

تعیین ساختار EPR سنتز شده با کاتالیست خیلی فعال زیگلر-ناتا

غلامحسین ظهوری^۱، محمدمهدی مرتضوی^۲، رقیه جم‌جاه^۲، سعید احمدجو^۲

۱-دانشگاه فردوسی، دانشکده علوم گروه شیمی

۲- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

G.Zohuri@proxy.ipi.ac.ir

کاتالیست بسیار فعال زیگلر-ناتا $TiCl_4$ بر پایه SiO_2 ، $MgCl_2$ ساخته شد و همپلیمریزاسیون اتیلن - پروپیلن در فاز دوغابی با استفاده از سیستم کاتالیستی $SiO_2/MgCl_2/TiCl_4/EB/TiBA/MPT/H_2$ در حلال هپتان صورت گرفت. ساختار زنجیری برای نمونه‌های EPR بدست آمده با درصد‌های اتیلن مختلف ۸۰٪، ۵۰٪، ۴۰٪، ۳۰٪ بررسی شد. مشخص گردید که افزایش درصد اتیلن باعث افزایش توزیع EEE و کاهش توزیع PPP می‌گردد. بهترین درصد اتیلن جهت تولید همپلیمر آمورف در درصد‌های ۳۰ تا ۵۰ درصد اتیلن در همپلیمر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست هتروژن زیگلر-ناتا؛ توزیع توالی مونومرها؛ لاستیک اتیلن/پروپیلن

مقدمه

از زمان کشف کاتالیست ZN تا به امروز این کاتالیست‌ها کاربرد وسیعی در صنایع و تولید پلیمرهای مهمی نظیر پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، EPR و PBR داشته است. پلیمریزاسیون لاستیک EPM بصورت عمومی با کاتالیست‌های هموژن زیگلر-ناتا بر پایه وانادیم مانند $VOCl_3$ ، VCl_4 [۱-۴] انجام می‌گرفته است. البته کاربرد کاتالیست‌های هموژن بر پایه تیتانیم و کاتالیست‌های متالوسن جهت تولید لاستیک EPR به تازگی کاربرد وسیعی پیدا کرده است [۵] خواص فیزیکی لاستیک EPR شدیداً وابسته به توزیع تسلسل مونومرها می‌باشد [۶-۱۰] روش

CNMR در میان روش‌های موجود تکنیک موثری جهت شناختن ساختار EPR می‌باشد [۱۱ و ۱۲]

تجربی

سیستم کاتالیستی $SiO_2/MgCl_2/TiCl_4/EB/MPT$ طبق روش خاصی تهیه گردید. همپلیمریزاسیون EPR با استفاده از این کاتالیست و $TiBA$ بعنوان کمک کاتالیست و با استفاده از دو الکترون دهنده اتیل بنزوات (EB) و پارا متیل تولوئات (MPT) انجام گرفت. لاستیک EPR در راکتور یک لیتری بوچی مدل bcp280 به صورت Semibatch که سیستم کنترل کننده دما و دور همزن و فشار را نیز به همراه دارد انجام گرفت. در راکتور ابتدا

نزدیک به مقادیر کاتالیست و انادیمی می‌باشد (در مقایسه با نمونه های مرجع ۱۲) این نتایج به این نکته تاکید دارند که کاتالیستهای زیگلر ناتا نسبت به کاتالیستهای متالوسون توزیع پراکنده تر و حالت آمورف تری دارند که می‌توان آن را مربوط به چند مکانی بودن کاتالیست زیگلر - ناتا در مقایسه با تک مکانی بودن مراکز فعال کاتالیستهای متالوسن دانست.

نتایج

۱. کاتالیست ساخته شده برای همپلیمریزاسیون اتیلن/پروپیلن فعالیت بالایی دارد.
۲. افزایش اتیلن باعث افزایش توزیع EEE و کاهش توزیع PPP می‌شود.
۳. مقدار اتیلن موجود در همپلیمر بین ۳۰ تا ۵۰ درصد بهترین مقادیر جهت تولید همپلیمر با توزیع متناوب دارند.

مراجع

1. Makino.K, Tsuda.K, Takaki.M, Makromolchem, 193, 341-349, 1992.
2. Krentsel.B.A,Kissin.Y.V,Klaner.V .J, Stotskag.L.L, In polymer and copolymers of Higher olefins, Hanser, Munich ,1992.
3. Claudio desanta Maria, L, polymer , 36, 2845-2849, 1995.
4. Cozewith.C, varstrate.G, ju.S, Macromolecules, 21, 3360-3370, 1988.
5. Kaminsky.W, Macromol.Symp, 174, 269-276, 2001.
6. Kim.H,Claudio de santa Maria .L, polymer; 35, 1336-1338, 1994.
7. Johanson.M.E, Plaomann.H.P, Rubber Chemistry and Technology, 59, 580-591, 1985.
8. Takawaki.K,Uozumi.T, Ahn.C.H, Sanai.T, Soga.K,Macromol chem Phys, 201,1279-1282, 2000.
9. Ko.Y.S, Woo.S.I, Macromol Chem Phys, 202,739-744, 2001.
10. Carmar.C.J, Harrington.R.A, wilkes.C.E, Macromolecules, 10, 536- 544, 1977.

500 cm^3 هپتان به داخل راکتور تزریق گردید سپس توسط گاز نیتروژن چندین بار گاززدایی شد، سپس بعد از اشیاع شدن راکتور توسط مونومرها ابتدا کمک کاتالیست ، سپس MPT و در انتها کاتالیست دو غابی و هیدروژن تزریق می‌گردد. فشار داخل راکتور در ۱ bar ثابت نگه داشته می‌شود و بعد از ۱ ساعت پلیمریزاسیون واکنش خاتمه داده می‌شود. پلیمر بدست آمده توسط متانول که بعنوان ضد حلال استفاده می‌شود جدا می‌گردد. نمونه‌های پلیمر توسط ۱ و ۴ دی کلرو بنزن حل شده و طیف سنجی ^{13}C NMR (Bruker DRX-500 Avance در دمای 90°C اندازه گیری گردید.

بحث و نتایج

طیفهای ^{13}C NMR برای ۴ نمونه همپلیمر EPR در شکل ۱ (در انتهای مقاله) نشان داده شده است. جدول ۱ نیز نواحی مختلف و نوع کربن آنها را مشخص کرده است توزیع توالی کومونومرها و طول توالی گروههای متیلن نسبت بین توزیع توالی مونومرها در معادلات ۱ تا ۶ آورده شده است.

$$\rho(\text{PPP})=k(I_A-I_B+I_D+0.5I_G+I_H) \quad (1)$$

$$\rho(\text{PPE+EPP})=k(2I_B+2I_D+I_G+I_H) \quad (2)$$

$$\rho(\text{EPE})=k(I_D) \quad (3)$$

$$\rho(\text{EEE})=5k(I_G+I_F-I_A-I_B+I_D+I_H) \quad (4)$$

$$\rho(\text{PEP})=k(I_H) \quad (5)$$

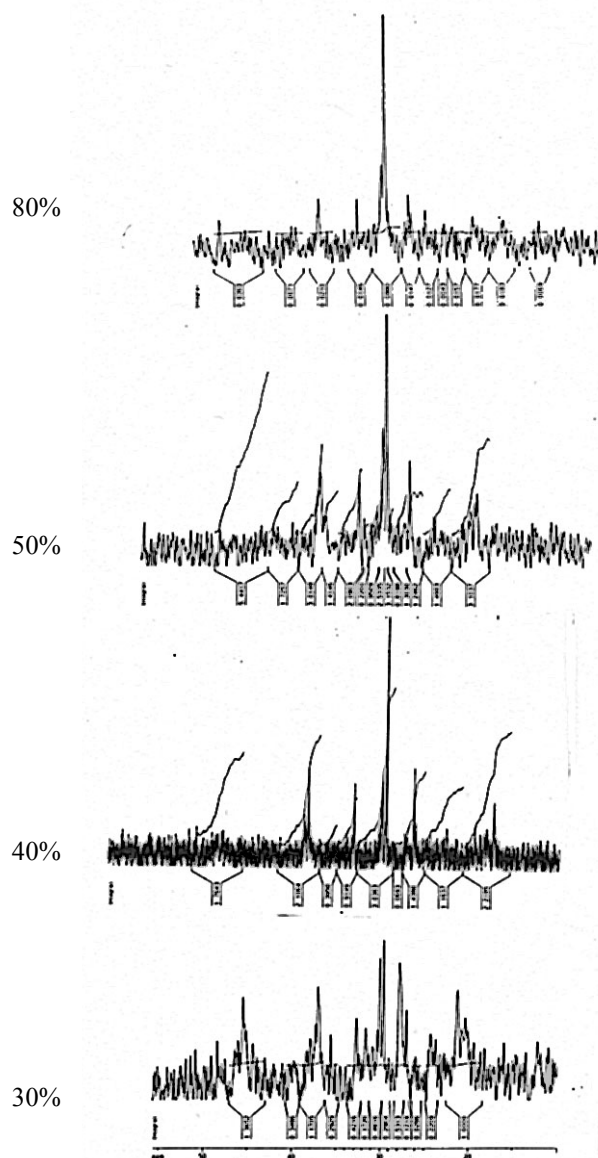
$$\rho(\text{PEE+EEP})=k(I_G) \quad (6)$$

که I_s سطح زیر انتگرال نواحی مشخص شده در جدول ۱ می‌باشد. اگر درصد پروپیلن در همپلیمر پایین باشد ناحیه F از ناحیه E بسختی تفکیک می‌شود. توزیع تسلسل مونومرهای بدست آمده از معادلات ۱ تا ۶ در جدول ۲ آورده شده است. این مقادیر بشدت به ترکیب همپلیمر وابسته می‌باشند و با افزایش درصد اتیلن در همپلیمر توزیع EEE افزایش یافته و توزیع PPP کاهش می‌یابد. در ناحیه بین ۳۰٪ تا ۵۰٪ اتیلن، توزیع متناوب و آمورف در همپلیمر بیشتر می‌شود.

این مقادیر که توسط کاتالیست Ti بدست آمده بالاتر از مقادیر کاتالیست (کاتالیست متالوسن) CGC و تقریباً

12. Wang.w.J, Zhu.S, Macromolecules
, 33, 1157-1162 , 2000.

11. Wang.w.J, Zhu.S, Park.S.J,
Macromolecules, 33, 5770-5776,
2000.



شکل ۱- طیفهای ^{13}C NMR نمونه های EPR با در صد های مختلف اتیلن

جدول ۱- مشخصات و نواحی مختلف طیف ^{13}C CNMR از لاستیک EPR

area	Integration	Chemical shift	Carbon type	Peak no
A	4305-48.5	48.1-45.3	S_{int}	1
B	36.1-39.8	38.8	$r\text{-}S_{\text{OT}}$	2
		38.4	$r\text{-}S_{\text{OS}}$	3
		37.9	$(m+\text{other})S_{\text{OT}}$	4
		37.6	$(m+\text{other})S_{\text{OS}}$	5
C	36.1-34.3	35.7	$r\text{-}S_{\text{OB}}$	6
		34.9	$(m+\text{other})S_{\text{OB}}$	7
D	32.4-34.3	33.8	T_{TT}	8
		33.5	T_{TS}	9
		33.2	T_{SS}	10
E	32.4-29.1	31.2	T_{PT}	11
		30.9	$T_{\text{IS(m)}}$	12
		30.85	S_{TT}	13
		30.8	T_{IS}	14
		30.4	S_{SS}	15
		28.7,28.6	S_{SS}	16
F	29.1-28.1	28.4	T_{PP}	17
G	28.1-25.8	27.8	S_{PT}	18
		27.45,27.3	S_{IS}	19
H	25.8-23.8	24.8,24.7	S_{PP}	20
I	22.5-18	22-21.3	$P_{\text{IS(mm)}}$	21
		21.3-20.6	$P_{\text{IP(mm)}}+ P_{\text{IS(m)}}+ P_{\text{IT(m)}}$	22
		20.6-19.5	$P_{\text{IS(TT)}}+ P_{\text{IT(T)}}+ P_{\text{IS(T)}}+ P_{\text{IT(TT)}}$	23

جدول ۲- توزیع توالی مونومر ها در همپلیمر EPR با در صدهای مختلف اتیلن

$\rho(\text{EEE})$	$\rho(\text{EPE})$	$\rho(\text{PEE+EEP})$	$\rho(\text{PEP})$	$\rho(\text{PPE+EPP})$	$\rho(\text{PPP})$	%Et	Samples
4.5	9	50	9.8	0	26.6	30	1
33.2	10.3	41.2	2.5	2.5	10.3	40	2
33.8	18.3	27	2.6	18.3	0	50	3
73.7	4.5	13.5	3	1.5	3.8	80	4