

مطالعه تغییرات ترکیب شیمیایی الاستومر EPDM سنتز شده با کاتالیزور زیگلر-ناتا بر پایه وانادیم طی واکنش ترپلیمر شدن

Study of Variation in Chemical Composition of EPDM Elastomers
Synthesized with Ziegler-Natta Catalyst Based on Vanadium
During Terpolymerization

غلامحسین ظهوری^۱، محمد وکیلی^۱، رقیه جم‌جاه^۱، مهدی نکومش حقیقی^۱، سعید احمدجو^۲

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی، دانشکده علوم، بخش شیمی، صندوق پستی ۱۳۳۶۹/۷۷۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، گروه کاتالیست،

صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۴/۲۵، پذیرش: ۸۲/۷/۲۳

چکیده

سیستم کاتالیزوری زیگلر-ناتای $VCl_4/Al(iBu)_3/CHCl_3$ برای ترپلیمر شدن اتیلن، پروپیلن و اتیلیدین نوربورنن به منظور تهیه EPDM مورد استفاده قرار گرفت. پلیمر شدن در محلول در مجاورت حلال n-هپتان انجام گرفت. ENB به شکل ناپیوسته به راکتور اضافه و در حالی که اتیلن و پروپیلن به حالت گاز با نسبت فشار (P_{pp}/P_{E}) برابر ۷/۳:۱ بطور پیوسته به راکتور اضافه گردید. جریان خوراک مونومرها بر اساس فشار مشخص و ثابت داخل راکتور طوری تنظیم شد که میزان ورود مونومرها به راکتور متناسب با میزان مصرف آنها باشد. $CHCl_3$ به عنوان پیش‌برنده مورد استفاده قرار گرفت. جداسازی پلیمر با استفاده از متانول به عنوان غیرحلال انجام شد. مطالعه میزان واکنش‌پذیری کاتالیزور با زمان پلیمر شدن نشان داد که این کاتالیزور واکنش‌پذیری ثابتی طی پلیمر شدن ندارد. تغییر واکنش‌پذیری کاتالیزور با زمان پیشرفت واکنش باعث تغییر ترکیب شیمیایی ترپلیمر شد. درصد اتیلن و دی‌ان موجود در پلیمرهای بدست آمده با استفاده از روش IR مورد مطالعه قرار گرفت. تجزیه نمونه‌های EPDM سنتز شده در زمانهای مختلف پلیمر شدن نشان داد که با افزایش زمان درصد اتیلن در پلیمرهای بدست آمده تقریباً بطور خطی و با شیب ملایمی افزایش می‌یابد، در حالی که مقدار ENB موجود در پلیمر به شکل تابع نمایی کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

زیگلر-ناتا، کاتالیزور وانادیم،

پلیمر شدن در محلول، EPDM،

ترکیب شیمیایی

مقدمه

الاستومرها ضروری است [۱]. الاستومرهای یاد شده کاربردهای مختلفی در صنایع ساختمانی، الکتریکی و خودروسازی داشته و در تهیه عایق پشت بام، روکش سیم و کابل، درزگیر، جدار خارجی تاثیر، شیلنگهای رادیاتور اتومبیل و بطور کلی وسایلی که نیازمند مقاومت در برابر

EPDM شامل اتیلن، پروپیلن یا α -اولفینهای سنگینتر و یک دی‌ان غیر مزدوج است که مونومرهای اتیلن - پروپیلن با مشارکت یک دی‌ان، یک ساختار سیر شده با پیوندهای سیر شده آویزان تشکیل می‌دهند. حضور پیوند سیر شده برای شبکه‌ای کردن این گونه

Key Words

Ziegler-Natta, vanadium catalyst, solution polymerization, EPDM, chemical composition

پروپیلن کاهش می‌یابد. گروه دیگری از پژوهشگران واکنشهای کوپلیمر شدن اتیلن و پروپیلن را با استفاده از سیستم $Al(Et_nCl_{3-n})-VOCl_3$ و وزن مولکولی و توزیع آن را با بکارگیری فن GPC-FTIR بررسی کردند. آنها نشان دادند که درصد پروپیلن با افزایش وزن مولکولی کاهش می‌یابد [۶]. Huang و همکارانش [۱۴] سیستمهای کاتالیزوری $V(AcAc)_3$ و $VOCl_3$ با کمک کاتالیزورهای Et_3AlCl_2 ، Et_2AlCl و پیش برنده اتیل تری کلرو استات (ETCA) را برای سنتز EPDM بکار بردند. آنها مشاهده کردند که کاتالیزورهای یاد شده رفتار یکسانی نداشته و ترکیب ساختار الاستومری بدست آمده طی پلیمر شدن تغییر می‌کند. کاتالیزورهای رایج زیگلر - ناتا به دلیل چندتایی بودن مراکز فعال و تغییر واکنش پذیری کاتالیزور طی پلیمر شدن، پلیمرهایی با وزن مولکولی و ترکیب شیمیایی مختلف به شکل تابعی از زمان ایجاد می‌کنند که باعث افت خواص مکانیکی و ولکانش می‌شود. البته با بکارگیری کاتالیزورهای متالوسن امکان کنترل ترکیب شیمیایی و سایر ویژگیهای پلیمر تا حد زیادی فراهم شده است [۱۵]. در این پژوهش، تغییرات ترکیب شیمیایی الاستومر EPDM سنتز شده با سیستم کاتالیزوری $VCl_4-Al(iBu)_3-CHCl_3$ به شکل تابعی از زمان بررسی شده است.

تجربی

مواد

در جدول ۱ مواد بکار گرفته شده به همراه درصد خلوص و تولید کنندگان آنها آمده است.

جدول ۱- مواد بکار گرفته شده.

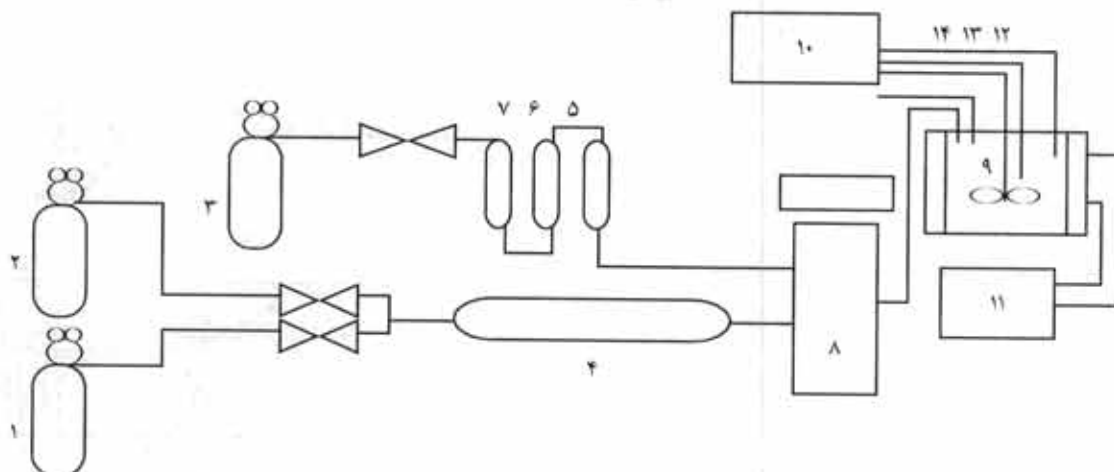
ماده	تولید کننده	درصد خلوص
اتیلن	مسر	۹۹/۹۵
پروپیلن	پتروشیمی تبریز	۹۹/۹۵
ENB	آلدریچ	۹۹
VCl_4	فلوکا	۹۹/۹
TiBA	مرک	۱۰۰
$CHCl_3$	آلدریچ	۱۰۰
سیلیکاژل	پتروشیمی شیراز	-
متانول	مجتمع شیمیایی ایران	صنعتی
HCl	مجتمع شیمیایی ایران	صنعتی

مواد شیمیایی و اوزون هستند کاربرد دارند [۲]. ویژگیهای فیزیکی و مکانیکی EPDM از راه تعیین ریزساختار یعنی تعیین ترکیب شیمیایی و توزیع آن و مقدار و نوع دیان قابل پیش بینی است. روشهای مختلفی برای تعیین ترکیب و توزیع ترکیب مونومرها استفاده شده‌اند، اما روشهای $H NMR$ ، $C NMR$ و FTIR نتایجی سریع با صحت زیاد بدست می‌دهند [۲-۴]. تولید صنعتی EPDM عمدتاً بر پایه دو روش پلیمر شدن در محلول و تعلیقی انجام می‌گیرد، اگرچه امروزه واحدهای پلیمر شدن در فاز گازی نیز بکار گرفته شده‌اند. در فرایندهای تعلیقی و فاز گازی از کاتالیزورهای پایه دار فعال استفاده می‌شود. در حالت کلی، کاتالیزورهایی که برای تولید EPDM مصرف می‌شوند را می‌توان در سه دسته قرار داد:

- کاتالیزورهای رایج زیگلر - ناتا که بطور عمده بر پایه ترکیبات وانادیم و تیتانیم بوده و به همراه کمک کاتالیزورهای آلکیل آلومینیم استفاده می‌شوند. کاتالیزورهای بر پایه تیتانیم فعالیت بیشتری از کاتالیزورهای بر پایه وانادیم دارند و معمولاً پلیمر دسته‌ای تولید می‌کنند. کاتالیزورهای وانادیم پلیمرهای تصادفی با خاصیت الاستومری بهتر تولید می‌کنند [۵].

- کاتالیزورهای متالوسن که دارای دو پیوند η^5 بین ترکیبات حلقوی مثل سیکلوپنتادیان و ایندن با فلزات واسطه‌ای مثل زیرکونیم و هافنیم اند و بوسیله MAO (متیل آلومینواکسان) فعال می‌شوند. واکنش پذیری زیاد و تک مرکزی بودن از مزایای این کاتالیزورهاست و تولید پلیمرهای با توزیع وزن مولکولی باریک می‌کنند.

- کاتالیزورهای کمپلکس کاتیونی مشابه کاتالیزورهای متالوسن هستند. با این تفاوت که به جای MAO از ترکیبات دیگری مانند آلکیل آلومینیم یا ترکیب $(C_6H_5)CB(C_6F_5)_4$ استفاده می‌شود و تولید کمپلکسهای یونی می‌کنند. با این سیستم کاتالیزوری EPDM با محتوای ۴۴ درصد وزنی اتیلیدین نور بورن (ENB) و همچنین فعالیت در حدود $7000-9000 \text{ kg polymer/mol}_{Zr} \cdot h \text{ bar}$ گزارش شده است. این کاتالیزورها هنوز در مقیاس صنعتی برای تولید EPDM استفاده نشده‌اند [۶]. الاستومرهای EPDM از لحاظ صنعتی و تجاری بسیار مهم‌اند و تحقیقات وسیعی روی ساختار، خواص و بویژه ترکیب مولکولی طی پلیمر شدن به دلیل ارتباط مهمی که با ویژگیهای مکانیکی، رئولوژیکی و پخت نمونه دارد انجام می‌گیرد [۷-۱۰]. ساختار و خواص الاستومر نیز بطور عمده بوسیله کاتالیزور و روش پلیمر شدن کنترل می‌شود که کنترل خواص به روش کاتالیزور به علت سادگی ترجیح داده می‌شود. Leher و Olive [۱۱،۱۲] با بکارگیری کاتالیزورهای مختلف وانادیم و کمک کاتالیزورهای آلکیل آلومینیم نشان دادند که مراکز فعال دارای ظرفیت +۳ هستند. Marques و همکارانش [۱۳] اثر دیان را روی ترکیب تریپلیمر بررسی و مشاهده کردند که با افزایش غلظت دیان، درصد



شکل ۱- نمایی از سیستم پلیمر شدن در محلول اتیلن - پروپیلن - دی ان: (۱) اتیلن، (۲) پروپیلن، (۳) نیتروژن، (۴) و (۵) الک مولکولی ۰.۴A، (۶) پتاس، (۷) سیلیکاژل، (۸) کنترل کننده، (۹) راکتور، (۱۰) نمایشگر دما و فشار، (۱۱) سیرکولا تور، (۱۲) دماسنج، (۱۳) فشارسنج و (۱۴) همزن.

بطور جزئی با پیک بزرگتر متیلن مربوط به اتیلن در ۷۳ ppm همپوشانی کرده‌اند (ناحیه a). در نزدیکی ناحیه ۰/۹ ppm (ناحیه c) پیکهای متیل پروپیلن بوسیله پروتون متین آن دوتایی شده است. عدم حضور پیک جذبی در ناحیه حدود ۶/۲۵ نشان می‌دهد که ENB از طریق پیوند دوگانه حلقه در پلیمر شدن شرکت می‌کند (شکل ۳).

روشها

پلیمر شدن

ابتدا حدود ۵۰۰ mL هپتان نرمال به عنوان محیط پلیمر شدن وارد راکتور شد. سپس، گاز نیتروژن پس از عبور از ستونهای حاوی سیلیکاژل، KOH و الکهای مولکولی ۰.۴A، برای خارج کردن هوا و اکسیژن بکار

دستگاهها

کاتالیزور در اتاقک خشک و در اتمسفر نیتروژن تهیه شده است [۱۶]. پلیمر شدن در راکتور یک لیتری ساخت بوچی مجهز به کنترل کننده فشار مدل ۳۰۰ bmd انجام گرفته است (شکل ۱).

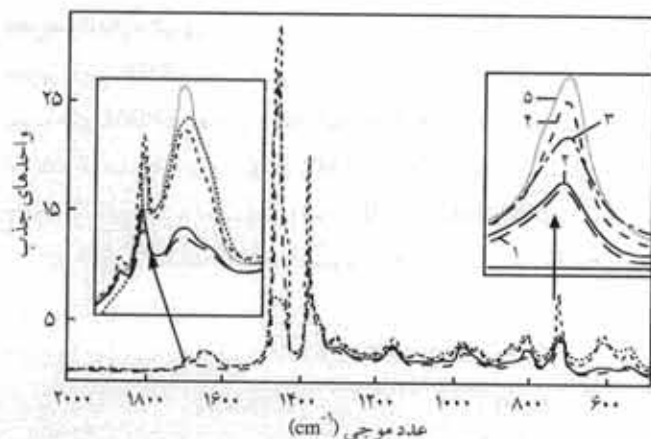
محتوای اتیلن و پروپیلن بوسیله دستگاه FTIR ساخت Bruker مدل IF ۵۰۵ طبق روش استاندارد ASTM D ۱۶۴۸ انجام شده است. برای تعیین نسبت اتیلن به پروپیلن در پلیمرها پیوند گهواره‌ای (rocking) اتیلن در 722 cm^{-1} و پیوند جنبانه‌ای (wagging) در 1155 cm^{-1} مربوط به پروپیلن محاسبه شده است. اندازه‌گیریهای اتیلن و پروپیلن بر اساس استاندارد ASTM D ۳۹۰۰-۹۵ انجام گرفته است.

در این روش نسبت جذب A_{1155}/A_{722} تعیین شده و با استفاده از معادله ۱ بدست آمده است:

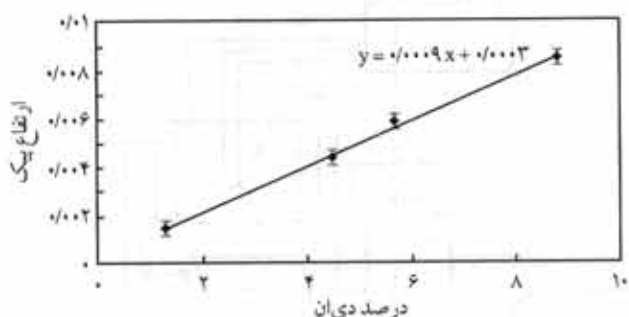
$$E\% = 337 - 177 \ln A_{1155}/A_{722} \quad (1)$$

برای اندازه‌گیری دی ان ENB از روش استاندارد ASTM D ۶۰۴۷ استفاده شده است (شکل ۲).

اندازه‌گیری دی ان ENB نیز به کمک فن FTIR طبق روش استاندارد ASTM D ۶۰۴۷ انجام شده است. برای بررسی صحت داده‌های FTIR و تهیه منحنی درجه‌بندی از دستگاه H NMR ساخت Bruker مدل ۵۰۰ استفاده شده است. نمونه در حلال CDCl_3 حل شده و طیف‌گیری در دمای 60°C انجام شده است. پیک دوتایی گروه اولفینی در حدود ۵/۲ ppm (ناحیه b) مربوط به حضور ایزومرهای Z و E در پلیمر ENB است. در ناحیه آلفاتیکی پروتونهای متین و متیلن پروپیلن



شکل ۲- طیف FTIR نمونه‌ها در زمانهای مختلف بر حسب دقیقه: (۱) ۰.۵، (۲) ۱.۵، (۳) ۲.۰، (۴) ۴.۰ و (۵) ۶.۰.



شکل ۴- منحنی درجه بندی برای اندازه گیری EPDM با فن FTIR.

داده شده است. برای تعیین ترکیب شیمیایی ترپلیمر از معادلات ۲ و ۳ استفاده شده است:

$$\text{درصد وزنی ایتیلن} = \frac{[a - (11b + c)] / 4 \times 28}{[a - (11b + c)] / 4 \times 28 + c / 3 \times 44 + 12 \times b} \times 100 \quad (2)$$

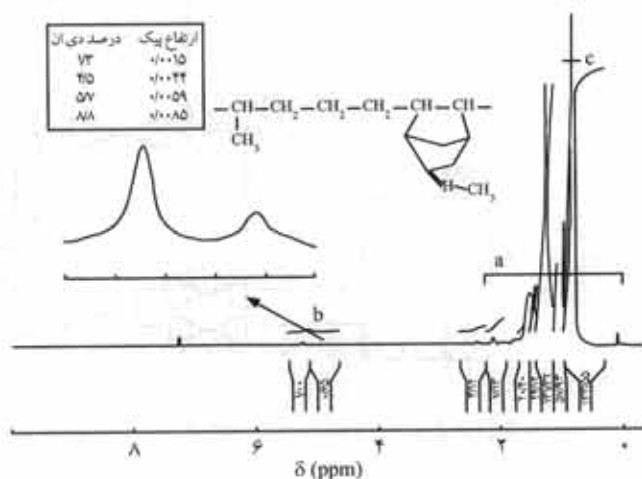
$$\text{درصد وزنی دی ان} = \frac{b \times 120}{[a - (11b + c)] / 4 \times 28 + c / 3 \times 44 + 12 \times b} \times 100 \quad (3)$$

که در آن a مساحت پروتونهای ناحیه آلیفاتیک بجز گروه متیل پروپیلن، b مساحت پروتونهای ناحیه اولفینی و c مساحت پروتونهای متیل پروپیلن است (شکل ۳).

جدول ۳ - تغییرات واکنش پذیری کاتالیزور با زمان در ترپلیمر شدن EPDM.

میزان واکنش پذیری (g _p /mmol _v hbar)	درصد وزنی ترکیب ترپلیمر		مقدار محصول (g)	زمان (min)
	ایتیلن	دی ان		
۶۴۴/۱	۴۵	۱۶/۵	۱۲/۱	۵
۳۹۷/۲	۴۹	-	۱۵/۰	۱۰
۲۹۷/۳	۴۰	۱۰/۲	۱۶/۸	۱۵
۲۲۸/۶	۵۵	۹/۲	۱۷/۲	۲۰
۲۴۲/۲	۴۸	-	۱۸/۳	۳۰
۱۴۵/۳	۵۸	۸/۲	۲۱/۹	۴۰
۱۱۷/۹	-	۳/۴	۲۲/۵	۶۰

شرایط پلیمر شدن: دمای راکتور ۲۰°C، فشار نسبی ۱/۳ P_g/P_E، فشار کل داخل راکتور ۰.۱±۰.۱ bar، خلقت دی ان ۰.۲۷×۱۰^{-۲} mole/L، سرعت همزدن ۸۰۰ rpm، حجم حلال هپتان نرمال ۵۰۰ mL و ۰.۷ mL CHCL₃.



شکل ۳- طیف H NMR (۵۰۰MHz) نمونه EPDM با پیکهای گروه اتیلیدین در ۵/۲ppm و گروههای آلیفاتیک.

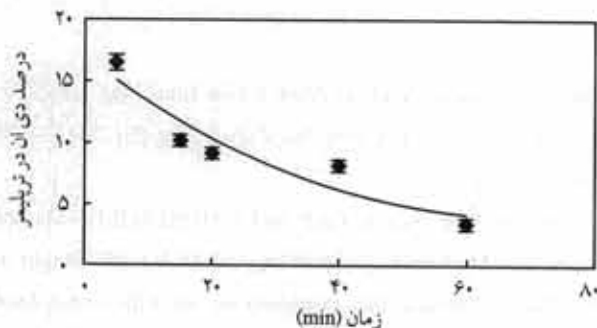
گرفته شد. این کار با خلاء و بارگیری متناوب با نیتروژن انجام گردید. هنگامی که دما در مقدار مورد نظر تثبیت شد، راکتور از گازهای ایتیلن و پروپیلن با نسبت معین اشباع شده و سپس به ترتیب مقادیر لازم از دی ان، کمک کاتالیزور، پیش کاتالیزور و در نهایت پیش برنده CHCl₃ تزریق شد. پس از گذشت زمان مورد نظر، واکنش متوقف و محلول بوسیله متانول ۲ درصد اسیدی رسوب داده شد و بعد از شستشو با متانول خالص در دمای ۶۰°C برای مدت ۲۴ h در فشار کاهش یافته خشک گردید. از این الاستومر فیلمهای نازکی برای تعیین ترکیب شیمیایی آن بوسیله FTIR و همچنین محلول ۲/۵ درصد وزنی در CDCl₃ برای تهیه منحنی درجه بندی تعیین دی ان بوسیله فن H NMR تهیه شد.

تجزیه و اندازه گیری

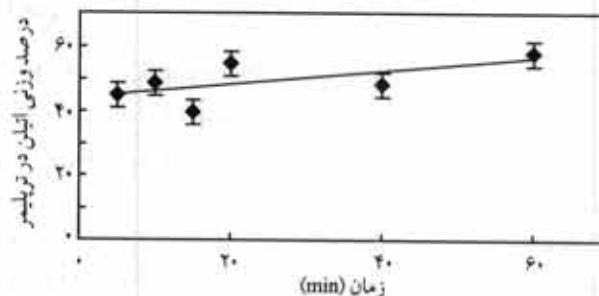
تجزیه با فن FTIR نیازمند منحنی درجه بندی است که برای این کار از نمونه های EPDM تجاری ۷۵۰۰ Vistalon، Keltan و چند نمونه دیگر استفاده گردید که دی ان آنها با H NMR معین شده بود (شکل ۴). در جدول ۲ نتایج تجزیه دو نمونه با فنون FTIR و H NMR آمده است. در شکل ۳، طیف H NMR نمونه با ۶/۹ درصد وزنی ENB نشان

جدول ۲- مقایسه نتایج فنون FTIR با H NMR.

شماره	FTIR		H NMR	
	E	ENB	E	ENB
۱	۴۸	۸/۱	۴۵	۶/۹
۲	۵۸	۵/۳	۵۳	۴/۸



شکل ۶- تغییرات درصد دی ان در تریپلر نسبت به زمان پلیمر شدن.



شکل ۵- تغییرات درصد وزنی اتیلن با زمان پلیمر شدن.

شده است [۶،۱۵]. شکل ۶ درصد دی ان در تریپلر را بر حسب زمان پلیمر شدن نشان می دهد.

همان طور که ملاحظه می شود مسأله تغییر ترکیب شیمیایی در مورد دی ان شدیدتر است، چون اولاً افزایش دی ان به سیستم بطور ناپیوسته انجام می گیرد که سبب می شود تا غلظت دی ان در محیط پلیمر شدن در حال کاهش باشد. ثانیاً پیوند دوگانه داخل حلقه دی ان بسیار فعال بوده و این مسأله سبب تشدید اثر غلظت و افزایش ناهمگنی دی ان در ترکیب تریپلر و جابه جایی شیمیایی می شود.

علاوه بر عوامل یاد شده تغییرات فعالیت کاتالیزور که قبلاً بحث شد، سبب می شود که فعالیت پلیمر شدن دی ان تابعی از زمان باشد و به شکل نمایی کاهش یابد.

نتایج مشابهی نیز توسط Marques, Huang و سایر محققان با سیستمهای کاتالیزوری بر پایه دیگر ترکیبات وانادیم گزارش شده است [۶، ۹، ۱۳].

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این پژوهش نشان می دهد که فعالیت سیستم کاتالیزوری $VCl_4/Al(iBu)_3/CHCl_3$ وابسته به زمان بوده و بتدریج کاهش می یابد. همچنین، کاهش فعالیت کاتالیزور برای مونومر پروپیلن به مراتب بیشتر از اتیلن است، بطوری که با گذشت زمان درصد اتیلن در تریپلر افزایش می یابد.

افزایش درصد اتیلن با زمان پلیمر شدن تقریباً خطی و با شیب ملایم رخ می دهد، ولی کاهش درصد ENB با پیشرفت پلیمر شدن از تابع نمایی پیروی می کند. تغییر ترکیب دی ان طی پلیمر شدن به مراتب بیشتر از اتیلن و پروپیلن است.

نتایج و بحث

در این مطالعه مشخص شد که فعالیت سیستم کاتالیزوری $VCl_4/Al(iBu)_3/CHCl_3$ برای پلیمر شدن مونومرهای اتیلن، پروپیلن و دی ان تغییر می کند که نتایج آزمایشهای انجام شده در جدول ۳ آمده است.

در شکل ۵، درصد اتیلن تریپلر بر حسب زمان پلیمر شدن ارائه شده است. همان طور که ملاحظه می شود، درصد اتیلن در تریپلر با گذشت زمان پلیمر شدن افزایش می یابد.

علت این رفتار ناشی از تغییرات فعالیت کاتالیزور است، واکنش پذیری کاتالیزور بر مبنای مقدار پلیمر تشکیل شده بر حسب گرم به ازای میلی مول کاتالیزور وانادیم در واحد زمان بر حسب ساعت و در فشار ۱ bar تعریف شده است که این واکنش پذیری برای اتیلن در مقایسه با پروپیلن افزایش یافته است.

مطالعات انجام گرفته روی مراکز فعال کاتالیزورهای زیگلر-ناتای بر پایه وانادیم نشان داده است که مراکز فعال دارای ظرفیت V^{+3} هستند. این مراکز فعال از احیای کاتالیزورهای با ظرفیتهای بیشتر بوسیله کمک کاتالیزور ایجاد می شوند و معمولاً مستقل از نوع لیگاندهای متصل به وانادیم اند [۱۱].

همچنین، مشخص شده است مراکز فعال V^{+3} طی پلیمر شدن به وسیله مونومرها و بویژه دی ان و حتی کمک کاتالیزور به مراکز با ظرفیت V^{+2} تبدیل می شوند. این مراکز، نسبت به پروپیلن و α -اولفینهای سنگینتر واکنش پذیری کمی نشان می دهند یا غیر فعال هستند. این امر سبب می شود که طی پلیمر شدن با گذشت زمان و افزایش مراکز با ظرفیت V^{+2} ، درصد اتیلن در تریپلر افزایش یافته و سبب تغییر ترکیب شیمیایی تریپلر گردد.

نتایج مشابهی در سیستمهای کاتالیزوری دیگر در منابع گزارش

مراجع

1. Strack P., Studies of Comonomer Distributions in Low Density Polyethylenes Using Temperature Rising Elution Fractionation and Stepwise Crystallization by DSC, *Polym. Int.*, **40**, 111-122, 1996.
2. Martino S.D. and Kelchtermans M., Determination of Composition of Ethylene-Propylene Rubbers Using ^{13}C NMR Spectroscopy, *J. Polym. Sci.*, **56**, 1781-1786, 1995.
3. Cheng H.N., Structural Factors and Tensile Properties of EPDM Prepared with Various Catalyst System, *Polym. Prepr.*, **17**, 143-144, 1984.
4. Walter P., Mader D. and Mulhaupt R., Influence of Comonomer Composition and Curing on Toughness of Isotactic Polypropylene Blended Together with Metallocene- EPDM and Ethylene/Propylene/Vinylcyclohexane Temperature, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 388-397, 2001.
5. Cesca S., The Chemistry of Unsaturated Ethylene-Propylene Based Terpolymers, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **10**, 1-230, 1975.
6. Wakatsuki K. and Sab H., Present State and Future of EPDM Synthesis, *Int. Polym. Sci. Tech.*, **21**, T/72-T/79, 1994.
7. Malambeg M. and Lofgren B., The Production of Ethylene/Propylene/5-Ethylidene 2-Norbornene Terpolymers Using Metallocene Catalyst: Polymerization, Characterization, and Properties of the Metallocene EPDM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 35-44, 1997.
8. Makhopadhyay P. and Das C.K., Effect of E/P Ratio on the Rheology and Morphology of Crosslinkable Polyethylene and EPDM Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 49-71, 1990.
9. Koroglanian S.A. and Harrison I.R., A Temperature Rising Elution Fractionation Study of Short Chain Branching Behavior in Ultra Low Density Polyethylene, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 731-736, 1996.
10. Filho A.A.D.S., Soares J.B.P. and Gialland G.B.D., Measurement and Mathematical Modelling of Molecular Weight and Chemical Composition Distributions of Ethylene/ α -Olefin Copolymers Synthesised with a Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1226-1234, 2000.
11. Al-Hillo M.R.Y., Hartill D., Holly M.A., Howard R.N. and Parsons I.W., Organomagnesium-Reduced Vanadium(IV) Based Catalyst for Olefin Polymerization, *Polymer*, **30**, 1336-1341, 1989.
12. Lehr M.H., Ziegler Polymerization of Olefins, Nature of the Catalyst Side, *Macromolecules*, **1**, 178-185, 1968.
13. Chien J.C.W., Zhengtian Y., Marques M. and Rausch M.D., Olefin Terpolymerization III, Symmetry, Sterics, and Monomer Structure in ansa-Zirconocen Catalysis of EPDM Structure, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2795-2801, 1995.
14. Chien J.C.W. and He D., Olefin Copolymerization with Metallocene Catalysts. Metallocene/Methylaluminoxane Catalyzed Olefin Terpolymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1609-1613, 1991.
15. Walton K.L., Ughes M. and Parrikh R., New Elastomer by Metallocene Catalysts, *Rubber Chem. Tech.*, **74**, 269-276, 2001.
16. Zohuri G.H., Vakili M., Jamjah R., Ahmadjo S. and Nekoomanesh M., Preparation of EPR and EPDM Elastomer Using Ziegler-Natta Type Catalyst of Vanadium, *6th Iranian Seminar on Polymer Science and Technology*, **68**, 2003.