

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

رساله دکتری رشته شیمی گرایش آلی

# پلیمریزاسیون اولفین‌ها توسط کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی (LTM)

نگارنده: مهسا کیمیاقلم

اساتید راهنما

دکتر حسین نصر اصفهانی

دکتر غلامحسین ظهوری

استاد مشاور

دکتر علی کیوانلو

بهمن ۱۳۹۶

شماره: ۱۷۱۳، ۰۳  
تاریخ: ۲۴، ۱۱، ۹۶  
ویرایش:

باسمه تعالی



فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)  
(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود خانم مهسا کیمیاقلم دانشجوی دکتری رشته شیمی آلی به شماره دانشجویی ۹۲۱۵۵۳۵ ورودی مهر ماه سال ۱۳۹۲ در تاریخ ۹۶/۱۱/۱ از رساله نظری / عملی خود با عنوان: پلیمریزاسیون اولفین ها توسط کاتالیست های فلزات واسطه انتهایی (LTM) دفاع و با اخذ نمره ۱۹٫۷۱ به درجه عالی نائل گردید.

<input type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	<input checked="" type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱	دکتر حسین نصرافهانی	استاد راهنمای اول	دانشیار	
۲	دکتر غلامحسین ظهیری	استاد راهنمای دوم	استاد	
۳	دکتر علی کیوانلو	مشاور	دانشیار	
۴	دکتر محمد باخرد	استاد مدعو داخلی	استاد	
۵	دکتر نوید رمضانیان	استاد مدعو خارجی	استادیار	
۶	دکتر حسین بهنیاقر	استاد مدعو خارجی	استاد	
۷	دکتر حسین نیکوفرد	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده	دانشیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی خانم مهسا کیمیاقلم بعمل آید.



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی فیروززایی  
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

پاس یکران پروردگار یکتارا

که هستیم بخشید

و به طریق علم و دانش رهنمونم شد

و به بهشتین رحروان علم و دانش مفتخرم نمود

و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیم ساخت.

خدا را شکر

به خاطر حفظ لحظه های زندگی ام...

داشته ها و نداشته هایم...

شادی ها و غم هایم...

چه سگفت آور است کذر زندگی از هزاران پیچ و خم زمان، هر بار که در میان می ایستی شروعی دیگر در پیش روی می بینی و چون پیش بگری

زندگی همیشه در آغاز است. در این پایان نه تنها این اوراق مکتوب بلکه ناب ترین لحظات زندگی را تقدیم می دارم:

به او که آموخت مرا تا بیا موزم

استاد گرامی جناب آقای پر فور ظهوری

به آنان که مهر آسانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است.

به پدر و مادر عزیزم

که هر چه آموختم در کتب عشق شان آموختم و هر چه بگو شتم قطره ای از دریای بی کران مهربانی شان را پاس نتوانم بگویم...

به همسر

که همراه و رفیق راهم بود.

به پسر عماد رضا

که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من است.

کران سنگ ترا ز این ارزان ندانم تا به خاک پستان نثار کنم؛ باشد که حاصل تلاشم نسیم کوند، غبار محبتگیتان را بزداید.

## مشکر و قدردانی

سپاس و ستایش مرخداي راجل جلاله که آثار قدرت او بر چهره‌ی روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، در فشان. آفریدگاری که خویشن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت یازماید. پاسکزار پدر و مادر بزرگوارم، آن دو فرشته‌ای که از خواسته‌هایشان گذشتند، سختی‌ها را به جان خریدند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده‌ام برسم. بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی‌شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگارم. اما بر حسب وظیفه و از باب قدردانی از استاد فریخته و کراتقدر جناب آقای پرفور نفوری که علاوه بر اندیشه و تفکر، قلب و روح من در جوار ایشان تعالی یافت؛ بحال مشکر و قدردانی را دارم. از اساتید محترم جناب آقای پرفور غلامحسین نفوری و جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی به خاطر سعی صدر و راهبانی‌های خردمندان و ارزشمنشان در به‌ثمر رسیدن این پژوهش صمیمانه قدردانی و تشکر می‌نمایم. از استاد فرزانه جناب آقای دکتر علی کیوانلو که مرا با شند شیرین تحقیق و پژوهش آشنا نمودند پاسکزارم. از استاد ارجمند جناب آقای دکتر نوید رمضانیان به پاس زحمات و لطف بی‌دریغشان پاسکزارم. از اساتید عالی قدر آقایان دکتر محمدباخره، دکتر نوید رمضانیان و دکتر حسین بنیافر که زحمت داور و بازخوانی پایان‌نامه اینجانب را تقبل فرمودند صمیمانه تشکر می‌کنم. از آقای مصطفی خوش صفت به خاطر تجربیاتی که در اختیار من گذاشتند و از دوستانم در آزمایشگاه پلیمر دانشگاه فردوسی که در انجام این پروژه با من همراهی کردند تشکر می‌کنم.

از مجموعه دانشگاه فردوسی مشهد و دانشگاه صنعتی شاهرود بابت همیاری و فراهم نمودن شرایط جهت انجام این پروژه پاسکزارم.

از همسر و پسر عزیزم که وجودشان شادی بخش و مایه آرامش و دلگرمی من است؛ بسیار تشکر می‌کنم.

از درگاه ایزدمنان سلامتی و توفیق روزافزون برای تمامی این عزیزان خواستارم.

## تعمیرنامه

اینجانب مهسا کیمیا قلم دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه پلیمریزاسیون اولفین ها توسط کاتالیست های فلزات واسطه انتهایی (LTM) تحت راهنمایی آقایان دکتر حسین نصر اصفهانی و دکتر غلامحسین ظهوری متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافت های آن ها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

## تاریخ

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## حکیده

لیگاند  $N',N$ -بیس (۲،۶-دی بنزهیدریل) (۴- (اتوکسی فنیل) بوتان-۲،۳-دی ایمین از طریق واکنش چند مرحله‌ای و کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی ایمین مربوطه بر پایه نیکل (II) و پالادیم (II) تهیه و شناسایی شدند. این کاتالیزورهای LTM برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار هر دو کمپلکس بهینه شده و پارامترهای نظری ارائه شده است. اثر متغییرهای واکنش مانند دمای پلیمریزاسیون، نسبت مولی کمک کاتالیزور به کاتالیزور و فشار مونومر بر پلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. هر دو کاتالیزور  $\alpha$ -دی ایمین نشان دادند که در دمای بالا، تا حدود  $90^\circ\text{C}$ ، بسیار مقاومند. بیشترین فعالیت کاتالیزور بر پایه نیکل ( $494 \text{ kg PE}/(\text{mol cat.h})$ )، در نسبت مولی  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]=600:1$ ،  $t_p = 90^\circ\text{C}$  و  $P = 5 \text{ bar}$  (فشار مونومر) و بیشترین فعالیت کاتالیزور مبتنی بر پالادیم ( $330 \text{ kg PE}/(\text{mol cat.h})$ )، در  $2$  اکی‌والان (فشار مونومر)  $\text{NaBAF}$  (cocatalyst)،  $t_p = 40^\circ\text{C}$  و  $P = 5 \text{ bar}$  به دست آمد. پلیمریزاسیون با استفاده از سیستم کاتالیزوری دوتایی، کمپلکس نیکل و پالادیم با سیستم‌های کاتالیزوری منفرد مربوطه، در پلیمریزاسیون اتیلن مقایسه شد. در مطالعه سیستم‌های کاتالیزوری، میانگین وزن مولکولی، MWD سیستم پلیمریزاسیون دوتایی، بین مقادیر مربوط به پلیمریزاسیون کاتالیزوری منفرد بود. آنالیز GPC مقادیر MWD باریک  $1/44$  برای کاتالیزور مبتنی بر نیکل،  $1/83$  برای کاتالیزور مبتنی بر پالادیم و  $1/61$  برای سیستم کاتالیزور دوتایی نشان داد. باین حال، فعالیت سیستم کاتالیزوری دوتایی کمتر از کاتالیزورهای منفرد بود. پلی اتیلن‌های به دست آمده دارای وزن مولکولی تقریباً بالایی در حدود  $1 \times 10^5$  است. دانسیته شاخه پلی اتیلن تولید شده توسط سیستم کاتالیزوری دوتایی ( $30$  شاخه به ازای هر  $1000$  کربن) پایین تر از کاتالیزور مبتنی بر نیکل ( $51$  شاخه به ازای هر  $1000$  کربن) و پالادیم ( $40$  شاخه به ازای هر  $1000$  کربن) است. مطالعه XRD زنجیره پلیمری نشان داد که بلورینگی بالاتر در نمونه‌های با تعداد شاخه کمتر به دست آمده است. همچنین FT-IR تأیید کرد که تمام پلی اتیلن‌های به دست آمده از نوع پلی اتیلن با دانسیته پایین (LDPE) هستند. علاوه بر این، نانو کامپوزیت PE / MWCNT سنتز شده از طریق پلیمریزاسیون درجا، پایداری حرارتی  $27$  درجه سانتی‌گراد بالاتر (در حضور  $3/88$  MWCNT) نسبت به نمونه پلی اتیلن خالص نشان می‌دهد. بررسی مورفولوژی نمونه‌ها توسط SEM نشان داد که مورفولوژی کاتالیزور پالادیم و پلی اتیلن تهیه شده مطابق پدیده نسخه‌برداری تقریباً کروی می‌باشد. و MWCNT ها به‌عنوان پل و پوشاننده در ماتریس پلیمر عمل می‌کنند. همچنین تصاویر SEM برای کاتالیزور مبتنی بر نیکل و پلی اتیلن تهیه شده با آن آمورف است. مورفولوژی پلی اتیلن به دست آمده با سیستم کاتالیزوری دوتایی مشابه هر دو کاتالیزور می‌باشد.

**کلیدواژه:** پلیمریزاسیون کاتالیزوری، کاتالیزور LTM، کاتالیزور  $\alpha$ -دی ایمین، پلیمریزاسیون اتیلن، پلیمریزاسیون کاتالیزوری دوتایی، LDPE، نانو کامپوزیت.



## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- 1) Single and Binary Catalyst Systems Based on Nickel and Palladium in Polymerization of Ethylene, *Applied Organometallic Chemistry*, (2017), e4153.
- 2) Synthesis of polyethylene and PE/MWCNT composite using a spherical bulky  $\alpha$ -diimine Pd(II) catalyst, *Inorganica Chimica Acta*, 464 (2017) 99–107.
- 3) A New Pd(II)  $\alpha$ -Diimine Catalyst for Polymerization of Ethylene, 12<sup>th</sup> *International Seminar on Polymer Science and Technology*, 2016, 551, Tehran, Iran.
- 4) A New Ni(II)  $\alpha$ -Diimine Catalyst for High Temperature Ethylene Polymerization, 1<sup>st</sup> *Iranian Applied Chemistry Seminar*, 2016, 205, Tabriz, Iran.
- 5) Synthesis of PE/MWCNT Composite Using a Bulky  $\alpha$ -Diimine Pd(II) Catalyst through *in situ* polymerization, 25<sup>th</sup> *Iranian Seminar of Organic Chemistry*, 2017, Tehran, Iran.
- 6) Polymerization of ethylene using a mixed  $\alpha$ -diimine catalysts based on Ni & Pd, 25<sup>th</sup> *Iranian Seminar of Organic Chemistry*, 2017, Tehran, Iran.

By: Mahsa Kimiaghalam, Hossein Nasr Isfahani, Gholamhossein Zohuri\*, Ali Keivanlooa

Correspondence to: G. H. Zohuri (E-mail: zohuri@um.ac.ir)



## فهرست مطالب

۱	مقدمه	۲
۱-۱	پلی اولفین ها	۳
۲-۱	تاریخچه تولید پلی اتیلن	۴
۳-۱	ساختار پلی اتیلن	۵
۴-۱	خواص پلی اتیلن	۷
۱-۴-۱	خواص فیزیکی (چگالی)	۷
۲-۴-۱	خواص حرارتی	۱۰
۵-۱	پلیمریزاسیون اتیلن	۱۱
۱-۵-۱	پلیمریزاسیون رادیکالی	۱۱
۲-۵-۱	پلیمریزاسیون کاتالیزوری اتیلن	۱۱
۶-۱	کاتالیزورهای پلیمریزاسیون اولفین ها	۱۲
۱-۶-۱	کاتالیزگرهای چند سایتی	۱۲
۲-۶-۱	کاتالیزگرهای تک سایتی	۱۳
۷-۱	توسعه کاتالیزگرهای پلیمریزاسیون	۱۵
۸-۱	کاتالیزگرهای با کی لیت دودندانه ای $N,N$ ( $\alpha$ -دی ایمین)	۱۶
۹-۱	تأثیر نوع فلز واسطه	۱۸
۱۰-۱	اثر استخلاف های حلقه آریل	۱۹
۱۱-۱	طراحی لیگاندهای جدید دی ایمینی	۲۲
۱۲-۱	سنتز لیگاندهای $\alpha$ -دی ایمین	۲۶
۱۳-۱	واکنش لیگاندها با پیش ماده کاتالیزور	۲۶
۱۴-۱	کمک کاتالیزور	۲۸
۱۵-۱	مکانیسم پلیمریزاسیون زیگلر-ناتا	۲۹

- ۱-۱۶ مکانیسم پلیمریزاسیون کاتالیزگرهای فلزات واسطه انتهایی (LTM) ..... ۳۱
- ۱-۱۶-۱ ایزومریزاسیون و تشکیل شاخه ..... ۳۳
- ۱-۱۷ سینتیک پلیمریزاسیون ..... ۳۸
- ۱-۱۸ مخلوط کاتالیزورها در پلیمریزاسیون ..... ۴۱
- ۱-۱۹ نانو کامپوزیت‌ها ..... ۴۱
- ۱-۲۰ انگیزه تحقیق ..... ۴۲
- ۱-۲۱ اهداف پروژه ..... ۴۳
- ۲ بحث و نتیجه‌گیری ..... ۴۶
- ۲-۱ مقدمه ..... ۴۶
- ۲-۲ سنتز و شناسایی ساختار لیگاند و کمپلکس ..... ۴۷
- ۲-۲-۱ سنتز لیگاند  $N',N$ -بیس(۲،۶-دی بنزهیدریل) ۴-(اتوکسی فنیل) بوتان-۲،۳-دی‌ایمین (۲) ..... ۴۷
- ۲-۲-۲-۱-۱ مرحله اول: سنتز آنیلین استخلاف‌دار (۱) ..... ۴۸
- ۲-۲-۲-۱-۲ مرحله دوم سنتز لیگاند (۲) ..... ۴۹
- ۲-۲-۲-۲ سنتز کمپلکس  $N',N$ -بیس(۲،۶-دی بنزهیدریل) ۴-(اتوکسی فنیل) بوتان-۲،۳-دی‌ایمین (۳) ..... ۵۰
- ۲-۲-۲-۳ سنتز کمپلکس  $N',N$ -بیس(۲،۶-دی بنزهیدریل) ۴-(اتوکسی فنیل) بوتان-۲،۳-دی‌ایمین (۴) ..... ۵۱
- ۲-۳ پلیمریزاسیون ..... ۵۲
- ۲-۳-۱ بررسی تکرارپذیری پلیمریزاسیون با کاتالیزور زیگلر-ناتا ..... ۵۳
- ۲-۳-۲ بررسی پلیمریزاسیون با کاتالیزور  $N',N$ -بیس(۲،۶-دی بنزهیدریل) ۴-(اتوکسی فنیل) بوتان-۲،۳-دی‌ایمین (۳) ..... ۵۴
- ۲-۳-۳-۱ اثر غلظت کمک کاتالیزور MAO (نسبت مولی  $[Al]/[Ni]$ ) بر پلیمریزاسیون ..... ۵۴
- ۲-۳-۳-۲ اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور (۳) ..... ۵۶
- ۲-۳-۳-۳ اثر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزور (۳) ..... ۵۹

- ۴-۲-۳-۲ تأثیر دمای پلیمریزاسیون بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳) ..... ۶۱
- ۵-۲-۳-۲ تأثیر فشار پلیمریزاسیون بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳) ..... ۶۲
- ۶-۲-۳-۲ مطالعه مورفولوژی نمونه‌های پلیمری و کاتالیزور (۳) ..... ۶۳
- ۳-۳-۲ کاتالیزور  $N',N$ -بیس(۶،۲-دی بنزهیدریل) ۴-(اتوکسی فنیل) بوتان-۳،۲-دی ایمین) پالادیم متیل کلرید (۴) ..... ۶۷
- ۱-۳-۳-۲ اثر غلظت کمک کاتالیزور بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور(۴) ..... ۶۷
- ۲-۳-۳-۲ اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) ..... ۶۹
- ۳-۳-۳-۲ اثر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) ..... ۷۱
- ۴-۳-۳-۲ بررسی تأثیر دمای پلیمریزاسیون بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۴) ..... ۷۳
- ۵-۳-۳-۲ بررسی تأثیر فشار پلیمریزاسیون بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۴) ..... ۷۴
- ۶-۳-۳-۲ مطالعه مورفولوژی نمونه‌های پلیمری و کاتالیزور(۴) ..... ۷۵
- ۴-۳-۲ بررسی اختلاط دو نوع کاتالیزور نیکل و پالادیم تهیه شده ..... ۸۰
- ۱-۴-۳-۲ بهینه‌سازی نسبت کمک کاتالیزورها ..... ۸۰
- ۲-۴-۳-۲ تأثیر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون ..... ۸۱
- ۳-۴-۳-۲ اثر اختلاط کاتالیزور بر مقاومت حرارتی پلیمر ..... ۸۳
- ۴-۴-۳-۲ اثر اختلاط کاتالیزور بر الگوی XRD پلیمر ..... ۸۶
- ۵-۴-۳-۲ اثر اختلاط کاتالیزور بر توزیع جرم مولکولی پلیمر ..... ۸۷
- ۶-۴-۳-۲ اثر اختلاط کاتالیزور بر ساختار پلیمر ..... ۸۹
- ۷-۴-۳-۲ اثر اختلاط کاتالیزور بر مورفولوژی پلیمر ..... ۹۵
- ۴-۲ تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره ..... ۹۸
- ۱-۴-۲ اثر افزودنی بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن ..... ۹۸
- ۲-۴-۲ اثر افزودنی نانولوله‌های کربنی بر مقاومت حرارتی نمونه‌های پلیمری ..... ۹۹

۳-۴-۲	بررسی میزان شاخه‌دارشدن در کامپوزیت‌های MWCNT/PE	۱۰۱
۴-۴-۲	مطالعه اثر افزودنی نانولوله‌های کربنی بر مورفولوژی پلیمرها	۱۰۳
۵-۲	مطالعه تئوری و مقایسه ساختارهای بهینه کاتالیزورهای (۳)، (۴) و برخی فاکتورهای مؤثر در فعالیت آن‌ها	۱۰۶
۶-۲	مطالعه سینتیک پلیمریزاسیون	۱۱۰
۷-۲	پلیمریزاسیون با سایر کاتالیزورها	۱۱۲
۸-۲	نتیجه‌گیری	۱۱۳
۹-۲	آینده‌نگری	۱۱۶
۳	بخش تجربی	۱۱۸
۱-۳	مقدمه	۱۱۸
۲-۳	مواد	۱۱۸
۱-۳-۳	گلوباکس	۱۱۹
۲-۳-۳	راکتور پلیمریزاسیون	۱۲۰
۳-۳-۳	ستون تزریق مونومر	۱۲۱
۴-۳-۳	سیرکولاتور	۱۲۱
۵-۳-۳	پمپ خلأ	۱۲۱
۶-۳-۳	سیستم نگهداری و انتقال اجزای کاتالیزور	۱۲۱
۷-۳-۳	دستگاه تعیین نقطه ذوب	۱۲۱
۸-۳-۳	طیف سنج مادون قرمز	۱۲۲
۹-۳-۳	طیف سنج جرمی	۱۲۲
۱۰-۳-۳	آنالیز عنصری CHN	۱۲۲
۱۱-۳-۳	طیف سنجی رزونانس مغناطیسی	۱۲۲
۱۲-۳-۳	دستگاه پراش اشعه ایکس XRD	۱۲۳
۱۳-۳-۳	میکروسکوپ الکترونی پویشی	۱۲۳
۱۵-۳-۳	آنالیز گرماسنجی وزنی	۱۲۴

- ۱۲۵..... کروماتوگرافی ژل تراوایی ۱۶-۳-۳
- ۱۲۵..... اندازه گیری ویسکوزیته ذاتی ۱۷-۳-۳
- ۱۲۶..... نرم افزار گوسین ۱۸-۳-۳
- ۱۲۷..... روش خالص سازی و خشک کردن حلال های مورد استفاده ۴-۳
- ۱۲۷..... تولوئن ۱-۴-۳
- ۱۲۸..... دی کلرومتان ۲-۴-۳
- ۱۲۸..... دی اتیل اتر ۳-۴-۳
- ۱۲۹..... واکنش ها ۵-۳
- ۱-۵-۳ سنتز لیگاند  $N',N$ -بیس (۲،۶-دی بنزهیدریل) -۴- (اتوکسی فنیل) - بوتان -۳،۲- دی ایمین ۱۲۹.....
- ۱۲۹..... خالص سازی پارا- اتوکسی آنیلین ۱-۱-۵-۳
- ۱۲۹..... سنتز ۲-۱-۵-۳ بیس (دی فنیل متیل) -۴- اتوکسی آنیلین (۱) ۱۲۹.....
- ۳-۱-۵-۳ سنتز لیگاند  $N',N$ -بیس (۲،۶-دی بنزهیدریل) -۴- (اتوکسی فنیل) بوتان -۳،۲- دی ایمین (۲) ۱۳۰.....
- ۲-۵-۳ سنتز کاتالیزور  $N',N$ -بیس (۲،۶-دی بنزهیدریل) -۴- (اتوکسی فنیل) بوتان -۳،۲- دی ایمین (نیکل دی برمید (۳) ۱۳۱.....
- ۳-۵-۳ سنتز کاتالیزور  $N',N$ -بیس (۲،۶-دی بنزهیدریل) -۴- (اتوکسی فنیل) بوتان -۳،۲- دی ایمین (پالادیم متیل کلرید (۴) ۱۳۱.....
- ۴-۵-۳ سنتز کمک کاتالیزور آلکیل آلومینوکسان ۱۳۲.....
- ۵-۵-۳ کاتالیزور Avant ZN ۱۳۲.....
- ۶-۵-۳ محلول کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیوم ۱۳۳.....
- ۷-۵-۳ پلیمریزاسیون اتیلن ۱۳۳.....
- ۱-۷-۵-۳ پلیمریزاسیون در فشار پایین اتیلن ۱۳۴.....
- ۲-۷-۵-۳ پلیمریزاسیون در فشار بالای اتیلن ۱۳۵.....
- ۳-۷-۵-۳ سنتز نانوکامپوزیت ۱۳۵.....

پیوست‌ها ..... ۱۳۸

مراجع ..... ۱۷۴



# فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول</b>
۴	شکل ۱-۱ نمایش شماتیک ریزساختار پلی اتیلن.....
۵	شکل ۲-۱ واکنش کلی پلیمریزاسیون اولفین‌ها .....
	شکل ۳-۱ الف) ساختار کلی $\alpha$ -دی ایمین ( $R, R', R''=H, aryl, 1^\circ alkyl, 2^\circ alkyl, 3^\circ alkyl, \dots$ ) و
۱۶	ب) مشتقات فلز-هالید $\alpha$ -دی ایمین با عدد کوردیناسیون پایین.....
	شکل ۴-۱ ساختار کلی کاتالیست‌های خانواده بروخارت: بیس آریل $\alpha$ -دی ایمین نیکل و
۱۷	پالادیم (II).....
	شکل ۵-۱ مراکز کوئوردینانسیونی محوری و استوایی فلز مرکزی در کمپلکس‌های دی
۱۹	ایمین و برهم‌کنش‌های فضایی آن‌ها با استخلاف‌های ارتوحلقه‌های آریل.....
۲۱	شکل ۶-۱ چند نمونه از کاتالیزورهای $\alpha$ -دی ایمینی .....
۲۳	شکل ۷-۱ غیرفعال شدن کاتالیزور طی فعال شدن پیوند C-H لیگاند.....
۲۴	شکل ۸-۱ مکانیسم غیرفعال شدن کاتالیزور دارای گروه‌کننده الکترون.....
۲۵	شکل ۹-۱ اصلاح اسکلت ساختاری کاتالیزور $\alpha$ -دی ایمین .....
۲۶	شکل ۱۰-۱ سنتز لیگاندهای $\alpha$ -دی ایمین .....
۲۶	شکل ۱۱-۱ سنتز کمپلکس‌های $\alpha$ -دی ایمین نیکل (II).....
۲۷	شکل ۱۲-۱ سنتز کمپلکس‌های $\alpha$ -دی ایمین پالادیم (II).....
	شکل ۱۳-۱ تشکیل کمپلکس کاتیونی به‌وسیله‌ی جایگزینی یون کلرید با استونیتریل در
۲۷	حضور بورات .....

- شکل ۱-۱۴ تشکیل کمپلکس کاتیونی در حضور مونومر متیل اکریلات..... ۲۷
- شکل ۱-۱۵ برخی ساختارهای پیشنهادی متیل آلومینوکسان ..... ۲۹
- شکل ۱-۱۶ مکانیسم پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتا..... ۳۰
- شکل ۱-۱۷ مکانیسم پلیمریزاسیون کاتالیستهای LTM ..... ۳۱
- شکل ۱-۱۸ فرایند پویای تبدیل گونه حدواسط  $\beta$ -آگوستیک ..... ۳۲
- شکل ۱-۱۹ مکانیسم تشکیل شاخه در طول پلیمریزاسیون ..... ۳۵
- شکل ۱-۲۰ الگوی ساده‌سازی شده‌ی ایزومریزاسیون حرکت زنجیره‌ای ..... ۳۶
- شکل ۱-۲۱ مسیرهای ممکن جایگیری آلفا اولفین‌ها با استفاده از کاتالیزور آلفا دی‌ایمین نیکل..... ۳۶
- شکل ۱-۲۲ مسیرهای جایگیری مونومر نشان‌دار شده با  $^{13}\text{C}$  ..... ۳۷

## فصل دوم

- شکل ۲-۱ ساختار کمپلکس بیس(تری فنیل فسفین)پالادیم(II) دی کلرید (ترکیب شماره ۵)..... ۵۳
- شکل ۲-۲ نمودار تأثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۳)..... ۵۵
- شکل ۲-۳ نمودار تأثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور(۳)..... ۵۷
- شکل ۲-۴ منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC پلیمرهای تهیه‌شده با کاتالیزور (۳) در دماهای مختلف..... ۵۸
- شکل ۲-۵ نمودار تأثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور(۳)..... ۶۰
- شکل ۲-۶ منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC پلیمرهای تهیه‌شده با کاتالیزور (۳) در فشارهای مختلف..... ۶۱

- شکل ۲-۷ نمودار تأثیر دما بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳)..... ۶۲
- شکل ۲-۸ نمودار تأثیر فشار بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳)..... ۶۳
- شکل ۲-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل (با بزرگنمایی ۶۰۰۰)..... ۶۴
- شکل ۲-۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل (با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰)..... ۶۴
- شکل ۲-۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۹، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل (با بزرگنمایی ۲۵۰)..... ۶۵
- شکل ۲-۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۹، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل (با بزرگنمایی ۲۵۰۰)..... ۶۵
- شکل ۲-۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۹، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل (با بزرگنمایی ۷۰۰۰)..... ۶۶
- شکل ۲-۱۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۹، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل (با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰)..... ۶۶
- شکل ۲-۱۵ نمودار تأثیر غلظت کمک کاتالیزور بورات بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۴)..... ۶۸
- شکل ۲-۱۶ نمودار تأثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۴)..... ۷۰
- شکل ۲-۱۷ نمودار DSC پلیمر تولید شده با کاتالیزور (۴) در دماهای مختلف..... ۷۱
- شکل ۲-۱۸ نمودار تأثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۴)..... ۷۲
- شکل ۲-۱۹ نمودار DSC پلیمر تولید شده با کاتالیزور (۴) در فشارهای مختلف..... ۷۳

- شکل ۲-۲۰ نمودار تأثیر دما بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۴) ..... ۷۴
- شکل ۲-۲۱ نمودار تأثیر فشار بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۴) ..... ۷۵
- شکل ۲-۲۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور (۴)، ( با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰). ۷۶
- شکل ۲-۲۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور (۴)، ( با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰). ۷۶
- شکل ۲-۲۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۳، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۲۰۰۰) ..... ۷۷
- شکل ۲-۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۳، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۵۰۰۰) ..... ۷۷
- شکل ۲-۲۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۳، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰) ..... ۷۸
- شکل ۲-۲۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۱۸، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۲۵۰۰) ..... ۷۸
- شکل ۲-۲۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۱۸، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۷۰۰۰) ..... ۷۹
- شکل ۲-۲۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۱۸، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰) ..... ۷۹
- شکل ۲-۳۰ نمودار تأثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ..... ۸۱
- شکل ۲-۳۱ نمودار بررسی تأثیر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ..... ۸۲

- شکل ۲-۳۲ نمودار DSC پلیمر تولیدشده با اختلاط کاتالیزورهای (۳) و (۴) در دماهای مختلف..... ۸۳
- شکل ۲-۳۳ نمودار آنالیز گرماسنجی حرارتی سه نمونه پلیمر تهیه شده با کاتالیزورهای ۳، ۴ و اختلاط آن‌ها..... ۸۵
- شکل ۲-۳۴ نمودار مشتق توزین حرارتی سه نمونه پلیمر تهیه شده با کاتالیزورهای ۳، ۴ و اختلاط آن‌ها..... ۸۵
- شکل ۲-۳۵ نواحی بلورین تشکیل شده در نمونه‌های پلیمر سنتز شده توسط کاتالیزورهای متفاوت..... ۸۷
- شکل ۲-۳۶ توزیع جرم مولکولی در سه نمونه پلیمر آزمون ۹، ۱۸ و ۲۵..... ۸۸
- شکل ۲-۳۷ طیف  $^{13}\text{CNMR}$  پلی اتیلن I، II و III و ارائه ریزساختار پیشنهادی ..... ۹۳
- شکل ۲-۳۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ( با بزرگنمایی ۲۵۰) ..... ۹۵
- شکل ۲-۳۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ( با بزرگنمایی ۲۵۰۰) ..... ۹۶
- شکل ۲-۴۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ( با بزرگنمایی ۷۰۰۰) ..... ۹۶
- شکل ۲-۴۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ( با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰) ..... ۹۷
- شکل ۲-۴۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ( با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰) ..... ۹۷
- شکل ۲-۴۳ نمودار گرماسنجی حرارتی دو نمونه نانوکامپوزیت و نمونه مرجع پلیمری ..... ۱۰۰
- شکل ۲-۴۴ نمودار مشتق توزین حرارتی دو نمونه نانوکامپوزیت و نمونه مرجع پلیمری ..... ۱۰۱

- شکل ۲-۴۵ مقایسه طیف‌های FTIR کامپوزیت با درصدهای متفاوت MWCNT و پلی‌اتیلن ..... ۱۰۲
- شکل ۲-۴۶ مقایسه میزان شاخه‌ای شدن در کامپوزیت با درصدهای متفاوت MWCNT و پلی‌اتیلن ..... ۱۰۲
- شکل ۲-۴۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت، نمونه ۳۴ (۱/۴۶٪) MWCNT با بزرگنمایی ۵۰۰ ..... ۱۰۳
- شکل ۲-۴۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت، نمونه ۳۴ (۱/۴۶٪) MWCNT با بزرگنمایی ۷۰۰۰ ..... ۱۰۴
- شکل ۲-۴۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت، نمونه ۳۴ (۱/۴۶٪) MWCNT با بزرگنمایی ۲۵۰۰۰ ..... ۱۰۴
- شکل ۲-۵۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت، نمونه ۳۵ (۳/۸۸٪) MWCNT با بزرگنمایی ۵۰۰ ..... ۱۰۵
- شکل ۲-۵۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت، نمونه ۳۵ (۳/۸۸٪) MWCNT با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ ..... ۱۰۵
- شکل ۲-۵۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت، نمونه ۳۵ (۳/۸۸٪) MWCNT با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ ..... ۱۰۶
- شکل ۲-۵۳ ساختار بهینه‌شده کاتالیزور (۳) ..... ۱۰۸
- شکل ۲-۵۴ ساختار بهینه‌شده کاتالیزور (۴) ..... ۱۰۸
- شکل ۲-۵۵ نمودار بررسی اثر زمان بر میزان مصرف مونومر اتیلن کاتالیزور (۳)، آزمون ۲ ..... ۱۱۱
- شکل ۲-۵۶ نمودار بررسی اثر زمان بر میزان مصرف مونومر اتیلن کاتالیزور (۴) آزمون ۱۸ ..... ۱۱۱
- شکل ۲-۵۷ نمودار بررسی اثر زمان بر میزان مصرف مونومر اتیلن اختلاط کاتالیزورهای (۳) و (۴)، آزمون ۲۹ ..... ۱۱۲

شکل ۲-۵۸ نمودار بررسی اثر زمان بر مصرف مونومر اتیلن در تهیه‌ی نانو کامپوزیت نمونه‌ی

۱۱۲ ..... ۳۴

## فصل سوم

شکل ۳-۱ نمای شماتیک سیستم استفاده شده جهت پلیمریزاسیون اتیلن..... ۱۲۰

شکل ۳-۲ سیستم مورد استفاده جهت خشک نمودن تولوئن ..... ۱۲۸

## فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱ تاریخچه تحقیقات در زمینه‌ی پلی‌اتیلن .....	۶
جدول ۱-۲ محدوده دانسیته و ویژگی انواع پلی‌اتیلن متداول .....	۹
جدول ۱-۲ بررسی تکرارپذیری هوموپلیمریزاسیون اتیلن .....	۵۳
جدول ۲-۲ بررسی اثر غلظت MAO بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۳) .....	۵۵
جدول ۳-۲ بررسی اثر دما بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۳) .....	۵۷
جدول ۴-۲ بررسی اثر فشار بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۳) .....	۶۰
جدول ۵-۲ بررسی اثر غلظت NaBAF بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۴).....	۶۸
جدول ۶-۲ بررسی اثر دما بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۴) .....	۷۰
جدول ۷-۲ بررسی اثر فشار بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۴) .....	۷۲
جدول ۸-۲ بررسی اثر کمک کاتالیزور بر پلیمریزاسیون اتیلن با مخلوط کاتالیزور (۳) و (۴)	۸۱
جدول ۹-۲ تأثیر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) .....	۸۲
جدول ۱۰-۲ اثر اختلاط کاتالیزور بر مقاومت حرارتی پلیمر .....	۸۴
جدول ۱۱-۲ نتایج حاصل از بررسی برخی از نمونه‌ها به وسیله GPC و <sup>1</sup> HNMR .....	۸۸

جدول ۲-۱۲	جابجایی شیمیایی $^{13}\text{CNMR}$ و ارائه توالی کربن حاصل از سه ریزساختار پلی اتیلن ۹، ۱۸ و ۲۵	۹۴
جدول ۲-۱۳	اثر افزودنی بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن	۹۹
جدول ۲-۱۴	نتایج آنالیز تخریب حرارتی نمونه کامپوزیتی PE/MWCNT تهیه شده با کاتالیزور (۴)	۱۰۰
جدول ۲-۱۵	برخی مشخصات فیزیکی ساختار بهینه شده کاتالیزور (۳)	۱۰۹
جدول ۲-۱۶	برخی مشخصات فیزیکی ساختار بهینه شده کاتالیزور (۴)	۱۰۹
جدول ۲-۱۷	پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۵)	۱۱۳

## فهرست طرح‌ها

طرح (۱-۲)	شمای کلی واکنش ساخت لیگاند	۴۷
طرح (۲-۲)	فرایند تهیه کمپلکس نیکل	۵۰
طرح (۳-۲)	واکنش تهیه کمپلکس پالادیم	۵۲
طرح (۴-۲)	مکانیسم پیشنهادی عملکرد MAO در فعال سازی کاتالیزور نیکل	۵۶
طرح (۵-۲)	مکانیسم پیشنهادی عملکرد NaBAF در فعال سازی کاتالیزور (۴)	۶۹
طرح (۶-۲)	نمادهای انواع شاخه‌ها و شماره گذاری کربن‌ها در پلی اتیلن به روش یوسامی	۹۱



# فصل ۱: مقدمه

## ۱ مقدمه

پلیمریزاسیون آلکن‌ها با کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی (LTM)<sup>۱</sup> به‌عنوان یکی از مهم‌ترین واکنش‌ها در صنعت و تحقیقات دانشگاهی مطرح است. پلیمریزاسیون اتیلن به‌وسیله‌ی کاتالیزورهای LTM زمانی مورد توجه قرار گرفت که بروخارت<sup>۲</sup> و همکارانش دسته‌ای از کاتالیزورهای *آلفا*-دی‌ایمین کاتیونی نیکل (II) و پالادیم (II) را برای پلیمریزاسیون اولفین‌ها، اولفین‌های حلقوی و همچنین برای کوپلیمریزاسیون اولفین‌های غیرقطبی گزارش نمودند [۱]. گونه‌های کاتیونی لیگاندهای این کاتالیزورها به‌شدت الکترون‌دوست بوده و در نتیجه توانایی لازم برای شرکت در واکنش‌های تشکیل زنجیر با سرعت بالا را دارند. گستره‌ی خواص پلی‌اتیلن‌های تولید شده به وسیله‌ی کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی بسیار متنوع و از پلیمرهای شاخه‌دار کاملاً آمورف تا مواد خطی بلورین می‌باشد. این خواص به ساختار کاتالیزور (فلز و نوع لیگاند) و شرایط پلیمریزاسیون از قبیل دما، فشار و غیره بستگی دارد. این تنوع به دلیل رقابت بین فرایند مهاجرت زنجیر و انتشار زنجیر می‌باشد. کاتالیزورهای دارای لیگاند *آلفا*-دی‌ایمین می‌توانند با استفاده از حلقه‌های آریل موجود در ساختار خود و نیز استخلاف‌های گوناگون در موقعیت *ارتو* بخش آریل کاتالیزگر باعث تقویت یا تضعیف واکنش‌های انتقال زنجیر شده و بسته به نوع ساختار کاتالیزور، پلیمرهایی با تعداد شاخه کم یا زیاد تولید کنند [۲-۴]. پلی‌اتیلن‌های شاخه‌دار اخیراً در صنعت مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند؛ به‌دلیل اینکه شاخه‌های با طول بلند و یا کوتاه خواص مکانیکی پلی‌اتیلن از قبیل قدرت کشش، مقاومت ترک‌خوردگی و انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد. بنابراین پلی‌اتیلن‌های شاخه‌دار مزیت‌های زیادی نسبت به پلی‌اتیلن‌های شکنده و با دانسیته بالا دارند. با توجه به موفقیت این روش جدید برای سنتز پلی‌اتیلن‌های شاخه‌دار به‌وسیله‌ی کاتالیزورهای هموزن فلزات واسطه انتهایی نسبت به استفاده از کاتالیزورهای هتروژن، تلاش‌هایی برای توسعه فرایندهای صنعتی انجام شده است تا مورفولوژی پلی‌اتیلن‌های شاخه‌دار سنتز شده نیز بهبود یابد. علیرغم مزیت‌های متعدد این کاتالیزورها،

<sup>2</sup> Brookhart

<sup>1</sup> Late transition metals (LTM)

مانع اصلی در برابر تجاری شدن آن‌ها پایداری حرارتی ضعیف در دماهای بالا (۷۰-۱۱۰) درجه سانتی‌گراد) است که لازمه استفاده صنعتی کاتالیزور در پلیمریزاسیون فاز گازی است [۵، ۶]. به این منظور، مطالعه پایداری حرارتی کاتالیزورها و اصلاح اسکلت ساختاری لیگاند و استخلاف‌های  $N$ -آریل به جهت افزایش پایداری حرارتی کاتالیزور از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده که در پروژه حاضر نیز به این موضوع پرداخته شده است.

در اثنای پیشرفت‌های ذکرشده تحقیقات وسیعی نیز جهت کاربرد همزمان دو نوع کاتالیزور مختلف در پلیمریزاسیون اولفین‌ها صورت گرفته که شاخه تحقیقاتی مهمی را به خود اختصاص داده است [۷، ۸].

## ۱-۱ پلی‌اولفین‌ها

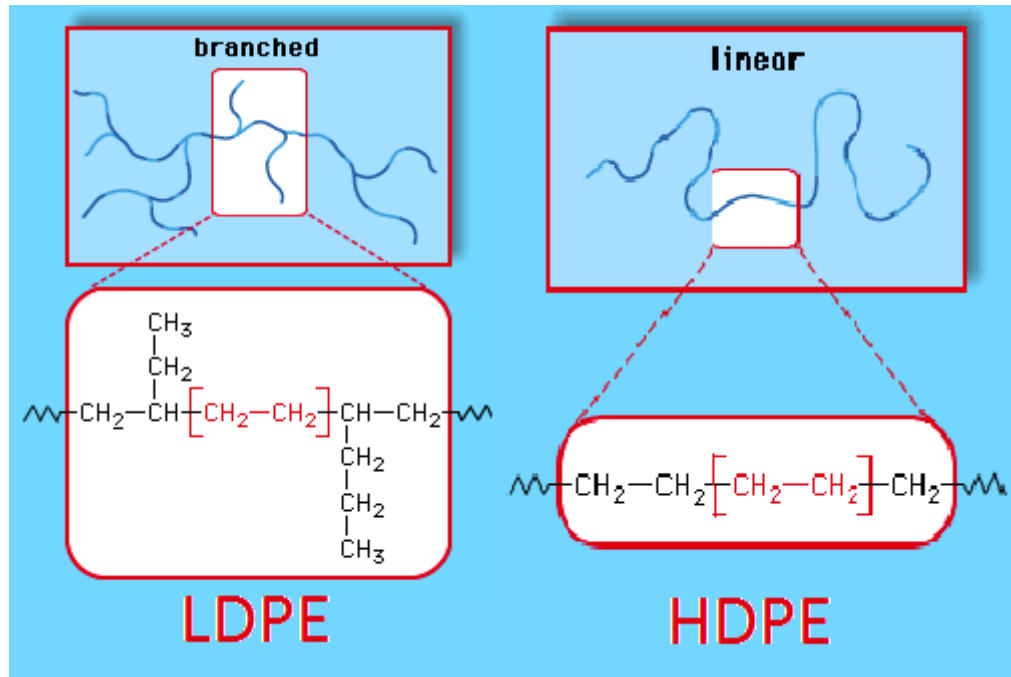
اساساً پلی‌اولفین‌ها به دو گروه اصلی پلی‌اتیلن و پلی‌آلفا-اولفین‌ها که مهم‌ترین آن‌ها پلی‌پروپیلن می‌باشد، تقسیم می‌شوند [۹]. اتیلن از جمله مهم‌ترین محصولات پتروشیمی است و ایران سهم بالایی از تولید این محصول در منطقه خاورمیانه را به خود اختصاص داده است. پلی‌اتیلن با فرآیندهای رادیکالی تحت فشار بالا یا با استفاده از کاتالیزگرهای فلزات واسطه تولید می‌شود. نمایی از انواع زنجیره‌های پلی‌اتیلنی متداول در شکل ۱-۱ ارائه شده است [۱۰].

انواع مختلف پلی‌اتیلن بسته به مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی خود، طیف وسیعی از خواص را نشان می‌دهند که البته این مشخصات فیزیکی و شیمیایی تحت کنترل مشخصه‌های مولکولی پلی‌اتیلن مانند جرم مولکولی ( $M_w$ )<sup>۱</sup>، توزیع جرم مولکولی (MWD)<sup>۲</sup> و همچنین تعداد و طول شاخه‌ها در زنجیره پلیمری می‌باشند؛ بنابراین مقدار بلورینگی، شکل بلورها و قابلیت جهت‌یافتگی گونه‌های مختلف پلی‌اتیلن متفاوت است. پلی‌اتیلن جامدی نیمه بلورین با انعطاف‌پذیری متوسط بوده که خصوصیات آن به شدت به مقدار نسبی بلورینگی و فاز آمورف بستگی دارد [۱۱]. به این ترتیب، محدوده کاربرد این

<sup>2</sup> Molecular weight distribution (MWD)

<sup>1</sup> Molecular weight

پلیمرها بسیار متنوع است [۱۲-۱۴]. پلیمرهایی با وزن مولکولی بالاتر از ۶۰۰۰ در صنعت پلاستیک بیشترین حجم مصرف را به خود اختصاص داده‌اند. در حالت کلی پلی‌اتیلن انعطاف‌پذیری مناسبی داشته و نیازی به افزودن نرم‌کننده ندارد. این امر موجب کاربرد وسیع آن در صنعت می‌گردد [۱۱].



شکل ۱-۱ نمایش شماتیک ریزساختار پلی‌اتیلن [۱۰].

## ۱-۲ تاریخچه تولید پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن‌ها گروهی بزرگ از خانواده بزرگ‌تر پلی‌اولفین‌ها هستند که به لحاظ تولید و مصرف در میان پلیمرها در بالاترین رتبه‌ها بوده و از پلیمریزاسیون مونومرهای خطی حاوی گروه وینیل تولید می‌شوند. پایه‌ریزی اولین پلیمریزاسیون کاتالیزوری پلی‌اتیلن در حضور اتیلن و تری‌اتیل‌آلومینیوم از واکنش اتفاقی مقدار زیادی نیکل با تری‌اتیل‌آلومینیوم (تولید کاتالیزور) و دیمریزه شدن اتیلن و تشکیل بوتن توسط کارل زیگلر<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۵۳ و به موازات آن، رسیدن به نتایج قابل توجهی از تحقیق روی پروپیلن و فضاویژگی آن به وسیله جولیو ناتا<sup>۲</sup> به پلیمریزاسیون زیگلر-ناتا معروف شد. در سال ۱۹۵۴ ناتا مفهوم پلیمرهای فضاویژه را مطرح کرد و از اولین نسل از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا،  $TiCl_3$ ، برای تولید

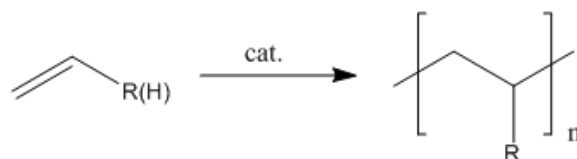
<sup>2</sup> Giulio Natta

<sup>1</sup> Karl Ziegler

پلی پروپیلن ایزوتاکتیک استفاده کرد. جایزه نوبل در رشته شیمی در سال ۱۹۶۳ به طور مشترک به کارل زیگلر آلمانی و جولینو ناتای ایتالیایی تعلق گرفت. کمپانی نفتی شل<sup>۱</sup> در سال ۱۹۶۰ کاتالیزور زیگلر-ناتا با فعالیت بالا ساپورت شده نوع  $MgCl_2/TiCl_4$  را معرفی و ثبت نمود، این کشف کاتالیزورهای با فعالیت بالا برای تولید پلی اتیلن و پلی پروپیلن را پایه گذاری نمود. در دهه ۱۹۹۰ کاتالیزورهای تک موضعی (SSC)<sup>۲</sup> متالوسن<sup>۳</sup> برای تولید پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE)<sup>۴</sup> و پلی اتیلن بسیار سبک (VLDPE)<sup>۵</sup> تجاری شدند. خلاصه ای از تاریخچه توسعه تحقیقات در زمینه ی پلی اتیلن در جدول ۱-۱ ارائه شده است [۱۵, ۱۶].

### ۳-۱ ساختار پلی اتیلن

پلی اتیلن از طریق پلیمریزاسیون گاز اتیلن ( $C_2H_4$ ) به دست می آید (شکل ۱-۲). انواع زیادی پلی اتیلن وجود دارد که تنوع در شاخه های آن ها باعث تنوع در ماهیت شان می شود.



شکل ۱-۲ واکنش کلی پلیمریزاسیون اولفین ها.

از مهم ترین ویژگی های پلی اتیلن، دارا بودن خواص فیزیکی خوب، خنثی بودن از نظر شیمیایی و هم چنین مقاومت الکتریکی زیاد آن است. این ویژگی ها به دلیل ماهیت پیوند کربن-کربن و کربن-هیدروژن است. از آنجا که این پیوندها دارای قطبیت کمی هستند؛ از این رو در برابر حمله عوامل شیمیایی و میدان الکتریکی بسیار مقاوم می باشند. چگالی یک نمونه پلی اتیلنی تابعی از مشخصه های جرم مولکولی، درصد شاخه های جانبی و شرایط تهیه آن نمونه است [۱۷].

<sup>4</sup> Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)

<sup>5</sup> Very Low Density Polyethylene (VLDPE)

<sup>1</sup> Shell

<sup>2</sup> Single site catalyst (SSC)

<sup>3</sup> Metallocene

جدول ۱-۱ تاریخچه تحقیقات در زمینه‌ی پلی‌اتیلن [۱۵، ۱۶].

دوره زمانی	دستاوردها
۱۸۹۸	تهیه پلی‌اتیلن برای اولین بار توسط فون پچمن <sup>۱</sup> و کمی بعد از آن توسط بامبرگر <sup>۲</sup> انجام شد. پلی‌اتیلن تولید شده حاصل از تجزیه دی‌آزو متان (پلی‌متیلن) بود؛ اما مورد توجه صنعت واقع نشد.
۱۹۳۰	فردریچ <sup>۳</sup> و مارول <sup>۴</sup> به‌وسیله‌ی آلکیل لیتیم، پلی‌اتیلن با جرم مولکولی کم تولید کردند.
۱۹۳۳	فاوست <sup>۵</sup> و گیبسون <sup>۶</sup> از واکنش اتیلن با بنزآلدهید در فشار بالا (وارد واکنش نشدن بنزآلدهید و پلیمریزاسیون اتیلن به‌صورت غیرقابل کنترل) LDPE تولید کردند.
۱۹۳۵	مایکل پرین <sup>۷</sup> از واکنش اتیلن با مقداری اکسیژن و تشکیل پراکسید (آغازگر رادیکالی) پلی‌اتیلن با دمای ذوب ۱۱۵ درجه سانتی‌گراد تولید کرد.
۱۹۵۱	هوگان <sup>۸</sup> و بنکس <sup>۹</sup> از شرکت فیلیپس <sup>۱۰</sup> ، کاتالیزور کروم تری‌اکسید ساپورت شده را برای تهیه تهیه HDPE ساختند.
۱۹۵۳	ویلکینسون <sup>۱۱</sup> کاتالیزور متالوسن SSCs گروه IV را سنتز کرد، این کاتالیزور فعالیت اندکی در پلیمریزاسیون <i>الف-اولفین</i> ‌ها داشت.
۱۹۵۳-۶۳	گروه زیگلر-ناتا HDPE با Mw بالا را با کاتالیزور Ti و آلکیل‌های Al تولید کردند.
۱۹۷۷	کامینسکی <sup>۱۲</sup> و سینن <sup>۱۳</sup> ، متیل آلومینیوم اکسان (MAO) را کشف و بدین طریق فعالیت کاتالیزور متالوسن را در پلیمریزاسیون اولفین به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش دادند.
۱۹۸۸	اون <sup>۱۴</sup> نخستین کاتالیزور آنسا-متالوسن فضاویژه را گزارش نمود. <sup>۱۵</sup>
۱۹۹۵-۹۸	بروخارت و همکارانش کاتالیزورهای SSC غیر متالوسنی بر پایه‌ی کی‌لیت‌های فلزات واسطه انتهایی را کشف کردند.

از مهم‌ترین ویژگی‌های پلی‌اتیلن، دارا بودن خواص فیزیکی خوب، خنثی بودن از نظر شیمیایی و هم‌چنین مقاومت الکتریکی زیاد آن است. این ویژگی‌ها به دلیل ماهیت پیوند کربن-کربن و کربن-هیدروژن است. از آنجا که این پیوندها دارای قطبیت کمی هستند؛ از این رو در برابر حمله عوامل شیمیایی و میدان الکتریکی بسیار مقاوم می‌باشند. چگالی یک نمونه پلی‌اتیلنی تابعی از مشخصه‌های

<sup>9</sup> Banks

<sup>10</sup> Phillips

<sup>11</sup> Wilkinson

<sup>12</sup> Kaminsky

<sup>13</sup> Sinn

<sup>14</sup> Ewen

<sup>1</sup> Von Pechmann

<sup>2</sup> Bamberger

<sup>3</sup> Friedrich

<sup>4</sup> Marvel

<sup>5</sup> Fawcett

<sup>6</sup> Gibson

<sup>7</sup> Michael Perrin

<sup>8</sup> Hogan

جرم مولکولی، درصد شاخه‌های جانبی و شرایط تهیه آن نمونه است [۱۷].

هنگام بررسی خواص پلی‌اتیلن، توجه به این نکته ضروری است که بسیاری از خواص آن به تلفیقی از ویژگی‌های اجزای متبلور و غیرقابل تبلور آن و نحوه اتصال این دو جزء به هم، وابسته است. پلی‌اتیلن ماده‌ای انعطاف‌پذیر و در عین حال چقرمه<sup>۱</sup> است که دمای نرم شدن آن نسبتاً پایین بوده و زیر بارهای مداوم، ابعاد آن دچار تغییر می‌شود. مشخصات مولکولی یک رزین پلی‌اتیلن، خواص رئولوژی مذاب آن را معین می‌کند. این مشخصات، توزیع وزن مولکولی، تعداد و نوع شاخه‌های جانبی را شامل می‌شود [۱۸، ۱۹].

## ۴-۱ خواص پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن‌ها پلیمرهای با مصرف عمومی هستند. این پلیمر در گونه‌های مختلف در دسترس بوده و دارای قیمت کم و فرآیند پذیری ساده و مناسب است. کاربرد پلی‌اتیلن‌ها در لوازم خانگی، بسته‌بندی، عایق‌ها یا کاربردهای پزشکی و موارد دیگر انکارناپذیر است. از طریق تغییر کاتالیزگر و روش پلیمریزاسیون این ماده می‌توان خواص مختلفی همچون چگالی، شاخص جریان مذاب<sup>۲</sup>، بلورینگی، درجه شاخه‌ای شدن، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی را در آن‌ها کنترل نمود. بنابراین مبحث ارتباط ساختار با خواص، یکی از مباحث مهم در انتخاب و طراحی مواد بوده و دانستن آن برای پیش‌بینی رفتار و خواص محصول، انتخاب و کاربرد پلیمر حائز اهمیت است. انواع مختلف پلی‌اتیلن دارای خواص و ساختار مولکولی متفاوت مانند توزیع وزن مولکولی پهن یا باریک و شاخه‌های بلند و یا کوتاه در زنجیر خود بوده و امکان بلوری شدن با درصدهای مختلف را دارند. خواص مهم پلی‌اتیلن، شامل خواص فیزیکی و گرمایی در این بخش مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۵].

### ۴-۱-۱ خواص فیزیکی (چگالی)

چگالی، عمومی‌ترین واژه‌ای است که در بیان ماهیت پلی‌اتیلن‌ها به کار می‌رود؛ زیرا تفاوت در خواص

<sup>1</sup> Tough

<sup>2</sup> Melt Flow Index

پلی اتیلن‌ها بر اساس چگالی آن‌ها، کاربردهای این پلیمرها را متمایز می‌سازد، به نحوی که نام‌گذاری رزین‌های پلی اتیلنی نیز بر اساس مقدار چگالی آن‌ها انجام می‌گیرد. ارتباط بین خواص مکانیکی و چگالی پلی اتیلن از ماهیت نیمه بلوری آن ناشی می‌شود؛ چراکه با افزایش مقدار سهم فاز قابل تبلور، چگالی آن نیز افزایش یافته و ارتباطی که بین نواحی منظم و نامنظم وجود دارد، خواص آن را کنترل می‌کند. عواملی که چگالی پلی اتیلن را معین می‌کنند عواملی هستند که درجه تبلور آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند؛ بنابراین، چگالی تابعی از مشخصات جرم مولکولی، مقدار شاخه‌های جانبی و شرایط تبلور است. در شرایطی که سایر عوامل ثابت باشند، با کاهش مقدار شاخه‌های جانبی یا کاهش جرم مولکولی، چگالی پلی اتیلن افزایش می‌یابد. درحالی که افزایش درجه جهت یافتگی باعث افزایش چگالی پلی اتیلن می‌شود، از بین عوامل یاد شده، اثر مقدار شاخه‌های جانبی از سایرین بیشتر است. پس از آن، جرم مولکولی و درجه جهت یافتگی و در نهایت، نرخ تبلور در اثرگذاری بر چگالی اهمیت می‌یابند [۲۰، ۲۱]. انواع محصولات متداول پلی اتیلن عبارت‌اند از:

- پلی اتیلن سنگین<sup>۱</sup> (HDPE)؛
- پلی اتیلن سبک<sup>۲</sup> (LDPE)؛
- پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE)؛
- پلی اتیلن بسیار سبک (VLDPE).

جدول ۱-۲ محدوده‌ی دانسیته و ویژگی انواع پلی اتیلن متداول را به خوبی نشان می‌دهد [۲۲].

<sup>1</sup> High Density Polyethylene (HDPE)

<sup>2</sup> Low Density Polyethylene (LDPE)



جدول ۱-۲ محدوده دانسیته و ویژگی انواع پلی اتیلن متداول [۲۲].

ویژگی‌ها	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	پلی اتیلن
پلیمر خطی و بدون شاخه (هر ۲۰۰ اتم کربن کم‌تر از یک شاخه) / سفید و مات و کمی روغنی / دارای درجه بلورینگی بالا / نزدیک به پلی اتیلن خالص.	۰/۹۴-۰/۹۷	<b>HDPE</b>
تعداد زیادی شاخه‌های کوتاه و بلند (گروه‌های اتیل، بوتیل و شاخه‌های بلندتر) / کاملاً شفاف و نرم / قابلیت کشسانی زیاد / بهبود خواص رئولوژیکی غیرنیوتنی / گرانبوی کم، همراه مقاومت مذاب.	۰/۹۱-۰/۹۴	<b>LDPE</b>
پلیمریزاسیون اتیلن با کومونومرهای ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن (متوسط فاصله بین شاخه‌ها ۱۰۰-۲۵ اتم کربن) / قرار گرفتن در طیفی بین استحکام و شفافیت و سفتی و مات بودن (به دلیل تنوع در شاخه‌های جانبی) / جایگزین مناسب LDPE.	۰/۹۰-۰/۹۴	<b>LLDPE</b>
تعداد بسیار زیاد شاخه‌های جانبی (متوسط فاصله بین شاخه‌ها ۲۵-۷ اتم کربن) / شفاف، بسیار نرم، انعطاف‌پذیر و کمی چسبنده / به‌طور عمده غیر-متبلور.	۰/۸۶-۰/۹۰	<b>VLDPE</b>

دیگر محصولات پلی اتیلن بسته به مقدار و نوع شاخه، ساختار بلوری و وزن مولکولی می‌توانند در

دسته‌های زیر قرار گیرند:

- پلی اتیلن کراس لینک شده با دانسیته بالا (HDXLPE)<sup>۱</sup>؛
- پلی اتیلن کراس لینک شده (PEX یا XLPE)<sup>۲</sup>؛
- پلی اتیلن با دانسیته متوسط (MDPE)<sup>۳</sup>؛
- پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق‌العاده بالا (UHMWPE)؛
- پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق‌العاده کم (PE WAX یا ULMWPE)<sup>۴</sup>؛
- پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا (HMWPE)<sup>۵</sup> [۲۲].

<sup>1</sup> High Density Cross-Linked Polyethylene (HDXLPE)

<sup>2</sup> Cross-Linked Polyethylene (XLPE)

<sup>3</sup> Medium Density Polyethylene (MDPE)

<sup>4</sup> Ultra Low Molecular Weight Polyethylene (ULMWPE)

<sup>5</sup> High Molecular Weight Polyethylene (HMWPE)

## ۱-۴-۲ خواص حرارتی

خواص گرمایی پلی اتیلن، به‌ویژه دامنه نرمی و ذوب آن مهم‌ترین مواردی هستند که حوزه کاربردهای آن را معین می‌کند. پدیده ذوب در پلی اتیلن در گستره‌ای از دما اتفاق می‌افتد که می‌تواند از دمای محیط تا  $140^{\circ}\text{C}$  باشد. خواص گرمایی پلی اتیلن به‌طور عمده متأثر از تبلور آن است. بنابراین، کلیه عوامل ساختاری که تبلور را کنترل می‌کنند، می‌توانند خواص گرمایی پلی اتیلن را تحت تأثیر قرار دهند [۱۷]. مانند کلیه پلیمرهای نیمه بلوری، ذوب پلی اتیلن در دمای مشخصی انجام نمی‌پذیرد. در این پلیمرها انتقال از حالت نیمه بلوری به حالت مذاب در دامنه‌ای از دما انجام می‌شود که پهنای این دامنه می‌تواند از کم‌تر از  $10^{\circ}\text{C}$  تا حدود  $70^{\circ}\text{C}$  متغیر باشد. این محدوده افزون بر مقدار تبلور، به متغیرهایی همچون وزن مولکولی و توزیع آن و نیز سرعت تبلور وابسته است. کاهش جرم مولکولی، مقدار شاخه‌ها و نیز سرعت تبلور، روی باریک شدن دامنه ذوب اثر مستقیم دارد. به‌عنوان مثال، برای پلی اتیلن سبک خطی این محدوده از سایر پلی اولفین‌های نیمه بلوری، باریک‌تر است. از میان کلیه عوامل ساختاری مؤثر روی دمای ذوب، اثر مقدار شاخه‌های جانبی از سایرین بیش‌تر است؛ به‌نحوی که در پلیمرهای حاوی شاخه‌های جانبی زیاد، دمای ذوب تا حدود دمای محیط کاهش می‌یابد، اما با افزایش جرم مولکولی از  $50,000$  تا  $1,000,000$  g/mol، افزایشی در حدود  $5^{\circ}\text{C}$  در دمای ذوب پلی اتیلن خطی اتفاق می‌افتد [۱۷].

آنتالپی ذوب یک نمونه، مقدار گرمایی است که برای تبدیل ناحیه بلوری به شکل نامنظم، به سیستم وارد می‌شود؛ بنابراین، منحصراً به درجه تبلور نمونه وابسته است. در واقع عواملی که آنتالپی ذوب را کنترل می‌کنند، به‌طور دقیق همان عواملی هستند که ترتیب زنجیرها را در حالت نیمه بلوری کنترل می‌کنند. آنتالپی ذوب پلی اتیلن در محدوده‌ای بین صفر تا نزدیک  $69$  Cal/g (آنتالپی ذوب پلی اتیلن کاملاً متبلور) قرار می‌گیرد [۲۳].

## ۱-۵ پلیمریزاسیون اتیلن

پلیمریزاسیون اتیلن در صنعت عمدتاً به دو روش پلیمریزاسیون رادیکالی و کاتالیزوری انجام می‌شود.

### ۱-۵-۱ پلیمریزاسیون رادیکالی

پلیمریزاسیون زنجیره‌ای رادیکال آزاد به وسیله‌ی مقدار کمی آغازگر، در فشار و دمای بالا اتفاق می‌افتد. پلیمر حاصل معمولاً شاخه‌دار با شاخص بلورینگی کم و دانسیته‌ی پایین (LDPE) می‌باشد. پلیمریزاسیون رادیکالی شامل سه مرحله‌ی آغاز، انتشار و پایان است. در مرحله‌ی انتشار، یک مرکز رادیکالی می‌تواند یک انتقال درون مولکولی و یا بین مولکولی انجام دهد و بدین ترتیب شاخه‌دار شدن برای پلیمر اتفاق می‌افتد. معمولاً اگر انتقال درون مولکولی باشد، شاخه‌های جانبی کوتاه، مانند گروه اتیل و بوتیل تشکیل می‌شود [۲۴]؛ اما اگر این انتقال، بین مولکولی انجام گیرد، شاخه‌های جانبی بلندی تشکیل می‌شوند. البته انتقال به مولکول دیگری همچون حلال و یا ناخالصی‌های موجود، گروه دیگری را نیز به شاخه‌های جانبی پلی‌اتیلن وارد خواهد کرد. به همین دلیل است که در پلیمریزاسیون رادیکالی اتیلن معمولاً پلیمر شاخه‌دار با شاخص بلورینگی کم و دانسیته‌ی پایین تولید می‌شود [۱۷].

### ۱-۵-۲ پلیمریزاسیون کاتالیزوری اتیلن

در این دسته‌بندی، پلیمریزاسیون کاتالیزوری زیگلر-ناتا و نسل‌های بعدی آن قرار می‌گیرد. کاتالیزور زیگلر-ناتا عموماً به کمپلکسی گفته می‌شود که از ترکیب آلکیل هالید با نمک فلز واسطه به دست می‌آید. معمول‌ترین کاتالیزور زیگلر-ناتا کمپلکسی از تری‌آلکیل‌آلومینیوم و تیتانیوم کلراید است. مهم‌ترین ویژگی این روش‌ها امکان انجام فرآیند پلیمریزاسیون در دما و فشار پایین است که امکان ایجاد زنجیره‌های بلند و خطی پلی‌اتیلن را فراهم می‌کند. همچنین از نظر ایمنی کار نیز این روش بسیار مناسب است. روش‌ها و تجهیزات در این نوع پلیمریزاسیون، با هزینه‌ی کم‌تری فراهم می‌گردد و معمولاً از روش تهیه‌ی رادیکالی مقرون به صرفه‌تر است [۱۶].

## ۱-۶ کاتالیزورهای پلیمریزاسیون اولفین‌ها

کاتالیزورهای پلیمریزاسیون اولفین‌ها، به دو دسته کلی چندسایتی و تک‌سایتی تقسیم می‌شوند.

### ۱-۶-۱ کاتالیزگرهای چندسایتی

در یک تعریف کلی، کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا از دو جزء اصلی تشکیل شده‌اند؛ یک نمک فلز واسطه (عموماً نمک‌های تیتانیوم) به‌عنوان کاتالیزگر و یک آلکیل فلز (عموماً ترکیبات آلکیل آلومینیوم) به‌عنوان کمک‌کاتالیزور. کاتالیزگرهای فیلیپس از تری‌اکسید کروم نشانه شده بر روی سیلیکا ( $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ ) تشکیل شده‌اند. کاتالیزگرهای فوق چند نوع مرکز فعال دارند که در هرکدام نرخ واکنش‌های انتقال نسبت به واکنش‌های انتشار یا رشد زنجیر متفاوت است. در نتیجه، این کاتالیزگرها در هموپلیمریزاسیون، توزیع جرم مولکولی پهن و در کوپلیمریزاسیون، توزیع ترکیب شیمیایی (CCD)<sup>۱</sup> پهن از خود نشان می‌دهند که این مورد باعث می‌شود که با وجود یکسان بودن جرم مولکولی و ترکیب شیمیایی، پلیمرهایی با خواص مکانیکی و حرارتی متفاوت تشکیل شود. معمولاً کاتالیزگرهای فیلیپس تنها برای تهیه HDPE با شاخص پراکندگی وزن مولکولی PDI<sup>۲</sup> در حدود ۳۰-۱۵ بکار می‌روند؛ درحالی‌که کاتالیزورهای زیگلر-ناتا برای تهیه HDPE و LLDPE با PDI در حدود ۳-۷ استفاده می‌شوند [۲۵].

توسعه کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا و فیلیپس منجر به تشویق شرکت‌های صنعتی برای توسعه فناوری‌های تجاری تولید پلی‌اتیلن در فشار پایین گردیده است. در حال حاضر فرآیندهای فشار پایین که بر اساس شرایط عملیاتی راکتور به سه دسته فاز گازی، دوغابی<sup>۳</sup> و محلول تقسیم می‌شوند، برای تولید پلی‌اتیلن در مقیاس تجاری به کار می‌روند. فرآیندهای فاز گازی و دوغابی که در شرایط عملیاتی دمای  $80-120^\circ\text{C}$  و محدوده فشار ۲۰-۳۰ atm عمل می‌کنند، به‌صورت گسترده‌ای در

<sup>۱</sup> chemical composition distribution (CCD)

<sup>۲</sup> Poly dispersity index (PDI)

<sup>۳</sup> Slurry

صنعت به کار می‌روند. هر فرایند با توجه به تفاوت در شرایط عملیاتی و قابلیت‌ها و محدودیت‌های خود، برای تهیه انواع خاصی از پلی‌اتیلن استفاده می‌شود. هم کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا و هم کاتالیزگرهای فیلیپس را می‌توان در فرایندهای مذکور استفاده کرد [۲۶].

### ۱-۶-۲ کاتالیزگرهای تک سایتی

با وجود این که کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا نقش بسیار مؤثری در تولید صنعتی پلی‌اولفین‌ها دارند، اما از محدودیت‌هایی نیز برخوردار می‌باشند. به‌طور مثال، طبیعت ناهمگن آن‌ها مانع از تحقیقات مؤثر بر روی مکانیسم دقیق واکنش‌ها و در نتیجه طراحی درست کاتالیزگرهای جدید می‌شود. علاوه بر این، ماهیت چند سایتی مراکز فعال منجر به وارد شدن غیریکنواخت کومونومرها در فرایند کوپلیمریزاسیون می‌شود. به‌طور مثال، در پلی‌پروپیلن مخلوطی از زنجیرهای پلیمری با آرایش‌های فضایی متفاوت ایجاد می‌گردد. در راستای رفع مشکلات مذکور، دسته جدیدی از کاتالیزگرهای پلیمریزاسیون تحت عنوان کاتالیزگرهای تک سایتی (SSC) معرفی گردیده‌اند [۲۴]. در کاتالیزگرهای تک سایتی کنترل دقیق‌تر ریزساختار پلیمر امکان‌پذیر است [۲۷, ۲۸]. علاوه بر این پلیمرهای حاصل از این کاتالیزگرها توزیع جرم مولکولی باریک داشته و کومونومرها نیز به‌صورت یکنواخت در زنجیر پلیمری قرار می‌گیرند. قابل ذکر است که ماهیت همگن و تک سایتی مراکز فعال این سیستم‌ها، بررسی مکانیسم عملکرد آن‌ها و در نتیجه طراحی کاتالیزگرهای جدید را آسان می‌سازد [۲۹].

کاتالیزگرهای متالوسنی معروف‌ترین زیرمجموعه کاتالیزگرهای تک سایتی را تشکیل می‌دهند. ساختار کاتالیزگرهای متالوسن به‌طور عمده از لیگاندهای آلی (به‌طور مثال حلقه‌های سیکلوپنتادی‌انیل استخلاف‌دار (Cp)) که به فلز واسطه مرکزی (Ti, Zr, Hf) متصل شده‌اند، تشکیل شده است. ارتباط زیادی بین ساختار متالوسن و ویژگی‌های پلیمر حاصله مثل وزن مولکولی، ساختار فضایی و ویژگی‌های مکانیکی وجود دارد. بنابراین انواع این کاتالیزگرها را می‌توان با توجه به کنترل مؤثری که بر نظم فضایی، وزن مولکولی و اتصالات کومونومرها دارند، به‌صورت وسیعی در تهیه پلی‌اولفین‌ها به کار برد [۳۰].

اگرچه توجه اصلی در زمینه کاتالیزگرهای تک سایتی بر روی متالوسن‌ها متمرکز بوده است، اما سیستم‌های جدید تک سایتی را می‌توان جایگزین آن‌ها نمود. در این میان، کاتالیزگرهای بیس-ایمینوپیریدین با فلز مرکزی آهن، نزدیک‌ترین فعالیت به کاتالیزگرهای متالوسنی را از خود نشان می‌دهند. همچنین عموماً ساختار کلی پلیمرهای تولیدی با کاتالیزگرهای متالوسن و حتی زیگلر-ناتا خطی است در حالی که کاتالیزگرهای  $\alpha$ -دی‌ایمین با فلز مرکزی نیکل و پالادیم را می‌توان برای تهیه پلی‌اتیلن شاخه‌دار استفاده نمود. در حال حاضر این دسته از ساختارهای غیرخطی مانند پر شاخه<sup>۱</sup>، حلقوی و دندریمر<sup>۲</sup> برای کاربردهای مختلف توسعه پیدا کرده‌اند [۳۱].

در سیستم‌های جدید تک سایتی علاوه بر معرفی لیگندهای جدید، تمایل زیادی برای استفاده از فلزات واسطه‌ای انتهایی (LTM) گروه چهارم مانند نیکل، پالادیم، آهن، کبالت و روتنیم به‌عنوان فلز مرکزی سیستم‌های کاتالیزوری وجود دارد، که علت آن اکسیژن دوستی کمتر و تحمل بیشتر آن‌ها در برابر گروه‌های عاملی قطبی است. در حالی که کاتالیزگرهای فلزات واسطه ابتدایی (ETM)<sup>۳</sup> شامل کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا و متالوسن با وجود مزایای متعدد به علت خاصیت الکترون دوستی فلز مرکزی خود قادر به تحمل گروه‌های عامل قطبی نبوده و در نتیجه، امکان استفاده از آن‌ها برای کوپلیمریزاسیون اولفین‌های قطبی جهت تولید پلیمرهای با ارزش‌تر وجود ندارد [۳۲].

این دسته از کاتالیزگرهای تک سایتی با توجه به نوع فلز مرکزی خود به‌عنوان کاتالیزگرهای فلزات واسطه انتهایی شناخته می‌شوند و چون امکان سنتز مؤثر پلیمرهایی با معماری جدید را میسر می‌سازند، توجه ویژه‌ای را در پلیمریزاسیون اولفین‌ها به خود معطوف نموده‌اند. اگرچه ممکن است توسعه و ورود این کاتالیزورها به بازار به زمان زیادی نیاز داشته باشد، اما تحقیقات گسترده شرکت‌های معتبر که برای حفظ موقعیت در بازار کوپلیمرهای پلی‌اتیلن تلاش می‌کنند، آینده روشنی را برای این دسته از سیستم‌های

---

<sup>1</sup> Hyperbranched

<sup>2</sup> Dendrimer

<sup>3</sup> Early transition metal

کاتالیزوری ترسیم نموده است. علاوه بر موارد فوق، تأثیر شرایط پلیمریزاسیون بر عملکرد کاتالیزگرهای فلزات واسطه انتهایی در مقایسه با کاتالیزگرهای نسل پیشین خود متفاوت می‌باشد که از آن جمله می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود [۳۲].

الف- تغییر در دمای پلیمریزاسیون منجر به تغییرات شدیدی در تعداد شاخه‌های زنجیرهای پلیمری می‌گردد؛ درحالی‌که در کاتالیزگرهای متالوسنی و زیگلر-ناتا این تغییرات بسیار اندک بوده و میزان شاخه تابعی از کومونومرپذیری کاتالیزگر است.

ب-میزان شاخه وابستگی زیادتری به فشار مونومر دارد.

ج-حضور کومونومر تأثیر بسیار اندکی بر روی میزان شاخه دارد.

د-نسبت به عوامل انتقال زنجیر مانند هیدروژن، سیلان و ایزوپروپانول حساس

نمی‌باشند؛ درحالی‌که کاتالیزگرهای قبلی نسبت به این عوامل بسیار حساس هستند [۳۲].

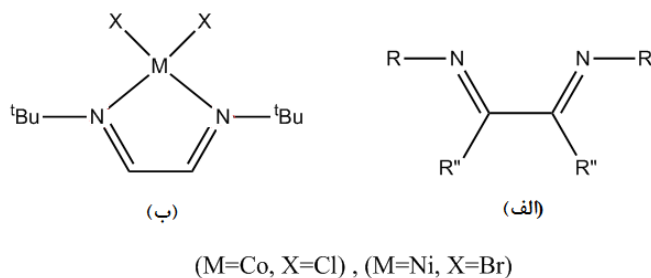
## ۷-۱ توسعه کاتالیزگرهای پلیمریزاسیون

برای مدت طولانی این تصور وجود داشت که به علت سهولت واکنش‌های حذف هیدروژن  $\beta$  و سرعت زیاد واکنش‌های انتقال زنجیر، کاتالیزگرهای فلزات واسطه انتهایی تنها الیگومرهایی با جرم مولکولی اندک تولید نموده و در نتیجه نقش کمرنگی در پلیمریزاسیون اولفین‌ها دارند. همچنین، این فرضیه نیز وجود داشت که به علت پر بودن اوربیتال‌های  $d$  فلزات واسطه انتهایی و در نتیجه تمایل کمتر برای فعال نمودن مونومر اولفینی، این کاتالیزورها فعالیت کمتری در واکنش‌های جانشینی اولفین‌ها و تشکیل زنجیر پلیمری از خود نشان دهند. این تصور در ابتدا باعث به تأخیر افتادن توسعه این کمپلکس‌ها به‌عنوان کاتالیزگرهای پلیمریزاسیون اولفین‌ها گردید؛ اما این کاتالیزگرها به علت ماهیت اکسیژن دوستی خود مقاومت خوبی در برابر گروه‌های عاملی از خود نشان می‌دهند که در نتیجه آن‌ها را کاندیدای مناسبی برای کوپلیمریزاسیون اولفین‌ها با مونومرهای قطبی می‌سازد. از جمله اولین سیستم‌های LTM مقاوم در برابر اولفین‌های قطبی می‌توان به کمپلکس‌های پالادیم [۳۳]، روتنیم [۱۸] و رودیم [۱۹] که برای دیمریزاسیون آکریلات‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اشاره نمود. استفاده

از کمپلکس‌های پالادیم (II) برای کوپلیمریزاسیون اولفین‌ها با مونوکسید کربن نیز گزارش شده است [۳۴]. اما این کاتالیزورها مزیتی دارند که قبلاً مورد توجه قرار نگرفته بود؛ گونه‌های کاتیونی آن‌ها می‌تواند به شدت الکترون دوست بوده و در نتیجه توانایی لازم برای شرکت در واکنش‌های تشکیل زنجیر با سرعت بسیار بالاتر از آنچه که برای آن‌ها تصور می‌گردید را داشته باشند. این خاصیت که توسط بروخارت و همکارانش کشف شد، مبنای معرفی کاتالیزگرهای فعالی برای پلیمریزاسیون اولفین‌ها گردید که در طول سال‌های گذشته کمپلکس‌های متنوعی برای پلیمریزاسیون اولفین‌ها طراحی و معرفی گردیده است. مهم‌ترین این کمپلکس‌ها از کی‌لیت‌های سه‌دندانه‌ای  $N,N,N$ -[۳۵]، کی‌لیت‌های دودندانه‌ای  $N,O$ -[۴]،  $N,N$ -[۳۶] و  $P,N$ -[۱۲] یا  $P,O$ -[۳۷] تشکیل شده‌اند.

### ۸-۱ کاتالیزگرهای با کی‌لیت دودندانه‌ای $N,N$ ( $\alpha$ -دی‌ایمین)

$\alpha$ -دی‌ایمین‌ها که به‌عنوان دی‌آزیدین (ساختار الف در شکل ۳-۱) نیز شناخته می‌شوند از جمله لیگاندهای دو دندانه‌ای نیتروژن با استخلاف‌های دهنده ایمین می‌باشند که در سال ۱۹۵۱ معرفی شدند [۳۸]. تا قبل از اواسط دهه ۹۰ میلادی، ساختارهای اندکی (به‌طور مثال ساختار ب در شکل ۳-۱) در ارتباط با استفاده از لیگاند فوق برای تهیه کمپلکس‌هایی با عدد کوئوردیناسیون کمتر از ۶ با فلزات واسطه ردیف اول ارائه شده است [۳۹، ۴۰].

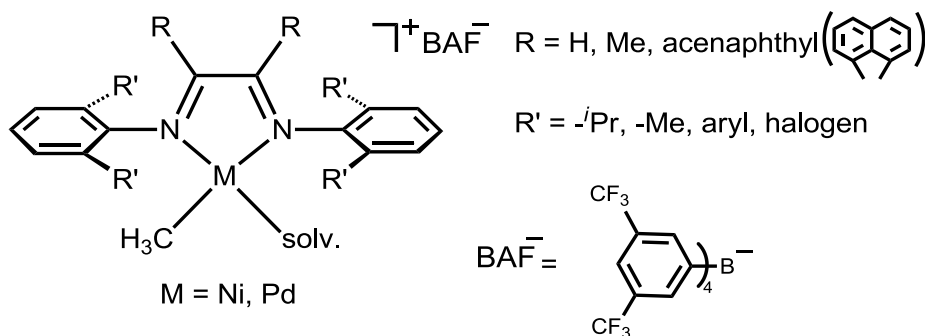


شکل ۳-۱ الف) ساختار کلی  $\alpha$ -دی‌ایمین ( $R, R', R''=H, \text{aryl}, 1^\circ \text{ alkyl}, 2^\circ \text{ alkyl}, 3^\circ \text{ alkyl}, \dots$ ) و ب) مشتقات فلز-هالید  $\alpha$ -دی‌ایمین با عدد کوئوردیناسیون پایین [۳۸].

بروخارت و همکارانش در سال ۱۹۹۵ با معرفی سیستم‌های  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل (II) و پالادیم (II) با استخلاف‌های حجیم [۵]، انقلابی در زمینه‌ی کاتالیزگرهای فلزات واسطه انتهایی و



استفاده از آن‌ها در پلیمریزاسیون اولفین‌ها ایجاد نمودند (شکل ۱-۴). کاتالیزگرهای  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل (II) به علت فعالیت بالا، قابل رقابت با بسیاری از سیستم‌های کاتالیزوری با فلزات ابتدایی می‌باشند. کاتالیزگرهای  $\alpha$ -دی‌ایمین پالادیم (II) نیز علی‌رغم فعالیت پایین‌تر در مقایسه با کاتالیزگرهای نیکل (II) پلیمرهای با ساختار پر شاخه تولید نموده و علاوه بر آن در کوپلیمریزاسیون با مونومرهای قطبی مانند متیل‌آکریلات فعال می‌باشند [۴۱].



شکل ۱-۴ ساختار کلی کاتالیزورهای خانواده بروخارت: بیس آریل  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل و پالادیم (II) [۵].

فعالیت بالای این کاتالیزورها و توانایی آن‌ها برای تولید پلیمرهایی با جرم مولکولی بالا به

نکات کلیدی در طراحی این دسته از کاتالیزورها مربوط می‌شود:

- ۱- قدرت الکتروفیلی بالای مراکز فلزی نیکل و پالادیم،
- ۲- استفاده از لیگاندهای حجیم  $\alpha$ -دی‌ایمینی،
- ۳- استفاده از یون‌های مخالف غیر کئوردینه<sup>۱</sup> یا استفاده از واکنش‌دهنده‌هایی برای تولید یون‌های

مخالف [۴۲].

قدرت الکتروفیلی بالای مراکز فلزی در این کمپلکس‌ها منجر به افزایش سرعت واکنش جایگیری<sup>۲</sup>

اولفین‌ها می‌شود. استفاده از لیگاندهای حجیم باعث برتری واکنش جایگیری بر واکنش انتقال زنجیر

می‌شود، لذا جرم مولکولی پلیمر افزایش پیدا می‌کند. همچنین استفاده از یون‌های مخالف غیر کئوردینه،

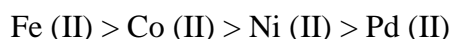
<sup>1</sup> non-coordinating counter ions

<sup>2</sup> insertion

یک مکان کئوردینه قابل دسترس را برای مونومرهای ورودی فراهم می‌سازد. کاتالیزورهایی که همه این ویژگی‌ها غیر از ویژگی ازدحام فضایی را دارا هستند اغلب منجر به تولید اولیگومر می‌شوند [۴۲]. همان‌طور که انتظار می‌رود، برای کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی حذف  $\beta$ -هیدرید سریع بدون از دست دادن اولفین، برای پلیمرهایی که بسیار شاخه‌دار هستند انجام می‌شود. کاتالیزورهای نیکل، (بسته به شرایط واکنش) پلی‌اتیلن‌های شاخه‌دار می‌دهند که معمولاً کمتر از صد شاخه برای هر ۱۰۰۰ اتم کربن، تولید می‌کنند. از طرف دیگر کاتالیزورهای پالادیم، پلی‌اتیلنی با تقریباً همان تعداد شاخه تولید می‌کنند [۴۲].

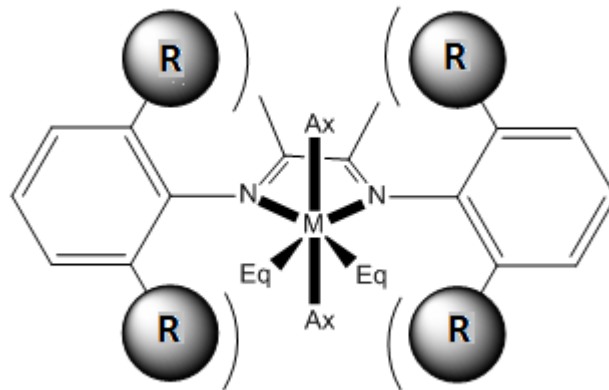
### ۹-۱ تأثیر نوع فلز واسطه

فرایند پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزورهای LTM به نام پلیمریزاسیون کئوردیناسیونی نیز شناخته می‌شود، زیرا در فرایند پلیمریزاسیون، مونومر به فلز واسطه کئوردینه می‌شود. بنابراین همان‌گونه که از تعریف برمی‌آید فلز واسطه نقش مهمی در پلیمریزاسیون دارد. کاتالیزورهای نیکل با تغییر غلظت اتیلن (فشار مونومر) و دمای پلیمریزاسیون می‌توانند کنترل دقیقی بر تشکیل شاخه‌های به‌دست آمده داشته باشند. پلیمرهای به‌دست آمده از کاتالیزورهای نیکل (II) شاخه‌دار هستند؛ درحالی‌که کاتالیزورهای پالادیم (II) پلیمرهایی با شاخه‌های بلندتر تولید می‌کنند. همچنین این دسته از کاتالیزورها، کوپلیمریزاسیون کئوردیناسیونی اتیلن و نیز پلیمریزاسیون اولفین‌هایی که دارای گروه‌های عاملی قطبی مانند آکریلات‌ها هستند را انجام می‌دهند که در این مورد، با افزایش مشارکت گروه‌های عاملی آکریلات، فعالیت کاتالیزور نیز کاهش می‌یابد. در مقابل، کاتالیزورهای آهن (II) و کبالت (II) تمایل به تولید HDPE دارند که پلیمرهایی بدون شاخه‌اند. همچنین ترتیب فعالیت کاتالیزورها را بسته به نوع فلز مرکزی و صرف‌نظر از دیگر جنبه‌های ساختاری در حالت کلی می‌توان به‌صورت زیر در نظر گرفت [۴۳].



## ۱-۱۰ اثر استخلاف‌های حلقه آریل

وزن مولکولی پلیمرهای تولید شده به وسیله‌ی کاتالیزورهای LTM به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای با تغییرات ساختار لیگاند، فلز و همچنین غلظت کمک کاتالیزور تغییر می‌کند. در مورد کاتالیزورهای نیکل  $\alpha$ -دی‌ایمین، افزایش حجم فضایی استخلاف‌های/رتو منجر به تولید پلیمری با وزن مولکولی بالا می‌شود. این افزایش جرم مولکولی به دلیل بازداري قابل توجه واکنش انتقال زنجیر می‌باشد. با توجه به شکل ۱-۵ با پر شدن موقعیت محوری به‌وسیله‌ی استخلاف‌های حجیم/رتو از انجام واکنش‌های انتقال زنجیر



شکل ۱-۵ مراکز کوئوردینانسیونی محوری و استوایی فلز مرکزی در کمپلکس‌های دی‌ایمین و برهم‌کنش‌های فضایی آن‌ها با استخلاف‌های/رتو حلقه‌های آریل [۴۴].

ممانعت شده و در نتیجه واکنش جایگیری مرتباً صورت می‌گیرد و جرم مولکولی پلیمر افزایش می‌یابد. در درجه حرارت بالا نیز به دلیل چرخش بیشتر پیوندهای استخلاف‌های کوچک در موقعیت/ورتو، انتقال زنجیر افزایش می‌یابد [۴۵]. کمپلکس لیگاندهای دودندانه با پالادیم و نیکل، در پلیمریزاسیون اتیلن به‌عنوان کاتالیزور بی‌نظیر هستند؛ به‌گونه‌ای که می‌توانند مواد مختلفی از مایع فوق‌العاده گران‌رو گرفته تا مواد الاستومری لاستیک مانند یا پلی‌اتیلن‌های خطی سخت را تولید کنند [۱، ۱۲]. در شکل ۱-۶ ساختار چند نمونه از این نوع کاتالیزورها (ساختار A تا H) رسم شده است. حضور گروه‌های ایزوپروپیل در ساختار A در موقعیت/رتو حلقه‌های  $N$ -آریل معمولاً باعث تولید پلی‌اتیلن‌هایی با تعداد

شاخه بالا (حدود ۱۰۰ شاخه در هر ۱۰۰۰ کربن) می‌شود [۴۶]. کاتالیزور B ارائه شده توسط ریجر<sup>۱</sup> و همکارانش بسیار فعال بوده و پلیمر خطی تولید می‌نماید [۴۷]. کاتالیزور C با لیگاند از نوع ساندویچی، پلی‌اتیلنی با تعداد شاخه بسیار بالا (تا ۱۱۷ شاخه با مرکز فلزی پالادیم و ۱۵۰ شاخه در ۱۰۰۰ کربن با نیکل) تولید می‌کند [۴۸, ۴۹].

دو گروه تحقیقاتی لانگ<sup>۲</sup> و چن<sup>۳</sup> کاتالیزورهای D و E با استخلاف بنزهیدریل با پایداری حرارتی بالا را معرفی کردند که پلی‌اتیلن‌های با دانسیته شاخه‌ی متوسط (۴۰-۶۰ شاخه با نیکل و ۲۵-۳۰ شاخه در هر ۱۰۰۰ کربن با پالادیم) تولید می‌کنند [۵۱, ۵۲]. مشارکت گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت پاری حلقه‌های *N*-آریل قویاً عملکرد کاتالیزور را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۳۶, ۵۲-۵۴]. گروه‌های X الکترون دهنده، فعالیت کاتالیزور و جرم مولکولی پلیمر را خصوصاً برای کاتالیزور *آلفا*-دی‌ایمین پالادیم A افزایش می‌دهند [۵۳, ۵۵].

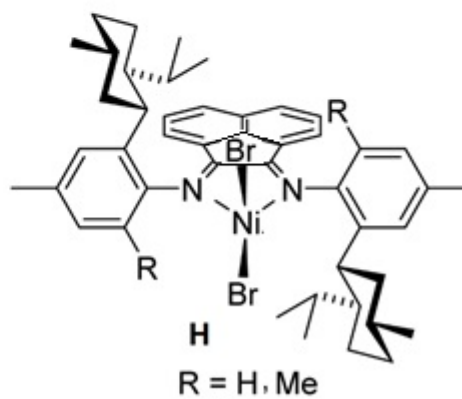
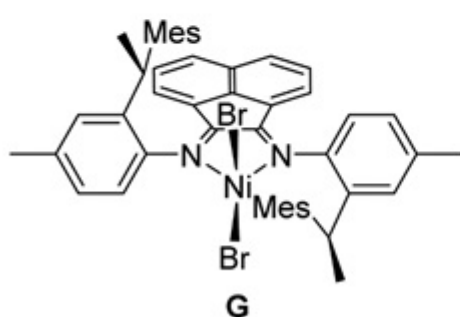
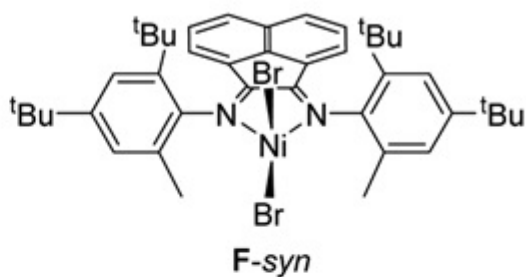
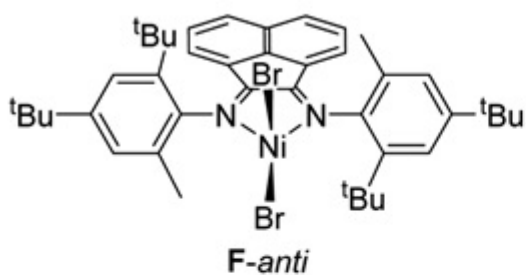
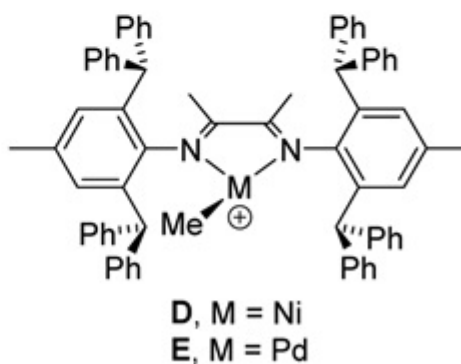
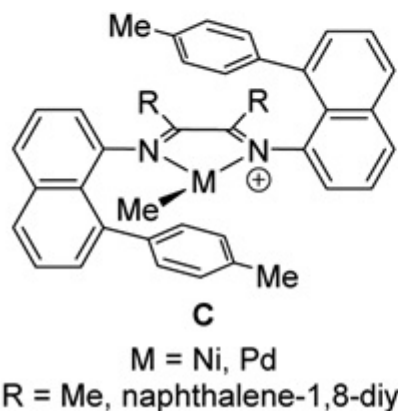
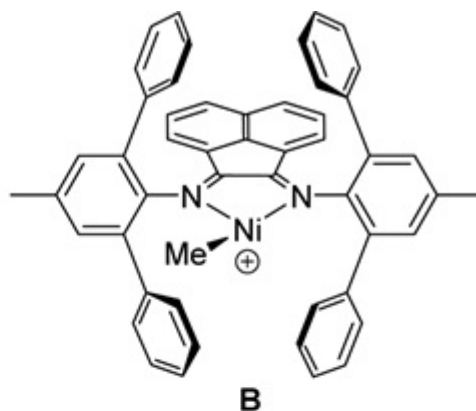
در لیگاندهای *N,N*-دی‌آریل *آلفا*-دی‌ایمین که استخلاف‌های نامتقارن روی حلقه‌های آریل دارند (مانند دو استخلاف *ارتو* متفاوت روی هر حلقه)، کمپلکس فلزی هر لیگاند ممکن است به صورت کنفورمر سین یا آنتی تشکیل شود. کنفورمرهای سین و آنتی می‌توانند در پلیمریزاسیون اولفین‌ها عملکرد متفاوتی داشته باشند [۵۶-۶۰]. به‌عنوان مثال، کاتالیزور F در فرم آنتی، در مقایسه با فرم سین پلی‌اتیلنی با جرم مولکولی بالاتر و شاخه‌ی کمتر تولید می‌کند. توزیع جرم مولکولی دوگانه<sup>۴</sup> در پلیمریزاسیون اولفین‌ها با چنین کاتالیزورهایی ممکن است وقتی که تبدیل فرم سین و آنتی گونه‌های فعال نسبت به رشد زنجیر آهسته باشد، افزایش پیدا کند [۵۷-۶۰]. برخی کاتالیزورهای *آلفا*-دی‌ایمین که به‌طور انحصاری فرم آنتی را اتخاذ می‌کنند (مانند کاتالیزور G)، در دمای پایین پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک تولید می‌کنند [۶۱, ۶۲]. عوامل کنترل‌کننده‌ی نسبت و پایداری و سرعت تبدیل این ایزومرهای سین و آنتی به خوبی مشخص نیست [۵۰].

<sup>1</sup> Rieger

<sup>2</sup> Long

<sup>3</sup> Chen

<sup>4</sup> bimodal



شکل ۶-۱ چند نمونه از کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی‌ایمینی [۵۰].

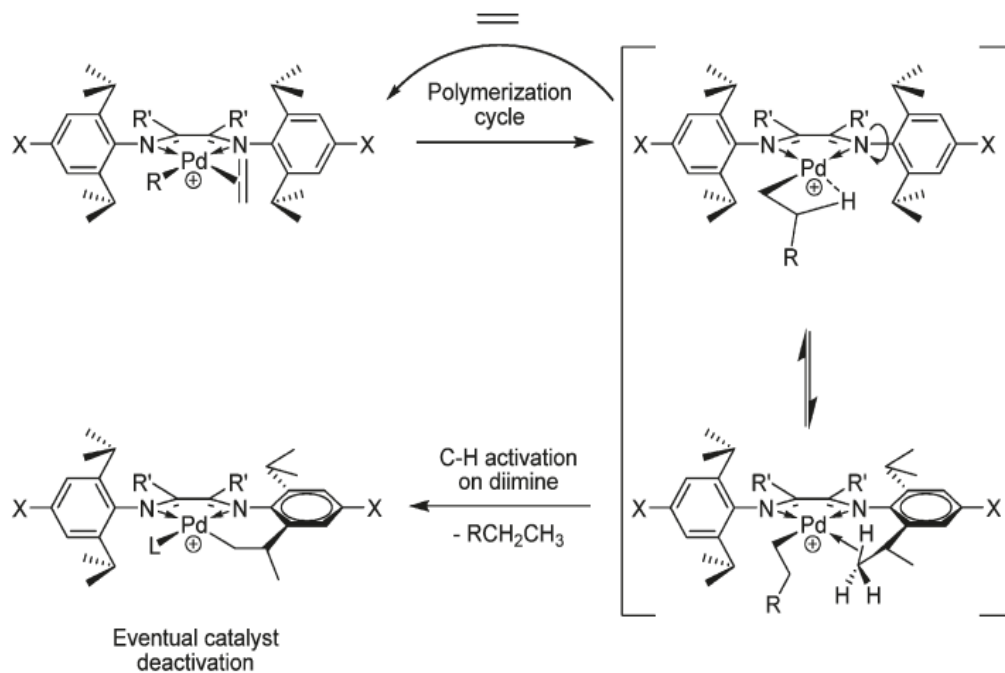
کاتالیزور H نیز در فرم سین پلیمری با جرم مولکولی بالاتر از فرم آنتی تولید می‌کند. در کنفورمر سین، با مسدود کردن موقعیت محوری مرکز فلزی با گروه‌های حجیم از انتقال زنجیر ممانعت می‌شود؛ در نتیجه رشد زنجیر بیشتر اتفاق می‌افتد [۵۰].

## ۱-۱ طراحی لیگاندهای جدید دی‌ایمینی

یکی از جنبه‌های مهم در طراحی کاتالیزورهای پلیمریزاسیون، پایداری کاتالیزگر در شرایط پلیمریزاسیون مورد نظر می‌باشد. در فرایندهای تجاری موجود، برای کنترل جرم مولکولی، پلیمریزاسیون در دماهای بالا و در حضور مقادیر مشخص از هیدروژن صورت می‌پذیرد. در تحقیقات کاتالیزوری بر اساس پالادیم و نیکل، کاتالیزورهای دارای لیگاند  $\alpha$ -دی‌ایمین سهم عمده‌ای دارند. با وجود مزیت‌های متعدد این کاتالیزورها، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مانع اصلی در برابر تجاری شدن آن‌ها پایداری حرارتی ضعیف در دماهای بالا (۷۰-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد) که لازمه‌ی استفاده صنعتی کاتالیزور در پلیمریزاسیون فاز گازی است، می‌باشد [۶۳]. اکثر این نوع کاتالیزورها در دمای بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد سریعاً تجزیه می‌شوند. نتایج مطالعات زیادی در مورد شفاف‌سازی مسیرهای تجزیه یا غیرفعال شدن کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی‌ایمین منتشر شده است [۴۶، ۶۴، ۶۵]. عوامل غیرفعال شدن کاتالیزور می‌تواند مواردی مانند افزایش انتقال زنجیر، فعال‌سازی پیوند C-H لیگاند، پتانسیل تجزیه با تشکیل هیدریدهای فلزی به صورت درجا<sup>۱</sup> و جفت شدن لیگاندها طی فرایند پلیمریزاسیون، باشد [۵۴]. به عنوان مثال، برخی کاتالیزورهای کاتیونی بلافاصله پس از فعال شدن پیوند C-H استخلاف‌های لیگاند، به پلیمریزاسیون ادامه نمی‌دهند [۶۶]. مکانیسم غیرفعال شدن کاتالیزور طی فعال شدن پیوند C-H لیگاند در شکل ۱-۷ آمده است [۵۳]. حضور گروه‌های الکترون دهنده در لیگاند  $\alpha$ -دی‌ایمین، اثر پایدارکننده‌ی فوق‌العاده‌ای بر کاتالیزور دارد. در این مکانیسم، حد واسط بسیار شبیه به کمپلکس آلکیل اگوستیک که در بخش ۱-۱۶ معرفی شده است و پس از جایگیری مهاجرتی اولفین در کمپلکس آلکیل

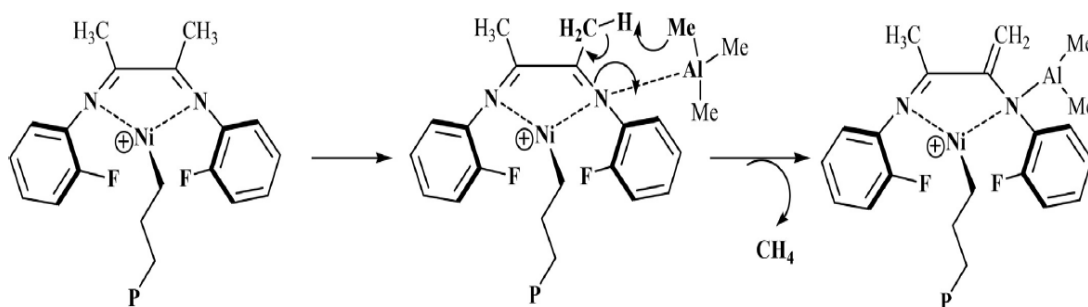
<sup>۱</sup> *in situ*

اولفین به وجود می‌آید، می‌باشد. کمپلکس بسیار الکتروفیل آگوستیک پس از فعال‌سازی پیوند C-H گروه‌های ایزوپروپیل دی‌ایمین در موقعیت ۲،۶-آریل منجر به تولید کمپلکس پالادیم غیرفعال می‌شود. حضور گروه‌های دهنده الکیل در لیگاند دی‌ایمین می‌تواند با پایدارسازی حد واسط آگوستیک تمایل مرکز فلزی نسبت به فعال‌سازی پیوند C-H لیگاند را کاهش دهد [۵۳].



شکل ۱-۷ غیرفعال شدن کاتالیزور طی فعال شدن پیوند C-H لیگاند [۵۳].

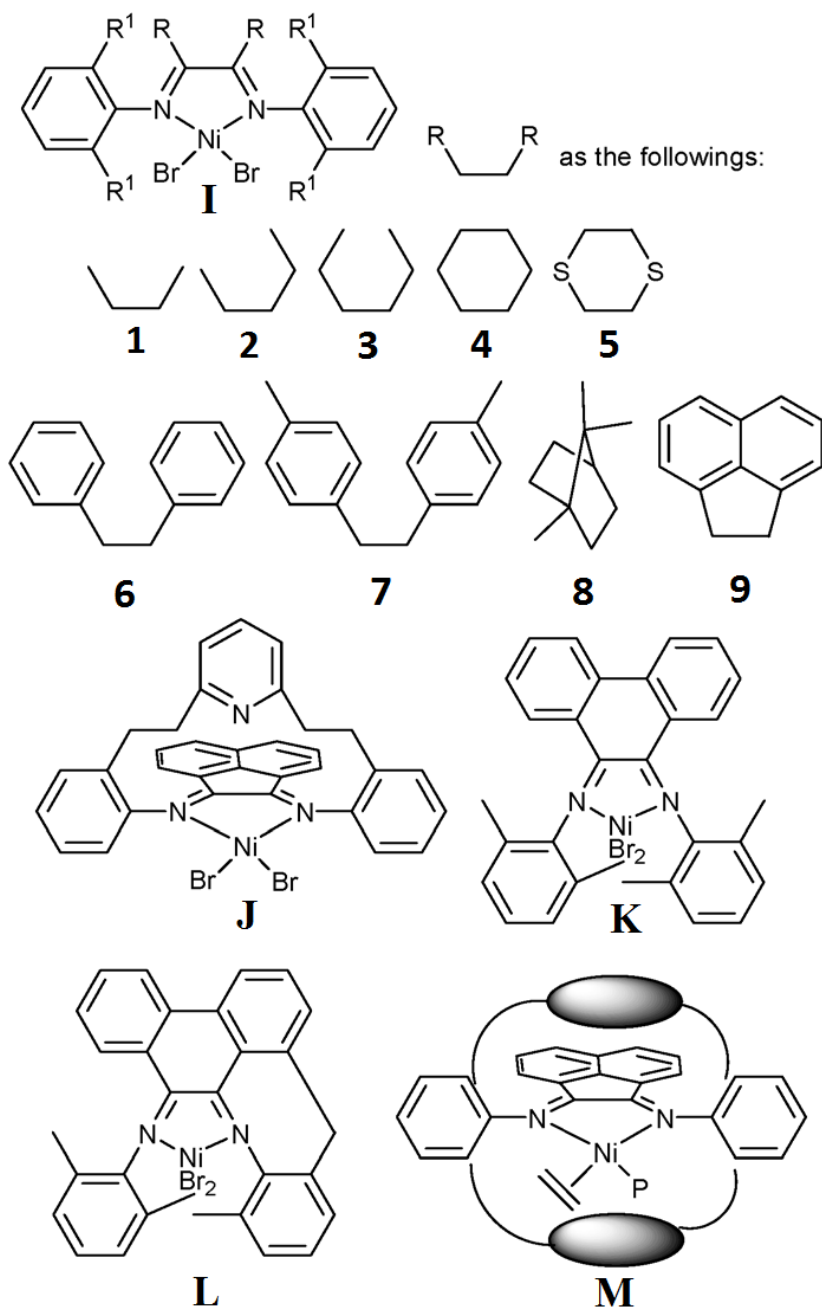
یکی دیگر از مکانیسم‌های ارائه شده در مورد غیرفعال شدن کاتالیزور در شکل ۱-۸ نمایش داده شده است. حضور پروتون  $\alpha$  اسیدی در اسکلت ساختاری لیگاند، کاتالیزور را مستعد تبدیل شدن به تاتومر انامینی می‌نماید. این مکانیسم نشان می‌دهد که برهم‌کنش بین کاتالیزور و کمک‌کاتالیزور می‌تواند طی کئوردینه شدن اتم N الکترون دهنده و اسید لوئیس Al اتفاق بیفتد. این تعامل به آزاد شدن متان و تولید کاتالیزور غیرفعال منجر می‌شود [۶۷].



شکل ۸-۱ مکانیسم غیرفعال شدن کاتالیزور دارای گروه کشنده الکترون [۶۷].

پیشرفت‌هایی در پایداری حرارتی کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی‌ایمین پالادیم و نیکل از طریق اصلاح اسکلت ساختاری لیگاند و استخلاف‌های  $N$ -آریل گزارش شده است [۴۷, ۶۸, ۶۹]. کاتالیزورهای نیکل  $\alpha$ -دی‌ایمین با گروه‌های حجیم در قسمت پشت اسکلت ساختاری کمپلکس، پایداری حرارتی بهتری داشته و پلی‌اتیلن‌هایی با جرم مولکولی بیشتر تولید می‌کنند [۷۰]. در واقع گروه‌های حجیم از مراکز فعال محافظت می‌کنند [۷۱]. در بین ساختارهای ارائه شده در شکل ۹-۱، کاتالیزور I با گروه استخلافی شماره ۸ بهبود پایداری حرارتی تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده است و پلی‌اتیلن با جرم مولکولی بیشتر تولید می‌کند [۷۰]. به‌علاوه، با استفاده از لیگاندهایی با گروه الکترون دهنده در موقعیت محوری می‌توان فعالیت کاتالیزور و مشخصات پلیمر را کنترل کرد [۷۲]. طبق مکانیسم‌های ارائه شده برای پلیمریزاسیون [۵, ۹, ۴۶]، توده محوری در این کاتالیزور مانع غیرفعال شدن آن و مانع انتقال زنجیر می‌شود [۷۱]. کاتالیزور K برای پلیمریزاسیون اتیلن بسیار فعال بوده و پایداری حرارتی بهتری نشان می‌دهد، اما کاتالیزور L پلی‌اتیلنی با جرم مولکولی پایین تولید می‌نماید. اصلاحات  $N$ -آریل، مانند استفاده از لیگاندهایی بر اساس سیکلوفان (ساختاری مشابه کاتالیزور M) منجر به افزایش پایداری حرارتی شده است [۴۸, ۷۳].



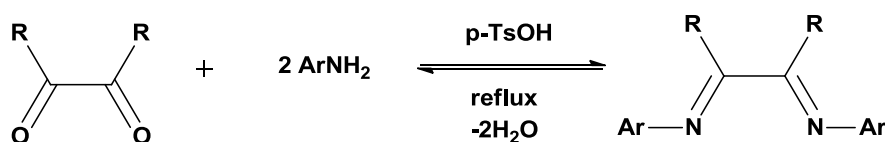


شکل ۹-۱ اصلاح اسکلت ساختاری کاتالیزور  $\alpha$ -دی‌ایمین [۷۱].

اخیراً لیگاندهایی با گروه‌های بنزهیدریل مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این ساختارها استفاده از گروه‌های دی‌فنیل به‌جای گروه‌های آلکیل در موقعیت‌های *orto* کاتالیزگرهای  $\alpha$ -دی‌ایمین، نقش تأثیرگذاری در ایجاد ممانعت فضایی در موقعیت‌های محوری و در نتیجه فعالیت کاتالیزور و میزان شاخه دار شدن پلیمر دارد [۵۱، ۵۲، ۵۴، ۷۴-۸۲]. در این پژوهش نیز به این نوع لیگاندها پرداخته شده است.

## ۱۲-۱ سنتز لیگاندهای $\alpha$ -دی‌ایمین

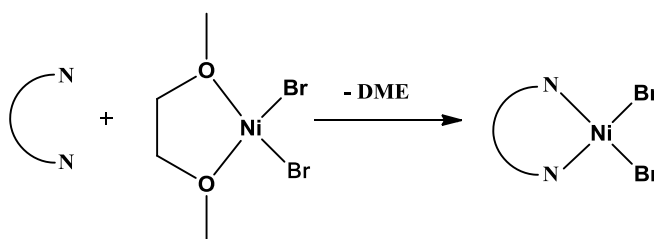
مهم‌ترین ویژگی کاتالیزورهای  $\alpha$ -دی‌ایمین کاتیونی، سهولت تهیه و تنوع آن‌ها از نظر گوناگونی خواص فضایی و الکترونی می‌باشد. سنتز لیگاندهای  $\alpha$ -دی‌ایمین شامل یک واکنش تراکمی بین یک اکی‌والان دی‌کتون با دو اکی‌والان از یک آلکیل یا آریل‌آمین است که اغلب به‌وسیله‌ی یک اسید لوئیس یا برونشند، کاتالیز می‌شوند. در این روش سنتزی، ساختمان گروه کربونیل و نوع استخلاف‌های حلقه آریل متنوع است که این امر زمینه را جهت منظم نمودن، آرایش بندی لیگاندها و همچنین اثرات فضایی و الکترونی در مرکز فلزی فراهم آورده است. واکنش کلی سنتز این لیگاندها در شکل ۱۰-۱ آمده است [۸۳].



شکل ۱۰-۱ سنتز لیگاندهای  $\alpha$ -دی‌ایمین [۸۳].

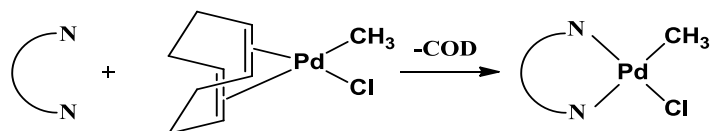
## ۱۳-۱ واکنش لیگاندها با پیش ماده کاتالیزور

ساده‌ترین پیش ماده‌های کاتالیزوری برای تهیه‌ی کاتالیزورهای دی‌ایمینی، دی‌هالیدهای فلزی هستند. به‌طور معمول برای تهیه کاتالیزورهای دی‌ایمینی نیکل (II) از ترکیب دی‌متوکسی‌اتان نیکل دی‌بروماید (DME)NiBr<sub>2</sub> طی واکنش کلی شکل ۱۱-۱ استفاده می‌شود [۸۴].



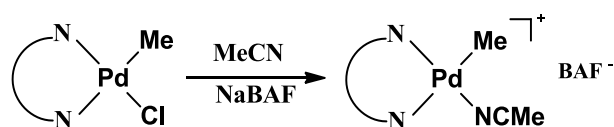
شکل ۱۱-۱ سنتز کمپلکس‌های  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل (II) [۸۴].

پیش ماده‌های مورد استفاده جهت سنتز پالادیم متنوع هستند. یکی از این پیش ماده‌ها کلرومتیل (۵،۱-سیکلو اکتادی‌ان) پالادیم (II) (COD)PdMeCl است. لیگاند سیکلو اکتادی‌ان دارای دو پیوند دوگانه قابل کئوردینه شدن با فلز بوده و به‌راحتی با لیگاند دودندانه‌ی دیگری طی واکنش ارائه شده در شکل ۱۲-۱ جایگزین می‌شود [۸۵].



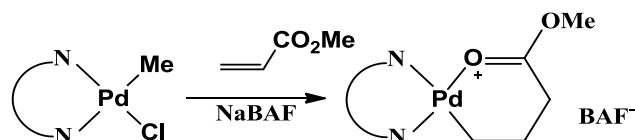
شکل ۱۲-۱ سنتز کمپلکس‌های  $\alpha$ -دی ایمین پالادیم (II) [۸۵].

کمپلکس‌های شامل لیگاندهای هالوژن می‌توانند با یک سری از نمک‌های دارای آنیون غیر کوردینه واکنش دهند، تا منجر به تشکیل اجزای اورگانومتالیک کاتیونی شوند. برای مثال، واکنش نشان داده شده در معادله شکل ۱۳-۱ واکنش جایگزینی یون کلرید کمپلکس پالادیم با استونیتریل در حضور سدیم تتراکیس (۵و۳-بیس (تری فلورومتیل) فنیل) بورات NaBAF می‌باشد. این کمپلکس‌ها به وسیله لیگاندهای الکترون دهنده نسبتاً ضعیف مانند استونیتریل پایدار می‌گردند [۱۲].



شکل ۱۳-۱ تشکیل کمپلکس کاتیونی به وسیله جایگزینی یون کلرید با استونیتریل در حضور بورات [۱۲].

واکنش جایگزینی یون هالید با آنیون‌های غیر کوردینه در حضور اتیلن به عنوان یک روش سنتزی برای کمپلکس‌های اولفین مورد توجه خاصی قرار گرفته است. واکنش تشکیل گونه‌ی کاتیونی در حضور مونومر متیل اکریلات در معادله شکل ۱۴-۱ نشان داده شده است. ابتدا در این واکنش، با جهت‌گیری ۱، ۲-جایگیری مونومر انجام می‌شود، سپس طی یک مرحله حذف بتا و پس از آن جایگیری مهاجرتی کمپلکس کاتیونی شش عضوی تشکیل می‌شود [۱۲].



شکل ۱۴-۱ تشکیل کمپلکس کاتیونی در حضور مونومر متیل اکریلات [۱۲].

NaBAF با جدا کردن  $\text{Cl}^-$  از کمپلکس پالادیم مکان خالی برای کوردینه شدن پیوند دوگانه را فراهم کرده و به این ترتیب کمپلکس پالادیم را فعال می‌کند. در نتیجه، با انتخاب چنین پیش ماده‌ای

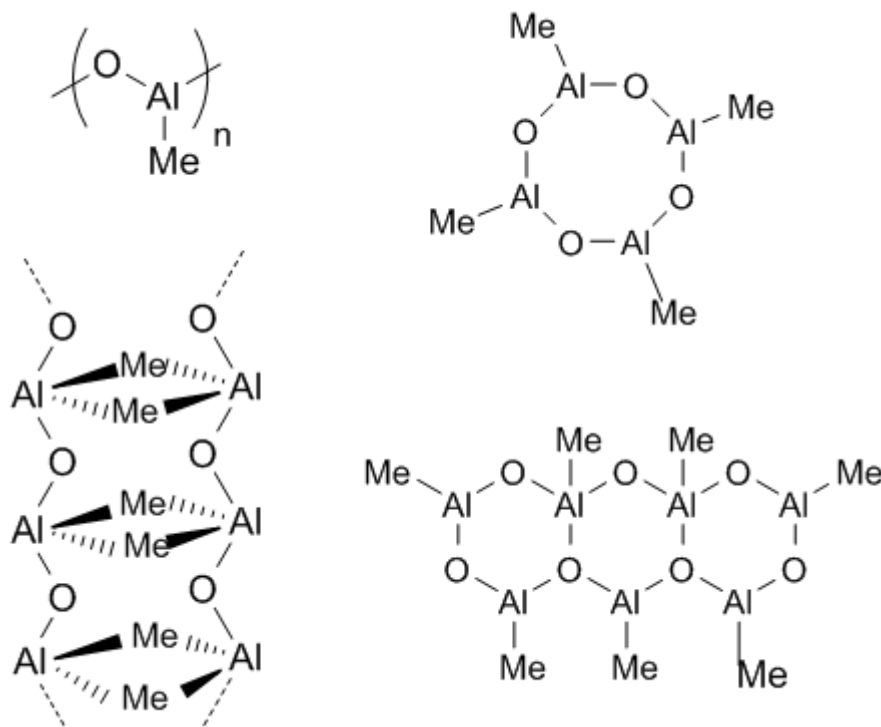
احتیاج به استفاده از کمک کاتالیزورهای متداول مثل متیل آلومینوکسان (MAO) و سایر ترکیبات آلومینیوم نخواهیم داشت [۳۶].

## ۱-۱۴ کمک کاتالیزور

مناسب‌ترین کمک کاتالیزور برای کاتالیزورهای فرامتالوس<sup>۱</sup>، آلومینوکسانها با فرمول  $[Al(R)-O]_n$  هستند که گروه R می‌تواند متیل، اتیل، ایزوبوتیل یا ترسیو بوتیل باشد و n هم بین ۴ تا ۲۵ متغیر است. با توجه به گروه آلکیل، آلومینوکسانها به نامهای متیل آلومینوکسان (MAO)، اتیل آلومینوکسان (EAO) و ترسیو بوتیل آلومینوکسان (TBAO) و غیره نام‌گذاری شده‌اند [۸۶]. در حال حاضر متیل آلومینوکسان و متیل آلومینوکسانهای اصلاح شده (MMAO) که عموماً با همراه ۲۵-۲۰ درصدتری ایزوبوتیل آلومینیوم  $[Al(i-Bu)_3]$  هستند، مهم‌ترین فعال‌کننده‌های کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی می‌باشند [۸۷]. معمولاً ساختار MAO را به صورت خطی یا حلقوی زنجیری شامل مراکز آلومینیوم سه کئوردینه نشان می‌دهند [۸۸]؛ اما ساختار واقعی متیل آلومینوکسان به طور دقیق شناسایی نشده است. شکل ۱-۱۵ برخی ساختارهای پیشنهادی برای متیل آلومینوکسان را نشان می‌دهد [۸۹]. مطالعات طیف‌سنجی جرمی پلی (متیل آلومینوکسان) فرضیه‌ی یونیزه شدن MAO در مقادیر کافی حلالهای قطبی را تایید می‌نماید [۹۰].

---

<sup>1</sup> Post-metallocene



شکل ۱-۱۵ برخی ساختارهای پیشنهادی متیل آلومینوکسان [۸۹].

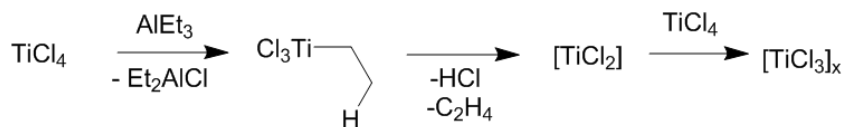
دیگر فعال کننده‌ها برای کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی، اسیدهای لوئیزی از قبیل اتیل آلومینیوم کلرید، تری‌اتیل آلومینیوم (TEA) یا ترکیبی از تری‌ایزوبوتیل آلومینیوم (TIBA) است [۹۱]. تریس(پنتافلوئورو فنیل) بوران (FAB)، لیتیم (پرفلوروفنیل) بورات،  $N,N$ -دی متیل آنیلینیوم تترا(پرفلوروفنیل) بورات چند نمونه از آریل بوران‌های استفاده شده به‌عنوان کمک کاتالیزور در سیستم‌های کاتالیزورهای تک موضعی می‌باشند [۹۲, ۹۳]. این ترکیبات خاصیت اسیدی لوویس قوی داشته و می‌توانند باعث جدا شدن لیگاند از فلز واسطه و ایجاد کاتیونی شوند که می‌تواند مرکز فعال پلیمریزاسیون باشد [۱۵].

### ۱-۱۵ مکانیسم پلیمریزاسیون زیگلر-ناتا

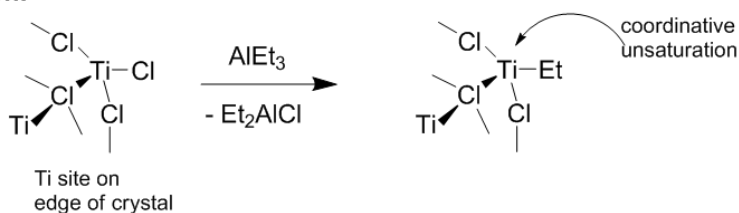
پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتا منجر به تولید پلیمر بدون شاخه می‌گردد. به همین دلیل پلیمر حاصله دانسیته‌ی بالایی دارد. این روش مهم‌ترین روش تولید پلی‌اتیلن با دانسیته‌ی بالا محسوب می‌شود. مکانیسم این نوع پلیمریزاسیون در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است. کلید شروع

پلیمریزاسیون، تشکیل پیوند آلکیل-تیتانیوم از بلوره  $[TiCl_3]_x$  به وسیله  $AlEt_3$  است. سپس کئوردینه شدن اتیلن و حمله نوکلئوفیلی درون مولکولی انجام شده و مهاجرت آلکیل اتفاق می‌افتد. در ادامه، مونومر جدید وارد سایت کئوردیناسیونی خالی شده و پلیمریزاسیون ادامه پیدا می‌کند. به این ترتیب، رشد زنجیر با حرکت پلیمر در حال رشد بین دو سایت کئوردیناسیونی اتفاق می‌افتد که این روش جابه‌جایی زنجیر، به مدل برف پاک‌کن اتومبیل تشبیه شده است. این مکانیسم به نام مکانیسم کوزی-آرلمن<sup>۱</sup> شناخته می‌شود [۹۴].

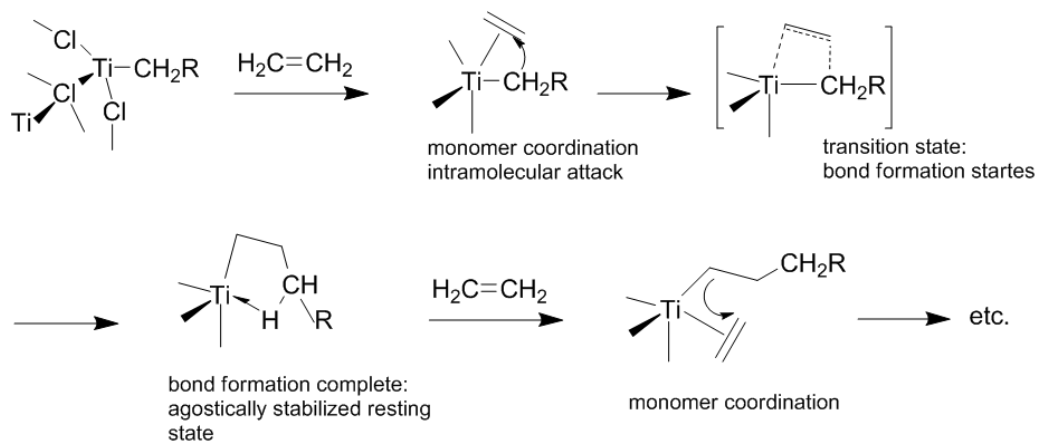
#### Reduction:



#### Activation:



#### Chain growth:

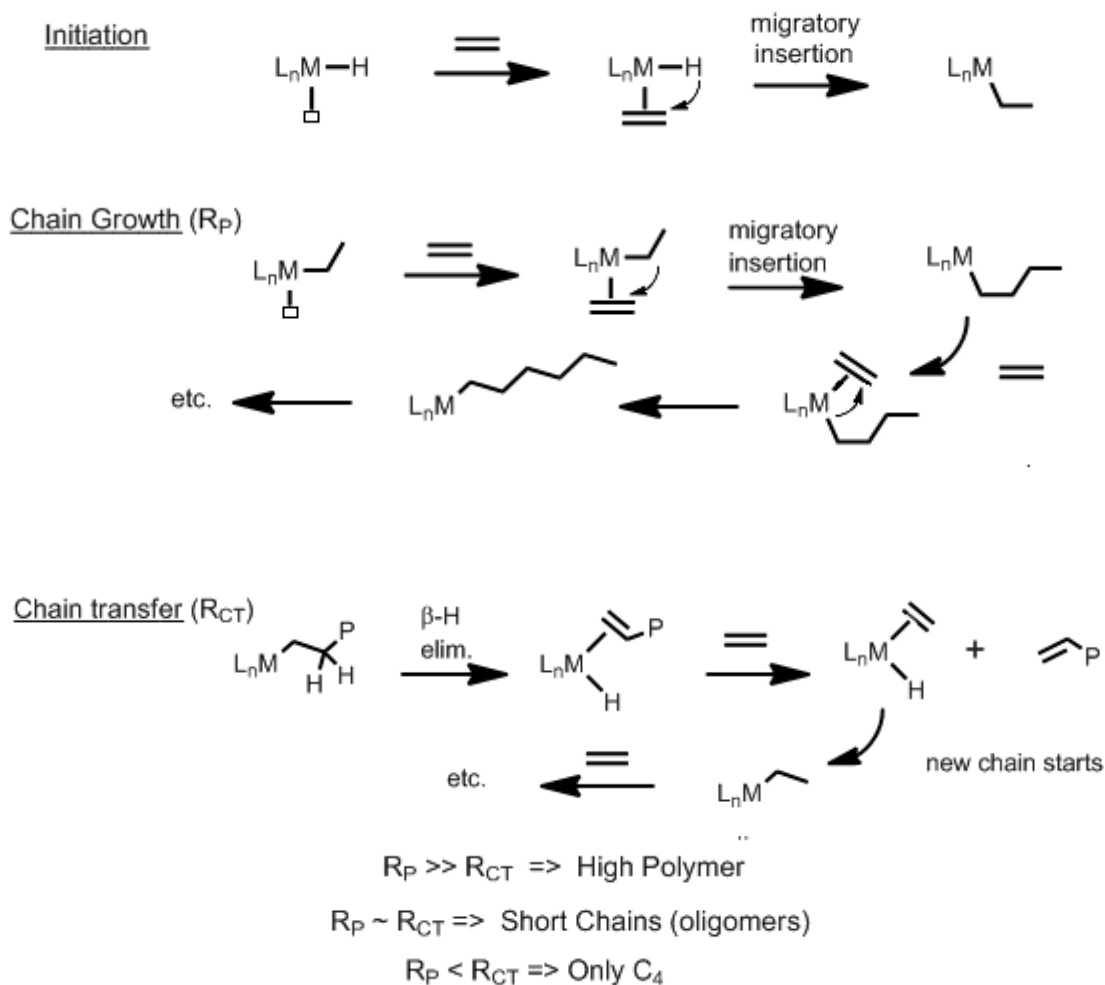


شکل ۱-۱۶ مکانیسم پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتا [۹۴].

<sup>1</sup> Cossee-Arlman

## ۱-۱۶ مکانیسم پلیمریزاسیون کاتالیزگرهای فلزات واسطه انتهایی (LTM)

یکی از مکانیسم‌های پیشنهادی اولیه که برای پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی با کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی مطرح شده، در شکل ۱-۱۷ ارائه شده است [۹۵].

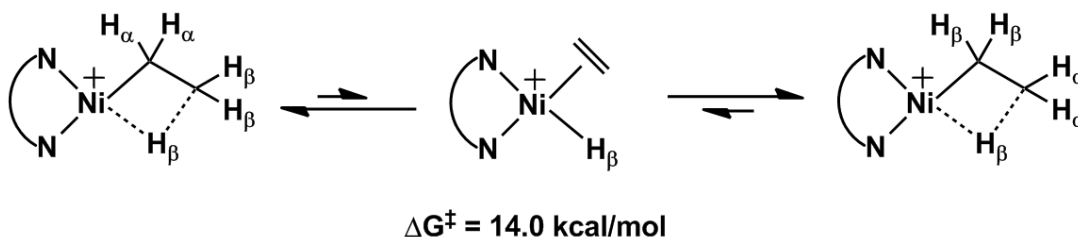
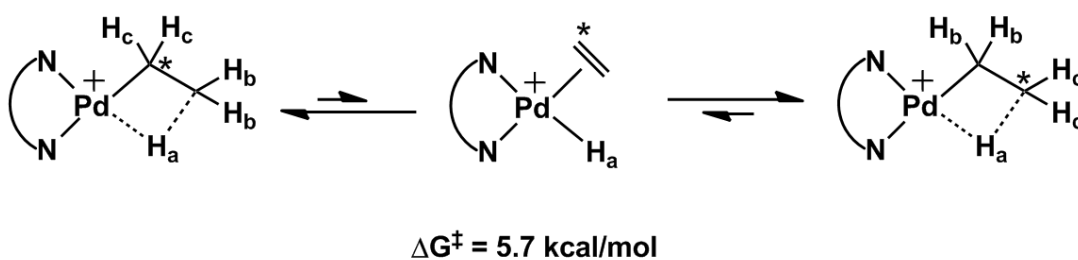


شکل ۱-۱۷ مکانیسم پلیمریزاسیون کاتالیزگرهای LTM [۹۵].

در مرحله شروع، کاتالیزور با یک عامل آلکیل‌دار کننده از قبیل MAO وارد واکنش می‌شود و کاتالیزور، آلکیل‌دار شده و همچنین یک مرکز خالی بر روی فلز مرکزی ایجاد می‌شود. در واقع ذره فعال کاتالیزوری در پلیمریزاسیون، کاتیون آلکیل‌فلز می‌باشد. در مرحله دوم یعنی مرحله انتشار، یک مولکول اولفین با اوربیتال خالی موجود بر روی فلز ذره فعال کاتالیزوری، کوئوردینه می‌شود. سپس یک عمل جایگیری روی می‌دهد و مولکول اولفین، بین پیوند آلکیل-فلز قرار گرفته و مجدداً یک مرکز خالی بر

روی فلز مرکزی ایجاد می‌شود. عمل جایگیری از طریق مهاجرت گروه آلکیل به نزدیک‌ترین کربن اولفین کئوردینه شده اتفاق می‌افتد. با ایجاد مرکز خالی دوباره یک مولکول اولفین دیگر می‌تواند به فلز مرکزی کئوردینه شده و مراحل قبلی مجدداً تکرار شود. بدین ترتیب طول زنجیر پلیمری مرتباً زیاد می‌شود تا زمانی که مرحله پایانی روی دهد. در مرحله سوم و پایانی پلیمریزاسیون، یعنی انتقال زنجیر، زنجیر پلیمری از ذره فعال کاتالیزوری جدا شده و مجدداً ذره فعال کاتالیزوری می‌تواند وارد مرحله انتشار شده و زنجیر پلیمری دیگری را تولید نماید [۹۵].

جانشین شدن اولفین در پیوند فلز-آلکیل منجر به تشکیل کمپلکس آلکیل-آگوستیک می‌گردد. در حد واسط آگوستیک یک پیوند سه‌مرکزی، دوالکترونی بین اوربیتال d خالی فلز مرکزی و پیوند C-H گروه‌های آلکیل برقرار می‌شود. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته با NMR دمای پایین، در سیستم های LTM برهمکنش‌های  $\beta$ -آگوستیک در حد واسط غیر اشباع مورد تأیید قرار گرفته است [۱، ۶۶، ۹۶]. همچنین در سال ۲۰۱۷ میلادی ساختار این حد واسط به‌وسیله‌ی کریستالوگرافی تایید شده است. فرایند پویای تبدیل گونه حد واسط فوق در شکل ۱-۱۸ قابل مشاهده است [۹۷، ۹۸].



شکل ۱-۱۸ فرایند پویای تبدیل گونه حد واسط  $\beta$ -آگوستیک [۹۷، ۹۸].



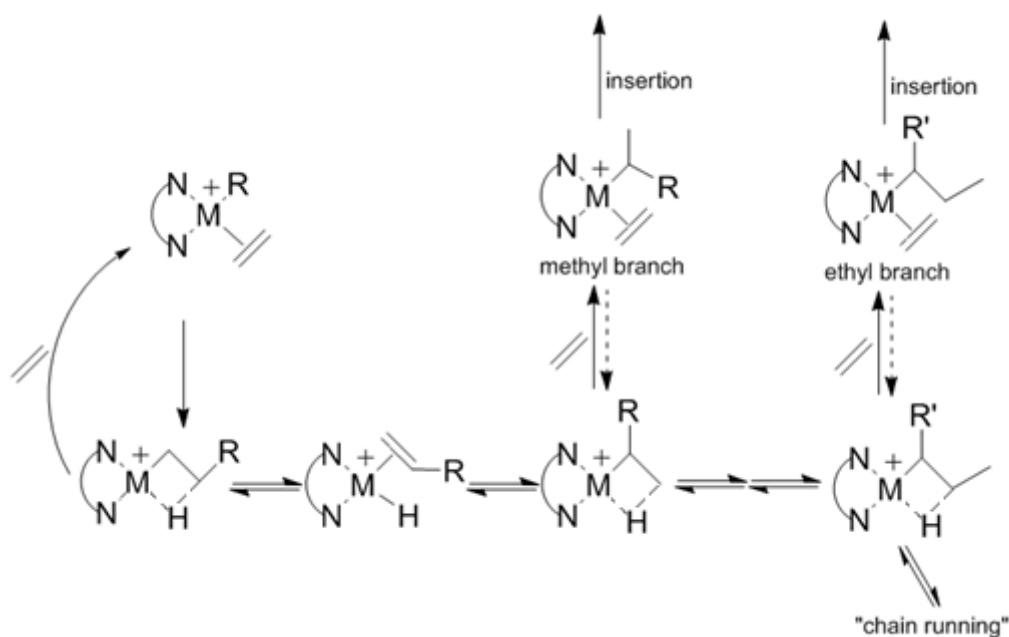
در مورد کاتالیزور پالادیم، حالت پایا کمپلکس آلکیل اتیلن است [۴۸]؛ اما در کاتالیزورهای نیکل، این موضوع پیچیده‌تر می‌باشد؛ زیرا طبیعت حالت پایا بستگی به اندازه اولفین، فشار و دمای پلیمریزاسیون دارد. در حضور مونومر اتیلن، کمپلکس آلکیل-اولفین، و در حضور پروپیلن و *آلفا*-اولفین های بلندتر، کمپلکس‌های آلکیل-آگوستیک حالت پایا را تشکیل می‌دهند [۴۸، ۱]. در سیستم‌هایی که کمپلکس آلکیل-الفین پایدارتر است (مانند کاتالیزورهای پالادیم)، مرحله جانشینی، مرحله تعیین کننده سرعت واکنش می‌باشد و رشد زنجیر به‌طور قابل ملاحظه‌ای مستقل از غلظت اولفین است [۴۹]. بنابراین، فعالیت کمتر کاتالیزگرهای نیکل در فشارهای پایین اتیلن به محدودیت‌های انتقال جرم مربوط می‌باشد [۴۶]. در پلیمریزاسیون سایر اولفین‌ها، مرحله به دام انداختن مونومر، مرحله تعیین کننده سرعت واکنش بوده و بنابراین سرعت رشد زنجیر نسبت به غلظت مونومر از درجه اول می‌باشد. بدین علت است که سرعت رشد زنجیر آن‌ها در مقایسه با مونومر اتیلن بسیار کمتر می‌باشد [۱]. کاتالیزگرهای  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل (II) در پلیمریزاسیون اتیلن، فعال‌تر از کاتالیزورهای مشابه پالادیمی می‌باشند [۵]. آنالیز HNMR در دمای پایین نشان داد که علت این تفاوت به سد انرژی واکنش‌های جانشینی مهاجرت کننده مربوط می‌شود که برای کاتالیزگرهای پالادیم بیشتر از کاتالیزگرهای نیکل می‌باشد [۱]. به همین ترتیب پلاتینیم به‌عنوان سنگین‌ترین فلز گروه ۱۰، در شرایط معمولی در برابر واکنش‌های جانشینی کاملاً غیرفعال می‌باشد. برای هر دو فلز نیکل و پالادیم سرعت واکنش‌های جانشینی، با افزایش ممانعت فضایی لیگاند افزایش می‌یابد. علت کاهش سد انرژی واکنش‌های جانشینی در این حالت، ناپایدار شدن کمپلکس آلکیل-اولفین می‌باشد [۹۹، ۱۰۰].

### ۱-۱۶-۱ ایزومریزاسیون و تشکیل شاخه

تولید پلی‌اولفین با ریزساختار شاخه‌دار یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های سیستم‌های LTM است که علت آن سهولت واکنش‌های حذف هیدروژن بتا در این کمپلکس‌ها می‌باشد. فرایند ایزومریزاسیون و تشکیل شاخه از طریق گونه‌ی  $\beta$ -آگوستیک انجام می‌شود. این گونه‌ی حد واسط پس از جایگیری اولفین از

حالت پایه آلکیل- اولفین یا از حالت پایا با از دست دادن اتیلن تشکیل می‌شود. مکانیسم تشکیل شاخه در طول واکنش پلیمریزاسیون در شکل ۱-۱۹ نمایش داده شده است [۴۸, ۱۰۱].

کاتالیزورهای پالادیم، ساختارهای پر شاخه‌تر با شاخه‌های طولانی و حتی شاخه در شاخه تولید می‌نمایند که علت آن به ماهیت رقابتی بیشتر بین واکنش‌های رشد زنجیر و تشکیل شاخه در این کاتالیزورها مربوط می‌شود [۱۰۲]. در کاتالیزگرهای پالادیم، سد انرژی واکنش‌های ایزومریزاسیون و تشکیل شاخه بسیار کمتر از واکنش‌های رشد زنجیر می‌باشد [۶۶]. مطالعات بیشتر بر روی کمپلکس‌های آلکیل-آگوستیک پالادیم مشخص نمود که جانشین شدن مونومر اتیلن در پیوندهای فلز-آلکیل نوع دوم سریع‌تر از نوع اول می‌باشد؛ بنابراین تمایل ایجاد شاخه در طول زنجیره اصلی و یا تشکیل شاخه بر روی شاخه‌های دیگر را می‌توان به این مورد مربوط دانست [۹۶]. بررسی‌های تئوری نشان داده است که مشابه سیستم‌های پالادیم، در کاتالیزگرهای نیکل نیز واکنش‌های ایزومریزاسیون و تشکیل شاخه به‌صورت همزمان و بدون تشکیل حد واسط مشخص انجام می‌گیرد [۹۹, ۱۰۳]. تفاوت کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی با متالوسن و کاتالیزورهای زیگلر-ناتا یا فرآیند رادیکالی در این است که این دسته از کاتالیزورها می‌توانند بدون استفاده از کومونومرهای  $\alpha$ -اولفینی، پلی‌اتیلنی با ساختار شاخه‌ای تولید نمایند و این مربوط به مرحله مهاجرت زنجیر در مکانیسم پلیمریزاسیون به‌وسیله‌ی این کاتالیزورها می‌باشد [۹]. در ابتدا یک حذف  $\beta$ -هیدرید صورت گرفته و در نتیجه یک پیوند  $\pi$ -کمپلکس تشکیل می‌شود. بعد از آن یک جایگیری مهاجرتی اتفاق افتاده و یک شاخه بر روی زنجیر در حال رشد تشکیل می‌شود. بعد از تشکیل شاخه مجدداً عمل انتشار ادامه پیدا می‌کند و باعث افزایش طول زنجیر می‌گردد (شکل ۱-۱۹) [۴۸].



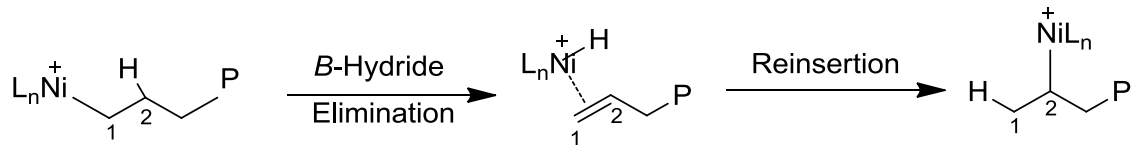
شکل ۱-۱۹ مکانیسم تشکیل شاخه در طول پلیمریزاسیون [۴۸].

سد انرژی محاسبه شده برای واکنش حذف هیدروژن- $\beta$  در کمپلکس نیکل به طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر از پالادیم است [۱۰۰, ۱۰۱]. اگرچه در کاتالیزورهای پالادیم، افزایش ممانعت فضایی لیگاند تأثیر اندکی بر تعداد شاخه‌های پلیمر دارد، اما در کاتالیزورهای نیکل با افزایش ممانعت فضایی لیگاند، افزایش مشخصی در تعداد شاخه‌ها دیده می‌شود [۴۶]. از این لحاظ سیستم‌های نیکل به غلظت مونومر نیز بسیار حساس‌تر بوده و با افزایش غلظت مونومر به علت بالاتر رفتن سرعت به دام افتادن مونومر در کمپلکس آلکیل-آگوستیک، تعداد شاخه‌ها به شدت کاهش می‌یابد [۱۰۱].

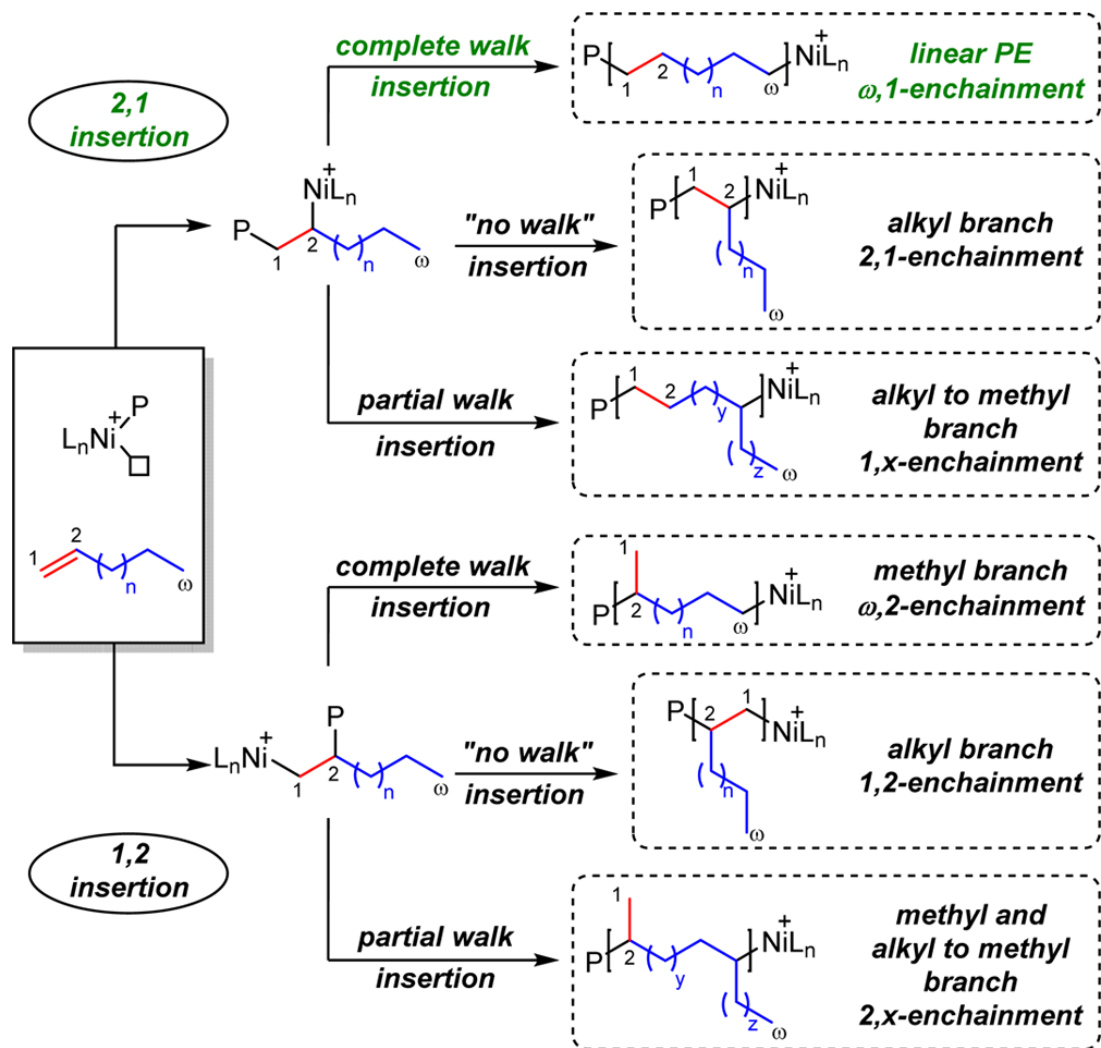
واکنش رقابتی بین جایگیری اولفین و تغییر فرم ایزومری کاتالیزور با عنوان حرکت زنجیره‌ای<sup>۱</sup> شناخته می‌شود [۱۰۴]. این فرایند شامل حذف  $\beta$ -هیدرید بوده و به دنبال آن، فلز و هیدرید دوباره روی زنجیر پلیمری در حال رشد، با جهت‌گیری مخالف جایگیری انجام می‌دهند (شکل ۱-۲۰) [۱۰۵]. تعداد و توزیع شاخه‌ها در زنجیر پلیمر، به وسیله‌ی الگوهای ارائه شده برای جایگیری مونومر در شکل ۱-۲۱ قابل توضیح است. به این ترتیب جهت‌گیری جایگیری اولفین اولیه و جایگیری‌های بعدی، ساختار

<sup>۱</sup> chain walking

کلی شاخه‌دار شدن پلیمر را تعیین می‌کنند. به‌عنوان مثال در شکل ۱-۲۱، مسیر اول ۱،۲-جایگیری و به دنبال آن حرکت زنجیره‌ای کامل و جایگیری انتهای زنجیر، منجر به تشکیل یک قطعه زنجیر خطی با واحدهای سازنده‌ی متیلن می‌شود. در حالی که مسیر دوم، منجر به تشکیل پلیمری با زنجیر بلند می‌شود [۱۰۵].

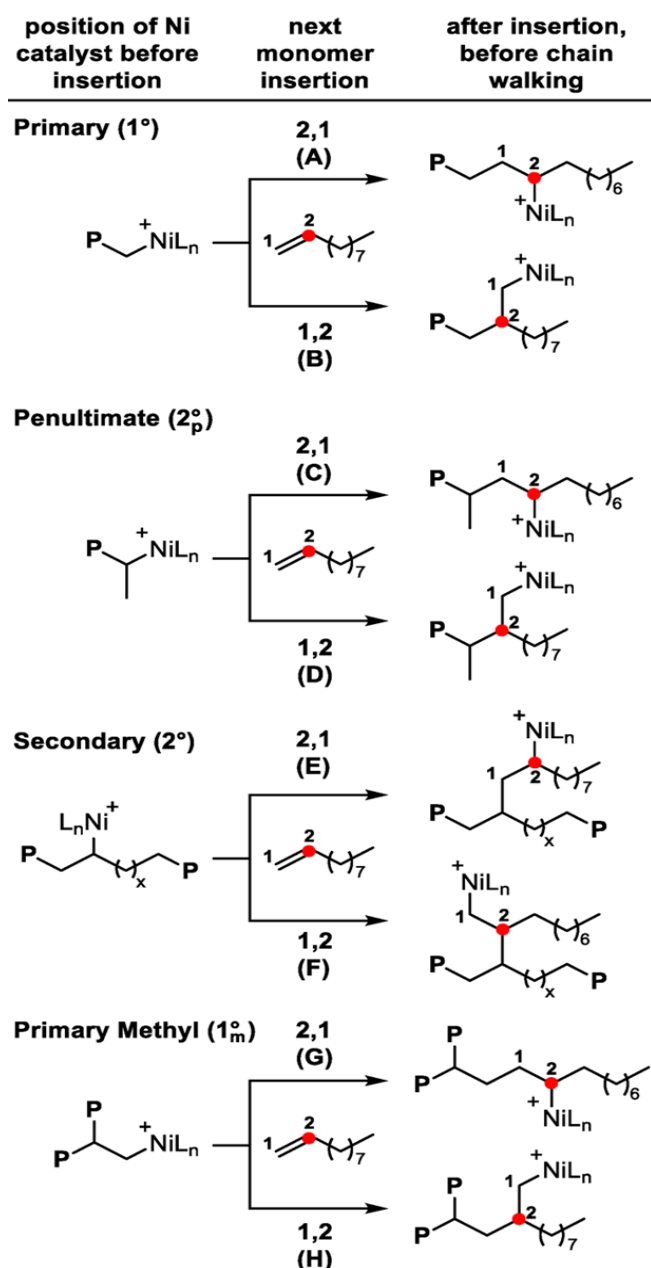


شکل ۱-۲۰ الگوی ساده‌سازی شده‌ی ایزومریزاسیون حرکت زنجیره‌ای [۱۰۵].



شکل ۱-۲۱ مسیرهای ممکن جایگیری آلفا اولفین‌ها با استفاده از کاتالیزور آلفا دی‌ایمین نیکل [۱۰۵].

کوتر<sup>۱</sup> و همکارانش مطالعه‌ی  $^{13}\text{C}$ NMR پلی‌اولفین‌های تهیه شده با مونومرهای نشان‌دار با کربن ۱۳ و چند نوع کاتالیزور  $\alpha$ -دی‌ایمین نیکل را به منظور شناسایی مکانیسم و مسیرهای جایگیری انجام دادند. آن‌ها هشت مسیر متفاوت برای جایگیری  $\alpha$ -اولفین پیشنهاد کردند (شکل ۱-۲۲). تغییر در ساختار لیگاند و شرایط پلیمریزاسیون منجر به تغییر در توزیع این مسیرها می‌شود [۱۰۵].



شکل ۱-۲۲ مسیرهای جایگیری مونومر نشان‌دار شده با  $^{13}\text{C}$  [۱۰۵].

<sup>1</sup> Coates

## ۱۷-۱ سینتیک پلیمریزاسیون

سینتیک پلیمریزاسیون سیستم‌های دی‌ایمین نیکل مورد بررسی قرار گرفته است. مکان فعال، مرکز فلزی لیگاند شده به‌وسیله لیگاند دی‌ایمین می‌باشد، که به یک مولکول اتیلن کئوردینه شده است. افزایش اتیلن به پیوند کربن-فلز منجر به رشد زنجیر می‌گردد که واکنش اصلی انتشار در مکانیسم کوزی است و در معادله ۱-۱ آمده است [۱۰۶].



در اینجا  $C_n^*$  مکان‌های فعال کاتالیزورها با  $n$  مرحله،  $E$  مولکول اتیلن و  $k_p$  ثابت سرعت انتشار است. در یک طرف واکنش، بیش از یک مولکول اتیلن می‌تواند کئوردینه شود، که منجر به تشکیل حالت پنهان یا نهفته به‌جای واکنش انتشار می‌شود [۱۰۷].

واکنش کئوردیناسیون به مولکول اتیلن دوم برگشت پذیر می‌باشد. تعادل دینامیکی زیر (معادله ۲-۱)، بین اجزای فعال واکنش و مرحله پنهان برقرار می‌باشد.



$C_n$  شامل مقادیر حالت پنهان،  $m$  تعداد اتیلن‌های کئوردینه شده با مرکز نیکل،  $k_c^+$  سرعت تشکیل مرحله پنهان و  $k_c^-$  سرعت تجزیه مرحله پنهان می‌باشد. تعداد کل مکان‌های کئوردیناسیون در طول پلیمریزاسیون از کاتالیزور به کار گرفته شده در مرحله انتشار به دست می‌آید (معادلات ۳-۱ تا ۵-۱) [۱۰۷].

$$C^* = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^* \quad 3-1$$

$$C^E = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^E \quad 4-1$$

$$C_t^* = C^* + C^E \quad 5-1$$

$C_t^*$  تعداد کل مکان‌های کاتالیزور اضافه‌شده به سیستم،  $C^*$  تعداد کل مکان‌های کاتالیزوری درگیر شده در مرحله انتشار و  $C^E$  تعداد کل مراحل پنهان است. از معادله ۵-۱، سرعت انتشار را می‌توان به صورت معادله ۶-۱ به دست آورد [۱۰۷].

$$R_p = k_p C^* [E] = k_p [E] (C_t^* - C^E) \quad 6-1$$

در اینجا فرض شده است که واکنش کئوردیناسیون اجزای مرحله پنهان بعد از یک دوره شروع کوتاه، دارای تغییراتی خواهند بود. همچنین فرض شده است که سرعت تجزیه مرحله پنهان تقریباً با سرعت مرحله تشکیل برابر است و این که هر دو سرعت، بسیار بزرگ‌تر از مقدار تفاوت موجود بین این دو مرحله است. بر این اساس، غلظت مقادیر مرحله پنهان می‌تواند از طریق معادلات ۷-۱ تا ۹-۱ حاصل شود [۱۰۷].

$$\frac{dC^E}{dt} = k_c C^* [E]^m - k_c^- C^E \approx 0 \quad 7-1$$

$$k_c (C_t^* - C^E) [E]^m - k_c^- C^E = 0 \quad 8-1$$

$$C^E = \frac{k_c C_t^* [E]^m}{k_c [E]^m + k_c^-} \quad 9-1$$

با قرار دادن معادله ۹-۱ در معادله ۶-۱ می‌توان به معادله خلاصه‌شده ۱۰-۱ رسید.

$$R_p = k_p [E] C_t^* \frac{k_c^-}{k_c [E]^m + k_c^-} \quad 10-1$$

معادله ۱۰-۱ شامل محدودیت‌هایی است. نخست این که در مورد غلظت‌های پایین، مقدار اولیه

موجود در مخرج کسر، بسیار کمتر از مقدار دومی، یعنی قابل صرف نظر کردن است؛ بنابراین معادله ۱۱-۱ حاصل می شود [۱۰۷].

$$R_p = k_p[E]C_t^* \quad 11-1$$

بنابراین در غلظت های پایین اتیلن، سرعت پلیمریزاسیون با افزایش غلظت اتیلن افزایش می یابد.

برای غلظت های بالای اتیلن، مقدار اولیه مخرج معادله ۱۰-۱ بسیار بالاتر از مقدار دومی است در نتیجه به معادله ۱۲-۱ خواهیم رسید [۱۰۷].

$$R_p = \frac{k_p k_c^-}{k_c} C_t^* [E]^{1-m} \quad 12-1$$

با توجه به معادله ۱۰-۱، برای  $m > 1$  سرعت پلیمریزاسیون با افزایش غلظت اتیلن کاهش می یابد. هم چنین طبق معادله ۱۳-۱ میزان <sup>1</sup>TOF نیز از تقسیم سرعت میانگین پلیمریزاسیون بر  $R_p$  بر تعداد مول های کاتالیزور تزریق شده به دست می آید [۱۰۷].

$$TOF = \frac{Productivity}{Methylene} = \frac{m_{pol}}{Methylene t C_t^*} = \frac{R_p}{C_t^*} = \frac{k_p [E]}{K [E]^{m+1}} \quad 13-1$$

در معادله بالا،  $m_{pol}$  جرم محصول پلیمر، Methylene جرم مولکولی اتیلن و  $t$  مدت زمان پلیمریزاسیون است؛ جایی که ثابت سینتیکی سرعت از معادله ۱۴-۱ به دست می آید [۱۰۷].

<sup>1</sup> Turn over frequency (TOF)



$$K = \frac{k_c}{k_c^-}$$

### ۱۸-۱ مخلوط کاتالیزورها در پلیمریزاسیون

یکی از روش‌های راهبردی جهت بهبود عملکرد کاتالیزورها، استفاده از مخلوط آن‌ها است. این روش هنوز در سطح تحقیقات آزمایشگاهی است. مخلوط کاتالیزورهای دارای سایت‌های فعال مجزا برای تهیه پلی‌اتیلن با توزیع وزن مولکولی پهن دو قله‌ای استفاده می‌شوند. مزیت چنین کاتالیزورهایی در امکان کنترل آسان توزیع جرم مولکولی با نسبت‌های مولی مختلف از ترکیبات کاتالیزگر بوده و از این جهت پلیمرهای به‌دست آمده دارای توزیع وزن مولکولی مناسب با روش آمیزه راکتوری هستند. در چنین سیستم‌هایی هر دو نوع سایت فعال به‌طور مستقل عمل کرده و منجر به شکل‌گیری محصولاتی با توزیع وزن مولکولی دو قله‌ای می‌شوند که به راحتی می‌توانند به وسیله تغییر در نسبت مولی ترکیبات کاتالیزگر و یا فعال‌کننده‌ها کنترل شوند [۱۰۸-۱۱۰].

### ۱۹-۱ نانوکامپوزیت‌ها

در اواخر قرن بیستم زمینه جدیدی تحت عنوان "نانوکامپوزیت" وارد عرصه علم و فناوری کامپوزیت‌ها شد. این ترکیبات به دلیل تغییر در ترکیب شیمیایی و ساختار مواد در مقیاس نانومتری و ارائه خواص ویژه و بی‌نظیر نسبت به مواد کامپوزیتی، توجه محققان را به خود جلب کرده‌اند [۱۱۱]. خواصی را که می‌توان به وسیله به هم آمیختن مواد (تهیه کامپوزیت) بهبود بخشید، شامل مقاومت، سختی، مقاومت در برابر خوردگی، جذابیت ظاهری، وزن، مقاومت در مقابل خستگی، انبساط یا انقباض ناشی از تغییر درجه حرارت، ایجاد عایق حرارتی، ایجاد خصلت عایق صوتی، قابلیت هدایت الکتریکی و قابلیت هدایت حرارتی می‌باشد [۱۱۱، ۱۱۲]. تقویت پلیمرها با مواد رایج سبب لطمه خوردن به دو ویژگی اصلی پلیمرها یعنی سبکی و سهولت فرآیند پذیری می‌شود. از این رو در نانوکامپوزیت‌ها از مقادیر کمی (کمتر از ۱۰٪ وزنی) نانو ذرات به عنوان تقویت‌کننده پلیمرها استفاده می‌شود. فازهای تقویت‌کننده‌ای که در نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود شامل نانوذرات، نانوصفحات، نانوالیاف و همچنین نانولوله‌ها می‌باشد.

نانوذرات بیشترین کاربرد را به عنوان ماده تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند. نانوذره‌ای که در تهیه اغلب نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، خاک رس<sup>۱</sup> است. اما اخیراً نانوذرات دیگری همچون سیلیکا، نانوذرات فلزی و ذرات آلی و غیر آلی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌طور کلی سه روش برای تولید این نوع نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری وجود دارد. این روش‌ها شامل مخلوط سازی مستقیم [۱۱۳]- [۱۱۵]، فراوری محلول [۱۱۲، ۱۱۶] و پلیمریزاسیون درجا [۱۱۷] می‌باشد.

در ساخت نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از پودرهای نانوکامپوزیتی یا نانوپودرها، به دلیل کنترل فرآیند در مقیاس نانومتری، ریزساختاری کاملاً یکنواخت به دست می‌آید. نانوکامپوزیت‌ها خواص مکانیکی و فیزیکی بالایی در محدوده وسیعی از دما دارند. به‌طور کلی، مواد نانوکامپوزیتی ممکن است خواص مکانیکی، الکتریکی، نوری، الکتروشیمیایی، کاتالیزوری و ساختاری متفاوتی نسبت به هر یک از اجزای مستقل سازنده‌ی خود نشان دهند. رفتار چندگانه‌ای که هر یک از خواص ماده بروز می‌دهند، اغلب از مجموع خواص اجزاء به صورت مستقل بیشتر است [۱۱۱].

## ۱-۲۰ انگیزه تحقیق

با توجه به رفتارهای جالب کاتالیزورهای مختلف در تولید پلیمرهایی با ویژگی‌های متنوع، تصمیم بر آن شد که بخشی از تحقیقات بر روی یکی از زیرمجموعه‌های مهم این کاتالیزورها یعنی کاتالیزورهای *آلفا*-دی‌ایمین فلزات انتهایی نیکل و پالادیم متمرکز شده و نحوه عملکرد کاتالیزورهای طراحی شده در سیستم کاتالیزوری منفرد و دوتایی (که متشکل از دو نوع کاتالیزور مختلف هستند)، مورد بررسی قرار گیرد. سیستم اختلاط کاتالیزورها این امکان را فراهم می‌کند که طی فرایند پلیمریزاسیون، دو نوع پلیمر با ساختارهای مختلف در مقیاس بسیار کوچک با هم مخلوط شوند و در نتیجه پلیمر نهایی دارای آمیزه‌ای از خواص دو نوع پلیمر باشد. پیش بینی می‌شود که مراکز کاتالیزوری مختلف، منجر به تولید زنجیرهای پلیمری متفاوت و در نتیجه خواص متفاوت شوند.

---

<sup>۱</sup> Nanoclay

آنچه که پلی‌اولفین‌ها را از یکدیگر متمایز می‌سازد، تفاوت در گروه استخلافی آن‌ها است. این گروه استخلافی می‌تواند هیدروژن یا هیدروکربنی شامل یک تا بیش از شش اتم کربن باشد. تنوع در این گروه، با ایجاد تغییر در ساختار مولکولی پلی‌اولفین‌ها، تفاوتی چشمگیر در خواص آن‌ها ایجاد می‌کند. چنین تفاوتی در خواص، کاربردهایی کاملاً متمایز از پلی‌اولفین‌ها را ارائه می‌کند.

## ۱-۲۱ اهداف پروژه

ترکیبات متنوعی به‌عنوان لیگاند در کاتالیزگرهای فلزات واسطه انتهایی استفاده شده‌اند و هم‌چنان طراحی و معرفی ساختارهای جدید ادامه دارد. با توجه به موارد فوق، محتوای این پروژه در دو محور اصلی سنتز لیگاند و کمپلکس کاتالیزگر، و واکنش‌های پلیمریزاسیون تمرکز یافته است تا امکان دستیابی به اهداف زیر را محقق سازد:

الف- معرفی ترکیب جدید به‌عنوان لیگاند برای تهیه کمپلکس با نیکل و پالادیم.

ب- بررسی رفتار پلیمریزاسیون اتیلن در حضور کاتالیزورهای مورد نظر.

ج- استفاده از دو کاتالیزور نیکل و پالادیم در پلیمریزاسیون اتیلن به روش اختلاط کاتالیزورها.

د- بررسی تأثیر تغییر شرایط پلیمریزاسیون بر عملکرد کاتالیزورهای مورد نظر در پلیمریزاسیون

اولفین‌ها.

ه- هویت شناسی پلیمرهای به‌دست‌آمده (تعیین خواص پلیمر).

و- مقایسه‌ی ویژگی‌های پلیمرهای به‌دست‌آمده به‌وسیله‌ی سیستم‌های کاتالیزوری منفرد و دوتایی.

ز- بررسی عملکرد کاتالیزور پالادیم در تهیه نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن و نانولوله‌های کربنی چندلایه و

نیز تأثیر حضور نانوذره بر ویژگی‌های نانوکامپوزیت حاصل.



## فصل ۲: بحث و نتیجه گیری

## ۲ بحث و نتیجه‌گیری

### ۲-۱ مقدمه

در واکنش‌های پلیمریزاسیون کاتالیزوری اتیلن، فعالیت کاتالیزور و نیز نوع و ویژگی پلیمر به‌دست آمده وابسته به عواملی همچون نوع کاتالیزور، ساختار آن، مقدار کاتالیزور، کمک‌کاتالیزور و دیگر اجزاء وارد شده در پلیمریزاسیون است. فعالیت کاتالیزور و نوع پلیمر به‌دست آمده، همچنین وابسته به روش پلیمریزاسیون و شرایط فیزیکی واکنش از قبیل فشار، دما، زمان و غیره می‌باشد. پس از سنتز و شناسایی چند کمپلکس فلزی بر پایه نیکل و پالادیم، فعال بودن آن‌ها در پلیمریزاسیون اتیلن آزمایش شد. به‌منظور بررسی خواص کاتالیزور و نوع محصول به‌دست‌آمده موارد زیر در مورد کاتالیزورهای فعال بررسی شد:

- تأثیر نسبت مولی کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور بر رفتار پلیمریزاسیون.
- تأثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون.
- تأثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون.
- مطالعه سینتیک واکنش پلیمریزاسیون.
- آنالیز حرارتی نمونه‌های پلیمر تهیه شده در دما و فشار متفاوت.
- محاسبه‌ی متوسط وزن مولکولی نمونه‌های پلیمر با استفاده از روش ویسکومتری.
- بررسی تغییرات وزن مولکولی محصول به‌عنوان تابعی از فشار و دما.
- مطالعه مورفولوژی نمونه‌های پلیمری و کاتالیزور.
- بررسی اختلاط کاتالیزورها در پلیمریزاسیون اتیلن.
- تأثیر نسبت مولی کمک‌کاتالیزور به کاتالیزور بر رفتار پلیمریزاسیون اختلاط کاتالیزورها.
- تأثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون اختلاط کاتالیزورها.
- اثر اختلاط کاتالیزور بر مقاومت حرارتی نمونه‌های پلیمری.
- بررسی اثر اختلاط کاتالیزور بر الگوی XRD پلیمر.

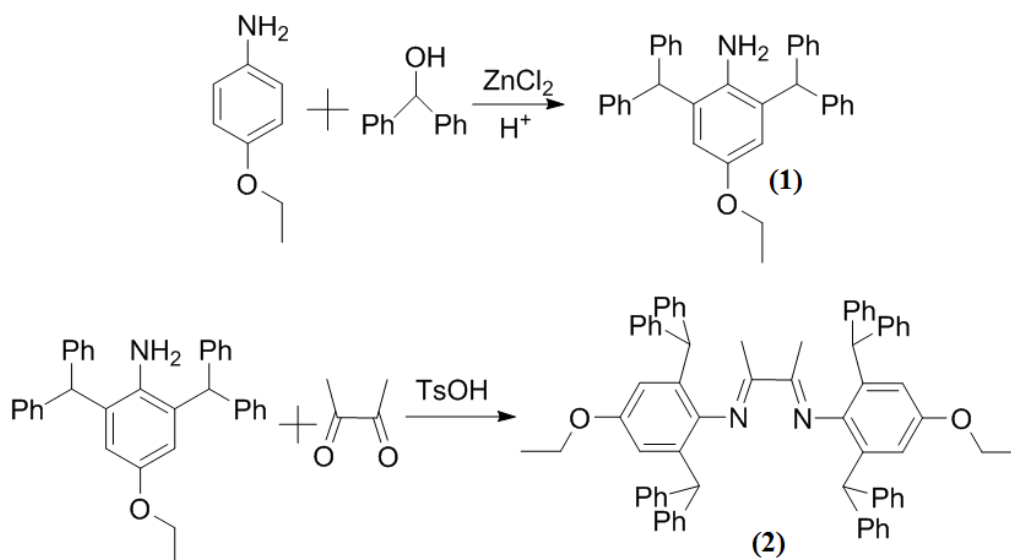
- اثر اختلاط کاتالیزور بر توزیع جرم مولکولی.
- مطالعه ساختاری نمونه‌های پلیمری به وسیله طیف‌سنجی FT-IR و NMR.
- بررسی اثر اختلاط کاتالیزورها بر مورفولوژی پلیمری.
- اثر افزودنی نانولوله کربنی چند جداره بر پلیمریزاسیون اتیلن.
- اثر افزودنی نانولوله کربنی چند جداره بر مقاومت حرارتی نمونه‌های پلیمری.
- اثر افزودنی نانولوله کربنی چند جداره بر ساختار و مورفولوژی نمونه‌های پلیمری.
- مطالعه تئوری و مقایسه ساختارهای بهینه کاتالیزورها و برخی فاکتورهای مؤثر در فعالیت واکنش پلیمریزاسیون.

## ۲-۲ سنتز و شناسایی ساختار لیگاند و کمپلکس

۱-۲-۲ سنتز لیگاند  $N,N'$ -بیس (۲،۶-دی بنزهیدریل) ۴-(اتوکسی فنیل) بوتان -

۳،۲-دی ایمین (۲)

سنتز این لیگاند طی دو مرحله مطابق دستور کار ارائه شده در بخش ۳-۵-۱ انجام شد. شمای کلی واکنش در طرح (۱-۲) ارائه شده است.



طرح (۱-۲) شمای کلی واکنش ساخت لیگاند.

## ۲-۱-۱-۲-۱-۱: سنتز آنیلین استخلاف‌دار (۱)

براساس دستور کار ارائه شده در بخش ۳-۵-۱-۲، به منظور تهیه ۲،۶-بیس(دی‌فنیل‌متیل)-۴-اتوکسی آنیلین (۱)، پارا-اتوکسی آنیلین تازه تقطیرشده با دی‌فنیل‌متانول در حضور محلول اشیباعی از روی کلرید بدون آب در اسید کلریدریک به‌عنوان کاتالیزور در محیط بدون حلال وارد واکنش شد. در طیف FT-IR ترکیب (۱) (شکل شماره ۴-۱، بخش پیوست‌ها) نوارهای کششی متقارن و نامتقارن در ناحیه  $3427$  و  $3363$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه آمینی  $\text{NH}_2$  است. نوار جذبی  $1263$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O اتری است. عدم حضور پیک OH مربوط به دی‌فنیل‌متانول مؤید سنتز ترکیب موردنظر است و الگوی پیک‌های ظاهر شده در ناحیه  $1667$  تا  $2000$  تشکیل حلقه‌ی چند استخلافی در کنار حضور حلقه‌های تک استخلافی را تایید می‌نماید. همچنین در طیف جرمی این ترکیب (شکل ۴-۲، بخش پیوست‌ها)، پیک یون مولکولی در  $(m/z) = 469$  مؤید سنتز ترکیب موردنظر است. در طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۱) (شکل ۴-۳ و ۴-۴، بخش پیوست‌ها)، یک پیک سه‌تایی با سطح زیر پیک معادل سه هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های متیل گروه اتوکسی در ناحیه  $1/16 - 1/11$  ppm، یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک معادل دو هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های گروه آمینی در ناحیه  $3/08$  ppm و یک پیک چهارتایی با سطح زیر پیک معادل دو هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های متیلن گروه اتوکسی در ناحیه  $3/52 - 3/59$  ppm ظاهر شده است. همچنین یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک معادل دو هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های دی‌فنیل‌متیل در ناحیه  $5/44$  ppm، یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک معادل دو هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه اصلی آنیلین در ناحیه  $6/16$  ppm، یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک معادل بیست هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه‌های فنیل دی‌فنیل‌متیل در ناحیه  $7/26 - 7/04$  ppm، مشاهده می‌شود. همچنین وجود یازده پیک به نشانه یازده کربن نامعادل در طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (شکل ۴-۵، بخش پیوست‌ها) در حدود ناحیه  $14/79 - 15/19$  ppm سنتز این ترکیب را تأیید می‌کند. نتایج به‌دست



آمده از آنالیز عنصری نیز با مقادیر محاسبه شده، همخوانی خوبی دارد (شکل ۴-۶، بخش پیوست‌ها) [۱۱۸].

## ۲-۱-۲-۲ مرحله دوم سنتز لیگاند (۲)

در اثر واکنش آمین تهیه شده در مرحله اول ترکیب (۱) و ۳،۲-بوتان‌دی‌اون، لیگاند (۲) تهیه شد. این واکنش در حضور پارا-تولوئن‌سولفونیک اسید به‌عنوان کاتالیزور و در حلال تولوئن مطابق دستور کار بخش ۳-۵-۱-۳ انجام شد. در طیف FT-IR ترکیب (۲) حذف نوارهای کششی گروه آمینی  $\text{NH}_2$  و ظاهر شدن نوار جذبی  $1639/17 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{C}=\text{N}$  ایمین، مؤید سنتز ترکیب موردنظر است (شکل ۴-۷، بخش پیوست‌ها). در طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۲) (شکل ۴-۸ و ۴-۹، بخش پیوست‌ها)، یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک معادل شش هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های متیل متصل به قسمت اسکلت اصلی<sup>۱</sup> لیگاند در ناحیه  $1/15 \text{ ppm}$ ، یک پیک سه‌تایی با سطح زیر پیک معادل شش هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های متیل گروه اتوکسی در ناحیه  $1/25-1/21 \text{ ppm}$ ، و یک پیک چهارتایی با سطح زیر پیک معادل چهار هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های متیلن گروه اتوکسی در ناحیه  $3/74-3/68 \text{ ppm}$  ظاهر شده است. همچنین یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک معادل چهار هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های دی‌فنیل‌متیل در ناحیه  $5/15 \text{ ppm}$ ، یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک معادل چهار هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه اصلی ایمین در ناحیه  $6/42 \text{ ppm}$ ، دو پیک دوتایی با سطح زیر پیک هرکدام معادل هشت هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه‌های دی‌فنیل در ناحیه  $7/04$  و  $6/96$ ، یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک معادل بیست‌وچهار هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه‌های فنیل استخلاف‌های دی‌فنیل‌متیل در ناحیه  $7/24-7/14$ ، مشاهده می‌گردد. پروتون‌های آروماتیک حلقه‌ی اصلی ایمین در نتیجه تأثیر گروه اتوکسی به میدان بالا منتقل شده‌اند. همچنین وجود هفده پیک به نشانه هفده کربن نامعادل در طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  (شکل ۴-۱۰، بخش پیوست‌ها) در حدود ناحیه  $170/51-14/75 \text{ ppm}$ ، سنتز این ترکیب

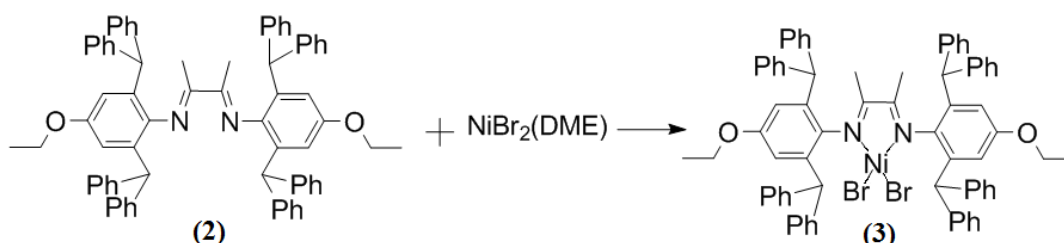
<sup>۱</sup> Back bone

را تأیید می‌کند. نتایج به‌دست آمده از آنالیز عنصری (شکل ۴-۱۱، بخش پیوست‌ها) نیز با مقادیر محاسبه شده، هم‌خوانی خوبی دارد [۱۱۸].

۲-۲-۲ سنتز کمپلکس ( $N',N$ -بیس (۲،۶-دی‌بنز هیدریل)-۴-(اتوکسی فنیل) بوتان -

۳،۲ - دی‌ایمین) نیکل دی‌برمید (۳)

در اثر واکنش ۲،۱-دی‌متوکسی‌اتان نیکل دی‌بروماید با یک اکی‌والان از لیگاند (۲)، کمپلکس نیکل مورد نظر (۳) تهیه شد (طرح ۲-۲). طیف FTIR این کمپلکس در شکل ۴-۱۲، بخش پیوست‌ها ارائه شده است. با توجه به ساختار لیگاند، پیوند شاخص و مطرح در این ترکیب، پیوندهای C=N است. با توجه به این که پیوند با کاتیون‌های فلزی در لیگاند دی‌ایمین از طریق نیتروژن ایمین صورت می‌گیرد، انتظار می‌رود که پس از ایجاد پیوند با کاتیون فلزی و تشکیل کمپلکس، پیوند C=N بیشتر از سایر پیوندهای لیگاند، تحت تأثیر قرار گرفته و به عبارتی ضعیف‌تر شوند. با بررسی طیف زیر قرمز کمپلکس نیکل تهیه شده مشاهده می‌شود که نوار مربوط به این پیوند در ناحیه‌ی با فرکانس پایین‌تر (یا به عبارتی انرژی کمتر) ظاهر می‌شود. در این ترکیب پیوند C=N در ناحیه  $1599\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. همچنین نوار جذبی ۴۴۹ مربوط به ارتعاش پیوند Ni-N است. به این ترتیب تشکیل کمپلکس تأیید می‌شود. مقایسه‌ی نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز عنصری کمپلکس تهیه شده (شکل ۴-۱۳، بخش پیوست‌ها) با مقادیر محاسبه‌شده، نیز ساختار این ترکیب را تأیید می‌کند [۱۱۹].



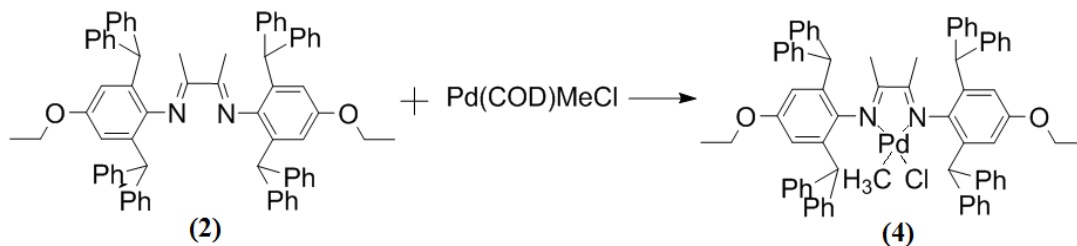
طرح (۲-۲) فرایند تهیه کمپلکس نیکل.

۳-۲-۲ سنتز کمپلکس ( $N',N$ -بیس (۲،۶-دی بنزهیدریل) ۴-(اتوکسی فنیل) بوتان -

۳،۲-دی ایمین) پالادیم متیل کلرید (۴)

از واکنش کلرو (۵،۱-سیکلواکتادیان) متیل پالادیم با لیگاند (۲)، کمپلکس پالادیم مورد نظر (۴) طبق روش سنتز بخش ۳-۵-۳ تهیه شد (طرح ۲-۳). انتظار می‌رود با تشکیل کمپلکس، پس از ایجاد پیوند با کاتیون فلزی، پیوندهای  $C=N$  بیشتر از سایر پیوندهای لیگاند، تحت تأثیر قرار گرفته و در ناحیه‌ی با فرکانس پایین‌تر ظاهر شوند. در این کمپلکس پیوند  $C=N$  در ناحیه  $1578\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود (شکل ۴-۱۴، بخش پیوست‌ها)، که این خود تأییدی بر تشکیل کمپلکس است. همچنین نوار جذبی  $437/73$  مربوط به ارتعاش پیوند  $Pd-N$  و نوار جذبی  $528/7$  مربوط به ارتعاش  $Pd-C$  است. به این ترتیب تشکیل کمپلکس تأیید می‌شود. مقایسه‌ی نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز عنصری کمپلکس تهیه شده (شکل ۴-۱۵، بخش پیوست‌ها) با مقادیر محاسبه‌شده، نیز ساختار این ترکیب را تأیید می‌کند. در بررسی طیف  $^1H-NMR$  ترکیب (۴) (شکل‌های ۴-۱۶ تا ۴-۱۹ بخش پیوست‌ها)، دو پیک یکتایی هر کدام با سطح زیر پیک معادل سه هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های متیل متصل به قسمت اسکلت اصلی لیگاند در ناحیه  $0/12$  و  $0/34$  ppm، یک پیک یکتایی با سطح زیر پیک معادل سه هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به پالادیم در ناحیه‌ی  $0/65$  ppm ظاهر شده است. دو پیک سه‌تایی هر کدام با سطح زیر پیک معادل سه هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های متیل گروه اتوکسی در ناحیه  $1/09-1/20$  ppm و  $1/22-1/23$  ppm و دو پیک چهارتایی هر کدام با سطح زیر پیک معادل دو هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های متیلن گروه اتوکسی در ناحیه  $3/66-3/73$  ppm و  $3/76-3/83$  ppm ظاهر شده‌اند. همچنین دو پیک یکتایی هر کدام با سطح زیر پیک معادل دو هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های دی‌فنیل‌متیل در ناحیه  $5/71$  و  $5/96$  ppm، دو پیک یکتایی هر کدام با سطح زیر پیک معادل دو هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه اصلی ایمین در ناحیه  $6/48$  ppm و  $6/71$  ppm، یک پیک چندتایی با سطح زیر پیک معادل سی و دو هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه‌های دی‌فنیل در ناحیه  $7/01-7/20$  ppm، یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک معادل چهار

هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه‌های دی‌فنیل در ناحیه ppm ۷/۳۴، یک پیک دوتایی با سطح زیر پیک معادل چهار هیدروژن مربوط به هیدروژن‌های آریلی حلقه‌های دی‌فنیل در ناحیه ppm ۷/۴۵، مشاهده می‌شود. در این ترکیب نیز پروتون‌های آروماتیک تحت تأثیر گروه اتوکسی به میدان‌های بالاتر منتقل شده‌اند [۱۱۸].



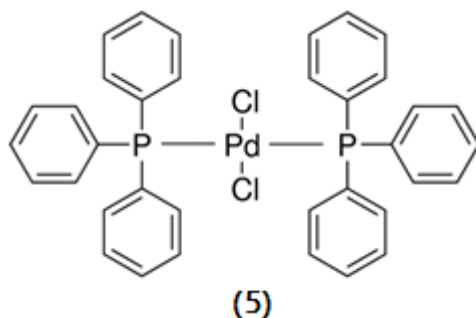
طرح (۲-۳) واکنش تهیه کمپلکس پالادیم.

## ۳-۲ پلیمریزاسیون

چند نوع کمپلکس فلزی به‌عنوان کاتالیزور پلیمریزاسیون اتیلن مورد آزمایش قرار گرفت. کمپلکس‌های (۳) و (۴) به‌عنوان کاتالیزور پلیمریزاسیون اتیلن، فعالیت خوبی نشان دادند. در مورد این دو کمپلکس بهینه‌سازی شرایط پلیمریزاسیون انجام شد. سپس اختلاط دو کاتالیزور و تأثیر آن بر ویژگی‌های پلیمر حاصل، مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس پالادیم تجاری (۵) با فرمول شیمیایی  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  و ساختار ارائه شده در شکل ۱-۲، با سه نوع کمک‌کاتالیزور مختلف شامل متیل آلومینوکسان بهینه شده MMAO<sup>۱</sup> و تری اتیل آلومینیوم TEA<sup>۲</sup> و بورات مورد آزمایش قرار گرفت. طبق بررسی‌های انجام شده، کمپلکس (۵) در پلیمریزاسیون اتیلن غیرفعال می‌باشد. در این پروژه در تمام مواردی که از کمک کاتالیزور آلومینوکسان استفاده شده است، این ترکیب طبق دستور کار بخش ۳-۵-۶ تهیه شده است و به جای استفاده از مخفف MMAO به اختصار از MAO استفاده می‌شود.

<sup>۱</sup> modified methylaluminoxane

<sup>۲</sup> Triethylaluminium



شکل ۱-۲ ساختار کمپلکس بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) دی کلرید (ترکیب شماره ۵).

### ۱-۳-۲ بررسی تکرارپذیری پلیمریزاسیون با کاتالیزور زیگلر-ناتا

به منظور بررسی تکرارپذیری، پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور Avent ZN (نوعی کاتالیزور زیگلر-ناتا، متشکل از  $MgCl_2/TiCl_4/phthalate$ ,  $AlR_3/Silane$ )، انجام شد. بیست آزمون در نسبت ثابت کمک کاتالیزور به کاتالیزور، دمای ثابت ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، فشار ثابت ۱ بار و زمان ۳۰ دقیقه انجام گرفت. برخی نتایج به دست آمده در جدول ۱-۲ ارائه شده است. در نتایج حاصل فعالیت کاتالیزور تحت شرایط یکسان تقریباً مشابه است و تکرارپذیری نتایج را نشان تایید می‌کند.

جدول ۱-۲ بررسی تکرارپذیری هوموپلیمریزاسیون اتیلن\*.

Run	PE (g)	Activity (g PE/mmolTi.h)
I	۲/۰۱	۱۴۳/۵۷
II	۲/۰۰	۱۴۲/۸۶
III	۱/۹۸	۱۴۱/۴۳
IV	۲/۰۷	۱۴۷/۸۶
V	۲/۰۰	۱۴۲/۸۶

\* شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور:  $2/8 \times 10^{-2}$  mmol، کمک کاتالیزور: ۶ mmol، دما: ۶۰ °C، فشار مومر: ۱ bar، زمان: ۳۰ min.

## ۲-۳-۲ بررسی پلیمریزاسیون با کاتالیزور ( $N',N$ -بیس(۲،۶-دی‌بنز‌هیدریل)۴-

(اتوکسی فنیل) بوتان-۳،۲-دی‌ایمین) نیکل دی‌برمید (۳)

### ۳-۲-۱ اثر غلظت کمک کاتالیزور MAO (نسبت مولی $[Al]/[Ni]$ ) بر پلیمریزاسیون

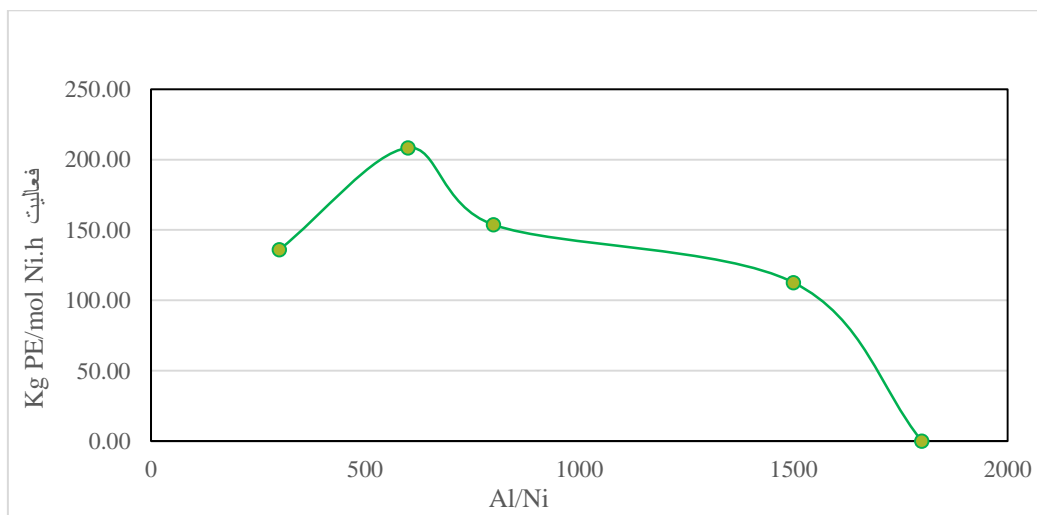
به‌منظور بررسی رفتار کاتالیزور (۳) و به دست آوردن نسبت بهینه  $[Al]:[Ni]$ ، پلیمریزاسیون در مقدار ثابت کاتالیزور ( $10^{-3} \times 4/13$  میلی‌مول) و با تغییر در مقدار متیل آلومینوکسان (MAO) انجام شد. پلیمریزاسیون در راکتور شیشه‌ای تحت فشار ثابت  $1/5$  بار ایتیلن، دمای  $80^\circ C$ ، برای مدت زمان ۳۰ دقیقه و در حلال تولوئن انجام شد. نسبت مولی  $[Al]:[Ni]$  در محدوده ۳۰۰ تا ۱۸۰۰ برای کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۲-۲ و شکل ۲-۲ نشان داده شده است. نقش اصلی MAO در فرآیند پلیمریزاسیون علاوه بر حذف آلودگی و ناخالصی، آلکیل دار کردن و فعال کردن کاتالیزور با ایجاد مراکز فعال در کاتالیزور برای قرارگیری مونومر می‌باشد. مکانیسم پیشنهاد شده برای نحوه‌ی فعال‌سازی کاتالیزور به‌صورت ارائه‌شده در طرح ۲-۴ می‌باشد. در ابتدا کاتالیزور I با MAO واکنش داده و کمپلکس II تولید می‌شود. طی واکنشی دوباره، جفت یون III تشکیل می‌شود؛ اما برای اینکه کاتالیزور برای پلیمریزاسیون فعال باشد، نیاز به تشکیل یون‌های جدا از هم IV است. نیاز سیستم های کاتالیزوری به غلظت بالای MAO از اینجا ناشی می‌شود که MAO می‌تواند به‌عنوان یک مولکول سولواته‌کننده عمل کرده و باعث جدایی جفت یون III شود. گونه‌ی جدید IV (کاتیون سولواته شده توسط MAO)، فعالیت زیادتری از جفت یون به هم چسبیده II داشته و پایدارتر از کاتیون آزاد سولواته شده توسط حلال می‌باشد. با توجه به نمودار (شکل ۲-۲) روند افزایش محصول دهی تا نسبت ۱:۶۰۰  $[Al]:[Ni]=$  ادامه داشته و سپس به‌تدریج این روند کاهش یافته است. با توجه به تشکیل یون‌های مجزا و اندازه حجیم مولکول MAO و حضور گروه‌های حجیم در ساختار کاتالیزور، افزایش غلظت MAO مانع کثوردینه شدن مونومر با سایت فعال کاتالیزوری شده و به‌تدریج فعالیت کاتالیزوری کاهش می‌یابد

[۱۲۰، ۱۲۱]

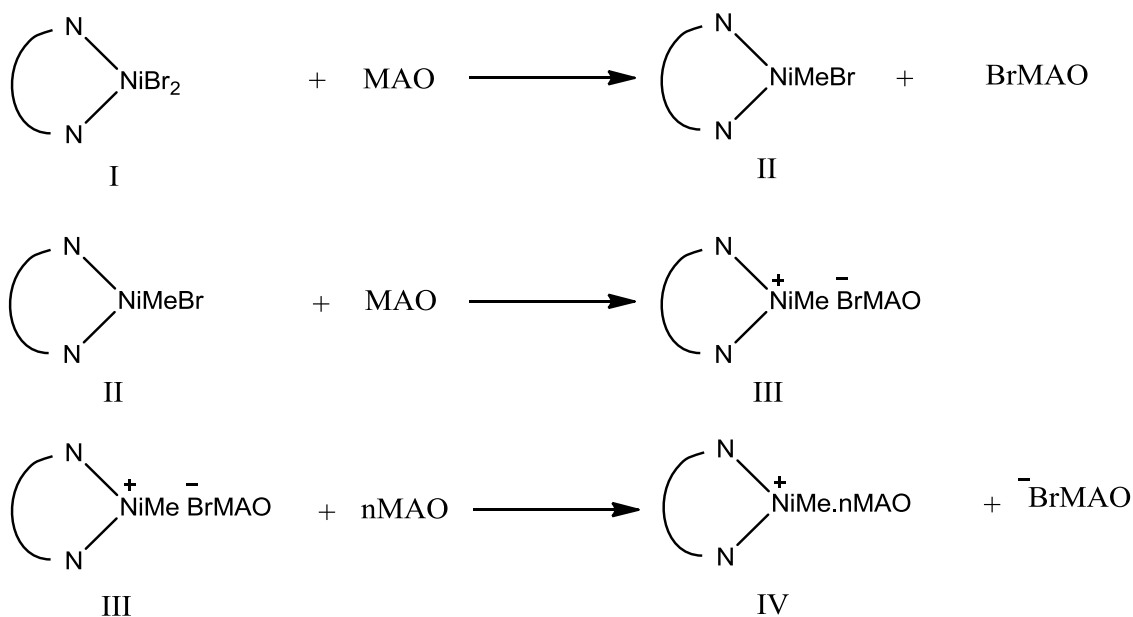
جدول ۲-۲ بررسی اثر غلظت MAO بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۳)\*

Run	[Al]/[Ni]	PE (mg)	Activity (kg PE/mol Ni.h)
۱	۳۰۰	۲۷۹	۱۳۵/۰۴
۲	۶۰۰	۴۲۷	۲۰۶/۶۷
۳	۸۰۰	۳۱۵	۱۵۲/۴۶
۴	۱۵۰۰	۲۳۱	۱۱۱/۸۰
۵	۱۸۰۰	۰	۰

\* شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور:  $4/13 \times 10^{-3}$  mmol، دما:  $80^\circ \text{C}$ ، فشار مونومر: ۱/۵ bar، زمان واکنش: ۳۰ min.



شکل ۲-۲ نمودار تأثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۳).



طرح ۲-۴ مکانیسم پیشنهادی عملکرد MAO در فعال سازی کاتالیزور نیکل [۱۲۰, ۱۲۲].

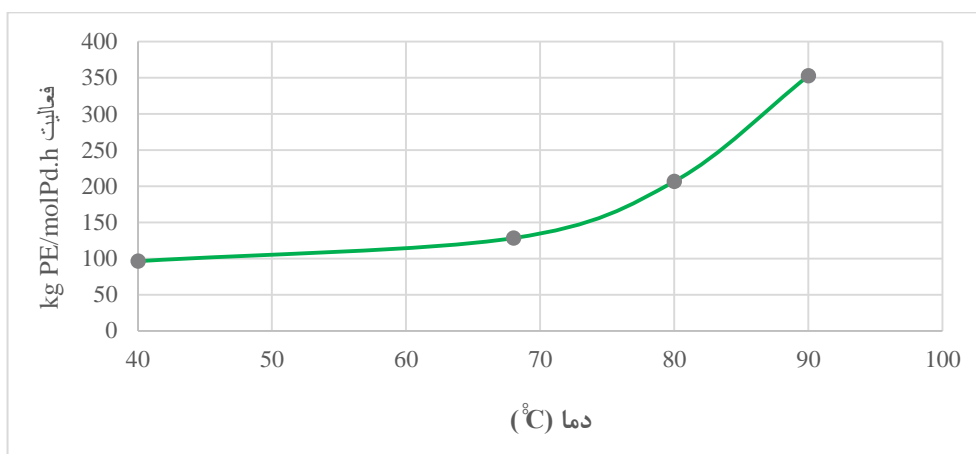
با تغییر نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور، تغییرات متفاوتی در مقدار فعالیت گزارش شده است. در نسبت‌های کم MAO چون این ترکیب به‌عنوان حذف‌کننده ناخالصی و ایجاد مراکز فعال کاتالیزور عمل می‌کند، معمولاً روند افزایشی در فعالیت مشاهده می‌شود؛ در حالی که اغلب در نسبت‌های بیشتر، کاهش در فعالیت مشاهده می‌شود. این رفتار را می‌توان به کمپلکس شدن بیش از اندازه‌ی ترکیب کمک کاتالیزور با مرکز فعال نسبت داد که باعث غیرفعال شدن مراکز فعال می‌شود [۱۲۳, ۱۲۴].

### ۲-۳-۲ اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور (۳)

به‌منظور بررسی اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۳) و به دست آوردن دمای بهینه، پلیمریزاسیون در فشار مونومر ۱/۵ بار، نسبت مولی  $[\text{Al}]:[\text{Ni}] = ۶۰۰:۱$  به مدت ۳۰ دقیقه و در دماهای ۴۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۲ نشان داده شده است. روند تغییرات فعالیت با تغییر دمای پلیمریزاسیون، از دمای ۴۰ °C تا حدود ۷۰ °C کم و نامحسوس می‌باشد. در بالاتر از دمای ۷۰ °C تا ۹۰ °C، افزایش شدیدتری در فعالیت کاتالیزور مشاهده می‌گردد. به علت نزدیک شدن به دمای جوش حلال واکنش (تولونن)، آزمایش در شرایط دمای بالاتر از ۹۰ °C انجام نشد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، بهترین دما برای به‌دست آوردن بیشترین محصول، دمای



۹۰ °C است. قبل از رسیدن به دمای بهینه، مرحله تعیین کننده سرعت، انتقال و جذب مونومر به مراکز فعال است. با افزایش دما، امکان رسیدن مونومر به مراکز فعال و همچنین انرژی فعال سازی لازم برای مرحله انتشار پلیمریزاسیون حاصل می شود. بنابراین بالا رفتن دما تا دمای بهینه باعث سهولت و سرعت تشکیل مراکز فعال، افزایش سرعت آلکیله شدن، افزایش سرعت واکنش و نهایتاً باعث تولید پلیمر بیشتر می شود [۱۰۸]. از طرفی دافعه ناشی از حضور گروه های حجیم دی فنیل متیل در موقعیت ارتو و مسدود کردن مؤثر موقعیت محوری توسط آن ها، مسیر تخریب کاتالیزور را کند می نماید [۵۲]. بنابراین کاتالیزور تهیه شده پایداری حرارتی بالایی دارد.



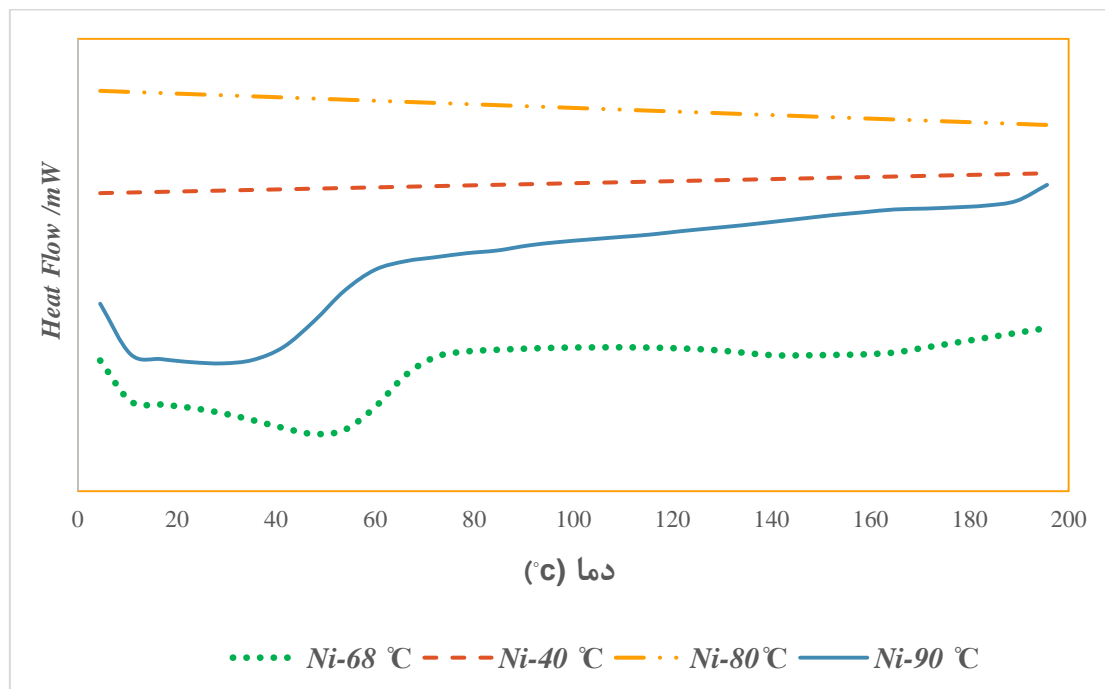
شکل ۳-۲ نمودار تأثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۳).

جدول ۳-۲ بررسی اثر دما بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۳)

Run	$t_p$ (°C)	PE (mg)	Activity (kg PE/mol Ni.h)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$ (U)	Xc (%)	$T_m$ (°C)
۶	۴۰	۱۹۹	۹۶/۳۲	۲/۸۱	a	a
۷	۶۸	۲۶۵	۱۲۸/۲۶	۴/۳۹	۱۱/۶۵	۵۱/۴۵
۸	۸۰	۴۲۷	۲۰۶/۶۷	۶/۶۸	a	a
۹	۹۰	۷۲۹	۳۵۲/۸۴	۱۷/۹۱	۲۰/۴۶	۲۸/۱۲

شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور:  $4/13 \times 10^{-3}$  mmol،  $[Al]:[Ni] = 600:1$ ، فشار مونومر: ۱/۵ bar، زمان: ۳۰ min، a: بر اساس نتایج DSC (second heating) پلیمر کاملاً آمورف است.

به منظور بررسی رفتار حرارتی پلی اتیلن تهیه شده در دماهای مختلف، آزمون DSC انجام گرفت و نتایج بر اساس مرحله رفت دوم<sup>۱</sup> در جدول ۲-۳ ارائه شده است. درصد بلورینگی برای نمونه‌ی پلیمر از طریق معادله‌ی ۴-۱ محاسبه شد. در پلیمرهای به دست آمده با کاتالیزورهای بر پایه نیکل، به علت ساختار ویژه آن‌ها، درجه بالایی از شاخه‌ای شدن مشاهده می‌شود، یعنی پلیمر شاخه‌ای تولید می‌گردد. این ویژگی سبب ایجاد نقطه ذوب و بلورینگی کمتر و یا در برخی موارد عدم مشاهده پیک ذوب می‌گردد. این رفتار از طبیعت آمورف پلیمر مورد نظر نشأت می‌گیرد. برای کاتالیزور بر پایه نیکل انتظار می‌رود پیک نقطه ذوب در دماهای پایین ظاهر شود و یا حتی نقطه ذوبی مشاهده نشود [۱۲۵]. بر اساس نتایج به دست آمده از DSC، نمونه‌های ۶ و ۸ کاملاً آمورف بوده و در مرحله رفت دوم پیک نقطه ذوب آن‌ها ظاهر نشده است. شکل ۲-۴ منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC پلیمرهای تهیه شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. نمودار DSC این نمونه‌ها در بخش پیوست‌ها ارائه شده است (شکل ۴-۲۰ تا ۴-۲۳).



شکل ۲-۴ منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳) در دماهای مختلف.

<sup>۱</sup> second heating

### ۳-۲-۳-۳ اثر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزور (۳)

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی‌های اثر نسبت مولی [Al]:[Ni] و دما برای کاتالیزور (۳)، اثر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون این کاتالیزور بررسی شد (جدول ۲-۴). افزایش فشار، موجب افزایش غلظت مونومر در محیط واکنش و نفوذ آن‌ها به مراکز فعال می‌گردد. فشار به‌عنوان یک عامل مهم در فرایند پلیمریزاسیون مونومرهای گازی مدنظر می‌باشد. بر طبق منحنی شکل ۲-۵، فعالیت کاتالیزور موردنظر با افزایش فشار مونومر تا ۳/۵ بار افزایش، و پس از آن با افزایش فشار تا ۵ بار فعالیت کاتالیزور کاهش یافت. افزایش فشار و به سبب آن افزایش حضور مونومر در اطراف مراکز کاتالیزوری باعث ادامه یافتن قرارگیری مونومر در زنجیره پلیمر در مدت زمان پلیمریزاسیون می‌شود [۱۰۴, ۱۲۶]. فشار بالاتر گاهی می‌تواند باعث تأثیر معکوس بر فعالیت کاتالیزور خصوصاً با تشکیل مراکز نهفته<sup>۱</sup> یا دور از دسترس<sup>۲</sup> شود [۱۰۷]. در برخی موارد رابطه غیرخطی بین فشار مونومر و فعالیت قبلاً گزارش شده است [۲, ۱۲۷]. طبق منحنی شکل ۲-۵ در غلظت‌های پایین اتیلن، فعالیت و غلظت مونومر رابطه مستقیم دارند. اما در غلظت‌های بالا، فعالیت کاهش یافته و غلظت مونومر تأثیر منفی بر سرعت پلیمریزاسیون دارد. برای توضیح چنین مواردی، مکانیسمی توسط سوآرز<sup>۳</sup> و همکارانش پیشنهاد شده است، که در آن مراکز فعال در یک تعادل دینامیک با حالت نهفته قرار دارند. حالت نهفته حالتی است که در آن دو مولکول مونومر در کوئوردیناسیون با فلز مرکزی وارد شده و باعث کاهش فعالیت کاتالیزور می‌شوند [۱۰۷]. منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC نمونه‌های مختلف پلیمر در گستره‌ی فشاری ۱/۵ تا ۵ بار، در شکل ۲-۶ آورده شده است. با افزایش میزان فشار مونومر از ۳/۵ بار به ۵ بار درصد بلورینگی از ۰/۵۳ به ۶/۸۰ درصد افزایش پیدا می‌کند (جدول ۲-۴). با افزایش فشار، کاهش جرم مولکولی پلیمر و کاهش شاخه‌های جانبی پلیمر منجر به افزایش بلورینگی شده است. این مطلب با نتایج اندازه‌گیری جرم مولکولی ویسکوزیته نیز در

<sup>1</sup> Latent sites

<sup>2</sup> dormant sites

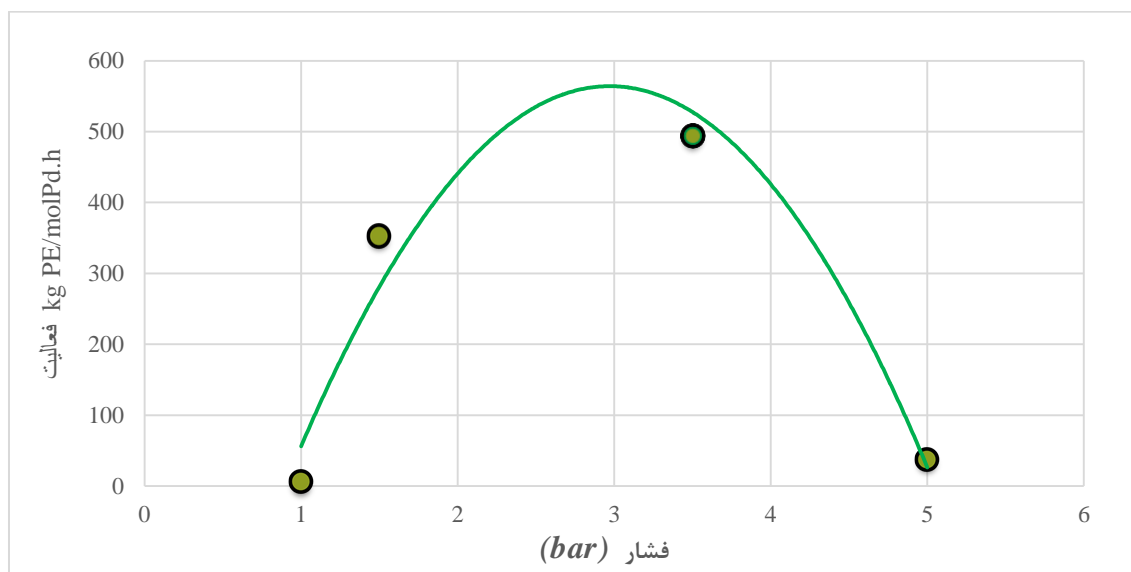
<sup>3</sup> Soares

بخش (۲-۳-۲-۵) تایید می‌شود. نمودار DSC این نمونه‌ها در بخش پیوست‌ها شکل‌های ۴-۲۳ تا ۴-۲۵ ارائه شده است.

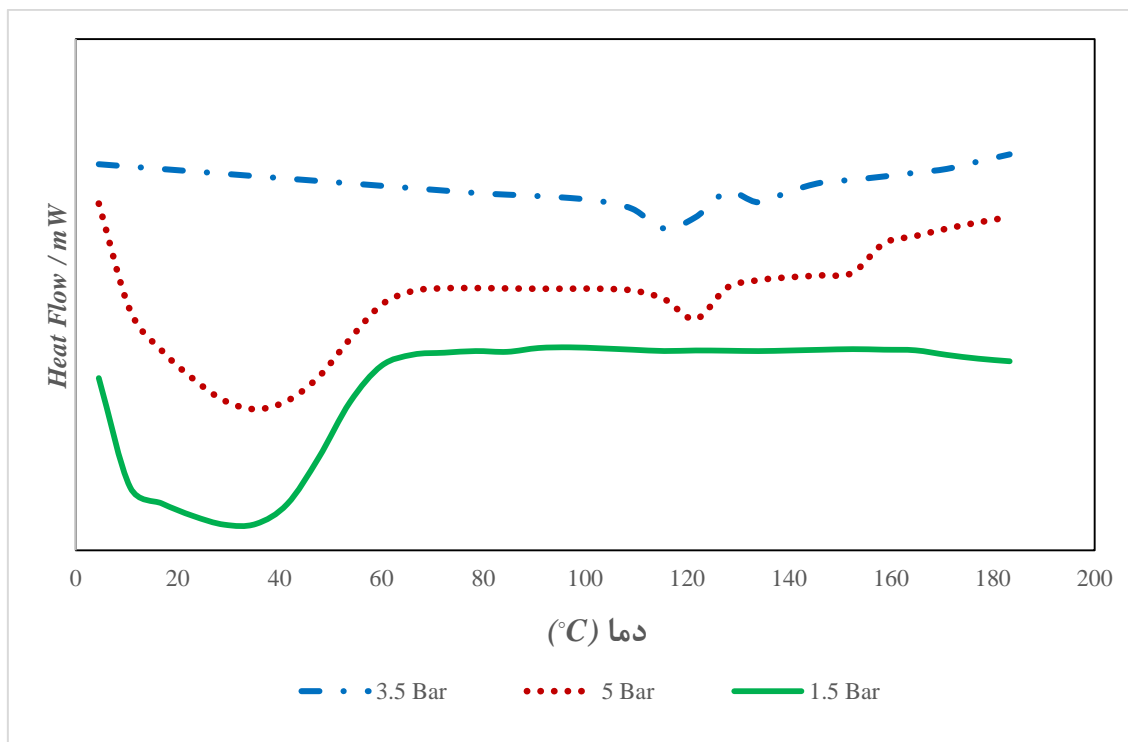
جدول ۴-۲ بررسی اثر فشار بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۳)\*

Run	P(bar)	PE (mg)	Activity (kg PE/mol Ni.h)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$ (U)	Xc (%)	T <sub>m</sub> (°C)
۱۰	۱	۱۲	۵/۸۱	-	-	-
۱۱	۱/۵	۷۲۹	۳۵۲/۸۴	۱۷/۹۱	۲۰/۴۶	۲۸/۱۲
۱۲	۳/۵	۱۰۲۱	۴۹۴/۱۶	۲۸/۰۸	۰/۵۳	۱۲۰
۱۳	۵	۷۹	۳۸/۲۴	۰/۵۲	۶/۸۰	۳۷/۱۰

\* شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور:  $4/13 \times 10^{-3}$  mmol، [Al]:[Ni] = ۶۰۰:۱، دما: ۹۰ °C، زمان: ۳۰ min.



شکل ۲-۵ نمودار تأثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۳).

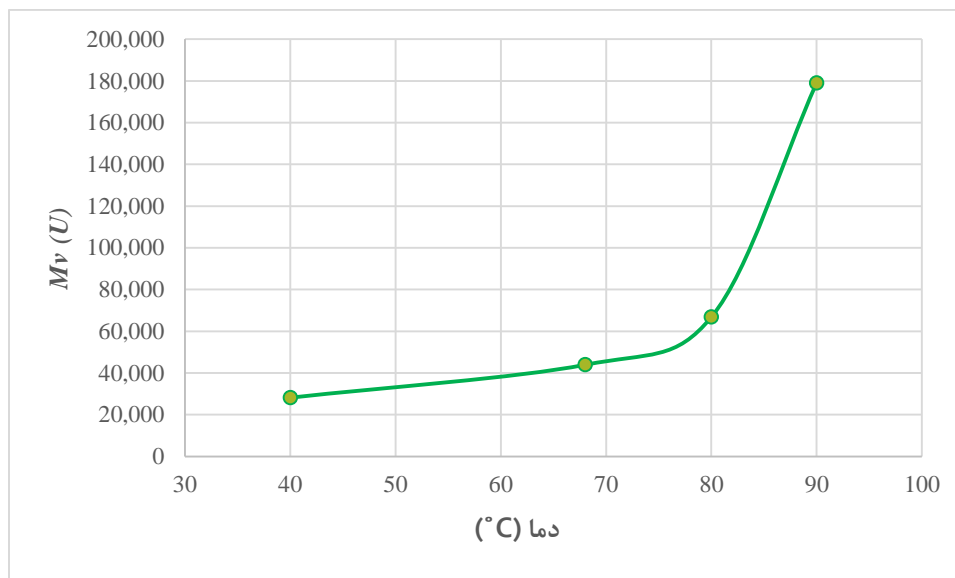


شکل ۲-۶ منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳) در فشارهای مختلف.

### ۴-۲-۳-۲ تأثیر دمای پلیمریزاسیون بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳)

خواص مکانیکی و فیزیکی یک پلیمر به وزن مولکولی آن وابسته است. معمولاً پلیمر با وزن مولکولی بالا استحکام مکانیکی بالایی دارد. البته از دیدگاه کاربردی فرایند پذیری این گونه پلیمرها، سخت است. به منظور بهینه‌سازی خواص مکانیکی و فیزیکی پلیمرها باید وزن مولکولی آن‌ها کنترل شود. بدین منظور تأثیر دما و فشار بر متوسط وزن مولکولی نمونه‌های تهیه شده با کاتالیزور (۳) بررسی شد.

متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته نمونه‌های پلیمری تهیه شده در دماهای ۴۰، ۶۸، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد (جدول ۲-۳ و شکل ۲-۷). با افزایش دما تا دمای بهینه پلیمریزاسیون و افزایش انرژی سنتیکی مولکول‌های مونومر، ورود مونومر به مراکز واکنش تسهیل، و متوسط وزن مولکولی نمونه‌های پلیمری افزایش می‌یابد [۱۰۸].

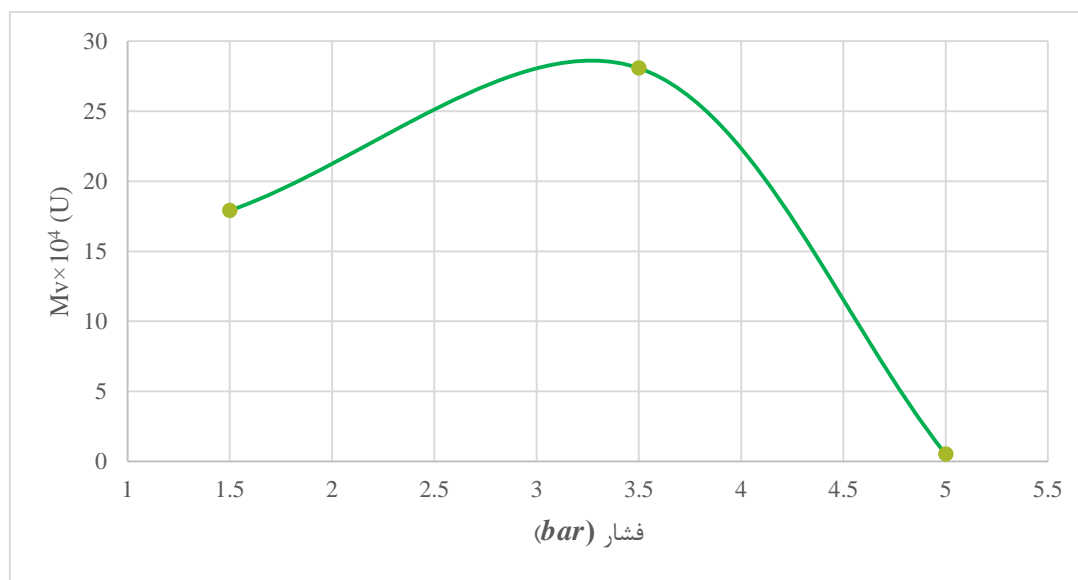


شکل ۲-۷ نمودار تأثیر دما بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳).

## ۲-۳-۵ تأثیر فشار پلیمریزاسیون بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه

### شده با کاتالیزور (۳)

متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته نمونه‌های پلیمری حاصل از پلیمریزاسیون در فشارهای مختلف نیز اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از آن بود که افزایش فشار تا ۳/۵ بار سبب افزایش وزن مولکولی ویسکوزیته می‌گردد (جدول ۲-۴ و شکل ۲-۸). این روند صعودی به دلیل افزایش غلظت مونومر است که سبب وارد شدن مونومر بیشتر به زنجیر پلیمر در حال رشد و افزایش وزن مولکولی پلیمر شده است [۱۰۴، ۱۲۶]. در فشار بالاتر از ۳/۵ بار طبق دلایل مطرح شده در قسمت ۲-۳-۳، مطابق مکانیسم پیشنهادی سوارز که در آن مراکز فعال در یک تعادل دینامیک باحالت نهفته قرار دارند و باعث کاهش فعالیت کاتالیزور می‌شوند [۱۰۷]، فشار تأثیر معکوس بر رشد زنجیر پلیمری داشته و سبب کاهش وزن مولکولی ویسکوزیته می‌شود. از طرفی افزایش فشار می‌تواند منجر به افزایش دما همراه با افزایش غلظت مونومر در سطح مراکز فعال، و در نتیجه منجر به فروپاشی مراکز فعال شود [۶۴]. نتایج DSC افزایش بلورینگی همراه با کاهش وزن مولکولی ویسکوزیته را نشان داد (جدول ۲-۴).



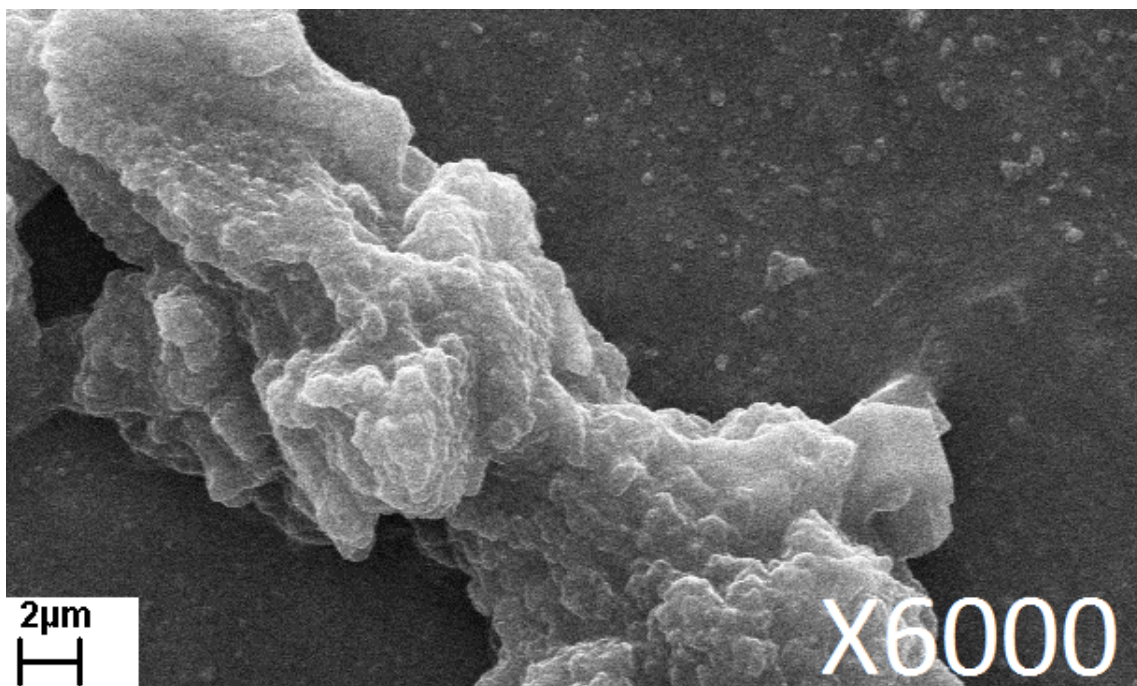
شکل ۸-۲ نمودار تأثیر فشار بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۳).

### ۳-۲-۳-۶ مطالعه مورفولوژی نمونه‌های پلیمری و کاتالیزور (۳)

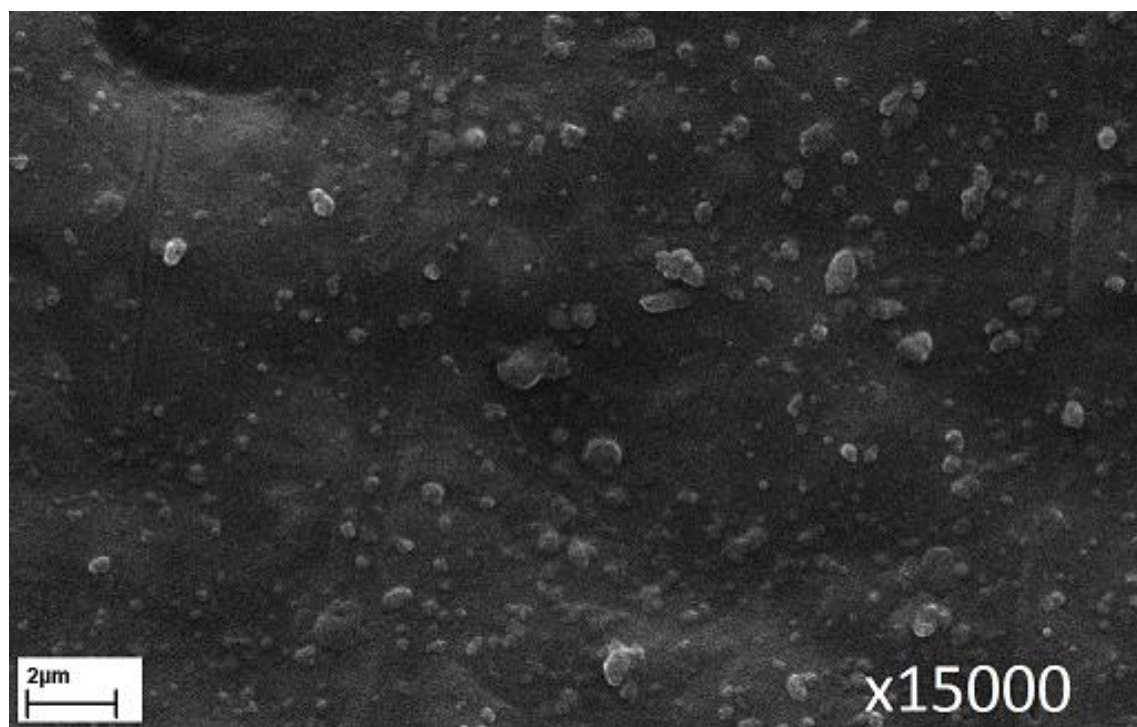
به علت اهمیت مورفولوژی ذرات پلیمر، بررسی سطح ذرات برخی نمونه‌های پلیمر تهیه شده و کاتالیزور (۳) به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیزور (۳) در شکل‌های ۲-۹ و ۲-۱۰ با دو بزرگنمایی متفاوت ارائه شده است. ذرات کاتالیزور به منظور بررسی تئوری نسخه‌برداری<sup>۱</sup> در پلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت [۱۲۸]. همان‌طور که در این تصاویر مشخص است ذرات کاتالیزور نامنظم هستند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پلیمر نمونه ۹، حاصل از پلیمریزاسیون در حضور کاتالیزور (۳) در دمای ۹۰ درجه و فشار مومومری ۱/۵ بار، در شکل ۲-۱۱ تا ۲-۱۴ با چهار بزرگنمایی متفاوت از ۲۵۰ تا ۱۵۰۰۰ برابر ارائه شده است. همان‌طور که در تصویر مشخص است، ذرات پلی‌اتیلن حاصل نیز مانند ذرات کاتالیزور نامنظم و بی‌شکل می‌باشند؛ اما با خلل و فرج زیادی که دارند، امکان قرار گرفتن افزودنی‌هایی مانند آنتی‌اکسیدان‌ها درون خلل و فرج‌ها وجود دارد.

<sup>۱</sup> duplication theory

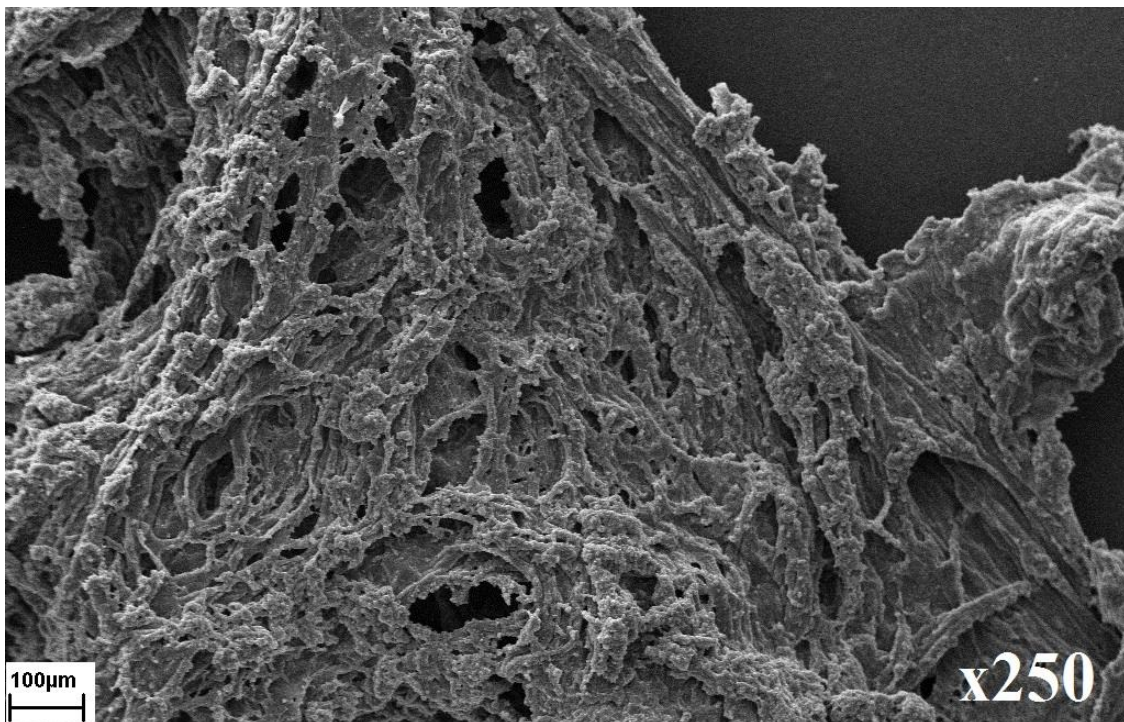


شکل ۹-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل (با بزرگنمایی ۶۰۰۰).

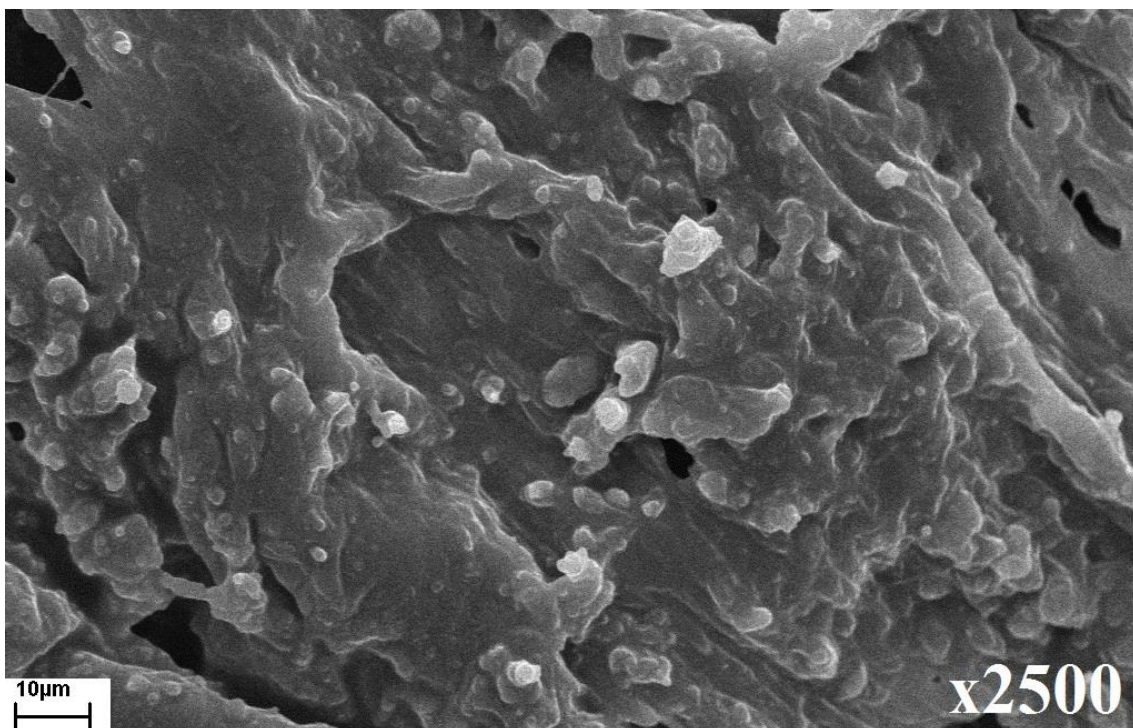


شکل ۱۰-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل (با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰).

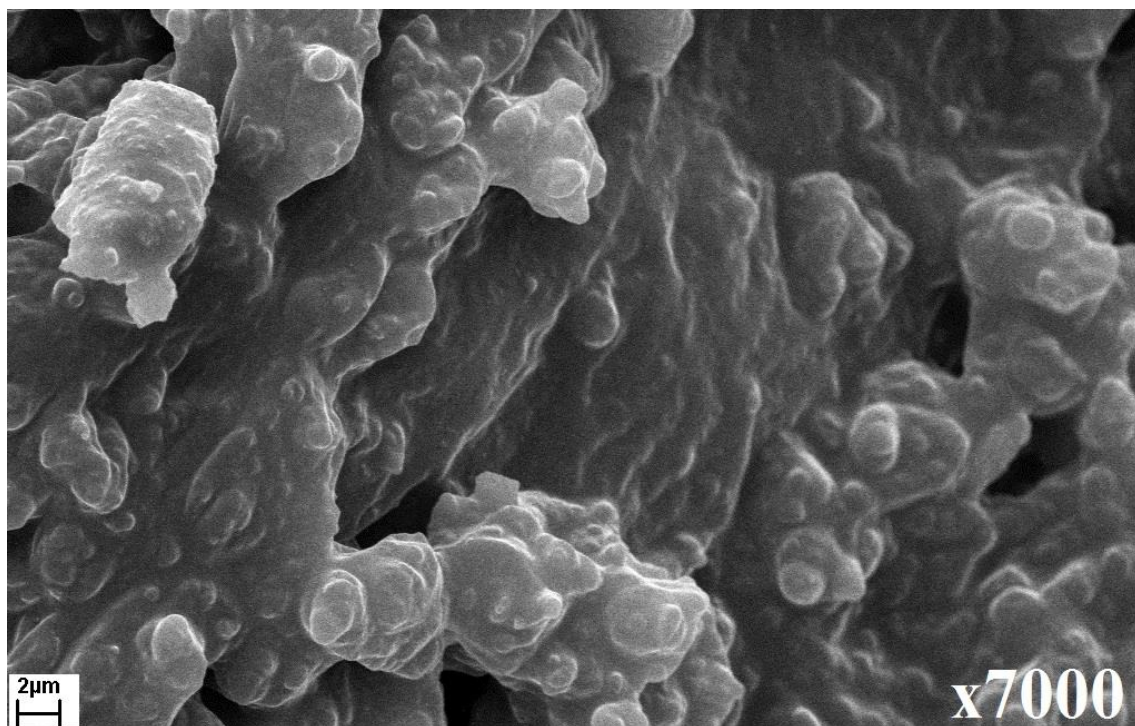




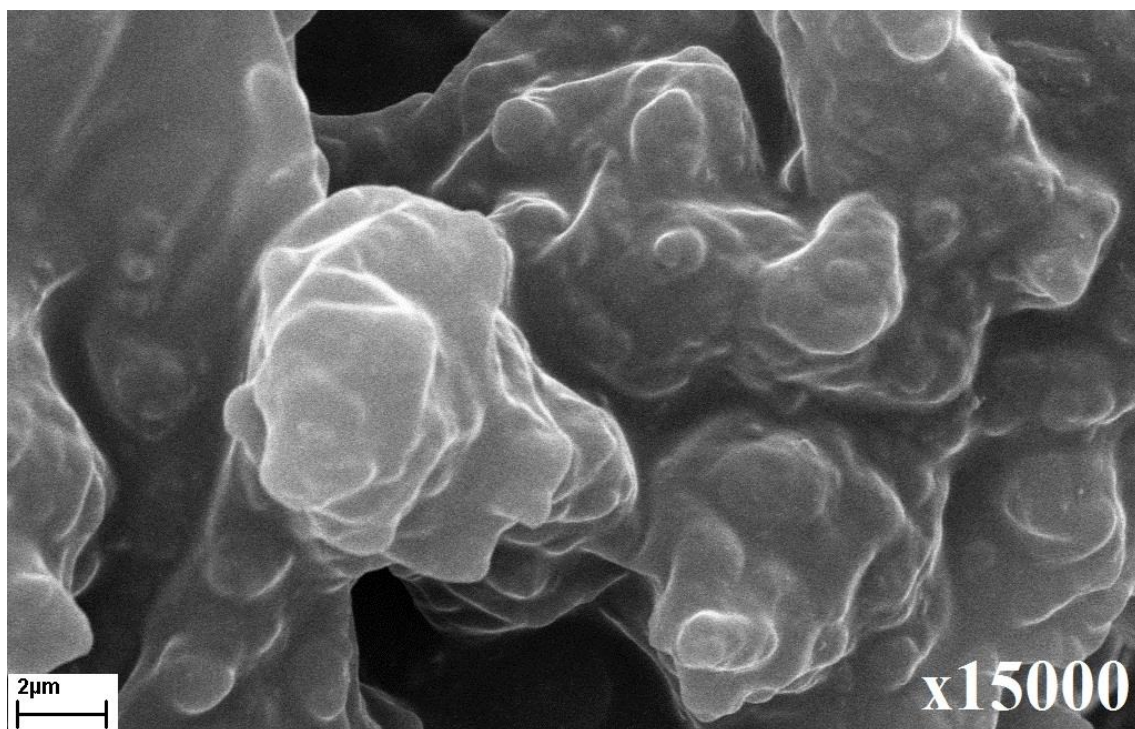
شکل ۱۱-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۹، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل ( با بزرگنمایی ۲۵۰).



شکل ۱۲-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۹، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل ( با بزرگنمایی ۲۵۰۰).



شکل ۲-۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۹، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل ( با بزرگنمایی ۷۰۰۰).



شکل ۲-۱۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۹، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل ( با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰).

۳-۳-۳ کاتالیزور ( $N',N$ -بیس-۶،۲-دی بنزهیدریل) ۴-(اتوکسی فنیل) بوتان-۲،۳-

دی ایمین) پالادیم متیل کلرید (۴)

۳-۳-۱ اثر غلظت کمک کاتالیزور بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۴)

جهت فعال سازی کاتالیزور پالادیم تهیه شده، از روش فعال سازی مستقیم درجا<sup>۱</sup> با استفاده از ترکیب سدیم تتراکسیس(۳،۵-بیس (تری فلورومتیل) فنیل) بورات (NaBAF) به عنوان کمک کاتالیزور استفاده شد. به منظور بررسی رفتار کاتالیزور (۴) و به دست آوردن نسبت بهینه کمک کاتالیزور، پلیمریزاسیون با مقدار ثابت کاتالیزور ( $4/8 \times 10^{-3}$  میلی مول) انجام شد. در هر مرحله با تغییر در مقدار کمک کاتالیزور، نسبت اکی والانی کمک کاتالیزور به کاتالیزور تغییر داده شد. پلیمریزاسیون در راکتور شیشه‌ای تحت فشار ثابت ۱/۵ بار اتیلن، دمای  $40^\circ\text{C}$ ، برای مدت زمان ۳۰ دقیقه و در حلال تولوئن انجام شد. نسبت اکی والانی کمک کاتالیزور به کاتالیزور در محدوده ۱/۲ تا ۲ اکی والان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۲-۵ ارائه شده است. نمودار شکل ۲-۱۵ نشان می‌دهد که افزایش غلظت کمک کاتالیزور از ۱/۲ تا ۱/۵ اکی والان تاثیر زیادی در فعالیت کاتالیزور ندارد؛ اما اضافه کردن مقدار کمک کاتالیزور تا ۲ اکی والان منجر به افزایش فعالیت کاتالیزور شده است. طبق آنچه تاکنون گزارش شده است، مزیت اصلی NaBAF و سایر آریل بوران‌ها به عنوان کمک کاتالیزور این است که می‌توانند در حدود اندازه‌های استوکیومتری کارآمد باشند [۱۲۹]؛ برخلاف متیل آلومینوکسان‌ها که برای حصول نتایج بهینه باید از مقادیر اضافی بیشتری استفاده کرد. نقش اصلی NaBAF در فرآیند پلیمریزاسیون، فعال کردن کاتالیزور با ایجاد مراکز فعال برای قرارگیری مونومر می‌باشد. مکانیسم پیشنهاد شده برای نحوه‌ی فعال سازی کاتالیزور به صورت ارائه شده در طرح ۲-۵ می‌باشد. کمپلکس‌های شامل لیگاندهای هالوژن می‌توانند با یک سری از نمک‌های آنیونی غیر کوردینه واکنش دهند تا منجر به تشکیل اجزای

<sup>1</sup> direct *in situ* activation

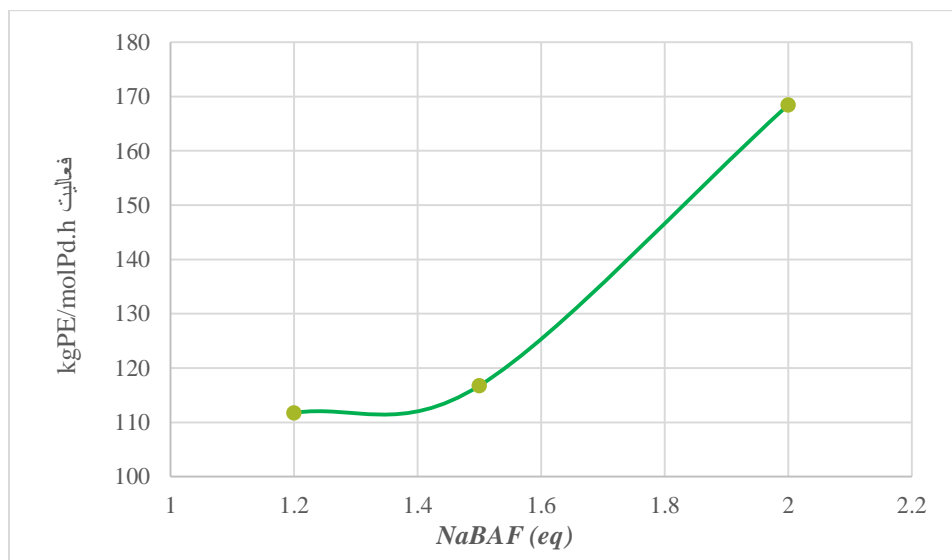
اورگانومتالیک کاتیونی شوند. به این ترتیب NaBAF با جدا کردن Cl از کمپلکس پالادیم، مکان خالی

برای کوردینه شدن پیوند دوگانه فراهم، و کمپلکس پالادیم را فعال می کند [۳۶، ۹۲].

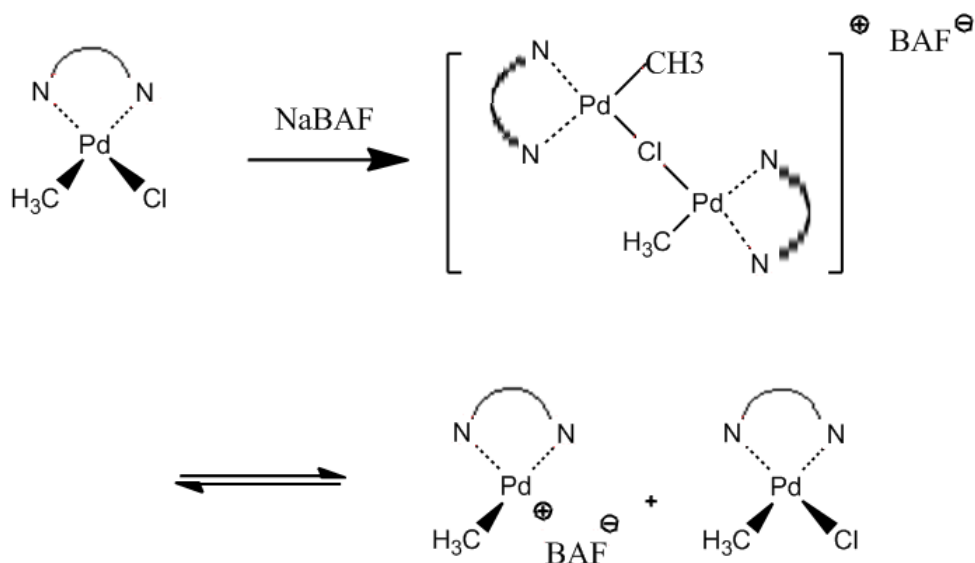
جدول ۲-۵ بررسی اثر غلظت NaBAF بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۴)\*.

Run	Cocat (eq)	PE (mg)	Activity (kg PE/mol Pd.h)
۱۴	۱/۲	۲۶۰	۱۱۱
۱۵	۱/۵	۲۸۰	۱۱۶
۱۶	۲	۴۰۴	۱۶۸

\* شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور (۴):  $4/8 \times 10^{-3}$  mmol، دما:  $40^\circ \text{C}$ ، فشار:  $1/5 \text{ bar}$ ، زمان:  $30 \text{ min}$ .



شکل ۲-۱۵ نمودار تأثیر غلظت کمک کاتالیزور بورات بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۴).



طرح ۲-۵ مکانیسم پیشنهادی عملکرد NaBAF در فعال‌سازی کاتالیزور (۴) [۳۶].

### ۲-۳-۳-۲ اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴)

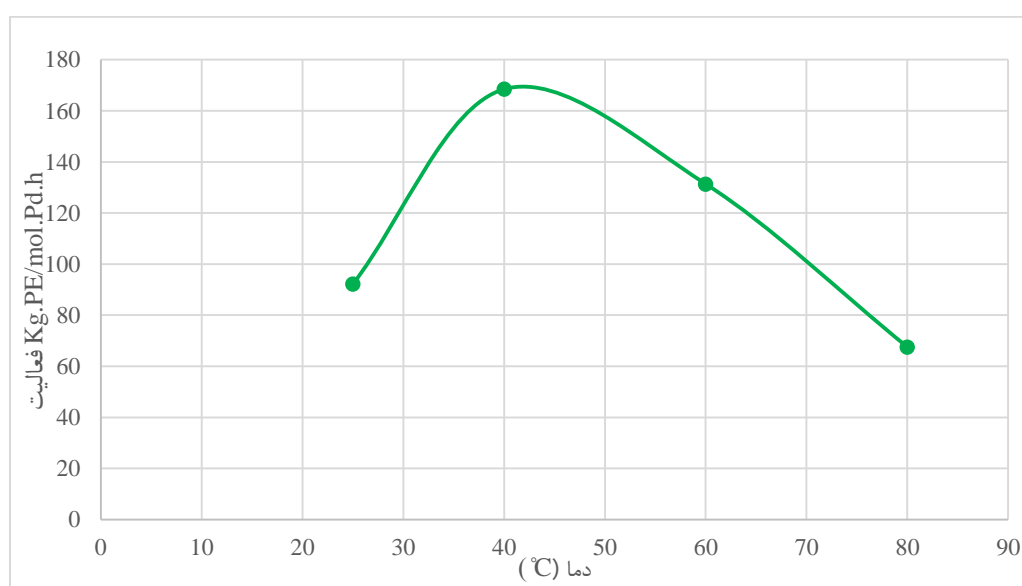
به‌منظور بررسی اثر دما بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۴) و به دست آوردن دمای بهینه، پلیمریزاسیون در فشار مونومر ۱/۵ بار، نسبت کمک‌کاتالیزور ۲ اکی‌والان به مدت ۳۰ دقیقه و در دماهای ۲۵ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۲-۶ و شکل ۲-۱۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، بهترین دما برای به دست آوردن بیشترین محصول دهی  $40^{\circ}\text{C}$  است. در دمای پایین‌تر از دمای بهینه، مرحله تعیین‌کننده سرعت، انتقال و جذب مونومر به مراکز فعال است. با افزایش دما امکان رسیدن مونومر به مراکز فعال و همچنین تامین انرژی فعال‌سازی لازم برای انتشار پلیمر حاصل می‌شود. بنابراین بالا رفتن دما تا دمای بهینه باعث سهولت و سرعت تشکیل مراکز فعال، افزایش سرعت آلکیله شدن، افزایش سرعت واکنش و نهایتاً باعث تولید پلیمر بیشتر می‌شود [۱۰۸]؛ درحالی‌که در دماهای بالاتر از دمای بهینه، حلالیت مونومر و در نتیجه غلظت مونومر در نزدیکی مراکز فعال کاهش می‌یابد. طبق معادله سرعت واکنش پلیمریزاسیون (رابطه ۲-۱۱)، ارائه شده در بخش ۲-۱۷) سرعت پلیمریزاسیون با کاهش غلظت اتیلن کاهش می‌یابد. [۱۳۰، ۱۳۱]. گروه‌های دی‌فنیل‌متیل، موقعیت محوری کمپلکس پالادیم تهیه شده را مسدود و در نتیجه پتانسیل الگوهی

تجزیه کاتالیزور را کاهش می‌دهند [۶۴, ۶۶, ۸۵]. از طرفی حرکت و چرخش حلقه‌های آریلی در دمای بالاتر افزایش یافته و در نتیجه از طریق برهم زدن همپوشانی اوربیتال d خالی مرکز فلزی با اوربیتال  $\pi$  اولفین در مرحله کئوردینه شدن مونومر با مرکز فلزی، اختلال ایجاد می‌شود و منجر به کاهش فعالیت مرکز فعال می‌شود [۴۶]. شکل ۲-۱۷ منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC پلیمرهای تهیه شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. نمودار DSC این نمونه‌ها در بخش پیوست‌ها ارائه شده است (شکل ۴-۲۶ تا ۴-۲۹). نتایج DSC بیانگر افزایش درصد بلورینگی با افزایش دمای پلیمریزاسیون است (جدول ۲-۶).

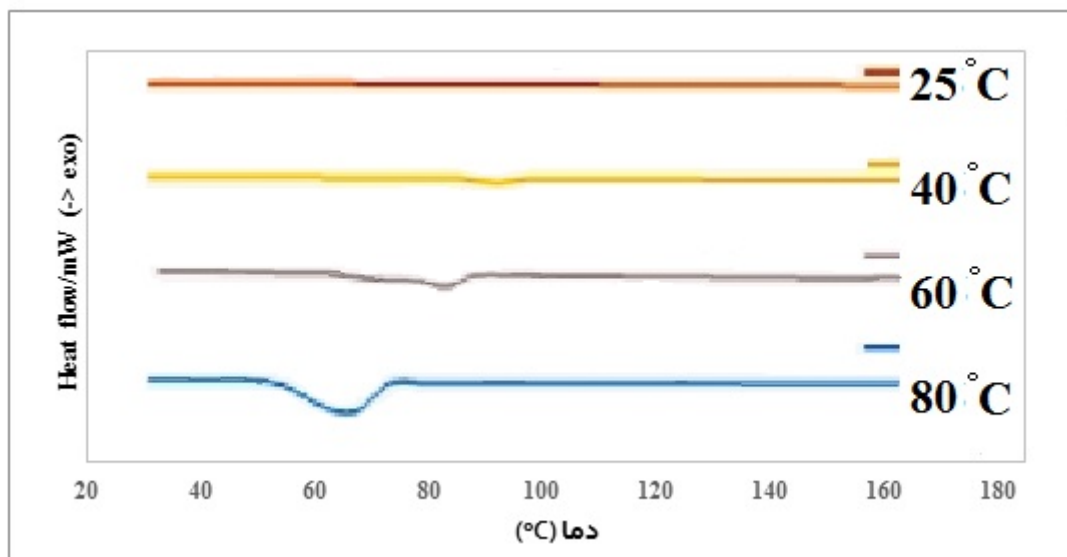
جدول ۲-۶ بررسی اثر دما بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۴)\*.

Run	$t_p$ (°C)	PE (mg)	Activity (kg PE/mol Pd.h)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$ (U)	Xc (%)	$T_m$ (°C)
۱۷	۲۵	۲۲۱	۹۲	۴/۵۹	a	a
۱۸	۴۰	۴۰۴	۱۶۸	۶/۷۵	a	a
۱۹	۶۰	۳۱۵	۱۳۱	۵/۴۶	۱۶/۲	۷۷/۹۴
۲۰	۸۰	۱۶۲	۶۷	۱/۷۳	۲۳/۲	۶۳/۵۸

\* شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور:  $4/8 \times 10^{-2}$  mmol NaBAF، ۲ اکی‌والان، فشار مونومر: ۱/۵ bar، زمان: ۳۰ min، a: بر اساس نتایج DSC (second heating) پلیمر کاملاً آمورف است.



شکل ۲-۱۶ نمودار تأثیر دما بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۴).



شکل ۲-۱۷ نمودار DSC پلیمر تولیدشده با کاتالیزور (۴) در دماهای مختلف.

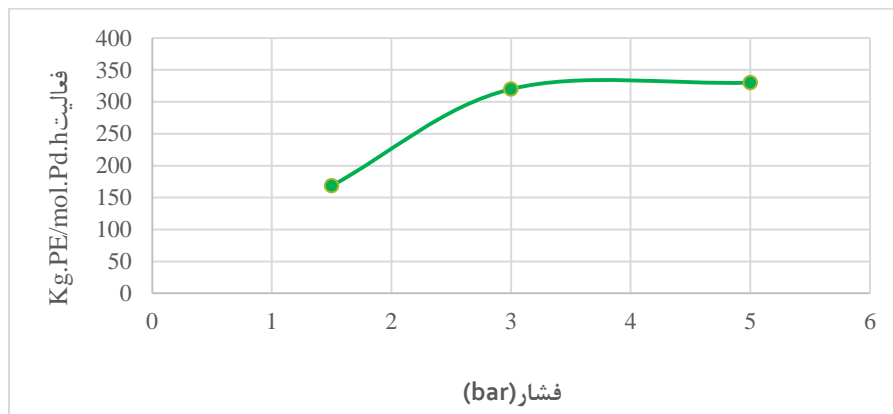
### ۳-۳-۳-۲ اثر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴)

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی‌های اثر نسبت کمک کاتالیزور و دما برای کاتالیزور (۴)، اثر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون این کاتالیزور بررسی شد (جدول ۲-۷). افزایش فشار، موجب افزایش غلظت مونومر در محیط واکنش و نفوذ آن به مراکز فعال می‌گردد. فشار به‌عنوان یک عامل مهم در فرایند پلیمریزاسیون مونومرهای گازی مدنظر می‌باشد. بر طبق منحنی شکل ۲-۱۸ فعالیت کاتالیزور موردنظر با افزایش فشار مونومر تا ۳ بار افزایش یافته و پس از آن با افزایش فشار تا ۵ بار، فعالیت کاتالیزور تقریباً از روند ثابتی پیروی می‌کند. افزایش فشار و به سبب آن افزایش حضور مونومر در اطراف مراکز کاتالیزوری باعث ادامه یافتن قرارگیری مونومر در زنجیره پلیمر در مدت زمان پلیمریزاسیون می‌شود [۱۰۴، ۱۲۶]. طبق مطالعات بروخارت و همکارانش، گونه‌های پالادیم (II) در فشار کم اتیلن، دارای واسطه‌های آلکیل-اتیلن-پالادیم (II) و بتا آگوستیک آلکیل-پالادیم (II) هستند (در بخش ۲-۱۶ به آن پرداخته شده است)؛ درحالی‌که در فشار بالاتر اتیلن، تنها گونه‌ی آلکیل-اتیلن-پالادیم (II) وجود دارد و فعالیت کاتالیزور توسط سرعت جایگیری مهاجرتی در این گونه‌ی واسطه کنترل می‌شود. بنابراین فعالیت کاتالیزور می‌تواند در فشارهای بالا مستقل از غلظت اتیلن باشد [۴۹، ۶۶].

جدول ۷-۲ بررسی اثر فشار بر پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۴)\*

Run	P(bar)	PE (mg)	Activity (kg PE/mol Pd.h)	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$ (U)	Xc (%)	T <sub>m</sub> (°C)
۲۱	۱/۵	۴۰۴	۱۶۸	۶/۷۵	a	a
۲۲	۳	۷۶۷	۳۲۰	۲۵/۱۹	۲۵/۳	۹۵/۲۱
۲۳	۵	۷۹۱	۳۳۰	۲۴/۹۳	۳۷/۹	۹۵/۳۴

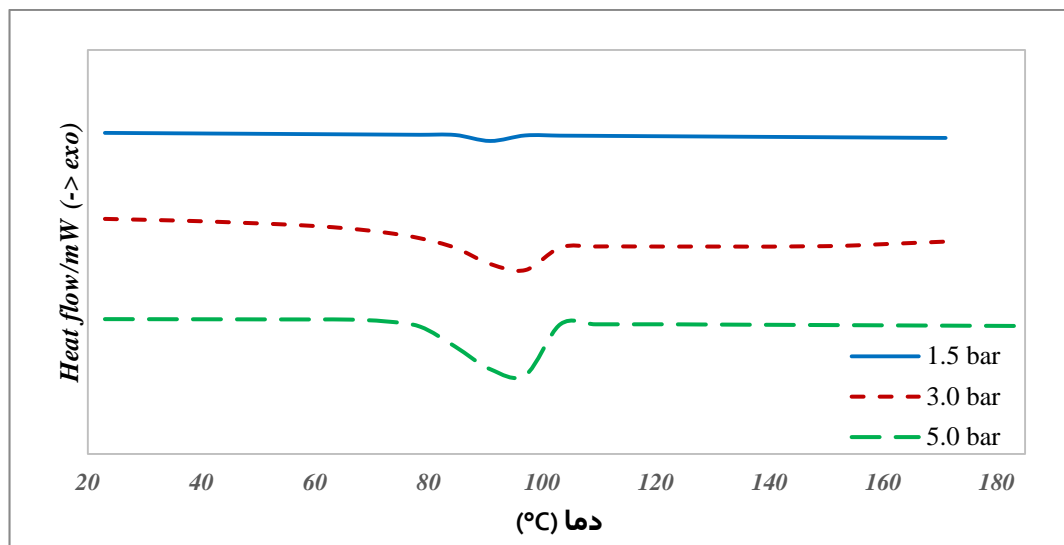
\* شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور:  $4/8 \times 10^{-3}$  mmol NaBAF: ۲ کی‌والان، دما:  $40^\circ \text{C}$ ، زمان: ۳۰ min، a: بر اساس نتایج DSC (second heating) پلیمر کاملاً آمورف است.



شکل ۱۸-۲ نمودار تأثیر فشار بر رفتار پلیمریزاسیون کاتالیزور (۴).

منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC نمونه‌های مختلف پلیمر در گستره‌ی فشاری ۱/۵ تا ۵ بار، مرحله رفت دوم در شکل ۱۹-۲ آورده شده است. نمودار DSC این نمونه‌ها در شکل ۲۷-۴، ۳۰-۴ و ۳۱-۴ در بخش پیوست‌ها ارائه شده است. طبق نتایج حاصله (جدول ۷-۲)، افزایش میزان فشار سبب افزایش در دمای ذوب پلیمر و افزایش درصد بلورینگی می‌شود. درصد بلورینگی در فشارهای ۳ و ۵ بار مونومر به ترتیب به ۲۵/۳ و ۳۷/۹ درصد افزایش پیدا می‌کند. به این ترتیب که با افزایش غلظت مونومر در مجاورت مراکز فعال، به دام افتادن اولفین افزایش پیدا کرده و شاخه‌دار شدن کاهش می‌یابد. کاهش در دانسیته ی شاخه‌های پلیمر منجر به افزایش نقطه‌ی ذوب و بلورینگی می‌شود [۱۰۸].



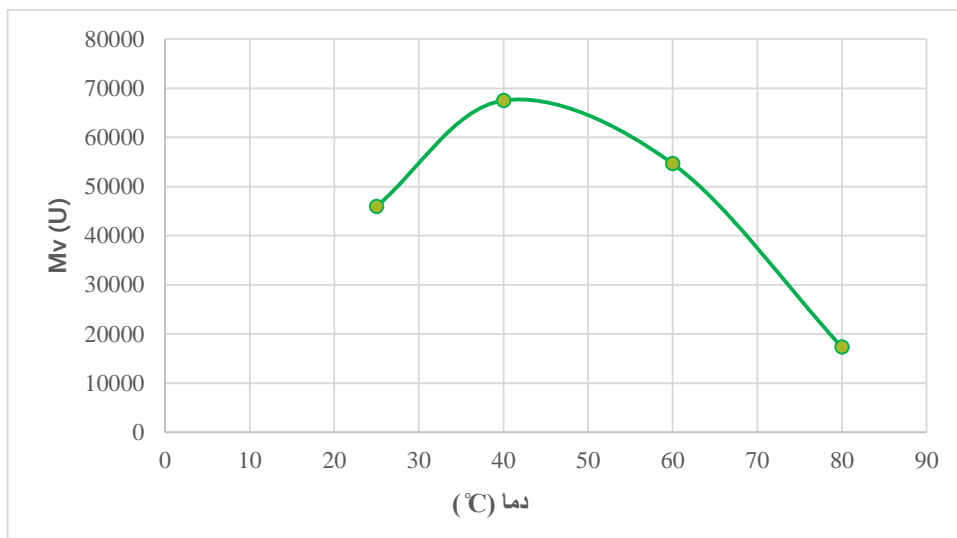


شکل ۲-۱۹ نمودار DSC پلیمر تولیدشده با کاتالیزور (۴) در فشارهای مختلف.

### ۲-۳-۳-۴ بررسی تأثیر دمای پلیمریزاسیون بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای

#### تهیه شده با کاتالیزور (۴)

متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته نمونه‌های پلیمری حاصل از پلیمریزاسیون در حضور کاتالیزور (۴) در دماهای ۲۵، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد (جدول ۲-۶ و شکل ۲-۲۰). افزایش دما موجب کاهش حلالیت گاز مونومر در حلال شده و در نتیجه غلظت مونومر در نزدیکی سطح فعال کاتالیزور کم می‌شود. باید توجه داشت که واکنش‌های انتقال در فرایند پلیمریزاسیون، انرژی بالاتری نسبت به واکنش انتشار دارد. بالا بودن سطح انرژی واکنش‌های انتقال به خاطر شکسته شدن پیوند سیگما در این نوع واکنش‌ها، نسبت به واکنش‌های انتشار (شکسته شدن پیوند پای)، عاملی است که در دماهای پایین موجب کاهش واکنش‌های انتقال می‌شود؛ اما در دماهای بالا با تأمین انرژی اکتیواسیون این نوع انتقال، امکان رقابت واکنش‌های انتقال با واکنش‌های انتشار، فراهم است. به همین دلیل با افزایش واکنش‌های انتقال، متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته در دماهای بالا کاهش می‌یابد [۱۳۲].

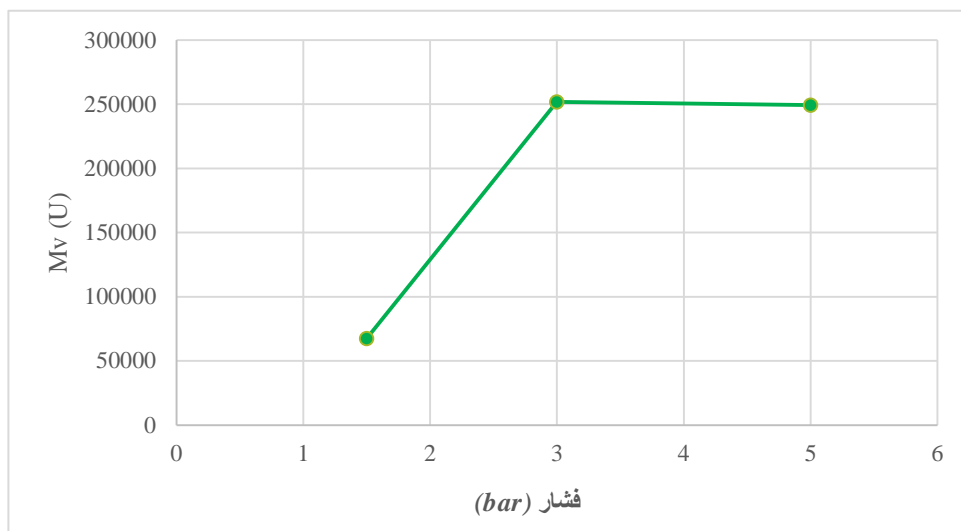


شکل ۲-۲۰ نمودار تأثیر دما بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۴).

### ۲-۳-۳-۵ بررسی تأثیر فشار پلیمریزاسیون بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای

#### تهیه شده با کاتالیزور (۴)

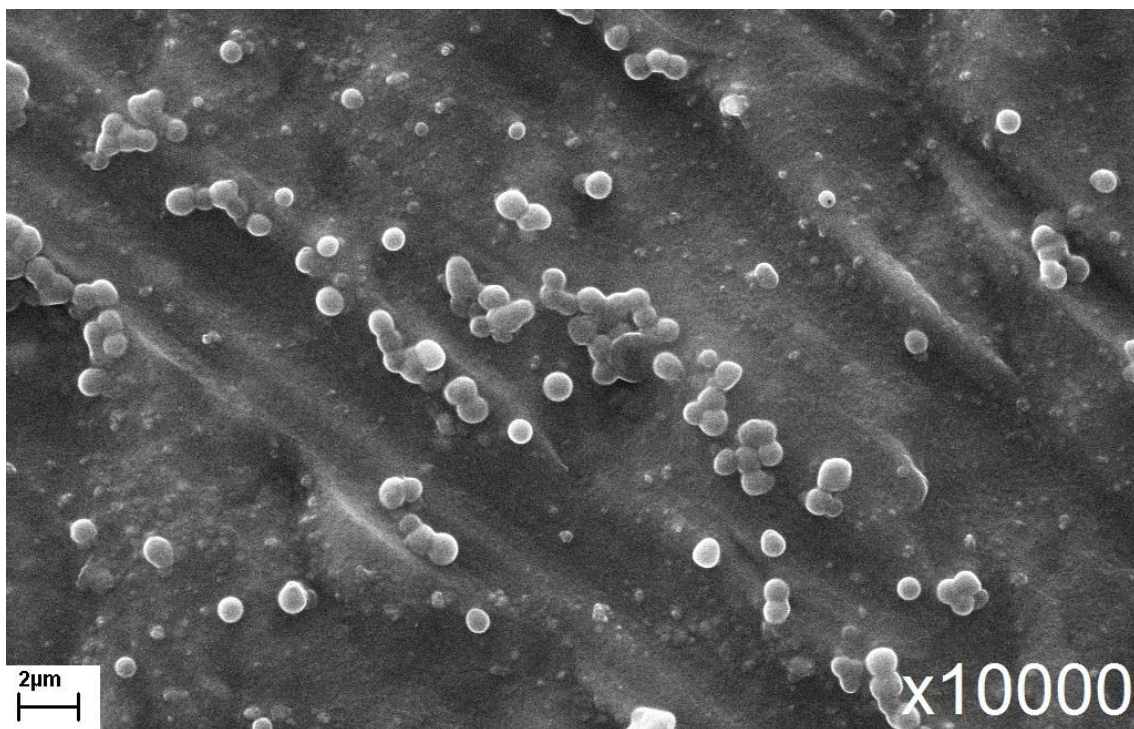
متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته نمونه‌های پلیمری حاصل از پلیمریزاسیون در فشارهای مختلف نیز اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از آن بود که افزایش فشار تقریباً سبب افزایش وزن مولکولی ویسکوزیته می‌گردد (جدول ۲-۷ و شکل ۲-۲۱) که این روند صعودی به دلیل افزایش غلظت مونومر است که سبب وارد شدن مونومر بیشتر به زنجیر پلیمر در حال رشد و افزایش وزن مولکولی پلیمر شده است. [۱۰۴، ۱۲۶].



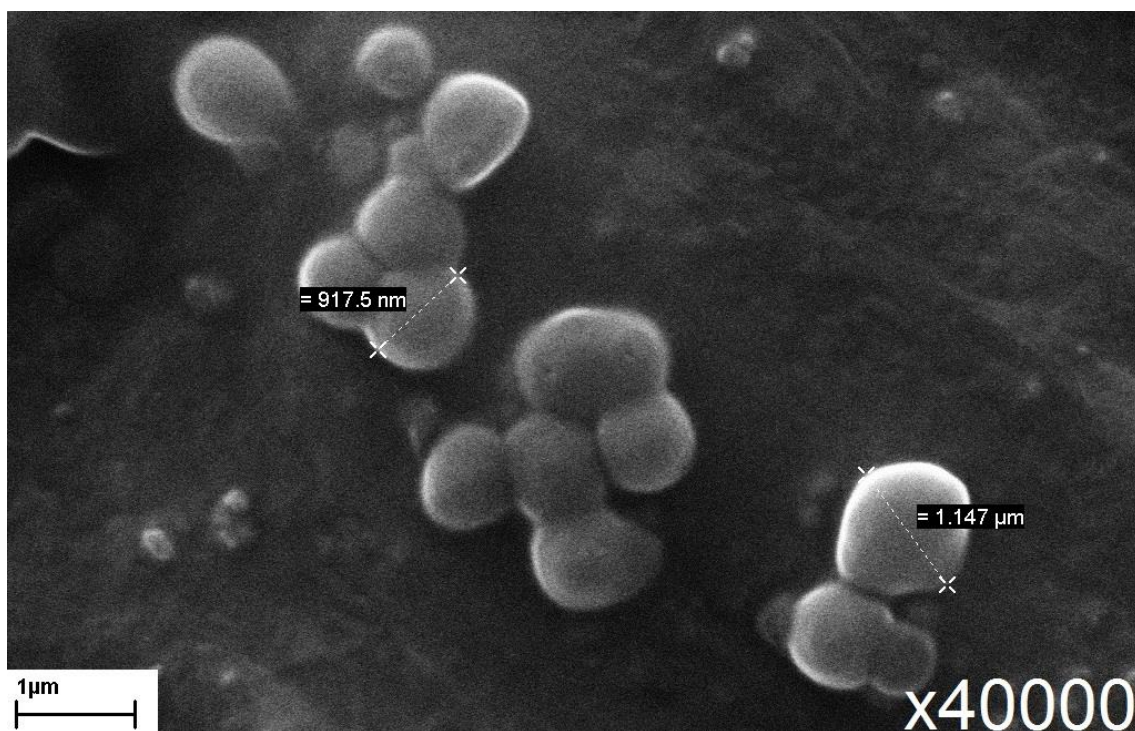
شکل ۲-۲۱ نمودار تأثیر فشار بر متوسط وزن مولکولی ویسکوزیته پلیمرهای تهیه شده با کاتالیزور (۴).

### ۲-۳-۳-۶ مطالعه مورفولوژی نمونه‌های پلیمری و کاتالیزور (۴)

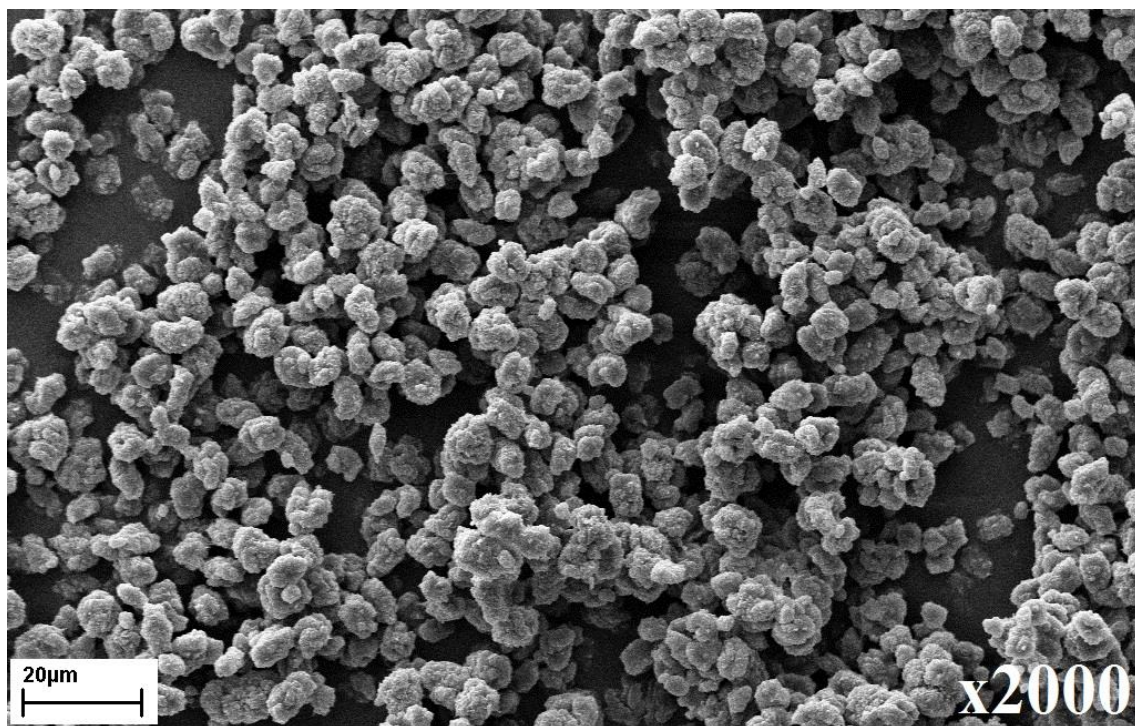
در مورد این کاتالیزور نیز بررسی سطح ذرات برخی نمونه‌های پلیمر تهیه شده و کاتالیزور (۴) به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیزور (۴) در شکل‌های ۲-۲۲ و ۲-۲۳ با دو بزرگنمایی متفاوت ارائه شده است. همان‌طور که در این تصاویر مشخص است، کاتالیزور متشکل از قسمت‌های تقریباً کروی شکل با اندازه ذرات حدود  $0.917/\mu\text{m}$  تا  $1.147/\mu\text{m}$  میکرومتر است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پلیمر نمونه‌های ۱۸ و ۲۳، حاصل از پلیمریزاسیون در حضور کاتالیزور (۴) تهیه شده در دمای ۴۰ درجه و در فشار مومری  $1/5$  و ۵ بار، در شکل ۲-۲۴ تا ۲-۲۹ با بزرگنمایی متفاوت ارائه شده است. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، ذرات پلی‌اتیلن حاصل نیز مانند ذرات کاتالیزور از قسمت‌های تقریباً کروی شکل متصل به هم تشکیل شده‌اند. ذرات پلیمر تولیدشده هم در فشار پایین و هم در فشار بالا تقریباً کروی شکل هستند. اندازه تقریبی ذرات پلیمر تولید شده در فشار پایین  $0.52-0.50/\mu\text{m}$  میکرومتر و پلیمر تولیدشده در فشار بالا تقریباً  $0.92-0.37/\mu\text{m}$  میکرومتر است. با افزایش فشار، مورفولوژی ذرات کروی تر شده است. ذرات پلی‌اتیلن حاصل همراه با خلل و فرج زیاد هستند که امکان قرار گرفتن افزودنی‌هایی مانند آنتی‌اکسیدان‌ها درون خلل و فرج‌ها وجود دارد.



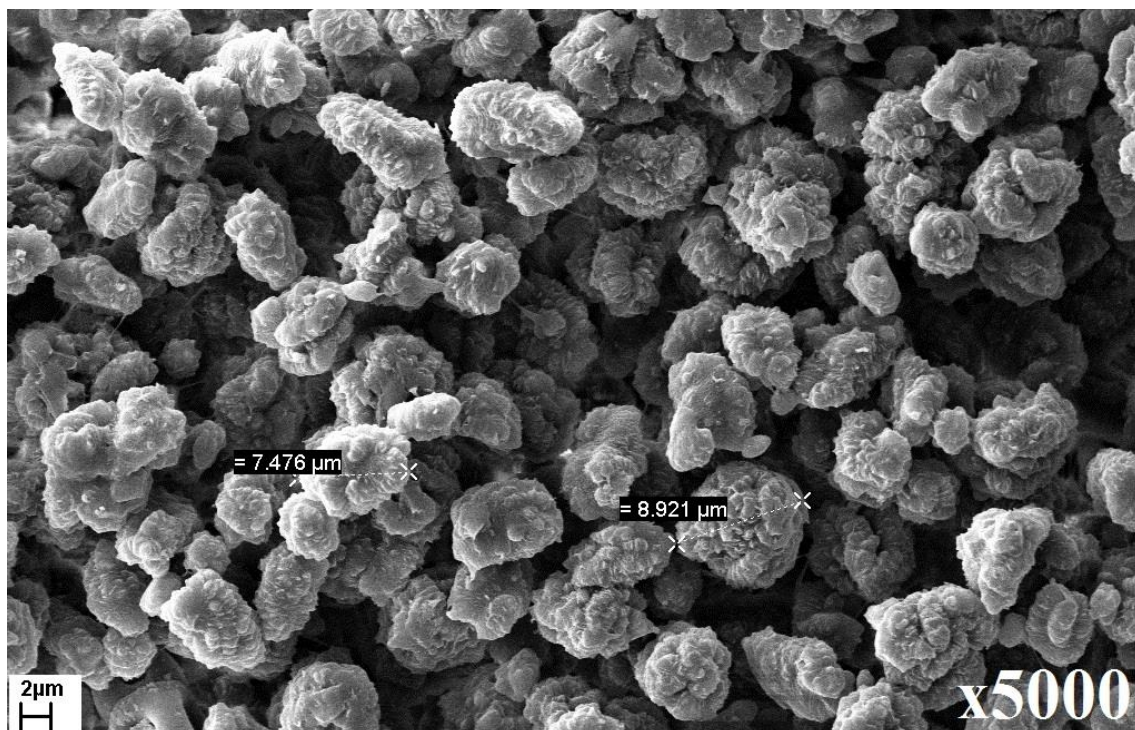
شکل ۲-۲۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور(۴)، ( با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰).



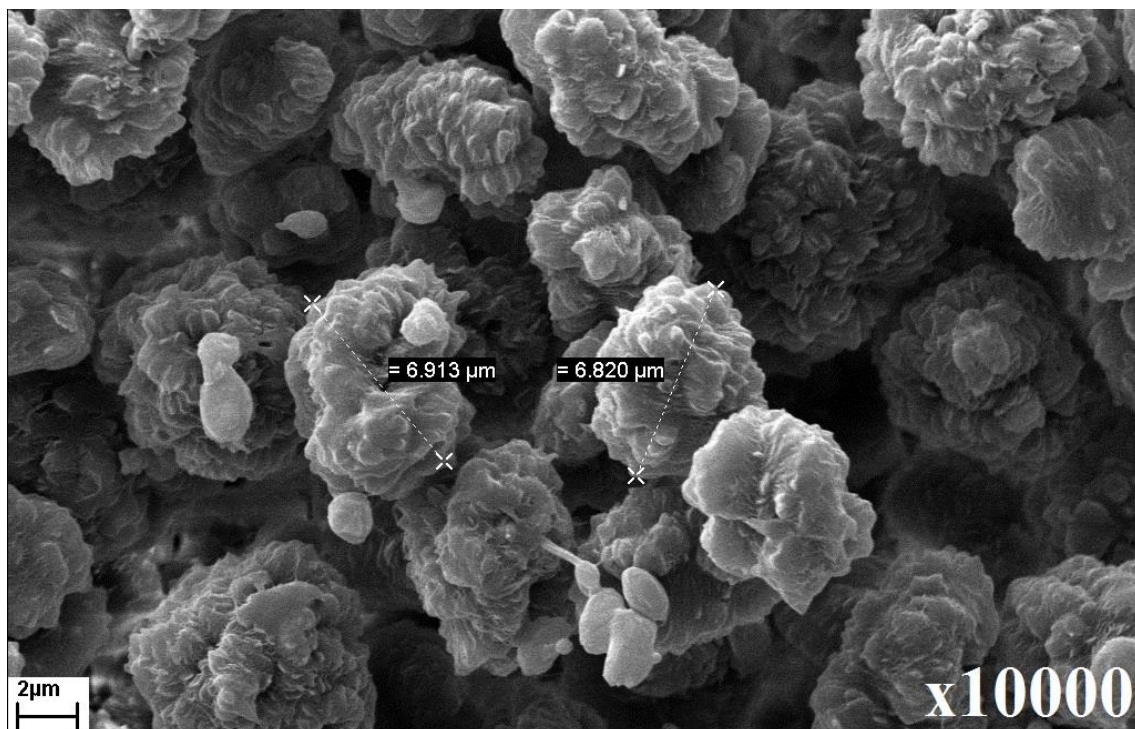
شکل ۲-۲۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور(۴)، ( با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰).



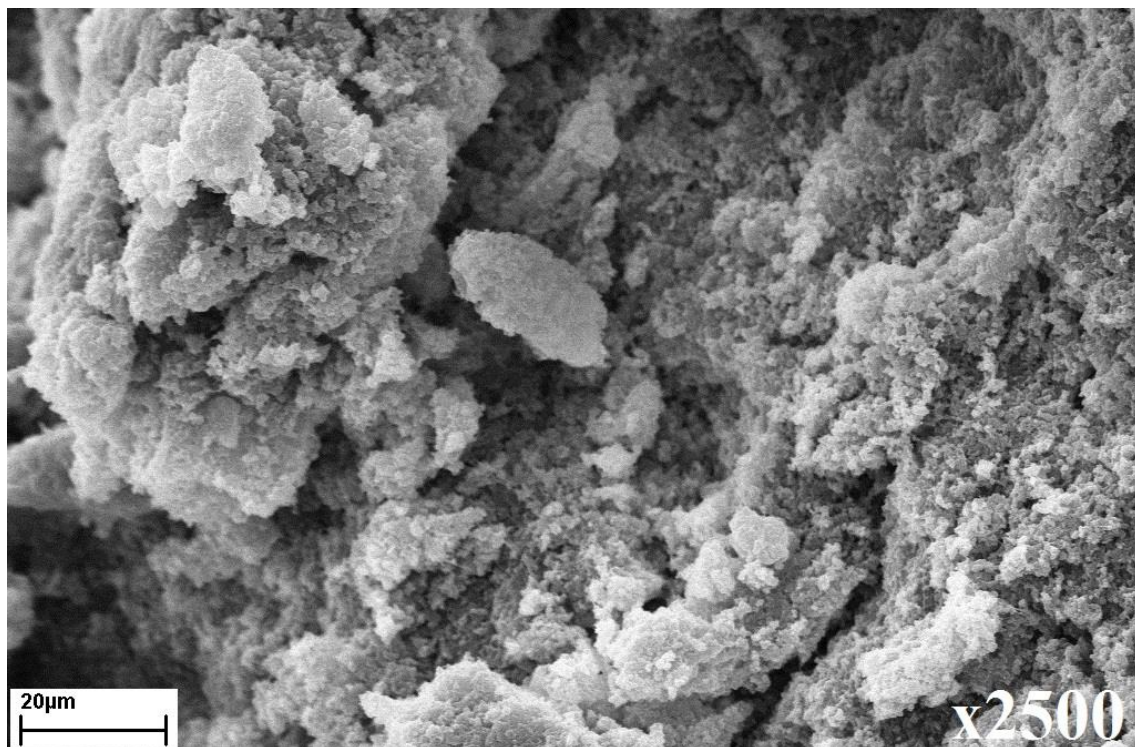
شکل ۲-۲۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۳، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۲۰۰۰).



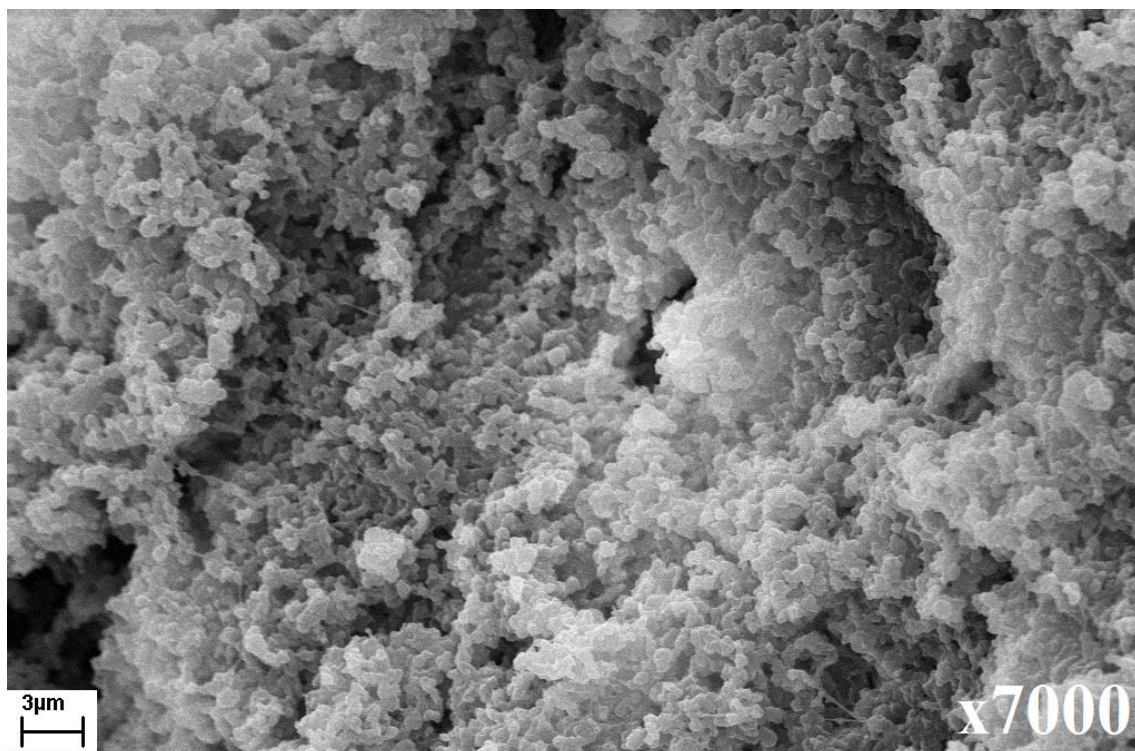
شکل ۲-۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۳، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۵۰۰۰).



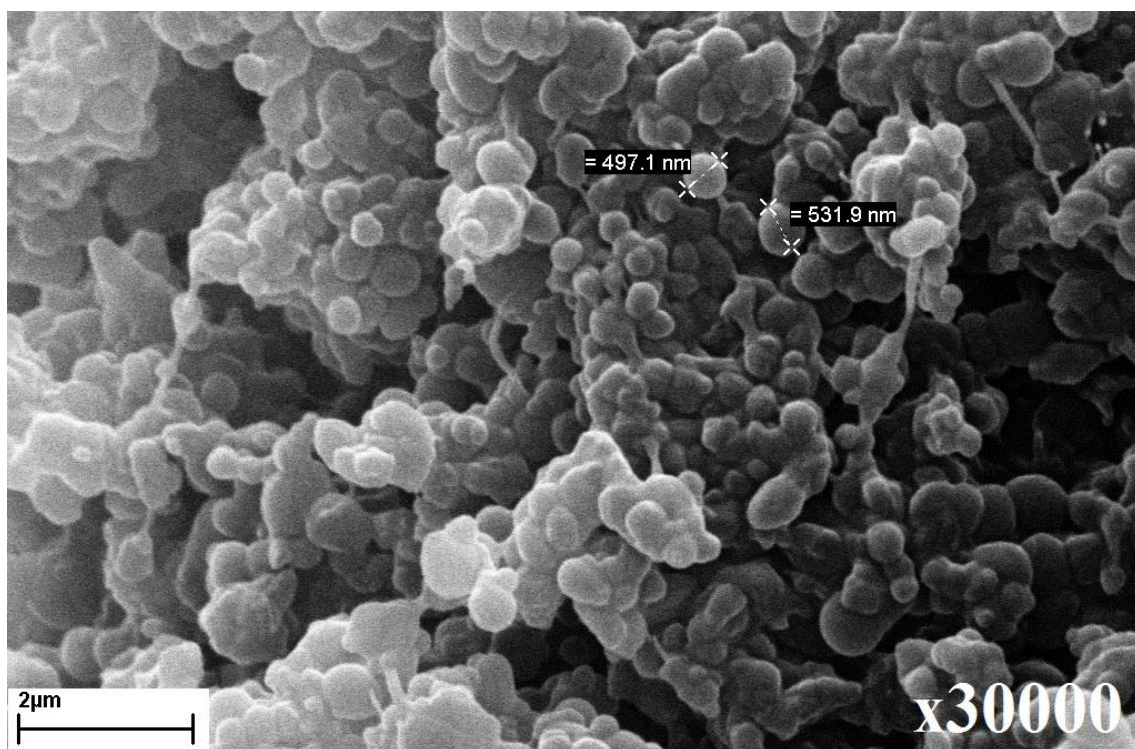
شکل ۲-۲۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۳، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم (با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰).



شکل ۲-۲۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۱۸، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم (با بزرگنمایی ۲۵۰۰).



شکل ۲۸-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۱۸، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۷۰۰۰).



شکل ۲۹-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۱۸، پلی اتیلن حاصل از کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم ( با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰).

## ۲-۳-۴ بررسی اختلاط دو نوع کاتالیزور نیکل و پالادیم تهیه شده

### ۲-۳-۴-۱ بهینه‌سازی نسبت کمک کاتالیزورها

همانطور که در قسمت‌های قبل نیز اشاره شد، نقش اصلی کمک کاتالیزور در فرآیند پلیمریزاسیون آلکیل‌دار کردن، فعال کردن کاتالیزور و همچنین ایجاد مرکز خالی در کاتالیزور برای جایگیری مونومر می‌باشد. همچنین کمک کاتالیزور، خود به‌عنوان یک حذف‌کننده‌ی آلودگی و ناخالصی‌ها و نیز عامل انتقال زنجیر عمل می‌کند.

در این تحقیق از مخلوط دو کاتالیزور بر پایه‌ی پالادیم و نیکل همراه با هر دو کمک کاتالیزور NaBAF (برای کاتالیزور پالادیم) و آلکیل‌آلومینوکسان (برای کاتالیزور نیکل) استفاده شد. در قسمت‌های ۲-۳-۳-۱ و ۲-۳-۳-۲ بهترین نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور برای هر یک از کاتالیزورهای بر پایه نیکل و پالادیم به‌وسیله‌ی کمک کاتالیزور مناسب آن‌ها به‌تنهایی به‌دست آمد. همچنین کاتالیزور (۳) بر پایه نیکل با کمک کاتالیزور NaBAF به‌تنهایی فعالیت ناچیزی داشت. کاتالیزور (۴) بر پایه پالادیم با کمک کاتالیزور MMAO به‌تنهایی تکرارپذیری و محصول دهی مناسبی نشان داد.

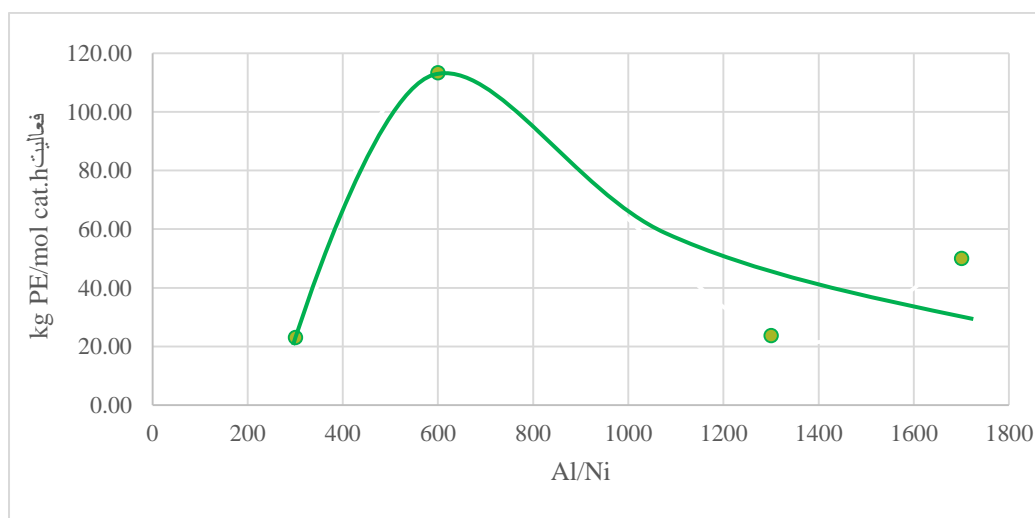
در مرحله‌ی بعد، بهترین نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزورها در اختلاط دو کاتالیزور بررسی شد. به‌منظور بررسی رفتار دو کاتالیزور و به‌دست آوردن واکنش‌پذیری مطلوب، با انجام پلیمریزاسیون در مقدار ثابت، ۳ میکرو مول از هر دو کاتالیزور (۳) و (۴) مقدار کمک کاتالیزور NaBAF ثابت در نظر گرفته شد. در هر مرحله با تغییر در مقدار کمک کاتالیزور MMAO، نسبت کمک کاتالیزورها تغییر داده شد. پلیمریزاسیون در راکتور شیشه‌ای تحت فشار ثابت مونومر ۱/۵ بار، دمای ثابت  $60^{\circ}\text{C}$ ، در زمان‌های ۳۰ دقیقه و در حلال تولوئن، صورت گرفت. با توجه به نتایج به‌دست آمده در قسمت‌های ۲-۳-۳-۲ و ۲-۳-۳-۳ دمای بهینه هر کاتالیزور مشخص شده و آزمون‌های اختلاط در متوسط دمایی مناسب انجام شدند. نتایج به‌دست آمده در جدول ۲-۸ و نمودار مربوطه در شکل ۲-۳۰ ارائه شده است.



جدول ۲-۸ بررسی اثر کمک کاتالیزور بر پلیمریزاسیون اتیلن با مخلوط کاتالیزور (۳) و (۴)\*.

Run	MAO [Al]/[Ni]	NaBAF (eq)	PE (mg)	Activity (kg PE/mol cat.h)
۲۴	۳۰۰	۲	۶۹	۲۳
۲۵	۶۰۰	۲	۳۴۰	۱۱۳/۳۲
۲۶	۱۳۰۰	۲	۷۱	۲۳/۶۶
۲۷	۱۷۰۰	۲	۱۵۰	۵۰
۲۸	-	۲+۲	۱۳۰	۴۳/۳۲

\* شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور (۳):  $3 \mu\text{mol}$ ، کاتالیزور (۴):  $3 \mu\text{mol}$ ، دما:  $60^\circ \text{C}$ ، فشار:  $1/5 \text{ bar}$ ، زمان:  $30 \text{ min}$ .



شکل ۲-۳۰ نمودار تأثیر غلظت MAO بر رفتار پلیمریزاسیون اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴).

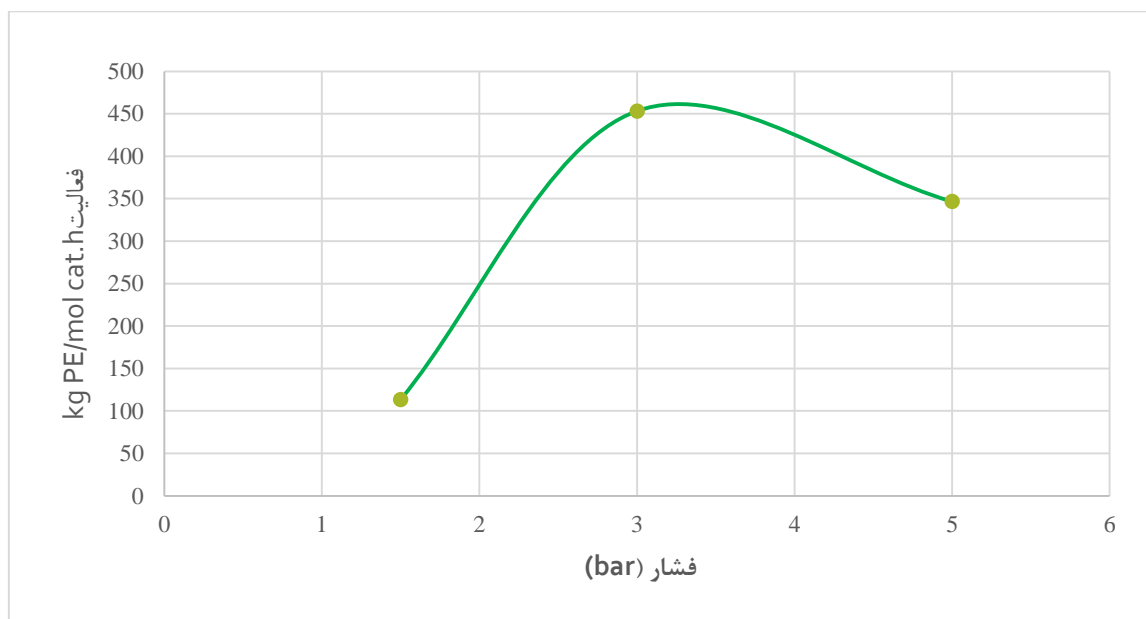
### ۲-۴-۳-۲ تأثیر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون

به منظور بررسی اثر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون، پلیمریزاسیون در دمای ثابت  $60^\circ \text{C}$ ، زمان  $30$  دقیقه، فشار مونومر  $1/5$  تا  $5$  بار و نسبت ثابت کمک کاتالیزور آلومینوکسان  $[Al]:[Ni]=600$  و  $\text{NaBAF}=2 \text{ eq}$  انجام شد. نتایج در جدول ۲-۹ و شکل ۲-۳۱ نشان داده شده است.

جدول ۹-۲ تأثیر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴).

Run	P(bar)	PE (mg)	Activity (kg PE/mol Pd.h)	Xc (%)	T <sub>m</sub> (°C)
۲۹	۱/۵	۳۴۰	۱۱۳/۳۲	۵/۲۱	۸۰/۴۳
۳۰	۳	۱۳۶۰	۴۵۳/۲۹	۱۵/۹۷	۹۵/۲۱
۳۱	۵	۱۰۴۰	۳۴۶/۶۳	۱۳/۲۷	۹۵/۳۴

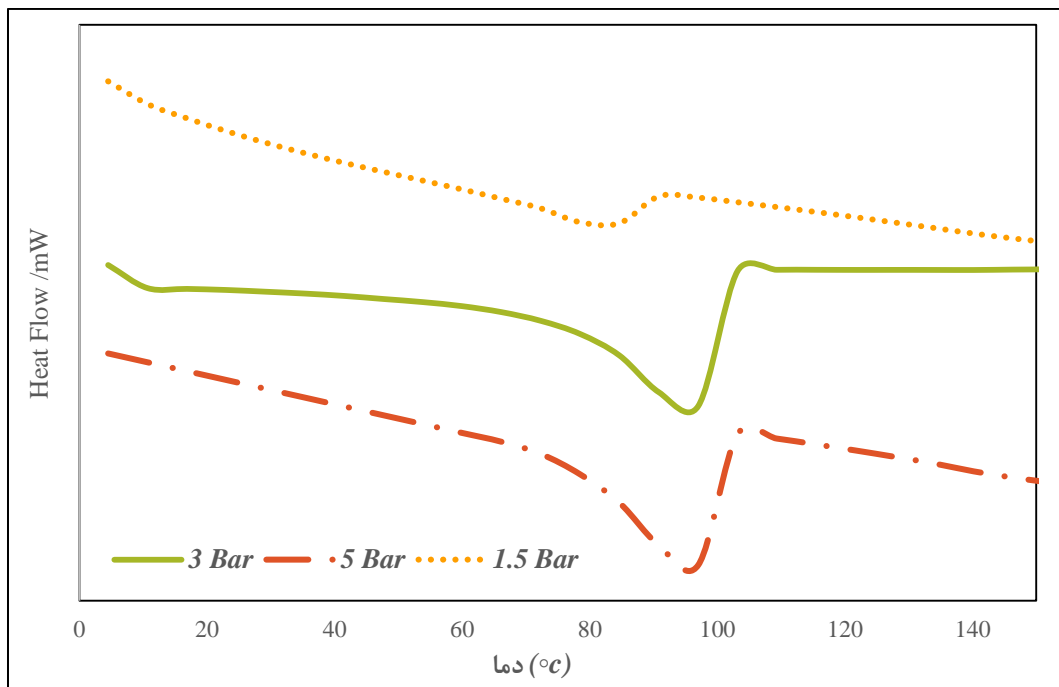
شرایط پلیمریزاسیون: کاتالیزور (۳): ۳ μmol، کاتالیزور (۴): ۳ μmol، [Al]:[Ni]= 600، NaBAF= 2 eq،  
دما: ۶۰ °C، زمان: ۳۰ min.



شکل ۳۱-۲ نمودار بررسی تأثیر فشار مونومر بر رفتار پلیمریزاسیون اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴).

مشابه بخش ۳-۲-۳-۲ در اینجا نیز رابطه مستقیم بین سرعت پلیمریزاسیون و فشار مونومر تا حدود ۳ بار وجود دارد [۱۲۶]. منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC نمونه‌های پلیمر تهیه شده در گستره‌ی فشاری ۱/۵ تا ۵ بار، در شکل ۳۲-۲ آورده شده است. طبق نتایج ارائه شده در جدول ۹-۲،

افزایش میزان فشار سبب افزایش تقریبی در دمای ذوب پلیمر با کاهش شاخه‌دار شدن پلیمر و در نتیجه افزایش درصد بلورینگی می‌شود.



شکل ۲-۳۲ نمودار DSC پلیمر تولیدشده با اختلاط کاتالیزورهای (۳) و (۴) در دماهای مختلف.

### ۲-۳-۴ اثر اختلاط کاتالیزور بر مقاومت حرارتی پلیمر

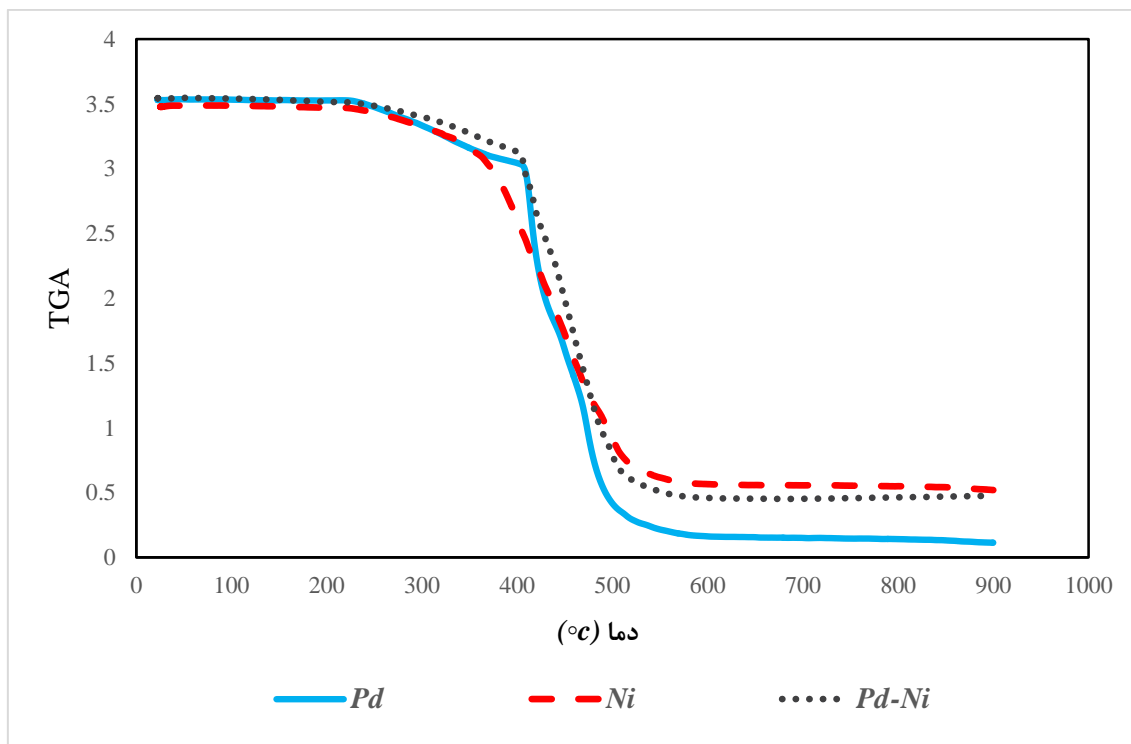
مقاومت حرارتی نمونه‌های پلیمری به‌وسیله‌ی آنالیز گرماسنجی حرارتی بررسی شد. به‌طور کلی هر چه دما و زمان تخریب یک پلیمر بالاتر باشد، آن پلیمر پایدارتر و از نظر حرارتی مقاوم‌تر خواهد بود. سه نمونه پلیمری ۹، ۱۸ و ۲۵ که به ترتیب حاصل از کاتالیزور نیکل شماره‌ی ۳ با کمک کاتالیزور MMAO، کاتالیزور پالادیم شماره‌ی ۴ با کمک کاتالیزور NaBAF به‌تنهایی و اختلاط این دو کاتالیزور همراه هر دو کمک کاتالیزور MMAO و NaBAF می‌باشد، برای بررسی اثر اختلاط کاتالیزور بر مقاومت حرارتی پلیمر مطالعه شدند که نتایج آن در جدول ۲-۱۰ و شکل‌های ۲-۳۳ و ۲-۳۴ ارائه است. در نمودارهای TGA (شکل ۴-۳۲ تا ۴-۳۴ بخش پیوست‌ها)، آنالیز تخریب برای هر سه نمونه پلی‌اتیلنی را می‌توان به سه مرحله‌ی شروع تخریب، عمده تخریب و پایان تخریب تقسیم نمود. شروع تخریب که معمولاً با افزایش جرم همراه است، نتیجه‌ی واکنش نمونه با محیط اطراف می‌باشد. شروع تخریب در

هر سه نمونه پلیمر تولید شده تقریباً در یک نقطه اتفاق می‌افتد. تخریب اصلی برای نمونه ۹ در بازه‌ی ۳۵۰ تا ۵۲۰ درجه و برای نمونه ۱۸ در ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود؛ درحالی‌که بازه‌ی تخریب اصلی نمونه ۲۵، پلیمر حاصل اختلاط کاتالیزورهای ۳ و ۴، در ۴۰۰ تا ۵۲۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. بنابراین در پلیمر حاصل از اختلاط کاتالیزورها، پایداری حرارتی اندکی بهبود یافته است. نمونه پلیمری ۲۵ در مقایسه با دو نمونه دیگر، به علت تنوع بیشتر در ساختار، طی مراحل بیشتری دچار تخریب می‌شود [۱۳۳].

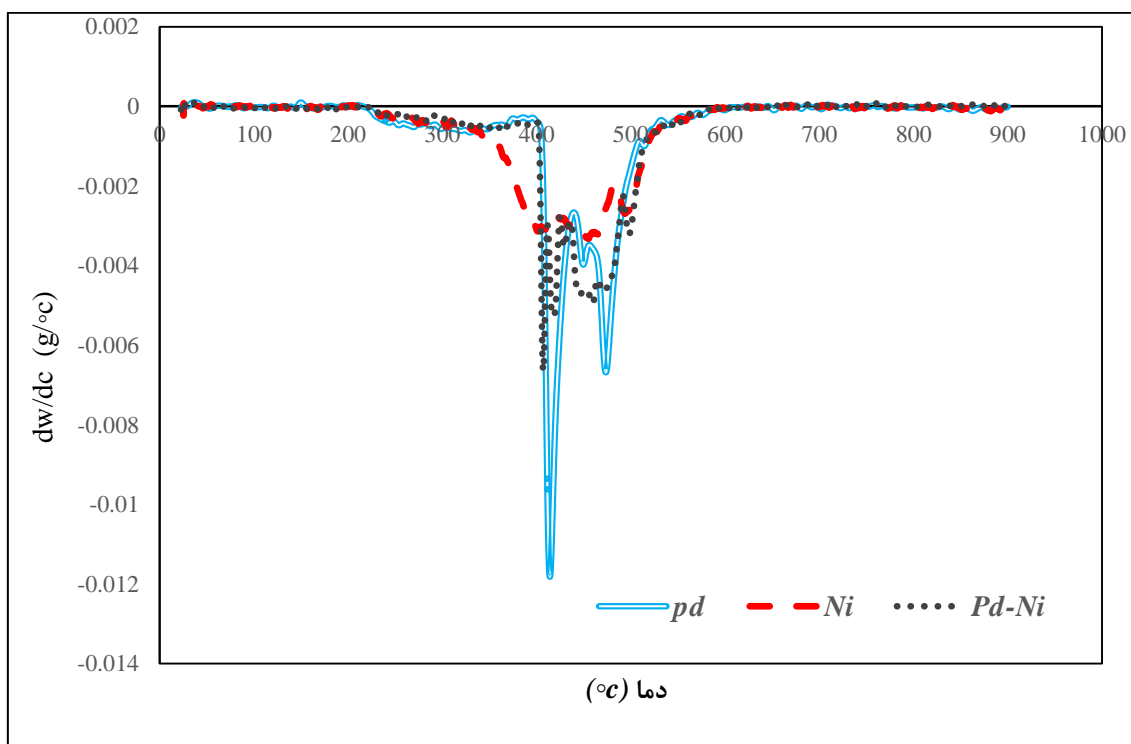
جدول ۲-۱۰ اثر اختلاط کاتالیزور بر مقاومت حرارتی پلیمر\*.

Run	نوع کاتالیزور	دما (° C)	وضعیت تخریب
۹	نیکل (۳)	۲۲۸/۶۷	شروع تخریب
		۴۰۱/۴۳-۴۹۳/۳۸	عمده تخریب
		۵۶۲/۰۲	پایان تخریب
۱۸	پالادیم (۴)	۲۲۸/۳۵	شروع تخریب
		۴۱۴/۰۳-۴۷۳/۵۰	عمده تخریب
		۵۲۶/۳۹	پایان تخریب
۲۵	اختلاط (۳) و (۴)	۲۳۱/۹۴	شروع تخریب
		۴۰۷/۱۱-۴۱۷/۷۶	عمده تخریب
		۵۲۳/۹۷	پایان تخریب

\* شرایط پلیمریزاسیون: فشار: ۱/۵ bar ، دمای بهینه هر سیستم کاتالیزوری، زمان: ۳۰ min.



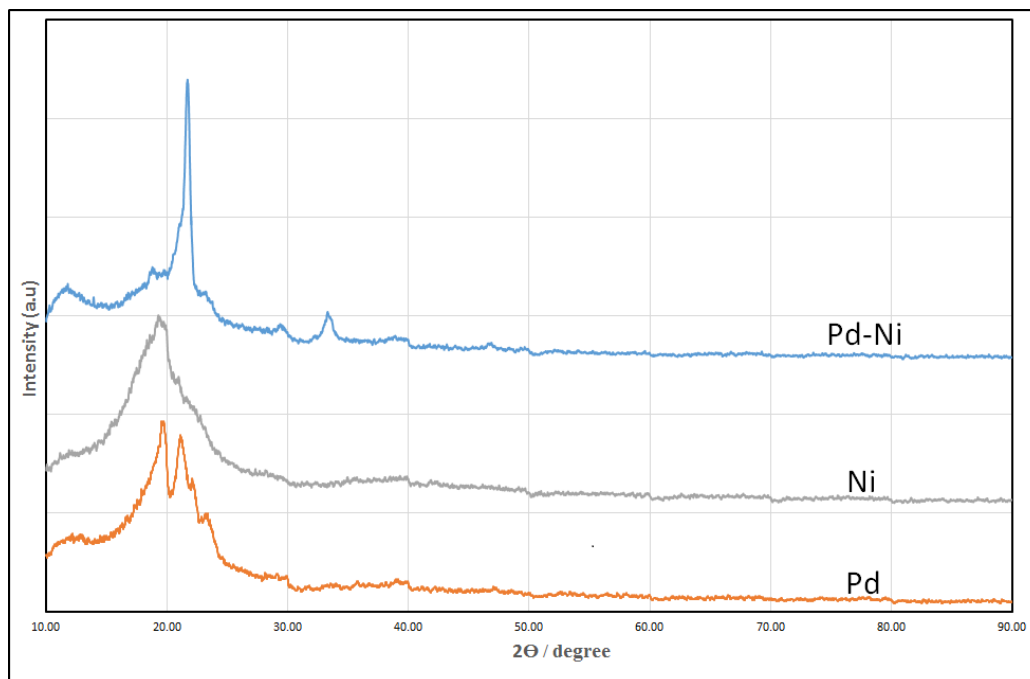
شکل ۲-۳۳ نمودار آنالیز گرماسنجی حرارتی سه نمونه پلیمر تهیه شده با کاتالیزورهای ۳، ۴ و اختلاط آن‌ها.



شکل ۲-۳۴ نمودار مشتق توزین حرارتی سه نمونه پلیمر تهیه شده با کاتالیزورهای ۳، ۴ و اختلاط آن‌ها.

## ۲-۳-۴ اثر اختلاط کاتالیزور بر الگوی XRD پلیمر

در این بخش آنالیز پراش اشعه ایکس برای مطالعه اثر تغییر کاتالیزور بر نوع بلورهای نمونه پلیمری و بررسی نواحی بلورین انجام شد. الگوی XRD سه نمونه پلیمری ۹، ۱۸ و ۲۵ تهیه شده با سه نوع سیستم کاتالیزوری متفاوت در شکل ۲-۳۵ نمایش داده شده است. برای پلیمر تهیه شده با استفاده از سیستم کاتالیزوری دوتایی (اختلاط دو کاتالیزور ۳ و ۴)، شدت پیک شاخص پلی اتیلن نسبت به نمونه‌های تهیه شده با کاتالیزورهای منفرد افزایش پیدا کرده و محدوده پیک پهن که مربوط به نواحی آمورف می‌باشد کاهش یافته است. این موضوع بیانگر این نکته می‌باشد که با استفاده از سیستم دوتایی کاتالیزوری علاوه بر افزایش میزان تبلور و کاهش نواحی آمورف، بلورهای تشکیل شده دارای نظم ساختاری بیشتر می‌باشند و احتمالاً به این دلیل می‌باشد که در سیستم دوتایی کاتالیزوری میزان شاخه‌های زنجیر اصلی کاهش می‌یابد و زنجیرهای اصلی به راحتی می‌توانند روی هم تاخورد و بلورهای نرم‌تری را تشکیل دهند [۱۳۴، ۱۳۵]. مطالعات طیف NMR پلیمر که در قسمتهای بعد ارائه شده است نیز نشانگر تأیید این مطلب است که پلیمر نمونه‌ی ۲۵ در مقایسه با دو نمونه دیگر تعداد شاخه‌ی کمتری دارد. الگو XRD پلیمر تهیه شده با استفاده از سیستم کاتالیزوری دوتایی بیانگر این نکته است که هر دو کاتالیزگر موجود در سیستم کاتالیزوری به‌طور هم‌زمان فعال بوده و همچنین درون یک راکتور دو نوع پلیمر مختلف از لحاظ ساختار تولید می‌شود.



شکل ۲-۳۵ نواحی بلورین تشکیل شده در نمونه‌های پلیمر سنتز شده توسط کاتالیزورهای متفاوت.

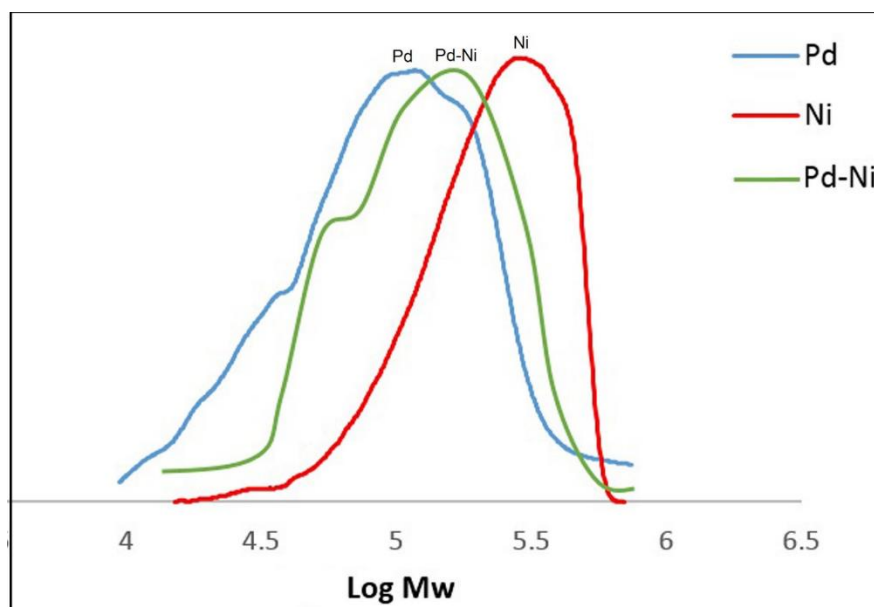
### ۲-۳-۴-۵ اثر اختلاط کاتالیزور بر توزیع جرم مولکولی پلیمر

جرم مولکولی سه نمونه‌ی تهیه شده در شرایط بهینه‌ی هر یک از کاتالیزورهای (۳) و (۴) و اختلاط آن‌ها به وسیله‌ی آنالیز GPC اندازه‌گیری شد. جرم مولکولی نمونه ۹ در حلال THF و در دمای محیط و جرم مولکولی نمونه‌های ۱۸ و ۲۵ در حلال تری‌کلرو بنزن در دمای بالا اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۲-۱۱ درج شده است. هم‌چنین منحنی‌های توزیع جرم مولکولی این نمونه‌ها در شکل ۲-۳۶ ارائه شده است. همان‌گونه که در جدول ۲-۱۱ مشاهده می‌شود، پلیمر تولیدشده با کاتالیزور نیکل (۳) جرم مولکولی بالاتری دارد. برای پلیمر حاصل از اختلاط کاتالیزورها، جرم مولکولی نسبت به نمونه کاتالیزور نیکل کاهش پیدا کرده است. پلیمر تولیدشده با کاتالیزور پالادیم (۴) جرم مولکولی کمتر از هر دو نمونه دیگر دارد. نتایج آنالیز GPC، منحنی توزیع جرم مولکولی نسبتاً باریکی را نشان می‌دهد. شاخص پراکندگی (PDI) پلیمر تولیدشده با کاتالیزور نیکل (۳) برابر ۱/۴۴ است، این شاخص برای پلیمر حاصل از کاتالیزور پالادیم (۴) به ۱/۸۳ افزایش یافته است. درحالی‌که برای نمونه حاصل از اختلاط کاتالیزورها شاخص پراکندگی ۱/۶۱ است (نتایج بررسی پایداری حرارتی این سه نمونه (جدول ۲-۱۰)

نیز مؤید این مطلب است). منحنی توزیع جرم مولکولی برای پلیمر تهیه شده با کاتالیزور پالادیم به تنهایی پهن تر از دو نمونه دیگر و دارای یک شانه<sup>۱</sup> کوچک است. در منحنی مربوط به نمونه‌ی حاصل از اختلاط کاتالیزورها شانه پهن تری دیده می‌شود. وجود شانه در منحنی توزیع، بیانگر توزیع جرم مولکولی دوگانه و تنوع جرم مولکولی زنجیره‌های پلیمر است. این تنوع جرم مولکولی به تفاوت سرعت جایگیری مونومر و انتقال زنجیر ( $k_{ins}/k_{ct}$ ) برای هر مرکز کاتالیزوری مربوط است [۴, ۱۰۹]. بنابراین، پلیمر به دست آمده طی اختلاط دو کاتالیزور تقریباً ویژگی‌هایی بین پلیمر به دست آمده با هر یک از دو سیستم کاتالیزوری منفرد را دارا است.

جدول ۲-۱۱ نتایج حاصل از بررسی برخی از نمونه‌ها به وسیله GPC و <sup>۱</sup>HNMR.

Run	cat	Activity (kg PE/mol cat.h)	Mn(10 <sup>4</sup> ) (g/mol)	Mw(10 <sup>4</sup> ) (g/mol)	PDI	Branch/1000C
۹	(۳)	۳۵۳	۱۷/۳	۲۵/۰۳	۱/۴۴	۵۱/۳
۱۸	(۴)	۱۶۸	۴/۴۰	۸/۰۹	۱/۸۳	۴۰/۵
۲۵	(۳) و (۴)	۱۱۳	۶/۶۲	۱۰/۶۷	۱/۶۱	۳۰/۲



شکل ۲-۳۶ توزیع جرم مولکولی در سه نمونه پلیمر آزمون ۹، ۱۸ و ۲۵.

<sup>۱</sup> shoulder



## ۲-۳-۴ اثر اختلاط کاتالیزور بر ساختار پلیمر

مطالعه‌ی ریزساختار سه نمونه پلی‌اتیلن تهیه شده توسط کاتالیزور (۳)، (۴) و اختلاط این دو کاتالیزور بوسیله تکنیک  $^{13}\text{C}$ NMR و  $^1\text{H}$ NMR انجام گرفت. برای طیف‌های NMR پلیمر از نمونه‌های قابل حل در کلروفرم دوتره استفاده شد. بر اساس نوع نمونه‌ها محلول سازی و یا تهیه طیف همراه با حرارت انجام شد. به منظور تفسیر طیف‌های پلیمر از اصطلاحات و مقالات یوسامی<sup>۱</sup> و گالاند<sup>۲</sup> استفاده شده است [۱۳۶، ۱۳۷]. روش نام‌گذاری یوسامی در طرح ۲-۶ ارائه شده است. اصول این روش به ترتیب زیر است.

(الف) شاخه‌ها با  $x\text{B}_n$  نام‌گذاری شده‌اند که  $n$  نمایانگر طول شاخه و  $x$  نشان‌دهنده تعداد کربن با شماره گذاری از طرف متیل می‌باشد. به عنوان مثال  $1\text{B}_4$  بیانگر متیل در شاخه‌ی بوتیل پلیمر است.

(ب) برای شاخه‌های دوتایی<sup>۳</sup> از اندیس‌هایی با حروف کوچک استفاده می‌شود. مشابه موارد زیر که ساختارشان در طرح ۲-۶ نشان داده شده است.

pee: 1, 3-paired ethyl ethyl branches

peq: 1, 3-paired ethyl ethyl branches attached to quaternary carbons

از علامت پریم «'» برای مراکز شاخه‌ی نوع چهارم<sup>۴</sup> استفاده می‌شود. به عنوان مثال  $(1\text{B}'_2)_{\text{peq}}$  به گروه متیل در شاخه اتیل متصل به کربن نوع چهارم در ساختار «peq» مربوط می‌شود.

(ج) شاخه‌های با طول بیشتر از ۶ کربن با  $\text{B}_n$  مشخص می‌شوند.

(د) درجایی که کربن زنجیر اصلی حامل شاخه باشد، نام  $\text{br}$  به جای  $x$  می‌آید. متیلن‌های زنجیر اصلی نیز با حروف یونانی نمایش داده می‌شوند. برای متیلن‌های بین جفت شاخه‌ها حروف یونانی همراه علامت پریم استفاده می‌شود. طیف‌های  $^{13}\text{C}$ NMR پلی‌اتیلن حاصل از سه نمونه با شماره‌های ۹، ۱۸ و ۲۵ (به

<sup>1</sup> Usami

<sup>2</sup> Galland

<sup>3</sup> paired

<sup>4</sup> quaternary branch sites

ترتیب مربوط به کاتالیزور (۳) ، (۴) و اختلاط کاتالیزورها) در شکل ۲-۳۷ نشان داده شده است. در جدول ۲-۱۲ تفسیر طیف‌های هر سه نمونه خلاصه شده است.

همان‌طور که در ساختارهای شکل ۲-۳۷ مشخص شده است، پلیمر تولید شده با کاتالیزور (۳) بر پایه‌ی نیکل دارای شاخه‌های متیل، اتیل، بوتیل و زنجیره‌های بلند می‌باشد. کاتالیزور (۴) بر پایه‌ی پالادیم و اختلاط دو کاتالیزور، پلیمری با شاخه‌های بلند تولید می‌کند. این نتایج و موارد مشابه نشان می‌دهد که واکنش‌های حرکت زنجیره‌ای<sup>۱</sup> یا تشکیل شاخه در پلیمریزاسیون اولفین‌ها قابل کنترل است [۱۰۴].

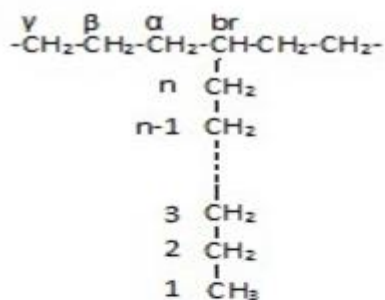
از طیف <sup>1</sup>HNMR جهت محاسبه‌ی تعداد شاخه‌ها در کل زنجیر استفاده شد. طیف‌های <sup>1</sup>HNMR در بخش پیوست‌ها شکل ۴-۳۵ تا ۴-۳۷ ارائه شده‌اند. تعداد شاخه‌های ۱۰۰۰ کربن با استفاده از معادله ی ۲-۱ محاسبه شد [۱۳۸]. نتایج در جدول ۲-۱۱ قسمت ۲-۳-۴-۵ گزارش شده است.

$$\text{Branches}/1000 = \frac{\text{CH}_3 \text{ integral}}{\text{total integral}} \times \frac{2}{3} \times 1000 \quad (1-2)$$

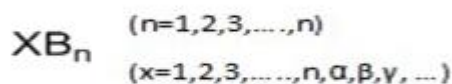
---

<sup>1</sup> chain walking

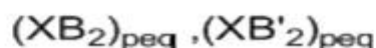
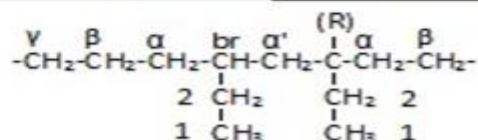
Isolated branches --- "B<sub>n</sub>"



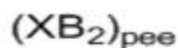
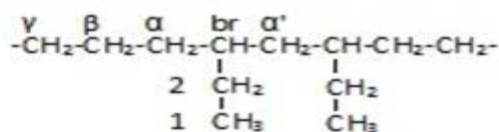
n	branch
1	methyl
2	ethyl
3	propyl
4	butyl
5	pentyl
6	hexyl
7	longer



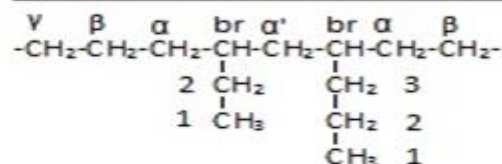
1,3-paired ethyl ethyl branches attached to quaternary carbons --- "peq"



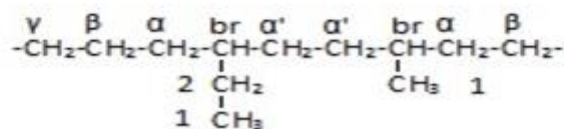
1,3-paired ethyl ethyl branches --- "pee"



1,3-paired ethyl propyl branches --- "pep"



1,4-paired methyl ethyl branches --- "pme"



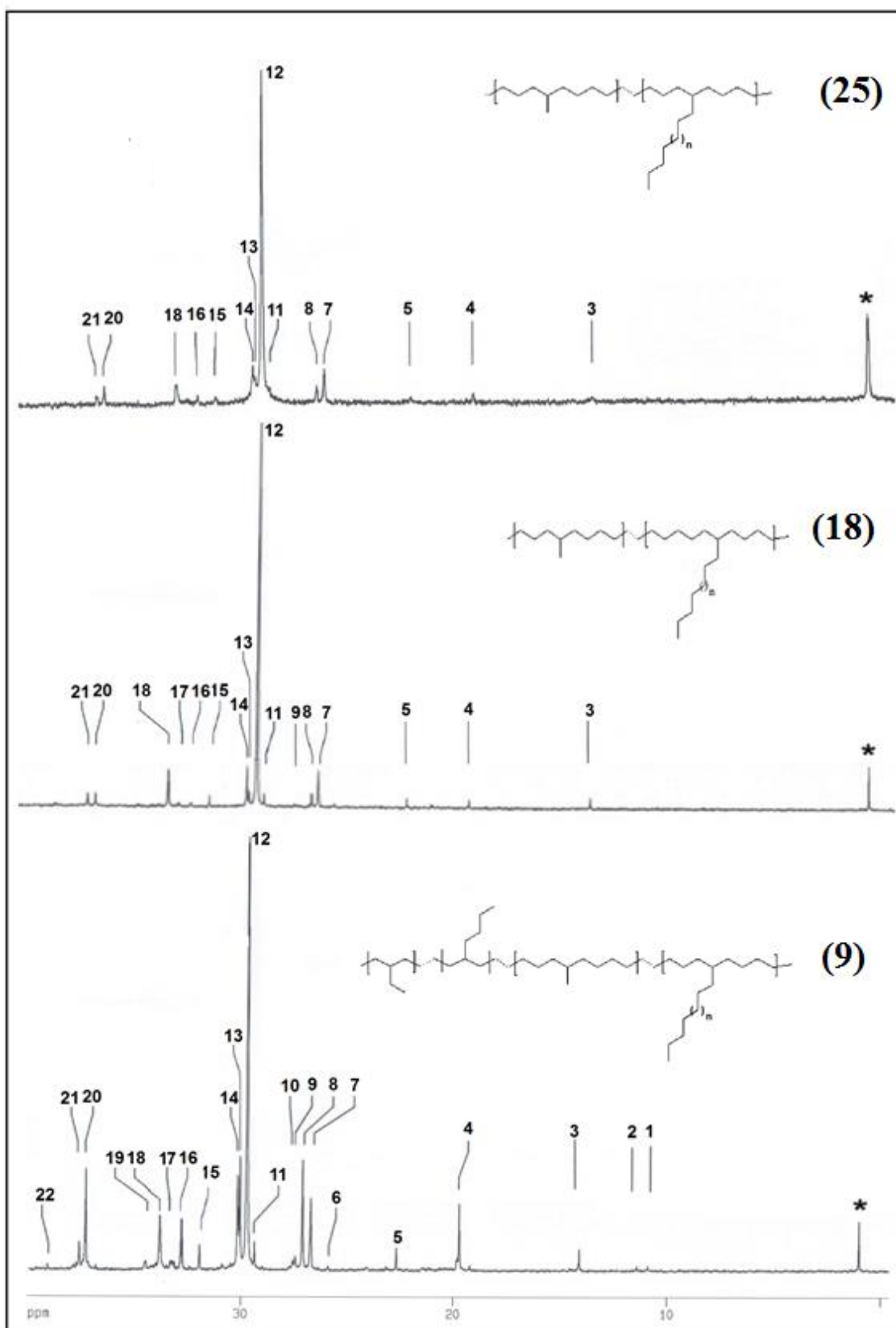
طرح ۶-۲ نمادهای انواع شاخه‌ها و شماره‌گذاری کربن‌ها در پلی‌اتیلن به روش یوسامی [۱۳۶].

در هر سه نمونه تعداد شاخه‌ها در رنج متوسط قرار می‌گیرد. نمونه‌ی ۹ تهیه شده با کاتالیزور نیکل دارای ۵۱ شاخه در هر ۱۰۰۰ کربن، نمونه‌ی ۱۸ تهیه شده با کاتالیزور پالادیم ۴۰ شاخه در هر ۱۰۰۰ کربن و نمونه‌ی ۲۵، حاصل از مخلوط کاتالیزورها دارای کمترین تعداد شاخه در مقایسه با دو نمونه دیگر، برابر ۳۰ شاخه در هر ۱۰۰۰ کربن است.

به این ترتیب ساختار کاتالیزور و شرایط پلیمریزاسیون درجه‌ی شاخه‌دار شدن پلیمرها را تعیین می‌کند. لانگ<sup>۱</sup> و همکارانش سنتز کمپلکس نیکل- $\alpha$ -دی‌ایمین مشابهی را با گروه آسنفیل و استخلاف  $\text{CH}_3$  و  $\text{H}$  انجام داده‌اند که این کمپلکس منجر به تولید پلی‌اتیلن با دانسیته شاخه متوسط (۶۳-۷۵ شاخه در ۱۰۰۰ کربن) شده است [۵۱، ۸۱]. همچنین چن و همکارانش مطالعه‌ی کمپلکس نیکل- $\alpha$ -دی‌ایمین دیگری با گروه‌های  $\text{OCH}_3$  و  $\text{Cl}$  را در پلیمریزاسیون اتیلن گزارش کرده‌اند که منجر به تولید پلی‌اتیلن با دانسیته شاخه‌ی (۳۴-۶۲ شاخه در هر ۱۰۰۰ کربن) شده است. این مقدار بسیار پایین‌تر از مقادیری است که با استفاده از کاتالیزورهای بروخارت (۱۰۰ شاخه در هر ۱۰۰۰ کربن) تولید می‌شود [۵۴]. به‌طور کلی کاتالیزورهای نیکل و پالادیم دارای گروه‌های بنزهیدریل در پلیمریزاسیون کاتالیزوری سرعت پایینی در تشکیل شاخه دارند. فرایند تشکیل شاخه می‌تواند با طراحی ساختار لیگاند تغییر کند [۱۰۴]. مطالعات NMR حضور شاخه‌های جانبی بلند یا LDPE بودن پلیمرها در هر سه نمونه‌ی بررسی شده را تأیید کرد. از طیف‌سنجی مادون قرمز نیز برای بررسی ساختار پلیمرهای تهیه شده با سه نوع سیستم کاتالیزوری به‌کاررفته در این پروژه استفاده شد. برخی طیف‌های مادون قرمز مربوط به پلیمرهای تهیه شده در بخش پیوست‌ها شکل ۴-۳۸ تا ۴-۴۰ ارائه شده‌اند. تفاوت الگوی جذب سه نوع پلی‌اتیلن HDPE، LLDPE و LDPE در ناحیه‌ی  $1300$  تا  $1400$   $\text{cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. تفاوت اصلی این سه نوع پلیمر در نوع شاخه‌هایشان می‌باشد. در ناحیه‌ی ذکر شده معمولاً سه نوع جذب برای پلی‌اتیلن دیده می‌شود که مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  می‌شود.

---

<sup>1</sup> Long



شکل ۲-۳۷ طیف  $^{13}\text{C}$  NMR پلی اتیلن ۹، ۱۸، ۲۵ و ارائه ریزساختار پیشنهادی، پیک مشخص شده با \* مربوط به ناخالصی گریس سیلیکونی است. تفسیر طیف برحسب شماره پیکها در جدول ۲-۱۲ ارائه شده است.

جذب حدود ۱۳۷۷ به ارتعاشات متقارن  $\text{CH}_3$  مربوط می‌شود. جذب در ناحیه‌ی ۱۳۶۶ و ۱۳۵۱ به ارتعاشات نوسانی<sup>۱</sup> مربوط می‌شود. طبق مطالعات اکسلرود<sup>۲</sup> و همکارانش، در صورتی که شدت جذب ۱۳۷۷ بیشتر باشد نمونه LDPE است [۱۳۹]. تمامی نمونه‌های پلیمری تولید شده توسط کاتالیزور (۳)، (۴) و مخلوط آنها از نوع LDPE است.

جدول ۲-۱۲ جابجایی شیمیایی  $^{13}\text{C}$ NMR و ارائه توالی کربن حاصل از سه ریزساختار پلی‌اتیلن ۹، ۱۸ و ۲۵.

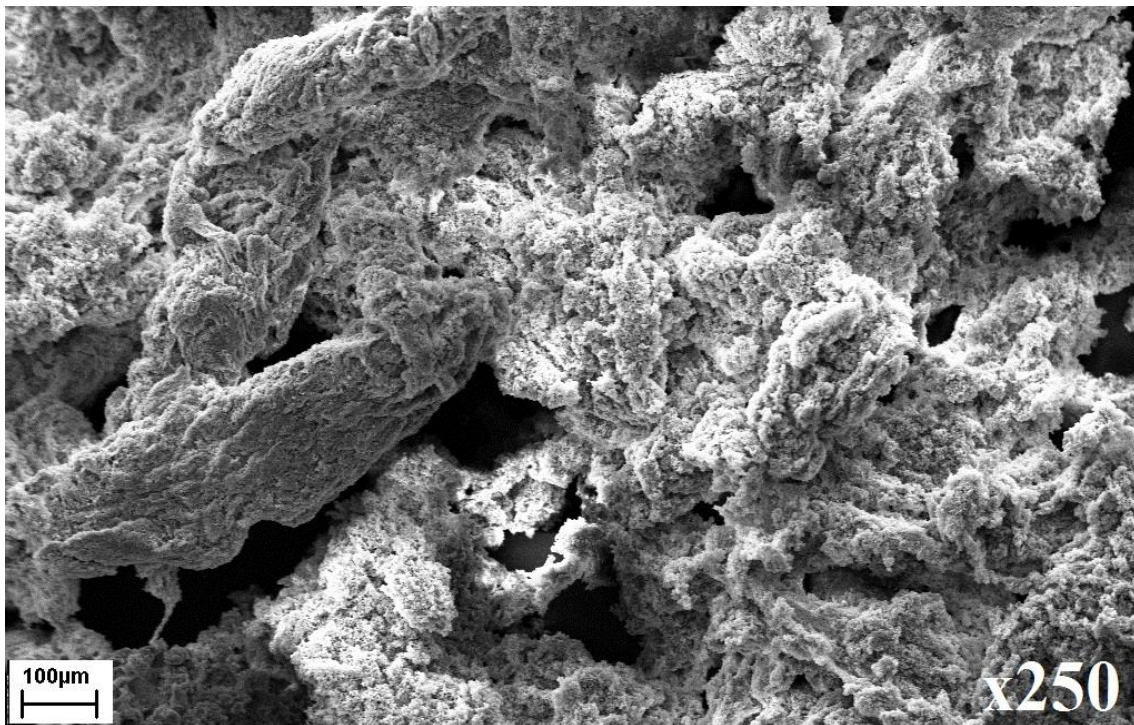
Peak no	Chemical shift (ppm) sample 9	Chemical shift (ppm) sample 18	Chemical shift (ppm) sample 25	Assignment
۱	۱۰/۹	-	-	$(1\text{B}_2)_{\text{peq}}$
۲	۱۱/۳۵	-	-	$(1\text{B}_2)_{\text{pee}}$
۳	۱۴/۱۱	۱۴/۰۵	۱۴/۰۲	$1\text{B}_n$
۴	۱۹/۷۳	۱۹/۷۴	۱۹/۶۷	$1\text{B}_1$
۵	۲۲/۷۰	۲۲/۶۹	۲۲/۹۰	$2\text{B}_n$
۶	۲۵/۹	-	-	$\beta\text{B}'_2$
۷	۲۶/۷۴	۲۶/۸۱	۲۶/۷۲	$(n-1)\text{B}_n$
۸	۲۷/۱۲	۲۷/۱۳	۲۷/۰۶	$\beta\text{B}_n$
۹	۲۷/۴۶	۲۷/۹۴	-	$\beta'\text{B}_1$
۱۰	۲۷/۵۸	-	-	$\beta\text{B}_2, \beta\text{B}_4$
۱۱	۲۹/۳۸	۲۹/۳۷	۲۹/۴۰	$4\text{B}_n$
۱۲	۲۹/۷۴	۲۹/۷۳	۲۹/۶۵	$\delta\delta\text{CH}_2$
۱۳	۳۰/۰۷	۳۰/۰۸	۲۹/۹۰	$\gamma\text{B}_1$
۱۴	۳۰/۱۹	۳۰/۱۹	۳۰/۱۱	$\gamma\text{B}_n$
۱۵	۳۱/۹۵	۳۱/۹۵	۳۱/۸۹	$3\text{B}_n, \alpha'\text{B}_n$
۱۶	۳۲/۷۸	۳۲/۸۴	۳۲/۷۶	$\text{br } \text{B}_1$
۱۷	۳۳/۲۲	۳۳/۴	-	$8\text{B}_n$
۱۸	۳۳/۷۴	۳۳/۸۸	۳۳/۷۶	$n\text{B}_n, \alpha\text{B}_n$
۱۹	۳۴/۳۹	-	-	$\alpha\text{B}_4, \alpha\text{B}_n$
۲۰	۳۷/۱۴	۳۷/۱۸	۳۷/۱۰	$\alpha'\text{B}_1$
۲۱	۳۷/۴۴	۳۷/۵۵	۳۷/۴۷	$\text{br } \text{B}_n$
۲۲	۳۹/۰۴	-	-	$\text{br } \text{B}_2$

<sup>1</sup> wagging

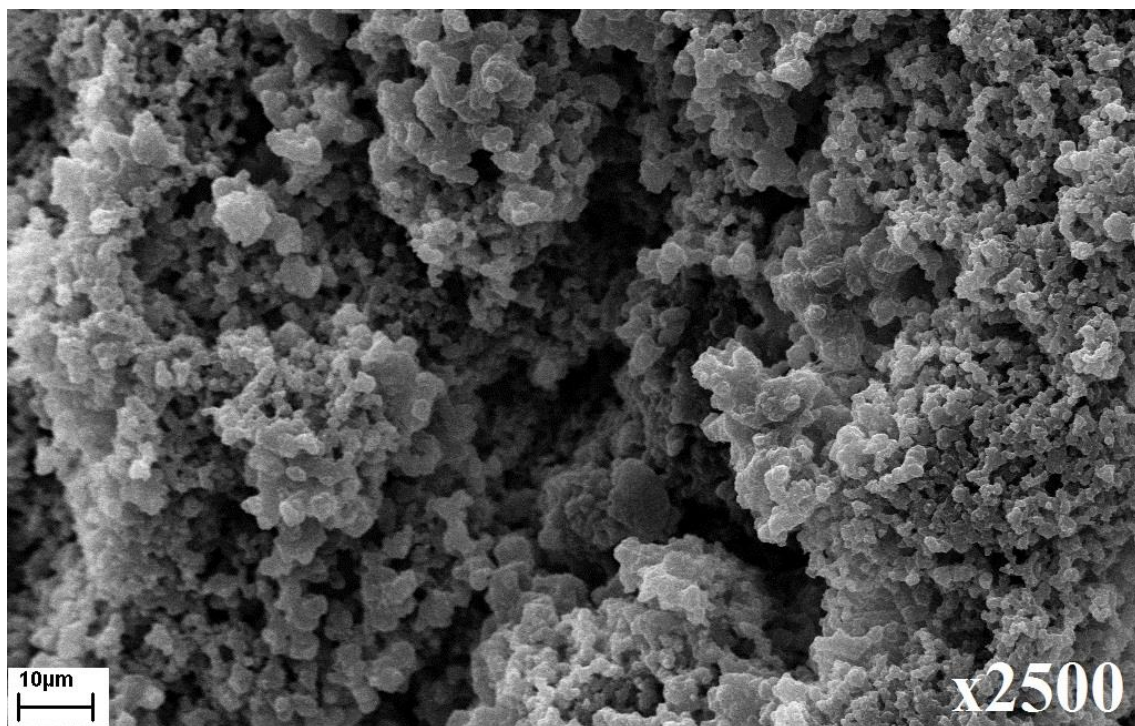
<sup>2</sup> Akcelrud

## ۲-۳-۴-۷ اثر اختلاط کاتالیزور بر مورفولوژی پلیمر

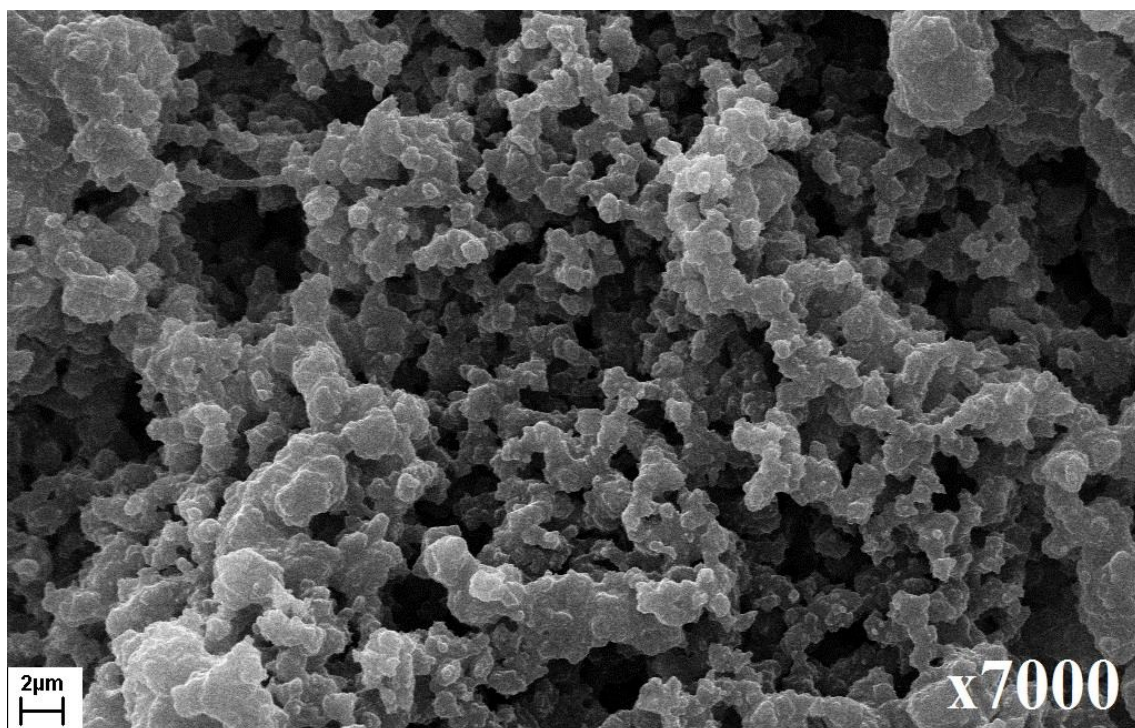
بررسی سطح ذرات برخی نمونه‌های پلیمر تهیه شده با استفاده از اختلاط دو کاتالیزور (۳) و (۴) به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه ۲۹ در شکل ۲-۳۸ تا ۲-۴۲ با بزرگنمایی متفاوت ارائه شده است. همان‌طور که در این تصاویر مشخص است، پلیمر تهیه شده به این روش مشابه کاتالیزور (۳) متشکل از ذرات آمورف است و مانند پلیمر حاصل از کاتالیزور (۴) ذرات پلی‌اتیلن توسط رشته‌های پلیمری به یکدیگر متصل شده‌اند.



شکل ۲-۳۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی‌اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) (با بزرگنمایی ۲۵۰).

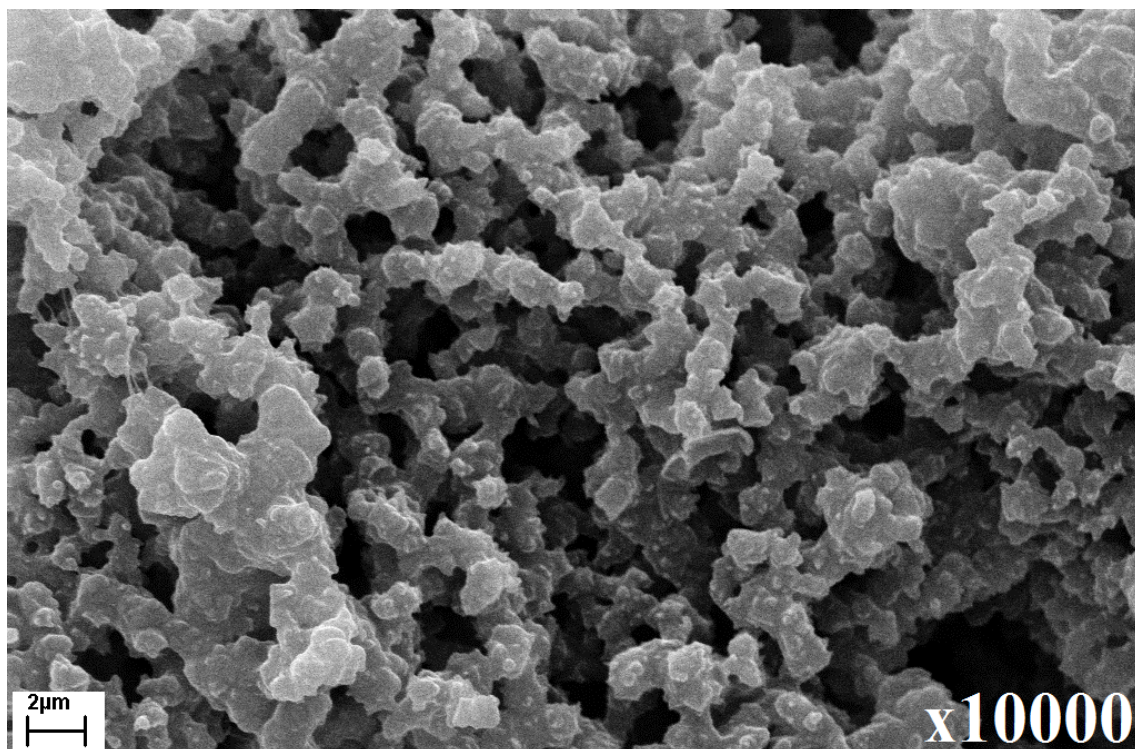


شکل ۲-۳۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ( با بزرگنمایی ۲۵۰۰).

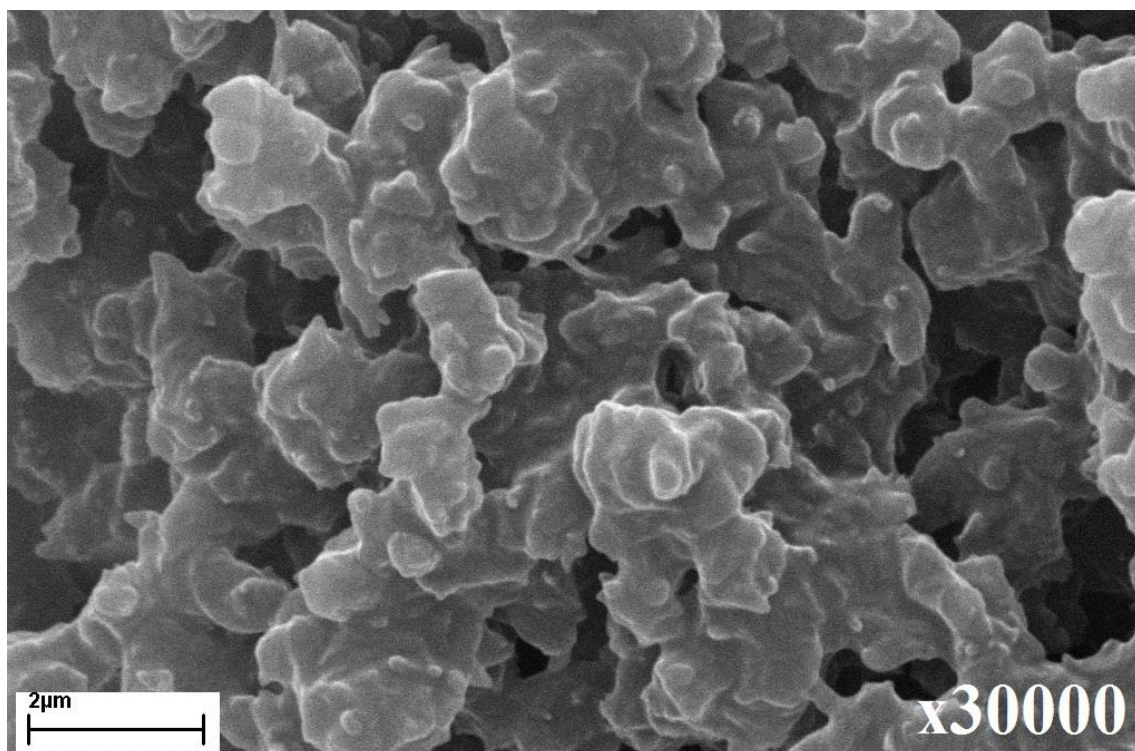


شکل ۲-۴۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) ( با بزرگنمایی ۷۰۰۰).





شکل ۲-۴۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) (با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰).



شکل ۲-۴۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه آزمایش ۲۹، پلی اتیلن حاصل از اختلاط کاتالیزور (۳) و (۴) (با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰).

## ۴-۲ تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره

### ۴-۲-۱ اثر افزودنی بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن

پلیمریزاسیون در حضور نانولوله‌های کربنی چند جداره، در فشار مومنومر ۱/۵ بار، دمای ثابت ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، مدت‌زمان ۳۰ دقیقه و با نسبت ثابت دو اکی‌والان NaBAF انجام شد. نتایج در جدول ۲-۱۳ نشان داده شده است. ترکیب ماتریس نرم پلی‌اتیلن با ذرات سخت نانومتری خواص نانوکامپوزیت حاصل را به شدت تحت تأثیر قرار داده و بهبود می‌بخشد. هر چند که خواص مکانیکی پلی‌اتیلن تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی به میزان قابل توجهی بهبود پیدا نمی‌کند، زیرا چسبندگی سطحی ضعیف بین پلیمر و نانولوله‌های کربنی، مانع از انتقال مؤثر تنش از ماتریس پلیمر به نانولوله‌های کربنی می‌گردد [۱۴۰، ۱۴۱].

مقایسه‌ی فعالیت کاتالیزور در تهیه‌ی نمونه‌های نانوکامپوزیتی (نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن / نانولوله‌های کربنی) با فعالیت کاتالیزور در تهیه‌ی نمونه مرجع (پلی‌اتیلن) نشان می‌دهد که افزودن نانولوله‌ی کربنی سایز ۲۰ تا ۳۰ نانومتر به مقدار ۱/۴۶ درصد سبب افزایش در فعالیت کاتالیزور می‌گردد، درحالی‌که در سایر موارد منجر به کاهش فعالیت شده است. این کاهش در مورد نانولوله‌های کربنی با سایز ۳۰ تا ۵۰ نانومتر بیشتر از نانولوله‌های کربنی با سایز ۲۰ تا ۳۰ نانومتر مشاهده شد. طبق مطالعات قبلی گروه تحقیقاتی دکتر ظهوری، مقادیر بیشتر نانولوله کربنی در نانوکامپوزیت منجر به بهبود خواص نمی‌شود [۱۱۷]. بنابراین افزودن مقادیر بیشتر نانولوله کربنی در این تحقیق مورد بررسی قرار نگرفت. مقادیر بیشتر نانولوله کربنی در نانوکامپوزیت به علت حضور برخی گروه‌های عاملی باقی‌مانده در سطح نانو کربن‌ها باعث غیرفعال شدن مراکز فعال کاتالیزور می‌شوند [۱۴۲].

جدول ۲-۱۳ اثر افزودنی بر رفتار پلیمریزاسیون اتیلن\*.

Run	Type of Additives	Amount of Additives (g × 10 <sup>-3</sup> )	Yeild (mg)	Activity (Kg Product/mmol Pd.h)
۳۳	-	-	۴۰۴	۱۶۸
۳۴	CNT 20-30 nm	۷	۴۷۸	۱۹۹
۳۵	CNT 20-30 nm	۱۵	۳۸۶	۱۶۱
۳۶	CNT 30-50 nm	۷	۲۲۵	۹۴

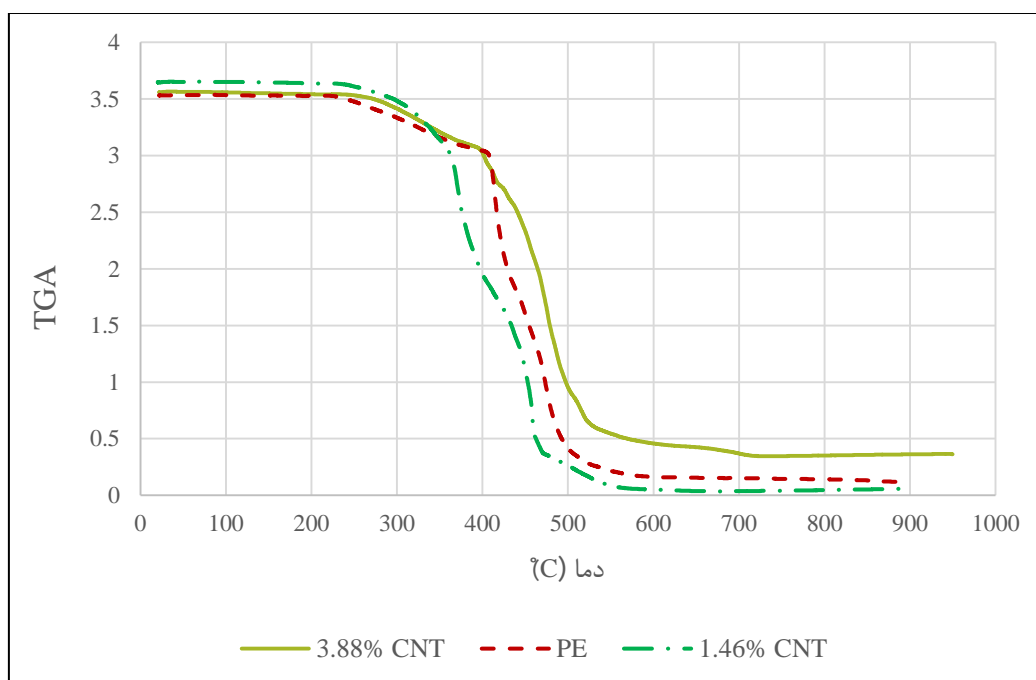
\* شرایط پلیمریزاسیون: NaBAF= 2 eq، دما: ۴۰ °C، زمان: ۳۰ min، مقدار کاتالیزور (۴): ۴/۸ × ۱۰<sup>-۳</sup> mmol.

## ۲-۴-۲ اثر افزودنی نانولوله‌های کربنی بر مقاومت حرارتی نمونه‌های پلیمری

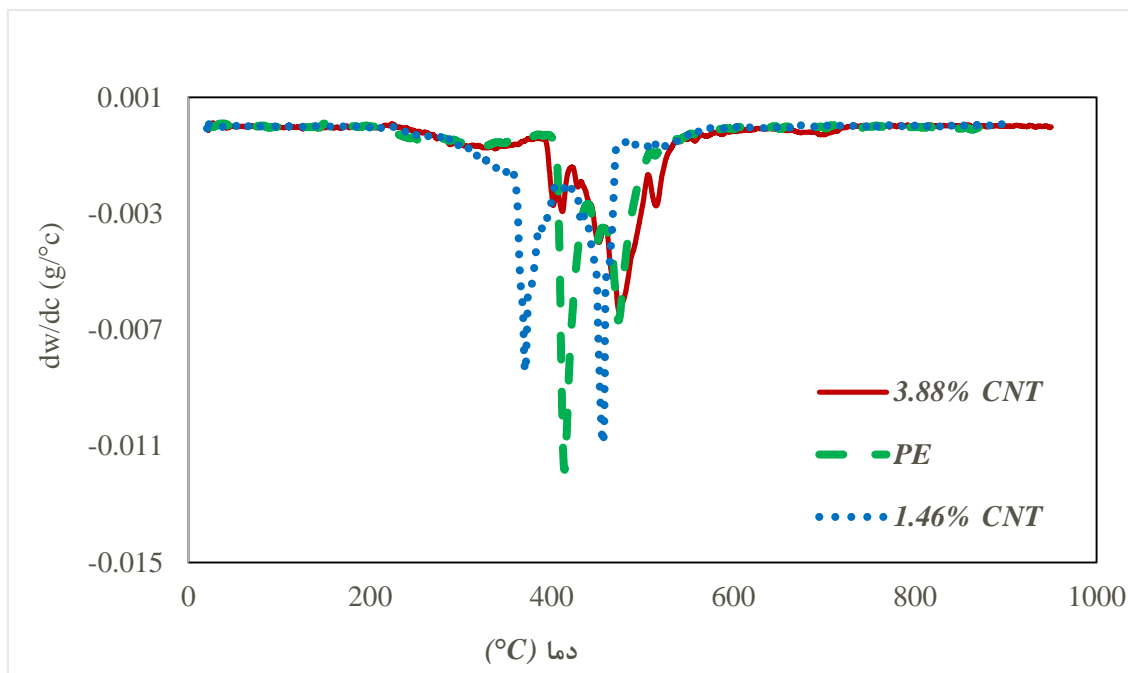
به منظور مطالعه مقاومت حرارتی کامپوزیت‌های تهیه شده، دو نمونه کامپوزیتی محتوی درصد‌های متفاوت MWCNT (سایز ۲۰ تا ۳۰ نانومتر)، تهیه شده با کاتالیزور بر پایه پالادیم (۴)، با نمونه پلی‌اتیلنی حاصل از کاتالیزور (۴) به روش TGA مقایسه شد. نتایج آنالیز تخریب حرارتی در جدول ۲-۱۴ و نمودارهای حاصل از TGA در شکل ۲-۴۳ و ۲-۴۴ ارائه شده است. آنالیز تخریب برای هر سه نمونه را می‌توان به سه مرحله شروع تخریب، عمده تخریب و پایان تخریب تقسیم نمود. دمای شروع تخریب نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با نانولوله‌های کربنی (سایز ۲۰ تا ۳۰ نانومتر) نسبت به نمونه مرجع افزایش یافت که بیانگر افزایش پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با این نوع نانولوله‌های کربنی است. این افزایش ناشی از بالا بودن مقاومت حرارتی نانولوله‌های کربنی و اتصالات فیزیکی آن‌ها به زنجیر پلیمری است. این اتصالات حرکت زنجیر پلیمری را کاهش داده و باعث افزایش مقاومت حرارتی شده است. نمودارهای گرماسنجی نمونه‌های کامپوزیت در بخش پیوست‌ها شکل ۴-۴۱ و ۴-۴۲ به شکل مجزا قابل مشاهده است.

جدول ۲-۱۴ نتایج آنالیز تخریب حرارتی نمونه کامپوزیتی PE/MWCNT تهیه شده با کاتالیزور (۴).

Run	نوع افزودنی	دما (° C)	وضعیت تخریب
۱۸	-	۲۲۸/۳۵	شروع تخریب
		۴۱۴/۰۳-۴۷۳/۵۰	عمده تخریب
		۵۲۶/۳۹	پایان تخریب
۳۴	MWCNT (20-30 nm) 7mg-1.46%	۲۳۸/۰۴	شروع تخریب
		۳۷۰/۶۷-۴۵۶/۲۶	عمده تخریب
		۶۲۳/۴۸	پایان تخریب
۳۵	MWCNT (20-30 nm) 15mg-3.88%	۲۵۵/۳۴	شروع تخریب
		۴۱۶/۱۷-۴۷۸/۹۴	عمده تخریب
		۵۱۱/۵۰	پایان تخریب



شکل ۲-۴۳ نمودار گرماسنجی حرارتی دو نمونه نانوکامپوزیت و نمونه مرجع پلیمری.

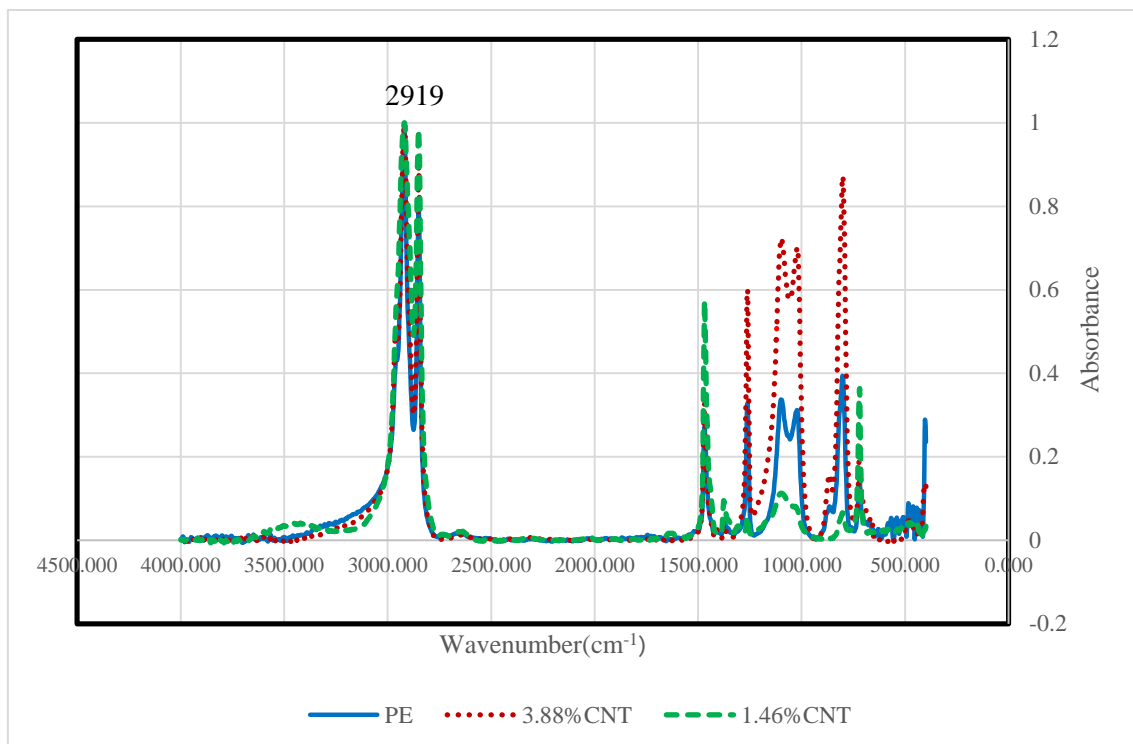


شکل ۲-۴۴ نمودار مشتق توزین حرارتی دو نمونه نانوکامپوزیت و نمونه مرجع پلیمری.

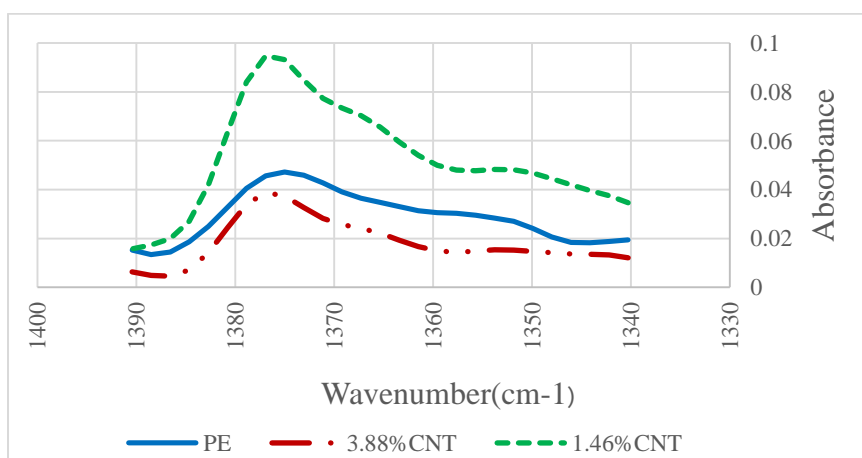
### ۳-۴-۲ بررسی میزان شاخه‌دار شدن در کامپوزیت‌های MWCNT/PE

با بررسی طیف‌های FTIR نانوکامپوزیت تهیه شده با نانولوله‌های کربنی سایز ۲۰-۳۰ نانومتر با نمونه پلیمری تهیه شده در شرایط مشابه (نمونه ۱۸) تأثیر حضور نانولوله‌ها بر میزان شاخه‌دار شدن پلیمر، مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مقایسه طیف نمونه‌های مورد نظر (شکل ۲-۴۵)، شدت پیک‌ها بر اساس شدت پیک رفرنس ۲۰۱۹ استاندارد سازی شده است [۱۴۳]. پیک ۲۰۱۹ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های متیلن است. در ناحیه‌ی  $1300$  تا  $1400$   $\text{cm}^{-1}$  معمولاً سه نوع جذب برای پلی‌اتیلن دیده می‌شود که مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  می‌شود. جذب حدود  $1377$ - $1376$  به ارتعاشات متقارن  $\text{CH}_3$  مربوط می‌شود. به این منظور داده‌های حاصل در محدوده‌ی  $1340$  تا  $1380$   $\text{cm}^{-1}$  از لحاظ شدت جذب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۴-۴۶، با افزودن نانولوله به محیط پلیمریزاسیون، در نمونه‌ی دارای ۱/۴۶ درصد نانولوله میزان شاخه‌دار شدن افزایش می‌یابد؛ در حالی که در نمونه حاوی ۳/۸۸ درصد نانولوله، میزان شاخه‌های پلیمر از نمونه بدون نانولوله اندکی کمتر است. با اضافه کردن مقادیر کمی از نانو لوله کربنی، به علت پل زدن نانو لوله‌ها بین

زنجیره‌های پلیمری فضاهای مناسب جهت تشکیل شاخه ایجاد می‌شود و در مقایسه با نمونه بدون نانو لوله کربنی، میزان شاخه‌دار شدن افزایش می‌یابد. با اضافه کردن مقادیر بیشتر نانو لوله کربنی فضاهای بین زنجیره‌های پلیمری با این ذرات پر شده و حضور نانو لوله‌ها از تشکیل شاخه‌های جانبی در پلیمر جلوگیری می‌کند. همچنین در مقادیر بیشتر تجمع نانو لوله‌ها و عدم توزیع مناسب آن‌ها در ماتریس پلیمری مانع تشکیل شاخه می‌شود [۱۱۷، ۱۳۴، ۱۴۴].



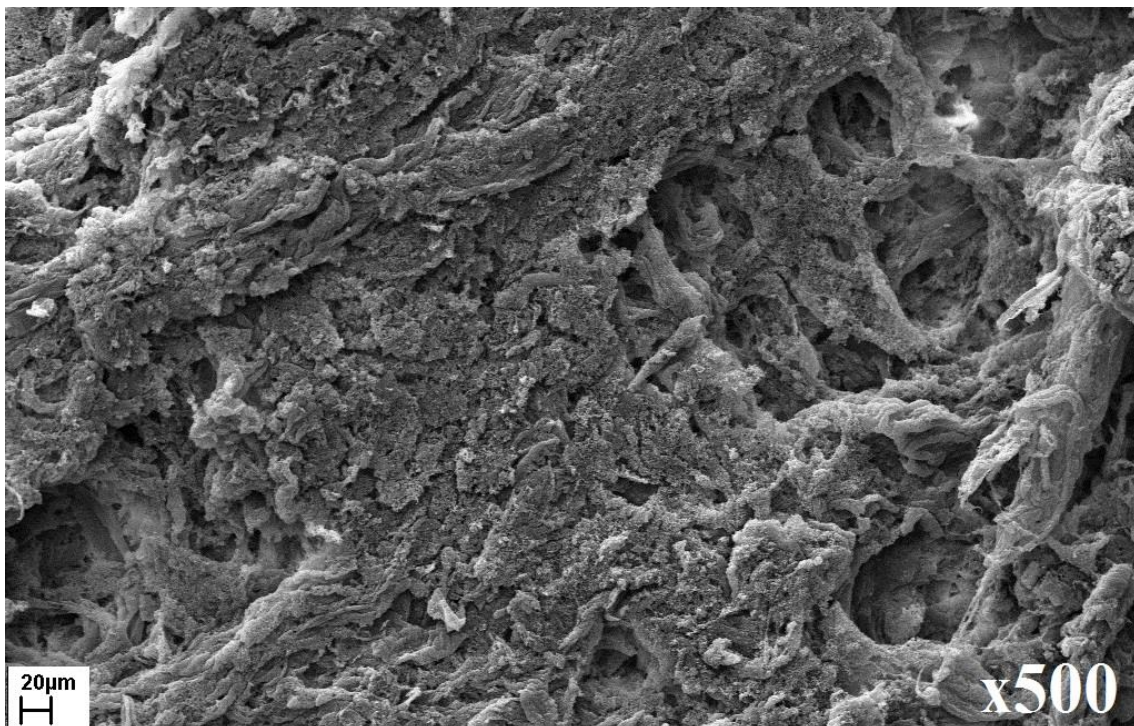
شکل ۲-۴۵ مقایسه طیف‌های FTIR کامپوزیت با درصدهای متفاوت MWCNT و پلی‌اتیلن



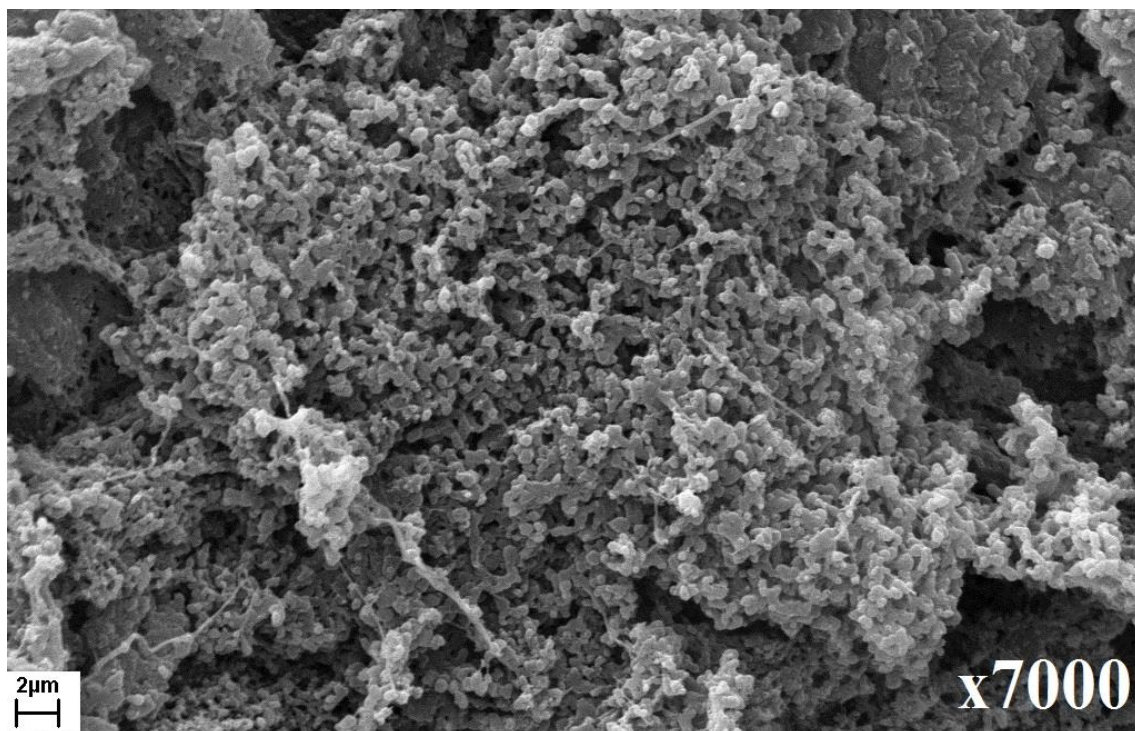
شکل ۲-۴۶ مقایسه میزان شاخه‌ای شدن در کامپوزیت با درصدهای متفاوت MWCNT و پلی‌اتیلن.

## ۴-۴-۲ مطالعه اثر افزودنی نانولوله‌های کربنی بر مورفولوژی پلیمرها

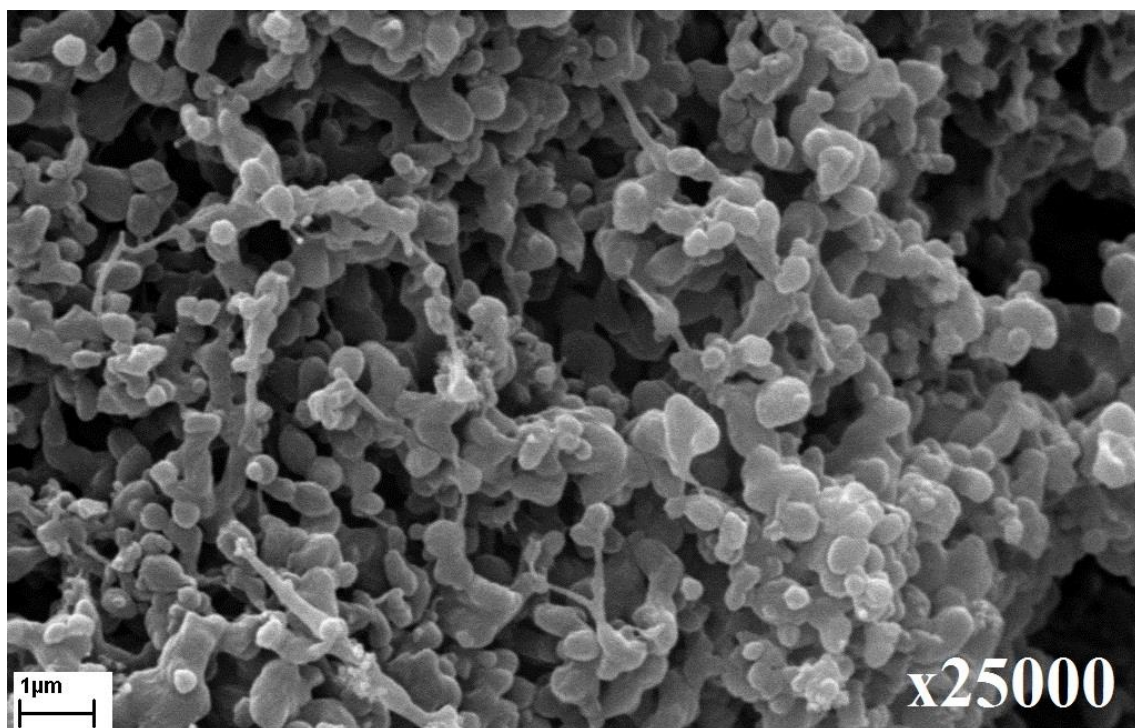
با مقایسه تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه حاصل از پلیمریزاسیون بدون افزودنی (نمونه ۱۸، بخش ۲-۳-۳-۶ شکل‌های ۲-۲۷ تا ۲-۲۹) و تصاویر مربوط به نمونه‌های حاصل از پلیمریزاسیون در حضور افزودنی نانولوله کربنی (نمونه‌های ۳۴ و ۳۵)، مشاهده می‌شود که نانولوله‌های کربنی با پل زدن و پر کردن فضاهای خالی بین زنجیره‌های پلیمر باعث ایجاد ارتباط بین بخش‌های مختلف پلیمر و تغییر در خواص آن شده‌اند (شکل ۲-۴۷ تا ۲-۵۲). ماتریس پلیمری در تصاویر مربوط به نانوکامپوزیت کاملاً شبیه به نمونه‌های بدون نانوکامپوزیت و مشابه مورفولوژی کاتالیزور (۴) که برای تهیه آنها به کار رفته است می‌باشد؛ با این تفاوت که نانولوله‌های کربنی به عنوان هسته‌های مرکزی جهت تشکیل رشته‌های پلیمر عمل کرده‌اند و اطراف آنها با لایه پلیمری پوشیده شده است. این موضوع که به خوبی در تصاویر با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ و بیشتر دیده می‌شود. در تصاویر مربوط به نانوکامپوزیت غنی‌تر از نانولوله کربنی هم، هیچ‌گونه تجمع ذرات دیده نمی‌شود که بیانگر توزیع خوب نانولوله‌ها در تکنیک پلیمریزاسیون درجا است.



شکل ۲-۴۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت، نمونه ۳۴ (MWCNT ۱/۴۶٪) با بزرگنمایی ۵۰۰.

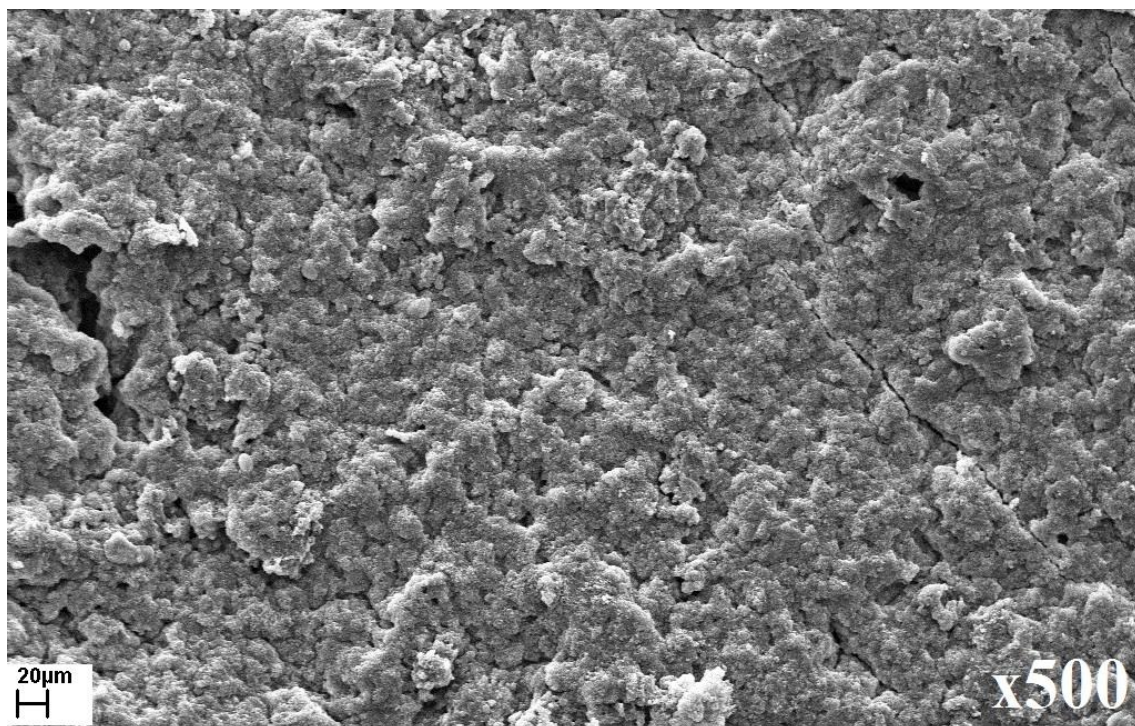


شکل ۲-۴۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت، نمونه ۳۴ (۱/۴۶٪ MWCNT) با بزرگنمایی ۷۰۰۰.

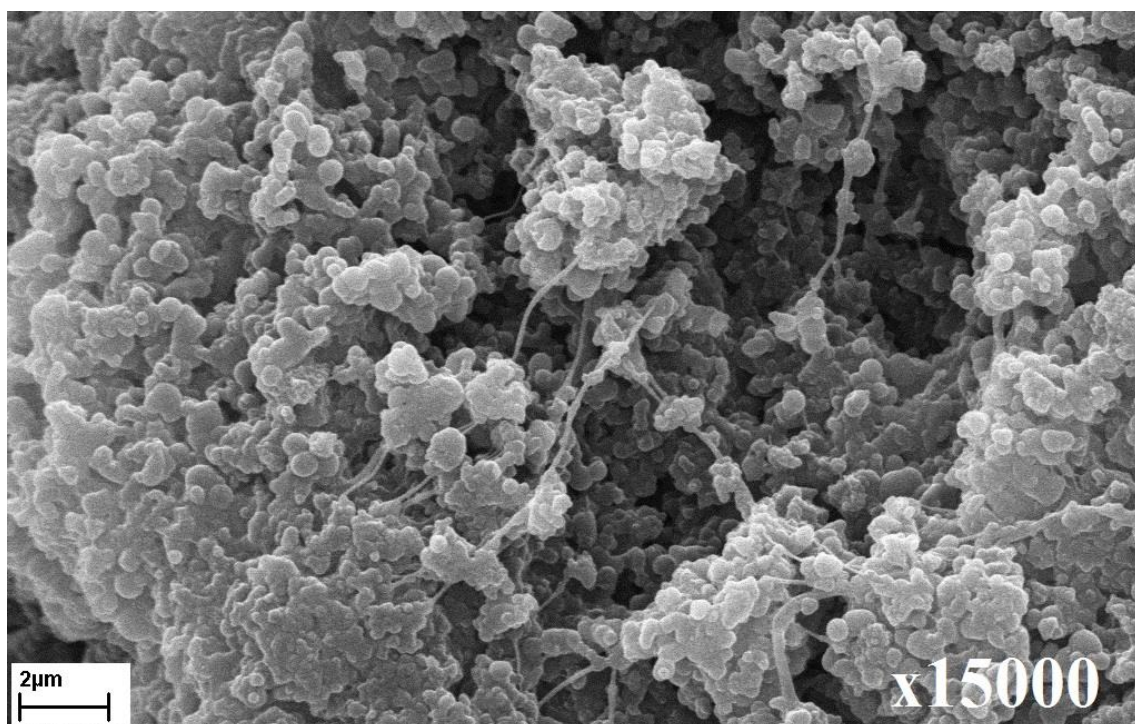


شکل ۲-۴۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت، نمونه ۳۴ (۱/۴۶٪ MWCNT) با بزرگنمایی ۲۵۰۰۰.

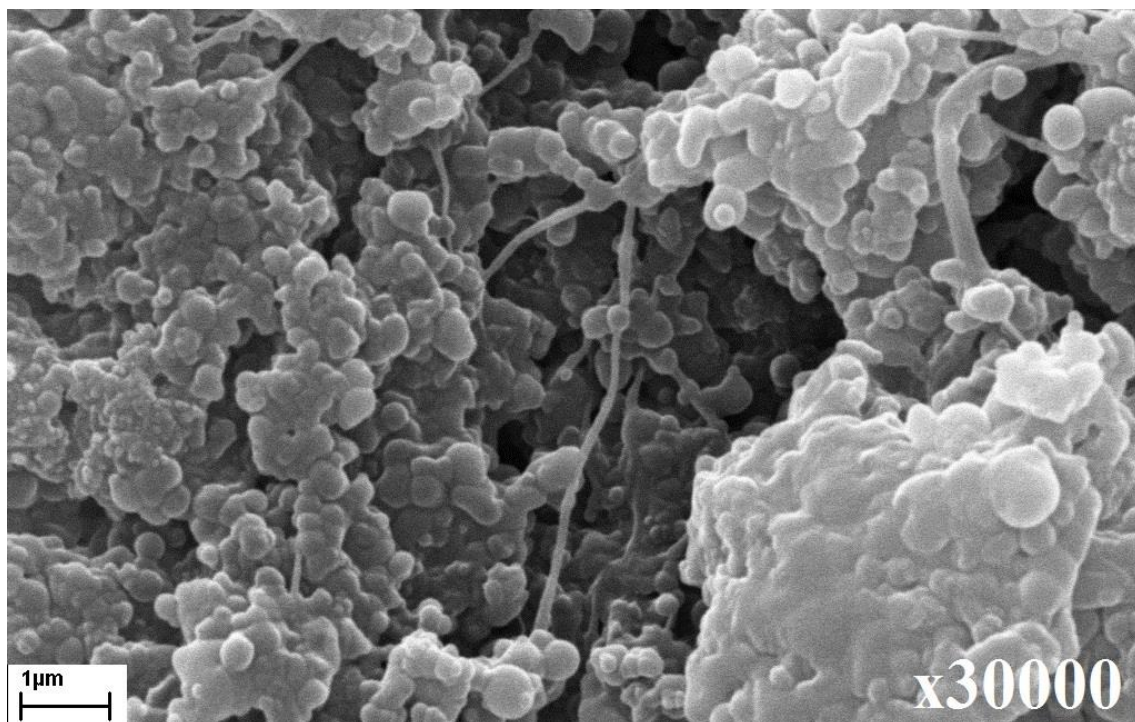




شکل ۲-۵۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت، نمونه ۳۵ (۳/۸۸٪) MWCNT با بزرگنمایی ۵۰۰.



شکل ۲-۵۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت، نمونه ۳۵ (۳/۸۸٪) MWCNT با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰.



شکل ۲-۵۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت، نمونه ۳۵ (۳/۸۸٪ MWCNT) با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰.

## ۵-۲ مطالعه تئوری و مقایسه ساختارهای بهینه کاتالیزورهای (۳)، (۴) و برخی

### فاکتورهای مؤثر در فعالیت آن‌ها

به منظور بررسی ساختارها و به دست آوردن برخی فاکتورهایی که می‌توانند در فعالیت کاتالیزورها نقش داشته باشند و همچنین توضیح نتایج حاصل از بخش تجربی، از نرم‌افزار Gaussian 09 استفاده شد. روش نظریه تابعی چگالی (DFT) مناسب محاسبات ساختارهای بزرگ، مورد استفاده قرار گرفت. ساختار کمپلکس‌ها با نرم‌افزار Gauss view ترسیم و از دستور Lan12dz برای شبیه‌سازی اتم فلزی بهره گرفته شد [۱۴۵]. ساختارهای بهینه‌ی<sup>۱</sup> کاتالیزورهای (۳) و (۴) همراه فاکتورهای ترمودینامیکی محاسبه شد (شکل‌های ۲-۵۳ تا ۲-۵۴ و جدول ۲-۱۵ و ۲-۱۶). ساختار بهینه هر دو کمپلکس بیانگر دافعه فضایی و اثرات الکترونی گروه‌های فنیل بر موقعیت /رتو است، که موقعیت محوری و استوایی کمپلکس را مسدود می‌کنند. استخلاف‌های /رتو واکنش‌های انتقال زنجیر را به تأخیر انداخته و موجب افزایش

<sup>۱</sup> optimized

واکنش‌های منجر به تولید شاخه<sup>۱</sup> و تسریع واکنش‌های جایگیری مهاجرت کننده<sup>۲</sup> می‌شوند [۱۴۶].

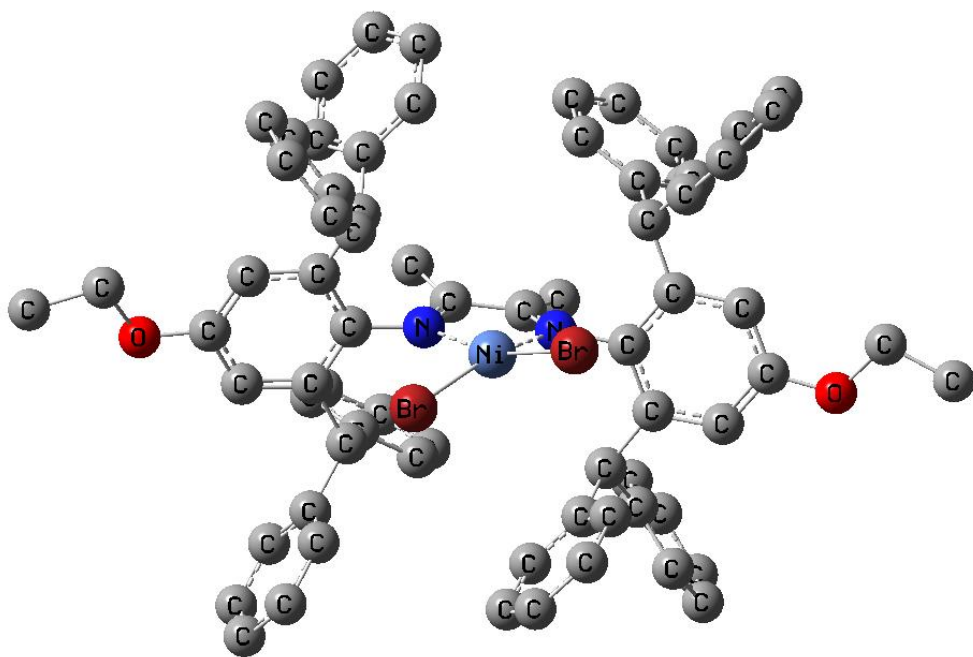
[۱۴۷]. دافعه فضایی و اثرات الکترونی استخلاف‌ها بر فعالیت و وزن مولکولی پلیمر به دست آمده تأثیرگذار است. به عنوان نمونه، نفوذ مونومر، استحکام اتصال فلز-کربن و پایداری مراکز فعال عوامل اصلی هستند که به ساختار و نوع استخلاف‌های کاتالیزور مربوط می‌شود، به ویژه، در اینجا گروه‌های حجیم دی‌فنیل متیل در موقعیت /رتوی حلقه‌های آریل جایگاه‌های کوئودیناسیونی<sup>۳</sup> محوری را مسدود می‌کنند که باعث پایداری مراکز فعال و ممانعت در مقابل نفوذ مونومر از موقعیت استوایی می‌شود. استخلاف‌های موقعیت پارا بر وزن مولکولی پلیمر، تراکم شاخه و عملکرد کاتالیزور تأثیر می‌گذارند. حضور گروه اتوکسی در جایگاه پارا می‌تواند باعث افزایش فعالیت و وزن مولکولی پلی‌اتیلن شود [۵۳]. طبق نتایج ارائه شده در جداول ۲-۱۵ و ۲-۱۶، ممان دوقطبی برای اتم مرکزی در کمپلکس نیکل تهیه شده (کاتالیزور ۳)، نسبت به کمپلکس پالادیم (کاتالیزور ۴) بیشتر است و انتظار می‌رود فعالیت بیشتری در پلیمریزاسیون نشان دهد (بخش‌های ۲-۳-۲ و ۳-۳-۲) [۳۵]. می‌توان این مطلب را به جذب بیشتر مونومر از سوی مرکز فعال و افزایش فعالیت مرتبط دانست. از طرفی مجموع فاکتورهای انرژی، اندکی افزایش در پایداری ساختار کمپلکس نیکل را نشان می‌دهد [۱۴۸].

---

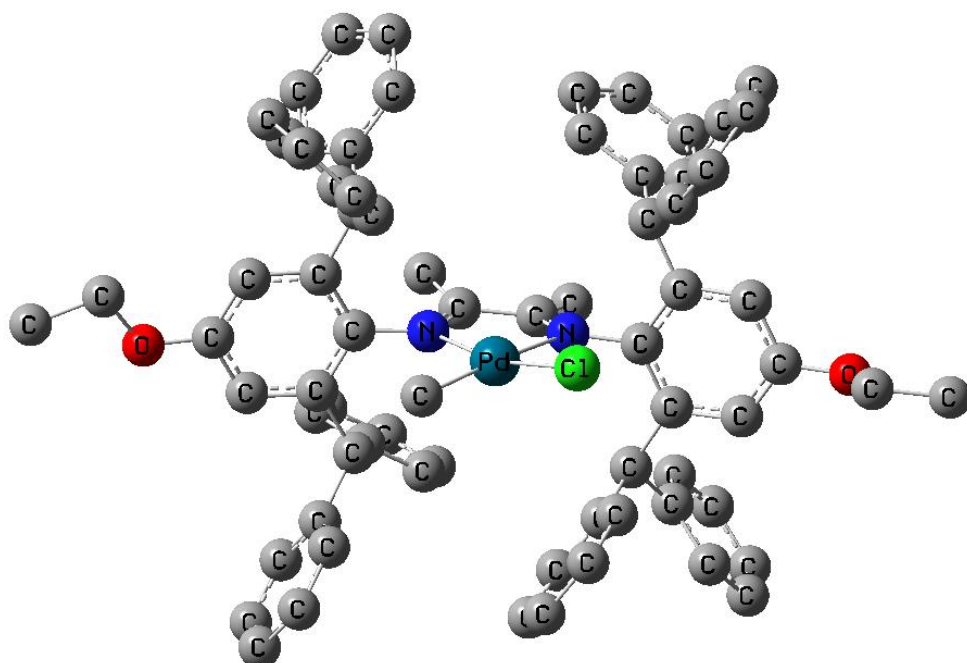
<sup>1</sup> chain walking

<sup>2</sup> migratory insertion

<sup>3</sup> coordination sites



شکل ۲-۵۳ ساختار بهینه شده کاتالیزور (۳) (به منظور ساده سازی ساختار، هیدروژن ها نمایش داده نشده اند).



شکل ۲-۵۴ ساختار بهینه شده کاتالیزور (۴) (به منظور ساده سازی ساختار، هیدروژن ها نمایش داده نشده اند).

جدول ۱۵-۲ برخی مشخصات فیزیکی ساختار بهینه شده کاتالیزور (۳).

Parameter	Result	parameter	result
Ni-Br <sub>1</sub>	۲/۳۹	Ni-C <sub>6</sub>	۳/۳۹
Ni-Br <sub>2</sub>	۲/۳۸	Br <sub>1</sub> -Ni-Br <sub>2</sub>	۹۰/۱۷
Ni-N <sub>1</sub>	۱/۹۸	Ni-N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	۱۱۳/۳۹
Ni-N <sub>2</sub>	۱/۹۷	Ni-N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	۱۱۳/۳۷
C <sub>1</sub> =N <sub>1</sub>	۱/۳۱	N <sub>2</sub> -Ni-N <sub>1</sub>	۸۲/۵۷
C <sub>2</sub> =N <sub>2</sub>	۱/۳۱	Dipole moment (Debye)	۱۰/۵۶
N <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	۱/۴۶	Band gap	۰/۰۸۳
N <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	۱/۴۶	Total energy	-۳۲۳۷/۴۰ a.u.
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	۱/۴۶	Charge of Mulliken on Ni	-۰/۰۵۱
Ni-C <sub>5</sub>	۳/۷۹		

طول پیوندها (Å)، زاویه پیوندها (°)، Br<sub>1</sub>: اتم هالوژن قرار گرفته در جلو، Br<sub>2</sub>: اتم هالوژن قرار گرفته در پشت، N<sub>1</sub>: اتم نیتروژن متصل به حلقه فنیل سمت راست کمپلکس، N<sub>2</sub>: اتم نیتروژن متصل به حلقه فنیل سمت چپ کمپلکس، C<sub>1</sub>: اتم کربن متصل به گروه متیل سمت راست، C<sub>2</sub>: اتم کربن متصل به گروه متیل سمت چپ، C<sub>3</sub>: اتم کربن حلقه آریل متصل به N<sub>1</sub>، C<sub>4</sub>: اتم کربن حلقه آریل متصل به N<sub>2</sub>، C<sub>5</sub>: اتم کربن موقعیت/رتو حلقه آریلی اصلی سمت راست کمپلکس، C<sub>6</sub>: اتم کربن موقعیت/رتو حلقه آریلی اصلی سمت چپ کمپلکس.

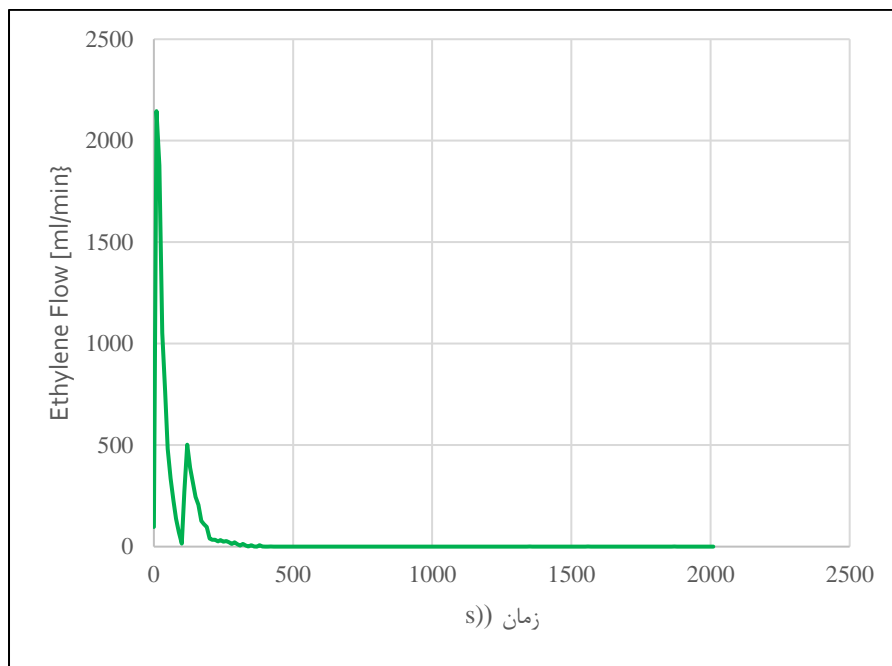
جدول ۱۶-۲ برخی مشخصات فیزیکی ساختار بهینه شده کاتالیزور (۴).

Parameter	result	parameter	result
Pd-Cl	۲/۴۰	Pd-C <sub>6</sub>	۳/۹۶
Pd-CH <sub>3</sub>	۲/۰۵	CH <sub>3</sub> -Pd-Cl	۸۵/۵۲
Pd-N <sub>1</sub>	۲/۲۱	Pd-N <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	۱۲۲/۰۳
Pd-N <sub>2</sub>	۲/۰۹	Pd-N <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	۱۲۳/۲۸
C <sub>1</sub> =N <sub>1</sub>	۱/۳۰	N <sub>2</sub> -Pd-N <sub>1</sub>	۷۶/۹۳
C <sub>2</sub> =N <sub>2</sub>	۱/۳۱	Dipole moment(Debye)	۸/۹۲
N-C <sub>3</sub>	۱/۴۵	Band gap	۰/۱۱۴۴۹
N-C <sub>4</sub>	۱/۴۵	Total energy	-۳۲۲۳/۳۴ a.u.
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	۱/۴۹	Charge of Mulliken on Pd	۰/۰۰۵
Pd-C <sub>5</sub>	۴/۲۸		

طول پیوندها (Å)، زاویه پیوندها (°)، N<sub>1</sub>: اتم نیتروژن متصل به پالادیم سمت راست کمپلکس، N<sub>2</sub>: اتم نیتروژن متصل به پالادیم سمت چپ کمپلکس، C<sub>1</sub>: اتم کربن متصل به گروه متیل سمت راست، C<sub>2</sub>: اتم کربن متصل به گروه متیل سمت چپ، C<sub>3</sub>: اتم کربن حلقه آریل متصل به N<sub>1</sub>، C<sub>4</sub>: اتم کربن حلقه آریل متصل به N<sub>2</sub>، C<sub>5</sub>: اتم کربن موقعیت/رتو حلقه آریلی اصلی سمت راست مولکول، C<sub>6</sub>: اتم کربن موقعیت/رتو حلقه آریلی اصلی سمت چپ مولکول.

## ۲-۶ مطالعه سینتیک پلیمریزاسیون

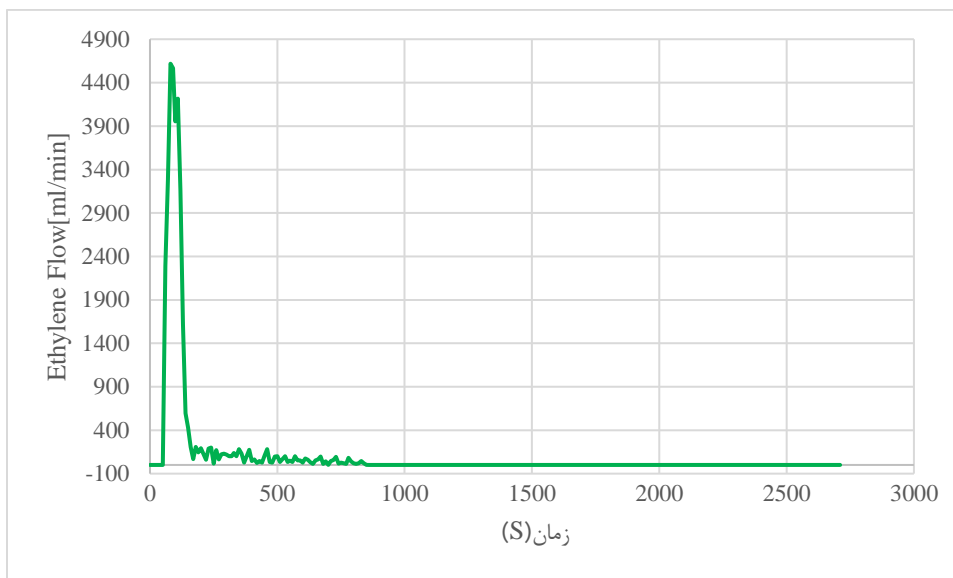
به منظور بررسی اثر زمان بر رفتار پلیمریزاسیون، اغلب آزمون‌های پلیمریزاسیون بخش‌های ۲-۳ و ۲-۴ به وسیله داده‌های ارائه شده توسط MFC مورد آنالیز و بررسی قرار گرفت. داده‌های ارائه شده شامل میزان کل حجم مصرفی مونومر و میزان جریان مونومر در دقیقه می‌باشد. در ادامه برخی از نمودارهای MFC آزمون‌های پلیمریزاسیون ارائه می‌گردد (شکل ۲-۵۵ تا ۲-۵۸). در تمامی این نمودارها در آغاز فرایند پلیمریزاسیون نوسان بیشتری دیده می‌شود. در ابتدای فرایند پلیمریزاسیون حداکثر مراکز فعال توسط کمک کاتالیزور آلکیل‌دار شده و به راحتی در دسترس مونومر قرار می‌گیرند. در مرحله دوم از فرایند پلیمریزاسیون، یعنی مرحله انتشار، مانند همه فرایندهای زنجیری، انتشار با عوامل انتقال زنجیر در رقابت است. با گذشت زمان، به دلیل مشکل‌تر شدن نفوذ مونومر در نتیجه‌ی حضور زنجیره پلیمری متصل به مرکز فعال کاتالیزوری، احتمال انجام واکنش جانبی بیشتر می‌شود و در نتیجه، احتمال انجام واکنش‌های انتشار در برابر واکنش‌های جانبی، کاهش یافته و فعالیت پلیمریزاسیون با گذشت زمان کاهش خواهد یافت. همچنین می‌توان به تخریب برگشت‌ناپذیر مراکز فعال اشاره نمود. مشخص شده است که تخریب برگشت‌ناپذیر مراکز فعال کاتالیزوری در اثر گذشت زمان و همچنین محدودیت نفوذ جرم به مراکز فعال باعث افت فعالیت کاتالیزور می‌شود [۱۴۹]. بنابر نتایج فوق، پلیمریزاسیون بیشتر از ۳۰ دقیقه ادامه داده نشد.



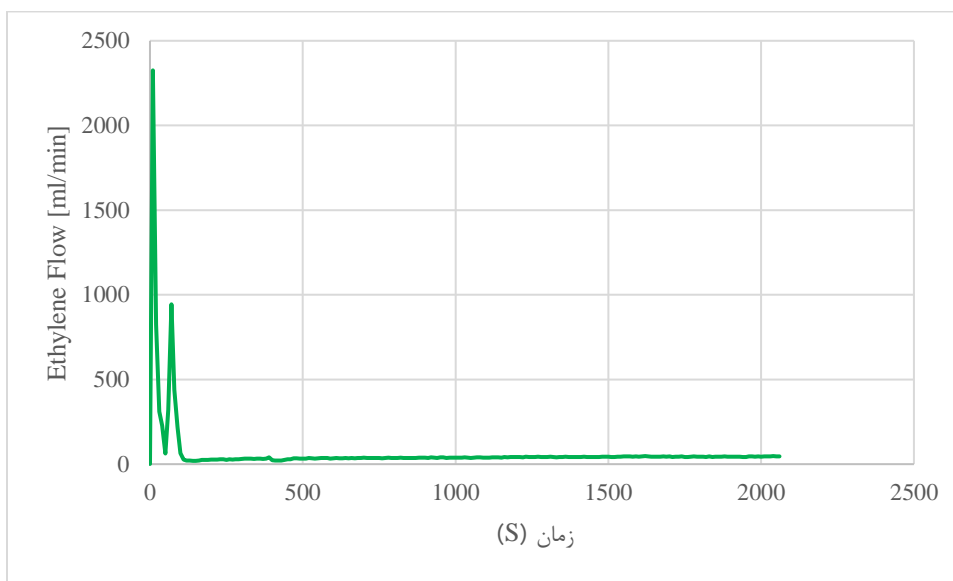
شکل ۲-۵۵ نمودار بررسی اثر زمان بر میزان مصرف مونومر اتیلن کاتالیزور (۳)، آزمون ۲.



شکل ۲-۵۶ نمودار بررسی اثر زمان بر میزان مصرف مونومر اتیلن کاتالیزور (۴)، آزمون ۱۸.



شکل ۲-۵۷ نمودار بررسی اثر زمان بر میزان مصرف مونومر اتیلن اختلاط کاتالیزورهای (۳) و (۴)، آزمون ۲۹.



شکل ۲-۵۸ نمودار بررسی اثر زمان بر مصرف مونومر اتیلن در تهیه‌ی نانوکامپوزیت نمونه‌ی ۳۴.

## ۲-۷ پلیمریزاسیون با سایر کاتالیزورها

پلیمریزاسیون با کاتالیزورهای دیگری از جمله بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) دی کلرید در شرایط مختلف انجام شد، این کاتالیزورها در فرایند پلیمریزاسیون اتیلن کارآمد نبودند. نتایج مربوط به کاتالیزور ۵ در جدول ۲-۱۷ گزارش شده است. کاتالیزور (۵) برخلاف سایر کمپلکس‌های پالادیم (II) که



الکتروفیل هستند و تمایل به واکنش با ترکیبات آلی غنی از الکترون، خصوصاً اولفین‌ها، آلکین‌ها و آرن‌ها دارند، برای سیستم‌هایی که با پالادیم (II) کاتالیز می‌شوند، مناسب نیست؛ زیرا لیگاندهای فسفین نسبت به نیتریل‌ها فعالیت کمتری داشته و قابل جایگزینی نیستند [۱۵۰]. اما از آنجایی که در طی مکانیسم پلیمریزاسیون نیاز به جایگزینی گروه‌های فسفین نمی‌باشد، جهت فعال‌سازی کاتالیزور فقط یکی از هالوژن‌های کمپلکس کاتالیزور جدا شده و اوربیتال خالی جهت شروع فرایند پلیمریزاسیون را فراهم می‌کند. از ترکیب (۵) جهت پلیمریزاسیون اتیلن استفاده شد، که غیرفعال بود. احتمالاً پایداری این کمپلکس مانع مشارکت آن در فرایند پلیمریزاسیون می‌شود.

جدول ۲-۱۷ پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیزور (۵)\*.

Run	cat (mmol)	co-cat/cat	TIBA	$t_p$ (°C)	t (hr)	PE (mg)
۴۳	۰/۰۲۸	MMAO (۴۵۰)	۱	۲۵	۲	۰
۴۴	۰/۰۲۸	MMAO (۴۵۰)	-	۴۰	۲	۰
۴۵	۰/۰۲۸	MMAO (۱۲۰۰)	-	۴۰	۰/۵	۰
۴۶	۰/۰۲۸	TEA (۵۰۰)	-	۴۰	۲	۰
۴۷	۰/۰۰۸	NaBAF ( 1eq)	-	۴۰	۳	۰

\*شرایط پلیمریزاسیون: فشار: ۱/۵ bar.

## ۲-۸ نتیجه‌گیری

به‌منظور مطالعه فعالیت کاتالیزورهای بر پایه لیگاند دی‌ایمین با گروه‌های حجیم بنزهیدریل و استخلاف اتوکسی، دو نسل از این لیگاند با استفاده از فلزات نیکل و پالادیم تهیه و در شرایط مختلفی از نظر فشار مونومر، دما و نسبت مولی کمک کاتالیزور به کاتالیزور، مورد آزمون قرار گرفت. اختلاط این دو کاتالیزور و تأثیر آن بر پلی‌اتیلن به‌دست‌آمده نیز بررسی شد.

- در پلیمریزاسیون اتیلن، فعالیت بهینه برای کاتالیزور نیکل تهیه شده در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳/۵ بار و نسبت کمک کاتالیزور MMAO به کاتالیزور ۶۰۰،  $494 \text{ kgPE/mol cat. hr}$  به دست آمد.
- در پلیمریزاسیون اتیلن، فعالیت بهینه برای کاتالیزور پالادیم تهیه شده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵ بار و نسبت کمک کاتالیزور NaBAF به کاتالیزور ۲ اکی‌والان مقدار  $330 \text{ kgPE/mol cat.hr}$  به دست آمد.
- به علت دافعه‌ی گروه‌های حجیم بنزهیدریل در ساختار کاتالیزور، انعطاف‌پذیری و چرخش حول پیوندها در کاتالیزور محدود می‌شود و در نتیجه پایداری حرارتی این نوع کاتالیزور بالاتر از سایر کاتالیزورهای مشابه است. حضور استخلاف اتوکسی در موقعیت پارا نیز باعث افزایش فعالیت کاتالیزور و همچنین افزایش متوسط جرم مولکولی پلیمر تولید شده گردید.
- مطالعه تئوری و مقایسه ساختارهای بهینه کاتالیزورها نشان داد که ممان دوقطبی در کمپلکس نیکل (۳) بیشتر از کمپلکس پالادیم است و انتظار داریم فعالیت بیشتری در پلیمریزاسیون نشان دهد. نتایج عملی این مطلب را تأیید نمود.
- با افزایش فشار مونومر تا حدود ۳ بار، میزان فعالیت مشاهده شده در مورد هر دو کاتالیزور افزایش داشت. درحالی‌که در فشار بیشتر از این مقدار برای کاتالیزور (۳) افت قابل‌ملاحظه‌ای در فعالیت مشاهده شد. در مورد کاتالیزور (۴) با افزایش فشار بیشتر از ۳ بار، فعالیت کاتالیزور از روند تقریباً ثابتی پیروی نمود.
- در اختلاط دو کاتالیزور، فعالیت بهینه در متوسط دمایی ۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳ بار و با استفاده از هر دو نوع کمک کاتالیزور استفاده شده برای کاتالیزورهای منفرد، مقدار  $453 \text{ kgPE/mol cat. hr}$  به دست آمد.
- بررسی فرایند پلیمریزاسیون در هر دو کاتالیزور ۳ و ۴ و نیز اختلاط آن‌ها در ابتدا با افزایش و سپس با کاهش قابل‌ملاحظه‌ی سرعت مصرف مونومر همراه است.

- در سیستم اختلاط کاتالیزورها، به علت گزینشی عمل کردن مراکز فعال فلزی، فعالیت هر دو کاتالیزور تا حدی از بین رفته است.
- بررسی رفتار الگوی XRD پلیمر حاصل از اختلاط کاتالیزوری، حضور دو نوع پلی اتیلن را در مخلوط نشان می دهد. نتایج کاهش تعداد شاخه و افزایش بلورینگی در پلیمر حاصل را نیز تأیید می کند.
- در پلیمر تهیه شده به روش اختلاط دو کاتالیزور (۳) و (۴) پایداری حرارتی اندکی بهبود یافته است.
- بررسی نتایج طیفسنجی FT-IR پلیمر تهیه شده با کاتالیزورهای ۳، ۴ و اختلاط آنها، نشان داد که تمامی پلیمرهای حاصل از نوع LDPE هستند.
- بررسی ساختار پلی اتیلن تهیه شده به سه روش متفاوت نشان می دهد، که دانسیته ی شاخه در کاتالیزور نیکل ۵۱ و در کاتالیزور پالادیم ۴۰ شاخه در هر ۱۰۰۰ کربن است. در نتیجه ی اختلاط کاتالیزورها، تعداد شاخه ها در هر ۱۰۰۰ کربن به ۳۱ شاخه کاهش می یابد.
- جرم مولکولی و پراکندگی توزیع جرم مولکولی پلیمر تهیه شده با اختلاط کاتالیزورها، مقداری بین مقادیر مربوط به دو سیستم کاتالیزوری منفرد دارد. پلیمر تهیه شده به روش اختلاط دو کاتالیزور تقریباً توزیع جرم مولکولی دوگانه دارد.
- در تهیه ی نانوکامپوزیت، فعالیت کاتالیزور (۳) با افزایش نانولوله کربنی با قطر خارجی ۳۰-۵۰ نانومتر کاهش می یابد ولی با افزایش ۱/۴۶ درصد وزنی از نانولوله با قطر خارجی ۲۰-۳۰ نانومتر، فعالیت کاتالیزور افزایش می یابد.
- نتایج آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت تهیه شده نشان می دهد که در مقایسه با پلی اتیلن، افزایش نانو لوله کربنی با قطر خارجی ۲۰-۳۰ نانومتر پایداری حرارتی نمونه را افزایش می دهد.

## ۹-۲ آینده‌نگری

پیشنهاد می‌شود در ادامه کار به موارد زیر پرداخته شود:

- ❖ تهیه لیگاندهای با ممانعت فضایی بالاتر و استخلاف‌های متعدد جهت افزایش فعالیت کاتالیزور.
- ❖ تغییر فلز مرکزی و مطالعه میزان فعالیت کاتالیزورهای تهیه شده.
- ❖ بررسی پایداری دمایی کاتالیزور نیکل در زمانی که در محیط پلیمریزاسیون، آنیون  $[BAF]^-$  وجود داشته باشد. انتظار داریم طبق تئوری آنیون کئوردینه کننده<sup>۱</sup> [۱۵۱] در چنین شرایطی پایداری مراکز فعال افزایش یابد.
- ❖ نسبت‌های وزنی دیگری از کاتالیزورها در اختلاط کاتالیزور بررسی شوند.
- ❖ ترکیب نمودن دو کاتالیزور استفاده شده از طریق ساخت کاتالیزور دو مرکزی نیکل و پالادیم بررسی شود. پلیمر سنتز شده با پلیمر حاصل از اختلاط کاتالیزورها مقایسه شود.
- ❖ اثر اختلاط کاتالیزورهایی مانند کاتالیزور زیگلر-ناتا یا متالوسن با کاتالیزورهای تهیه شده در این پروژه بررسی شود.
- ❖ انجام کوپلیمریزاسیون با استفاده از مونومرهای متفاوت.
- ❖ استفاده از مونومرهای گازی مختلف از قبیل بوتادی‌ان و ۱-هگزن.
- ❖ روند تغییر رفتار پلیمریزاسیون با تغییر شرایط واکنش در بازه‌های گسترده‌تری بررسی شود.
- ❖ از فرم‌های دیگر نانولوله‌های کربنی مانند نانولوله کربنی تک جداره کربوکسیلی و نانولوله چند جدار هیدروکسیلی در تهیه‌ی نانوکامپوزیت استفاده شود و نتایج جدید با نتایج قبل مقایسه شود.
- ❖ از افزودنی‌های دیگری نظیر گرافیت، کربن بی‌شکل و نانو ذرات اکسید نقره و مس در تهیه‌ی نانوکامپوزیت استفاده شود.

---

<sup>۱</sup> WCA

## فصل ۳: بخش تجربی

## ۳ بخش تجربی

### ۳-۱ مقدمه

پلیمریزاسیون اتیلن و *آلفا*-اولفین‌ها به وسیله ی کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهایی دارای حساسیت بالایی است. وجود مواردی همچون رطوبت، اکسیژن و ترکیبات حاوی جفت الکترون آزاد مانند گوگرد به عنوان مسموم کننده کاتالیزور شناخته شده و آن را غیرفعال می کنند؛ به همین دلیل ساخت و نگهداری کاتالیزور و تقطیر و خالص سازی حلال‌ها، تحت اتمسفری کاملاً خنثی مثل نیتروژن خشک انجام می گیرد. از گریس مخصوص خلأ بالا و پارافیلیم برای اطمینان از آب بندی کامل تجهیزات، به ویژه وسایل شیشه‌ای و جلوگیری از نفوذ هرگونه گاز استفاده می شود. فشار داخل تجهیزات با استفاده از گاز نیتروژن یا آرگون خشک، اندکی بالاتر از فشار محیط نگه داشته می شود تا هنگام باز و بسته شدن از نفوذ هوا جلوگیری شود.

### ۳-۲ مواد

۴-توکسی آنیلین (خلوص ۹۷٪)، دی استیل (خلوص ۹۷٪)، دی فنیل متانول (خلوص ۹۸٪)، هیدروکلریک اسید (خلوص ۳۷٪) پارا-تولوئن سولفونیک اسید (خلوص ۹۷٪)، کلرید روی بدون آب از شرکت مواد شیمیایی مرک آلمان تهیه شد. حلال‌های دی کلرومتان، دی اتیل اتر، *n*-هگزان، متانول و تولوئن از شرکت مواد شیمیایی مرک آلمان تهیه شد. دی متوکسی اتان نیکل دی پروماید (خلوص ۹۷٪)، بیس (تری فنیل فسفین) پالادیم (II) دی کلرید (خلوص ۹۹٪)، کلرو (۵،۱-سیکلواکتادیان) متیل پالادیم و کمک کاتالیزور سدیم تتراکیس (۵،۳-بیس (تری فلورومتیل) فنیل بورات، از شرکت مواد شیمیایی سیگما آلد ریج انگلستان جهت سنتز کاتالیزور خریداری شدند. کاتالیزور Avent ZN (نوعی کاتالیزور زیگلر-ناتا) از پتروشیمی جم تهیه شد. پنتوکسید فسفر به عنوان جاذب رطوبت در داخل گلاوباکس استفاده شد. کلسیم هیدرید، سدیم فلزی و بنزوفنون برای

خشک کردن حلال‌ها استفاده شد. لیتیم هیدروکسید تک آبه و تری‌ایزوبوتیل آلومینیوم در سنتز کمک کاتالیزور استفاده شد. تری‌اتیل آلومینیوم به‌عنوان کمک کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت. تولوئن تهیه شده از شرکت مجلی خشک شده و به‌عنوان حلال در پلیمریزاسیون و سنتز کمک کاتالیزور استفاده شد. متانول صنعتی به‌عنوان ضد حلال و غیرفعال کننده به‌کار برده شد. دکالین (خلوص ۹۷٪) همراه آنتی‌اکسیدان ۶،۲-دی‌ترشیوبوتیل-پار-کرزول (۰/۱٪) جهت اندازه‌گیری جرم مولکولی پلی‌اتیلن استفاده شد. تتراهیدروفوران و تری‌کلروبنزن به‌عنوان حلال در کروماتوگرافی ژل تراوایی<sup>۱</sup> استفاده شد. گاز نیتروژن و آرگون با خلوص بالا از شرکت اکسیژن خوراکیان تهیه شد. گاز اتیلن با خلوص بالا از پترو شیمی مارون تهیه شد. پتاس و سیلیکاژل فعال شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان جاذب رطوبت گاز نیتروژن و آرگون استفاده شد. الک مولکولی فعال نوع 4Å/13X به‌منظور خشک نمودن گازها و حلال‌ها استفاده شد. نانولوله‌های کربنی چند جداره<sup>۲</sup> ۳۰-۲۰ نانومتر و ۵۰-۳۰ نانومتری از شرکت نانو مواد امریکا<sup>۳</sup> تهیه شدند.

### ۳-۳ دستگاه‌ها و روش‌های شناسایی

#### ۳-۳-۱ گلاوباکس

گلاوباکس<sup>۴</sup> یکی از ابزارهای آزمایشگاهی است که از یک محفظه (معمولاً شیشه‌ای) تشکیل شده است که به‌کاربر اجازه می‌دهد تا در محیطی ایزوله شده با مواد سمی کار کند. همچنین در مواردی که مواد مورد استفاده با هوای اطراف واکنش می‌دهد، از این وسیله استفاده می‌شود. به‌این ترتیب که داخل محفظه با گازهای بی‌اثری چون نیتروژن و آرگون پر می‌گردد. در این ابزار دو دستکش وجود دارد که به‌کاربر اجازه می‌دهد بدون تماس با مواد داخل محفظه با آن‌ها کار کند. برای آماده‌سازی گلاوباکس قبل از هر بار استفاده، حدوداً ۱۵ دقیقه گاز خنثی از داخل آن عبور داده شد. برای وارد یا خارج کردن مواد

<sup>۱</sup> Gel Permeation Chromatography (GPC)

<sup>۲</sup> multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)

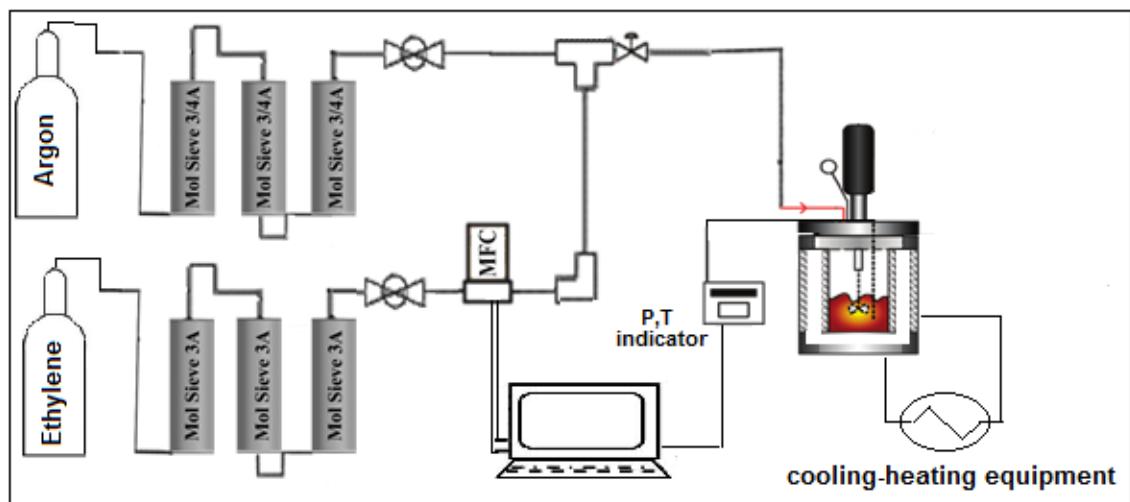
<sup>۳</sup> US research nanomaterials

<sup>۴</sup> glovebox

در گلوباکس یک محفظه جانبی طراحی شده است. برای این منظور ابتدا درب خارجی محفظه باز می‌شود و ماده مورد نظر در داخل محفظه قرار می‌گیرد. سپس هوای داخل محفظه جانبی با عبور گاز تخلیه و گاز بی‌اثر در داخل آن پر می‌شود. سپس شخص آزمایشگر با باز کردن درب داخلی گلوباکس ماده مورد نظر را به محفظه اصلی وارد می‌کند. در داخل گلوباکس ظرفی از پنتوکسید فسفر به‌عنوان جاذب رطوبت قرار داده شد. جریان گاز خنثی قبل از ورود به گلوباکس از روی ستون‌های حاوی سیلیکاژل پتاس و الک مولکولی فعال 4Å/13X عبور داده شد. سنتز کاتالیزور و کمک کاتالیزور در داخل گلوباکس انجام شد. همچنین نگهداری ترکیبات آلکیل آلومینیوم مورد استفاده و کمک کاتالیزور تهیه شده در داخل گلوباکس انجام شد.

### ۳-۳-۲ راکتور پلیمریزاسیون

راکتور مورد استفاده برای پلیمریزاسیون از نوع بوچی<sup>۱</sup> مدل bmd 300 (۱/۱ لیتری) بود. محفظه این راکتور دو جداره است و به سیستم کنترل دما، فشار و دور همزن مجهز است. شکل ۱-۳ نمای شماتیک سیستم استفاده شده جهت پلیمریزاسیون اتیلن را نمایش می‌دهد.



شکل ۱-۳ نمای شماتیک سیستم استفاده شده جهت پلیمریزاسیون اتیلن.

<sup>۱</sup> Buchi



### ۳-۳-۳ ستون تزریق مونومر

ستون تزریق مونومر تهیه شده از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به منظور تنظیم و تزریق دقیق مونومر به راکتور پلیمریزاسیون، استفاده شد. ستون تزریق مونومر به سیستم کنترل ورود مونومر بنام واپاشگر جریان جرمی<sup>۱</sup> مجهز است.

### ۳-۳-۴ سیرکولاتور

دمای مورد نیاز واکنش پلیمریزاسیون توسط سیرکولاتور هابر<sup>۲</sup> مدل CC 308 تنظیم گردید. در این سیستم از روغن سیلیکون جهت تأمین دمای مورد نیاز استفاده شد.

### ۳-۳-۵ پمپ خلأ

از پمپ خلأ ساخت شرکت بیوسن<sup>۳</sup> با مدل DSE 412 برای گاز زدایی راکتورها و از پمپ خلأ روغنی ساخت شرکت جنرال الکتریک<sup>۴</sup> برای عملیات خالص سازی حلال در سیستم تقطیر استفاده گردید.

### ۳-۳-۶ سیستم نگهداری و انتقال اجزای کاتالیزور

برای انجام پلیمریزاسیون، محلول کاتالیزور و کمک کاتالیزور با مراقبت وارد راکتور پلیمریزاسیون گردید. انتقال مواد به داخل راکتور پلیمریزاسیون به وسیله ی سرنگ های با سرسوزن هایی به طول ۳۰-۵۰ سانتیمتر انجام شد.

### ۳-۳-۷ دستگاه تعیین نقطه ذوب

از دستگاه تعیین نقطه ذوب مدل IA9100 ساخت الکتروترمال انگلستان جهت تعیین نقطه ذوب مواد تهیه شده استفاده شد.

<sup>1</sup> mass flow controller (MFC)

<sup>2</sup> Huber

<sup>3</sup> Biocen

<sup>4</sup> General Electric

### ۳-۳-۸ طیف سنج مادون قرمز

طیف‌های FTIR ترکیبات سنتز شده توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 تهیه شد. این تکنیک، برای شناسایی گروه‌های عاملی مورد استفاده قرار گرفت. پیوندهای ارتعاشی ساختار لیگاند، کاتالیزور و پلیمر در محدوده‌ی  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت.

### ۳-۳-۹ طیف سنج جرمی

از دستگاه طیف‌سنج جرمی مدل VARIAN CH7-A برای ثبت طیف‌های جرمی برخی ترکیبات تهیه شده استفاده گردید. این طیف نمودار فراوانی نسبی یون‌ها بر حسب نسبت  $m/z$  است. پیک مبنا فراوان‌ترین یون مشاهده‌شده است که به عنوان فراوانی نسبی ۱۰۰٪ در نظر گرفته می‌شود.

### ۳-۳-۱۰ آنالیز عنصری CHN

از دستگاه ساخت شرکت ترموفینیگان<sup>۱</sup> مدل Flash-EA 1112، برای تعیین درصد عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن در لیگاند و کاتالیزور تهیه شده بر پایه نیکل و پالادیم استفاده شد.

### ۳-۳-۱۱ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی

در این روش می‌توان از طریق میزان احساس میدان به وسیله‌ی هسته یک اتم، شکافتگی‌های حاصل از اتم‌های مجاور در طیف را دریافت. این شکافتگی‌ها نشان‌دهنده‌ی الگوی ساختاری پیچیده‌ای هستند که می‌توان از طریق آنها به چینش اتم‌ها در یک مولکول پی برد. از هر دو نوع طیف‌بینی  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  استفاده شد. طیف ترکیبات آلی و آلی فلزی تهیه شده با استفاده از دستگاه Bruker-Avance III (300 MHz) در دمای محیط و طیف پلیمرها در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد با دستگاه Bruker-Avance 400 (400 MHz) در حلال کلروفرم دوتره ثبت شد.

<sup>۱</sup> Thermo Finnigan

### ۳-۳-۱۲ دستگاه پراش اشعه ایکس XRD

پراش اشعه ایکس<sup>۱</sup> یک روش غیر تخریبی با چند کاربرد است که اطلاعات جامعی درباره ترکیبات شیمیایی و ساختار بلوری مواد طبیعی و صنعتی ارائه می‌دهد. هر ساختار بلوری، الگوی پراش اشعه X منحصر به فرد خود را داراست که به عنوان اثر انگشت برای تعیین هویت آن استفاده می‌شود. دستگاه XRD امکان تهیه الگوی پراش مواد را فراهم می‌نماید. دستگاه پراش اشعه ایکس مدل دستگاه یونیسانتیس<sup>۲</sup> xmd-300 ساخت سوئیس جهت آنالیز نمونه‌های پلیمری و مدل اکسپلورر<sup>۳</sup> از شرکت جی ان آر<sup>۴</sup> ایتالیا جهت آنالیز کاتالیزورها استفاده شد.

### ۳-۳-۱۳ میکروسکوپ الکترونی پویشی

برای بررسی مورفولوژی و شکل ظاهری پلیمرها و کاتالیزورها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی<sup>۵</sup> ساخت شرکت LEO آلمان مدل VP 1450 با قدرت تفکیک حدود ۲ نانومتر، استفاده شد.

### ۳-۳-۱۴ گرماسنجی روبشی تفاضلی

یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای بررسی رفتار گرمایی مواد، استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی<sup>۶</sup> است که به وسیله آن، میزان حرارت جذب یا آزاد شده با نمونه مرجع مقایسه شده و منحنی مربوطه رسم می‌شود. توانایی برنامه‌ریزی سرد کردن و گرم کردن از جمله قابلیت‌های این دستگاه می‌باشد. در این روش نمونه پلی‌اتیلن در معرض تغییر دمای کنترل شده‌ای قرار گرفت و چگونگی تغییر خواص فیزیکی آن به عنوان تابعی از دما به‌طور پیوسته اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری خواص حرارتی توسط دستگاه DSC مدل Mettler Toledo DSC 822e، از دمای منفی ۵۰ درجه تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، با سرعت

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>2</sup> Unisantis

<sup>3</sup> Explorer

<sup>4</sup> GNR

<sup>5</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>6</sup> Differential Scanning Calorimetry (DSC)

حرارت‌دهی ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. از منحنی‌های DSC به‌منظور تعیین درجه تبلور و نقطه ذوب پلیمر استفاده شد. درصد بلورینگی برای نمونه‌ی پلیمر از طریق معادله‌ی زیر حاصل می‌گردد:

$$\text{درصد بلورینگی} = \Delta H / \Delta H_{100\%} \times 100 \quad (۱-۳)$$

مقدار  $\Delta H_{100\%}$  برای پلی‌اتیلن، ۶۸/۷۸ کالری بر گرم می‌باشد [۱۵۲].

### ۳-۳-۱۵ آنالیز گرماسنجی وزنی

آنالیز گرماسنجی وزنی<sup>۱</sup> یا توزین حرارتی ساده‌ترین روش آنالیز حرارتی است که اساس آن بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. این روش زمانی که ماده در جریان گرمایش، تجزیه شود و یا با محیط گازی اطراف خود واکنش کند، اطلاعات مفیدی را ارائه خواهد نمود. این دستگاه مجهز به یک ترازوی الکترونیکی حساس است که تغییر وزن نمونه را بر اساس تغییر جریان الکتریکی، در یک سیم‌پیچ اندازه‌گیری می‌کند. نتیجه آزمایش توزین حرارتی، منحنی تغییر وزن بر حسب دما است. در آزمایش توزین حرارتی، در صورتی که دمای دو رویداد حرارتی، نزدیک به هم باشد، جدا کردن آن‌ها در منحنی تغییر وزن بر حسب دما مشکل خواهد بود. از طرفی در منحنی‌های TGA نمی‌توان دمای آغاز و پایان یک رویداد حرارتی را به‌آسانی مشخص نمود. این دو مشکل باعث شده‌اند که با اضافه کردن یک قسمت الکترونیکی به دستگاه TGA، مشتق منحنی وزن بر حسب دما را رسم نمود. این حالت را مشتق توزین حرارتی (DTG) می‌نامند. اندازه‌گیری خواص وزنی حرارتی توسط دستگاه شیمادزو<sup>۲</sup> TGA50 مدل TGA-7 ساخت شرکت پرکین المر<sup>۳</sup>، از دمای صفر درجه تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. از این دستگاه به‌منظور بررسی پایداری حرارتی و اکسیداسیون و تغییرات وزنی نمونه‌های پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده استفاده گردید.

<sup>1</sup> Thermogravimetric analysis (TGA)

<sup>2</sup> Shimadzu

<sup>3</sup> Perkin Elmer

### ۳-۳-۱۶ کروماتوگرافی ژل تراوایی

کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) یک ابزار تحلیلی مطلوب برای شناسایی پلیمرهای طبیعی و سنتزی است که از ذرات ژلی حفره‌دار برای جدا کردن پلیمرها در محلول استفاده می‌کند. این تکنیک مولکول‌ها را بر اساس اندازه مولکولی جدا می‌کند. محلول حاوی پلیمر مورد نظر درون یک ستون حاوی ذرات متخلخل پمپ می‌شود. به دلیل نفوذ، پلیمر به درون حفره‌ها وارد می‌شود اما فقط پلیمرهایی که به اندازه کافی کوچک هستند به حفره‌ها وارد می‌شوند و درون حفره‌ها هستند تا زمانی که دوباره به حلال در حال جریان بازگردند. مولکول‌های کوچک‌تر زمان بیشتری را برای عبور از حفره‌های ژل مصرف می‌کنند و نسبت به مولکول‌های بزرگ‌تر که زمان کمتری را در حفره‌ها طی می‌کنند تأخیر دارند؛ بنابراین، حجم استخراج (زمان استخراج) متناسب با اندازه مولکولی است. وزن مولکولی به طور نسبی با استفاده از منحنی کالیبراسیون و مقایسه حجم یا زمان استخراج به دست می‌آید. این دستگاه قابلیت عملکرد در دو حالت سرد و داغ را دارد. با توجه به نوع پلیمر و دمای حلالیت آن در حلال مورد نظر، از حالت سرد یا داغ دستگاه استفاده می‌گردد. حلال‌های متداول تتراهیدروفوران و تولوئن هستند. در این پژوهش برای انجام این آنالیز از حلال‌های تتراهیدروفوران و تری‌کلروبنزن استفاده شد.

### ۳-۳-۱۷ اندازه‌گیری ویسکوزیته ذاتی

اندازه‌گیری ویسکوزیته ذاتی با استفاده از ویسکومتر آبلود<sup>۱</sup> و حلال دکالین در حمام روغن در دمای ثابت  $1 \pm 135$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. ابتدا ۲۴ میلی‌لیتر دکالین حاوی ۰/۱٪ آنتی‌اکسیدان ۲،۶-دی‌ترشیو بوتیل-پار-کروزول (به‌عنوان پایدار کننده) در داخل ویسکومتر قرار داده شد. ۰/۲۰ گرم از پلیمر توزین شد و در یک بشر به همراه ۲۰ سی‌سی دکالین، با همزن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت همراه با حرارت دادن هم‌زده شد تا پلیمر کاملاً در دکالین یکنواخت حل گردید. سپس، نمونه داخل ویسکومتر ریخته شد و یک ساعت به آن زمان داده شد تا کاملاً با محیط هم‌دم شود. زمان ریزش

<sup>۱</sup> Ubbelohde

محلول بین دو نقطه مشخص از ویسکومتر اندازه‌گیری شد و برای دقت بیشتر چندین بار این محلول با استفاده از فشار گاز نیتروژن به آرامی بالا کشیده شده و با برداشتن فشار گاز زمان ریزش محلول بین دو نقطه مشخص اندازه‌گیری شد پس از اطمینان از زمان اندازه‌گیری شده در مراحل بعد به ترتیب ۵، ۵ و ۷ میلی‌لیتر دکالین به محلول اضافه شده و به این ترتیب، زمان سقوط در غلظت‌های متفاوت اندازه‌گیری و ویسکوزیته ذاتی محلول پلیمر از امتداد منحنی‌های  $t_p - t_0/t_0C$  و  $1/C \ln(t_p/t_0)$  در مقابل غلظت پلیمر (C) برحسب  $g dl^{-1}$  تا غلظت صفر به دست آمد.

$M_v$  با استفاده از معادله مارک-هاوینک<sup>۱</sup> بدست آمد [۱۵۳]:

$$\eta = K M_v^\alpha \quad (۲-۳)$$

برای اتیلن:  $\alpha = ۰/۷$  و  $K = ۰/۰۲۶$

### ۳-۳-۱۸ نرم‌افزار گوسین<sup>۲</sup>

در بخش نظری پروژه با بهره‌گیری از نرم‌افزار گوسین 09 ساختارهای بهینه کاتالیزورها به منظور پیش بینی و توضیح نتایج به دست آمده محاسبه شد [۱۴۵]. نرم‌افزار گوسین 09 از سری نرم‌افزارهای ساختارهای الکترونی می‌باشد که توسط شیمی‌دان‌ها، مهندسی شیمی، بیوشیمی‌دان‌ها، فیزیکدان‌ها و سایر دانشمندان استفاده می‌شود. با شروع از قوانین پایه مکانیک کوانتوم، نرم‌افزار گوسین 09 انرژی‌ها، ساختارهای مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی و خواص مولکولی مولکول‌ها و واکنش‌ها را در طیف وسیعی از محیط‌های شیمیایی پیش‌بینی می‌کند. مدل‌های محاسبه شده به وسیله نرم‌افزار گوسین 09 می‌تواند هم برای اجزای پایدار و هم برای ترکیباتی که مشاهده تجربی آنها سخت و یا غیرممکن است، به کار برده شود (به طور مثال حد واسط‌های با عمر کوتاه و ساختارهای حالت گذار). با استفاده از این نرم‌افزار می‌توان به صورت جامعی مسائل شیمیایی را بررسی نمود. به عنوان مثال نه تنها می‌توان

<sup>1</sup> Mark-Houwink

<sup>2</sup> Gaussian

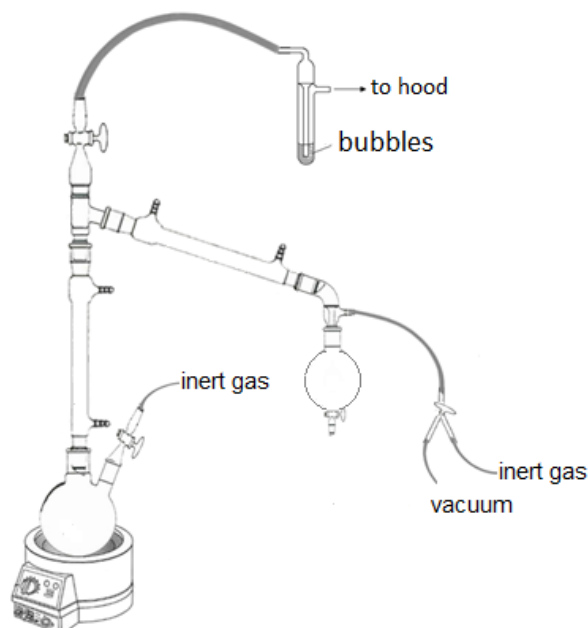
ساختارهای مولکولی را به سرعت و به صورت قابل اعتمادی بهینه کرد، بلکه می توان ساختارهای حالت گذار را پیش بینی نمود. همچنین به وسیله ی این روش، می توان مسیر واکنش را با در نظر گرفتن واکنش ذاتی هماهنگ (IRC)<sup>۱</sup> و تعیین این که کدام واکنش دهنده و محصول به وسیله یک ساختار گذار معین متصل شده اند را محاسبه نمود. پژوهشگران از این قابلیت برای مطالعه روی آنزیم ها، مطالعه و تفسیر طیف ها، مطالعه فعالیت نوری، به دست آوردن فاکتورهای ترمودینامیکی، تاثیر حلال و غیره بهره می گیرند.

### ۳-۴ روش خالص سازی و خشک کردن حلال های مورد استفاده

#### ۳-۴-۱ تولوئن

تولوئن به مدت ۲۴ ساعت روی پتاس به عنوان پیش خشک کن نگهداری شد. مرحله بعد خالص سازی و خشک کردن تولوئن، رفلاکس در حضور کلسیم هیدرید به مدت ۴۸ ساعت بود. سپس تولوئن تقطیر و در مرحله سوم همراه سدیم و مقدار کمی شناساگر بنزوفنون به مدت ۲۴ ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت. تشکیل رنگ بنفش نشانگر این است که تولوئن به صورت کامل خشک شده است. پس از مشاهده ی این تغییر رنگ، تقطیر انجام شد. تولوئن خشک به دست آمده روی الک مولکولی فعال نوع 4Å/13X به مدت ۲۴ ساعت قبل از استفاده نگهداری شد. از تولوئن خشک در پلیمریزاسیون، سنتز کمک کاتالیزور آلکیل آلومینوکسان و محلول تری اتیل آلومینیوم استفاده شد. سیستم تقطیر برای خشک نمودن تولوئن شامل دو بالن، دو مبرد و یک منبع حرارتی و تعدادی شیر دستی است که در شکل ۳-۲ نمایش داده شده است.

<sup>1</sup> Intrinsic Reaction Coordinate



شکل ۲-۳ سیستم مورد استفاده جهت خشک نمودن تولوئن.

### ۲-۴-۳ دی کلرومتان

دی کلرومتان همراه کلسیم هیدرید، تحت جو آرگون به مدت سه ساعت تحت رفلکس قرار گرفته، سپس تقطیر شد. دی کلرومتان خشک به دست آمده روی الک مولکولی فعال نوع  $4\text{\AA}/13\text{X}$  به مدت ۲۴ ساعت قبل از استفاده نگهداری شد. از دی کلرومتان خشک در سنتز کاتالیزورها استفاده شد.

### ۳-۴-۳ دی اتیل اتر

از آنجایی که دی اتیل اتر بسیار مستعد جذب آب است، ابتدا به مدت حداقل یک شبانه روز در ظرف حاوی کلسیم کلراید بی آب به عنوان پیش خشک کن نگهداری شد. سپس یک مرحله تقطیر شد (بهتر است در تقطیر اولیه هم از سدیم استفاده شود). در مرحله بعد، دی اتیل اتر (۵۰ ml) همراه سدیم (۱/۵ g) و مقدار کمی شناساگر بنزوفنون به مدت حدود ۲-۳ ساعت تحت جو آرگون تا ظاهر شدن رنگ بنفش شناساگر، تحت رفلکس قرار گرفت. محلول پس از تغییر رنگ تقطیر شده و دی اتیل اتر خشک به دست آمده روی الک مولکولی فعال نوع  $4\text{\AA}/13\text{X}$  به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. از دی اتیل اتر خشک در خالص سازی لیگاند و سنتز کاتالیزور استفاده شد.



## ۳-۵ واکنش‌ها

۳-۵-۱ سنتز لیگاند  $N',N$ -بیس(۲،۶-دی بنزهیدریل)-۴-(اتوکسی فنیل)- بوتان -

### ۲،۳-دی‌ایمین

ساخت این لیگاند، پس از خالص‌سازی آنیلین اولیه، طی دو مرحله انجام شد. ابتدا سنتز مشتق آمین مورد نظر انجام شد؛ سپس طی یک واکنش تراکمی با دی‌کتون، لیگاند  $N',N$ -بیس(۲،۶-دی بنزهیدریل)-۴-(اتوکسی فنیل)-بوتان-۲،۳-دی‌ایمین تهیه شد.

### ۳-۵-۱-۱ خالص‌سازی پارا-اتوکسی آنیلین

پارا-اتوکسی آنیلین با فرمول شیمیایی  $C_8H_{12}NO$  یک ترکیب آلی است که در مجاورت هوا و نور، قهوه ای رنگ می‌شود. بنابراین پیش از استفاده باید خالص‌سازی شود. برای خالص‌سازی آنیلین از روش تقطیر ساده استفاده شد.

### ۳-۵-۱-۲ سنتز ۲،۶-بیس(دی‌فنیل‌متیل)-۴-اتوکسی آنیلین (۱)

در بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری پارا-اتوکسی آنیلین تازه تقطیر شده (۲/۵۷ ml، ۲۰ mmol) و دی‌فنیل‌متانول (۷/۳۶ g، ۴۰ ml) تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. محلول اشیاعی از کلرید روی بدون آب (۰/۶۸ g، ۵ mmol) در اسید کلریدریک ۳۷٪ تهیه و به مخلوط واکنش اضافه شد. دمای واکنش تا ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. بعد از ۳۰ دقیقه، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد و در دی‌کلرومتان (۲۰۰ ml) حل شد. فاز آلی با آب شسته (۳×۱۰۰ ml) و با سدیم سولفات خشک گردید. محلول تا ۲۰ میلی‌لیتر تغلیظ، و سپس به آن متانول (۲۰۰ ml) اضافه شد. رسوب به‌دست‌آمده با متانول (۳۰۰ ml) طی ۳ مرحله شسته و با روش تبلور مجدد از حلال دی‌کلرومتان خالص‌سازی شد. مطالعات FTIR، NMR، جرمی و آنالیز عنصری ساختار آمین تهیه شده را تأیید می‌نماید [۱۱۸].

mp: 191 °C , <sup>1</sup>HNMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 7.04-7.26 (m, 20H, aryl-H), 6.16 (s, 2H, aryl-H), 5.44 (s, 2H, CHPh<sub>2</sub>), 3.52-3.59 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.08 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 1.11-1.16 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 151.19 (O-CP-Ar), 142.57, 135.83, 130.81, 129.54, 128.54, 126.70, 115.06, 63.30 (CHPh<sub>2</sub>), 52.49 (O-CH<sub>2</sub>), 14.79 (CH<sub>3</sub>).

MS (m/z); calcd for C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>NO, 469.62; found, 471[M<sup>+</sup>H]<sup>+</sup>.

Anal. Calcd: C, 86.96; H, 6.65; N, 2.98. Found: C, 85.67; H, 6.37; N, 2.86.

IR cm<sup>-1</sup> (KBr); 3427.4, 3363.93 (NH<sub>2</sub>), 1263.52 (C-O).

۳-۱-۵-۳ سنتز لیگاند *N',N'*-بیس (۲،۶-دی بنز هیدریل) -۴ (اتوکسی فنیل) بوتان ۲،۳-دی

## ایمین (۲)

محلولی از آمین تهیه شده در مرحله اول (۱) (g ۱/۴، ۲/۹۸ mmol، ۳،۲-بوتادی اون (ml ۰/۱۲۹، ۱/۴۹ mmol) و پار/تولون سولفونیک اسید (۲۰ mg) در تولون (۲۰۰ ml) در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت در جو آرگون هم زده شده، سپس با کمک دین استاک<sup>۱</sup> به مدت ۷۶ ساعت تحت رفلکس قرار داده شد. در پایان حلال حذف، و به جامد باقیمانده متانول (۱۲۵ ml) اضافه شد. محصول صاف شده، با متانول شسته و سپس به وسیله حلال دی کلرومتان و دی اتیل اتر نو بلور گردید.

مطالعات FTIR و آنالیز عنصری ساختار لیگاند تهیه شده را تأیید می نماید [۱۱۸].

mp: 242 °C, <sup>1</sup>HNMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 7.24-7.14 (m, 24H, aryl-H), 7.04(d, 8H, aryl-H), 6.96 (d, 8H, aryl-H), 6.42 (s, 4H, aryl-H), 5.15 (s, 4H, CHPh<sub>2</sub>), 3.68-3.74 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.21-1.25 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (s, 6H, N=C-Me).

<sup>13</sup>CNMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 170.51 (N=C-Me), 154.52 (O-CP-Ar), 143.50, 142.74, 141.57, 132.23, 129.64, 129.38, 128.39, 128.10, 126.43, 126.15, 114.60, 63.26 (O-CH<sub>2</sub>), 51.76 (CHPh<sub>2</sub>), 16.65 (N=C-Me), 14.75 (CH<sub>3</sub>).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 1262 (C-N), 1639.17 (C=N).

Anal. calcd for C<sub>72</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 87.41; H, 6.52; N, 2.83. Found: C, 87.98; H, 6.19; N, 2.82.

<sup>1</sup> Dean stark

### ۳-۵-۲ سنتز کاتالیزور (*N,N'*-بیس (۲،۶-دی بنز هیدریل) ۴- (اتوکسی فنیل) بوتان -

#### ۳،۲ - دی ایمین) نیکل دی برمید (۳)

فرایند سنتز کاتالیزور تحت اتمسفر خنثی در داخل گلوباکس انجام شد؛ به صورتی که محلولی از لیگاند تهیه شده (۲) (۰/۰۷۶ g، ۰/۰۷ mmol) در دی کلرومتان (۵ ml) تهیه و به بالن دو دهانه‌ی ۲۵ میلی لیتری حاوی دی متوکسی اتان نیکل دی بروماید (g ۰/۰۲۳، ۰/۰۷ mmol) با دقت و به صورت قطره قطره افزوده شد. پس از افزودن تمامی محلول، به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. در پایان با عبور گاز نیتروژن و تحت خلأ حلال حذف شد. رسوب باقیمانده با اتر شستشو داده شده و در اتر متبلور شد. مطالعات FTIR و آنالیز عنصری ساختار کمپلکس تهیه شده را تأیید می‌نماید [۱۱۹].

Anal. calcd for  $C_{72}H_{64}Br_2N_2NiO_2$ : C, 71.60; H, 5.34; N, 2.32; Found: C, 72.12; H 5.73; N, 1.88; IR (KBr,  $cm^{-1}$ ); 1599 (C=N), 449 (Ni-N).

### ۳-۵-۳ سنتز کاتالیزور (*N,N'*-بیس (۲،۶-دی بنز هیدریل) ۴- (اتوکسی فنیل) بوتان

#### ۳،۲ - دی ایمین) پالادیم متیل کلرید (۴)

فرایند سنتز کاتالیزور تحت اتمسفر خنثی در داخل گلوباکس صورت گرفت؛ محلولی از لیگاند تهیه شده (۲) (۰/۱۷ g، ۰/۱۷۱ mmol) در دی کلرومتان (۵ ml) تهیه و به بالن دو دهانه‌ی ۲۵ میلی لیتری حاوی کلرو (۵،۱-سیکلواکتادیان) متیل پالادیم (g ۰/۰۴۵، ۰/۱۷۱ mmol) با دقت و به صورت قطره قطره افزوده شد. پس از افزودن تمامی محلول، به مدت ۷۲ ساعت هم‌زده شد. در پایان با عبور گاز نیتروژن و تحت خلأ حلال حذف شد. رسوب باقیمانده با اتر شستشو داده شده و در اتر متبلور شد. مطالعات FTIR، NMR و آنالیز عنصری ساختار کمپلکس تهیه شده را تأیید می‌نماید [۱۱۸].

$^1H$ NMR (300MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.45 (d, 4H, aryl-H), 7.34 (d, 4H, aryl-H), 7.20-7.01 (m, 32H, aryl-H), 6.71 (s, 2H, aryl-H), 6.48 (s, 2H, aryl-H), 5.96 (s, 2H,  $CHPh_2$ ), 5.71 (s, 2H,  $CHPh_2$ ), 3.83-3.76 (q, 2H,  $OCH_2$ ), 3.73-3.66 (q, 2H,  $OCH_2$ ), 1.23-1.22 (t, 3H,  $CH_3$ ),

1.20-1.09(t, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.65 (s, 3H, Pd-Me), 0.34 (s, 3H, N=C-Me), 0.12 (s, 3H, N=C-Me).

Anal. calcd for C<sub>73</sub>H<sub>67</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 76.49; H, 5.89; N, 2.44; Found: C, 75.77; H 5.62; N, 2.25.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 1578.62 (C=N), 528.7 (Pd-C), 437.73 (Pd-N).

### ۳-۵-۴ سنتز کمک کاتالیزور آلکیل آلومینوکسان

محلول آلکیل آلومینوکسان به عنوان کمک کاتالیزور در اتمسفر خنثی به روش زیر سنتز گردید؛ ابتدا یک محلول یک مولار از تری ایزوبوتیل آلومینیوم (TIBA) تهیه شد. در یک بالون سه دهانه گرما دیده پس از گاز زدایی، محلول لیتیم هیدروکسید تک آبه (g ۰/۷، mmol ۱۶/۶۸) در ۱۸ میلی لیتر تولوئن تهیه شد و به مدت ۳۰ تا ۴۵ دقیقه تا حاصل شدن سوسپانسیون شیری رنگ هم زده شد. سپس دمای محتویات بالون را به ۱۰- درجه سانتی گراد رسانده و طی ۵ دقیقه ۳۲ میلی لیتر از محلول یک مولار TIBA آهسته آهسته، همزمان با عبور گاز به داخل بالون تزریق شد. محتویات بالون تا دمای اتاق گرم و به مدت ۲۰ ساعت هم زده و سپس صاف گردید. [۱۵۴].

### ۳-۵-۵ کاتالیزور Avant ZN

کاتالیزور زیگلر-ناتای Avant ZN محصول شرکت بازل<sup>۱</sup> می باشد. این کاتالیزورها شامل چهار دسته زیر می باشد:

۱- Avant ZN: کاتالیزورهای تیتانیوم زیگلر-ناتا برای تولید هموپلیمرها و کوپلیمرهای تصادفی و

چندفازی

۲- Avant Z: کاتالیزورهای تیتانیوم زیگلر برای تولید HDPE و LLDPE

۳- Avant C: کاتالیزورهای کروم برای تولید HDPE

<sup>۱</sup> Basell

۴- Avant M : کاتالیزورهای متالوسن برای تولید PP.

کاتالیزورهای Avant ZN ، کاتالیزورهای فتالاتی با عملکرد بالا از نسل چهارم خود می‌باشند که این کاتالیزورهای چند منظوره برای تولید دامنه‌ی وسیعی از تولیدات طراحی شده‌اند. در این کاتالیزورها از فتالات‌ها به‌عنوان الکترون‌دهنده داخلی استفاده می‌نمایند. این کاتالیزورها کنترل مورفولوژی خوبی دارند و پلیمر حاصل از آن‌ها عمدتاً در فیلم، فیبرها، قالب‌گیری تزریقی و دیگر کاربردها استفاده می‌شوند.

### ۳-۵-۶ محلول کمک کاتالیزور تری‌اتیل‌آلومینیوم

محلول یک مولار از تری‌اتیل‌آلومینیوم (TEA) در تولوئن تهیه شد. برای تهیه این محلول تحت جو خنثی، ۸/۷۵ میلی‌لیتر (TEA) به ۴۱/۲۵ میلی‌لیتر تولوئن در بالن گاززدایی شده ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و برای هر بار انجام پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتا به مقدار مشخص و قبل از تزریق کاتالیزور، تحت جریان گاز خنثای خشک، به‌وسیله‌ی سرنگ به راکتور پلیمریزاسیون تزریق گردید.

### ۳-۵-۷ پلیمریزاسیون اتیلن

پلیمریزاسیون اتیلن به دو صورت انجام شد. در فشارهای پایین اتیلن، پلیمریزاسیون داخل بالن ته گرد دو دهانه و در فشارهای بیشتر از ۱/۵ بار درون راکتور فلزی انجام شد. آزمایش‌های اولیه پلیمریزاسیون به منظور اطمینان از تکرارپذیری با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتای Avant ZN به همراه کمک کاتالیزور تری‌اتیل‌آلومینیوم (TEA) انجام شد. سپس پلیمریزاسیون در شرایط متفاوت با استفاده از کاتالیزورهای نیکل به همراه کمک کاتالیزور آلکیل‌آلومینوکسان (MAO) و کاتالیزور پالادیم [۱۱۸] با کمک کاتالیزور سدیم تتراکیس (۳،۵-بیس (تری‌فلورومتیل) فنیل بورات (NaBAF) انجام شد. برای بررسی اثر اختلاط دو کاتالیزور، پلیمریزاسیون با استفاده از مخلوط دو کاتالیزور در حضور هر دو کمک کاتالیزور مربوطه انجام گرفت [۱۵۵]. با توجه به حساسیت بالای اجزای کاتالیزور به اکسیژن و رطوبت، سرسوزنهای تزریق قبل

از استفاده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد حداقل به مدت ۲ ساعت خشک و به‌منظور هواگیری از تولوئن خشک پر شده و سپس برای افزودن مواد به داخل راکتور مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳-۵-۷-۱ پلیمریزاسیون در فشار پایین اتیلن

به‌منظور گاززدایی راکتور، ابتدا سه مرتبه راکتور با گاز آرگونی که از ستون‌های پتاس، سیلیکاژل و آلک مولکولی عبور داده شده بود پر نموده و تخلیه گردید. هم‌زمان دمای راکتور نیز تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بالا برده شد تا چنانچه رطوبت یا ناخالصی در راکتور وجود داشته باشد کاملاً از آن خارج شود.

برای پلیمریزاسیون در فشار پایین از بالن ته‌گرد دو دهانه گرما دیده استفاده شد. تحت اتمسفر خنثی، تولوئن به داخل بالن منتقل شد. در مواردی که نیاز به کمک کاتالیزور جامد بود، در این مرحله به سیستم اضافه شد. دهانه‌های بالن به کمک رابط‌های شیردار مسدود و با استفاده از گریس و پارافیلیم درزهای اتصالات کاملاً مسدود شد. یکی از دهانه‌های بالن دو دهانه به شیر خروجی راکتور فلزی متصل شده و این مخلوط تحت گاز آرگون کاملاً هم زده و سه مرتبه با گاز آرگون اشباع و سپس خالی شد. این فرایند با گاز اتیلن نیز دوبار تکرار شد. همان‌طور که اتیلن به درون بالن دو دهانه حاوی مخلوط واکنش وارد می‌شد، ابتدا کمک‌کاتالیزور توسط سرنگ از دهانه دیگر بالن تزریق و پنج دقیقه به کمک کاتالیزور جهت از بین بردن آلودگی سیستم زمان داده شد. سپس محلول کاتالیزور در ۲ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به همین روش به سیستم تزریق شد. با تنظیم فشار اتیلن در این مرحله، پلیمریزاسیون طی زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. به منظور به حداقل رساندن خطای آزمایش و تکرار پذیر بودن آن، باید سعی شود که تمام مراحل انجام پلیمریزاسیون به روش معین و مشخصی انجام گیرد. بعد از اتمام پلیمریزاسیون در زمان مشخص، به محلول درون بالن مقداری متانول اسیدی ۵٪ به‌عنوان ضد حلال اضافه شد تا ذرات پلیمر ظاهر شود. سپس پلیمر صاف و خشک شد.

### ۳-۵-۷-۲ پلیمریزاسیون در فشار بالای اتیلن

برای شروع فرایند پلیمریزاسیون، راکتور بمدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و سپس چندین مرحله با گاز آرگون پر و خالی شد تا از عاری بودن محیط راکتور از آلودگی‌ها، اطمینان حاصل شود. سپس با تنظیم دمای سیرکولاتور روی دمای مورد نظر، ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال خشک، تحت اتمسفر آرگون به راکتور تزریق شد. در مواردی که نیاز به کمک کاتالیزور جامد بود، در این مرحله به سیستم اضافه شد. سپس راکتور سه مرتبه با گاز آرگون پر و خالی شد و پس از آن راکتور تحت اتمسفر اتیلن قرار گرفته؛ دو مرحله با گاز اتیلن پر و خالی شد تا کاملاً از اتیلن اشباع شود. در این شرایط، اجزا سیستم کاتالیزگر با فاصله زمانی یکسان درون راکتور تزریق شدند. ابتدا کمک کاتالیزور وارد و سپس مقدار مورد نظر از کاتالیزگر تزریق شد. در دور همزن ۸۰۰ rpm پلیمریزاسیون به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد.

### ۳-۵-۷-۳ سنتز نانوکامپوزیت

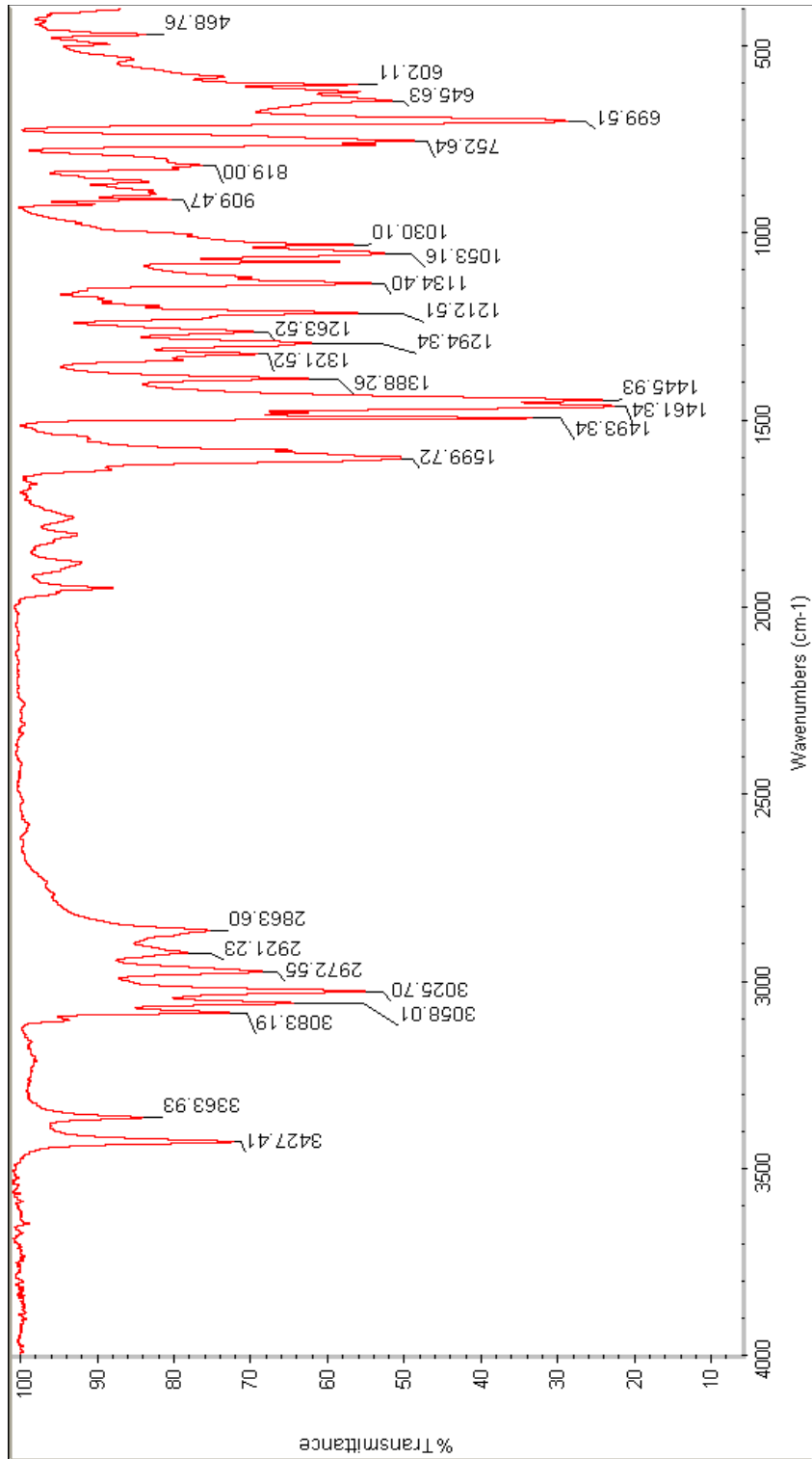
روشی که جهت تولید نانوکامپوزیت پلیمری در این تحقیق استفاده شد روش پلیمریزاسیون درجا است. در این روش ذرات در ابعاد نانو در مونومر یا حلال مونومری پخش شده و مخلوط حاصل با روش های پلیمریزاسیون استاندارد پلیمریزه می‌شود. در واقع تنها تفاوت آن با پلیمریزاسیون اضافه شدن مقدار مشخص از نانو ذره مورد نظر به‌عنوان پرکننده به دوغاب کاتالیزور می‌باشد.



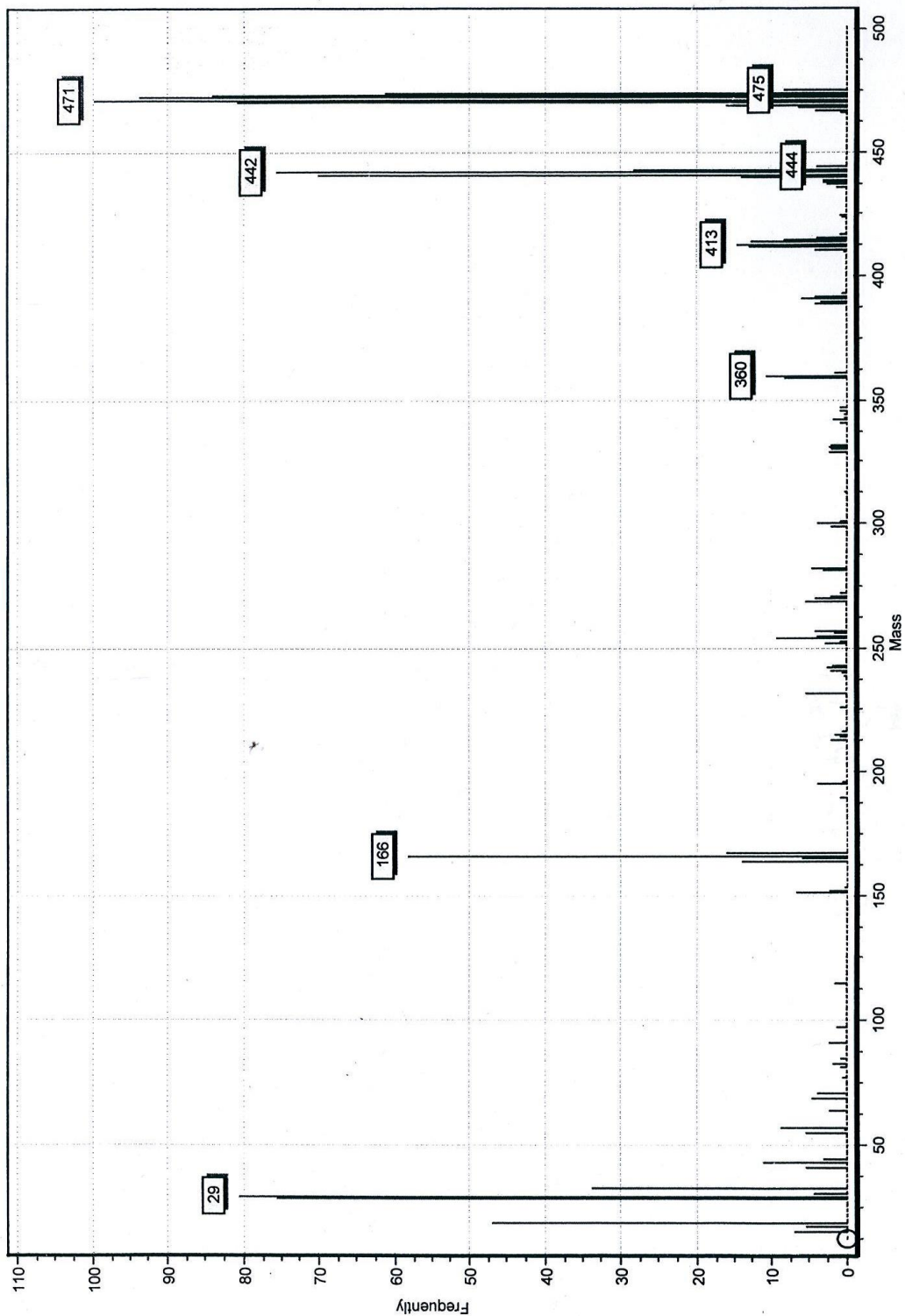


## فصل ۴: پیوست‌ها و مراجع

# پوست



شکل ۴-۱ طیف FT-IR ترکیب (۱).



شکل ۲-۴ طیف جرمی ترکیب (۱).



Current Data Parameters  
NAME FUM  
EXPNO 1893  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 20160521  
Time\_ 20.54  
INSTRUM Spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 16  
DS 2  
SWH 6024.096 Hz  
FIDRES 0.091920 Hz  
AQ 5.4394879 sec  
RG 127.27  
DW 83.000 usec  
DE 6.50 usec  
TE 295.7 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

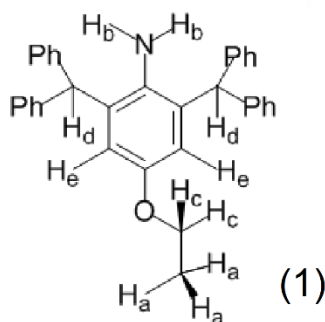
==== CHANNEL f1 =====  
SFO1 300.8484063 MHz  
NUC1 1H  
P1 15.00 usec  
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
SI 65536  
SF 300.8485739 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1.160  
1.136  
1.113

3.598  
3.575  
3.552  
3.529  
3.087

7.268  
7.262  
7.240  
7.215  
7.205  
7.200  
7.195  
7.181  
7.172  
7.161  
7.152  
7.148  
7.074  
7.069  
7.047  
6.161  
5.441



H-Ph

a

b

c

e

d

ppm

3.01

2.02

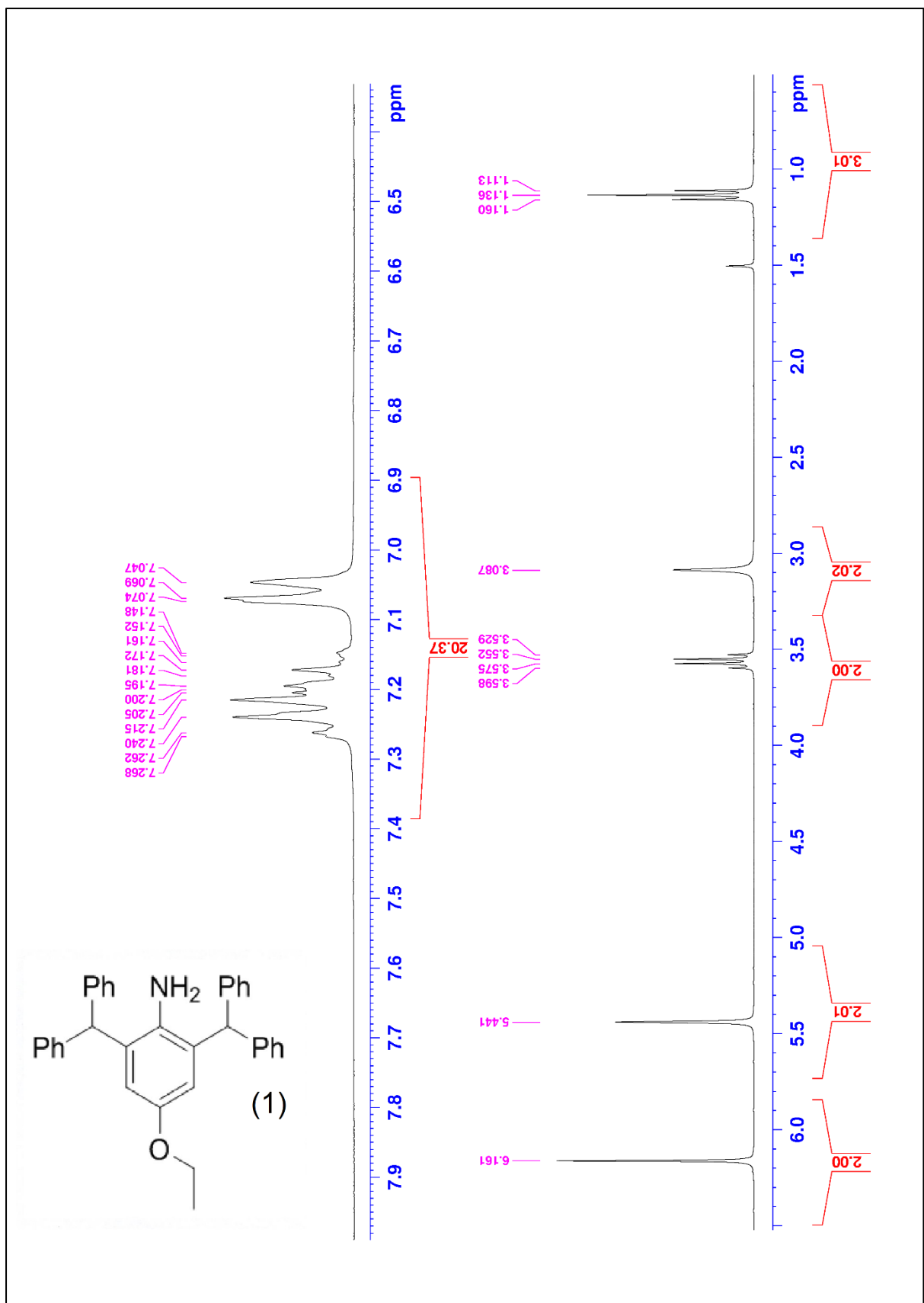
2.00

2.01

2.00

20.37

شکل ۳-۴ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۱).



شکل ۴-۴ طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب (۱).

13C-Dr. Zohouri- code Amin 1-Test (kimia) -

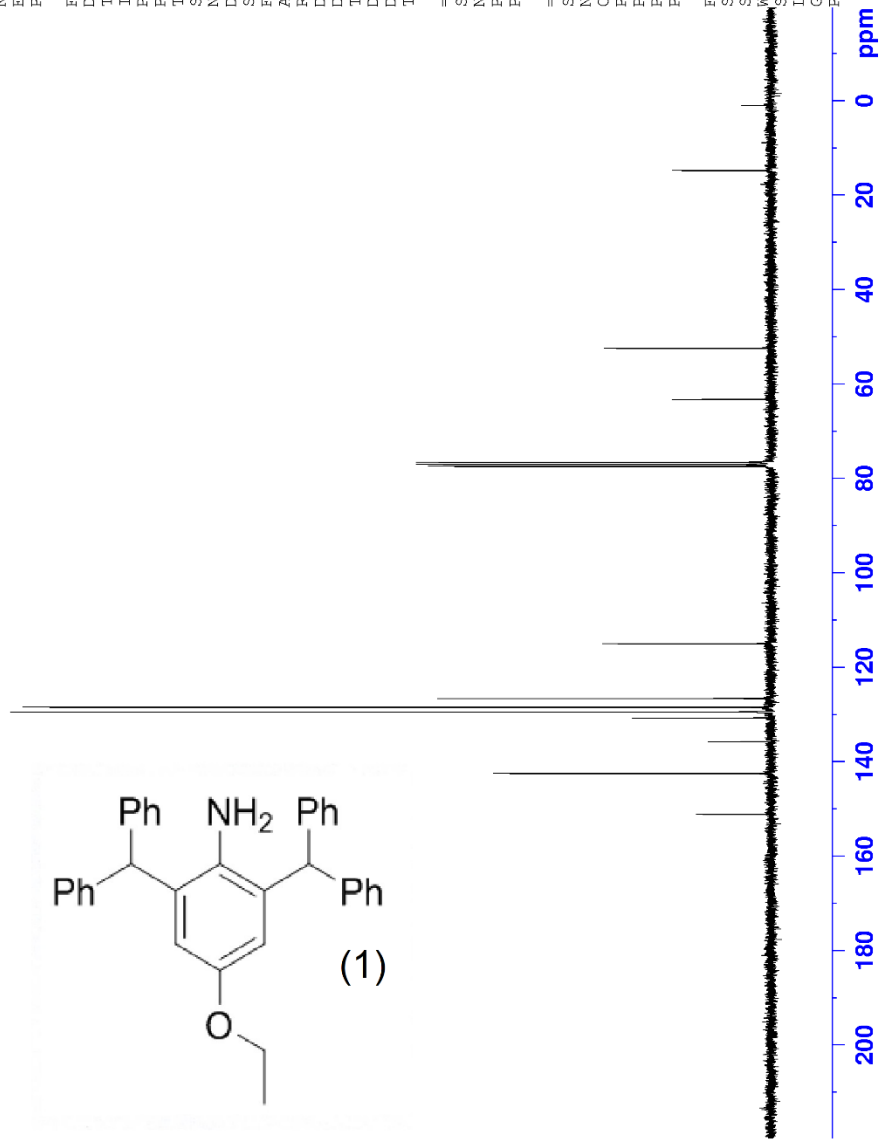
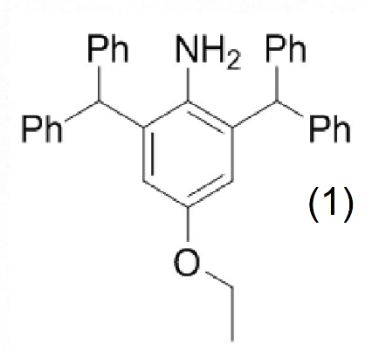
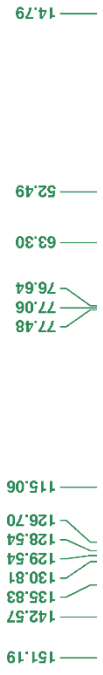


Current Data Parameters  
NAME FUM  
EXENO 1894  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20160521  
Time 21.08  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zgpg30  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 208  
DS 4  
SWH 18115.941 Hz  
FIDRES 0.276427 Hz  
AQ 1.8087935 sec  
RG 202  
DW 27.600 usec  
DE 6.50 usec  
TE 296.4 K  
D1 2.00000000 sec  
D11 0.03000000 sec  
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====  
SFO1 75.6554892 MHz  
NUC1 13C  
P1 10.00 usec  
PLW1 30.00000000 W  
==== CHANNEL f2 =====  
SFO2 300.8477518 MHz  
NUC2 1H  
CPDPRG[2] waltz16  
PCPD2 90.00 usec  
PLW2 6.40000010 W  
PLW12 0.17778000 W  
PLW13 0.143999999 W

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 75.6479250 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0  
GB 0  
PC 1.40



شكل ٤-٥ طيف 13CNMR تركيب (١).

Eager 300 Summarize Results

Date : 28/01/2017 at 12:05:56

Method Name : NCHS

Method Filename : Copy of Copy of N C H S-bkp .mth

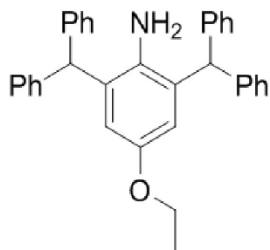
```

Filename                AS Method                Vial
-----
kimiaghلام-200
#   Group Sample Name      Type Weig. Pro.F ---
-----
200 1   Amin1              UNK  0.758 6.25 ---
Component name  Element %
-----
Nitrogen%      2.867414236
Carbon%        85.67577362
Hydrogen%      6.370610714
Sulphur%       0
    
```

1 Sample(s) in Group No : 1

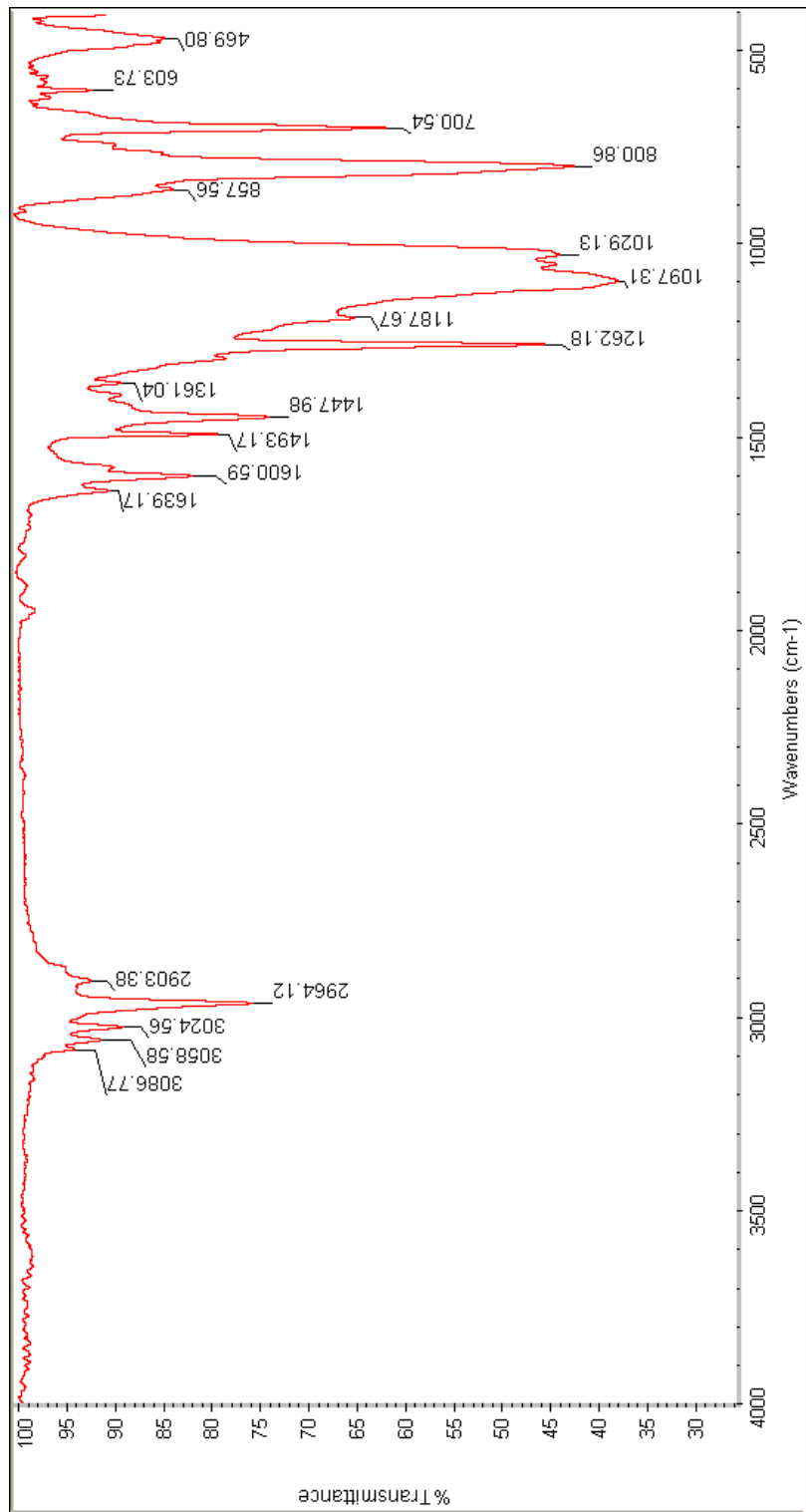
```

Component Name Average
-----
Nitrogen%      2.867414236
Carbon%        85.67577362
Hydrogen%      6.370610714
Sulphur%       0
    
```



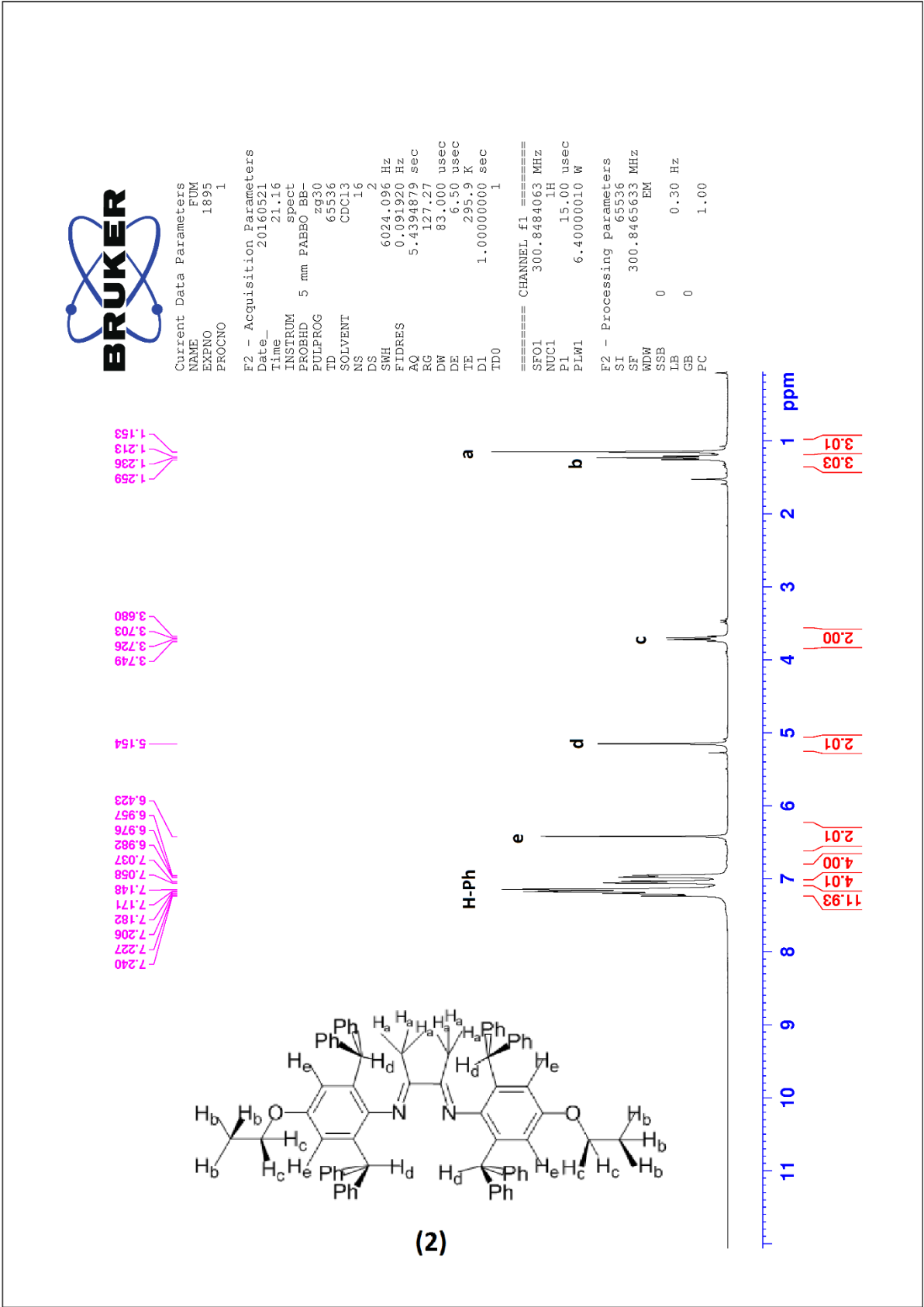
$C_{34}H_{31}NO$	Calc.	Found
Carbon %	86.96	85.67
Hydrogen%	6.65	6.37
Nitrogen %	2.98	2.86

شکل ۴-۶ نتایج آنالیز عنصری ترکیب (۱).



شکل ۴-۷ طیف FT-IR ترکیب (۲).





شكل ٤-٨ طيف <sup>1</sup>H NMR تركيب (٢).



Current Data Parameters  
NAME FUM  
EXPNO 1895  
PROCNO 1

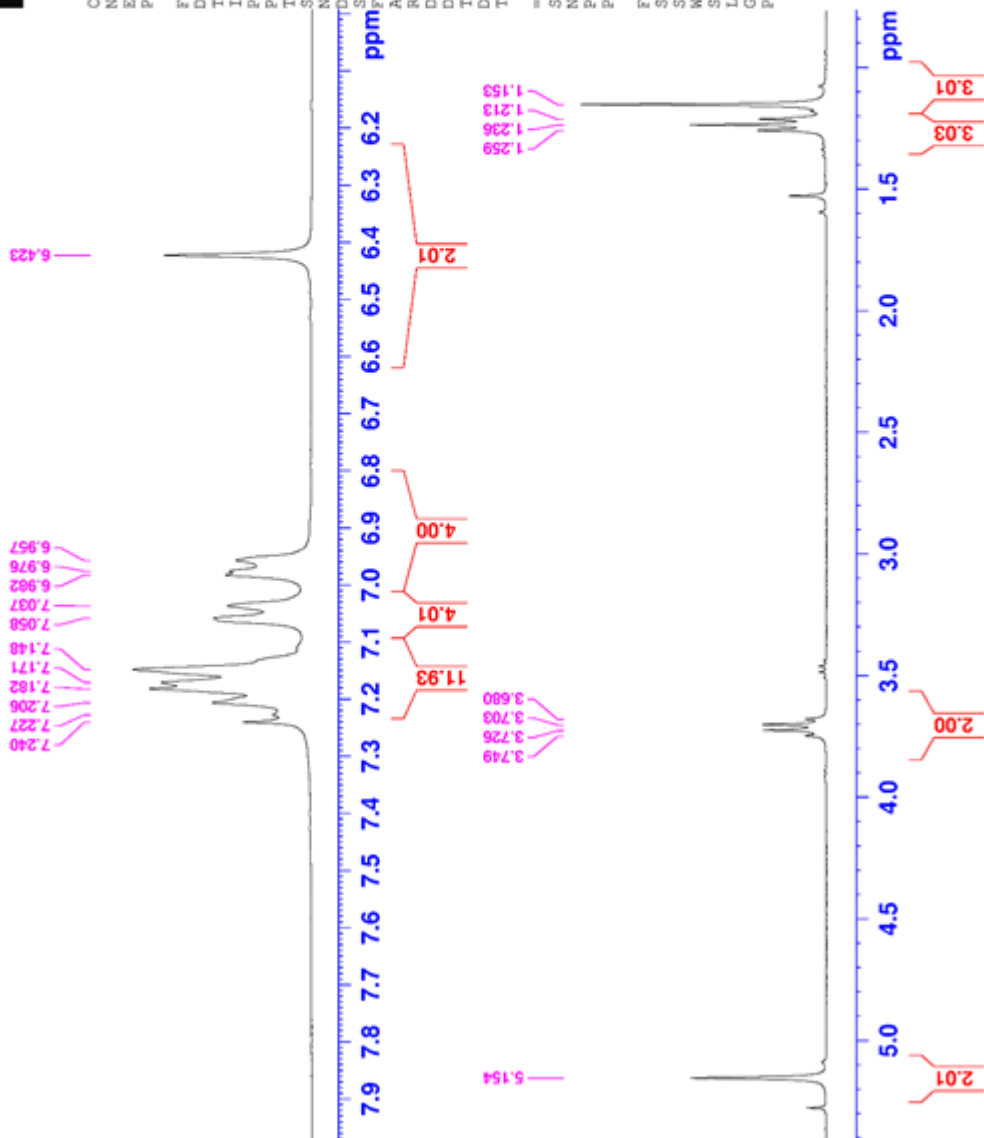
F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 20160521  
Time 21.16  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 16  
DS 2  
SWH 6024.096 Hz  
FIDRES 0.091920 Hz  
AQ 5.4394879 sec  
RG 127.27  
DW 83.000 usec  
DE 6.50 usec  
TE 295.9 K  
D1 1.00000000 sec  
TDO 1

===== CHANNEL f1 =====  
SF01 300.8464063 MHz  
NUC1 1H  
P1 15.00 usec  
PLW1 6.4000010 W

F2 - Processing parameters

SI 65536  
SF 300.8465633 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00



شکل ۴-۹ طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب (۲).

13C-Dr.Zohouri- code L2 (2) (kimia)-test-



Current Data Parameters  
 NAME FUM  
 EXPNO 1896  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 20160521  
 Time 21.30  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB-  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDC13  
 NS 208  
 DS 4  
 SWH 18115.941 Hz  
 FIDRES 0.276427 Hz  
 AQ 1.8087935 sec  
 RG 202  
 DW 27.600 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 296.5 K  
 D1 2.00000000 sec  
 D11 0.03000000 sec  
 TD0 1

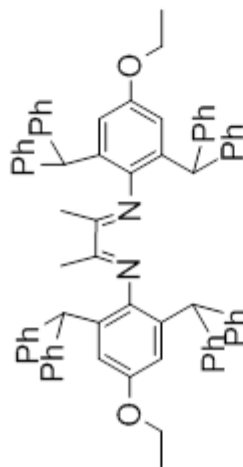
===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 75.6554892 MHz  
 NUC1 13C  
 P1 10.00 usec  
 PLW1 30.0000000 W

===== CHANNEL f2 =====  
 SFO2 300.8477518 MHz  
 NUC2 1H  
 CPDPRG2 waltz16  
 PCPD2 90.00 usec  
 PLW2 6.40000010 W  
 PLW12 0.17778000 W  
 PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 75.6479250 MHz  
 ADW 0  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

170.51  
 154.52  
 143.50  
 142.74  
 141.57  
 132.23  
 129.64  
 129.38  
 128.39  
 128.10  
 126.43  
 126.15  
 114.60

77.47  
 77.05  
 76.62  
 63.26  
 51.76  
 16.66  
 14.75



200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0 ppm

شکل ۱۰-۴ طیف <sup>13</sup>CNMR ترکیب (۲).

Eager 300 Summarize Results

Date : 03/12/2016 at 12:43:16

Method Name : NCHS

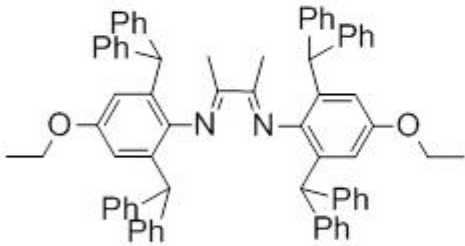
Method Filename : Copy of Copy of N C H S-bkp .mth

Filename	AS Method	Vial				
kimiaghalam-110						
#	Group	Sample Name	Type	Weig.	Pro.F	---
110	1	L2	UNK	0.622	6.25	---
Component name	Element	%				
Nitrogen%		2.822867393				
Carbon%		87.98144531				
Hydrogen%		6.192890644				
Sulphur%		0				

1 Sample(s) in Group No : 1

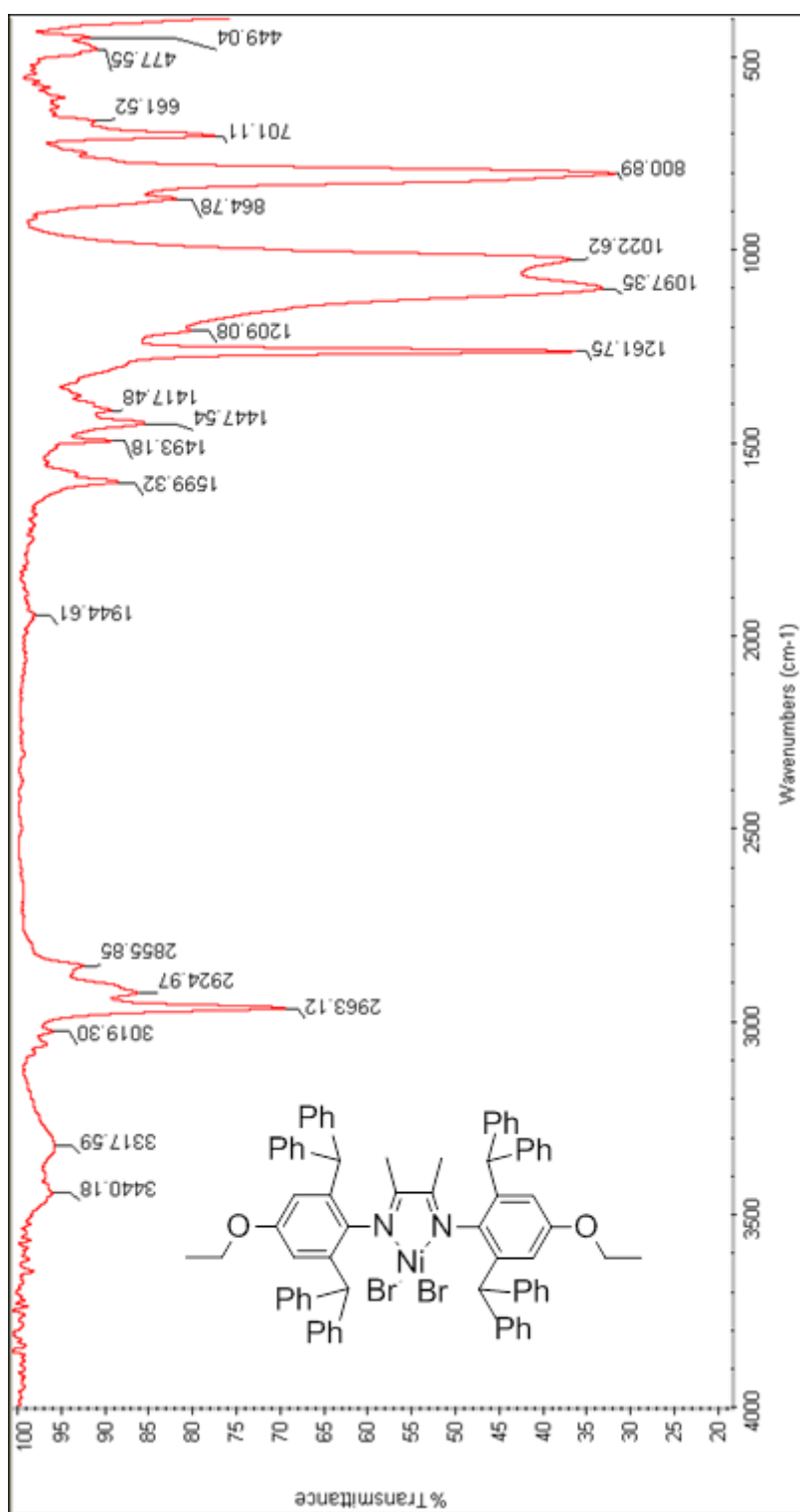
Component Name Average

Nitrogen%	2.822867393
Carbon%	87.98144531
Hydrogen%	6.192890644
Sulphur%	0



$C_{72}H_{64}N_2O_2$	Calc.	Found
Carbon %	87.41	87.98
Hydrogen %	6.52	6.19
Nitrogen %	2.83	2.82

شکل ۱۱-۴ نتایج آنالیز عنصری ترکیب (۲).



شکل ۴-۱۲ طیف FT-IR ترکیب (۳).

Eager 300 Summarize Results

Date : 11/03/2017 at 11:25:37

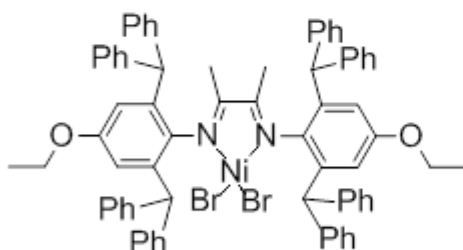
Method Name : NCHS

Method Filename : Copy of Copy of N C H S-bkp .mth

Filename	AS Method	Vial				
-----						
kimiaghalam-65						
#	Group	Sample Name	Type	Weig.	Pro.F	---
-----						
65	1	NiL2-3	UNK	0.737	6.25	---
Component name	Element	%				
-----						
Nitrogen%		1.884576082				
Carbon%		72.12593079				
Hydrogen%		5.733255386				
Sulphur%		0				

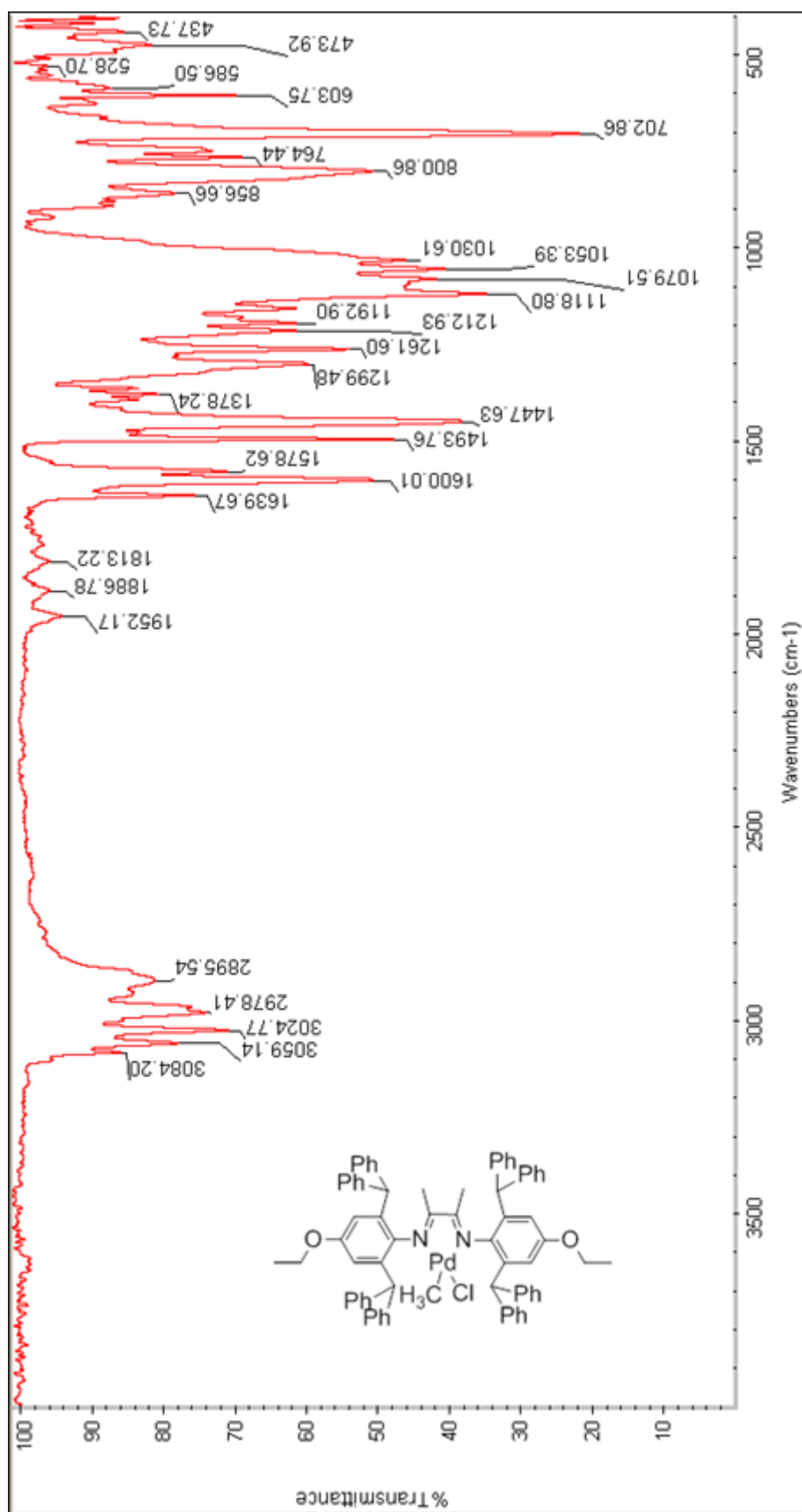
1 Sample(s) in Group No : 1

Component Name	Average
-----	
Nitrogen%	1.884576082
Carbon%	72.12593079
Hydrogen%	5.733255386
Sulphur%	0



$C_{72}H_{64}Br_2N_2NiO_2$	Calc.	Found
Carbon %	71.60	72.12
Hydrogen%	5.34	5.73
Nitrogen %	2.32	1.88

شکل ۴-۱۳ آنالیز عنصری ترکیب (۳).



شکل ۴-۱۴ طیف FT-IR ترکیب (۴).

Eager 300 Summarize Results

Date : 03/12/2016 at 12:43:22

Method Name : NCHS

Method Filename : Copy of Copy of N C H S-bkp .mth

```

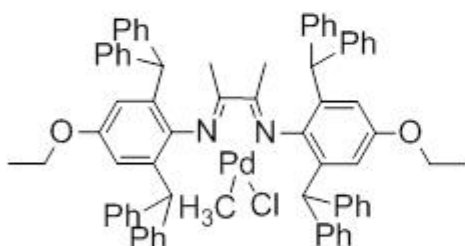
Filename          AS Method          Vial
-----
kimiagharam-111
#   Group Sample Name      Type Weig. Pro.F ---
-----
111 1    pdL2              UNK  0.754 6.25  ---
Component name  Element %
-----
Nitrogen%      2.25401783
Carbon%        75.77991486
Hydrogen%      5.628961563
Sulphur%       0
    
```

1 Sample(s) in Group No : 1

Component Name Average

```

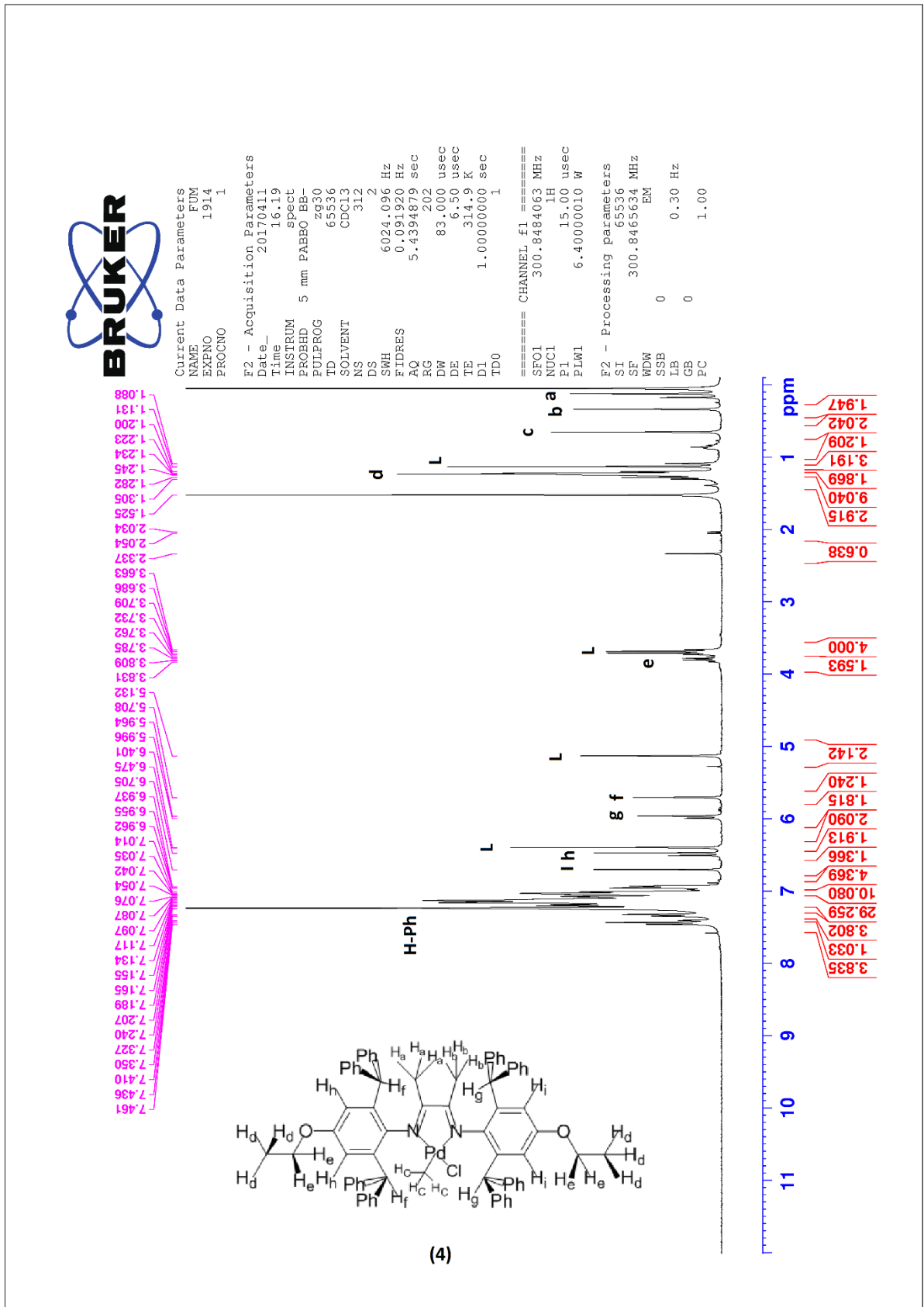
-----
Nitrogen%      2.25401783
Carbon%        75.77991486
Hydrogen%      5.628961563
Sulphur%       0
    
```



$C_{73}H_{67}ClN_2O_2Pd$	Calc.	Found
Carbon %	76.49	75.77
Hydrogen%	5.89	5.62
Nitrogen %	2.44	2.25

۱۵-۴ آنالیز عنصری ترکیب (۴).





شکل ۴-۱۶ طیف  $^{13}\text{C}$ HNMR ترکیب (۴)، پیکهای مشخص شده با حرف L مربوط به ناخالصی لیگاند می باشد.

Dr. Zohori- code Pd (Kimiaghajam) -

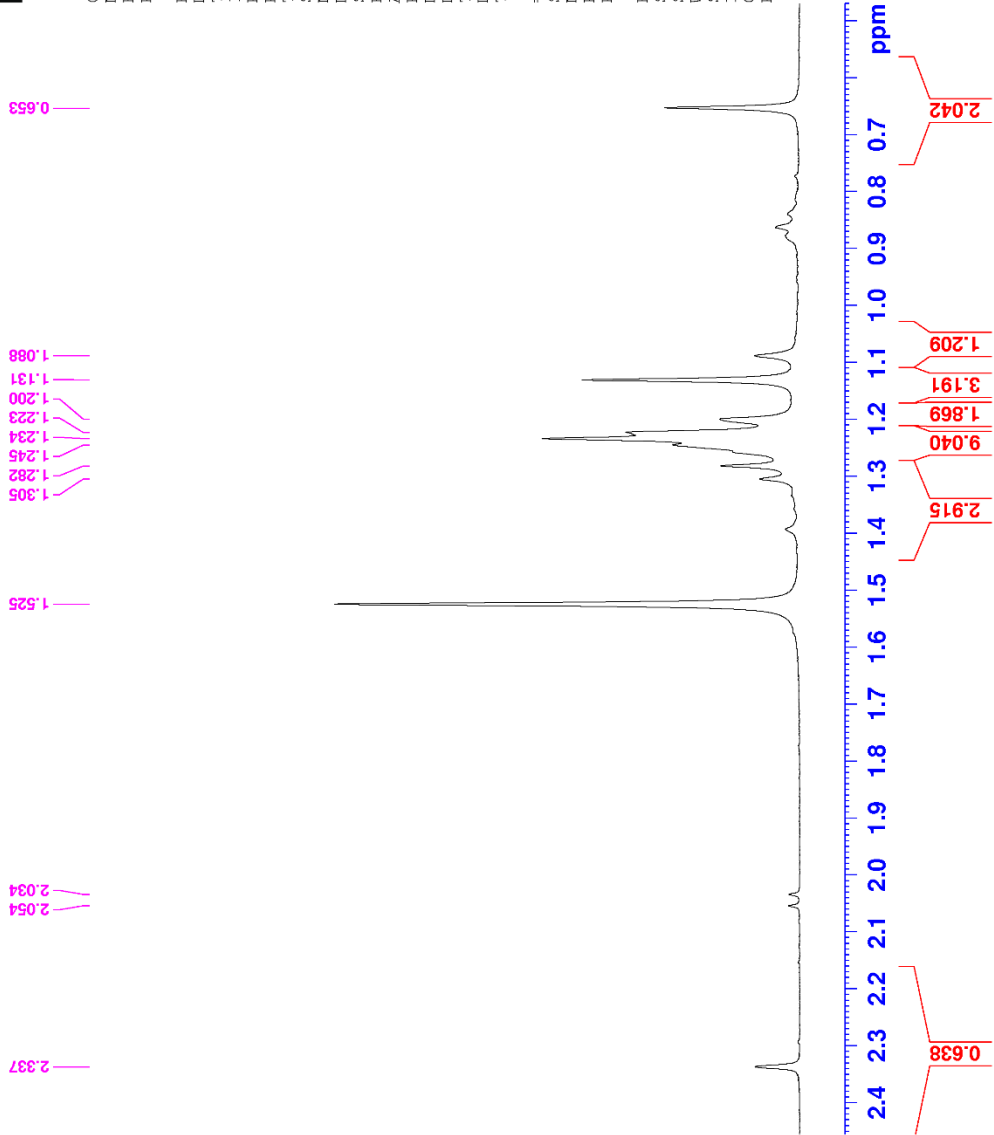


Current Data Parameters  
NAME FUM  
EXPNO 1914  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20170411  
Time\_ 16.19  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 312  
DS 2  
SWH 6024.096 Hz  
FIDRES 0.091920 Hz  
AQ 5.4394879 sec  
RG 202  
DW 83.000 usec  
DE 6.50 usec  
TE 314.9 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====  
SFO1 300.8484063 MHz  
NUC1 1H  
P1 15.00 usec  
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
SI 65536  
SF 300.8485634 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00



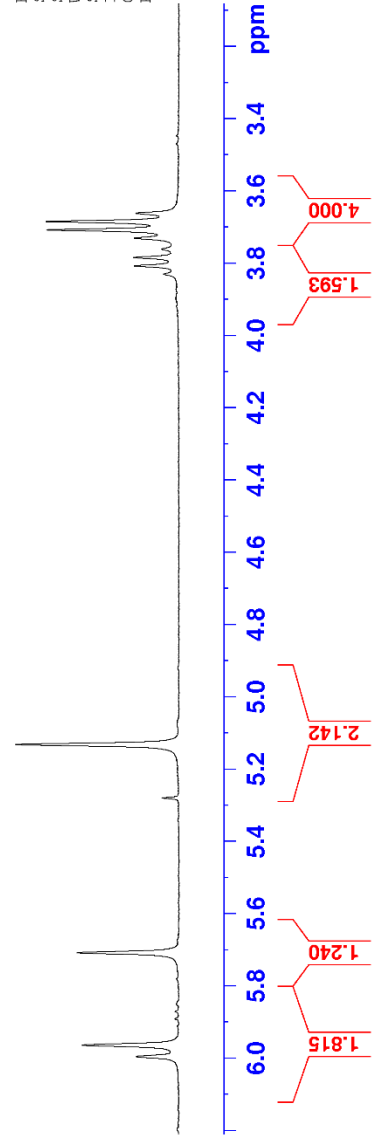
شكل ٤-١٧ طيف <sup>13</sup>C NMR تركيب (٤).

Dr. Zohori- code Pd (Kimiaghajam) -



5.996  
5.964  
5.708  
5.132  
3.831  
3.809  
3.785  
3.762  
3.732  
3.709  
3.686  
3.663

Current Data Parameters  
NAME FUM  
EXPNO 1914  
PROCNO 1  
F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20170411  
Time 16.19  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 312  
DS 2  
SWH 6024.096 Hz  
FIDRES 0.091920 Hz  
AQ 5.4394879 sec  
RG 202  
DW 83.000 usec  
DE 6.50 usec  
TE 314.9 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1  
===== CHANNEL f1 =====  
SFO1 300.8484063 MHz  
NUC1 1H  
P1 15.00 usec  
PLW1 6.40000010 W  
F2 - Processing parameters  
SI 65536  
SF 300.8485634 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00



شكل ٤-١٨ طيف  $^{13}\text{C}$ HNMR تركيب (٤).

Dr. Zohori- code Pd (Kimiaghajam) -

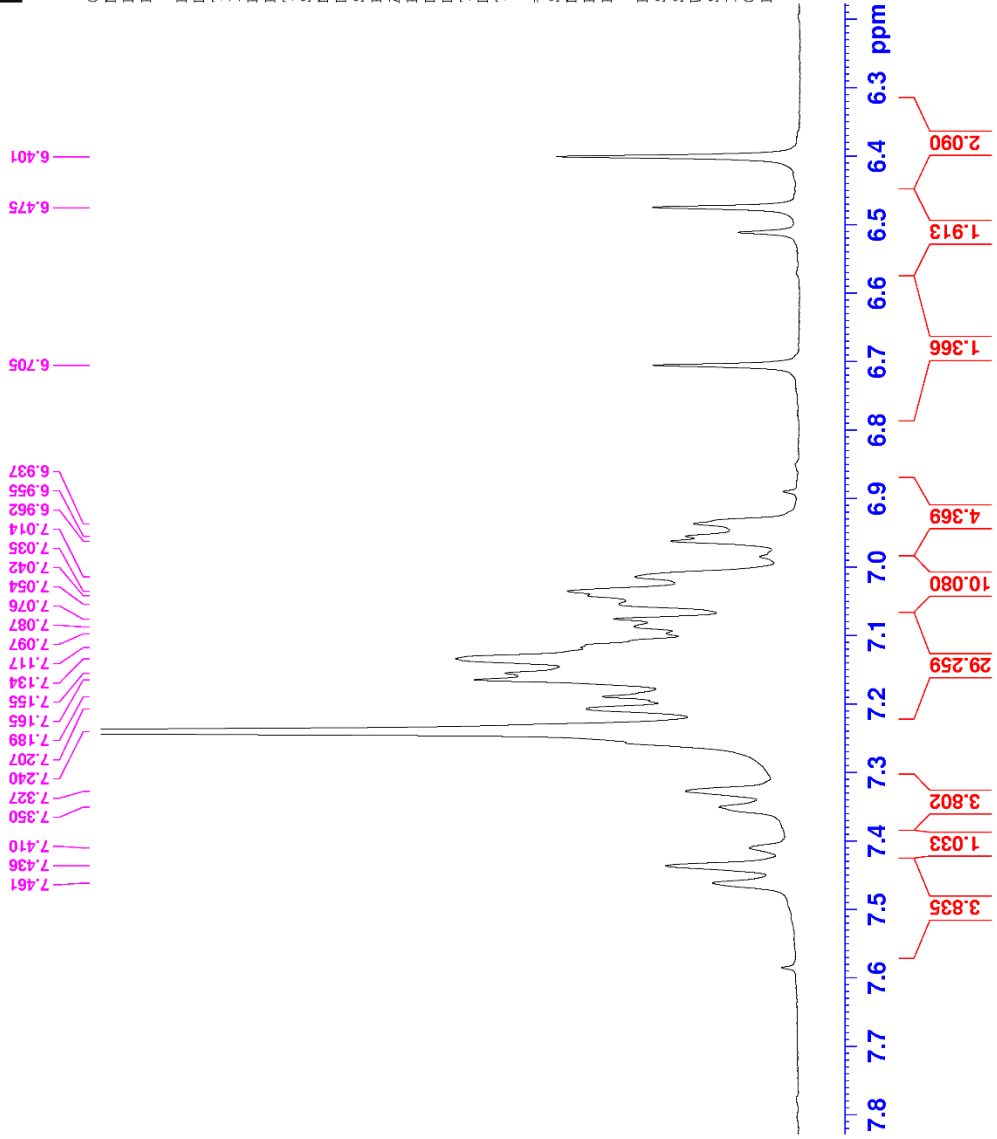


Current Data Parameters  
NAME FUM  
EXPNO 1914  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20170411  
Time\_ 16.19  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT CDC13  
NS 312  
DS 2  
SWH 6024.096 Hz  
FIDRES 0.091920 Hz  
AQ 5.4394879 sec  
RG 202  
DW 83.000 usec  
DE 6.50 usec  
TE 314.9 K  
D1 1.00000000 sec  
TD0 1

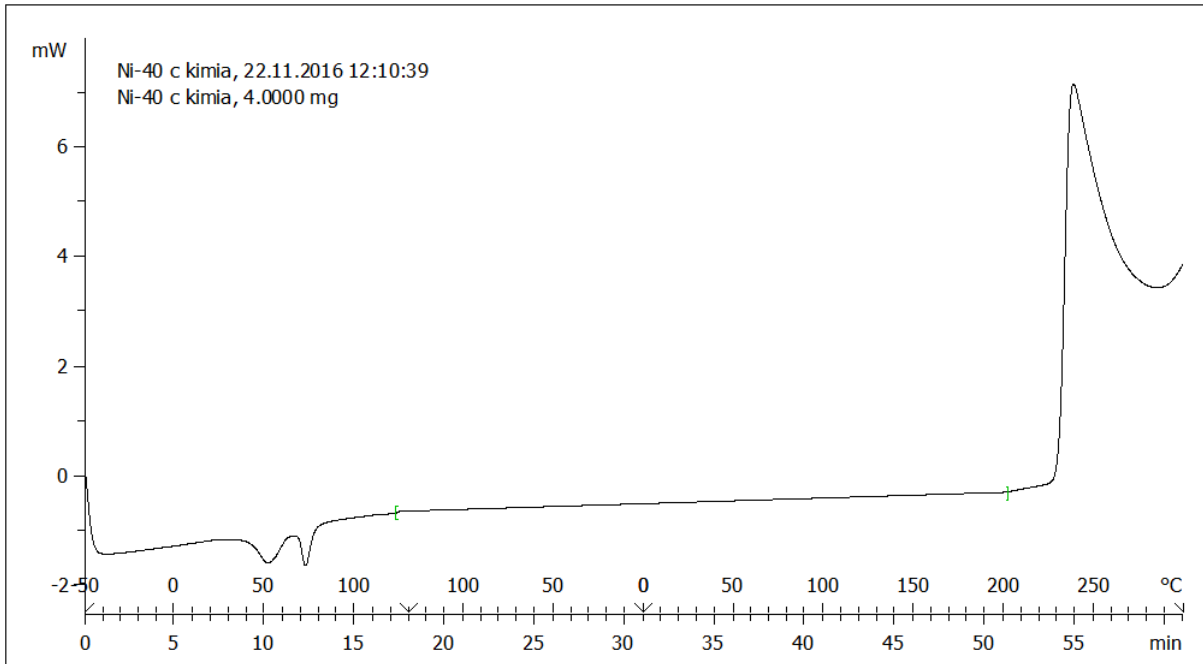
==== CHANNEL f1 =====  
SFO1 300.8484063 MHz  
NUC1 1H  
P1 15.00 usec  
PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters  
SI 65536  
SF 300.8485634 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00



شكل ٤-١٩ طيف  $^{13}\text{C}$ HNMR تركيب (٤).

^exo

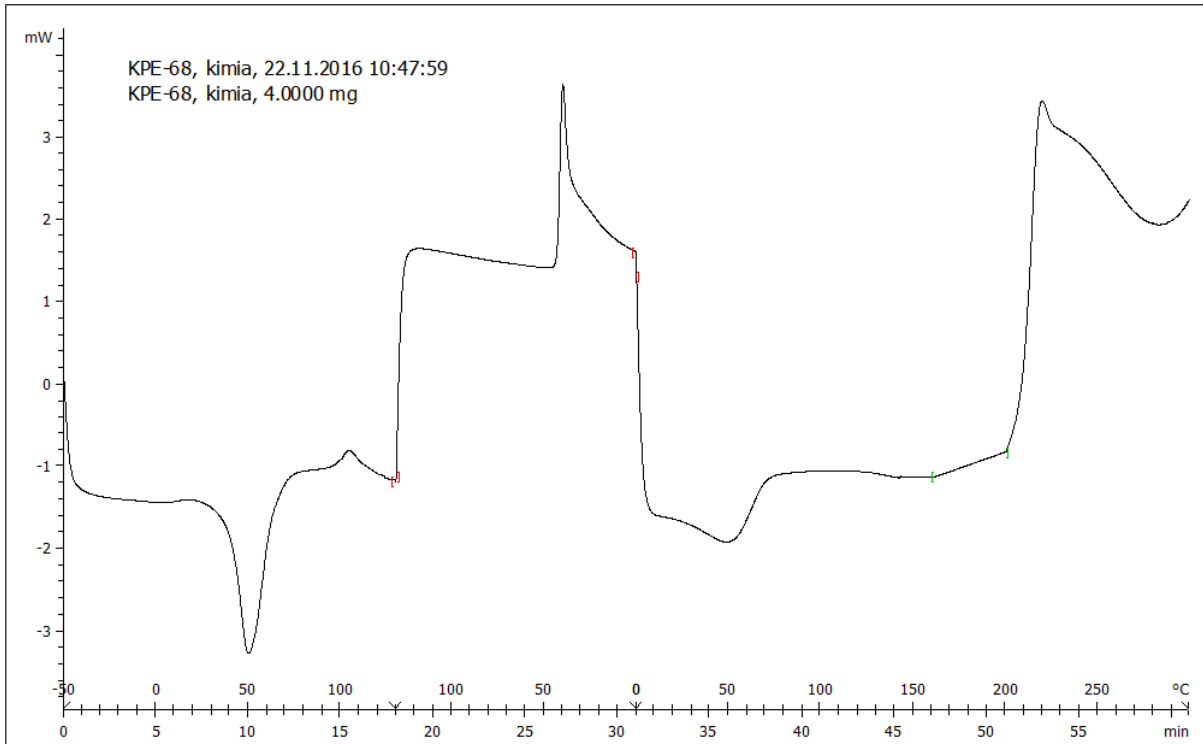


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۴-۲۰ ترموگرام DSC نمونه ۶.

^exo

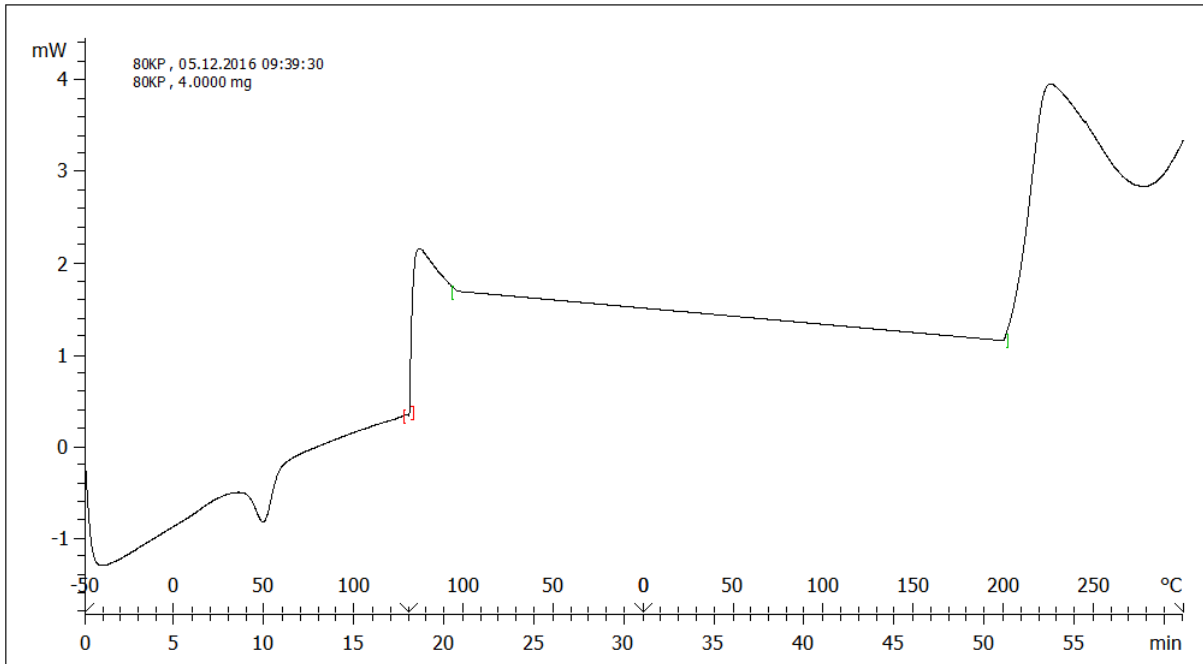


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۴-۲۱ ترموگرام DSC نمونه ۷.

^exo

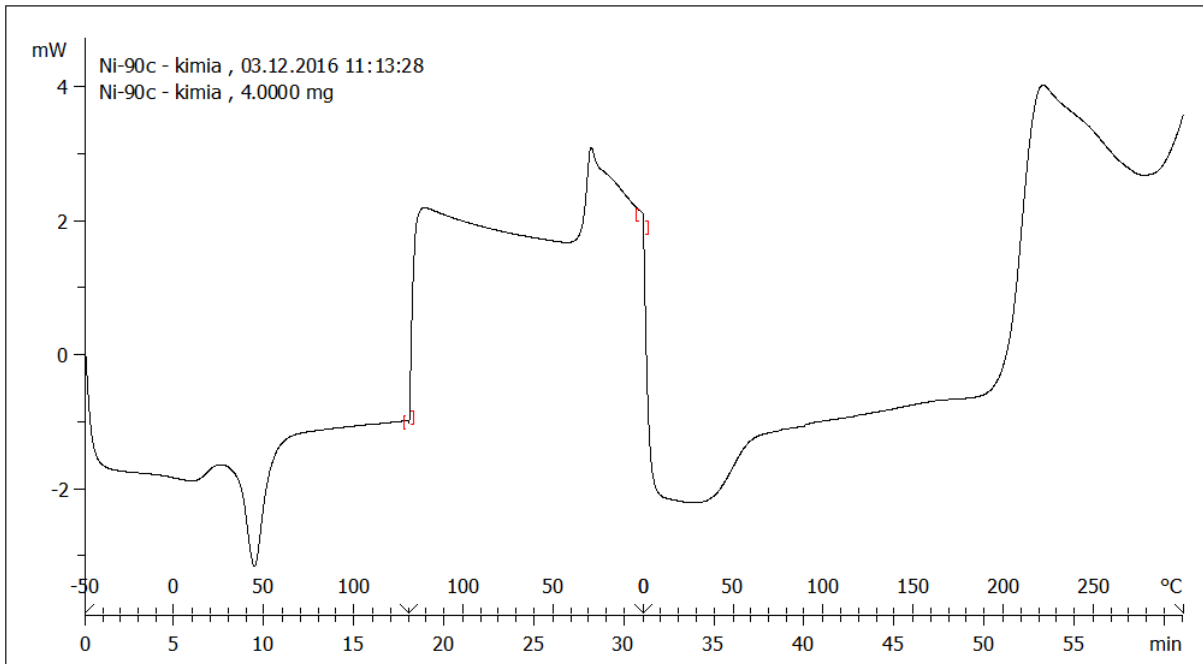


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۲۲-۴ ترموگرام DSC نمونه ۸.

^exo

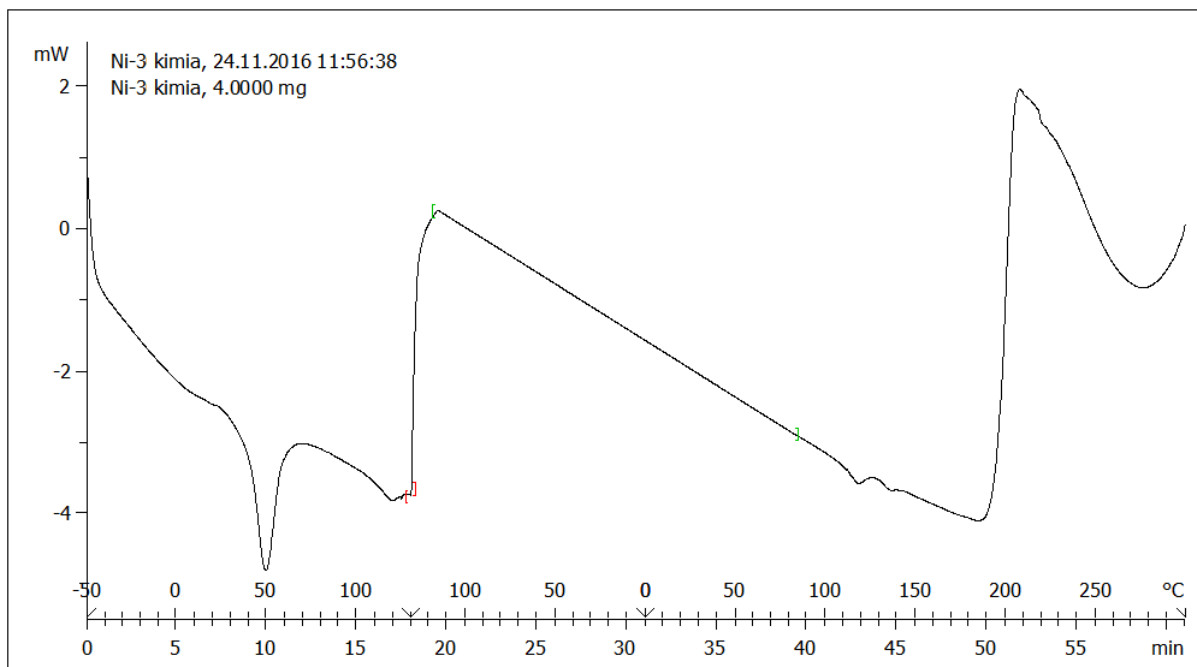


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۲۳-۴ ترموگرام DSC نمونه ۹.

^exo

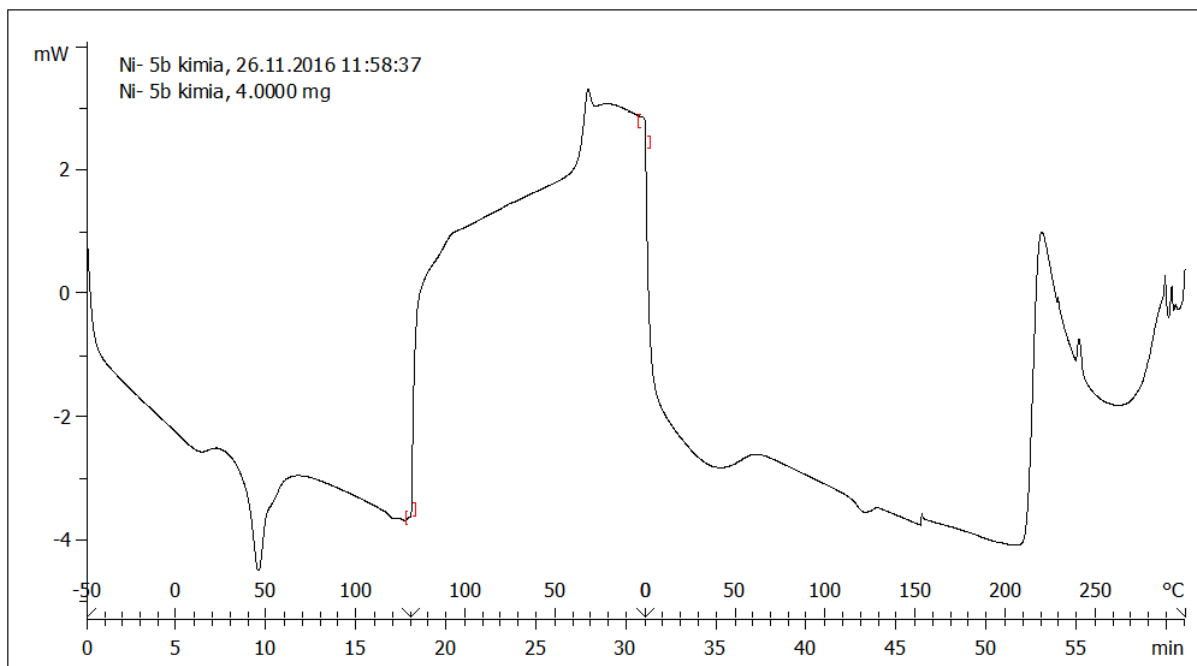


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۴-۲۴ ترموگرام DSC نمونه ۱۲.

^exo

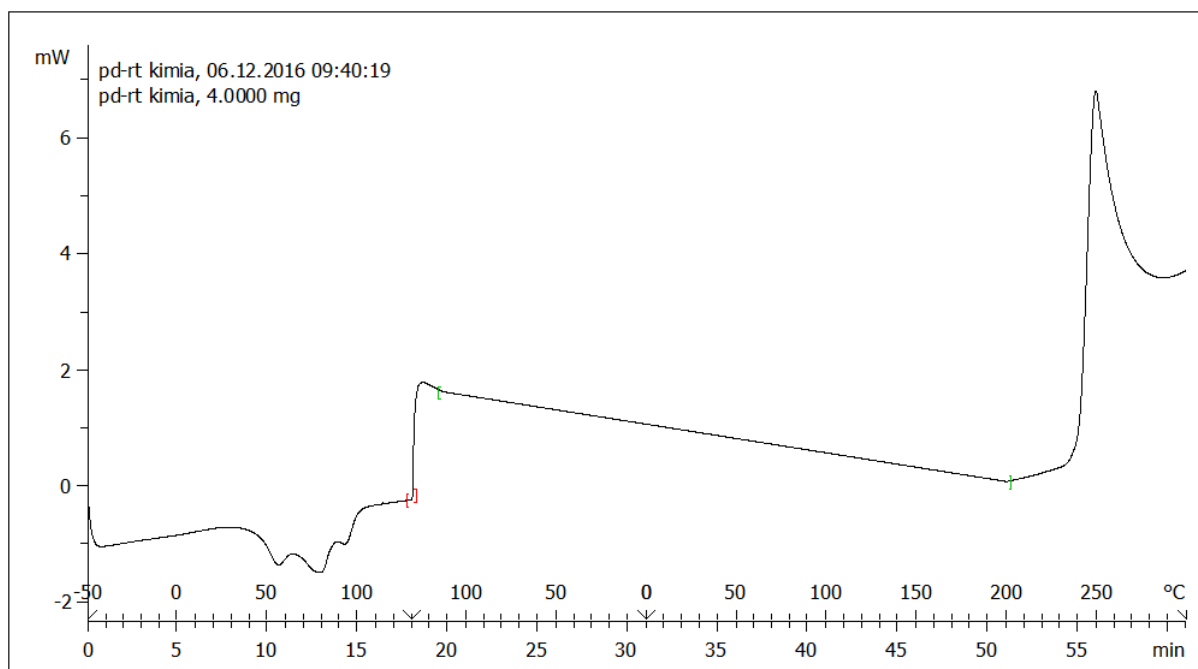


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۴-۲۵ ترموگرام DSC نمونه ۱۳.

^exo

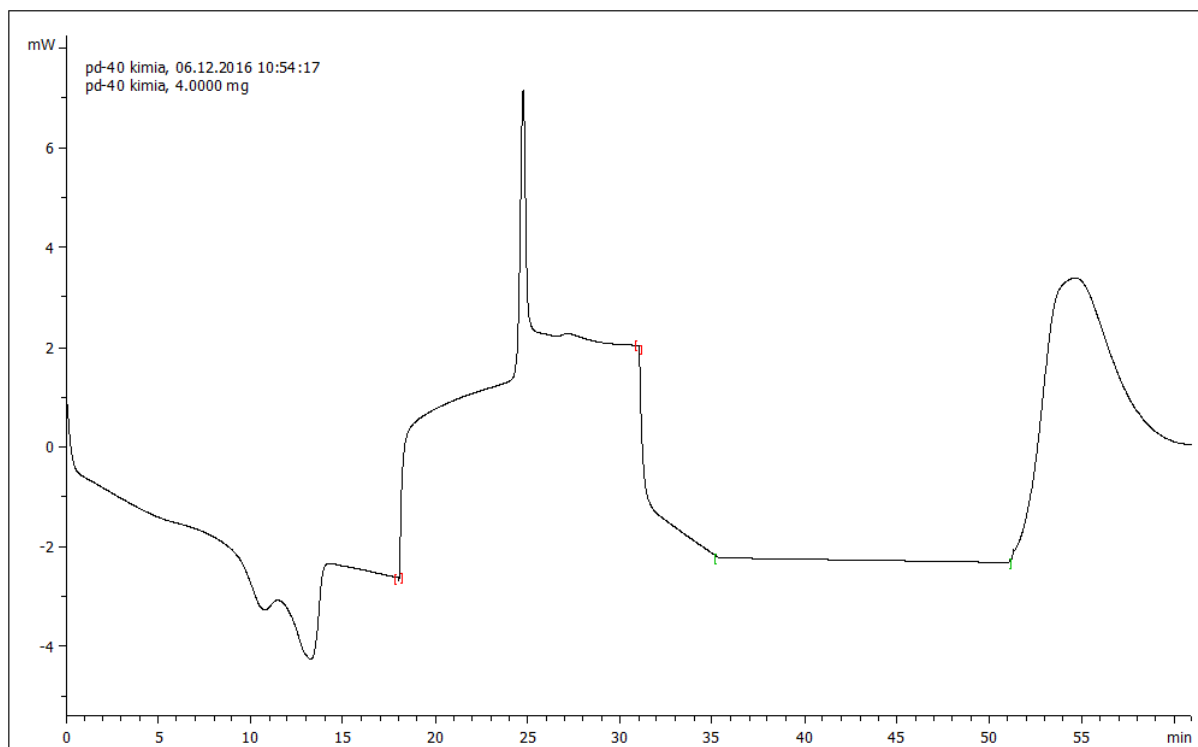


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۲۶-۴ ترموگرام DSC نمونه ۱۷.

^exo



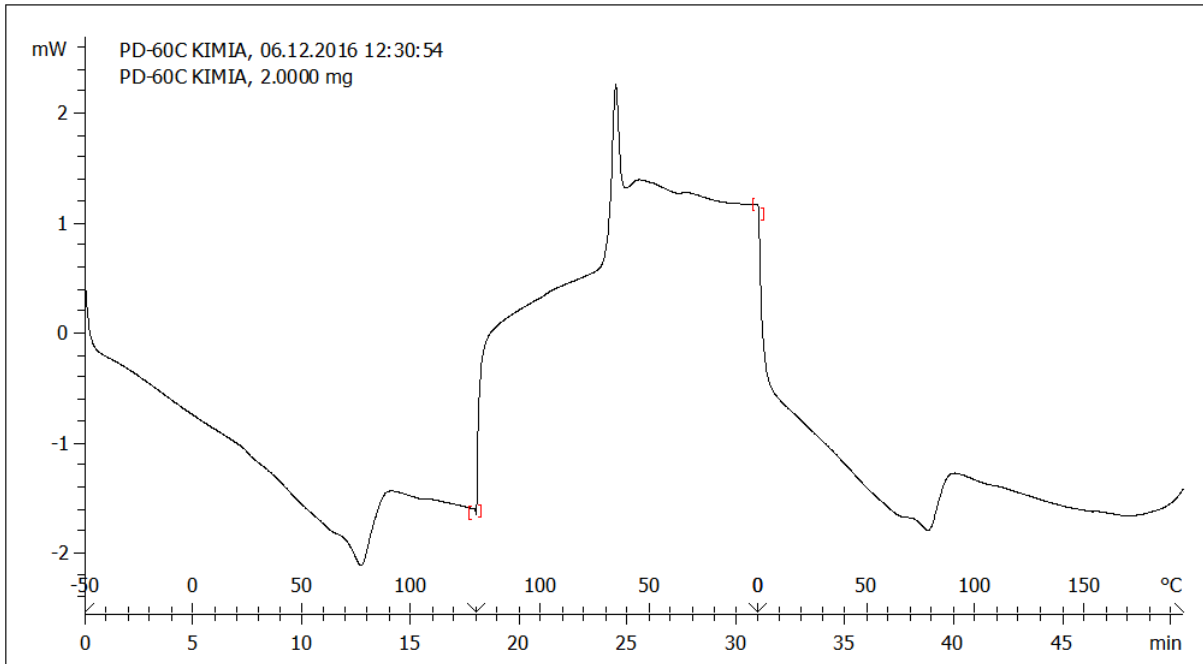
Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۲۷-۴ ترموگرام DSC نمونه ۱۸.



^exo

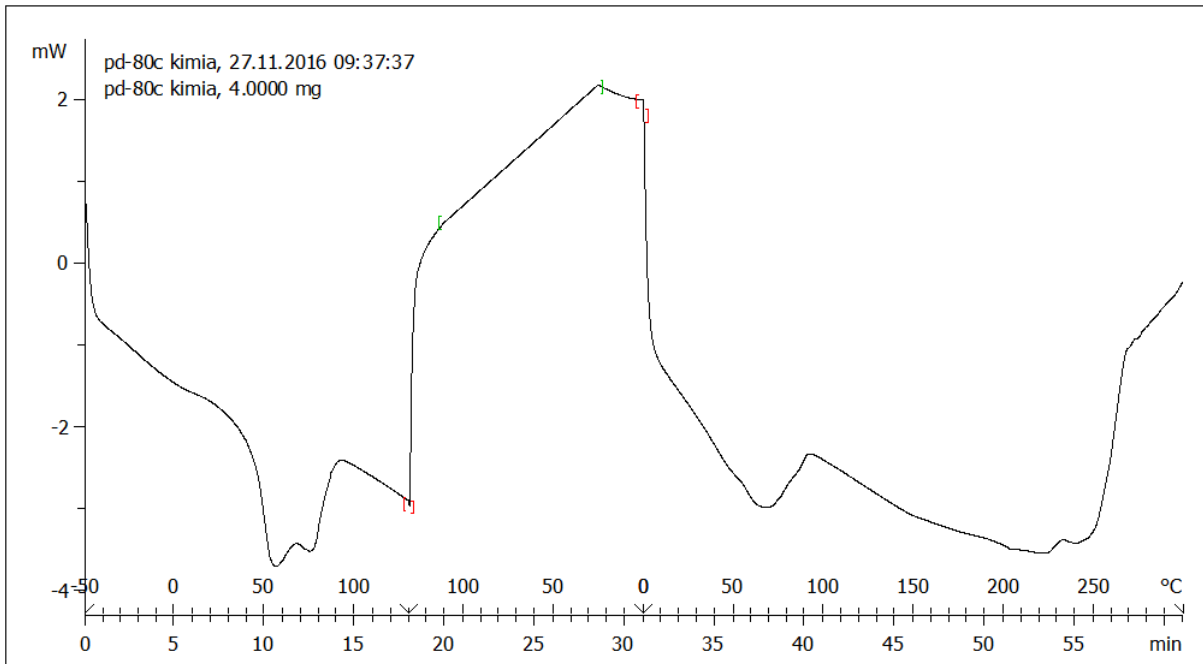


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۴-۲۸ ترموگرام DSC نمونه ۱۹.

^exo

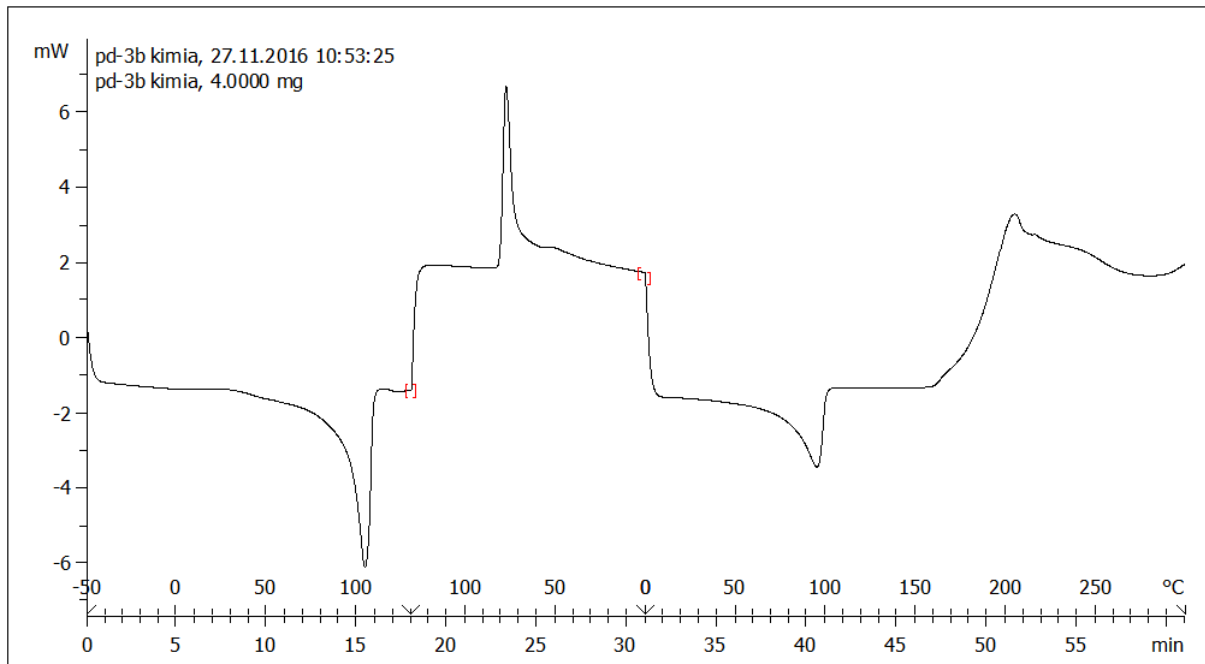


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۴-۲۹ ترموگرام DSC نمونه ۲۰.

^exo

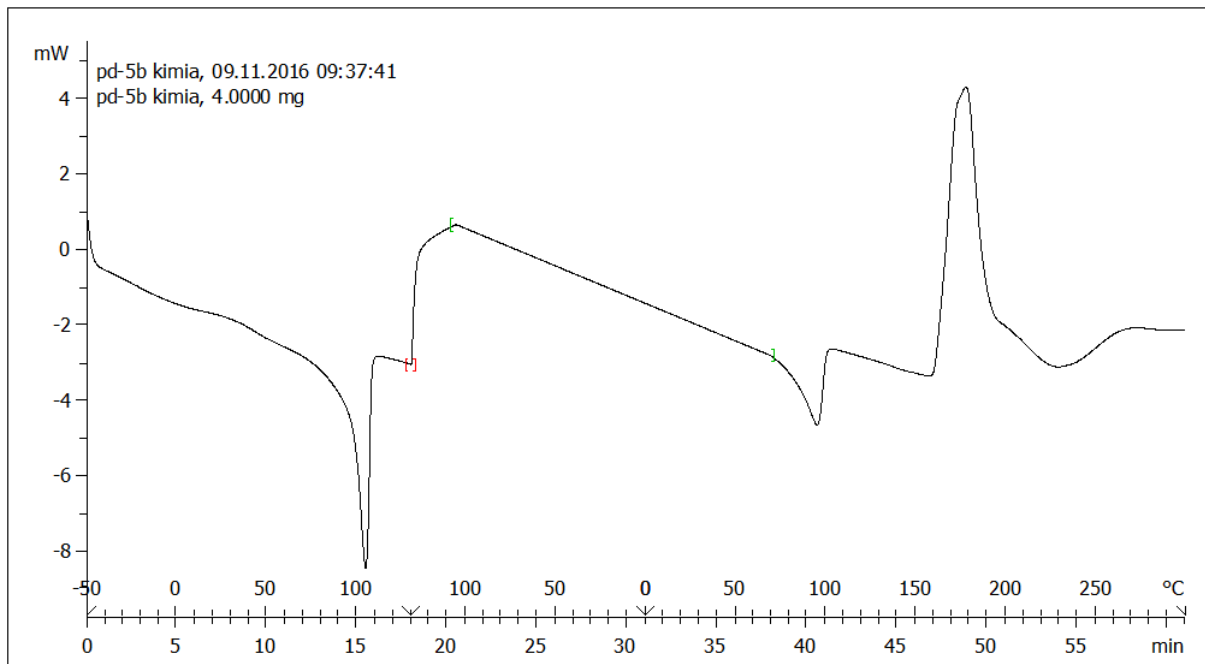


Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

شکل ۴-۳۰ ترموگرام DSC نمونه ۲۲.

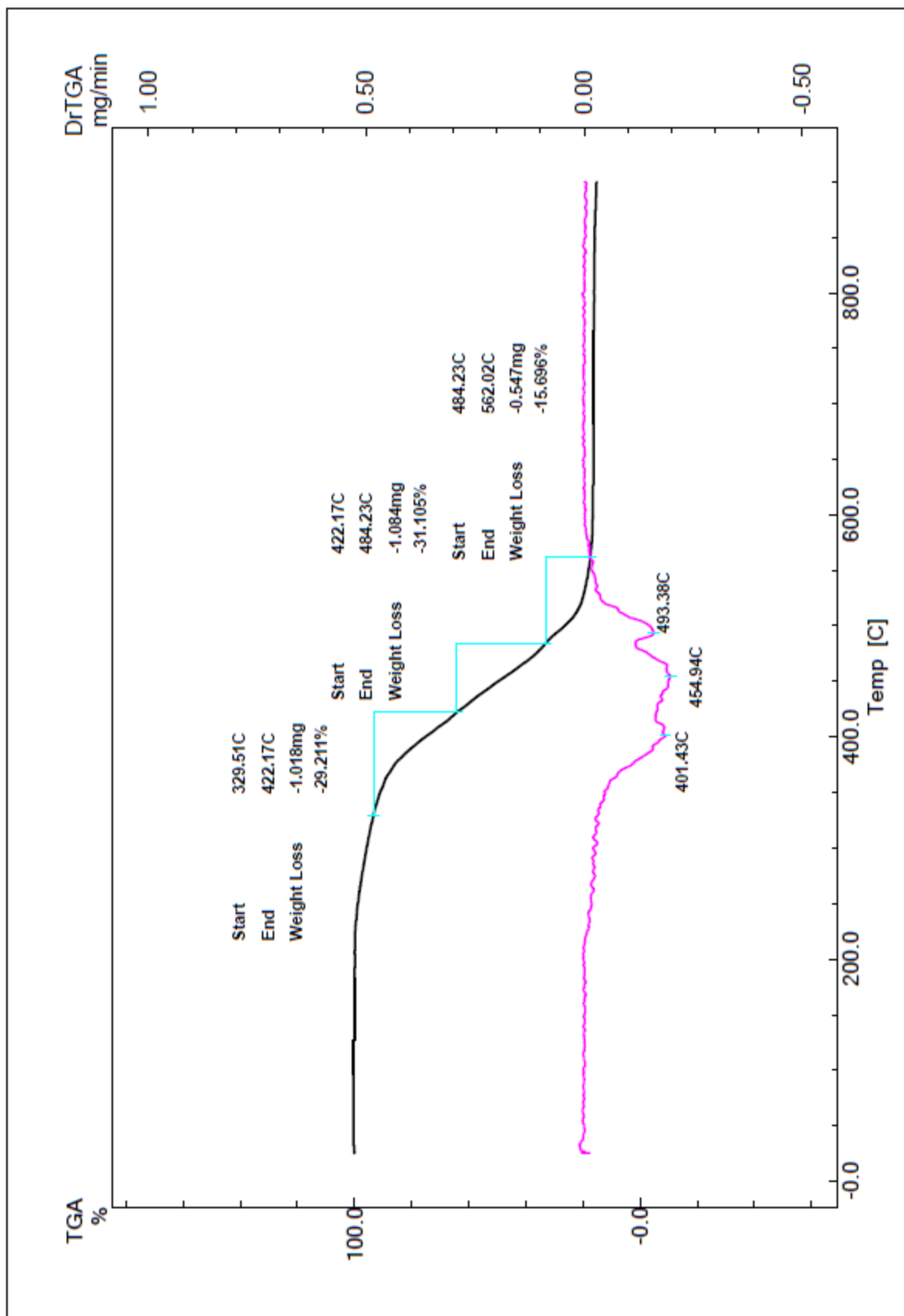
^exo



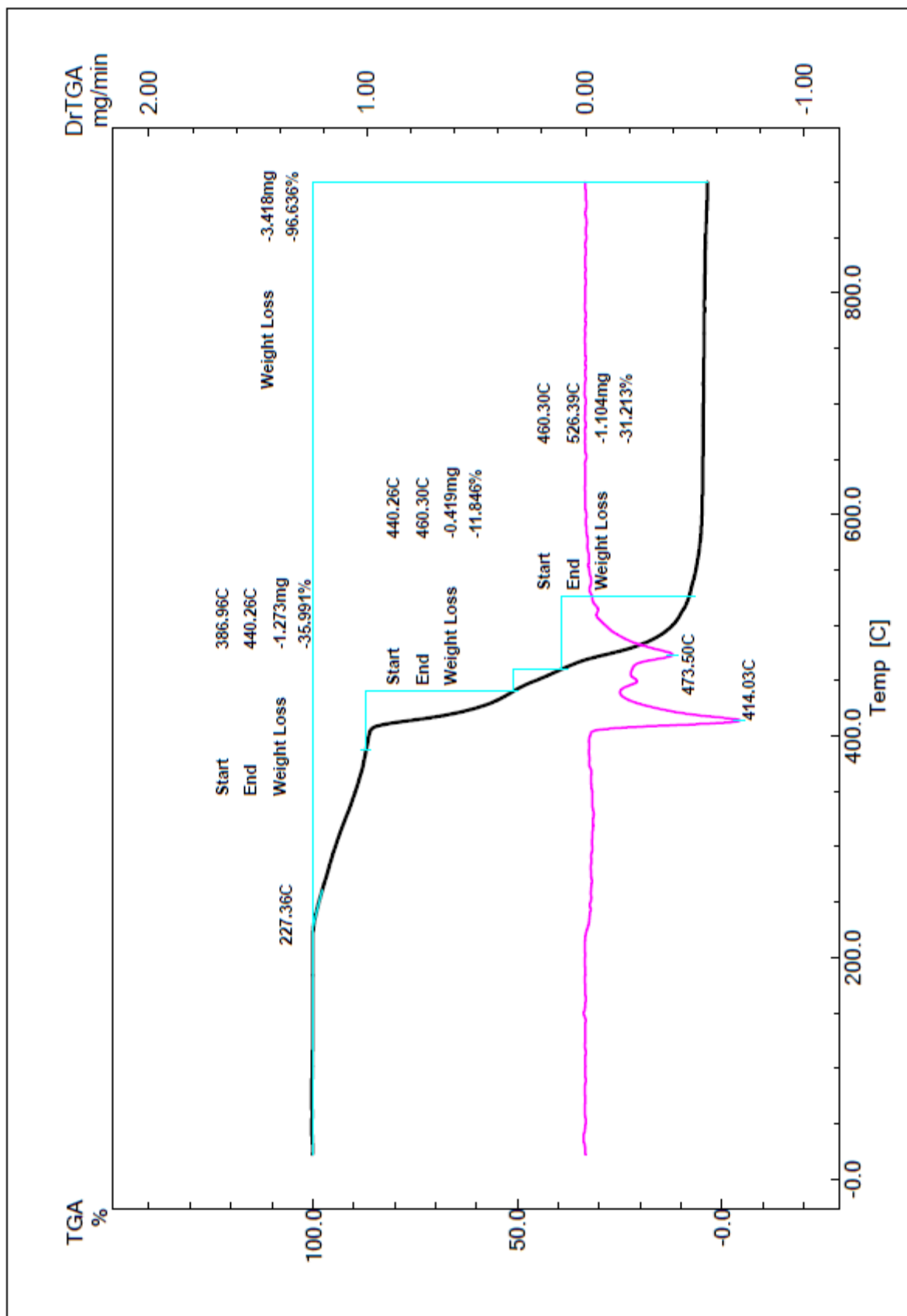
Lab: METTLER

STAR<sup>e</sup> SW 12.00

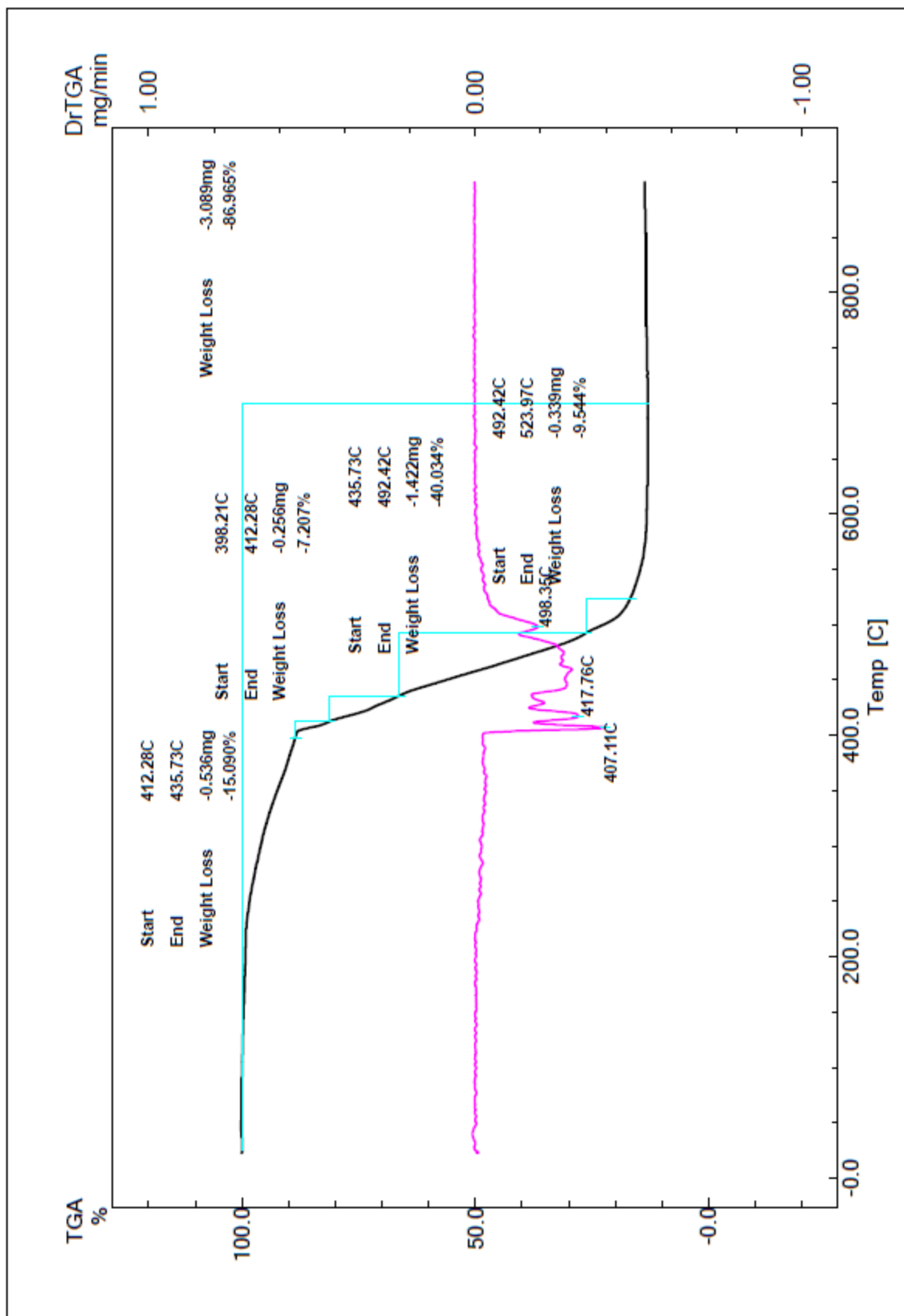
شکل ۴-۳۱ ترموگرام DSC نمونه ۲۳.



شکل ۴-۳۲ ترموگرام آنالیز گرماسنجی حرارتی نمونه ۹ (جرم مورد استفاده ۳/۴۸۵ mg).

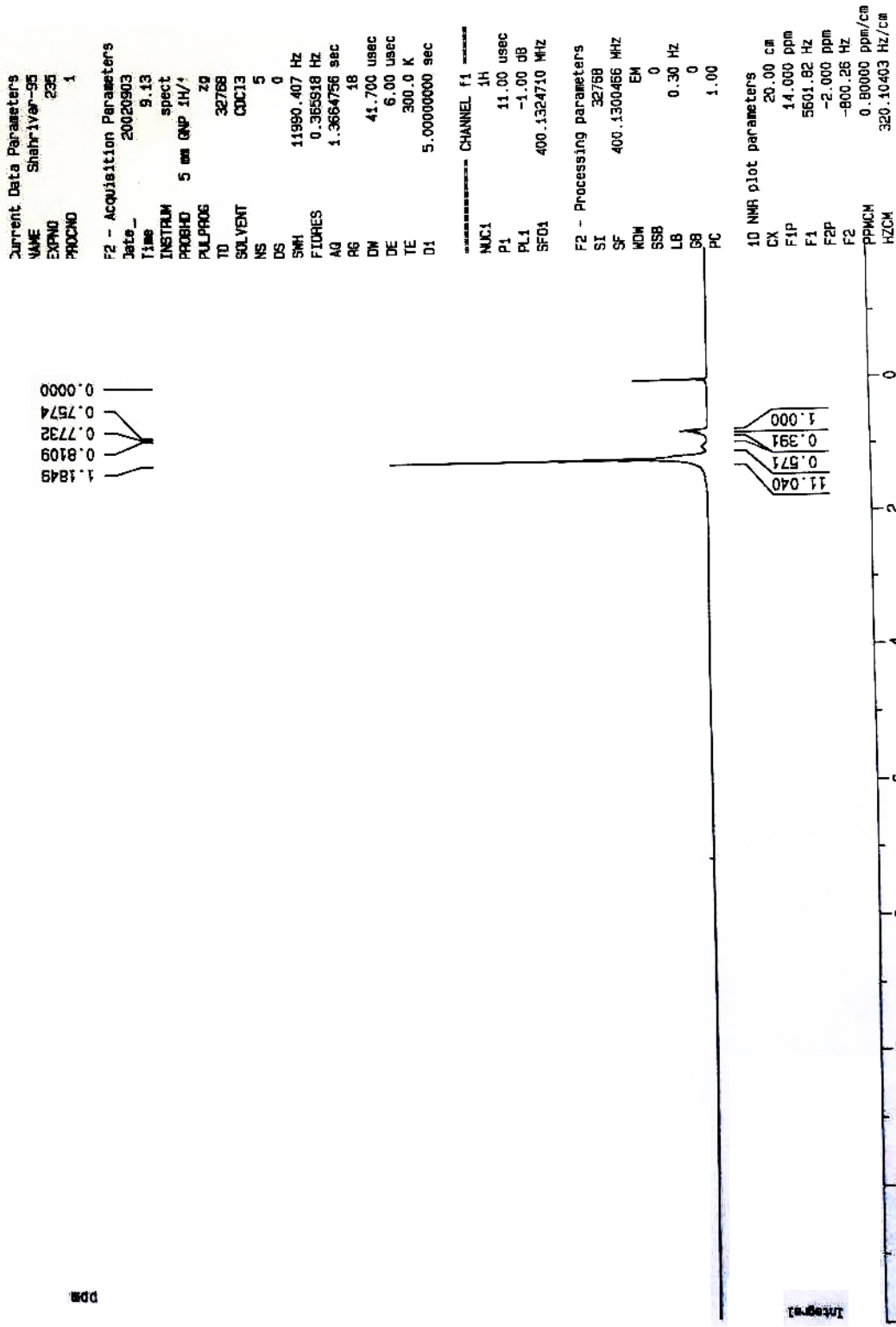


شکل ۴-۳۳ ترموگرام آنالیز گرماسنجی حرارتی نمونه ۱۸ (جرم مورد استفاده ۳/۵۳۷ mg).

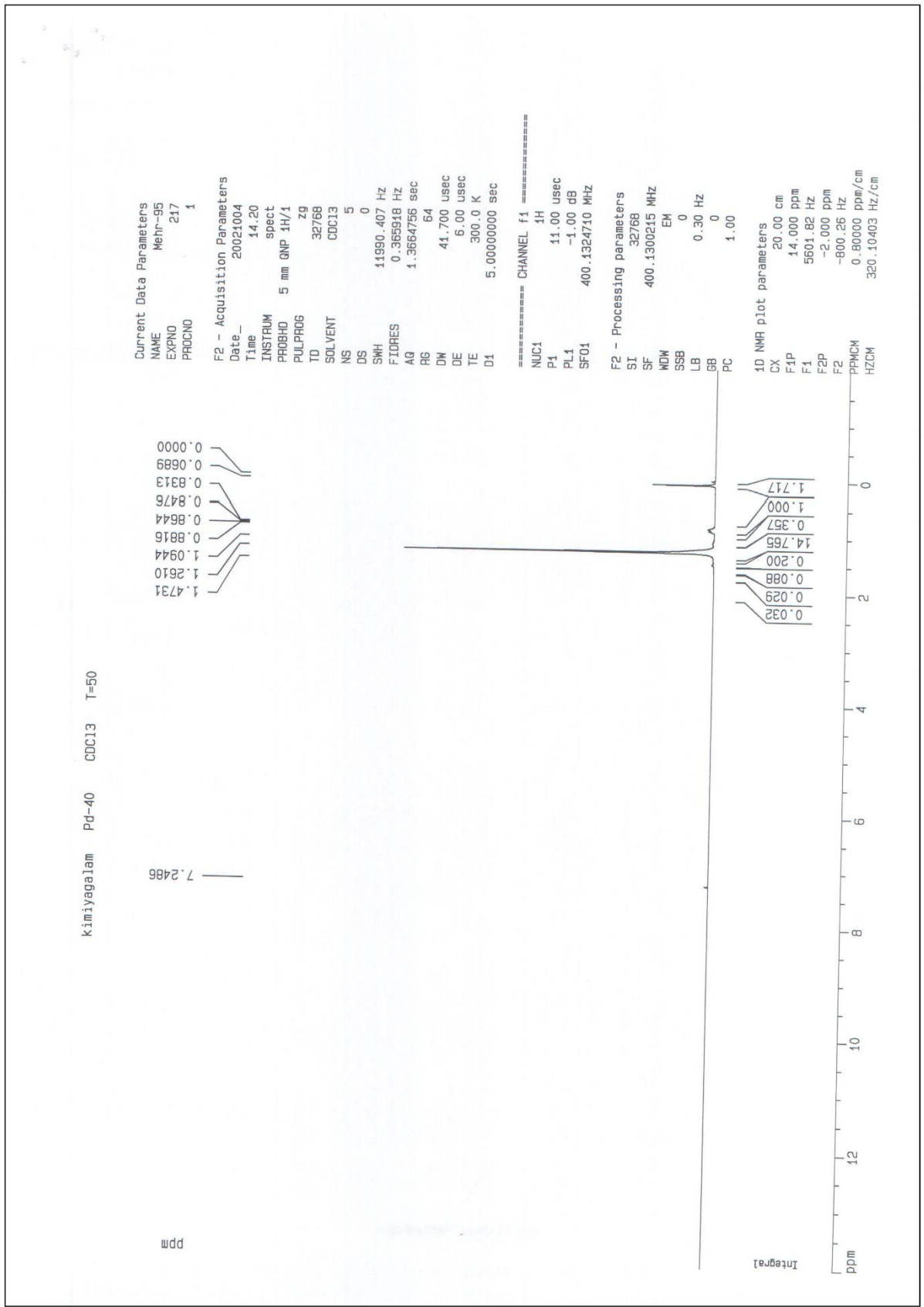


شکل ۴-۳۴ ترموگرام آنالیز گرماسنجی حرارتی نمونه ۲۵ (جرم مورد استفاده ۳/۵۵۲ mg).

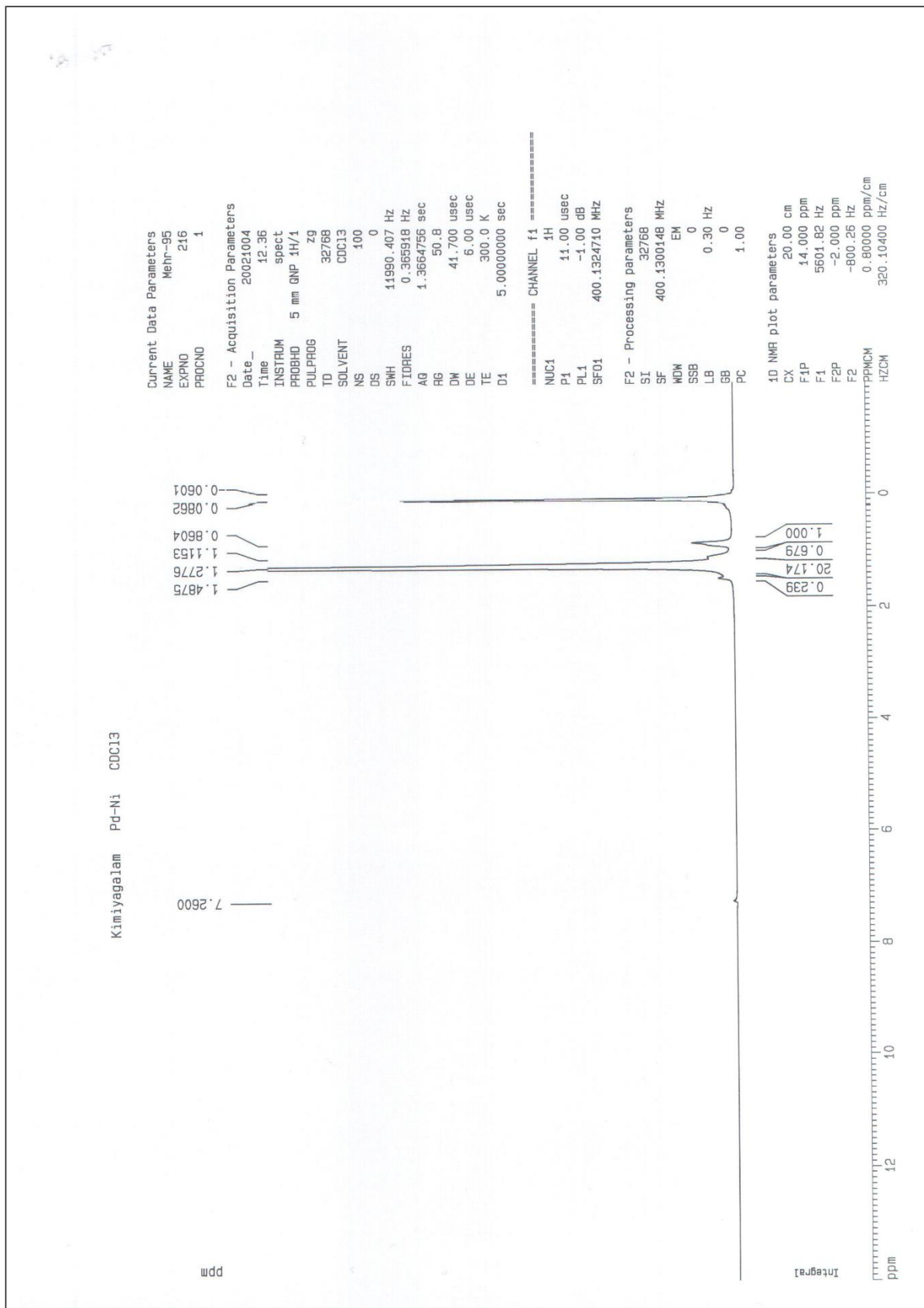
{inyagelan N190 CDC13



شکل ۴-۳۵ طیف  $^1\text{H}$ NMR نمونه پلی اتیلن ۹.

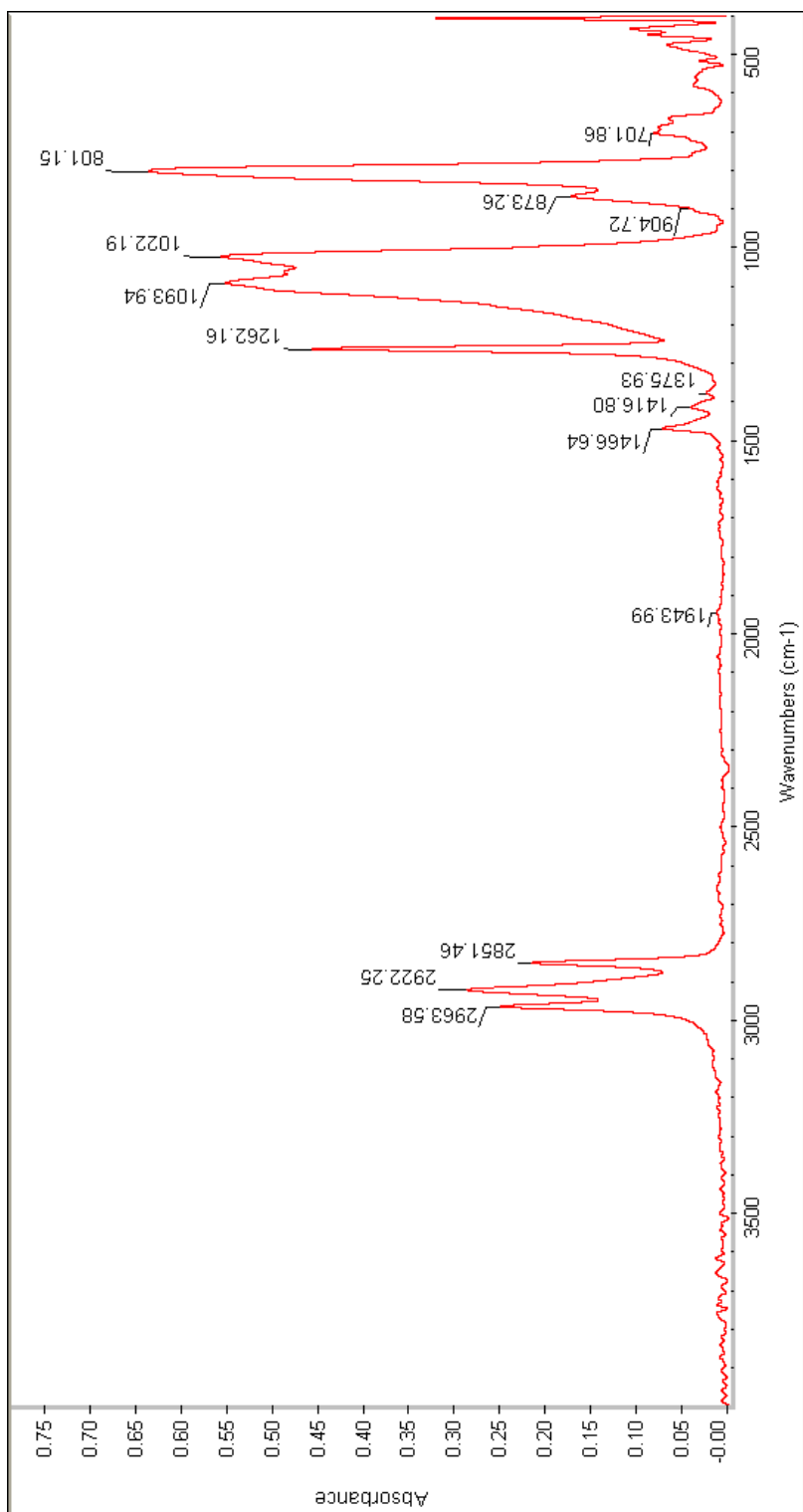


شکل ۴-۳۶ طیف  $^1\text{H}$ NMR نمونه پلی اتیلن ۱۸.

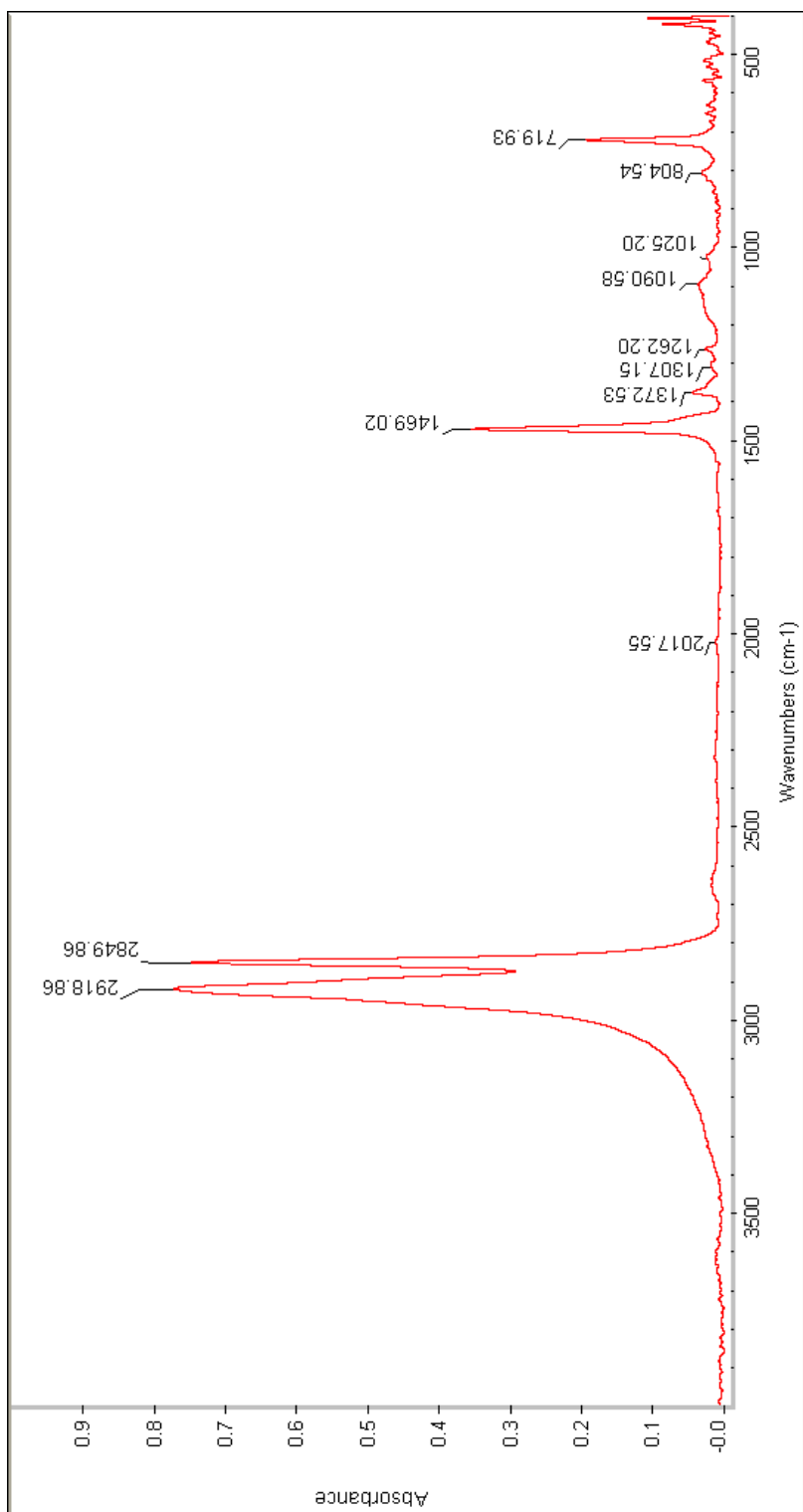


شکل ۴-۳۷ طیف <sup>1</sup>H NMR نمونه پلی اتیلن ۲۵.

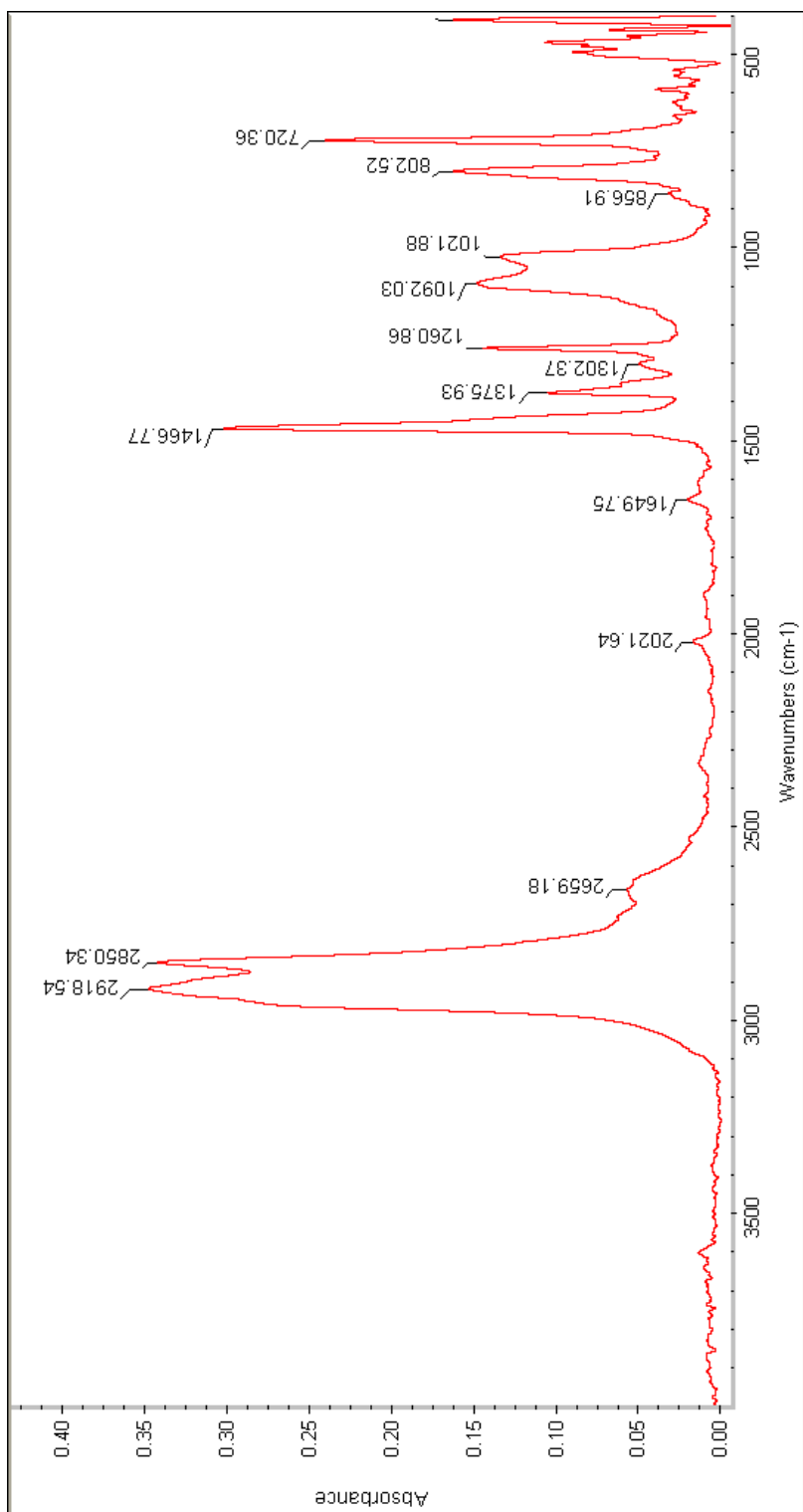




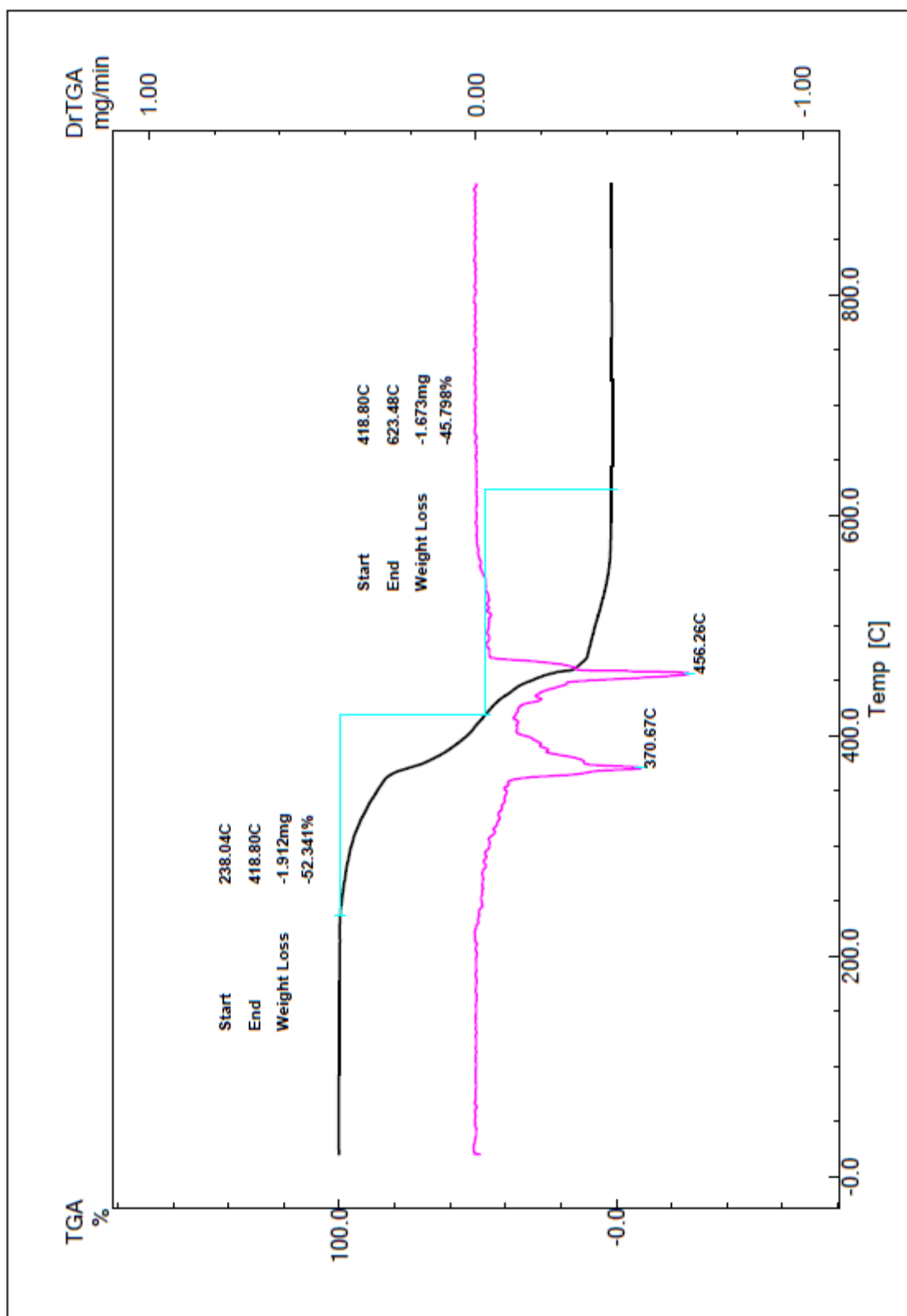
شکل ۴-۳۸ طیف FT-IR نمونه پلی اتیلن ۷.



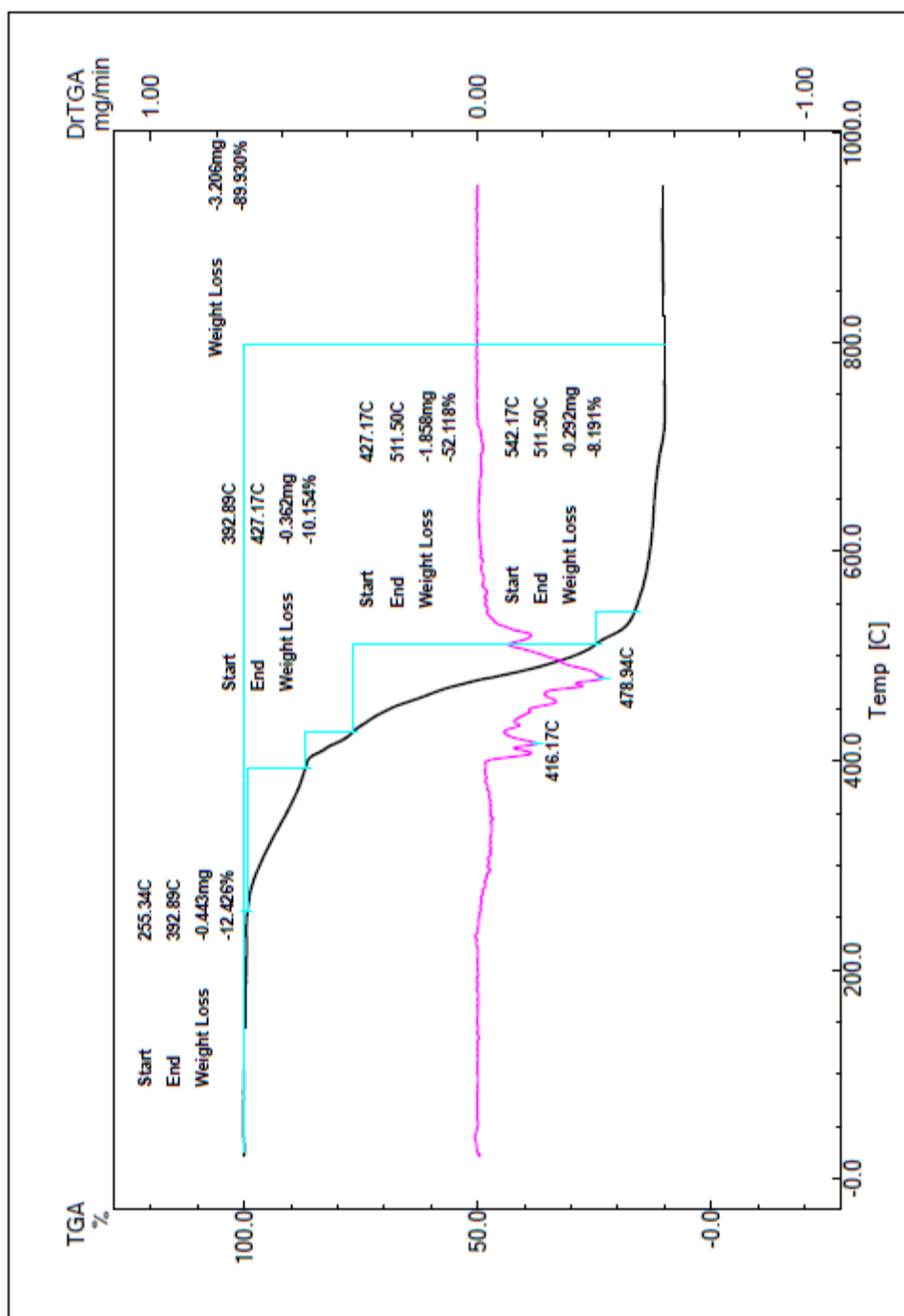
شکل ۴-۳۹ طیف FT-IR نمونه پلی اتیلن ۲۳.



شکل ۴-۴۰ طیف FT-IR نمونه پلی اتیلن ۳۱.



شکل ۴-۴۱ ترموگرام آنالیز گرماسنجی حرارتی نمونه ۳۴ (جرم مورد استفاده ۳/۶۵۳ mg).



شکل ۴-۴ ترموگرام آنالیز گرماسنجی حرارتی نمونه ۳۵ (جرم مورد استفاده ۳/۵۶۵ mg).



- [<sup>١</sup>] S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, (1999), "Low-temperature spectroscopic observation of chain growth and migratory insertion barriers in ( $\alpha$ -diimine) Ni (II) olefin polymerization catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, pp 10634-10635.
- [<sup>٢</sup>] S. Ahmadjo, S. Damavandi, G. H. Zohuri, A. Farhadipour, N. Samadieh, Z. Etemadinia, (2017), "Synthesis and application of fluorinated  $\alpha$ -diimine nickel catalyst for ethylene polymerization: deactivation mechanism", *Polym. Bull.*, 74, pp 3819-3832.
- [<sup>٣</sup>] M. Khoshsefat, N. Beheshti, G. H. Zohuri, S. Ahmadjo, S. Soleimanzadegan, (2016), "Practical and theoretical study on the  $\alpha$ -substituent effect on  $\alpha$ -diimine Nickel (II) and Cobalt (II)-based catalysts for polymerization of ethylene", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, 58, pp 487-494.
- [<sup>٤</sup>] S. Damavandi, N. Samadieh, S. Ahmadjo, Z. Etemadinia, G. H. Zohuri, (2015), "Novel Ni-based FI catalyst for ethylene polymerization", *Eur. Polym. J.*, 64, pp 118-125.
- [<sup>٥</sup>] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, (1995), "New Pd (II) and Ni (II) based catalysts for polymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, 117, pp 6414-6415.
- [<sup>٦</sup>] R. Sandaross, T. Cuenca, G. H. Zohuri, S. Damavandi, S. Ahmadjo, (2012), *Titanium (IV) and Nickel (II) Catalysts Based on Anilinetropone Ligands*, InTech, Chapter 10, pp 223-244.
- [<sup>٧</sup>] S. M. Mortazavi, H. Jafarian, M. Ahmadi, S. Ahmadjo, (2016), "Characteristics of linear/branched polyethylene reactor blends synthesized by metallocene/late transitional metal hybrid catalysts", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 123, pp 1469-1478.
- [<sup>٨</sup>] S. Ahmadjo, S. Dehghani, G. H. Zohuri, G. R. Nejabat, H. Jafarian, M. Ahmadi, S. M. Mortazavi, (2015), "Thermal behavior of polyethylene reactor alloys polymerized by Ziegler-Natta/Late transition metal hybrid catalyst", *Macromol. React. Eng.*, 9, pp 8-18.
- [<sup>٩</sup>] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, (1996), "Living Polymerization of  $\alpha$ -olefins Using Ni II  $\alpha$ -Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on  $\alpha$ -olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, pp 11664-11665.
- [<sup>١٠</sup>] A. Shamiri, M. H. Chakrabarti, S. Jahan, M. A. Hussain, W. Kaminsky, P. V. Aravind, W. A. Yehye, (2014), "The influence of Ziegler-Natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability", *Mater.*, 7, pp 5069-5108.
- [<sup>١١</sup>] S. S. Schwartz, (1982), *Plastics Materials and Processes* Van Norstrand Retnhold Press, New York.
- [<sup>١٢</sup>] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, (2000), "Late-metal catalysts for ethylene homo-and copolymerization", *Chem. Rev.*, 100, pp 1169-1204.
- [<sup>١٣</sup>] M. W. Chan, K. Chew, C. Dalby, V. Gibson, I. Little, (1998), "Polystyrene supports for vanadium ethylene polymerisation catalysts", *Chem. Commun.*, pp 1673-1674.
- [<sup>١٤</sup>] H. Knuutila, A. Lehtinen, A. Nummila-Pakarinen, (2004), *Advanced polyethylene technologies controlled material properties*, Long Term Properties of Polyolefins, Springer, Berlin, Heitelberg, pp 13-28.
- [<sup>١٥</sup>] D. B. Malpass, (2010), *Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes*, John Wiley & Sons, New Jersey.
- [<sup>١٦</sup>] Y. V. Kissin, (1994), *Principles of Polymerization with Ziegler-Natta Catalysts in Handbook of Polymer Synthesis*, Elsevier, New York.

- [17] A. J. Peacock, (2000), "Structure, Properties and Application", in Handbook of polyethylene, New York.
- [18] R. J. McKinney, M. C. Colton, (1986), "Homogeneous ruthenium-catalyzed acrylate dimerization. Isolation, characterization and crystal structure of the catalytic precursor bis (dimethyl muconate)(trimethyl phosphite) ruthenium (0)", *Organometallics*, 5, pp 1080-1085.
- [19] M. Brookhart, S. Sabo-Etienne, (1991), "Catalytic tail-to-tail dimerization of methyl acrylate using rhodium (III) catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 113, pp 2777-2779.
- [20] E. Moore, (1998), "The Rebirth of Polypropylene", *Supported Catalysts*, Hanser Publishers, Munich.
- [21] P. Galli, (1995), "Forty years of industrial developments in the field of isotactic polyolefins", *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, pp 13-26.
- [22] P. G. (1998), "Process technology: Evolution and revolution, polypropylene, past, present and future, Proc.", 1st Anniversary of the PP Symp Ferrara, Montell Italia, Ferrara., pp 75-100.
- [23] M. G. Hill, (2000), "Modern Plastic Handbook" C. A. Harber, Ed., USA.
- [24] W. Kaminsky, (2004), "The discovery of metallocene catalysts and their present state of the art", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42, pp 3911-3921.
- [25] L. L. Böhm, (2003), "The ethylene polymerization with Ziegler catalysts: fifty years after the discovery", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, pp 5010-5030.
- [26] R. Mülhaupt, (2003), "Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts", *Macromol. Chem. Phys.*, 204, pp 289-327.
- [27] H. G. Alt, A. Köppl, (2000), "Effect of the nature of metallocene complexes of group IV metals on their performance in catalytic ethylene and propylene polymerization", *Chem. Rev.*, 100, pp 1205-1222.
- [28] W. Kaminsky, A. Funck, H. Hähnsen, (2009), "New application for metallocene catalysts in olefin polymerization", *Dalton Trans*, pp 8803-8810.
- [29] A. O. Patil, G. G. Hlatky, (2003), "Beyond metallocenes: next-generation polymerization catalysts", ACS Publications, Chapter 1, pp 1-11.
- [30] F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilge, P. Müller, (1994), "Propylene polymerization with metallocene catalysts in industrial processes", *Macromolecular Materials and Engineering*, 223, pp 155-164.
- [31] Z. Guan, (2003), "Control of polymer topology through late-transition-metal catalysis", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, pp 3680-3692.
- [32] S. Ali, (2014), "Polyolefin catalyst market overview", *Catal. Rev.*, 27, pp 91-96.
- [33] W. A. Nugent, F. W. Hobbs Jr, (1983), "A regiospecific, convergent route to 2, 3-disubstituted cyclopentanones", *J. Org. Chem.*, 48, pp 5364-5366.
- [34] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, (2003), "Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis", *Chem. Rev.*, 103, pp 283-316.
- [35] G. H. Zohuri, S. M. Seyedi, R. Sandaroos, S. Damavandi, A. Mohammadi, (2010), "Novel late transition metal catalysts based on iron: synthesis, structures and ethylene polymerization", *Catal. Lett.*, 140, pp 160-166.
- [36] C. S. Popeney, C. M. Levins, Z. Guan, (2011), "Systematic Investigation of Ligand Substitution Effects in Cyclophane-Based Nickel (II) and Palladium (II) Olefin Polymerization Catalysts (1)", *Organometallics*, 30, pp 2432-2452.
- [37] E. Rezabal, J. M. Asua, J. M. Ugalde, (2014), "Homopolymerization of Ethylene by Palladium Phosphine Sulfonate Catalysts: The Role of Structural and Environmental Factors", *Organometallics*, 34, pp 373-380.

- [38] G. Bähr, (1952), "Über Schwermetallkomplexe bifunktioneller SCHIFFscher Basen", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 267, pp 137-160.
- [39] G. S. Nikolov, M. A. Atanasov, (1983), "Electronic spectra of planar bis-acetylacetonato copper (II) complexes", *Inorg. Chim. Acta*, 72, pp 95-101.
- [40] G. B. Jameson, H. R. Oswald, H. R. Beer, (1984), "Structural phase transitions in dihalo (N, N'-disubstituted-diazabutadiene) nickel complexes. Structures of bis [dibromo (N, N'-di-tert-butylidiazabutadiene) nickel] and dibromo (N, N'-di-tert-butylidiazabutadiene) nickel", *J. Am. Chem. Soc.*, 106, pp 1669-1675.
- [41] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, (1998), "Mechanistic studies of the palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins with methyl acrylate", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, pp 888-899.
- [42] K. Li, M. S. Mohlala, T. V. Segapelo, P. M. Shumbula, I. A. Guzei, J. Darkwa, (2008), "Bis (pyrazole)-and bis (pyrazolyl)-palladium complexes as phenylacetylene polymerization catalysts", *Polyhedron*, 27, pp 1017-1023.
- [43] R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z. J. Komon, R. S. Mauler, G. B. Galland, (2001), "Synthesis of branched polyethylene from ethylene by tandem action of iron and zirconium single site catalysts", *Macromolecules*, 34, pp 2411-2417.
- [44] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, (1996), "Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium (II) catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, pp 267-268.
- [45] Y. Choi, J. B. Soares, (2012), "Supported single-site catalysts for slurry and gas-phase olefin polymerisation", *Can. J. Chem. Eng.*, 90, pp 646-671.
- [46] D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, (2000), "Synthesis of branched polyethylene using ( $\alpha$ -diimine) nickel (II) catalysts: influence of temperature, ethylene pressure, and ligand structure on polymer properties", *Macromolecules*, 33, pp 2320-2334.
- [47] D. Meinhard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, (2007), "New nickel (II) diimine complexes and the control of polyethylene microstructure by catalyst design", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, pp 9182-9191.
- [48] D. Zhang, E. T. Nadres, M. Brookhart, O. Daugulis, (2013), "Synthesis of highly branched polyethylene using "sandwich"(8-p-tolyl naphthyl  $\alpha$ -diimine) nickel (II) catalysts", *Organometallics*, 32, pp 5136-5143.
- [49] K. E. Allen, J. s. Campos, O. Daugulis, M. Brookhart, (2014), "Living polymerization of ethylene and copolymerization of ethylene/methyl acrylate using "sandwich" diimine palladium catalysts", *ACS Catal.*, 5, pp 456-464.
- [50] F. Zhai, R. F. Jordan, (2017), "( $\alpha$ -Diimine) nickel Complexes That Contain Menthyl Substituents: Synthesis, Conformational Behavior, and Olefin Polymerization Catalysis", *Organometallics*, 36, pp 2784-2799.
- [51] J. L. Rhinehart, L. A. Brown, B. K. Long, (2013), "A robust Ni (II)  $\alpha$ -diimine catalyst for high temperature ethylene polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, pp 16316-16319.
- [52] S. Dai, X. Sui, C. Chen, (2015), "Highly Robust Palladium (II)  $\alpha$ -Diimine Catalysts for Slow-Chain-Walking Polymerization of Ethylene and Copolymerization with Methyl Acrylate", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, pp 9948-9953.
- [53] C. S. Popeney, Z. Guan, (2010), "Effect of ligand electronics on the stability and chain transfer rates of substituted Pd (II)  $\alpha$ -diimine catalysts (1)", *Macromolecules*, 43, pp 4091-4097.
- [54] L. Guo, S. Dai, C. Chen, (2016), "Investigations of the Ligand Electronic Effects on  $\alpha$ -Diimine Nickel (II) Catalyzed Ethylene Polymerization", *Polymers*, 8, pp 37.



- [55] C. Popeney, Z. Guan, (2005), "Ligand electronic effects on late transition metal polymerization catalysts", *Organometallics*, 24, pp 1145-1155.
- [56] D. Pappalardo, M. Mazzeo, S. Antinucci, C. Pellecchia, (2000), "Some evidence of a dual stereodifferentiation mechanism in the polymerization of propene by  $\alpha$ -diimine nickel catalysts", *Macromolecules*, 33, pp 9483-9487.
- [57] H. Zou, F. M. Zhu, Q. Wu, J. Y. Ai, S. A. Lin, (2005), "Synthesis of long-chain-branched polyethylene by ethylene homopolymerization with a novel nickel (II)  $\alpha$ -diimine catalyst", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43, pp 1325-1330.
- [58] H. Zou, S. Hu, H. Huang, F. Zhu, Q. Wu, (2007), "Synthesis of bimodal molecular weight distribution polyethylene with  $\alpha$ -diimine nickel (II) complexes containing unsym-substituted aryl groups in the presence of methylaluminoxane", *Eur. Polym. J.*, 43, pp 3882-3891.
- [59] H. Gao, F. Liu, H. Hu, F. Zhu, Q. Wu, (2013), "Synthesis of bimodal polyethylene with unsymmetrical  $\alpha$ -diimine nickel complexes: Influence of ligand backbone and unsym-substituted aniline moiety", *Chin. J. Polym. Sci.*, 31, pp 563-573.
- [60] X. Sui, C. Hong, W. Pang, C. Chen, (2017), "Unsymmetrical  $\alpha$ -diimine palladium catalysts and their properties in olefin (co) polymerization", *Mater Chem Front*, 1, pp 967-972.
- [61] A. E. Cherian, J. M. Rose, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, (2005), "AC 2-symmetric, living  $\alpha$ -diimine Ni (II) catalyst: regioblock copolymers from propylene", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, pp 13770-13771.
- [62] J. M. Rose, F. Deplace, N. A. Lynd, Z. Wang, A. Hotta, E. B. Lobkovsky, E. J. Kramer, G. W. Coates, (2008), "C 2-symmetric Ni (II)  $\alpha$ -diimines featuring cumyl-derived ligands: synthesis of improved elastomeric regioblock polypropylenes", *Macromolecules*, 41, pp 9548-9555.
- [63] T. Xie, K. B. McAuley, J. C. Hsu, D. W. Bacon, (1994), "Gas phase ethylene polymerization: Production processes, polymer properties, and reactor modeling", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, pp 449-479.
- [64] A. Berkefeld, S. Mecking, (2009), "Deactivation pathways of neutral Ni (II) polymerization catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, pp 1565-1574.
- [65] S. Ahmadjo, S. Damavandi, G. H. Zohuri, A. Farhadi, Z. Eetemadiniya, (2017), "Mechanisms for the effects of fluorine and  $\alpha$ -diimine backbone structure on the catalyst behavior and catalyst deactivation in ethylene polymerization by Ni catalysts", *J. Organomet. Chem.*, 835, pp 43-51.
- [66] D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, (2000), "Mechanistic Studies of Pd (II)  $\alpha$ -Diimine-Catalyzed Olefin Polymerizations1", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, pp 6686-6700.
- [67] S. Ahmadjo, S. Damavandi, G. H. Zohuri, A. Farhadipour, Z. Etemadinia, (2017), "Mechanisms for the effects of fluorine and  $\alpha$ -diimine backbone structure on the catalyst behavior and catalyst deactivation in ethylene polymerization by Ni catalysts", *J. Organomet. Chem.*, 835, pp 43-51.
- [68] H. Hu, L. Zhang, H. Gao, F. Zhu, Q. Wu, (2014), "Design of Thermally Stable Amine-Imine Nickel Catalyst Precursors for Living Polymerization of Ethylene: Effect of Ligand Substituents on Catalytic Behavior and Polymer Properties", *Chem. Eur. J.*, 20, pp 3225-3233.
- [69] J. Liu, D. Chen, H. Wu, Z. Xiao, H. Gao, F. Zhu, Q. Wu, (2014), "Polymerization of  $\alpha$ -olefins using a camphyl  $\alpha$ -diimine nickel catalyst at elevated temperature", *Macromolecules*, 47, pp 3325-3331.
- [70] F. Liu, H. Hu, Y. Xu, L. Guo, S. Zai, K. Song, H. Gao, L. Zhang, F. Zhu, Q. Wu, (2009), "Thermostable  $\alpha$ -diimine nickel (II) catalyst for ethylene polymerization: effects of the

- substituted backbone structure on catalytic properties and branching structure of polyethylene", *Macromolecules*, 42, pp 7789-7796.
- [<sup>∇</sup><sub>1</sub>] R. Gao, W. Sun, C. Redshaw, (2013), "Nickel complex pre-catalysts in ethylene polymerization: new approaches to elastomeric materials", *Catal Sci Technol*, 3, pp 1172-1179.
- [<sup>∇</sup><sub>2</sub>] D. H. Leung, J. W. Ziller, Z. Guan, (2008), "Axial donating ligands: a new strategy for late transition metal olefin polymerization catalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, pp 7538-7539.
- [<sup>∇</sup><sub>3</sub>] J. Yuan, F. Wang, W. Xu, T. Mei, J. Li, B. Yuan, F. Song, Z. Jia, (2013), "Chiral Naphthyl- $\alpha$ -diimine Nickel (II) Catalysts Bearing sec-Phenethyl Groups: Chain-Walking Polymerization of Ethylene at High Temperature and Stereoselective Polymerization of Methyl Methacrylate at Low Temperature", *Organometallics*, 32, pp 3960-3968.
- [<sup>∇</sup><sub>4</sub>] E. Yue, L. Zhang, Q. Xing, X. P. Cao, X. Hao, C. Redshaw, W. H. Sun, (2014), "2-(1-(2-Benzhydrylnaphthylimino) ethyl) pyridylnickel halides: synthesis, characterization, and ethylene polymerization behavior", *Dalton Trans*, 43, pp 423-431.
- [<sup>∇</sup><sub>5</sub>] E. Yue, Q. Xing, L. Zhang, Q. Shi, X. P. Cao, L. Wang, C. Redshaw, W. H. Sun, (2014), "Synthesis and characterization of 2-(2-benzhydrylnaphthyliminomethyl) pyridylnickel halides: formation of branched polyethylene", *Dalton Trans*, 43, pp 3339-3346.
- [<sup>∇</sup><sub>6</sub>] S. Kong, C. Y. Guo, W. Yang, L. Wang, W. H. Sun, R. Glaser, (2013), "2, 6-Dibenzhydryl-N-(2-phenyliminoacenaphthylenylidene)-4-chloro-aniline nickel dihalides: Synthesis, characterization and ethylene polymerization for polyethylenes with high molecular weights", *J. Organomet. Chem.*, 725, pp 37-45.
- [<sup>∇</sup><sub>7</sub>] K. Song, W. Yang, B. Li, Q. Liu, C. Redshaw, Y. Li, W. Sun, (2013), "Nickel (II) complexes bearing 4, 5-bis (arylimino) pyrenylidenes: synthesis, characterization, and ethylene polymerization behaviour", *Dalton Trans*, 42, pp 9166-9175.
- [<sup>∇</sup><sub>8</sub>] S. Kong, K. Song, T. Liang, C. Guo, W. Sun, C. Redshaw, (2013), "Methylene-bridged bimetallic  $\alpha$ -diimino nickel (II) complexes: synthesis and high efficiency in ethylene polymerization", *Dalton Trans*, 42, pp 9176-9187.
- [<sup>∇</sup><sub>9</sub>] J. Lai, X. Hou, Y. Liu, C. Redshaw, W. H. Sun, (2012), "2-[1-(2, 6-Dibenzhydryl-4-methylphenylimino) ethyl]-6-[1-(arylimino) ethyl] pyridylnickel (II) halides: synthesis, characterization and ethylene oligomerization behavior", *J. Organomet. Chem.*, 702, pp 52-58.
- [<sup>∧</sup><sub>0</sub>] Z. Zhou, X. Hao, C. Redshaw, L. Chen, W. H. Sun, (2012), "Nickel bis {4, 6-dibenzhydryl-2-[(arylimino) methyl] phenoxy} complexes: Synthesis, structures, and catalytic behaviour towards ethylene and norbornene", *Catal Sci Technol*, 2, pp 1340-1345.
- [<sup>∧</sup><sub>1</sub>] J. L. Rhinehart, N. E. Mitchell, B. K. Long, (2014), "Enhancing  $\alpha$ -diimine catalysts for high-temperature ethylene polymerization", *ACS Catal.*, 4, pp 2501-2504.
- [<sup>∧</sup><sub>2</sub>] L. Fan, S. Du, C. Y. Guo, X. Hao, W. H. Sun, (2015), "1-(2, 6-dibenzhydryl-4-fluorophenylimino)-2-aryliminoacenaphthylnickel halides highly polymerizing ethylene for the polyethylenes with high branches and molecular weights", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 53, pp 1369-1378.
- [<sup>∧</sup><sub>3</sub>] E. N. Jacobsen, R. Breinbauer, (2000), "Nickel Comes Full Cycle", *Science*, 287, pp 437-438.
- [<sup>∧</sup><sub>4</sub>] M. Helldörfer, J. Backhaus, H. G. Alt, (2003), "The influence of the ligand structure on the properties of ( $\alpha$ -diimine) nickel catalysts in the polymerization and oligomerization of ethylene", *Inorg. Chim. Acta*, 351, pp 34-42.

- [<sup>85</sup>] L. Guo, H. Gao, Q. Guan, H. Hu, J. Deng, J. Liu, F. Liu, Q. Wu, (2012), "Substituent effects of the backbone in  $\alpha$ -diimine palladium catalysts on homo-and copolymerization of ethylene with methyl acrylate", *Organometallics*, 31, pp 6054-6062.
- [<sup>86</sup>] F. Zhu, W. Xu, X. Liu, S. Lin, (2002), "Synthesis of branched polyethylene by ethylene homopolymerization with a novel ( $\alpha$ -diimine) nickel complex in the presence of methylaluminumoxane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, pp 1123-1132.
- [<sup>87</sup>] S. S. Reddy, S. Sivaram, (1995), "Homogeneous metallocene-methylaluminumoxane catalyst systems for ethylene polymerization", *Prog. Polym. Sci.*, 20, pp 309-367.
- [<sup>88</sup>] W. Kaminsky, (2012), "Discovery of methylaluminumoxane as cocatalyst for olefin polymerization", *Macromolecules*, 45, pp 3289-3297.
- [<sup>89</sup>] H. S. Zijlstra, M. C. Stuart, S. Harder, (2015), "Structural investigation of methylalumoxane using transmission electron microscopy", *Macromolecules*, 48, pp 5116-5119.
- [<sup>90</sup>] T. K. Trefz, M. A. Henderson, M. Y. Wang, S. Collins, J. S. McIndoe, (2013), "Mass spectrometric characterization of methylaluminumoxane", *Organometallics*, 32, pp 3149-3152.
- [<sup>91</sup>] G. G. Hlatky, (2000), "Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization", *Chem. Rev.*, 100, pp 1347-1376.
- [<sup>92</sup>] E. Y. Chen, T. J. Marks, (2000), "Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: activators, activation processes, and structure activity relationships", *Chem. Rev.*, 100, pp 1391-1434.
- [<sup>93</sup>] M. Smith, (2001), "*J. March in Advanced Organic Chemistry*", John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [<sup>94</sup>] M. Bochmann, (2015), "*Organometallics and catalysis: an introduction*", Oxford University Press.
- [<sup>95</sup>] S. Van der Ven, (2012), "*Polypropylene and other polyolefins: polymerization and characterization*", Elsevier.
- [<sup>96</sup>] L. H. Shultz, D. J. Tempel, M. Brookhart, (2001), "Palladium (II)  $\beta$ -agostic alkyl cations and alkyl ethylene complexes: investigation of polymer chain isomerization mechanisms", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, pp 11539-11555.
- [<sup>97</sup>] H. Xu, C. T. Hu, X. Wang, T. Diao, (2017), "Structural Characterization of  $\beta$ -Agostic Bonds in Pd-Catalyzed Polymerization", *Organometallics*, 36 (21), pp 4099-4102.
- [<sup>98</sup>] H. Xu, P. B. White, C. Hu, T. Diao, (2017), "Structure and Isotope Effects of the  $\beta$ -H Agostic ( $\alpha$ -Diimine) Nickel Cation as a Polymerization Intermediate", *Angew. Chem.*, 129, pp 1557-1560.
- [<sup>99</sup>] L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, (1997), "The role of bulky substituents in brookhart-type Ni (II) diimine catalyzed olefin polymerization : a combined density functional theory and molecular mechanics study", *J. Am. Chem. Soc.*, 119, pp 6177-6186.
- [<sup>100</sup>] R. D. Froese, D. G. Musaev, K. Morokuma, (1998), "Theoretical Study of Substituent Effects in the Diimine- M (II) Catalyzed Ethylene Polymerization Reaction Using the IMOMM Method", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, pp 1581-1587.
- [<sup>101</sup>] M. D. Leatherman, S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, (2003), "Mechanistic studies of nickel (II) alkyl agostic cations and alkyl ethylene complexes: investigations of chain propagation and isomerization in ( $\alpha$ -diimine) Ni (II)-catalyzed ethylene polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, pp 3068-3081.
- [<sup>102</sup>] Z. Guan, P. Cotts, E. McCord, S. McLain, (1999), "Chain walking: a new strategy to control polymer topology", *Science*, 283, pp 2059-2062.

- [۱۰۳] D. G. Musaev, M. Svensson, K. Morokuma, S. Strömberg, K. Zetterberg, P. E. Siegbahn, (1997), "Density functional study of the mechanism of the palladium (II)-catalyzed ethylene polymerization reaction", *Organometallics*, 16, pp 1933-1945.
- [۱۰۴] L. Guo, S. Dai, X. Sui, C. Chen, (2015), "Palladium and nickel catalyzed chain walking olefin polymerization and copolymerization", *ACS Catal.*, 6, pp 428-441.
- [۱۰۵] K. S. O'Connor, J. R. Lamb, T. Vaidya, I. Keresztes, K. Klimovica, A. M. LaPointe, O. Daugulis, G. W. Coates, (2017), "Understanding the Insertion Pathways and Chain Walking Mechanisms of  $\alpha$ -Diimine Nickel Catalysts for  $\alpha$ -Olefin Polymerization: A  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopic Investigation", *Macromolecules*, 50, pp 7010-7027.
- [۱۰۶] J. A. Brydson, (1999), "*Plastics materials*", Butterworth-Heinemann.
- [۱۰۷] L. C. Simon, C. P. Williams, J. B. Soares, R. F. de Souza, (2001), "Kinetic investigation of ethylene polymerization catalyzed by nickel-diimine catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 165, pp 55-66.
- [۱۰۸] H. PourTaghi Zahed, G. H. Zohuri, (2013), "Polymerization of propylene catalyzed by a-diimine nickel complexes/methylaluminoxane: catalytic behavior and polymer properties", *Polym. Bull.*, 70, pp 1769-1780.
- [۱۰۹] I. V. Sedov, P. E. Matkovskiy, (2012), "Mixed and hybrid multisite catalysts for ethylene polymerization", *Russ. Chem. Rev.*, 81, pp 239.
- [۱۱۰] T. Sun, Q. Wang, Z. Fan, (2010), "Selective activation of metallic center in heterobinuclear cobalt and nickel complex in ethylene polymerization", *Polym. J.*, 51, pp 3091-3098.
- [۱۱۱] آجایان، شادلر، براون، ترجمه: بابک ک، ف پورسنگ، س ع وزیری، (۱۳۹۰)، "علوم و فناوری نانو کامپوزیت"، انتشارات دانشگاه تهران.
- [۱۱۲] Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, P. J. Lemstra, (2006), "Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique", *Carbon*, 44, pp 778-785.
- [۱۱۳] K. Ryan, M. Cadek, V. Nicolosi, S. Walker, M. Ruether, A. Fonseca, J. Nagy, W. Blau, J. Coleman, (2006), "Multiwalled carbon nanotube nucleated crystallization and reinforcement in poly (vinyl alcohol) composites", *Synth. Met.*, 156, pp 332-335.
- [۱۱۴] L. Qu, Y. Lin, D. E. Hill, B. Zhou, W. Wang, X. Sun, A. Kitaygorodskiy, M. Suarez, J. W. Connell, L. F. Allard, (2004), "Polyimide-functionalized carbon nanotubes: synthesis and dispersion in nanocomposite films", *Macromolecules*, 37, pp 6055-6060.
- [۱۱۵] S. Ruan, P. Gao, X. G. Yang, T. Yu, (2003), "Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes", *Polym. J.*, 44, pp 5643-5654.
- [۱۱۶] T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn, (2005), "Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites", *Polym. J.*, 46, pp 8222-8232.
- [۱۱۷] M. Khoshsefat, S. Ahmadjo, S. Mortazavi, G. H. Zohuri, (2016), "Reinforcement effects of nanocarbons on catalyst behaviour and polyethylene properties through in situ polymerization", *RSC Adv.*, 6, pp 88625-88632.
- [۱۱۸] M. Kimiaghali, H. N. Isfahani, G. H. Zohuri, A. Keivanloo, (2016), "A New Ni(II)  $\alpha$ -Diimine Catalyst for High Temperature Ethylene Polymerization", *IIACS*, pp 205.
- [۱۱۹] M. Kimiaghali, H. N. Isfahani, G. H. Zohuri, A. Keivanloo, (2017), "Single and binary catalyst systems based on nickel and palladium in polymerization of ethylene", *Appl. Organomet. Chem.*, e4153-n/a.
- [۱۲۰] E. G. Derouane, F. Lemos, A. Corma, F. R. Ribeiro, (2012), "*Combinatorial catalysis and high throughput catalyst design and testing*", Springer Science & Business Media.

- [۱۲۱] S. M. Mortazavi, H. Arabi, G. H. Zohuri, S. Ahmadjo, M. Nekoomanesh, M. Ahmadi, (2009), "Ethylene Homo-and Copolymerization Using a Bis-IndZrCl<sub>2</sub> Metallocene Catalyst: Structural Composition Distribution of the Copolymer", *Macromol. React. Eng.*, 3, pp 263-270.
- [۱۲۲] H. Wang, W. D. Yan, T. Jiang, B. B. Liu, W. Q. Xu, J. J. Ma, Y. L. Hu, (2003), "Highly active iron/2. 6-bis (imino) pyridyl catalysts for ethylene oligomerization", *Chin. Chem. Lett.*, 14, pp 257-258.
- [۱۲۳] S. Damavandi, G. H. Zohuri, R. Sandaroos, S. Ahmadjo, (2012), "Novel functionalized bis (imino) pyridine cobalt (II) catalysts for ethylene polymerization", *J Polym Res.*, 19, pp 9796.
- [۱۲۴] S. Ahmadjo, G. H. Zohuri, S. Damavandi, R. Sandaroos, (2010), "Comparative ethylene polymerization using FI-like zirconium based catalysts", *React Kinet Mech Cat*, 101, pp 429-442.
- [۱۲۵] س. دهقانی، (۱۳۹۲)، هیبرید کاتالیستهای فرامتالوسن با سایر کاتالیستهای کنوردیناسیونی برای پلیمریزاسیون اتیلن، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران.
- [۱۲۶] F. AlObaidi, Z. Ye, S. Zhu, (2004), "Ethylene polymerization with homogeneous nickel diimine catalysts: effects of catalyst structure and polymerization conditions on catalyst activity and polymer properties", *Polym. J.*, 45, pp 6823-6829.
- [۱۲۷] H. Arabi, M. Beheshti, M. Yousefi, N. G. Hamedani, M. Ghafelebashi, (2013), "Study of triisobutylaluminum as cocatalyst and processing parameters on ethylene polymerization performance of  $\alpha$ -diimine nickel (II) complex by response surface method", *Polym. Bull.*, 70, pp 2765-2781.
- [۱۲۸] Q. Huang, Z. Liu, W. Liu, J. Yi, X. Zhang, K. Gao, H. Huang, W. Liu, H. Zhen, W. Yang, (2012), "Preparation and self-assembly of global nano-particles of MgCl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH complex", *Acta Polym Sin*, pp 883-886.
- [۱۲۹] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, (1989), "Ionic, base-free zirconocene catalysts for ethylene polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, 111, pp 2728-2729.
- [۱۳۰] H. Jiang, J. Lu, F. Wang, (2010), "Polymerization of ethylene using a nickel  $\alpha$ -diimine complex covalently supported on SiO<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> bisupport", *Polym. Bull.*, 65, pp 767-777.
- [۱۳۱] G. Natta, (1959), "Kinetic studies of  $\alpha$ -olefin polymerization", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 34, pp 21-48.
- [۱۳۲] S. Abedi, M. Hosseinzadeh, M. Kazemzadeh, M. Daftari-Besheli, (2006), "Effect of polymerization time on the molecular weight and molecular weight distribution of polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, pp 368-371.
- [۱۳۳] S. C. Moldoveanu, (2005), "Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers", Elsevier.
- [۱۳۴] B. Singh, P. Saini, T. Gupta, P. Garg, G. Kumar, I. Pande, S. Pande, R. Seth, S. Dhawan, R. Mathur, (2011), "Designing of multiwalled carbon nanotubes reinforced low density polyethylene nanocomposites for suppression of electromagnetic radiation", *J. Nanopart. Res.*, 13, pp 7065-7074.
- [۱۳۵] X. Dong, L. Wang, L. Deng, J. Li, J. Huo, (2007), "Preparation of nano-polyethylene fibres using Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/carbon nanotube catalytic system", *Mater. Lett.*, 61, pp 3111-3115.
- [۱۳۶] T. Usami, S. Takayama, (1984), "Fine-branching structure in high-pressure, low-density polyethylenes by 50.10-MHz carbon-13 NMR analysis", *Macromolecules*, 17, pp 1756-1761.

- [137] G. B. Galland, R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z. J. Komon, (2002), "NMR study of branched polyethylenes obtained with combined Fe and Zr catalysts", *Macromolecules*, 35, pp 339-345.
- [138] A. C. Gottfried, M. Brookhart, (2003), "Living and block copolymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins using palladium (II)- $\alpha$ -diimine catalysts", *Macromolecules*, 36, pp 3085-3100.
- [139] J. Gulmine, P. Janissek, H. Heise, L. Akcelrud, (2002), "Polyethylene characterization by FTIR", *Polym. Test.*, 21, pp 557-563.
- [140] M. L. Shofner, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera, (2006), "Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube– polyethylene composites", *Chem. Mater.*, 18, pp 906-913.
- [141] H. Mahfuz, A. Adnan, V. K. Rangari, S. Jeelani, (2005), "Manufacturing and characterization of carbon nanotube/polyethylene composites", *Int J Nanosci*, 4, pp 55-72.
- [142] M. A. Milani, D. González, R. Quijada, N. R. Basso, M. L. Cerrada, D. S. Azambuja, G. B. Galland, (2013), "Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties", *Compos Sci Technol*, 84, pp 1-7.
- [143] N. M. Stark, L. M. Matuana, (2004), "Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy", *Polym. Degrad. Stab.*, 86, pp 1-9.
- [144] H. X. Zhang, J. H. Park, Y. K. Moon, K. Eun-Bin, X. Q. Zhang, K. B. Yoon, (2017) "Preparation of Polyethylene/Graphene Nanocomposites with Octadecylamine-Modified Graphene Oxide-MgCl-Supported Ziegler–Natta Catalyst", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 55, pp 855-860.
- [145] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, (2009), "Gaussian 09 (Revision A. 02-SMP)", *Gaussian Inc., Wallingford, CT*.
- [146] J. Liu, Y. Li, Y. Li, N. Hu, (2008), "Ethylene polymerization by ( $\alpha$ -diimine) nickel (II) complexes bearing different substituents on para-position of imines activated with MMAO", *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, pp 700-707.
- [147] J. Merna, Z. Hošťálek, J. Peleška, J. Roda, (2009), "Living/controlled olefin polymerization initiated by nickel diimine complexes: The effect of ligand ortho substituent bulkiness", *Polym. J.*, 50, pp 5016-5023.
- [148] M. Kimiaghali, H. N. Isfahani, G. H. Zohuri, A. Keivanloo, (2017), "Synthesis of polyethylene and PE/MWCNT composite using a spherical bulky  $\alpha$ -diimine Pd (II) catalyst", *Inorg. Chim. Acta*, 464, pp 99-107.
- [149] M. Friedrich, C. Marvel, (1930), "The reaction between alkali metal alkyls and quaternary arsonium compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, 52, pp 376-384.
- [150] L. S. Hege, (1994), "Palladium in Organic Synthesis", *Organometallics in Synthesis: a Manual*, John Wiley & Sons, Inc., pp 383-459.
- [151] W. E. Geiger, F. Barrière, (2010), "Organometallic electrochemistry based on electrolytes containing weakly-coordinating fluoroarylborate anions", *Acc. Chem. Res.*, 43, pp 1030-1039.
- [152] H. Von Pechmann, L. Frobenius, (1898), "Ber. deutsch, ehem", *Ges*, 31, pp 2643.
- [153] G. H. Zohuri, S. Damavandi, S. Ahmadjo, M. Shamekhi, (2014), "Synthesis of high molecular weight polyethylene using FI catalyst", *POJ.*, 1, pp 25-32.
- [154] S. A. Sangokoya, (1996), Preparation of aluminoxanes, Google Patents, EP 0463555 B1.

[155] J. L. Brinen, C. Cozewith, (2007), Polymerization process with mixed catalyst compositions, Google Patents, U.S. Patent No. US7192902 B2.

## ABSTRACT

The Ligand *N,N'*-bis(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxyphenyl)butane-2,3-diimine and the corresponding palladium(II) and nickel(II) based  $\alpha$ -diimine catalysts were synthesized via a multi-step reaction, and characterized. These LTM catalysts used in polymerization of ethylene. The structures of the both complexes were optimized, and the theoretical parameters were presented. The effects of reaction parameters such as polymerization temperature, co-catalyst to catalyst molar ratio and monomer pressure on the polymerization were investigated. Both of  $\alpha$ -diimine catalysts demonstrated that to be thermally robust at high temperature about 90 °C. The highest activity of the nickel based catalyst (494 kg PE/(mol cat.h) was obtained at [Al]/[Ni]=600:1,  $t_p$ =90 °C and P= 5 bar. The highest activity of the palladium based catalyst (330 kg PE/(mol cat.h) was also reached by 2 equivalent NaBAF (cocatalyst),  $t_p$ =40 °C and P= 5 bar. Binary polymerization of ethylene was carried out using the nickel and the palladium based complexes, and compared with corresponding individual of the catalytic systems. The average molecular weight, MWD of the binary polymerization was between the individual catalytic polymerization. The GPC analysis showed a narrow MWD 1.44 for the nickel based catalyst, 1.83 for the palladium based catalyst, and 1.61 for the binary catalyst system. However, the activity of the binary catalyst was lower than the two individual catalysts. The obtained polyethylenes have almost high molecular weights in the range of  $1 \times 10^5$ . The branching density of the polyethylenes generated by the binary catalytic system (30 branches/1000 C) is lower than of both the nickel based (51/1000 C) and the palladium based catalysts (40/1000 C). XRD study of the polymer chains showed higher crystallinity obtained in polymer samples with lowering branching. Also, FT-IR confirmed that all obtained polymers are a low density polyethylene (LDPE). In addition, the synthesized PE/MWCNT nanocomposite via *in-situ* polymerization showed the higher thermal stability (27 °C in presence of 3.88% MWCNT) than neat PE. The SEM investigation on the morphology of the samples, showed that the morphology of the palladium catalyst and related PE are virtually spherical according to replication phenomenon. The MWCNTs play the role of a bridge and an end-cap in the composite. However SEM images for the nickel based catalyst and related PE demonstrated the amorphous structures for them. The morphology of obtained polyethylene by the binary catalyst system is the same as the both catalyst morphologies.

**KEYWORDS:** catalyst polymerization, LTM catalyst,  $\alpha$ -Diimine catalysts, polymerization of ethylene, binary catalyst polymerization, LDPE, Nanocomposite.





Shahrood University of  
Technology

Faculty of Chemistry

Ph.D. Thesis in Organic Chemistry

# **Olefin polymerization by late transition metal**

By: Mahsa Kimiaghalam

Supervisor(s):

Dr. Hossein Nasr Isfahani

Dr. Gholam Hossein Zohuri

Advisor:

Dr. Ali Keivanloo

January 2018