مقاله ترجمه‌ای

بسپارش
فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۳
صفحه ۷۵-۶۵، ۱۳۹۹
ISSN: 2252-0449

تهیه و شناسایی مواد پایه‌روغنی پلی آلفاالولفینی یک‌جزئی

ترجمه و تخلیص: آمـنه رهبـر
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

چکیده

در این پژوهش، ماده پایه روغنی پلی‌آلفاالولفینی (PAO) یک‌جزئی از تترامر آلفاالولفینی از راه اولیگومرشدن دومرحله‌ای با استفاده از کاتالیزگرهای به ترتیب متالوسن و زیگلر-ناتا سنتز شده است. ساختار محصول شناسایی و کارایی آن و اثر ساختار مولکولی و ترکیب بر کارایی محصول بررسی شده است. ابتدا آلفاالولفین‌ها با کاتالیزگرهای متالوسنی مختلف دیمر شدند و اثرهای شرایط اولیگومرشدن از قبیل مقدار کاتالیزگر، دما و نسبت Al/Zr بر توزیع وزن مولکولی پلیمرهای حاصل، بررسی شد. گزینش‌پذیری دیمرشدن به ٪۸۳/۱ رسید و مقدار آلفاالولفین شاخه‌دار ٪۹۱/۷ به‌دست آمد. در مرحله دوم، دیمر حاصل با کاتالیزگر زیگلر-ناتا پلیمر شد و واکنش دیمرشدن غالب بود. پلی‌آلفاالولفینی با ٪۸۹/۶ به‌دست آمد و در ۱۰۰ °C گرانروی حرکتی ۶/۴ cSt و شاخص گرانروی ۱۴۸ بود. سایر نتایج نشان می‌دهند، هر دو پارامتر ساختار مولکولی یعنی طول زنجیر اصلی و طول شاخه‌ها، هنگامی که تعداد و موقعیت شاخه‌ها روی پیکره مولکولی یکسان است، بر خواص PAO اثرگذارند. همچنین مشخص شد، با افزایش طول زنجیر اصلی و طول شاخه‌ها، گرانروی سینماتیک و شاخص گرانروی نیز افزایش می‌یابد، در حالی که نقطه ریزش کاهش می‌یابد. با وجود این، زمانی که طول زنجیر اصلی، تعداد شاخه‌ها و طول آن‌ها یکسان باشد، وجود کربن‌های نوع چهارم در زنجیر اصلی، شاخص گرانروی را کاهش و نقطه ریزش را افزایش می‌دهد.



آمنه رهبر

واژگان کلیدی

یک‌جزئی،
تترامر آلفاالولفینی،
پلی‌آلفاالولفین،
ساختار و خواص

منبع:

Dong S.Q., Mi P.K., Xu S., Zhang J., and Zhao R.D., Preparation and Characterization of Single-Component Poly-α-olefin Oil Base Stocks, *Energy Fuels*, **33**, 9796–9804, 2019.

مقدمه

روغن‌های پلی آلفااولفینی (PAOs)، آلکان‌های شاخه‌دار با شاخص گرانروی ≥۱۲۰ هستند که با اولیگومرشدن آلفااولفین‌های خطی (عمدتا C_6–C_{12}) به‌دست می‌آیند. در حال حاضر، کاتالیزگرهای به‌کاررفته برای اولیگومرشدن آلفااولفین‌ها عموما اسیدهای لوئیس، انواع زیگلر–ناتا، متالوسن‌ها، پایه‌کرومی‌ها و مایعات یونی هستند [۱،۲]. از میان آن‌ها، کاتالیزگرهای متالوسنی از فعالیت کاتالیزی بسیار زیاد، یکنواختی خوب پلیمر و ساختارهای قابل‌کنترل برخوردارند، در نتیجه آن‌ها به کاتالیزگرهای متداول برای سنتز PAOهای با کیفیت زیاد تبدیل شده‌اند [۳]. در واقع، اولیگومرشدن‌های کاتالیزی آلفااولفین‌ها عموما به مخلوطی با توزیع وزن مولکولی پهن و PAOهای چندجزئی منجر می‌شود که برای برآورده‌کردن نیاز به مواد پایه‌روغنی با گرانروی مطلوب اجزای آن باید جداسازی شوند. بنابراین، توسعه فرایندی برای تهیه مستقیم PAOهای یک‌جزئی و مطالعه سامانمند (systematically) ارتباط میان خواص و اجزای ساختار از نقطه‌نظر مولکولی بسیار حائز اهمیت است [٦–٤].

Kissin و Schwab [۷] اولیگومرشدن ۱–هگزن و ۱–دکن را با استفاده از کاتالیزگر $(n\text{-BuCp})_2ZrCl_2$/متیل آلومینیم اکسان (MAO) بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، با افزایش دما از ۷۰ °C به ۹۰ °C، مقدار دیمر از ٪۶۰ به ٪۷۱ افزایش می‌یابد. Ritter و Alt [۸] از کاتالیزگر متالوسن برای اولیگومرشدن ۱–پنتن و ۱–هگزن با گزینش‌پذیری دیمرشدن بیش از ٪۹۰ استفاده کردند. در واقع، دیمر می‌تواند با استفاده از کاتالیزگرهای $AlCl_3$ و $EtAlCl_2/SiO_2$ دوباره وارد واکنش دیمرشدن دوم شود تا در نهایت اولیگومری با مقدار تترامر حدود ٪۸۰ به‌دست آید. بر مبنای پژوهش Kissin، گروه Nifant'ev اولیگومرشدن دیمر ۱–دکن را با سامانه کاتالیزگر tert-$BuCl/EtAlCl_2$ توسعه دادند [۹]. هنگامی که واکنش در ۳۰– °C به مدت ۲ h ساعت انجام شد، بازده تبدیل دیمر بیش از ٪۹۵ و مقدار تترامر ٪۸٤ بود. افزون بر این، حنیف‌پور و همکاران [۱۰] از Cp_2ZrCl_2/MAO برای کاتالیز اولیگومرشدن ۱–هگزن استفاده کردند. آن‌ها آرایشمندی را بررسی و واکنش پایانش پلیمرشدن و ساختارهای غیراشباع پلیمرهای حاصل را مطالعه کردند. سجادی و همکاران [۱۱] از سامانه کاتالیزی $AlCl_3/H_2O$ برای کاتالیز اولیگومرشدن ۱–هگزن، ۱–اکتن و ۱–دکن استفاده کردند. آن‌ها افزون بر مطالعه ریزساختار زنجیر محصول، ارتباط میان نوع مونومر هوموپلیمر PAO و $CH{+}CH_2/CH_3$ (نسبت مساحت زیر پیک S1/S2 در ^{1}HNMR) را با استفاده از تجزیه و تحلیل وزن مولکولی محصول یافتند که ایده جدیدی درباره ارتباط میان ساختار مولکولی PAO، ترکیب و کارایی به‌دست داد. هر دو گروه Kissin و Nifant'ev دریافتند، کاتالیزگرهای اسید لوئیس قابلیت بسیار کمتری را برای کنترل پیکربندی تترامری در واکنش‌های دیمرشدن دیمرها نسبت به قابلیت کنترل متالوسن‌ها یا سامانه زیگلر–ناتا دارند و تترامرهای حاصل مخلوط ایزومرها هستند [۱۲،۱۳]. تا آنجا که اطلاع داریم، گزارش‌های کمی درباره تهیه دقیق تترامرهای α–اولفینی با ساختارها و نسبت‌های ویژه وجود دارد. افزون بر این، مطالعات کمی درباره ساختار مولکولی، ترکیب و خواص PAOها وجود دارد.

در این پژوهش، روش جدیدی برای سنتز تترامرهای آلفااولفینی یک‌جزئی برای تهیه PAOها ارائه شده است. PAO یک‌جزئی از راه اولیگومرشدن دومرحله‌ای با استفاده از کاتالیزگرهای متالوسن و زیگلر–ناتا تهیه و اثر ساختار مولکولی و ترکیب PAOها بر کارایی آن‌ها بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، هنگامی که طول زنجیر اصلی، تعداد و طول شاخه‌ها یکسان باشد، وجود کربن‌های چهارتایی در زنجیر اصلی باعث کاهش شاخص گرانروی PAO و افزایش نقطه ریزش می‌شود.

تجربی

مواد

مواد اصلی استفاده‌شده در این پژوهش بدین شرح است: تولوئن با خلوص تجزیه‌ای که در مجاورت فلز سدیم به‌مدت ۲٤ h با استفاده از بنزوفنون به‌عنوان شناساگر بازروانی شد؛ آلفااولفین از درجه پلیمرشدن (٪۹۵) که با سوانگاری خالص‌سازی‌شده و پس از آبزدایی به‌مدت ٤۸ h، از سدیم هیدرید تقطیر شد؛ محلول تولوئنی ۱/۵ mol/L متیل آلومینوکسان (MAO)؛ تیتانیم تتراکلرید (٪۹۹)؛ محلول تولوئنی ۱ mol/L دی‌اتیل آلومینیم کلرید؛ کاتالیزگر متالوسنی Cp_2ZrCl_2 (I) و کاتالیزگرهای متالوسنی (II) [۱٤]، (III) [۱۵]، (IV) [۱٦]، (V) [۱۷] و (VI) [۱۸] که طبق روش کار قبلا گزارش‌شده، سنتز شدند.

تهیه دیمر

تمام کارهای تجربی تحت جو آرگون انجام شد. در یک بالن سه‌دهانه، ۵۰ mL آب مقطر تازه ریخته و سپس ۱/۵ M محلول MAO اضافه شد. واکنش با افزودن محلول تولوئن دارای مقدار معینی کاتالیزگر متالوسن و گرمادهی آن تا دمای واکنش، آغاز

جدول ۱- دمای جوش و زمان اقامت در GC اولیگومرها.

آلفاالوفین	ویژگی	دیمر	تریمر	ترامر	پنتامر	هگزامر
۱-هگزن	دمای جوش (°C)-در فشار (mmHg)	۸۰-۷	۰/۵ -۱۲۰	۰/۲ -۱۴۵	۰/۲ -۱۹۰	-
	زمان بازداری GC	۶/۴	۸/۷	۱۳/۷	۱۶/۸	۱۹/۶
۱-اکتن	دمای جوش (°C)-در فشار (mmHg)	۰/۸ -۱۰۵	۰/۸ -۱۶۶	۰/۸ -۲۱۲	۰/۲ -۲۴۲	-
	زمان بازداری GC	۶/۴	۱۴/۵	۱۹/۵	۲۲/۷	۲۵/۳
۱-دکن	دمای جوش (°C)-در فشار (mmHg)	۰/۵ -۱۲۵	۰/۳ -۱۸۲	۰/۳ -۲۳۵	۰/۲ -۲۹۰	-
	زمان بازداری GC	۱۳/۶	۱۹/۳	۲۴/۳	۲۷/۵	۳۰/۰

می‌شود. با گذشت ۳ h، واکنش با افزودن محلول هیدروکلریک اسید-اتانول پایان یافت و محصول با صاف کردن و شست‌وشوهای پیاپی با باز و آب، جداسازی شد. اتانول، تولوئن و مونومرهای واکنش‌نکرده با تقطیر محصول در فشار اتمسفری خارج شدند. دیمر با تقطیر در فشار کاهش یافته به‌دست آمد. خواص پایه (دمای جوش و زمان بازداری GC) پلیمرهای اولیگومرها در جدول ۱ نشان داده شده است. تقطیر بر مبنای دمای جوش و ترکیب درصد محصول با سوانگاری گازی (GC) تایید شد.

تهیه ترامر آلفاالوفینی

تمام کارهای تجربی تحت جو آرگون انجام شد. در یک بالن سه‌دهانه، ۶۰ g دیمر آلفاالوفینی ریخته و سپس مقدار معینی کمک‌کاتالیزگر به‌آرامی همراه با همزدن افزوده شد. پس از رسیدن به دمای واکنش $TiCl_4$ اضافه شده و پس از گذشت ۳ h، مخلوط واکنش با محلول هیدروکلریک اسید-اتانول سرد می‌شود. مراحل جداسازی محلول و سایر مواد مانند بخش قبلی انجام می‌شود.

روش‌های تجزیه و تحلیل اولیگومر

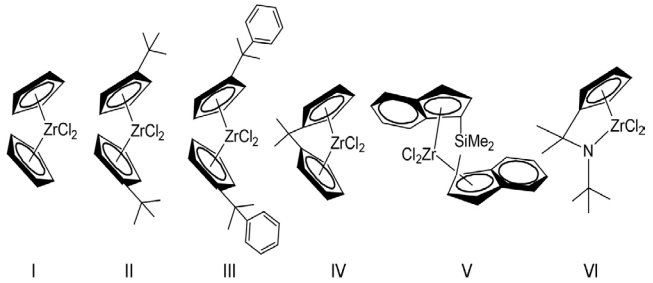
گرانروی حرکتی (kinematic viscosity) PAOها در ۴۰ و ۱۰۰ °C با گرانروی‌سنج GBT-265 اندازه‌گیری و شاخص گرانروی و نقطه ریزش (pour point) به‌ترتیب مطابق با استانداردهای ASTM D2270 و ASTM D97 محاسبه شد. ترکیب درصد اولیگومرهای حاصل با سوانگاری گازی-جرمی (GC-MS) با استفاده از دستگاه مدل Agilent 7890A GC/5975C MSD با شناساگر یونش شعله هیدروژن و استاندارد داخلی بررسی شد. همچنین، از رزونانس مغناطیسی هسته برای مطالعه ریزساختار اولیگومرهای حاصل استفاده شد. طیف‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR با دستگاه Bruker AVANCE-6 با استفاده از $CDCl_3$ به‌عنوان حلال و TMS به‌عنوان استاندارد داخلی، با زاویه پالس ۹۰° در دمای محیط ثبت شدند.

نتایج و بحث

اثر کاتالیزگرهای متالوسن بر اولیگومرشدن ۱-دکن

برای مطالعه اثرهای کاتالیزگرها بر اولیگومرشدن ۱-دکن، کاتالیزگرهای متالوسنی I تا VI (شکل ۱) انتخاب شدند. اثر نوع کاتالیزگر و شرایط اولیگومرشدن بر اولیگومرشدن ۱-دکن بررسی شد. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد، ساختار کاتالیزگر متالوسنی اثر بسزایی بر واکنش پلیمرشدن دارد. در شرایط یکسان، سرعت تبدیل مونومر به ترتیب V>VI>I>IV>II>III که برای IV تا ٪۸۳/٤ و برای V حداقل ٪۱۰/۲ است. این نتایج ناشی از اثر ممانعت‌های فضایی متفاوت و اثرهای الکترونیکی ترکیب متالوسن است.

کاتالیزگر V دارای ساختار پل Si است و بازوها با تکه مولکولی Me_2Si به دو گروه سولفهیدریل متصل هستند. در نتیجه، برای نفوذ زنجیر در حال رشد فضای داخلی کمتری دارد و بنابراین به



شکل ۱- ساختار کاتالیزگرهای استفاده‌شده.

جدول ۲- اثر نوع کاتالیزگر و شرایط واکنش بر اولیگومرشدن ۱-دکن[الف].

ردیف	کاتالیزگر	مقدار کاتالیزگر (μmol)	Al/Zr (mol/mol)	دما (°C)	بازده پس از ۳ h (٪)	دیمر در محصول[ب] (wt٪)
۱	I	۱۰	۳۰۰	۷۰	۸۱/۰	۶۱/۳
۲	II	۱۰	۳۰۰	۷۰	۲۰/۳	۳۸/۶
۳	III	۱۰	۳۰۰	۷۰	۱۳/۰	۴۸/۵
۴	IV	۱۰	۳۰۰	۷۰	۵۷/۶	۸۳/۴
۵	V	۱۰	۳۰۰	۷۰	۹۲/۳	۱۰/۲
۶	VI	۱۰	۳۰۰	۷۰	۸۴/۳	۶۸/۶
۷	VI	۳۰	۳۰۰	۷۰	۸۴/۴	۷۰/۵
۸	VI	۵۰	۳۰۰	۷۰	۸۹/۴	۷۲/۶
۹	VI	۹۰	۳۰۰	۷۰	۸۸/۵	۸۲/۳
۱۰	VI	۹۰	۲۰۰	۷۰	۸۰/۳	۸۱/۹
۱۱	VI	۹۰	۱۰۰	۷۰	۷۷/۲	۸۱/۶
۱۲	VI	۹۰	۵۰	۷۰	۷۶/۶	۸۰/۶
۱۳	VI	۹۰	۵۰	۸۰	۸۳/۲	۸۳/۱
۱۴	VI	۹۰	۵۰	۹۰	۵۶/۸	۸۷/۰
۱۵	VI	۹۰	۵۰	۱۰۰	۳۶/۹	۸۹/۲

[الف] شرایط واکنش: ۵۰ mL از ۱-دکن، زمان ۳ h تحت فشار معمولی و MAO کمک‌کاتالیزگر؛ [ب] تعیین‌شده با GC.

حذف هیدروژن β تمایل دارد [۱۷]. براساس مطالعات انجام‌شده [۲۱-۱۹]، زاویه α (CEN-Zr-CEN) در کاتالیزگر IV، ۱۱۶/۷° بوده که نسبتا کوچک است. کاتالیزگر VI ساختار بازی دارد و فضای درخور توجهی حول مرکز فعال برای دسترسی مونومر به آن وجود دارد [۱۸]. افزون بر ساختار کاتالیزگر، عامل مهم دیگر نسبت Al/Zr است. هر چه این نسبت بزرگ‌تر باشد، مقدار آلکیل آلومینیم در MAO بیشتر می‌شود، مراکز فعال پایدارتری شکل می‌گیرند و به تبع آن بازده افزایش می‌یابد. از طرفی، چون MAO یک عامل انتقال به زنجیر است، در مقادیر زیاد آن، درصد دیمر کاهش می‌یابد. افزایش دمای واکنش موجب افزایش واکنش‌های انتقال به زنجیر می‌شود و نفوذ و اولیگومرشدن مونومر را آسان می‌کند. البته افزایش دما بیش از یک مقدار معین، موجب غیرفعال‌شدن کاتالیزگر می‌شود.

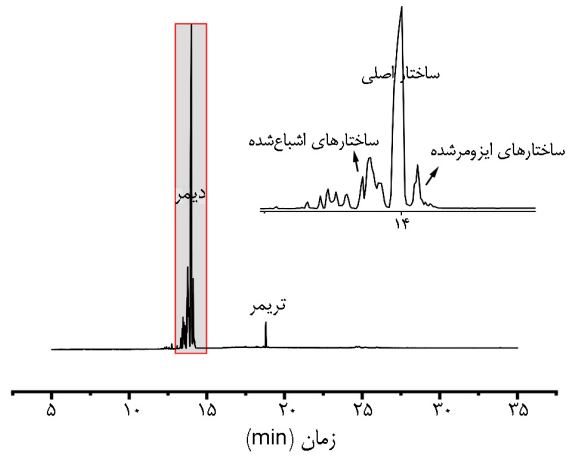
تجزیه و تحلیل ساختاری دیمر آلفااولفین

در شرایط بهینه، آلفااولفین با کاتالیزگر VI اولیگومرشده و پس از تقطیر در خلأ و جداسازی دیمر، مقدار و ساختار آن تعیین شد. جدول ۳ و شکل‌های ۲ و ۳ نتایج GC و ^{13}C NMR را نشان

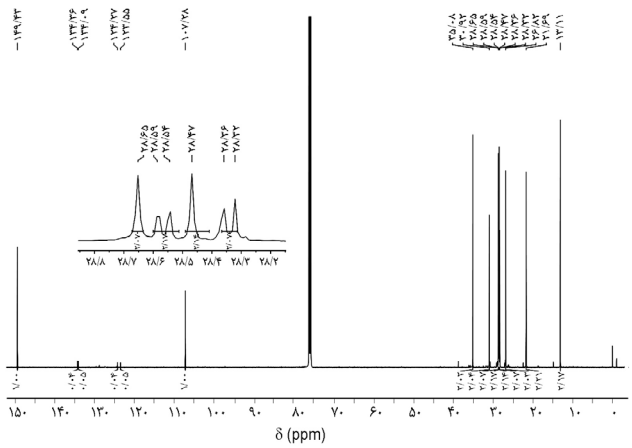
جدول ۳- اولیگومرشدن آلفااولفین‌ها و خواص دیمرها[الف].

آلفااولفین	بازده پس از ۴ h (٪)	دیمر در (wt٪)		آلفااولفین در (wt٪)	
		محصول[ب]	جداساز[پ]	دیمر[ت]	جداساز[ث]
۱-هگزن	۸۵/۰	۸۷/۳	۹۲/۸	۹۰/۹	۸۴/۴
۱-اکتن	۸۹/۸	۸۵/۵	۹۴/۴	۹۲/۶	۸۷/۴
۱-دکن	۸۳/۲	۸۳/۱	۹۴/۱	۹۱/۷	۸۶/۳

الف شرایط واکنش: ۵۰ mL آلفااولفین، ۹۰ μmol کاتالیزگر VI، Al/Zr=۵۰:۱، دما ۶۰ °C و زمان ۳ h؛ ب و پ تعیین‌شده با GC و ت با ^{13}C NMR؛ ث d×c=e.



شکل ۲- سوانگاشت GC دیمر ۱-دکن.



شکل ۳- طیف ^{13}C NMR دیمر ۱-دکن.

می‌دهند. همان‌طور که از سوانگاشت GC پیداست، اولیگومر شامل مقدار کمی تریمر (۵/۹٪) و بقیه دیمر است. به‌طور کلی، پیک دیمر باریک‌تر است و جزء ایزومرشده کمتری وجود دارد.

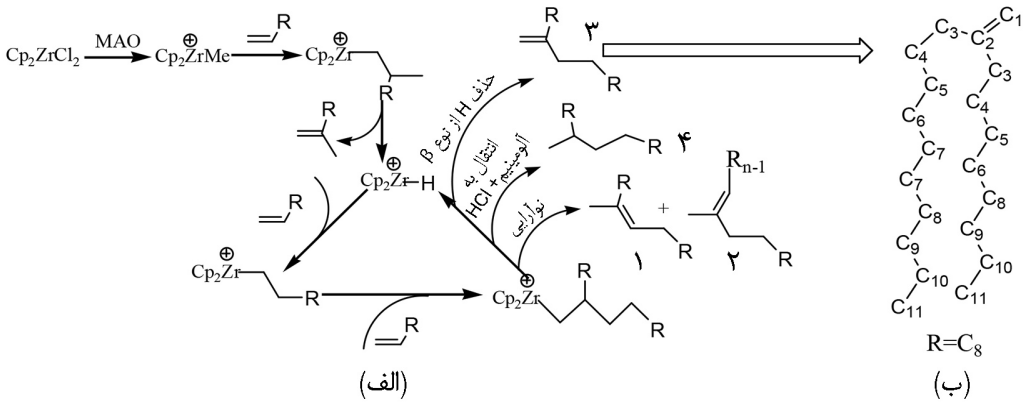
همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، سه جفت پیک مربوط به کربن‌های پیوند دوگانه در محدوده ppm ۱۵۰-۱۱۰ وجود دارد. در میان آن‌ها، پیک‌های ظاهرشده در ۱۰۷/۲۸ و ppm ۱۴۹/۴۳ سیگنال‌های وینیل ($-C=CH_2$) در ساختار سر به دم بوده و دو پیک دیگر مربوط به کربن پیوند دوگانه در وینیل سه‌جانشینی ($-C=C(CH_3)-$) هستند. در محدوده ppm ۵/۶-۴/۴ در نمودار H NMR نیز دو پیک در ۴/۶۹ و ۵/۱۲ دیده می‌شود که مربوط به گروه‌های غیراشباع است.

در نمودار C NMR، سیگنال‌های C_3 (α-CH_2)، C_4 (β-CH_2) و C_5 (γ-CH_2) متصل به کربن نوع چهارم (C_2) در ۳۵/۰۸، ۲۶/۸۲ و ۲۸/۶۵ ظاهر شده‌اند. پیک مربوط به کربن انتهایی (متیل انتهای زنجیر) C_{11}، C_{10} و C_9 به‌ترتیب در ۱۳/۱۱، ۲۶/۶۹ و ۳۰/۹۲ و سیگنال سایر کربن‌ها (C_6، C_7 و C_8) در ۲۸/۵۹، ۲۸/۴۷ و ۲۸/۳۶ دیده می‌شوند [۲۲،۲۳].

از آنجا که واکنش با افزودن محلول اسید-اتانول پایان یافته است، بنا بر این مقادیر بسیار کوچکی آلکان در محصول وجود دارد که در شکل ۲ (GC) دیده می‌شود. از این رو، براساس انتگرال سطح زیر پیک‌ها، آلفاالولفین‌های شاخه‌ای وینیلیدین ۹۱/۷٪ محاسبه شدند. Bergman سازوکاری را برای دیمرشدن آلفاالولفین‌ها پیشنهاد کرده است.

در این طرح، برگمن نقش MAO را به‌عنوان یک ماده آلکیل کننده و به‌عنوان آنیون پایدارساز گونه‌های فعال درنظر گرفته است. همچنین فرض شده است، کلر باید در مخلوط واکنش وجود داشته باشد تا بتوان به گزینش‌پذیری دیمرشدن زیاد دست یافت [۲۴،۲۵].

بر مبنای این تجزیه و تحلیل، ساختار غیراشباع (ساختارهای ۳-۱) و اشباع (ساختار ۴) در شکل ۴-الف به‌ترتیب از انتقال هیدروژن بتا و انتقال زنجیر به کمک کاتالیزگر و قسمت کوچکی از جزء غیراشباع، به‌دلیل بازآرایی زنجیر به‌دست آمده‌اند. همان‌طور



شکل ۴- (الف) سازوکار دیمرشدن متالوسنی آلفاالولفین و (ب) ساختار مولکولی اصلی C20.

که شکل ٤-الف نشان می‌دهد، گروه وینیل ($-C=CH_2$) (ساختار ٣) در ٢،١ جای‌گیری کرده و با حذف هیدروژن بتا پایان یافته است. گروه سه‌جانشینی وینیل ($-C=C(CH_3)$) (ساختارهای ١ و ٢) نیز بدین منوال به‌دست آمده است. آلکان (ساختار ٤) نیز در ٢،١ جای‌گیری کرده و با سردایش سریع و افزودن محلول اتانول-اسید، واکنش به پایان رسیده است.

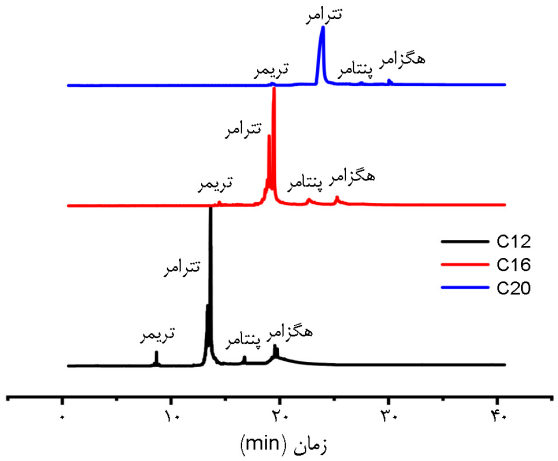
تحت شرایط تجربی و روش‌های تجزیه‌ای یکسان، دیمر ١-هگزن (C12) که از تقطیر در خلأ به‌دست آمده، شامل تریمر ١-هگزن بوده و دیمر ١-اکتن شامل تریمر ١-اکتن و دیمری با ساختار مشابه شکل ٤ است. همان‌طور که در جدول ٣ آمده، زمانی که بازده بیش از ٨٠٪ نگه داشته شود، گزینش‌پذیری دیمرشدن بیش از ٨٣٪ بوده و به‌طرز شگفت‌آوری مقدار آلفاالوفین در دیمر بیش از ٩٠٪ است. این موضوع روشن می‌کند، کاتالیزگر VI در شرایط مزبور در دیمرشدن بسیار گزینش‌پذیر بوده و محصول از نظر ساختاری بسیار یکنواخت است. از این رو، می‌توان به‌عنوان ماده اولیه برای تولید PAOهای با شاخص گرانروی زیاد، از آن استفاده کرد.

دیمرشدن دیمرهای آلفاالوفینی

محصول آلفاالوفینی کاتالیزشده با متالوسن، دیمری با وزن مولکولی کم است که برای استفاده مستقیم به‌عنوان روغن پایه روانساز مناسب نیست. این دیمرهای آلفاالوفینی از مخلوط حاصل جداشده و برای تولید اولیگومرهای سنگین‌تر با کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا یا کاتیونی دوباره واکنش داده می‌شوند [٢٦]. نمودارهای H NMR و C NMR نشان می‌دهند، جزء دیمر جداشده، تقریبا تنها شامل یک جزء با پیوند دوگانه انتهایی وینیل ($-C=CH_2$) بوده که شاخه‌ای از گروه وینیلیدین است و این نوع از آلفاالوفین می‌تواند دوباره پلیمر شود. دیمرهای هترومری (اولفین‌های داخلی) و آلکان‌های اشباع در اولیگومرشدن مجدد شرکت نمی‌کنند.

اجزای جداشده مخلوط اولیگومرها با استفاده از سامانه کاتالیزی $TiCl_4/Et_2AlCl$ دومرتبه وارد واکنش پلیمرشدن شدند و نتایج GC محصول در شکل ٥ دیده می‌شود.

این شکل نشان می‌دهد، جزء جرمی تترامر ١-هگزن (C24) در محصول به‌دست آمده از اولیگومرشدن C12 برابر ٨١/٨٪ و تریمر ٢/٠٪، پنتامر ٤/١٪ و هگزامر ١٢/١٪ است. جزء جرمی تترامر ١-اکتن (C32) در محصول اولیگومرشدن C16 برابر ٨٥/٣٪، تریمر ٢/٩٪، پنتامر ٣/٢٪ و هگزامر ٨/٦٪ است. جزء جرمی تترامر ١-دکن (C40) در محصول اولیگومرشدن C20 برابر با ٨٩/٦٪،



شکل ٥- سوانگاشت‌های اولیگومرهای سنتزی C12، C16 و C20 تولیدشده با کاتالیزگر $TiCl_4/Et_2AlCl$. ٦٠ g واکنشگر، ٢/٤ g $TiCl_4$، Al/Ti=٠/٥، دما ٦٠ °C و زمان ٣ h.

تریمر ٠/٣٪، پنتامر ٣/٣٪ و هگزامر ٦/٨٪ است. از این تجزیه چنین برمی‌آید که تریمر و پنتامر در محصولات از تریمری تولید می‌شوند که ابتدا در دیمر وجود داشته است، اما در مرحله اول جدا شده و تترامر فراوانی بیشتری دارد. به‌طور هم‌زمان مشاهده شد، با افزایش تعداد کربن، درصد هگزامر به‌تدریج افزایش یافته است و پلیمرهای بزرگ‌تر تولید نشده‌اند. مدل کوزی (Cossee) سازوکار جای‌گیری زنجیر و مهاجرت اولفین کاتالیزشده با کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا را نشان می‌دهد.

به‌طور کلی اعتقاد بر این است، مختصات Ti به‌عنوان یک هشت‌وجهی کوئوردینه می‌شود و رشد زنجیر بسیار تک‌سوآرایش مستلزم محدودبودن مواضع فعال در دو رأس مجاور از چهار رأس است، جایی که اولین پیوند C–C زنجیر پلیمری در حال رشد می‌تواند به‌صورت ٢،١ جای‌گیری کند. اگرچه دسترسی محدود و آسان مونومر به مرکز Ti با گزینش‌پذیری انانتیوسطحی (enantiofacial) هنوز تحت فشار عرضی زیاد، پدیده نفوذ انجمادی و حتی حرکت‌های صورتبندی ممانعت‌شده رخ می‌دهد [٢٧]. تک‌سوآرایشی پلیمر آلفاالوفین با افزایش وزن مولکولی زیاد می‌شود و مراکز فعال ایجادکننده زنجیرهای پلیمری با وزن مولکولی کم، بسیار فراوان‌تر و کم‌فعال‌تر از مراکز ایجادکننده زنجیرهای با وزن مولکولی زیاد هستند. بنابراین می‌توان گفت، کاتالیزگر زیگلر-ناتا گزینش‌پذیری زیادی در پلیمرشدن اولفین‌های شاخه‌دار دارای پیوندهای دوگانه وینیلیدین ممانعت‌شده بزرگ، نشان می‌دهد و گزینش‌پذیری با ازدیاد طول زنجیر افزایش می‌یابد. اثرهای کاتالیزگرهای مختلف و

جدول ٤- اثر کاتالیزگرهای مختلف و شرایط واکنش بر اولیگومرشدن دیمر[الف].

ردیف	کاتالیزگر	Al/Ti	دما (°C)	بازده پس از ۳ h (٪)	KV^{40} (cSt)	KV^{100} (cSt)	شاخص گرانروی
۱[ب]	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۰/۵	۶۰	۵۱/۸	۳۹/۰	۷/۰	۱۴۱
۲	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۰/۵	۹۰	۶۷/۵	۲۸/۹	۵/۷	۱۴۲
۳[ب]	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۰/۵	۶۰	۶۴/۳	۴۶/۵	۷/۷	۱۳۳
۴	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۰/۲۵	۶۰	۳۸/۹	۲۸/۹	۵/۶	۱۳۶
۵	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۰/۵	۶۰	۷۲/۲	۳۳/۲	۶/۴	۱۴۸
۶	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۰/۷۵	۶۰	۷۶/۶	۳۴/۸	۶/۶	۱۴۸
۷	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۱/۰	۶۰	۷۴/۴	۵۰/۱	۸/۶	۱۴۹
۸	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۱/۲۵	۶۰	۷۱/۹	۶۶/۰	۱۰/۷	۱۵۲
۹[ت]	$AlCl_3$	–	۴۵	۷۸/۷	۵۳/۲	۸/۱	۱۲۲
۱۰	$TiCl_4/Et_3Al$	۰/۵	۶۰	۵۰/۳	۵۴/۵	۹/۲	۱۵۱
۱۱	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۰/۵	۶۰	۸۱/۷	۱۱/۱	۲/۸	۹۲
۱۲	$TiCl_4/Et_2AlCl$	۰/۵	۶۰	۸۲/۸	۲۱/۰	۴/۵	۱۳۰

[الف] شرایط واکنش: ۶۰ g آغازگر، فشار معمولی، زمان ۳ h؛ [ب] مقدار $TiCl_4$ برابر با ٪۲ جرمی مونومر است. [پ] واکنش در ۲۰ mL n–هگزان انجام شد. [ت] واکنشگر ۴۰ g و $g=AlCl_3$ ۲/۴.

شرایط اولیگومرشدن دیمرها در جدول ٤ آورده شده است.

اغلب اولیگومرهای حاصل شاخص گرانروی و گرانروی حرکتی مناسبی دارند. اثر طول زنجیر بر رابطه گرانروی–دما را می‌توان از نقطه نظر تریبولوژی توضیح داد. با افزایش طول زنجیر اصلی، شاخص گرانروی و گرانروی حرکتی افزایش می‌یابند. علت آن، افزایش برهم‌کنش‌های میان مولکول‌ها و چسبندگی بین مایع و دیواره جامد است. بنابراین، اختلاف بین سرعت حرکت لایه‌های داخلی و خارجی افزایش یافته و مقاومت اصطکاکی در میان لایه‌های مجاور مایع به‌واسطه این تفاوت سرعت، افزایش می‌یابد. در نتیجه، گرانروی روغن به تبع ازدیاد تعداد اتم‌های کربن، افزایش می‌یابد [۲۸،۲۹].

شناسایی ساختاری و خواص ترامرها

اصلاح پس‌اولیگومرشدن (post-oligomerization) با استفاده از سامانه کاتالیزگر $TiCl_4/Et_2AlCl$ انجام شد و نتایج در شکل ۵ و جدول ٤ آمده است. این اطلاعات مشخص می‌کند، دیمر آلفااولفین می‌تواند با گزینش‌پذیری نسبتا زیاد، به محصولی با درجه اولیگومرشدن بیشتر تبدیل شود. نتایج GC نشان می‌دهد، ترامر حاصل شامل سه ایزومر بسیار مشابه است.

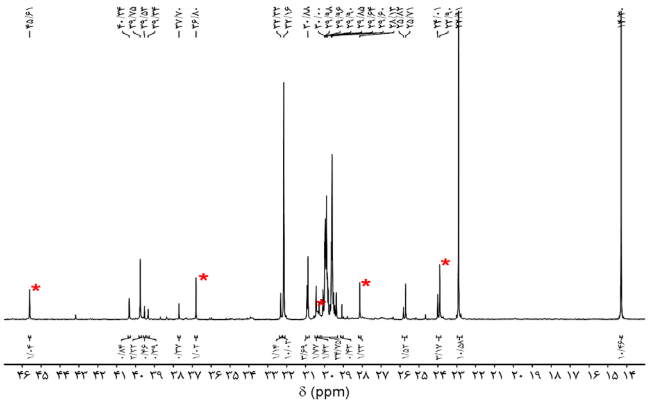
طیف C NMR ترامر نیز در شکل ٦ نشان داده شده است. سه ساختار زیر از نمودار قابل شناسایی هستند:

A: CH_3-C(C_8H_{17})($C_{10}H_{21}$)-CH=C(C_8H_{17})($C_{10}H_{21}$)

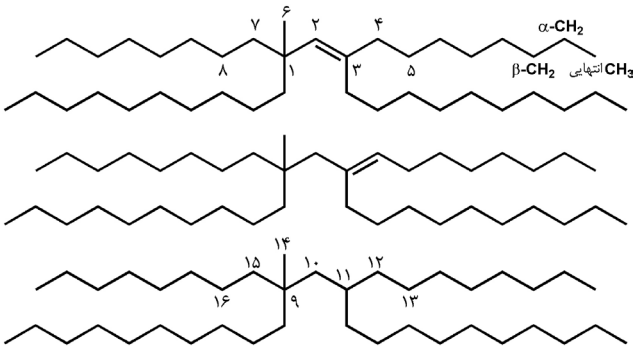
B: CH_3-C(C_8H_{17})($C_{10}H_{21}$)-CH_2-C(=CH-C_7H_{15})($C_{10}H_{21}$)

C: CH_3-C(C_8H_{17})($C_{10}H_{21}$)-CH-C(C_8H_{17})($C_{10}H_{21}$)

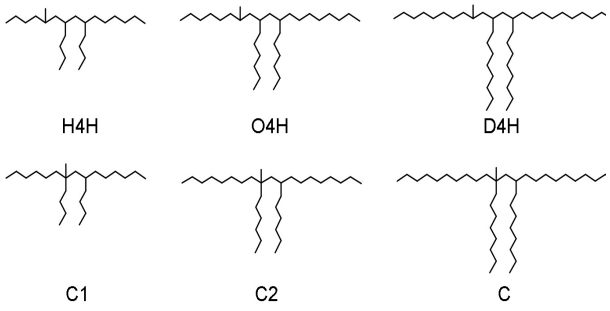
این ساختارها در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. موقعیت سیگنال‌های مربوط به هر گروه بدین ترتیب است: گروه متیل انتهایی در ppm ۱٤/۳۰، گروه α-CH_2 (CH_3CH_2-) در ppm ۲۲/۹۱، گروه β-CH_2 ($CH_3CH_2CH_2$-) در ppm ۳۲/۱٦، گروه γ-CH_2



شکل ٦- طیف CNMR اولیگومر C40.



شکل ۷- ساختارهای B، A و C اولیگومر C40.



شکل ۸- ساختارهای C، C1، C2، H4H، O4H و D4H.

($-CH_3CH_2CH_2CH_2-$) در پیک‌های هم‌پوشان (overlapping) در محدوده ppm ۳۰/۰۸-۲۹/۳۷. سیگنال‌های مربوط به کربن‌های پیوند دوگانه در ۱۲۹/۱ (اتم کربن نوع چهارم) و ppm ۱۳۷/۵۸ دیده می‌شوند. سیگنال گروه‌های α-CH_2 و β-CH_2 که به اتم کربن نوع چهارم متصل هستند در ٤٠/٣٤ و ppm ٣٠/٤٤ ظاهر می‌شود. تفاوت بین ساختار A و B در موقعیت پیوند دوگانه آن‌هاست، بنابراین پیک پیوند دوگانه در ساختار B در ۱۳۷/٦۱ و ppm ۱۲۸/٥٦ و پیک‌های سایر کربن‌ها در این ساختار در نزدیکی پیک‌های مزبور برای ساختار A ظاهر می‌شوند. پیک مربوط به شاخه متیل در ppm ۲۳/۹۰، کربن نوع چهارم در ppm ۲٥/۷۱ و گروه‌های α-CH_2 و β-CH_2 متصل به کربن نوع چهارم در ۳۹/۷٥ و ppm ۳۰/۸۸ ظاهر می‌شوند. پیک‌های مشخص‌شده با علامت ستاره در طیف، مربوط به ساختار C هستند و این ساختار را می‌توان محصول هیدروژن‌دارشدن ساختارهای A و B دانست. به‌طور ویژه، سیگنال گروه متیل در ppm ۳۰/۲۹ و سیگنال‌های گروه‌های α-CH_2 و β-CH_2 متصل به کربن نوع چهارم در ٤٥/٦۱ و ppm ۲۳/۹۰ دیده می‌شوند. سیگنال‌های گروه‌های α-CH_2 و β-CH_2 متصل به گروه CH– در ۳٦/۸۰ و ppm ۲۸/۱۳ دیده می‌شود.

با استفاده از شرایط و روش‌های تجربی یکسان، ساختارهای دیگری برای C24 به این ترتیب شناسایی شد:

A_1: CH_3-$C(C_4H_9)(C_6H_{13})$-CH=$C(C_4H_9)(C_6H_{13})$

B_1: CH_3-$C(C_4H_9)(C_6H_{13})$-CH_2-$C(=CH\text{-}C_3H_7)(C_6H_{13})$

C_1: CH_3-$C(C_4H_9)(C_6H_{13})$-CH-$C(C_4H_9)(C_6H_{13})$

A_2: CH_3-$C(C_6H_{13})(C_8H_{17})$-CH=$C(C_8H_{17})(C_{10}H_{21})$

B_2: CH_3-$C(C_6H_{13})(C_8H_{17})$-CH_2-$C(=CH\text{-}C_5H_{11})(C_8H_{17})$

C_2: CH_3-$C(C_6H_{13})(C_8H_{17})$-CH-$C(C_6H_{13})(C_8H_{17})$

اطلاعات جزئی‌تر از این ساختارها در جدول ۵ فهرست شده‌اند.

همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، ساختار A با جای‌گیری ۲،۱ رشد و با حذف هیدروژن β پایان یافته است. ساختار B با حذف هیدروژن β به‌طور مکان‌گزین (برای شکل‌گیری تغییرات در پیوند دوگانه) ایجاد شده است. طبق قوانین ترمودینامیک، واکنش حذف، به زنجیرهای با طول کوتاه‌تر تمایل دارد. ساختار آلکانی C نیز با جای‌گیری ۲،۱ رشد و با هیدروژن‌زدایی پایان یافته است. آلفااولفین‌های با طول زنجیرهای متفاوت، تقریبا گزینش‌پذیری یکسان در پایانش زنجیر دارند و در تمام آن‌ها نسبت‌ها تقریبا ۱٥/۳۰:۰/۰:۰/٥٥ است. پس از هیدروژن‌دارشدن، این سه ایزومر کاملا مثل هم می‌شوند که با نام‌های C، C_1 و C_2 در شکل ۸ آمده است.

ساختارهای H4H، O4H و D4H در شکل ۸ از اولیگومرشدن مستقیم با کاتالیزگر متالوسن و سه ساختار C، C_1 و C_2 به روش اولیگومرشدن دومرحله‌ای به‌دست آمده‌اند که شرح آن داده شد. تمام این ساختارها شامل دو شاخه طولانی و یک شاخه کوتاه (متیل) هستند، اما موقعیت شاخه متیل در آن‌ها متفاوت است. با افزایش تعداد کربن، گرانروی حرکتی، شاخص گرانروی و نقطه ریزش افزایش می‌یابند (جدول ٥، ردیف‌های ۱، ۳ و ٥ یا ۲، ٤ و ٦). اما در تعداد کربن برابر، وقتی شاخه متیل و شاخه طولانی در موقعیت یکسان روی زنجیر نباشند، گرانروی حرکتی و شاخص گرانروی کاهش و نقطه ریزش افزایش می‌یابد (جدول ٥، ردیف‌های ٥-۱). نتایج نشان می‌دهد، ساختار مولکولی ایده‌آل PAO ساختاری با تعداد شاخه‌های کم، طول زنجیر زیاد و توزیع باریک (شبیه ستاره) است. ساختارهای خطی به شاخص گرانروی زیاد منجر می‌شوند، اما عملکرد خوبی در دماهای کم نخواهند داشت. از طرفی، ایزوپارافین‌ها به‌ویژه ایزوپارافین با شاخه‌های طولانی کمترین مقدار نقطه ریزش را نشان دادند و

جدول ۵- ساختار و عملکرد اولیگومرهای C24، C32 و C40.

ردیف	اولیگومر	نام	تعداد کربن	تعداد کربن زنجیر اصلی[ب]	تعداد کربن زنجیر بلند[ب]	٪wt	KV^{40} (cSt)	KV^{100} (cSt)	شاخص گرانروی	نقطه ریزش (°C)
۱	C24	A1 B1 C1	۲۴	۱۵	۴	۵۵/۸ ۱۵/۵ ۲۸/۷	۱۰/۶	۲/۶	۶۳	-۶۹
۲	H4H[الف]	-				۱۰۰	۷/۵	۲/۱	۶۵	-۷۶
۳	C32	A2 B2 C2	۳۲	۱۹	۶	۵۵/۹ ۱۵/۶ ۲۸/۵	۲۰/۵	۴/۳	۱۱۷	-۶۳
۴	O4H[الف]	-				۱۰۰	۱۴/۵	۳/۵	۱۲۱	-۶۸
۵	C40	A B C	۴۰	۲۳	۸	۵۴/۹ ۱۸/۰ ۲۷/۲	۳۰/۰	۵/۶	۱۲۸	-۵۴
۶	D4H[الف]	-				۱۰۰	۳۲/۹	۶/۱	۱۳۵	-۵۴

[الف] اطلاعات حاصل از اولیگومرشدن‌های ۱-هگزن، ۱-اکتن و ۱-دکن با کاتالیزگر متالوسنی VI بوده و تترامر به‌دست‌آمده از تقطیر در خلأ، هیدروژن‌دار شده است. [ب] طبق ساختارهای شکل ۸ محاسبه شده‌اند.

ویژگی‌های ساختاری مختلف (طول زنجیر اصلی، تعداد شاخه‌ها، طول شاخه‌ها و موقعیت آن‌ها) نیز بر عملکرد آن‌ها موثر هستند [۳۲-۵،۳۰]. بررسی‌ها نشان می‌دهد، زمانی که تعداد شاخه‌ها و موقعیت آن‌ها برابر است، دو عامل طول زنجیر اصلی و طول شاخه، بر عملکرد روغن اثرگذارند. وقتی طول زنجیر اصلی و طول شاخه افزایش می‌یابد، گرانروی حرکتی و شاخص گرانروی افزایش و نقطه ریزش کاهش می‌یابد. زمانی که طول زنجیر اصلی، تعداد و طول شاخه‌ها برابر باشد، وجود کربن‌های نوع چهارم در زنجیر اصلی موجب کاهش شاخص گرانروی و افزایش نقطه ریزش خواهد شد.

نتیجه‌گیری

ترامر آلفااولفینی یک‌جزئی با روش اولیگومرشدن دومرحله‌ای سنتز شد. کاتالیزگر VI با هندسه مشخص، می‌تواند اولیگومرشدن آلفااولفین‌ها را کاتالیز کند، بازده و مقدار دیمر هر دو زیاد بودند و ساختار دیمر به‌دست‌آمده آلفااولفین شاخه‌دار وینیلی بود. سامانه $TiCl_4/Et_2AlCl$ برای اولیگومرشدن دیمرهای شاخه‌دار و دست‌یابی به مقدار ٪۸۹/۶ ترامر آلفااولفینی استفاده شد. این کاتالیزگر گزینش‌پذیری خوبی برای پلیمرشدن آلفااولفین شاخه‌ای دارد. بررسی‌های ساختار مولکولی نشان داد، در تعداد و موقعیت شاخه‌های برابر، طول زنجیر اصلی و طول شاخه‌ها بر عملکرد PAO اثرگذار هستند. وقتی طول زنجیر اصلی و شاخه‌ها بیشتر می‌شود، گرانروی حرکتی و شاخص گرانروی افزایش و نقطه ریزش کاهش می‌یابد. پلی آلفااولفین‌های یک‌جزئی، که شاخص گرانروی زیاد و نقطه ریزش کم دارند، کاربردهای گسترده و گوناگونی مانند صنایع هواپیمایی، خودرو، نظامی و سایر زمینه‌ها دارند و این پژوهش مطالعه سامانمندی درباره ارتباط میان ترکیب ساختاری و خواص PAO از نقطه نظر مولکولی بود.

مراجع

1. Shubkin R.L and Kerkemeyer M.E., Tailor-Making Polyalphaolefins, *Lub. Sci.*, **8**, 115-134, 2010.
2. Ray S., Rao P., and Choudary N.V., Poly-α-olefin-Based Synthetic Lubricants: A Short Review on Various Synthetic Routes, *Lub. Sci*., **4**, 23-44, 2012.
3. Kuklin M.S., Hirvi J.T., Bochmann M., and Linholahti M., Toward Controlling the Metallocene/Methylaluminoxane-Catalyzed Olefin Polymerization Process by a Computational Approach, *Organometallics*, **34**, 3586-3597, 2015.
4. Kioupis L.I. and Maginn E.J., Molecular Simulation of Poly-α-olefin Synthetic Lubricants: Impact of Molecular Architecture on Performance Properties, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10781-10790, 1999.
5. Lahtela M., Pakkanen T.A., and Nissfolk F., Molecular Modeling of Poly-alpha-olefin Synthetic Oils, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10267-10271, 1995.
6. Van der Waal G., The Relationship Between the Chemical Structure of Ester Base Fluids and Their Influence on Elastomer Seals, and Wear Characteristics, *J. Synth. Lub*., **1**, 280-301, 1985.
7. Kissin Y.V. and Schwab F.C., Post-Oligomerization of Alpha-olefin Oligomers: A Route to Single-Component and Multicomponent Synthetic Lubricating Oils, *J. Appl. Polym. Sci*., **111**, 273-280, 2009.
8. Ritter T.H. and Alt H., Homogeneous and Heterogeneous Oligomerization Reactions of Olefins with Unbridged Metallocene Catalysts, *Polyolefins J.*, **6**, 107−116, 2019.
9. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., and Ivchenko P.V., Structurally Uniform 1-Hexene, 1-Octene, and 1-Decene Oligomers: Zirconocene/MAO-Catalyzed Preparation, Characterization, and Prospects of Their Use as Low-Viscosity Low-Temperature Oil Base Stocks, *Appl. Catal. A: General*, **549**, 40-50, 2018.
10. Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., and Karimi M., Study on Unsaturated Structure and Tacticity of Poly1-hexene and New Copolymer of 1-Hexene/5-Hexene-1-ol Prepared by Metallocene Catalyst, *J. Organomet. Chem*., **819**, 103−108, 2016.
11. Sadjadi S., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., Ziaee F., Dehghani S., Shirbakht S., Rahbar A., Barough M.S., and Mirmohammadi S.A., Rationalizing Chain Microstructure in the Polyα-olefins Synthesized by Cationic $AlCl_3/H_2O$ Catalytic System, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **24**, 556−570, 2019.
12. Busico V., Cipullo R., Pellecchia R., Ronca S., Roviello G., and Talarico G., Design of Stereoselective Ziegler-Natta Propene Polymerization Catalysts, *PNAS*, **103**, 15321-15326, 2006.
13. Vittoria A., Meppelder A., Friederichs N., Busico V., and Cipullo R., Demystifying Ziegler–Natta Catalysts: The Origin of Stereoselectivity, *ACS Catal.*, **7**, 4509-4518, 2017.
14. Licht A.I. and Alt H.G., CH-Aktivierungsreaktionen a Substituierten Zirconocenk Omplexen und deren Verwendung in der Katalytischen Ethylen Polymerisation, *J. Organometal. Chem*., **684**, 91-104, 2003.
15. Xu S. and Huang J.L., Syntheses of Bulkily Substituted Zirconocene Dichloride Complexes and Study on Their Intramolecular Elimination Reaction, *Acta Chimica Sinica.*, **63**, 1318-1322, 2005.
16. Nifant'ev I.E. and Ivchenko P.V., Synthesis of Zirconium and Hafnium ansa-Metallocenesvia Transmetalation of Dielement-Substituted Bis(Cyclopentadienyl) and Bis(Indenyl) Ligands, *Organometallics*, **16**, 713-715, 1997.
17. Melillo G., Izzo L., Centore R., Tuzi A., Voscoboynikov A.Z., and Oliva L., Meso-$Me_2Si(1\text{-indenyl})_2ZrCl_2$/Methylalumoxane Catalyzed Polymerization of the Ethylene to Ethyl-Branched Polyethylene, *J. Mol. Catal. A: Chem*., **230**, 29-33, 2005.
18. Mi P.K., Kong X.J., Xu S., Zhu Y.L., and Ren Y.C., Synthesis of sp~3C1-bridged Constrained Geometry Complexes and Their Application for Copolymerization of Ethylene and 1-Octene, *J. Mol. Catal.*, **26**, 493-501, 2012.
19. Koch T., Blaurock S., Somoza F.B., Voigt A., Kirmse R., and Hey-Hawkins E., Unexpected P-Si or P-C Bond Cleavage in the Reaction of $Li_2[(C_5Me_4)SiMe2PR]$ (R=Cyclohexyl, 2, 4, 6-$Me_3C_6H_2$) and $Li[(C_5H_4)CMe_2PHR]$ (R=Ph, tBu) with $ZrCl_4$ or $[TiCl_3(thf)_3]$: Formation and Molecular Structure of the *ansa*-Metallocenes $[\{(\eta\text{-}C_5Me_4)2SiMe_2\}ZrCl_2]$ and $[\{(\eta\text{-}C_5H_4)2CMe_2\}MCl_2]$ (M=Ti, Zr), *Organometallics*, **19**, 2556−2563, 2000.
20. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., and Ivchenko P.V., Zirconocene-Catalyzed Dimerization of

1-Hexene: Two-Stage Activation and Structure-Catalytic Performance Relationship, *Catal. Commun.*, **79**, 6−10, 2016.

21. Cano J. and Kunz K., How to Synthesize a Constrained Geometry Catalyst (CGC)-A Survey, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 4411−4423, 2007.
22. Busico V. and Cipullo R., Microstructure of polypropylene, *Prog. Polym. Sci*., **26**, 443-533, 2001.
23. Tanaka H. and Harada H., ^{13}C-NMR Spectra of Isotactic Polypropylene Film During Stretching and Shrinkage, *Eur. Polym. J.*, **27**, 1-5, 1991.
24. Christoffers J. and Bergman R.G., Catalytic Dimerization Reactions of α-Olefins and α,ω-Dienes with Cp_2ZrCl_2/Poly(methylalumoxane): Formation of Dimers, Carbocycles, and Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4715-4716, 1996.
25. Christoffers J. and Bergman R.G., Zirconocene-Alumoxane (1:1) — A Catalyst for the Selective Dimerization of α-Olefins, *Inorganica. Chim. Acta*, **270**, 20-27, 1998.
26. Tweedale P., Synthetic Lubricants and High Performance Functional Fluids, *Tribol. Int*., **27**, 209-210, 1994.
27. Yang P., Fu Z., and Fan Z., 1-Hexene Polymerization with Supported Ziegler-Natta Catalyst: Correlation between Catalyst Particle Fragmentation and Active Center Distribution, *Mol. Catal.*, **447**, 13-20, 2018.
28. Guo Q., Property Analysis of Poly-α-Olefin Synthetic Aviation Lubricating Base Oil, *Contemp. Chem. Ind.*, **9**, 1790-1792, 2014.
29. Cao Y.Y., Liu T., Yan Y.B., Sun E.H., and Jiang Y., Relation Research Progress between Structural Composition and Property of Poly-α-Olefins Synthetic Lubricant Oil, *Tech. Dev. Chem. Ind*., **12**, 35-38, 2015.
30. Denis J., The Relationships between Structure and Rheological Properties of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds Used as Base Stocks, *J. Synth. Lub*., **1**, 201-238, 1984.
31. Brennan J.A., Wide-Temperature Range Synthetic Hydrocarbon Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res*., **19**, 2-6, 1980.
32. Onopchenko A., Cupples B.L., and Kresge A.N., Boron Fluoride-Catalyzed Oligomerization of Alkenes: Structures, Mechanisms, and Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **22**, 182-191, 1983.