

مرور و بررسی پلیمریزاسیون کئوردیناسیونی زنده مونومر بوتادین با سیستم‌های کاتالیستی سه‌جزئی زیگلر-ناتا بر پایه فلز نئودیمیوم

احمدعلی شکری^۱، سعید طالبی^{۲*}، مهدی سلامی کلجاهی^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۳- دانشیار مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

پیام‌نگار: talebi@sut.ac.ir

چکیده

پلیمریزاسیون مونومر ۱،۳-بوتادین، با استفاده از کاتالیست‌های مختلف زیگلر-ناتا بر پایه فلزهای تیتانیوم (Ti)، کبالت (Co)، نیکل (Ni) و نئودیمیوم (Nd) با ساز و کار کئوردیناسیونی^۱ انجام می‌شود. در این میان به کاتالیست‌های بر پایه نئودیمیوم، به دلیل تولید پلی‌بوتادین رابر^۲ با میزان سیس بالا و خطیت زیاد، توجه زیادی شده است. این مقاله، سینتیک پلیمریزاسیون مونومر بوتادین با کاتالیست‌های سه‌جزئی زیگلر-ناتا، شامل نمک‌های نئودیمیوم به عنوان کاتالیست، انواع آلکیل آلومینیوم‌های مختلف به عنوان کمک کاتالیست و هالیدهای آلکیل آلومینیوم به عنوان دانر^۳ را بررسی می‌کند. همچنین تأثیر اجزای کاتالیست روی سرعت واکنش پلیمریزاسیون، جرم مولی و توزیع جرم مولی پلیمر نهایی بررسی خواهد شد. به طور خلاصه، دانر هالیدی روی سرعت واکنش پلیمریزاسیون اثر می‌گذارد. با وجود اینکه تأثیر اصلی آلکیل آلومینیوم (نوع و مقدار آن) روی جرم مولی پلیمر است ولی روی سرعت پلیمریزاسیون هم بی‌تأثیر نیست. رفتار خطی مشاهده شده در نمودارهای جرم مولی بر حسب درصد تبدیل مونومر، گویای ماهیت زنده^۴ پلیمریزاسیون است. پلیمریزاسیون مونومر بوتادین در حضور انواع سامانه‌های کاتالیستی بر پایه Nd، می‌تواند از نوع انتقال زنجیر کئوردیناسیونی^۵ باشد. پلیمرهای سه‌بخشی^۶ سنتز شده از مونومر بوتادین با سایر مونومرها، تاییدی بر زنده بودن این سامانه کاتالیستی است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۲۱

شماره صفحات: ۶ تا ۱۶

کلیدواژه‌ها: پلیمریزاسیون زنده،

زیگلر-ناتا، بوتادین، نئودیمیوم،

آلکیل آلومینیوم

۱. مقدمه

کوپلیمریزه کردن تعدادی از مونومرها شامل آکریلات‌ها، اولفین‌ها و استیلن‌ها است [۱]. پلی‌بوتادین رابر (PBR) یکی از الاستومرهای سنتزی است که در تایرها (آج و حاشیه تایر)، در پلی‌استایرن-مقاوم به ضربه به عنوان اصلاح‌کننده ضربه^۷، در آکریلونیتریل-بوتادین-استایرن^۸ و در قطعات رابری مانند هسته توپ گلف،

سیستم‌های کاتالیستی دوجزئی و سه‌جزئی زیگلر-ناتا بر پایه لانتانیدها و به ویژه نئودیمیوم (Nd) قادر به پلیمریزه یا

* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی پلیمر

1. Coordination Mechanism
2. Polybutadiene Rubber (PBR)
3. Donor
4. Living
5. Coordinative Chain Transfer Polymerization (CCTP)
6. Triblock

7. High Impact Polystyrene (HIPS)
8. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS)

شایان ذکر است که سامانه‌های کاتالیستی زیگلر-ناتا بر پایه نمک‌های نئودیمیوم، دسته مهمی از کاتالیست‌ها است که برای پلیمرزاسیون دی‌ان‌ها^۵ در ظرفیت بالا، به دلیل فعالیت کاتالیستی بالا و فضاویژگی عالی، کاربرد دارند [۴ و ۵]. به هر حال باید یادآور شد که این کاتالیست‌ها به دلیل کنترل ضعیف وزن مولکولی، منجر به تولید پلیمر با توزیع وزن مولکولی پهن می‌شوند [۶ و ۷]. گزارش شده است که پلی‌دی‌ان‌ها با میزان ساختار سیس بالا و MWD باریک، مقاومت سایشی بالا، تولید گرمای کم در حین کار^۶ و خواص کششی بالا دارند [۸، ۹]. پلیمرزاسیون‌های زنده، شامل پلیمرزاسیون آنیونی و پلیمرزاسیون کئوردیناسیونی زنده، می‌توانند پلیمرزاسیون دی‌ان‌های مزدوج^۷ را کنترل کنند [۱۰-۱۲]. در فرایندهای پلیمرزاسیون زنده تنها یک زنجیر پلیمر به ازای مرکز فعال فلز واسطه تولید می‌شود که مناسب برای سنتز پلی‌دی‌ان‌هایی با رفتار پلیمرزاسیون کنترل شده است. یکی از روش‌های پلیمرزاسیون زنده، پلیمرزاسیون انتقال زنجیر کئوردیناسیونی، شامل کاتالیست بر مبنای فلز واسطه تک^۸ و عامل انتقال زنجیر^۹ بر پایه ترکیبات آلکیل فلزی مانند ZnR_2 ، MgR_2 و AIR_3 است. CCTP شامل واکنش انتقال زنجیر برگشت پذیر و سریع میان مراکز در حال رشد فلز واسطه فعال و CTA است [۱۴]. در مقایسه با پلیمرزاسیون زنده معمولی، انتقال زنجیر به CTA، سبب رشد چندین زنجیر پلیمری به ازای مراکز و اجزای فعال می‌شود که از دیدگاه و جنبه صنعتی بسیار مهم است. پلیمرزاسیون انتقال زنجیر مونومر بوتادین با سامانه کاتالیستی NdV_3 (نئودیمیوم ورساتات) انجام شده و نتایج نشان داده است که در شرایط انتقال زنجیر، سرعت پلیمرزاسیون به شدت کاهش می‌یابد [۱۵ و ۱۷]. با این حال لازم است پلیمرزاسیون انتقال زنجیر کئوردیناسیونی مونومر بوتادین، با سامانه‌های کاتالیستی جدید و مناسب انجام شود تا درک و فهم عمیقی از ساز و کار پلیمرزاسیون به دست آید. شایان ذکر است که طی بررسی‌های انجام شده درباره پلیمرزاسیون انتقال زنجیر مونومر بوتادین، در سال‌های اخیر تحقیقاتی روی مونومر بوتادین انجام نشده ولی محققین زیادی روی این موضوع با سایر مونومرهای الفینی مقالاتی ارائه داده‌اند [۲۰-۱۸].

تسمه نقاله‌ها، زیره کفش و آب‌بندها استفاده می‌شود [۱ و ۲]. قابل ذکر است که خواص فیزیکی و مکانیکی تایرهای ساخته شده با پلی‌بوتادین رابر سنتز شده با استفاده از کاتالیست‌های پایه نئودیمیومی، در مقایسه با سایر کاتالیست‌های زیگلر-ناتا، بهتر است که این به دلیل میزان بالای ساختار سیس در محصول نهایی است [۱۶ و ۳]. درصد سیس بالا می‌تواند باعث تبلور القایی در اثر کرنش^۱ شده و در نتیجه رشد ترک را کاهش دهد و در نهایت سبب بهبود مقاومت خستگی در تایرها (به ویژه در آج تایر) شود. کاتالیست‌های زیگلر-ناتا بر پایه نیکل (Ni)، پلی‌بوتادین رابر با ساختارهای cis-1,4 و trans-1,4 و vinyl-1,2 به ترتیب به میزان ۹۶، ۳ و ۱ درصد، تولید می‌کند. زنجیرهای پلیمر حاصل توزیع وزن مولکولی پهن^۲، درصد شاخه‌های بالا و خزش سرد^۳ کمی دارند که فرایندپذیری را نسبت به PBR با ساختاری با خطیت بیشتر، آسان تر می‌کند در حالی که استحکام کششی و مقاومت خستگی آن پایین است. از معایب سامانه کاتالیستی بر پایه Ni در مقایسه با کاتالیست‌های لانتانیدی، تولید دimer بوتادین (وینیل سیکلوهگزن) است که برای محیط زیست مضر است. همچنین این سامانه کاتالیست، نیاز به کمک کاتالیست‌های فلورینه دارد که در تماس با آب، اسید قوی تولید می‌کند و سبب خوردگی تجهیزات فرایندی و نیز ژل شدن پلیمر می‌شود. از طرفی کاتالیست‌های بر پایه Nd، ساختار سیس در حدود ۹۹٪ تولید می‌کند و حلالیت بالایی در آلکان‌ها دارد که در مقایسه با بنزن و تولوئن که حلال‌های عمومی در تولید تجاری PBR است، دوست‌دار محیط زیست است. همچنین کاتالیست‌های بر پایه Nd می‌توانند تا درجه تبدیل ۱۰۰٪ مونومر و بدون تشکیل ژل در محصولی نهایی، PBR تولید کنند. محصول تولیدی با این کاتالیست، خطیت بالا و دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر از ۱۰۰°C- دارد و برای مصرف در حالتی مناسب است که نمونه تحت تنش‌های نوسانی^۴ در دمای خیلی پایین است. اما وزن مولکولی و خطیت بالای این نوع PBR، سبب خزش سرد بالا می‌شود و در نهایت فرایندپذیری آن را مشکل می‌کند [۳]. از سوی دیگر کاتالیست‌های بر پایه کبالت (Co) محصولی با میزان شاخه بالا و ویسکوزیته محلول پایین تولید می‌کنند [۲].

5. Dienes
6. Heat Build-up
7. Conjugated
8. Single Transition Metal
9. Chain Transfer Agent (CTA)

1. Strain-Induced Crystallization (SIC)
2. Molecular Weight Distribution (MWD)
3. Cold Flow
4. Cyclic

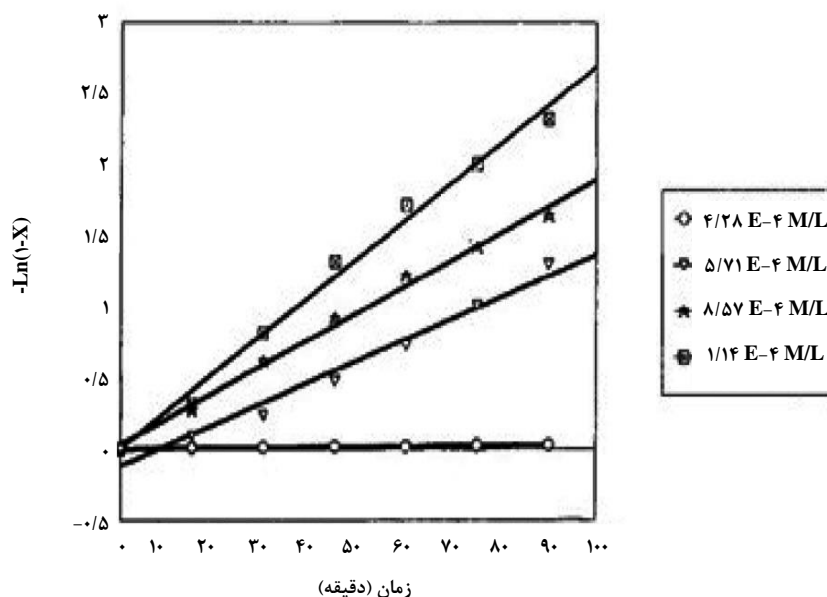
این مقاله با بررسی مقالات و گزارش‌های علمی، تأثیر سامانه‌های کاتالیستی مختلف بر پایه Nd روی سینتیک پلیمریزاسیون مونومر بوتادین بررسی می‌کند. همچنین تأثیر انواع آلکیل آلومینیوم‌ها و دانرهای کلریدی مختلف روی توانایی انتقال زنجیر سامانه کاتالیستی زیگلر-ناتا، با یکدیگر مقایسه خواهد شد. در نهایت، روش‌های سنتز کوپلیمر و ترپلیمرهای قطعه‌ای با پلیمریزاسیون زنده ارائه خواهد شد.

۲. تأثیر انواع آلکیل آلومینیوم و آلکیل آلومینیوم هالید روی پلیمریزاسیون مونومر بوتادین

نیکاف و همکاران [۲۱] با کاتالیست نئودیمیوم اکتوات^۱ و کمک کاتالیست تری‌ایزوبوتیل آلومینیوم^۲ و دانر کلریدی دی‌اتیل آلومینیوم کلراید^۳، در دمای پلیمریزاسیون ۲۵ درجه سلسیوس (حلال: هپتان، زمان واکنش پلیمریزاسیون: ۹۰ دقیقه)،

مطالعات خود را انجام دادند. شکل (۱) تغییرات درجه تبدیل مونومر به پلیمر را بر حسب زمان، در غلظت‌های مختلف کاتالیست، نشان می‌دهد. پیداست که تبدیل مونومر با افزایش غلظت کاتالیست، بیشتر می‌شود. این نمودار برای همه غلظت‌های کاتالیست حتی در تبدیل‌های بالا خطی بوده که معرف سینتیک شبه درجه یک^۴، برای مونومر بوتادین است (با این فرض که غلظت کاتالیست در مدت زمان پلیمریزاسیون ثابت باشد).

نمودارهای اوزان مولکولی عددی و وزنی بر حسب غلظت نئودیمیوم یا مراکز فعال در شکل‌های (۲) و (۳) آمده است. هر دو وزن مولکولی عددی و وزنی با درصد تبدیل مونومر در غلظت‌های مختلف نئودیمیوم، افزایش می‌یابد. این روند برای سایر کاتالیست‌های زیگلر-ناتا بر پایه Ni، Co، Ti، که وزن مولکولی در مراحل اولیه پلیمریزاسیون به سرعت زیاد می‌شود و سپس با ازدیاد تبدیل مونومر کاهش می‌یابد، متفاوت است [۲۲].



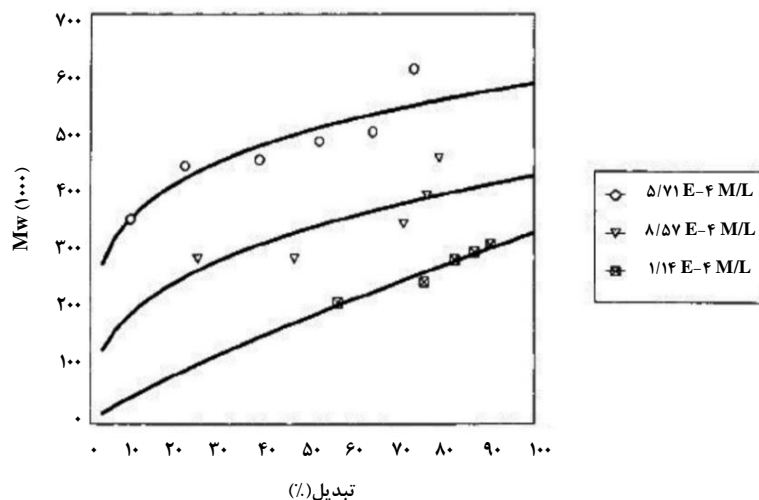
شکل ۱. نمودار تبدیل بر حسب زمان برای غلظت‌های مختلف کاتالیست [۲۱].

[BD]=10%w/v, TIBA/Nd=30, DEAC/Nd=3, X=تبدیل جزئی

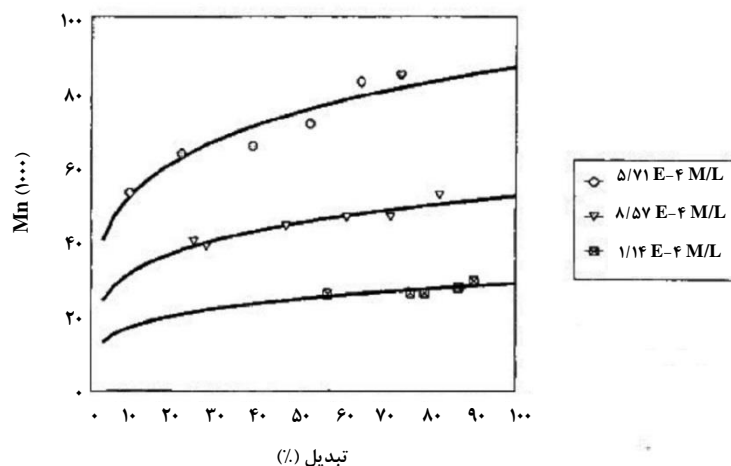
1. Neodymium Octoate
4. Pseudo-First Order Kinetics

2. Triisobutylaluminium (TIBA)

3. Diethylaluminium Chloride (DEAC)



شکل ۲. نمودار متوسط وزن مولکولی وزنی بر حسب تبدیل برای غلظت‌های مختلف کاتالیست [۲۱].
[BD]=10%w/v, TIBA/Nd=30, DEAC/Nd=3



شکل ۳. نمودار متوسط وزن مولکولی عددی بر حسب تبدیل برای غلظت‌های مختلف کاتالیست [۲۱].
[BD]=10%w/v, TIBA/Nd=30, DEAC/Nd=3

با سامانه کاتالیستی نتودیمیومی است [۲۳]. همچنین فریب و همکاران [۲۴] با کاتالیست نتودیمیوم ورساتات، کمک کاتالیست دی‌ایزوبوتیل‌آلومینیوم هیدرید^۲ و دانر اتیل آلومینیوم سیکسکویی کلراید^۳، بررسی‌های آزمایشگاهی خود را روی زنده بودن پلیمریزاسیون مونومر بوتادین در حلال سیکلوهگزان و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس انجام دادند [۲۴]. آن‌ها نیز بر زنده بودن

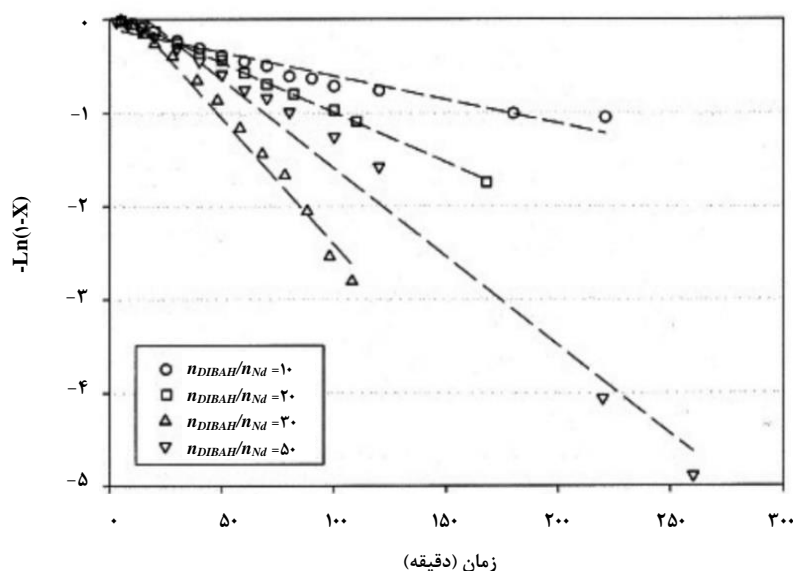
رفتار غیرطبیعی بالا برای اوزان مولکولی با کاتالیست‌های نتودیمیومی، به وسیله Hsieh و همکاران [۲۳] نیز مشاهده شده است. این امر به کارکرد آلکیل آلومینیوم TIBA به عنوان عامل انتقال ارتباط داده شده است. از طرفی کاهش اوزان مولکولی با افزایش غلظت نتودیمیوم، به افزایش تعداد مراکز فعال^۱ مربوط می‌شود و مشابه سایر کاتالیست‌های زیگلر-ناتا است. در نهایت، مطالعات نیکاف و همکاران گویای پلیمریزاسیون زنده برای بوتادین

2. Diisobutylaluminium Hydride (DIBAH)
3. Ethylaluminium Sesquichloride (EASC)

1. Active Sites

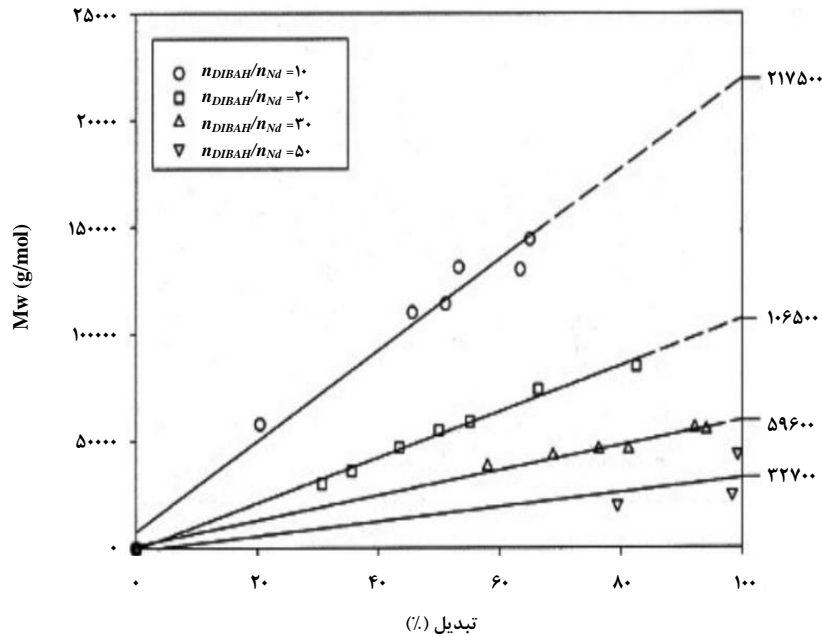
مهم ایفا می‌کنند [۲۴]: الف) از میان بردن ناخالصی‌ها، رطوبت و اکسیژن محیط واکنش^۱، ب) فعال‌سازی کاتالیست^۲ و ج) کنترل وزن مولکولی (جرم مولی) پلیمر^۳. بنابراین، با افزایش نسبت کمک‌کاتالیست به کاتالیست، شیب نمودارهای جرم مولی بر حسب درجه تبدیل، کاهش می‌یابد که تاییدی بر اثر کنترل‌کنندگی DIBAH روی جرم مولی است. مقادیری که سمت راست شکل (۵) مشاهده می‌شود، عددهای برون‌یابی شده وزن مولکولی است. این عددها نشان می‌دهند با افزایش غلظت DIBAH، وزن مولکولی پلیمر کاهش می‌یابد. زمانی که توزیع وزن مولکولی با افزایش تبدیل مونومر باریک می‌شود، واکنش انتقال برگشت‌پذیر زنجیرهای پلیمر میان اجزای Al و Nd نسبت به نرخ پلیمریزاسیون تسریع می‌یابد، که در این حالت واکنش‌های اختتام زنجیر (که موجب پهن شدن وزن مولکولی می‌شوند) وجود ندارند. با این توضیحات، این نوع پلیمریزاسیون را می‌توان پلیمریزاسیون زنده با انتقال زنجیر سریع و برگشت‌پذیر در نظر گرفت [۲۴].

پلیمریزاسیون بوتادین صحنه گذاشتند. شکل (۴)، نمودار مربوط به درصد تبدیل مونومر به پلیمر بر حسب زمان را در نسبت‌های مختلف کمک‌کاتالیست به کاتالیست (n_{DIBAH}/n_{Nd}) نشان می‌دهد. علت نزولی بودن نمودارها در مقایسه با شکل (۱)، نبود علامت منفی کنار فرمول تبدیل مونومر (محور عمودی) است. مطابق شکل (۴)، روند تبدیل بر حسب زمان با مطالعات مربوط به نیکاف و همکارانش [۲۱] با وجود تغییر در کمک‌کاتالیست و دانه کلریدی همخوانی دارد. خطی بودن نمودار تبدیل مونومر بر حسب زمان، شرط لازم برای تایید پلیمریزاسیون زنده است. شرط کافی، خطی بودن نمودار وزن مولکولی بر حسب درصد تبدیل مونومر است. شکل (۵)، نمودار وزن مولکولی عددی پلیمر بر حسب درصد تبدیل، در مطالعات فریب و همکارانش را نشان می‌دهد [۲۴]. شایان ذکر است که در شکل (۵) در نسبت‌های مختلف کمک‌کاتالیست به کاتالیست، متوسط عددی وزن مولکولی، به طور خطی با تبدیل مونومر افزایش می‌یابد که از پلیمریزاسیون زنده یا کنترل شده انتظار می‌رود. کمک‌کاتالیست‌ها در واکنش‌های پلیمریزاسیون سه نقش



شکل ۴. نمودار تبدیل بر حسب زمان برای نسبت‌های مختلف کمک‌کاتالیست به کاتالیست [۲۴].^۱

$$[NdV_3]=0.2 \text{ mmol/L}, n_c/n_{Nd}=2, [EASC]=0.13 \text{ mmol/L}, [BD]=1.85 \text{ mol/L}$$



شکل ۵. نمودار متوسط وزن مولکولی بر حسب درصد تبدیل برای نسبت‌های مختلف کمک‌کاتالیست به کاتالیست [۲۴].

$$[NdV_3]=0.2 \text{ mmol/L}, n_{cl}/n_{Nd}=2, [EASC]=0.13 \text{ mmol/L}, [BD]=1.85 \text{ mol/L}$$

وَنگ و همکارانش [۲۵] نشان دادند آلکیل آلومینیوم و دایر هالیدی در پلیمریزاسیون دی‌ان‌های مزدوج، با استفاده از کاتالیست‌های بر پایه Nd، نقش مهم و اساسی در رسیدن به فعالیت بالا و انتخاب‌گری ساختار سیس دارند. همچنین، طبیعت آلکیل آلومینیوم اثر قابل توجهی روی سرعت انتقال زنجیر و سرعت پلیمریزاسیون دارد و منجر به تولید پلیمرهایی با وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی متفاوت می‌شود [۱۵]. تأثیر دایر هالیدی روی فرایند پلیمریزاسیون، تاکنون به طور واضح مشخص نشده است. با این حال، دایر هالیدی در تشکیل اجزای فعال شرکت می‌کند که ممکن است روی وزن مولکولی و توزیع آن در پلیمر نهایی اثر بگذارد. بنابراین، وَنگ و همکارانش [۲۵]، اثر آلکیل آلومینیوم‌های مختلف، که به عنوان CTA عمل می‌کنند و اجزای کلریدی روی CCTP Neodymium Oxo- با کاتالیست پایه نئودیمیومی $Nd(OiPr)_3$ isopropoxide را مطالعه کردند. مبنای انتخاب کمک‌کاتالیست مناسب از میان آلکیل آلومینیوم‌های مختلف و دایر کلریدی مناسب از میان دایرهای مختلف، MWD پلیمر نهایی (در شرایط پلیمریزاسیون یکسان) بود که DIBAH به عنوان کمک‌کاتالیست و CTA، عمل می‌کند و توزیع باریکی در مقایسه با سایر کمک‌کاتالیست‌ها حاصل می‌شود. همچنین دایرهای کلریدی

داشتند که نشان‌دهنده انتقال زنجیر برگشت‌پذیر و کنترل شده است. در نتیجه استفاده از DIBAH به عنوان CTA و دو دایر کلریدی نام‌برده، PBR با وزن مولکولی پایین و توزیع باریک تولید شد. نتایج آنالیز وزن مولکولی با دو سامانه کاتالیستی بالا در جدول (۱) آمده است [۲۵]. شایان ذکر است که دلیل استفاده از نسبت پایین $[BD]/[Nd]$ ، اطمینان از ویسکوزیته کم محلول واکنش بود تا محدودیت‌های نفوذ روی واکنش‌های انتقال زنجیر حذف شود. با توجه به جدول (۱)، (۷) و (۹) زنجیر پلیمری به ازای هر اتم Nd تولید شده است که از لحاظ اقتصادی مهم است.

۳. بررسی CCTP مونومر بوتادین

در شکل (۶)، اثر نسبت‌های $[BD]/[Nd]$ روی پلیمریزاسیون مونومر بوتادین نشان داده شده است. ارتباط خطی خوبی میان غلظت مونومر و متوسط عددی وزن مولکولی در هر دو سامانه کاتالیستی مشاهده می‌شود. طبق جدول (۲)، تا نسبت ۲۰۰۰ از غلظت مونومر به غلظت نئودیمیوم، MWD نسبتاً باریک است. با افزایش نسبت $[BD]/[Nd]$ تا ۳۰۰۰، MWD کمی پهن‌تر و در نهایت در نسبت ۶۰۰۰، توزیع جرم مولکولی خیلی پهن می‌شود. این رفتار به

واکنش انتقال زنجیر سریع و برگشت پذیر میان اجزای فعال Nd-polybutadienyl و اجزای غیر فعال Al-polybutadienyl در شکل (۷) آمده است که معیار واکنش CCTP برای مونومر بوتادین و با سه اصل زیر تایید می شود:

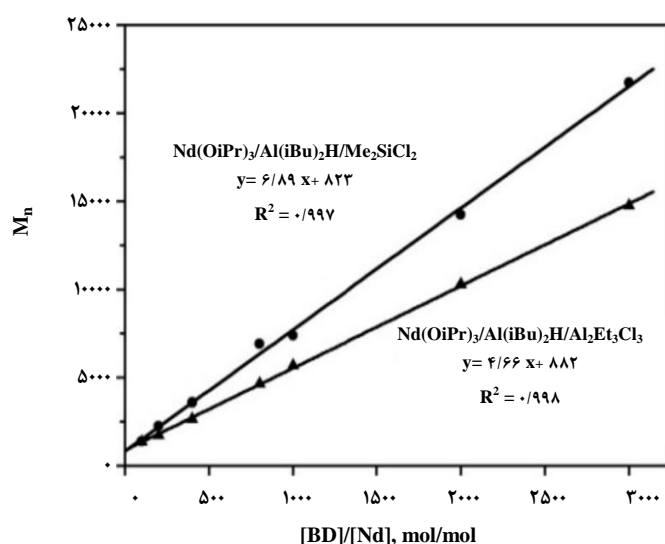
۱. توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک؛
۲. ارتباط خطی میان متوسط عددی وزن مولکولی و غلظت مونومر (مشخصه زنده بودن سامانه کاتالیستی)؛
۳. بازدهی بالای کاتالیست (در تولید تعداد زنجیر پلیمری به ازای هر اتم نئودیمیوم).

محدودیت نفوذ مونومر ناشی از ویسکوزیته بالای محلول در غلظت های زیاد مونومر مربوط است که واکنش های انتقال زنجیر را متوقف می کند [۲۵]. با توجه به جدول (۲)، تعداد زنجیر پلیمری تولید شده به ازای هر اتم نئودیمیوم برای سامانه کاتالیستی با دانر EASC، بیشتر بود که نشان دهنده بازدهی بالاتر این سامانه کاتالیستی است. در این سامانه، علاوه بر کمک کاتالیست که به عنوان CTA عمل می کند، دانر کلریدی EASC نیز به دلیل داشتن Al در واکنش های انتقال زنجیر شرکت می کند و زنجیر پلیمری بیشتری ایجاد می شود. همچنین، دانر کلریدی نقش مهم و قابل ملاحظه ای در توانایی انتقال زنجیر در سامانه کاتالیستی بر پایه Nd دارد.

جدول ۱. پلیمریزاسیون مونومر بوتادین با سامانه کاتالیستی نئودیمیومی [۲۵].

N_p	M_w/M_n	M_n (g/mol)	Yield (wt%)	Catalytic System
۷/۳۸	۱/۲۷	۷۳۲۰	۱۰۰	Nd(OiPr) ₃ /Al(iBu) ₂ H/Me ₂ SiCl ₂
۹/۴۷	۱/۶۵	۵۷۰۰	۱۰۰	Nd(OiPr) ₃ /Al(iBu) ₂ H/Al ₂ Et ₃ Cl ₃

شرایط پلیمریزاسیون: حلال تولوئن و دمای پلیمریزاسیون ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت
 $[BD]=1.85\text{ M}$, $[BD]/[Nd]=1000$, $[Al]/[Nd]=20$ for Me₂SiCl₂ $[Cl]/[Nd]=3$, for Al₂Et₃Cl₃ $[Cl]/[Nd]=2$
 $N_p=[BD]/[Nd] \times 54 \times \text{Yield}/M_n$ ← تعداد زنجیرهای پلیمری تولید شده به ازای هر اتم نئودیمیوم



شکل ۶. نمودار متوسط عددی وزن مولکولی بر حسب نسبت غلظت مونومر به غلظت کاتالیست [۲۵].

شرایط پلیمریزاسیون: حلال تولوئن و دمای پلیمریزاسیون ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت
 $[BD]=1.85\text{ M}$, $[Al]/[Nd]=20$, for Me₂SiCl₂ $[Cl]/[Nd]=3$, for Al₂Et₃Cl₃ $[Cl]/[Nd]=2$

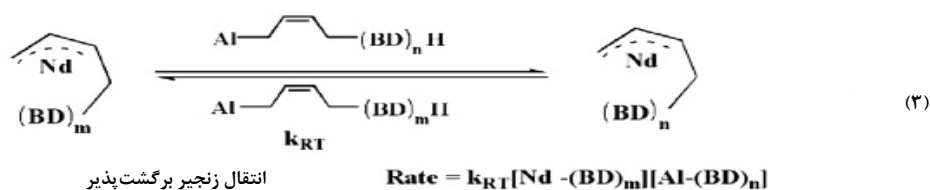
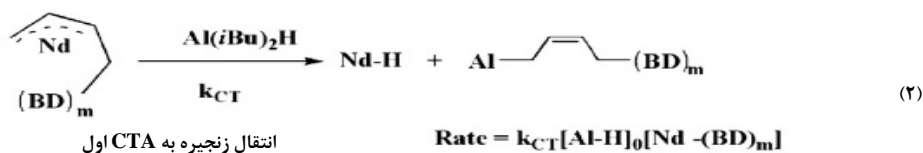
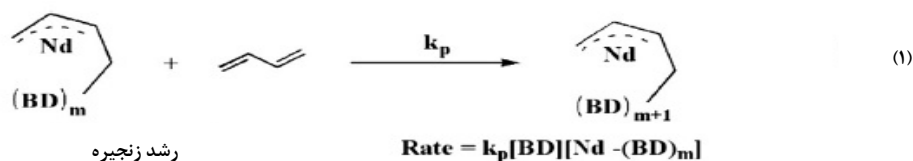
جدول ۲. اثر نسبت مولی [BD]/[Nd] روی پلیمریزاسیون مونومر بوتادین [۲۵].

[BD]/[Nd]	Nd(OiPr) ₃ /Al(<i>i</i> Bu) ₂ H/Me ₂ SiCl ₂		Nd(OiPr) ₃ /Al(<i>i</i> Bu) ₂ H/Al ₂ Et ₃ Cl ₃	
	M _w /M _n	N _p	M _w /M _n	N _p
۱۰۰	۱/۳۰	۳/۵۰	۱/۱۹	۳/۵۹
۲۰۰	۱/۳۸	۴/۷۹	۱/۳۷	۶/۲۴
۴۰۰	۱/۳۱	۶/۰۲	۱/۷۹	۸/۱۲
۸۰۰	۱/۳۰	۶/۲۵	۱/۷۱	۹/۲۹
۱۰۰۰	۱/۳۶	۷/۳۰	۱/۷۷	۹/۵۰
۲۰۰۰	۱/۴۴	۷/۵۸	۱/۷۰	۱۰/۵۰
۳۰۰۰	۱/۶۱	۷/۱۵	۲/۵۳	۹/۹۲
۶۰۰۰	۳/۳۷	-	۳/۸۲	-

*: شرایط پلیمریزاسیون: همانند جدول (۱)

مولکولی پهن منجر می‌شود. واکنش ۳، واکنش انتقال زنجیر سریع و برگشت‌پذیر را نشان می‌دهد که سبب رشد هم‌زمان زنجیرها و توزیع وزن مولکولی باریک می‌شود [۲۵].

در شکل (۷)، واکنش ۱ مربوط به واکنش رشد و انتشار زنجیر است که برای همه واکنش‌های کتوردیناسیونی برقرار است. واکنش ۲ نشان‌دهنده واکنش انتقال زنجیر برگشت‌ناپذیر میان زنجیر در حال رشد با عامل انتقال زنجیر است که به تولید پلیمر با توزیع وزن



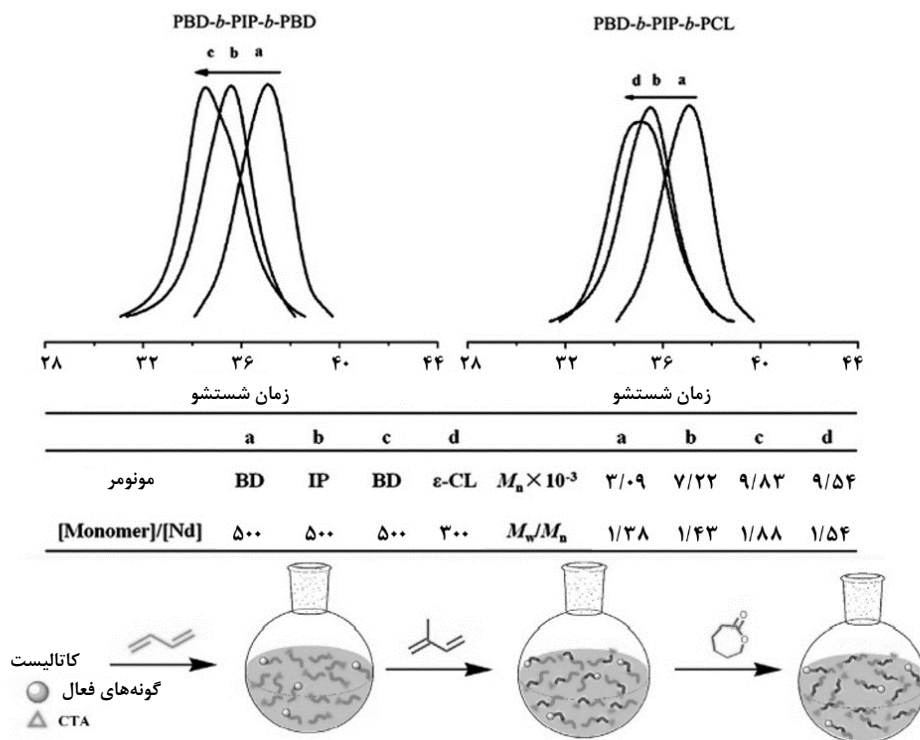
شکل ۷. واکنش‌های (۱) رشد، (۲) انتقال زنجیر برگشت‌ناپذیر و (۳) انتقال زنجیر برگشت‌پذیر در پلیمریزاسیون بوتادین [۲۵].

پلیمریزاسیون زننده با سامانه کاتالیستی
Nd(OiPr)₃/Al(iBu)₂H/Me₂SiCl₂ است [۲۵].

۴. جمع بندی کلی و نتیجه گیری

با بررسی مقالات و گزارش‌های علمی مختلف، نقش و تأثیر آلکیل آلومینیوم‌ها و آلکیل آلومینیوم هالیدی، روی فرایند و ساز و کار پلیمریزاسیون بوتادین در سامانه کاتالیستی زیگلر-ناتا بر پایه نفودیمیموم بحث شد. مشخص شد که سینتیک پلیمریزاسیون نسبت به غلظت مونومر از درجه اول است. توجه ویژه در این مقاله به طبیعت پلیمریزاسیون از نقطه نظر زنده بودن یا زنده نبودن سامانه کاتالیستی است. برای سامانه‌های کاتالیستی مطالعه شده، انتقال زنجیرهای پلیمری مراکز فعال Nd به مراکز غیرفعال Al و برعکس، معیاری از زنده بودن پلیمریزاسیون است. این واکنش‌های انتقال زنجیر برگشت پذیر و سریع نسبت به واکنش‌های رشد زنجیر،

وَنگ و همکاران [۲۵]، با انجام ترپلیمریزاسیون مونومرهای بوتادین، ایزوپرن^۱ و کاپرولاکتون^۲ با کاتالیست Nd(OiPr)₃/Al(iBu)₂H/Me₂SiCl₂ زنده بودن سامانه کاتالیستی را تایید کردند. در واقع انجام ترپلیمریزاسیون از مزایای CCTP است که پلیمرهای سه‌بخشی^۳ با مونومرهای نام برده، تولید می‌شود. علت تولید ترپلیمرهای سه‌بخشی با مونومر بوتادین، ویژگی هر کدام از بخش‌ها است. بخش ایزوپرن باعث کاهش مقاومت رولینگ^۴ تایر هنگام رانندگی و افزایش چنگ‌زنی^۵ تایر به آسفالت و بخش کاپرولاکتون سبب افزایش سازگاری پلیمر با سایر پلیمرهای قطبی و غیرقطبی هنگام آلیاژسازی می‌شود [۲۶]. در نتیجه پلیمرهای سه‌بخشی PBD-*b*-PIP-*b*-PCL و PBD-*b*-PIP-*b*-PBD ویژگی‌های یکسانی دارند و کاربردهای ویژه دارند. همانطور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، جایجایی نمودارهای GPC به سمت نواحی با وزن مولکولی بالاتر بعد از هر مرحله افزودن مونومر، تاییدی بر



شکل ۸. پروفایل GPC مربوط به ترپلیمرهای تولیدی (شرایط پلیمریزاسیون: همانند جدول (۱)) [۲۵].

1. Isoprene (IP)
4. Rolling

2. ϵ -Caprolactone (CL)
5. Road Grip

3. Triblock

- [9] Hu, Y., Dong, W., Masuda, T., "Novel methylaluminum-activated neodymium isopropoxide catalyst for 1,3-butadiene polymerization and 1,3-butadiene/isoprene copolymerization", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 42, p: 383-391, (2013).
- [10] Webster, O. W., "Living polymerization methods", *Science*, 251, p: 887-893, (1991).
- [11] Benvenuta-Tapia, J. J., Tenorio-Lopez, J. A., Herrera-Najera, R., Rios-Guerrero, L., "Synthesis and distribution of structural units-thermal properties relationship of random and block butadiene-styrene copolymers with high trans-1,4 units contents", *Journal of Applied Polymer Science*, 116, p: 3103-3110, (2010).
- [12] Wang, B., Cui, D., Lv, K., "Highly 3,4-selective living polymerization of isoprene with rare-earth metal fluorenyl N-hetero cyclic carbene precursors", *Macromolecules*, 41, p: 1983-1988, (2008).
- [13] Coates, G. W., Hustad, P. D., Reinartz, S., "Catalysts for the living insertion polymerization of alkenes: access to new polyolefin architectures using Ziegler-Natta chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, p: 2236-2257, (2002).
- [14] Hustad, P. D., Kuhlman, R. L., Arriola, D. J., Carnahan, E. M., Wenzel, T. T., "Continuous production of ethylene based diblock copolymers using coordinative chain transfer polymerization", *Macromolecules*, 40, p: 7061-7064, (2007).
- [15] Friebe, L., Windisch, H., Nuyken, O., Obrecht, W., "Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate / triisobutylaluminum / ethylaluminum sesquichloride: impact of the alkylaluminum cocatalyst component", *Journal of Macromolecular Science: Part A: Pure and Applied Chemistry*, A41, p: 245-256, (2004).
- [16] Taube, R., Sylvester, G., "Stereospecific polymerization of butadiene or isoprene; In applied homogeneous catalysis with organometallic compounds", Wiley-VCH: Weinheim, New York, (1996).
- [17] Tereza, C. J., Fernanda, M. B., Soares, B. G., "Effect of alkylaluminum structure on Ziegler-Natta catalyst systems based on neodymium for producing high-cis polybutadiene", *Polymer Bulletin*, 62, p: 1-10, (2009).
- [18] Islem, B., Benoit, M., Marie-Noëlle, P., Samira, B., Julien, T., Fernande Da, C. B., Vincent, M., Franck, D., Lionel, P., Christophe, B., "Identification of a transient but key motif in the living coordinative chain transfer cyclo copolymerization of ethylene with butadiene", *ACS Catalysis*, 9 (10), p: 9298-9309, (2019).
- سبب می‌شود واکنش‌های اختتام زنجیر انجام نشوند و توزیع وزن مولکولی باریک شود. این نوع واکنش کنترل شده و زنده، پلیمریزاسیون انتقال زنجیر کئوردیناسیونی (CCTP) نامیده می‌شود که با ترپلیمریزاسیون مونومرهای بوتادین، ایزوپرن و کاپرولاکتون و تولید پلیمرهای تری‌بلاک، تایید شده است. در این مقاله نشان داده شد CCTP، یک روش اقتصادی برای تولید پلیمرها یا کوپلیمرهایی با وزن مولکولی کنترل شده، توزیع وزن مولکولی باریک و سنتز ساختار جدید برای پلیمرهای چندبخشی است.

مراجع

- [1] David, J. W., "A Nd-carboxylate catalyst for the polymerization of 1,3-butadiene: The effect of alkylaluminums and alkylaluminum chlorides", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 33, p: 2505-2513, (1995).
- [2] Chansuree, Ch., Pattarapan, P., Garry, L. R., Napida H., "1,3-butadiene polymerization using Co/Nd-based Ziegler-Natta catalyst: microstructures and properties of butadiene rubber", *Polymer Engineering and Science*, 1, p: 14-21, (2015).
- [3] Chansuree, Ch., Pattarapan, P., Garry, L. R., Napida, H., "The influence of Ni/Nd-based Ziegler-Natta catalysts on microstructure configurations and properties of butadiene rubber", *Journal of Applied Polymer Science*, 1, p: 1-9, (2015).
- [4] Friebe, L., Nuyken, O., Obrecht, W., "Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization", *Advances in Polymer Science*, 204, p: 1-154, (2006).
- [5] Fischbach, A., Anwander, R., "Rare-earth metals and aluminum getting close in Ziegler-type organometallics", *Advances in Polymer Science*, 204, p: 155-281, (2006).
- [6] Dirong, G., Baolin, W., Chenxi, B., Jifu, B., Feng, W., Weimin, D., Xuequan, Zh., Liansheng, J., "Metal dependent control of cis/trans-1,4 regioselectivity in 1,3-butadiene polymerization catalyzed by transition metal complexes", *Polymer*, 50, p: 6259-6264, (2009).
- [7] Porri, L., Ricci, G., Shubin, N., "Polymerization of 1,3-dienes with neodymium catalysts", *Macromolecular Symposia*, 128, p: 53-61, (1998).
- [8] Kwag, G. H., Kim, P., Han, S., Choi, H. K., "Ultra high cis polybutadiene by monomeric neodymium catalyst and its tensile and dynamic properties", *Polymer*, 46, p: 3782-3788, (2005).

- [19] Mikhail, E. M., Pavel, D. K., Dmitrii, M. R., Konstantin, A. L., Ilya, E. N., Lada, N. P., Evgenia, A.V., Roman, S.B., Viktor, P.D., Pavel, V.I., "Aryloxy alkyl magnesium versus dialkyl magnesium in the lanthanidocene-catalyzed coordinative chain transfer polymerization of ethylene", *Organometallics*, 38 (15), p: 2892-2901, (2019).
- [20] Michael, G. H., Damien, G., "Introduction of highly tunable end-groups in polyethylene via chain-transfer polymerization using a cobalt (III) catalyst", *Organometallics*, 38 (4), p: 788-796, (2019).
- [21] Nickaf, J. B., Burford, R. P., Chaplin, R. P., "Kinetics and molecular weights distribution study of neodymium-catalyzed polymerization of 1,3-butadiene", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 33, p: 1125-1132, (1995).
- [22] Horne, S. E., "Transition metal catalyzed polymerizations", Harwood Academic, New York, (1983).
- [23] Hsieh, H. L., Yeh, H. C., "Polymerization of butadiene and isoprene with lanthanide catalysts: characterization and properties of homopolymers and copolymers", *Rubber Chemistry and Technology*, 58, p: 117-125, (1985).
- [24] Friebe, L., Nuyken, O., Windisch, H., Obrecht, W., "Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate / diisobutylaluminum hydride / ethylaluminum sesquichloride: kinetics and conclusions about the reaction mechanism", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, p: 1055-1064, (2002).
- [25] Wang, F., Liu, H., Zheng, W., Guo, J., Zhang, Ch., Zhao, L., Zhang, H., Hu, Y., Bai, Ch., Zhang, X. Q., "Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerization of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems", *Polymer*, 54, p: 6716-6724, (2013).
- [26] Bonnet, F., Barbier-Baudry, D., Dormond, A., Visseaux, M., "Diene/ olefin/ polar monomer copolymerization: unprecedented functional polymers from a rare-earth catalyst", *Polymer International*, 51, p: 986-993, (2002).