال [۲۰].



طرح ۵- سازوکار غیرفعال شدن مراکز فعال به‌واسطه وجود الکترون‌دهنده خارجی [۲۰].

بیشتری کاهش پیدا می‌کند. عامل دیگر در کاهش فعالیت به‌واسطه وجود الکترون‌دهنده خارجی، حجیم‌تر بودن هیدروکربن متصل به اتم سیلان است که در درجه دوم اهمیت قرار دارد. برای کاهش فعالیت به‌وسیله الکترون‌دهنده‌های خارجی دیگر از جمله ترکیبات مونواستری نسل سوم قاعده خاصی در باره مقدار کاهش فعالیت گزارش نشده است [۱۶].

برای سازوکار کم شدن فعالیت کاتالیزور با وجود الکترون‌دهنده خارجی می‌توان گفت، اگر یک مرکز فعال با یک اوربیتال خالی (مرکز با قدرت فضاویژگی کم) در نظر گرفته شود، الکترون‌دهنده خارجی با اشغال این اوربیتال خالی از ورود مونومر جلوگیری می‌کند. به‌واسطه عدم وجود اوربیتال خالی برای ورود مونومر، غیرفعال شدن این مرکز فعال مشاهده می‌شود [۱۹]. در نتیجه، از تعداد مراکز فعال کاسته می‌شود. طرح ۵، این سازوکار را نشان می‌دهد. از طرفی با استدلالی دیگر نیز می‌توان گفت، آلکیل آلومینیم با تشکیل کمپلکس با الکترون‌دهنده خارجی تبدیل به مولکولی بزرگتر می‌شود.

بنابراین، نفوذ این مولکول به داخل مراکز فعال دشوار می‌شود. در نهایت، با کاسته شدن قدرت کاهندگی آلکیل آلومینیم، مقدار تشکیل مراکز فعال کمتر می‌شود.

درباره افزایش فعالیت می‌توان گفت، الکترون‌دهنده خارجی از ورود دم به سر مونومر به داخل مرکز فعال و شکل‌گیری واحدهای غیرفعال در پلیمر شدن پروپیلن جلوگیری می‌کند. طبق نظریه چادویک، ورود دم به سر مونومر یا ورود ثانویه که منجر به شکل‌گیری مراکز غیرفعال می‌شود، در مراکز بدون الکترون‌دهنده بیشتر است.

تقابل این دو سازوکار رفتار کلی کاتالیزور را در قبال افزایش مقدار الکترون‌دهنده خارجی، رقم می‌زند [۲۱]. شکل ۳ این روند را نشان می‌دهد.



نیز از نظم فضایی کاسته می‌شود [۱۶].

### اثر الکترون‌دهنده خارجی بر سینتیک واکنش

به‌طور معمول، الکترون‌دهنده‌های خارجی باعث تغییراتی در سینتیک واکنش نیز می‌شوند. بدین ترتیب که الکترون‌دهنده‌های خارجی شاخص فروپاشی (decay index) را معمولاً کاهش می‌دهند که برابر با  $R_{pmax}/R_{p2h}$  یا سرعت بیشینه مصرف مونومر به سرعت لحظه‌ای مونومر پس از دو ساعت است. این کاهش بیشتر مربوط به صورت کسر یا به عبارت دیگر کاهش سرعت مصرف لحظه‌ای بیشینه ( $R_{pmax}$ ) است [۲۲].

موارد یاد شده با تغییر در ساختار الکترون‌دهنده خارجی نیز تغییر می‌کند. با حجم‌تر شدن هیدروکربن متصل به اتم سیلان مقدار شاخص زوال بیشتر کاهش پیدا می‌کند. الکترون‌دهنده خارجی در اکثر موارد مراکز غیرفضاویژه را به‌طور گزینشی غیرفعال می‌کند. با خطی‌تر شدن و کوچک‌تر شدن هیدروکربن متصل به اتم سیلان، مراکز غیرفضاویژه و فضاویژه به یک اندازه در معرض غیرفعال شدن قرار می‌گیرند. با توجه به مطالب گفته شده با حجم‌تر شدن هیدروکربن متصل به اتم سیلان و کاهش بیشینه سرعت مصرف لحظه‌ای، زنجیرها فرصت بیشتری برای رشد خواهند داشت. از این‌رو، روند افت فعالیت کاتالیزور آهسته‌تر می‌شود که این مسئله با کاهش شاخص تباهی برابر می‌شود [۲۲].

وجود الکترون‌دهنده خارجی باعث تغییراتی در سینتیک مراکز فعال نیز می‌شود. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد، ثابت رشد مراکز فعال طبق روند یاد شده تغییر می‌کند، به‌طوری‌که:

ثابت رشد مراکز با فضاویژگی زیاد > ثابت رشد مراکز با فضاویژگی متوسط > ثابت رشد مراکز بدون فضاویژگی

وجود الکترون‌دهنده خارجی موجب تشدید این روند شده، به‌طوری‌که باعث کاهش ثابت رشد و تعداد مراکز غیرفضاویژه می‌شود. از سوی دیگر، وجود آن باعث افزایش ثابت رشد مراکز فضاویژه و تعداد این مراکز فعال می‌شود. اما وجود الکترون‌دهنده خارجی اثر اندکی بر مراکز با فضاویژگی زیاد دارد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، این مراکز حتی در عدم وجود الکترون‌دهنده خارجی نیز شکل می‌گیرند و ثابت رشد آنها نیز مستقل از وجود آن است [۲۰].

### اثر الکترون‌دهنده خارجی بر وزن مولکولی

در زمینه اثر الکترون‌دهنده خارجی بر وزن مولکولی، اکثر پژوهشگران بر این نظریه توافق دارند که وجود الکترون‌دهنده

خارجی باعث افزایش وزن مولکولی می‌شود. زیرا، الکترون‌دهنده خارجی مراکزی را که پلیمر بی‌نظم با وزن مولکولی کم تولید می‌کند، غیرفعال می‌کند. این مسئله باعث افزایش فعالیت مراکز با نظم فضایی زیاد و تولید پلیمر با وزن مولکولی بیشتر می‌شود [۱۶]. از سوی دیگر بر طبق نظریه چادویک، وجود الکترون‌دهنده‌ها در مجاورت مراکز فعال باعث کاهش مقدار واکنش انتقال به‌ویژه هیدروژن و افزایش وزن مولکولی می‌شود. این موضوع با روند معکوس سرعت جریان مذاب به‌واسطه افزایش وزن مولکولی همراه است [۲۱]. در باره اثر ساختار الکترون‌دهنده خارجی بر وزن مولکولی پلیمر تولید شده، Seppela نشان داد، ارتباط مشخصی بین ساختار الکترون‌دهنده خارجی و تغییرات وزن مولکولی وجود ندارد. اما به‌طور کلی، وزن مولکولی پلیمرهای ایجاد شده به‌واسطه وجود الکترون‌دهنده‌های خارجی دارای گروه متوکسی، نسبت به نوع دارای گروه اتوکسی بیشتر است [۲۳].

## نتیجه‌گیری

به‌طور کلی، نقش الکترون‌دهنده داخلی در موارد زیر خلاصه می‌شود:

۱- رقابت برای کوئوردیناسیون با سطح نگه‌دارنده با اتم تیتانیم، به‌طوری‌که کوئوردیناسیون اتم تیتانیم با سطوح ۱۱۰ منیزیم دی‌کلرید محدود شده و بدین ترتیب از ایجاد مراکز با فضاویژگی کم جلوگیری می‌شود.

۲- کوئوردیناسیون در نزدیکی مراکز فعال روی سطح نگه‌دارنده و تبدیل مراکز بی‌نظم به مراکز با مقدار فضاویژگی زیاد و

۳- اثر بر توزیع اتم تیتانیم روی سطح نگه‌دارنده.

نقش الکترون‌دهنده خارجی در موارد زیر خلاصه می‌شود:

۱- جای‌گزینی الکترون‌دهنده داخلی جدا شده از سطح نگه‌دارنده به‌واسطه تماس با آلکیل آلومینیم،

۲- کاهش قابلیت کمک کاتالیزور در جداکردن الکترون‌دهنده داخلی از سطح نگه‌دارنده به‌واسطه ایجاد کمپلکس با آلکیل آلومینیم،

۳- افزایش وزن مولکولی پلیمر به‌واسطه وجود الکترون‌دهنده خارجی و

۴- تبدیل مراکز با فضاویژگی کم به مراکز با فضاویژگی زیاد به‌واسطه کوئوردیناسیون مستقیم الکترون‌دهنده خارجی با اتم تیتانیم.

## مراجع

- Galli P., Forty Years of Industrial Developments in the Field of Isotactic Polyolefins, *Macromol. Symp.*, **89**, 13-26, 1995.
- نکومنش مهدی، امامی مهرسا، پلی/ولفین ها، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، فصل اول، ۲۲ - ۱۹، ۱۳۹۰.
- Kissin Y., Alkene Polymerization Reaction with Transition Metal Catalyst, **173**, Elsevier, 56, 2008.
- Benedkit S. and Goodball G., *Metallocene Catalyzed Polymers*, Chem Tech, Toronto, **258**, 26, 1998.
- Chadwick J. and Yaluma G., Kinetic and Active Centre Studies on Polymerization of Polypropylene Using  $MgCl_2$  Supported Z-N Catalyst and Diether Donors, *Macromol. Symp.*, **260**, 15-22, 2007.
- Correa A. and Piemontesi F., Key Elements in the Structure of Function Relationship of the  $TiCl_4/MgCl_2$ /Lewis Base Z-N Catalytic System, *Macromolecules*, **40**, 9181-9185, 2007.
- Mackie P. and Berger M., Replication in Z-N Polymerization, *J. Polym. Sci.*, **27**, 52-56, 2008.
- Liu B. and Cheng R., Experimental and Computational Approaches on the Isospecific Role of Monoester Type Internal Donor for  $TiCl_4/MgCl_2$ /ID Z-N Catalyst System, *Macro. Symp.*, **260**, 42-47, 2007.
- Cui N. and Ke H., Effect of Diether as Internal Donor on  $MgCl_2$  Supported Z-N Catalyst System for Propylene Polymerization System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1399-1405, 2006.
- Puhakka H. and Pakanene K., Theoretical Investigation on Hetrogenous Z-N Catalyst Support, *J. Phys. Chem.*, **101**, 6063-6067, 1997.
- Pasquini N., *Polypropylene Hand Book*, Hanser, Germany, 60 - 75, 2005.
- Matsuoka H. and Liu B., Active Sites Deterioration of  $MgCl_2$  Supported Catalyst Induced by the Electron Donor Extrac-tion by Alkylaluminium, *Polym. Int.*, **51**, 781 - 785, 2002.
- Barbe B. and Ceccin H., The Catalytic System Ti-complex/ $MgCl_2$ , *J. Polym. Sci.*, **81**, 1-4, 1986.
- Nitta T. and Liu B., Formation , Deactivation and Transformation of Stereospecific Active Sites on Z-N Catalyst Induced by Short Time Reaction with Al-alkyl Cocatalyst, *J. Molecular Cat.*, **180**, 25-29, 2002.
- Yang C. and Hsu C., Effect of Catalyst Aging on Activity and Stereospecificity for  $MgCl_2/EB$  and  $TiCl_4/DOP/TEA$  for Propylene Polymerization, *Macro. Rapid Commun.*, **16**, 311-320, 1995.
- Zhang H. and Park J., Control of Molecular Weight Distribution for Polypropylene Obtained by Commercial Z-N Catalyst, *Macromol. Res.*, **19**, 622-628, 2011.
- Correa A., Piemontesi F., and Morini G., Coordination of Internal Donors to  $MgCl_2$  Support, *Macromol. Chem.*, **40**, 9181-9187, 2007.
- جم جاه رقیه، پلی/ولفین ها، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، فصل سوم، ۱۲۶-۱۴۰، ۱۳۹۰.
- Noristi L., Activation Effect of Alkoxysilanes as External Donors in  $MgCl_2$  Supported Z-N Catalysts, *Macromolecules*, **25**, 5914-5918, 1992.
- Alshaiban A., *Propylene Polymerization Using 4th Generation Z-N Catalysts: Polymerization Kinetics and Polymer Microstructure Investigation*, Phd Thesis, Waterloo University, 2011.
- Garrof T. and Virkunen V., A Qualitative Model for Polymerisation of Propylene with a  $MgCl_2$  Supported  $TiCl_4$  Z-N Catalyst, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1679-1687, 2003.
- Dashti A. and Ramazani A., Kinetic and Morphological Investigation on the  $Mg(OEt)_2$  Based Z-N Catalyst for Propylene Polymerization Using Typical External Donor, *Macromol. Symp.*, **285**, 52-57, 2009.
- Kojoh S., Tsutsui T., Kashiwa N., and Itoh M., Effect of an External Donor upon Chain-Transfer reactions in Propylene Polymerization with  $MgCl_2$ -supported Titanium Catalyst System, *Polymer*, **39**, 6309-6313, 1998.
- Sukhdeep K. and Virendra K., Synthesis of Polypropylene with Varied Microstructural and Molecular Characteristics Supported Titanium Catalyst System, *J. Polym. Res.*, **18**, 235-239, 2011.
- Harding G., *Structure-property Relationships of Polyolefins*, PhD Thesis, University of Stellenbosch, March 2009.