



تقدیم به مہربان فرشتگانی کہ:

مخاطبات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربہ ہای یکتا و زیبای زندگی، مدیون حضور

آہناست

تقدیم بہ پدر و مادر عزیزم.

مشکر و قدردانی ...

ای خوش آن عمر که در خدمت استاد گذشت.

تختین پاس به پیشگاه حضرت دوست که هر چه هست از اوست.

پاس خدای را که سخوران، در ستودن او بماند و شمارندگان، شردن نعمت های او نداند و کوشندگان، حق او گذاردن، نتوانند. پاسکزار کسانی
هستم که سر آغاز تولد من، بستند از یکی زاده می شوم و از یکی جاودانه. اسادی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت و مادری که تار مویی از او به
پای من سیاه نماند. ارزشمندترین زمان برای نیک اندیشان، لحظه ای است که در محضر اسادی نشینند و از خرمن فضلش خوشه می چینند.
فرصتی است معتنم تا بسایم آنان را که در این سالهای تحصیل به من آموختند چگونه بیاذیتم و چگونه به رسالتی که بردوش دارم نزدیکتر شوم،
آنان که صبورانه در این فرایند آنچه رانمی دانستم به من آموختند و فرصت اندیشیدن را برایم مهیا ساختند. افتخار دارم صمیمانه ترین پاس و قدردانی
خویش را تقدیم استاد جندی سازم که در طی این دوره توفیق، رفیق راهم شدند، تا در حلقه ساگردیشان قرار گیرم و از مراتب علم و دانش
شان بهره بگیرم. در اینجا بر خود واجب می دانم که از استاد دانشمند جناب آقای دکتر غلامحسین نظوری به خاطر سه می صدر و ارشادات
خردمندانه و ارزشمندشان در راهمانی و به ثمر رسیدن این تحقیق صمیمانه قدردانی و تشکر نمایم. همچنین از استاد دانشمند و فریخته جناب آقای دکتر
محمدزادان بخش که مشاورت این پروژه را بر عهده داشتند نهایت ممنونم و به خود می بالم.

در پایان از کلیه کسانی که من را در انجام این تحقیق یاری نمودند، به خصوص دوست عزیزم خانم بهشتی کمال تشکر را دارم.

برای تمامی این عزیزان از خداوند منان عمری باعزت آرزو مندم.

چکیده

کاتالیست ۴،۱-بیسی (۶،۲-دی ایزوپروپیل فنیل) آسه نفتن نیکل دی برماید (A)، ۱،۴-بیسی (۶،۲-دی کلرو فنیل) آسه نفتن نیکل دی برماید (B)، ۱،۴-بیسی (۲-کلرو فنیل) آسه نفتن نیکل دی برماید (C) و ۱،۴-بیسی (۴-کلرو فنیل) آسه نفتن نیکل دی برماید (D) تحت شرایط کنترل شده سنتز شدند و برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفتند. متیل آلومینا اکسان (MAO) به عنوان کمک کاتالیست استفاده شد. فعالیت کاتالیست A با افزایش فشار مومنومر و افزایش نسبت مولی کمک کاتالیست به کاتالیست ([Al]:[Ni]) افزایش یافت. بیشترین فعالیت کاتالیست A در دمای 60°C به دست آمد که برابر با 7600 gr/mmol.h بود. زمان بهینه ی فعالیت این کاتالیست ۳۰ دقیقه بود که 4500 gr/mmol.h به دست آمد و پس از این زمان، فعالیت تا 4050 gr/mmol.h کاهش پیدا کرد. وزن مولکولی پلیمر بدست آمده در فشارهای مختلف محاسبه شد که با افزایش فشار، وزن مولکولی افزایش یافت. در فشار ۶ بار، وزن مولکولی پلیمر $10^5 \times 3/31$ محاسبه شد. با توجه به آنالیز حرارتی نمونه ها (DSC) مشخص شد که با افزایش فشار در محدوده مورد مطالعه، درصد بلورینگی از ۴ تا ۴۶ و نقطه ذوب پلیمر از 51°C تا 104°C افزایش می یابد. در مورد کاتالیست B، C و D، تأثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون آنها بررسی شد که همه ی آنها در محدوده دمایی بررسی شده، بیشترین فعالیت را در دمای 40°C داشتند. کاتالیست C با یک اتم کلر در موقعیت α ی اتم نیتروژن، بیشترین فعالیت را با مقدار 40 gr/mmol.h دارد و کاتالیست B با دو اتم کلر در موقعیت ۶۲ کمترین فعالیت را با مقدار $16/6 \text{ gr/mmol.h}$ در پلیمریزاسیون دارد. در این پروژه، کاتالیستی با لیگاند ۱،۴-بیسی (۶،۲-دی ایزوپروپیل فنیل) آسه نفتن، بر پایه فلز کبالت سنتز شد که در پلیمریزاسیون نتیجه ای در بر نداشت.

فهرست مطالب

فصل اول: معرفی و طبقه بندی انواع پلی اتیلن ها

| | |
|-------------------------------|----|
| ۱-۱ مقدمه | ۷ |
| ۲-۱ پلی اتیلن | ۷ |
| ۳-۱ ساختار پلی اتیلن | ۸ |
| ۴-۱ طبقه بندی انواع پلی اتیلن | ۸ |
| ۵-۱ خواص پلی اتیلن ها | ۱۰ |

فصل دوم: سیر تکاملی کاتالیست های پلیمریزاسیون

| | |
|---|----|
| ۱-۲ مقدمه | ۱۲ |
| ۲-۲ انواع پلیمریزاسیون اتیلن در صنعت | ۱۲ |
| ۲-۲-۱ پلیمریزاسیون رادیکالی | ۱۲ |
| ۲-۲-۲ پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن | ۱۲ |
| ۳-۲ کاتالیست های late transition metal | ۱۳ |
| ۵-۲ انواع لیگاندها برای سنتز کاتالیست های Late transition metal | ۱۵ |
| ۵-۲-۱ لیگاندهای خنثی | ۱۵ |
| ۵-۲-۱-۱ α -دی ایمین ها | ۱۵ |
| ۵-۲-۱-۲ سایر لیگاندهای دو دندانه | ۱۶ |
| ۵-۲-۱-۳ پلیمریزاسیون اولفین های حلقوی | ۱۷ |
| ۵-۲-۱-۳ سایر فلزات | ۱۷ |
| ۵-۲-۱-۴ لیگاندهای سه دندانه بیس (ایمینو) | ۱۹ |
| ۶-۲ لیگاندهای آنیونی | ۲۱ |
| ۶-۲-۱ فرایند SHOP | ۲۱ |
| ۶-۲-۲ کمک کاتالیست | ۲۲ |

فصل سوم: سنتز کاتالیست های α -دی ایمین ، سینتیک و مکانیسم پلیمریزاسیون

- ۱-۳ مقدمه ۲۵
- ۲-۳ سنتز کاتالیست های α -دی ایمین ۲۵
- ۱-۲-۳ سنتز لیگاندهای α -دی ایمین ۲۵
- ۲-۲-۳ واکنش لیگاندها با پیش ماده کاتالیست ۲۶
- ۳-۳ مکانیسم پلیمریزاسیون ۲۶
- ۴-۳ نقش اجزای تشکیل دهنده کاتالیست ۲۹
- ۱-۴-۳ نوع فلز واسطه ۲۹
- ۲-۴-۳ اثر استخلاف های حلقه آریل ۲۹
- ۳-۴-۳ اثر کمک کاتالیست ۳۱
- ۵-۳ نگهدارنده (ساپورت) ۳۱
- ۶-۳ میزان مصرف و تولید پلی اتیلن در ایران ۳۲

فصل چهارم: بخش تجربی

- ۱-۴ مقدمه ۳۵
- ۲-۴ مواد ۳۵
- ۳-۴ وسایل و تجهیزات ۳۶
- ۱-۳-۴ گلاوباکس ۳۶
- ۲-۳-۴ راکتور پلیمریزاسیون ۳۷
- ۳-۳-۴ سیرکولاتور ۳۷
- ۴-۳-۴ پمپ خلاء ۳۸
- ۵-۳-۴ ستون تزریق منومر ۳۸
- ۶-۳-۴ سیستم دستگاه تقطیر ۳۸
- ۷-۳-۴ سیستم نگهداری و انتقال اجزاء کاتالیست ۳۹
- ۴-۴ بخش تجربی ۳۹
- ۱-۴-۴ روش سنتز کاتالیست ۳۹
- ۱-۱-۴-۴ سنتز لیگاند A ۳۹
- ۲-۱-۴-۴ سنتز لیگاند B (۴،۱-بیس (۲،۶-دی کلرو فنیل) آسه نفتن نیکل دی برماید ۴۱
- ۳-۱-۴-۴ سنتز لیگاند C (۲-کلرو فنیل) آسه نفتن نیکل دی برماید ۴۳
- ۴-۱-۴-۴ سنتز لیگاند D (۴-کلرو فنیل) آسه نفتن نیکل دی برماید ۴۴

| | |
|----|---|
| ۴۶ | ۵-۱-۴-۴ سنتز کاتالیست |
| ۵۰ | ۲-۴-۴ محلول کمک کاتالیست |
| ۵۰ | ۱-۲-۴-۴ طرز تهیه ی محلول کمک کاتالیست |
| ۵۰ | ۳-۴-۴ پلیمریزاسیون اتیلن |
| ۵۰ | ۱-۳-۴-۴ پلیمریزاسیون در فشار پایین اتیلن |
| ۵۱ | ۲-۳-۴-۴ پلیمریزاسیون در فشارهای بالای اتیلن |
| ۵۲ | ۴-۴-۴ دستگاه ها و تکنیک های مورد استفاده |
| ۵۲ | ۱-۴-۴-۴ ویسکومتر |
| ۵۴ | ۲-۴-۴-۴ گرماسنجی روبش تفاضلی (DSC) |

فصل پنجم: بحث و نتیجه گیری

| | |
|----|--|
| ۵۶ | ۱-۵ مقدمه |
| ۵۶ | ۲-۵ تأثیر غلظت کمک کاتالیست MAO بر رفتار پلیمریزاسیون |
| ۵۹ | ۳-۵ بررسی اثر تغییر دما بر رفتار پلیمریزاسیون |
| ۶۰ | ۴-۵ بررسی سینتیک پلیمریزاسیون (تأثیر زمان بر رفتار کاتالیست) |
| ۶۱ | ۵-۵ بررسی اثر تغییر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون |
| ۶۳ | ۶-۵ محاسبه ی جرم مولکولی نمونه با استفاده از روش ویسکومتری |
| ۶۳ | ۱-۶-۵ تأثیر فشار بر متوسط وزن ملکولی پلیمر |
| ۶۴ | ۷-۵ آنالیز حرارتی نمونه های پلیمری (DSC) |
| ۶۵ | ۸-۵ پلیمریزاسیون کاتالیست B |
| ۶۵ | ۹-۵ پلیمریزاسیون کاتالیست C |
| ۶۶ | ۱۰-۵ پلیمریزاسیون کاتالیست D |
| ۶۷ | ۱۱-۵ کاتالیست بر پایه ی فلز کبالت (E) |
| ۶۷ | ۱۲-۵ نتیجه گیری |

فصل ششم: مراجع و ضمائم

| | |
|----|-------------|
| ۶۹ | مراجع |
| ۷۳ | ضمائم |



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

**پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست های
Late transition metal بر اساس فلز نیکل
۱،۴- بیسی (۲،۶- دی ایزوپروپیل فنیل) آسه نفتن
نیکل (II) دی برماید**

استاد راهنما:

دکتر غلامحسین ظهوری

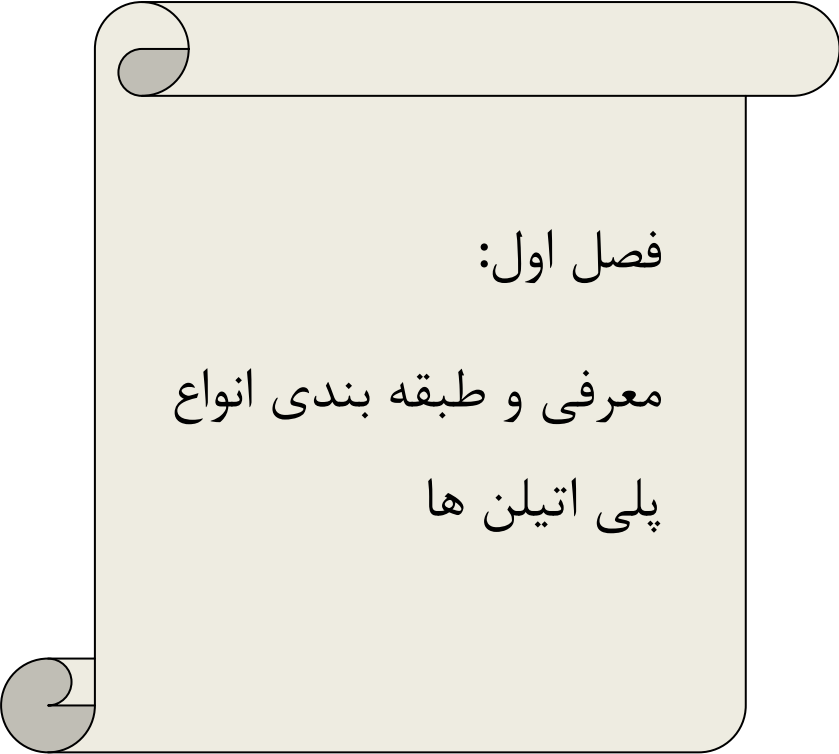
استاد مشاور:

دکتر محمد یزدان بخش

پژوهشگر:

سمیه سلیمان زادگان

بهمن ۹۲



فصل اول:

معرفی و طبقه بندی انواع

پلی اتیلن ها

۱-۱ مقدمه

امروزه از پلیمرها در بسیاری از زمینه‌ها استفاده می‌شود. 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. در این بین پلی اولفین‌ها از نظر کمی، بیشترین سهم را به خود اختصاص داده اند. صنعت پلی اولفین‌ها یکی از مهمترین صنایع در سطح جهان می‌باشد و تولید جهانی آنها بالغ بر ۱۶۰ میلیون پوند در سال است و پلی اتیلن به تنهایی بیش از ۱۰۰ میلیون پوند از این صنعت را به خود اختصاص داده است. با وجود این که نیم قرن از تجاری شدن پلی اولفین‌ها گذشته است، به علت طبیعت کالائی پلی اولفین‌ها این صنعت تا به امروز نیز دارای سریعترین رشد در بین صنایع پلیمر و دیگر صنایع می‌باشد [۱]. در میان پلی اولفین‌ها پلی اتیلن یکی از مهم‌ترین و پر مصرف‌ترین پلی اولفین‌ها در سراسر جهان است. در این فصل مفهوم کلی انواع پلی اتیلن‌ها بررسی شده است، همچنین تاریخچه و روشهای سنتز انواع پلی اتیلن‌ها بطور اجمالی مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۲ پلی اتیلن^۱

پلی اتیلن یکی از ساده ترین و ارزانهترین پلیمرهاست. این ماده از پلیمریزاسیون اتیلن به دست می آید و به طور خلاصه به صورت PE نشان داده می شود. نام آیوپاک مونومر آن، برخلاف آنچه که در گذشته اتیلن ذکر شده، اتن می باشد. بنابراین نام آیوپاک این پلیمر، پلی اتن خواهد بود. البته این نام هرگز توسط شیمیدان‌ها به کار نمی رود و این پلیمر به نام متداول خود یعنی پلی اتیلن نامیده می شود [۲].

^۱. Polyethylene

۳-۱ ساختار پلی اتیلن

پلی اتیلن دارای ساختار بسیار ساده تری از تمام پلیمرهای تجاری می باشد. یک مولکول پلی اتیلن زنجیر بلندی از اتم های کربن است که به هر اتم کربن دو اتم هیدروژن چسبیده است. مولکول اتیلن دارای یک پیوند دوگانه ($C=C$) است. در فرایند پلیمریزاسیون پیوند دوگانه هر یک از مونومرها شکسته شده و به جای آن پیوند ساده ای بین اتم های کربن مونومرها ایجاد می شود و محصول ایجاد شده یک درشت مولکول است [۲].

پلی اتیلن اولین بار به طور اتفاقی توسط شیمیدان آلمانی هانس وان پکما^۲ سنتز شد. او در سال ۱۸۹۸ هنگام حرارت دادن دی آزومتان، ترکیب مومی شکل و سفیدی را سنتز کرد که بعدها پلی اتیلن نام گرفت. اولین روش سنتز صنعتی، توسط اریک فاوست^۳ و رینولدگیسون^۴ انجام شد. این دو دانشمند با حرارت دادن مخلوط اتیلن و بنزالدهید در فشار بالا، ماده ای موم مانند به دست آوردند. در سال ۱۹۳۵، مایکل پرین این روش را توسعه داد و تحت فشار بالا، پلی اتیلن را سنتز کرد که برای تولید صنعتی پلی اتیلن، به عنوان روشی اساسی در سال ۱۹۳۹ اتخاذ شد. از آن زمان به بعد با از میان برداشتن موانع، پیشرفت های زیادی در زمینه سیستم های پلیمری و ساخت پلیمر صورت گرفت و همه این ها منجر به این شد که تولید پلیمرها، امروزه به صورت صنعت عظیمی درآمدی است [۳].

۴-۱ طبقه بندی انواع پلی اتیلن

پلی اتیلن براساس چگالی یا شاخه دار بودن به دسته های مختلفی طبقه بندی می شود. خواص مکانیکی پلی اتیلن به متغیرهای مهمی از قبیل مقدار و نوع شاخه ها ساختار کریستالی و وزن مولکولی بستگی دارد [۵،۴]. در جدول ۱-۱ طبقه بندی انواع پلی اتیلن آورده شده است.

^۲ Hans von Pechmann

^۳ Eric Fawcett

^۴ Reginald Gibson

جدول ۱-۱ طبقه بندی انواع پلی اتیلن

| ویژگی های پلی اتیلن | پلی اتیلن |
|--|--|
| وزن مولکولی آن بین ۳/۱ تا ۶ میلیون است. در ساخت پلی اتیلن های گرمانرم استفاده می شود. بالاترین استحکام ضربه ای و مقاومت بالا در برابر مواد شیمیایی خورنده دارد. برای ساخت آن کاتالیستهای زیگلر-ناتا رایج هستند. در ساخت قوطی ها و ظروف حمل قطعات و چرخ دنده ها استفاده می شود [۶]. | پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا (UHMWPE) |
| چگالی آن بزرگتر یا مساوی ۰/۹۴۱ گرم بر سانتیمتر مکعب است. درجه پایینی از انشعاب و شاخه را داراست. به وسیله ی کاتالیستهای کروم/سیلیکا، زیگلر-ناتا یا متالوسن تهیه می شود. در محصولات و بسته بندی های مثل بطری شیر، بطری مواد شوینده، وان، ظرفهای زباله و لوله های آب استفاده می شود [۶]. | پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) |
| با چگالی متوسط که شامل پیوندهای عرضی وارد شده به ساختار پلیمر است و ترموپلاست را به یک الاستومر تغییر می دهد. در بعضی سیستم های لوله کشی آب آشامیدنی استفاده می شود [۶]. | پلی اتیلن با پیوند عرضی (PEX) |
| چگالی آن حدود ۰/۹۲۶-۰/۹۴۰ گرم بر سانتیمتر مکعب است. به وسیله کاتالیستهای کروم/سیلیکا، زیگلر-ناتا یا متالوسن تهیه می شود. در لوله های گاز و اتصالات، فیلم های انقباضی و بسته بندی و درپوش کاربرد دارد [۶]. | پلی اتیلن با چگالی متوسط (MDPE) |
| چگالی آن بین ۰/۹۱۵-۰/۹۲۵ گرم بر سانتیمتر مکعب است. یک پلیمر خطی با تعداد شاخه های کوتاه است، که معمولا به وسیله ی کوپلیمریزاسیون اتیلن با آلفا اولفین های کوتاه زنجیر تهیه می شود. در بسته بندی، پوشش کابل ها، اسباب بازی و سطل ها استفاده می شود [۶]. | پلی اتیلن با چگالی پایین خطی (LLDPE) |
| چگالی آن بین ۰/۹۱-۰/۹۴ گرم بر سانتیمتر مکعب است. درجه ی بالایی از شاخه هایی با زنجیرهای کوتاه یا بلند را داراست. به وسیله ی پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه می شود. برای ظروف سفت و محکم و برای فیلم های پلاستیکی استفاده می شود [۷]. | پلی اتیلن با چگالی پایین (LDPE) |
| محدوده چگالی بین ۰/۸۸-۰/۹۱۵ گرم بر سانتیمتر مکعب است. به وسیله ی کوپلیمریزاسیون اتیلن با آلفا اولفین های کوتاه زنجیر تهیه می شود. اغلب با استفاده از کاتالیست های متالوسن تهیه می شود. در وسایل خانه، لوله کشی، کیسه های غذایی یخ زده و بسته بندی های غذایی استفاده می شود [۷]. | پلی اتیلن با چگالی بسیار پایین (VLDPE) |

۱-۵ خواص پلی اتیلن ها

پلی اتیلن های با وزن مولکولی پایین به عنوان روان کننده^۵ به کار می روند. پلی اتیلن های با وزن مولکولی متوسط موم مانند هستند و نهایتاً پلی اتیلن هایی با وزن مولکولی بالاتر از ۶۰۰۰ در صنعت پلاستیک، بیشترین حجم مصرف را به خود اختصاص می دهند. این پلیمر در درجه حرارت معمولی در هیچ حلالی حل نمی شود و فقط به وسیله برخی هیدروکربن ها و تتراکلرید کربن متورم می شود. پلی اتیلن معمولاً می تواند در درجه حرارت بالا در هیدروکربن های آروماتیک مثل تولوئن، زایلن یا حلال های کلردار مثل تری کلرواتان (کلروفرم) یا تری کلروبنزن حل شود همچنین در مقابل اسیدها و بازها مقاومت خوبی دارد اما اسیدنیتریک غلیظ بر آن اثر می گذارد. پلی اتیلن در مجاورت با نور و اکسیژن به مرور فرسوده می شود. پلی اتیلن از دو ناحیه بلورین و آمورف تشکیل شده است که سهم بلورینگی در پلی اتیلن های بدون شاخه بیشتر است. دمای انتقال شیشه ای (T_g) بسیار پایین، دمای ذوب (T_m) نسبتاً بالا و انعطاف پذیری، استفاده از آن را در دامنه وسیعی از دما سبب شده است. خواص فیزیکی پلی اتیلن هایی که در فشار بالا به دست می آیند کاملاً با آنهایی که در فشار پایین به دست می آیند متفاوت است. شاخه دار کردن باعث می شود که میزان تبلور، چگالی، نقطه نرم شدن و نقطه ذوب ساختمان بلورین کاهش یابد [۷]. برخی دیگر از خصوصیات پلی اتیلن که سبب می شوند این پلیمر کاربردهای زیادی داشته باشد عبارتند از:

(۱) قیمت پایین،

(۲) خواص الکتریکی مطلوب،

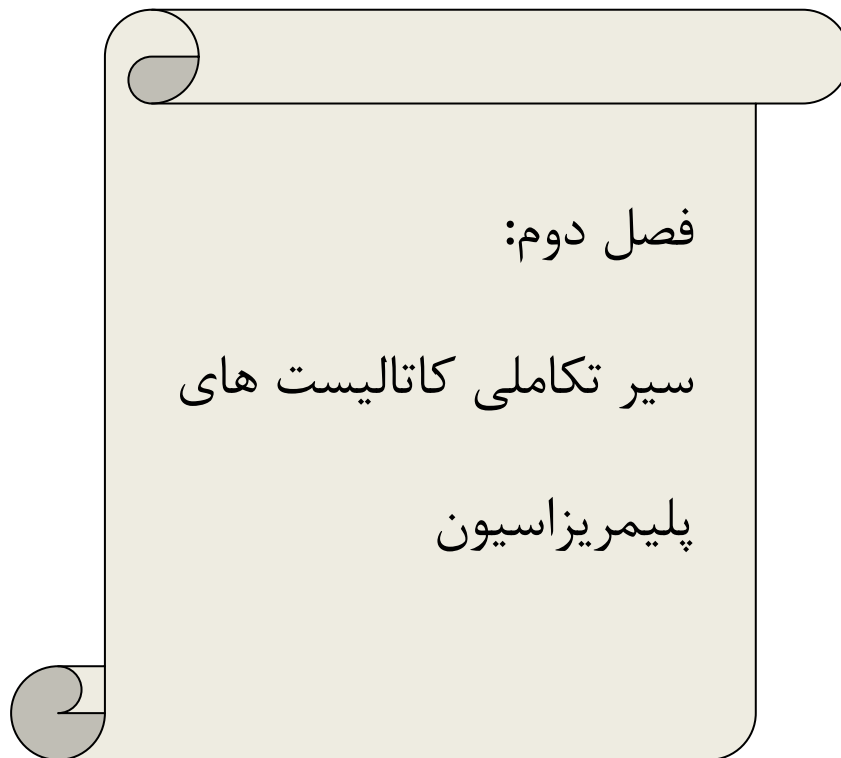
(۳) مقاومت شیمیایی بالا،

(۴) شفافیت مناسب در فیلم های نازک،

(۵) عاری بودن از بوی زننده و سمیت،

(۶) قابلیت نفوذ بسیار کم آب در هنگام استفاده در بسته بندی و در کاربردهای کشاورزی و ساختمانی.

⁵. Lubricant



۲-۱ مقدمه

در این فصل در ابتدا انواع روش های پلیمریزاسیون اتیلن و سپس سیر تکاملی کاتالیست ها بررسی می-گردد.

۲-۲ انواع پلیمریزاسیون اتیلن در صنعت

پلی اتیلن در مقیاس تجاری عمدتاً به دو روش پلیمریزاسیون رادیکالی و کاتالیستی تهیه می شود [۸].

۲-۲-۱ پلیمریزاسیون رادیکالی

فرآیند شیمیایی تولید پلی اتیلن در این روش از طریق واکنش های رادیکالی انجام می گیرد. اما از فشار و دمای زیادی در این فرآیند استفاده می شود. به همین دلیل پلیمر با شاخه های بزرگ و کوچک تشکیل می-شود. با مقدار کمی آغازگر (یعنی ترکیبی که بتواند رادیکال آزاد تولید کند)، در فشار و دمای بالا واکنش آغاز می شود و بدین ترتیب پلیمریزاسیون اتفاق می افتد. این پلیمریزاسیون همانند بسیاری از واکنش های زنجیری شامل سه مرحله ی آغاز، انتشار و پایان است. خواص پلیمر حاصل همچون درجه ی پلیمریزاسیون و بلورینگی در این روش به عواملی مانند دما، فشار، حلال پلیمریزاسیون و غیره، بستگی دارد [۸].

۲-۲-۲ پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن

این نوع پلیمریزاسیون، پلیمریزاسیون کئوردیناسیونی نیز معروف است، زیرا در طی فرآیند پلیمریزاسیون مونومر به فلز واسطه کئوردینه می شود [۹]. بنابراین همانگونه که از تعریف بر می آید فلز واسطه مهمترین نقش را در کاتالیست ایفا می کند. مهم ترین ویژگی روش پلیمریزاسیون کاتالیستی امکان انجام فرایند پلیمریزاسیون در دما و فشار پایین است، که امکان ایجاد زنجیرهای بلند و خطی پلی اتیلن را فراهم می کند. روش ها و تجهیزات در این نوع پلیمریزاسیون، با هزینه ی کمتری فراهم می گردد و معمولاً از روش تهیه ی رادیکالی مقرون به صرفه تر می باشد.

پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن از اوایل دهه ۱۹۵۰ میلادی آغاز گردید و به سرعت گسترش یافت و طی ۵۰ سال اخیر پیشرفت های قابل ملاحظه ای در این زمینه صورت گرفته است [۱۰].

کاتالیستهایی که استفاده می شود عبارتند از:

- ۱- کاتالیستهای زیگلر-ناتا که به همگن، ناهمگن و شبه همگن دسته بندی می شود.
- ۲- کاتالیستهای متالوسن که شامل متالوسن ابتدایی، کاتالیستهای کامینسکی و سین، کاتالیستهای متالوسن یونی و کاتالیستهای تک سایتی می باشد.
- ۳- کاتالیستهای late transition metal.

سری جدید از کاتالیست های مناسب برای پلیمریزاسیون اتیلن کاتالیست های Transition Late Metal هستند که بر پایه فلزاتی مانند: Fe, Co, Ni, Pd می باشند. فعالیت بالا و سهولت استفاده از این کاتالیست ها باعث توجه زیاد به آنها شده است [۱۱].

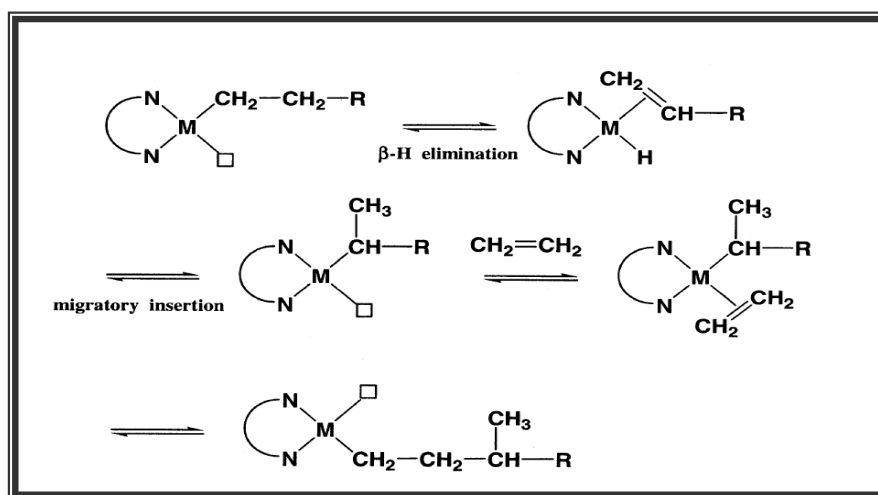
۲-۳ کاتالیست های late transition metal

به دلیل تولید تجاری پلی اتیلن، پیشرفت های زیادی در کاتالیست های پلیمریزاسیون اولفین ها صورت گرفته است. یکی از آخرین پیشرفت ها در تکنولوژی پلی اولفین ها استفاده از کاتالیست های متالوسن بود. این کاتالیست ها بسیار انعطاف پذیر و قابل تغییر بودند.

پیشرفت مهم دیگر در زمینه کاتالیست های پلیمریزاسیون اولفین ها کشف کاتالیست های هموزن Late transition metal (Ni, Pd) بر اساس لیگاندهای α -دی ایمین بود. این کاتالیست ها با اکتیویته ی بالا برای پلیمریزاسیون اتیلن و تولید پلی اتیلن های شاخه دار با وزن مولکولی بالا بکار برده شدند و در زمینه صنعتی و دانشگاهی بسیار مورد توجه قرار گرفتند [۱۲، ۱۳].

تفاوت کاتالیست های Late transition metal از متالوسن ها در این است که این کاتالیست ها می توانند بدون استفاده از کومونومرهای α -ولفین، پلی اتیلن با ساختار شاخه ای تولید نمایند و در مکانیسم پلیمریزاسیون، این مربوط به

مرحله مهاجرت زنجیر^۶ توسط این کاتالیست ها که در ادامه گفته خواهد شد، می باشد (شکل ۲-۱). خواص پلی اتیلن های تولید شده توسط کاتالیست های Late transition metal بسیار متنوع، از پلیمرهای شاخه دار کاملاً آمورف تا مواد خطی کریستالی می باشد. این خواص به ساختار کاتالیست (فلز و نوع لیگاند دی ایمین) و شرایط پلیمریزاسیون از قبیل دما، فشار و... بستگی دارد. برای مثال برای یک ساختار کاتالیست خاص، افزایش فشار اتیلن، مقدار شاخه دار شدن را کاهش می دهد، در حالیکه افزایش دمای پلیمریزاسیون مقدار شاخه دار شدن را افزایش می دهد. این اثرات به دلیل رقابت بین فرایند مهاجرت زنجیر و انتشار زنجیر می باشد. پلی اتیلن های شاخه دار مواد پلاستیکی می دهند که اخیراً در صنعت مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. به دلیل اینکه شاخه های با زنجیر بلند و یا کوتاه در پلی اتیلن قدرت مکانیکی آن را از قبیل قدرت کشش، مقاومت شکاف و انعطاف پذیری افزایش می دهد. بنابراین پلی اتیلن های شاخه دار مزیت های زیادی نسبت به پلی اتیلن های شکننده و با دانسیته بالا دارا می باشند [۱۴-۱۹].



شکل ۲-۱ مکانیسم شاخه دار شدن پلی اتیلن توسط کاتالیست های α -دی ایمین [۱۸].

در ابتدا یک حذف β -هیدرید صورت می گیرد و در نتیجه یک پیوند π -کمپلکس تشکیل می شود. بعد از آن یک جایگیری مهاجرتی^۷ اتفاق می افتد و یک شاخه بر روی زنجیر در حال رشد تشکیل می شود. بعد از تشکیل شاخه مجدداً عمل انتشار ادامه پیدا می کند و باعث افزایش طول زنجیر می شود (شکل ۲-۱).

^۶ Migration chain

^۷ Migratory insertion

پلی اتیلن‌های شاخه دار به طور عمده توسط پلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون اتیلن با α -اولفین ها با استفاده از کاتالیست‌های زیگلر-ناتا و متالوسن، همانطور که قبلا گفته شد، سنتز می شدند. بعد از آن بروخارت^۸ و همکارانش نشان دادند که پلی اتیلن‌های شاخه دار می توانند توسط کاتالیست‌های هموزن نیکل(II) و پالادیوم(II) سنتز شده از لیگاندهای حجیم دی ایمین از هموپلیمریزاسیون اتیلن تولید شوند. علی رغم موفقیت این روش جدید برای سنتز پلی اتیلن‌های شاخه دار توسط کاتالیست‌های هموزن Late transition metal نسبت به کاتالیست‌های هتروژن، تلاش هایی برای بهبود فرایندهای صنعتی انجام شد تا مورفولوژی پلی اتیلن‌های شاخه دار سنتز شده نیز بهبود یابد. Köppl نشان داد که پلی اتیلن‌های شاخه دار می توانند با استفاده از کمپلکس‌های α -دی ایمین نیکل ساپورت شده روی SiO_2 با مورفولوژی بهتر سنتز شوند و علاوه بر مورفولوژی بهتر، این یکنواختی در اندازه ذرات پلیمری باعث از بین رفتن پدیده ی فولینگ^۹ (چرکین شدن) راکتور نیز شد. اخیرا استخلافهای حجیم آریل بسیار متنوعی در سیستم‌های کاتالیستی بر اساس Late transition metal برای پلیمریزاسیون اتیلن سنتز شده اند که این سیستم ها شامل لیگاندهای سه و یا دو دندانه $[\text{N,N,N}]$ ، $[\text{N,N}]$ ، $[\text{N,O}]$ ، $[\text{P,O}]$ ، $[\text{P,P}]$ و ... می باشند [۱۹].

۲-۵ انواع لیگاندها برای سنتز کاتالیست‌های Late transition metal

۲-۵-۱ لیگاندهای خنثی

۲-۵-۱-۱ α -دی ایمین ها^{۱۰}

پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست های Late transition metal زمانی مورد توجه ویژه قرار گرفت که بروخارت و همکارانش طبقه ای از کاتالیست های α -دی ایمین کاتیونی نیکل (II) و پالادیوم (II) را برای پلیمریزاسیون اتیلنی α -اولفین ها و اولفین‌های حلقوی و همچنین برای کوپلیمریزاسیون اولفین‌های

⁸. Brookhart

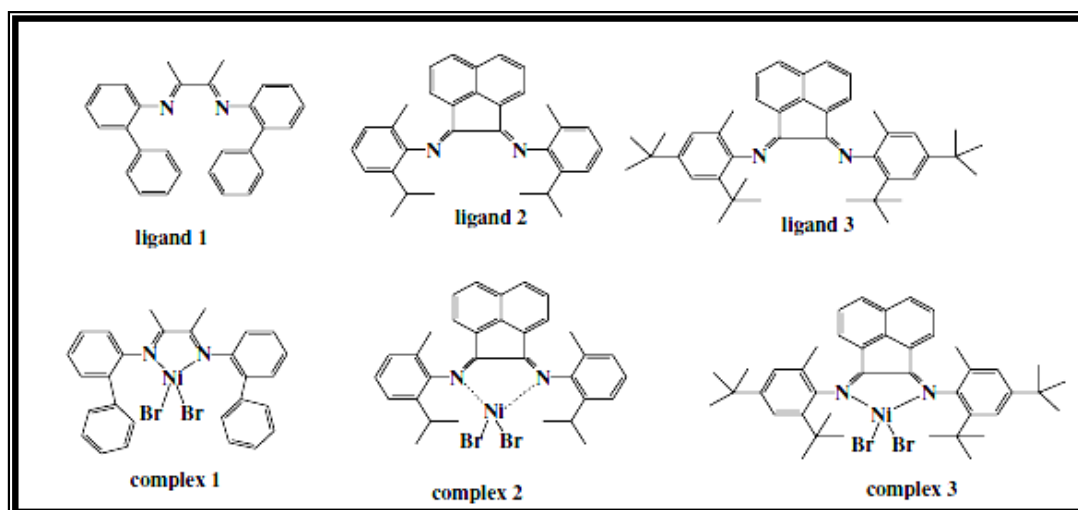
⁹. Fouling

¹⁰. α -diimine

غیرقطبی گزارش دادند. این کاتالیست ها به فعال کننده هایی از قبیل MAO، به منظور پلیمریزاسیون اتیلن نیازمند هستند.

قدرت الکتروفیلی بالای مراکز فلزی در این کمپلکس ها منجر به افزایش سرعت واکنش جایگیری اولفین ها می شود. استفاده از لیگاندهای حجیم باعث برتری واکنش جایگیری^{۱۱} بر واکنش انتقال زنجیر می شود و لذا جرم مولکولی پلیمر افزایش پیدا می کند. همچنین استفاده از یون های مخالف غیر کئوردینه، یک مکان کوئوردینه قابل دسترس را برای منومرهای ورودی فراهم می سازند [۲۰].

کاتالیست های α -دی ایمین نیکل و پالادیوم اغلب پلی اتیلن های شاخه دار تولید می کنند. چند نمونه از لیگاندهای α -دی ایمین و کاتالیست های آن ها در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲ لیگاندها و کمپلکس های α -دی ایمین خنثی [۲۰].

۲-۵-۱-۲ سایر لیگاندهای دو دندانه

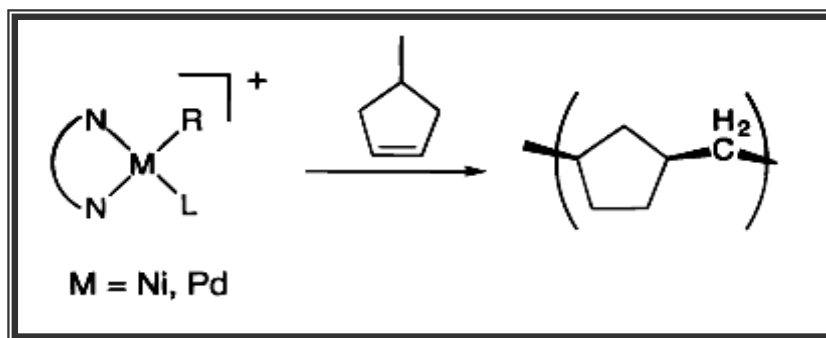
در حالیکه توجه ی عمده در تلاش های اخیر بر استفاده از لیگاندهای α -دی ایمین با کیلیت N-N بوده است، بررسی های قابل توجهی نیز بر روی طبقه ی دیگری از لیگاندها صورت گرفته است. لیگاندهای آنیونی از قبیل سیستم های P-O در کاتالیست های Shell برای الیگومریزاسیون اتیلن با α -ولفین ها که در ادامه گفته خواهد شد، بکار می روند [۲۱-۲۵].

¹¹ Insertion

۲-۵-۱-۳ پلیمریزاسیون اولفین های حلقوی

کمپلکس های نیکل و پالادیوم پلیمریزاسیون اولفین های حلقوی را نیز کاتالیز می کنند. پلیمریزاسیون سیکلوپنتن توسط هر دو کاتالیست نیکل و پالادیوم، باعث تشکیل پلی سیکلو پنتان های جدیدی شد که فرم کریستالی دارند، و با پلیمرهای ایجاد شده از کاتالیست های متالوسن زیرکونیوم متفاوت می باشند. این پلی سیکلوپنتان های جدید به طور متوسط وزن مولکولی بالاتر از ۲۵۱۰۰۰ دارند، و گستره ی نقطه ی ذوب آنها بین ۲۴۱ تا ۳۳۰ °C می باشد. در مقابل، پلی سیکلوپنتان های سنتز شده توسط کاتالیست های متالوسن، وزن مولکولی پایین ($M_n \leq 2000$) و نقطه ی ذوب کمتری دارند. نشان داده شده است که کاتالیست های α -دی ایمین نیکل و پالادیوم برای ایجاد برهمکنش های پایدار C-H-M بین فلز و حلقه مناسب می باشند [۲۶].

برای حلقه های استخلاف دار شده نیز، پلیمریزاسیون به طور مطلوب صورت می گیرد. برای نمونه، با ۴-متیل سیکلو پنتن، افزایش به طور عمده در کناره ی غیراستخلافی حلقه اتفاق می افتد، و یک مهاجرت زنجیر به سمت گروه متیل انجام می شود. افزایش بعدی در اتم کربن نوع اول اتفاق می افتد و یک پلیمر متیلن سیکلوپنتان، همانطور که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است، بوجود می آید.



شکل ۲-۳ پلیمریزاسیون سیکلو پنتن استخلاف دار توسط کاتالیست های α -دی ایمین [۲۷].

۲-۵-۱-۳ سایر فلزات

با ظهور کاتالیست های α -دی ایمین نیکل و پالادیوم، به دنبال آن شیمی دی ایمین با آهن و کبالت