





دانشگاه علوم

**پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد  
(گرایش شیمی آلی)**

**پلیمریزاسیون پروپیلن و کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن توسط  
کاتالیست‌های بر پایه نیکل و تعیین خصوصیات پلیمر بدست آمده**

**استاد راهنما**

دکتر غلامحسین ظهوری

**نگارش**

حمید پور تقی زاهد

دی ۱۳۸۹

تقدیم به:

مادر عزیز و مهربانم، که دامن پر مهر و عطوفتش سبب تسلی وجود و روان من است؛

همسر عزیزم، که وجود او کرمابخش زندگیم است؛

خواهرهای عزیزم، که مشوق من در امر تحصیل بوده اند.

## سپاس و تقدیر فراوان از:

- زحمات بیدریغ استاد ارجمند جناب آقای دکتر غلامحسین ظهوری که رهنمودهای ایشان همواره روشنگر راهم بوده است و من مدیون مساعدت‌های ارزنده ایشان خواهم بود؛
- کلیه اساتید گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد که طی دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد از تجارب علمی ایشان بهره مند بودم؛
- کلیه همکاران محترم در آزمایشگاه پلیمر و سایر آزمایشگاه‌ها و همچنین آقایان سامان دماوندی، رضا سندروس، علی نظیف و علی محمدی؛
- و کلیه کارکنان دانشگاه فردوسی مشهد.

## چکیده

کاتالیست های بر پایه نیکل (A) [۳،۲- بیس (۶،۲-دی ایزوپروپیل فنیل) بوتان دی ایمین نیکل دی بروماید] و (B) [۹،۱۰- بیس (۶،۲- دی ایزوپروپیل فنیل) فنانترن دی ایمین نیکل دی بروماید] تحت شرایط کنترل شده ای سنتز شدند، آنها و مخلوط ۱ : ۱ از آنها در هموپلیمریزاسیون پروپیلن و کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن استفاده شدند، که متیل آلومینوکسان بعنوان کمک کاتالیست استفاده شد. در پلیمریزاسیون پروپیلن بیشترین فعالیت برای کاتالیست های A و B در نسبت مولی ۱ : ۱ :  $[Al]/[Ni] = 2000$  و  $30^{\circ}C$  و برای مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست A و B در نسبت مولی ۱ : ۲۰۰۰  $[Al]/[Ni]$  و  $20^{\circ}C$  بدست آمد. افزایش دمای پلیمریزاسیون، متوسط ویسکوزیته وزن مولکولی ( $\bar{M}_v$ ) پلی پروپیلن را کاهش داد؛ در حالی که افزایش فشار،  $\bar{M}_v$  و فعالیت کاتالیست را افزایش داد. در سیستم پلیمریزاسیون پروپیلن توسط مخلوط کاتالیست های A و B، افزایش دمای پلیمریزاسیون از ۲۰ تا  $80^{\circ}C$ ،  $\bar{M}_v$  پلیمر را از ۹۱۰۰۰ تا ۵۸۰۰۰ g/mol و فعالیت کاتالیست را از ۲۲۲ تا ۳۲ g PP/mmol Ni.h کاهش داد، در صورتی که با افزایش فشار از ۲ تا ۸ bar،  $\bar{M}_v$  پلیمر از ۶۹۰۰۰ تا ۱۲۳۰۰۰ g/mol و فعالیت کاتالیست از ۷۹ تا ۲۰۵ g PP/mmol Ni.h افزایش یافت. توصیف  $^{13}C$  NMR کاملی از پلی پروپیلن I، II (شرایط پلیمریزاسیون: دما  $30^{\circ}C$ ، فشار ۴ بار،  $[Al]/[Ni] = 2000 : 1$ ، زمان ۶۰ دقیقه، کاتالیست ۰/۰۰۳ mmol) و III (شرایط پلیمریزاسیون: دما  $20^{\circ}C$ ، فشار ۴ بار،  $[Al]/[Ni] = 2000 : 1$ ، زمان ۶۰ دقیقه، کاتالیست ۰/۰۰۳ mmol) ارائه شد که برترتیب با کاتالیست های A، B و مخلوط ۱ : ۱ از آنها سنتز شدند. پلی پروپیلن های تولید شده، مواد آمورفی ساخته شده از دسته های پلی پروپیلن سندیوتاکتیک و کوپلیمر اتیلن-پروپیلن بودند. مقدار توالی پروپیلن، پروپیلن وارونه و سندیوتاکتیسیته برترتیب برای پلی پروپیلن I (۳۷/۰ درصد مولی)، (۲/۶ درصد مولی) و (۵۹/۸ درصد)، برای پلی پروپیلن II (۴۰/۳ درصد مولی)، (۳/۵ درصد مولی) و (۶۲/۸ درصد) و برای پلی پروپیلن III (۳۷/۶ درصد مولی)، (۳/۸ درصد مولی) و (۶۰/۷ درصد) بدست آمد. در کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن با افزایش نسبت مولی فعالیت مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست A و B افزایش یافت و فعالیت بالایی در  $20^{\circ}C$  بدست آمد. با افزایش دما ( $20-80^{\circ}C$ )، محدوده درصد اتیلن کوپلیمر از ۵۹/۰٪ تا ۷۰/۴٪ تغییر یافت. فشار نسبی  $P_p/P_E = 5 : 1$  و فشار کل ۵ بار بهترین شرایط کوپلیمریزاسیون بود. پلیمرهایی با محتوای اتیلن ۵۱-۷۲٪ بدست آمد. با افزایش فشار کل (۳-۹ bar)،  $\bar{M}_v$  کوپلیمر (۳۸۹۰۰۰-۱۱۶۰۰۰ g/mol) روند صعودی داشت، در حالی که با افزایش دما ( $20-80^{\circ}C$ )،  $\bar{M}_v$  کوپلیمر (۴۲۵۰۰-۲۲۲۰۰۰ g/mol) و فعالیت کاتالیست (۵۰-۱۰۸۰ g EPM/mmol Ni.h) روند نزولی داشت. ریز ساختار کوپلیمر اتیلن-پروپیلن (I) سنتز شده بوسیله مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست A و B (شرایط پلیمریزاسیون: دما  $20^{\circ}C$ ، فشار کل ۵ بار، فشار نسبی  $P_p/P_E = 5 : 1$ ،  $[Al]/[Ni] = 2000 : 1$ ، زمان ۳۰ دقیقه، کاتالیست  $10^{-5} \text{ mol/L}$  با محتوای اتیلن ۵۹٪ و  $T_g$  حدود  $55^{\circ}C$  با استفاده از روش  $^{13}C$  NMR آنالیز شد و با کوپلیمرهای حاصل از کاتالیست متالوسن (CGC) و کاتالیست های بر پایه تیتانیم و وانادیم مقایسه شد. نتایج حاصل نشان داد که کوپلیمر (I) توالی های کومونومر متناوب تر و واحدهای پی در پی پروپیلن و اتیلن کمتری نسبت به کوپلیمر حاصل از کاتالیست های CGC و V داشت. در ساختار کوپلیمر اتیلن-پروپیلن (I) واحدهای پروپیلن وارونه (۴/۹ درصد مولی) وجود داشت.

## فهرست مطالب

### فصل اول: معرفی و طبقه بندی انواع پلی پروپیلن و کوپلیمر اتیلن - پروپیلن

۱-۱. مقدمه	۲
۲-۱. ساختار پلیمر	۳
۳-۱. پلی پروپیلن	۵
۱-۳-۱. معرفی چهار نوع پلی پروپیلن تولید شده در صنعت	۶
۱-۳-۲. ماهیت، خواص فیزیکی و کاربرد انواع پلی پروپیلن	۷
۴-۱. خواص، فرایندهای تولیدی، کاربرد و انواع کوپلیمر اتیلن/پروپیلن	۸

### فصل دوم: تاریخچه پلیمریزاسیون اولفین با کاتالیست transition metal

۱-۲. مقدمه	۱۲
۲-۲. کاتالیست early transition از نوع زیگلر-ناتا	۱۲
۳-۲. کاتالیستهای تکسایتی	۱۳
۱-۳-۲. طبقه بندی کاتالیستهای تکسایتی	۱۴
۱-۳-۲-۱. کاتالیست های متالوسن	۱۴
۲-۱-۳-۲. Constrained Geometry کاتالیست	۱۵
۳-۱-۳-۲. late transition metal کمپلکس	۱۶
۴-۱-۳-۲. دیگر کاتالیستهای تکسایتی	۱۸
۴-۲. تولید پلیمرهایی با توزیع جرم مولکولی پهن تر	۲۰
۵-۲. متیل آلومینوکسان	۲۲

### فصل سوم: کاتالیست $\alpha$ -دی ایمن Ni و Pd و ارائه مکانیسم های پلیمریزاسیون مربوطه، ارتباط شیمی

#### فضایی زنجیر پلیمر با تقارن کاتالیست

۱-۳. مقدمه	۲۵
۲-۳. کاتالیست مشتق شده از کمپلکس $\alpha$ -دی ایمن و مکانیسم واکنش	۲۶
۱-۲-۳. مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون الکن	۲۶
۱-۱-۲-۳. مکانیسم رشد زنجیر	۲۷

۲۷	..... مکانیسم ایزومریزاسیون زنجیر
۳۰	..... انتقال زنجیر
۳۱	..... ارتباط شیمی فضایی زنجیر پلیمر با تقارن کاتالیست‌ها و مکانیسم‌های ارائه شده
۳۱	..... مکانیسم، اصطلاحات و تعریف نظم فضایی
۳۳	..... فنون تعیین و میزان آرایش‌مندی
۳۴	..... رابطه بین تقارن کمپلکس و آرایش مندی پلیمر
۳۵	..... فضا‌گزینی کاتالیست‌ها، بررسی‌های گزینش انانتیووجهی و اپی‌میریزاسیون انتهای زنجیر
۳۷	..... آنالیز NMR بر روی پلیمر برچسب دار
۳۸	..... ضریب واکنش‌پذیری نسبی در کوپلیمر

### فصل چهارم: سنتز کاتالیست‌های $\alpha$ -دی‌ایمین و نقش اجزای تشکیل دهنده کاتالیست

۴۱	..... مقدمه
۴۱	..... سنتز کاتالیست‌های $\alpha$ -دی‌ایمین
۴۱	..... سنتز لیگاندهای $\alpha$ -دی‌ایمین
۴۳	..... واکنش لیگاندها با پیش ماده کاتالیست
۴۶	..... مزایا و لیگاندهای استفاده شده در کاتالیست Late transition metal
۵۱	..... نقش اجزای تشکیل دهنده کاتالیست
۵۱	..... نوع فلز واسطه
۵۲	..... اثر نوع استخلاف
۵۳	..... اثر کمک کاتالیست

### فصل پنجم: بخش تجربی

۵۶	..... مقدمه
۵۶	..... مواد
۵۸	..... وسایل و تجهیزات
۵۸	..... گلاویاکس
۵۹	..... راکتور پلیمریزاسیون
۶۰	..... ستون تزریق مونومر
۶۰	..... سیستم رفلکس و تقطیر متناوب تحت نیتروژن و خلاء جزئی
۶۰	..... سیستم نگهداری و انتقال اجزاء کاتالیست

۶۰	۴-۵ بخش تجربی
۶۰	۱-۴-۵ روش سنتز کاتالیست
۶۰	۱-۴-۵-۱ سنتز لیگاند A [۶،۲-دی (ایزوپروپیل فنیل) بوتان دی ایمین]
۶۲	۱-۴-۵-۲ سنتز لیگاند B [۶،۲-دی (ایزوپروپیل فنیل) فنانترن دی ایمین]
۶۳	۱-۴-۵-۳ سنتز کاتالیست
۶۵	۲-۴-۵ محلول کمک کاتالیست
۶۵	۳-۴-۵ پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون
۶۵	۵-۵ دستگاهها و تکنیکهای مورد استفاده
۶۵	۱-۵-۵ طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته‌ای
۶۶	۲-۵-۵ ویسکومتر آبلوهد
۶۹	۳-۵-۵ طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه
۶۹	۴-۵-۵ آنالیز عنصری
۶۹	۵-۵-۵ گرماسنجی روبشی تفاضلی

## فصل ششم: بحث و نتیجه‌گیری

۷۲	۱-۶ مقدمه
۷۳	۲-۶ بررسی پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست های A و B
۷۳	۱-۲-۶ تأثیر غلظت کمک کاتالیست MAO بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست های A و B
۷۶	۲-۲-۶ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست های A و B
۷۷	۳-۲-۶ بررسی اثر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن با کاتالیست های A و B
۸۰	۴-۲-۶ بررسی سینتیک پلیمریزاسیون (تأثیر زمان بر رفتار کاتالیست)
۸۱	۵-۲-۶ محاسبه جرم ملکولی نمونه با استفاده از روش ویسکومتری
۸۲	۱-۵-۲-۶ بررسی تأثیر دما بر متوسط وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat A, B)
۸۳	۲-۵-۲-۶ تأثیر فشار بر متوسط وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat A, B)
۸۵	۳-۵-۲-۶ تأثیر زمان بر متوسط وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat A, B)
۸۶	۴-۵-۲-۶ تأثیر غلظت مولی $[Al]/[Ni]$ بر متوسط وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat A, B)
۸۷	۳-۶ بررسی پلیمریزاسیون پروپیلن با مخلوط ۱:۱ از کاتالیست های A و B
۸۷	۱-۳-۶ تأثیر نسبت مولی آلومینیوم بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱:۱ از cat A, B)
۸۹	۲-۳-۶ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱:۱ از cat A, B)
۹۰	۳-۳-۶ بررسی اثر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱:۱ از cat A, B)
۹۲	۴-۳-۶ بررسی سینتیک پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱:۱ از cat A, B)
۹۳	۴-۶ بررسی کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن توسط مخلوط ۱:۱ از کاتالیست های A و B

۱-۴-۶ تأثیر غلظت کمک کاتالیست MAO بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن توسط مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست های A و B	۹۳
۲-۴-۶ بررسی اثر دما بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن توسط مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست های A و B	۹۷
۳-۴-۶ بررسی اثر فشار نسبی مونومرها بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن توسط مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست های A و B	۹۹
۴-۴-۶ بررسی اثر فشار کل بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن توسط مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست های A و B	۱۰۳
۵-۴-۶ بررسی اثر زمان بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن توسط مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست های A و B	۱۰۷
۵-۶ آنالیز ریز ساختار پلیمر توسط طیف $^{13}\text{C}$ NMR	۱۰۹
۱-۵-۶ آنالیز ریز ساختار پلی پروپیلن توسط طیف $^{13}\text{C}$ NMR	۱۰۹
۲-۵-۶ آنالیز ریز ساختار کوپلیمر اتیلن-پروپیلن توسط طیف $^{13}\text{C}$ NMR	۱۱۶
۱-۲-۵-۶ تعیین طول توالی متیلن	۱۲۰
۶-۶ نتیجه گیری	۱۲۳

### فصل هفتم: مراجع و ضمائم

۱-۷ مراجع	۱۲۶
۲-۷ ضمائم	۱۳۲
۱-۲-۷ ضمیمه A : طیف $^1\text{H}$ NMR	۱۳۲
۲-۲-۷ ضمیمه B : طیف FTIR	۱۳۶

## فهرست شکل‌ها

عنوان.....	شمارهٔ صفحه.....
۱-۱ سه نوع آرایش فضایی برای زنجیر پلیمر تشکیل شده از واحد پروپیلن.....	۵.....
۱-۲ نمونه‌هایی از ساختار متالوسنی: (۱) فروسن (a)، (۲) زیرکونوسن دی بروماید (b)، (۳) زیرکونوسن دی بروماید پل زده شده (c,d).....	۱۴.....
۲-۲ ساختار معمول کمپلکس constrained-geometry.....	۱۶.....
۳-۲ فرایند SHOP، تشکیل $\alpha$ -ولفین خطی $C_2-C_{60}$ .....	۱۷.....
۴-۲ نمونه‌هایی از کاتالیست بر مبنای late-transition-metal، $L = PPh_3$ یا پیریدین.....	۱۷.....
۵-۲ ساختارهایی از کاتالیست تک سایتی غیر متالوسنی.....	۱۸.....
۶-۲ ساختارهای اصلی پیشنهاد شده برای متیل آلومینوکسان.....	۱۹.....
۱-۳ کمپلکس‌هایی با لیگاند $\alpha$ -دی ایمین.....	۲۰.....
۳-۳ ساختار شاخه شده پلیمر با کاتالیست بروخارتی.....	۲۹.....
۴-۳ مکانیسم ایزومریزاسیون.....	۳۰.....
۲-۳ مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای فرایند انتقال زنجیر.....	۳۱.....
۵-۳ مکانیسم‌های کنترل فضایی با اصطلاح سایت انانتیومری و انتهای زنجیر.....	۳۲.....
۶-۳ آرایش مندی پلی پروپیلن به ترتیب کاهش نظم فضایی.....	۳۳.....
۷-۳ تقسیم بندی تقارن کاتالیست‌ها بر مبنای شکل هندسی لیگاند و نشان دادن فضا گزینی کلی در سنتز پلی اولفین.....	۳۴.....
۸-۳ گزینش انانتیووجهی برای جایگیری مونومر در پیوند های M-Et و M-H, M-Me. کایرالیته لیگاند از طریق کربن بتای گروه آلکیل- فلز مؤثر بر ورود مونومر خواهد بود.....	۳۵.....
۹-۳ اپیمریزاسیون انتهای زنجیر به عنوان منبع خطای (ناخالصی) شیمی فضایی.....	۳۶.....
۱۰-۳ مکانیسم بوجود آمدن توالی دو، سه و چهار تایی متیلن.....	۳۷.....
۱-۴ سنتز لیگاند های $\alpha$ -دی ایمین.....	۴۲.....
۲-۴ تنوع لیگاندهای $\alpha$ -دی ایمین سنتز شده.....	۴۲.....
۳-۴ تنوع کاتالیست های سنتز شده.....	۴۳.....
۴-۴ گروه های کربونیل استفاده شده در ساخت لیگاند.....	۴۶.....
۵-۴ گروه های آمینی استفاده شده در ساخت لیگاند.....	۴۷.....
۶-۴ اثر استخلاف بر وزن مولکولی پلیمر.....	۵۲.....
۱-۵ رآکتور پلیمریزاسیون Buchi AG مدل CH-8610.....	۶۰.....

- ۲-۵ واکنش سنتز لیگاند **A** [۶،۲- دی (ایزوپروپیل فنیل) بوتان دی ایمین]..... ۶۲
- ۳-۵ طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند **A**..... ۶۲
- ۴-۵ واکنش سنتز لیگاند **B** [۶،۲- دی (ایزوپروپیل فنیل) فناترن دی ایمین]..... ۶۳
- ۵-۵ طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند **B**..... ۶۴
- ۶-۵ سنتز کاتالیست **A** [۳،۲- بیس (۶،۲- دی ایزوپروپیل فنیل) بوتان دی ایمین نیکل دی بروماید]..... ۶۵
- ۷-۵ سنتز کاتالیست **B** [۱۰،۹- بیس (۶،۲- دی ایزوپروپیل فنیل) فناترن دی ایمین نیکل دی بروماید]..... ۶۵
- ۸-۵ شمایی از ویسکومتر آبلوهد..... ۶۸
- ۹-۵ نمودار  $\eta_{sp}/C$  یا  $\ln \eta_{rel}/C$  در مقابل غلظت محلول پلیمری..... ۶۹
- ۱-۶ نمودار تاثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (کاتالیست **A** و **B**)..... ۷۶
- ۲-۶ بررسی اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat **A**, **B**)..... ۷۹
- ۳-۶ بررسی تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat **A**, **B**)..... ۸۱
- ۴-۶ بررسی تاثیر زمان بر پلیمریزاسیون پروپیلن (cat **A**, **B**)..... ۸۳
- ۵-۶ نمودار  $\bar{M}_v$  بر حسب دما (پلی پروپیلن تهیه شده با کاتالیست های **A** و **B**)..... ۸۵
- ۶-۶ اثر فشار بر وزن مولکولی (پلی پروپیلن تهیه شده با کاتالیست های **A** و **B**)..... ۸۶
- ۷-۶ اثر زمان بر وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat **A**, **B**)..... ۸۷
- ۸-۶ اثر  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$  بر وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat **A**, **B**)..... ۸۹
- ۹-۶ نمودار بررسی تاثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat **A**, **B**)..... ۹۰
- ۱۰-۶ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat **A**, **B**)..... ۹۲
- ۱۱-۶ بررسی تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat **A**, **B**)..... ۹۳
- ۱۲-۶ بررسی تاثیر زمان بر پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat **A**, **B**)..... ۹۵
- ۱۳-۶ (●) نمودار بررسی تاثیر غلظت MAO بر فعالیت کاتالیست کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat **A**, **B**) (▼)، نمودار بررسی تاثیر غلظت MAO بر درصد اتیلن پلیمرهای بدست آمده..... ۹۷
- ۱۴-۶ نمودار بررسی تاثیر غلظت MAO بر متوسط وزن مولکولی پلیمرهای حاصل از کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat **A**, **B**)..... ۹۶
- ۱۵-۶ ترموگرام DSC مربوط به کوپلیمر حاصل از آزمایش شماره ۸۲..... ۹۸
- ۱۶-۶ (■) نمودار بررسی تاثیر دما بر فعالیت کاتالیست کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat **A**, **B**)، (▼) نمودار بررسی تاثیر تغییر دما بر درصد اتیلن پلیمرهای بدست آمده..... ۱۰۰
- ۱۷-۶ نمودار بررسی تاثیر تغییر دما بر متوسط وزن مولکولی پلیمرهای حاصل از کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat **A**, **B**)..... ۱۰۰

- ۱۸-۶ (▲) نمودار بررسی تاثیر تغییر فشار نسبی مونومرها بر فعالیت کاتالیست کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B)، (■) نمودار بررسی تاثیر تغییر فشار نسبی مونومرها بر درصد اتیلن پلیمرهای بدست آمده..... ۱۰۲
- ۲۰-۶ مقایسه طیف FTIR حاصل از ۵ نمونه کوپلیمر اتیلن-پروپیلن در کوپلیمریزاسیون با شرایط مندرج در جدول ۱۹-۶. e, d, c, b, a به ترتیب برابر شماره آزمایش ۹۰، ۹۱، ۸۲، ۹۲، ۹۳..... ۱۰۴
- ۱۹-۶ نمودار بررسی تاثیر تغییر فشار نسبی مونومرها بر متوسط وزن مولکولی پلیمرهای حاصل از کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B)..... ۱۰۵
- ۲۱-۶ (▲) نمودار بررسی تاثیر تغییر فشار کل بر فعالیت کاتالیست کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B)، (■) نمودار بررسی تاثیر تغییر فشار کل بر متوسط ویسکوزیته وزن مولکولی پلیمرهای بدست آمده..... ۱۰۷
- ۲۲-۶ (▲) نمودار بررسی تاثیر زمان بر فعالیت کاتالیست کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B)، (●) نمودار بررسی تاثیر تغییر زمان بر  $\bar{M}_v$  پلیمرهای بدست آمده..... ۱۰۸
- ۲۳-۶ موقعیت کربن های متیلن نسبت به کربن های متین..... ۱۱۰
- ۲۴-۶ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR از پلی پروپیلن I، II و III، تولید شده با کاتالیست  $\alpha$ -دی ایمین نیکل..... ۱۱۰
- ۲۵-۶ توالی مربوط به وارونگی شیمیایی در واحد پروپیلن..... ۱۱۵
- ۲۶-۶ تولید واحد اتیلنی از طریق نحوه الحاق مونومر پروپیلن..... ۱۱۵
- ۲۷-۶ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR از کوپلیمر اتیلن-پروپیلن I..... ۱۱۷

## فهرست جداول

عنوان.....	شمارهٔ صفحه.....
۱-۳ نسبت های واکنش پذیری مونومر، $r_1$ (اتیلن) و $r_2$ (پروپیلن)، برای کوپلیمریزاسیون اتیلن/پروپیلن با کاتالیست های متنوع.....	۳۹.....
۱-۴ لیگاندهای مربوط به کی لیت P-O و N-X.....	۴۸.....
۲-۴ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-O.....	۴۹.....
۳-۴ لیگاندهای مربوط به کی لیت N-N.....	۵۰.....
۱-۵ تعاریف در گرانیوی سنجی.....	۶۸.....
۲-۵ تعیین اعداد ثابت برای دو نوع پلیمر.....	۶۹.....
۱-۶ تاثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat A).....	۷۳.....
۲-۶ تاثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat B).....	۷۴.....
۳-۶ بررسی اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat A).....	۷۶.....
۴-۶ بررسی اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat B).....	۷۶.....
۵-۶ بررسی تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat A).....	۷۸.....
۶-۶ بررسی تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat B).....	۷۸.....
۷-۶ بررسی تاثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat A).....	۸۰.....
۸-۶ بررسی تاثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (cat B).....	۸۰.....
۹-۶ بررسی تاثیر دما بر متوسط وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat A, B).....	۸۲.....
۱۰-۶ بررسی تاثیر فشار بر متوسط وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat A, B).....	۸۴.....
۱۱-۶ بررسی تاثیر زمان بر متوسط وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat A, B).....	۸۵.....
۱۲-۶ بررسی تاثیر غلظت مولی آلومینیوم بر متوسط وزن مولکولی پلی پروپیلن (cat A, B).....	۸۶.....
۱۳-۶ تاثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B).....	۸۸.....
۱۴-۶ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱:۱ از cat A, B).....	۸۹.....
۱۵-۶ بررسی تاثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱:۱ از cat A, B).....	۹۱.....
۱۶-۶ بررسی تاثیر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B).....	۹۳.....
۱۷-۶ تاثیر غلظت MAO بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B).....	۹۴.....
۱۸-۶ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B).....	۹۷.....
۱۹-۶ بررسی اثر تغییر فشار نسبی بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B).....	۱۰۰.....

۲۰-۶	بررسی اثر تغییر فشار کل بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B).....	۱۰۴
۲۱-۶	بررسی اثر تغییر فشار اتیلن و نوع کاتالیست بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن.....	۱۰۴
۲۲-۶	بررسی اثر تغییر فشار کل بر رفتار کوپلیمریزاسیون اتیلن-پروپیلن (مخلوط ۱ : ۱ از cat A, B).....	۱۰۵
۲۳-۶	تعیین جابجایی شیمیایی $^{13}\text{C}$ NMR در ارائه توالی و نوع کربن حاصل از ریز ساختار پلی پروپیلن I, II و III.....	۱۱۱
۲۴-۶	آنالیز کمی و کیفی حاصل از طیف $^{13}\text{C}$ NMR مربوط به پلی پروپیلن I, II, III و III.....	۱۱۳
۲۵-۶	تعیین جابجایی شیمیایی $^{13}\text{C}$ NMR در ارائه توالی و نوع کربن حاصل از ریز ساختار کوپلیمر I.....	۱۱۸
۲۶-۶ (a)	تعیین و محاسبه توزیع توالی کومونومر در کوپلیمر اتیلن-پروپیلن (I) (نمونه آزمایش شماره ۸۲) سنتز شده با مخلوط ۱ : ۱ از کاتالیست A و B, b) محاسبه جزء عددی توالی متیلن و متوسط طول توالی در کوپلیمر اتیلن-پروپیلن (I).....	۱۱۹
۲۷-۶	مقایسه طول توالی متیلن و ترکیب کوپلیمر I و کوپلیمر حاصل از کاتالیست های وانادیم، زیگلرنا تا و CGC.....	۱۲۱

## فهرست ضمائ

عنوان.....شماره صفحه

### ٧-٢-١ ضمیمه A : طيف $^1\text{H NMR}$

١٣٤.....	١-A نمونه آزمایش شماره ٩٧.....
١٣٥.....	٢-A نمونه آزمایش شماره ٩٨.....
١٣٦.....	٣-A نمونه آزمایش شماره ١٠٠.....
١٣٧.....	٤-A نمونه آزمایش شماره ١٠١.....

### ٧-٢-٢ ضمیمه B : طيف FTIR

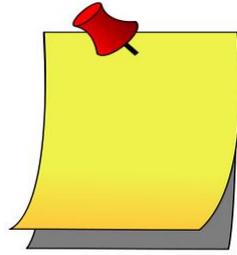
١٣٨.....	١-B نمونه آزمایش شماره ٨٠.....
١٣٩.....	٢-B نمونه آزمایش شماره ٨١.....
١٤٠.....	٣-B نمونه آزمایش شماره ٨٢.....
١٤١.....	٤-B نمونه آزمایش شماره ٨٣.....
١٤٢.....	٥-B نمونه آزمایش شماره ٨٤.....
١٤٣.....	٦-B نمونه آزمایش شماره ٨٥.....
١٤٤.....	٧-B نمونه آزمایش شماره ٨٦.....
١٤٥.....	٨-B نمونه آزمایش شماره ٨٧.....
١٤٦.....	٩-B نمونه آزمایش شماره ٨٨.....
١٤٧.....	١٠-B نمونه آزمایش شماره ٨٩.....
١٤٨.....	١١-B نمونه آزمایش شماره ٩٠.....
١٤٩.....	١٢-B نمونه آزمایش شماره ٩١.....
١٥٠.....	١٣-B نمونه آزمایش شماره ٩٢.....
١٥١.....	١٤-B نمونه آزمایش شماره ٩٣.....

## علائم و اختصارات

<b>aPP</b>	<b>Atactic polypropylene</b>
<b>ASTM</b>	<b>American Society for Testing and Materials</b>
<b>Bu</b>	<b>butyl group</b>
<b>CGC</b>	<b>constrained-geometry catalyst</b>
<b>Cp</b>	<b>cyclopentadienyl group</b>
<b>DSC</b>	<b>differential scanning calorimetry</b>
<b>EPDM</b>	<b>ethylene-propylene-diene rubber</b>
<b>EPM</b>	<b>ethylene-propylene rubber</b>
<b>Et</b>	<b>ethyl group</b>
<b>FTIR</b>	<b>Fourier transform infrared</b>
<b>GPC</b>	<b>gel permeation chromatography</b>
<b>iPr</b>	<b>isopropyl group</b>
<b>iPP</b>	<b>Isotactic polypropylene</b>
<b>m</b>	<b>meso</b>
<b>MAO</b>	<b>methylaluminoxane</b>
<b>Me</b>	<b>methyl group</b>
<b>[mm]</b>	<b>fraction of isotactic triads from all monomer triads</b>
<b>[mmmm]</b>	<b>fraction of isotactic pentads from all monomer pentads</b>
<b>MMAO</b>	<b>modified methylaluminoxane</b>
<b>NMR</b>	<b>nuclear magnetic resonance</b>
<b>r</b>	<b>racemic</b>
<b>SHOP</b>	<b>Shell Higher Olefin Process</b>
<b>sPP</b>	<b>Syndiotactic polypropylene</b>
<b>T<sub>g</sub></b>	<b>Glass transition temperature (°C)</b>
<b>T<sub>m</sub></b>	<b>melting temperature (°C)</b>
<b>TCB</b>	<b>1,2,4-trichlorobenzene</b>

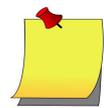
---

## فصل اول:



معرفی و طبقه بندی انواع پلی پروپیلن و کوپلیمر اتیلن – پروپیلن

---

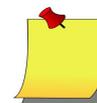


## ۱-۱ مقدمه

صنعت پلی‌اولفین یکی از معروفترین، پررونق‌ترین و متداول‌ترین صنایع در سطح جهان می‌باشد. همگام با پیشرفت صنعت تولید پلی‌اولفین‌ها، مصرف جهانی آنها نیز با رشدی صعودی افزایش یافت. در دهه شصت میلادی سهم پلی‌اولفین‌ها در بازار جهانی ترموپلاستیک‌ها ۲۰٪ بود، اما در سال ۲۰۰۰ میلادی این میزان به ۶۵٪ رسید.

از میان ترکیبات آلی هیچکدام به اندازه پلیمرها و مواد پلیمری بر زندگی روزمره انسان اثر نگذاشته‌اند و حضورشان در صنعت و زندگی ملموس نمی‌باشد. استفاده از این ترکیبات در ساخت ظروف یکبار مصرف، مصالح ساختمانی، کامپوزیت‌های مختلف، منسوجات، تا ساخت ریزپردازنده‌های کامپیوتر و استفاده در علم پزشکی گسترده است. با وجود این که نیم قرن از تجاری شدن پلی‌اولفین‌ها گذشته است، به علت طبیعت کالائی پلی‌اولفین این صنعت تا به امروز نیز دارای سریعترین رشد در بین صنایع پلیمر و دیگر صنایع می‌باشد.

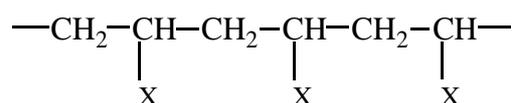
پلیمر با اتصال تعداد زیادی از مولکولهای کوچک به نام مونومر تشکیل می‌شود. مونومرها معمولاً مولکول آلی ساده با پیوند دوگانه یا حداقل دو گروه عاملی فعال هستند. حضور پیوند دوگانه یا گروه عاملی فعال بعنوان یک نیروی محرکه جهت افزودن مونومر به دیگر مونومرهای تکرار شده در زنجیر بوده تا مولکول پلیمر حاصل شود. این فرایند تبدیل مونومر به مولکول را پلیمریزاسیون می‌نامند. اساساً اختلاف رفتاری بین ترکیبات آلی معمول و مواد پلیمری به علت اندازه و شکل مولکول پلیمر می‌باشد [۱،۲].



## ۲-۱ ساختار پلیمر

اصطلاحات پیکربندی<sup>۱</sup> و صورتبندی<sup>۲</sup> اغلب گیج کننده به نظر می‌رسد، پیکربندی به آرایشی تلقی می‌شود که بوسیله پیوند شیمیایی ثابت شده و به جز با شکست پیوند نمی‌تواند تغییری داشته باشد. عباراتی از قبیل سر به دم<sup>۳</sup>، ایزومرهای D و L و ایزومر سیس و ترانس اشاره به پیکربندی ایزومرها در گونه‌های شیمیایی است. در طرف دیگر، صورتبندی، راجع به نحوه آرایش اتمها در اطراف پیوند یگانه می‌باشد. پلیمر محلول یا در حالت ذوب دائماً در معرض تغییرات صورتبندی بوده که تغییراتی در شکل پلیمر را نتیجه می‌دهد. اختلاف اساسی بین تخم مرغ پخته با نپخته در این است که تغییر برگشت ناپذیر صورتبندی رخ داده است [۳].

معمولاً به صورتی آرایش سر به دم واحد (-CH<sub>2</sub>-CHX-) در زنجیر پلیمری تکرار می‌شود که ساختار زیر تشکیل شود:



حتی با پیکربندی سر به دم، امکان تنوع ساختاری وجود دارد. برای این توضیح، ما می‌خواهیم به صورت نشان داده شده در ذیل، ترکیبات ممکنه بدست آمده از هوموپلیمریزاسیون مونومر A و کوپلیمریزاسیون A با مونومر دیگر B را بررسی کنیم. هوموپلیمریزاسیون شامل تکرار یک واحد مونومری در زنجیر می‌باشد.

<sup>1</sup> configuration

<sup>2</sup> conformation

<sup>3</sup> head to tail

