



Otrzymano: 12 maja 2017
Zaakceptowano: 31 lipca 2017
Udostępniono online: 11 września 2017

Synteza i charakterystyka kompleksów tytanu kowalencyjnie związanych z nośnikiem krzemionkowym oraz ich właściwości katalityczne w (ko)polimeryzacji etylenu

Synthesis and characterization of titanium complexes covalently bonded to silica support and their catalytic properties in ethylene (co)polymerization

Julia FRYGA,* Marzena BIAŁEK, Grzegorz SPALENIAK

Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole, Polska

Streszczenie: Zsyntezowano i scharakteryzowano dwa nowe ligandy wielodonorowe, amino-bis(fenolanowy) oraz fenoksy-iminowy, kowalencyjnie związane z nośnikiem krzemionkowym, które następnie poddano reakcji z $TiCl_4$. Zsyntezowane nośnikowe kompleksy tytanu, po uprzedniej ich aktywacji przy użyciu różnych związków glinoorganicznych oraz tetrakis(pentafluorofenyl)boranu tritylu, przetestowano w homopolimeryzacji etylenu i 1-oktenu, oraz w kopolimeryzacji tych olefin. Badane katalizatory wykazują niewielką aktywność w tych procesach, przy czym najaktywniejszy okazał się kompleks 1 zawierający ligand amino-bis(fenolanowy) aktywowany MAO. Kompleks ten polimeryzuje również 1-okten, dając produkt o zawartości pentady izotaktycznej wynoszącej około 50%.

Słowa kluczowe: kompleks tytanu, katalizator nośnikowy, polimeryzacja olefin

Abstract: New multidentate, amine-bis(phenolate) and phenoxy-imine, ligands covalently bonded to a silica support were synthesized, characterized, and then reacted with $TiCl_4$. The produced supported complexes, upon activation with alkylaluminum compounds or trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate, were tested in ethylene and 1-octene polymerization as well as in ethylene/1-octene copolymerization. Studied catalysts showed low activity in (co)polymerization, from among them the highest activity exhibited complex 1/MAO catalytic system. Complex 1 turned out active in 1-octene polymerization giving small amount of isotactically enriched poly(1-octene) ($m m m m = 50\%$).

Keywords: titanium complex, supported catalyst, olefin polymerization

1. Wstęp

Szacunkowo w 2015 roku światowa produkcja tworzyw sztucznych wyniosła 322 mln ton, natomiast w Europie wyprodukowano 58 mln ton [1, 2]. Spośród nich poliolefiny są polimerami produkowanymi oraz zużywanymi w największych ilościach. Światowe zapotrzebowanie na poliolefiny to 55% globalnego zapotrzebowania na tworzywa sztuczne [1]. Do najważniejszych poliolefin należą polietylen małej gęstości (PE-LD), polietylen dużej gęstości (PE-HD), liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD) oraz izotaktyczny polipropylen (iPP) [2]. Na skalę przemysłową większość poliolefin otrzymuje się według mechanizmu koordynacyjnego z udziałem katalizatorów Phillips'a oraz Zieglera-Natta znanych od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku [3]. W skład katalizatorów nowszych generacji, metalocenowych i postmetalocenowych, wchodzi kompleksy o bardzo zróżnicowanych strukturach, które w szerszym zakresie umożliwiają modyfikację ich właściwości katalitycznych w (ko)polimeryzacji olefin, w tym pozwalają na syntezę polimerów olefinowych o nieznanych wcześniej strukturach [4]. Do grupy katalizatorów postmetalocenowych należą opracowane przez Fujitę i współpracowników katalizatory

zawierające kompleksy z ligandami fenoksy-iminowymi (FI). Kompleksy te, po aktywacji MAO, charakteryzują się szczególnie dużą aktywnością w polimeryzacji etylenu, większą od aktywności katalizatora metalocenowego Cp_2ZrCl_2/MAO (519 v. 20 kg/(mmol·h)) [5]. W zależności od struktury liganda FI można otrzymać polietylen o bardzo zróżnicowanych właściwościach, np. PE o bardzo dużej masie molowej i małej dyspersji ($\overline{M}_w = 10200000$ g/mol, $\overline{D} = 2.5$), poli(1-olefiny) o dużej masie molowej i stereo- i regionieregularnej budowie [5]. Znałe są także układy wobec których powstaje PE bimodalny lub trimodalny ($\overline{D} = 15.9-42.6$), czy kopolimery etylenu z norbornenem [6, 7]. Kompleksy z ligandami fenoksy-iminowymi, które zawierają ligandy z atomami fluoru w pierścieniu aromaticznym przy iminowym atomie azotu, katalizują żyjącą polimeryzację etylenu, propylenu i wyższych 1-olefin, także w wysokich temperaturach (do 50°C), co pozwoliło otrzymać kopolimery blokowe o nowych strukturach [5, 8, 9]. Równie interesującą grupę katalizatorów postmetalocenowych są układy oparte o kompleksy z ligandami diamino-bis(fenolanowymi). Kompleksy salanowe zawierają elastyczny, alifatyczny lub 1,2-cykloheksylenowy mostek łączący pierścienie fenolanowe [10–12]. Kompleksy tego typu pozwalają w polimeryzacji żyjącej wyprodukować poli(1-heksen) o wysoce stereoregularnej ($[m m m m] > 95\%$) strukturze i bardzo wąskim rozkładzie mas molowych ($\overline{D} = 1.2$) [10]. Z kolei kompleksy diamino-bis(fenola-

* Autor korespondencyjny.
Adres e-mail: jherud@uni.opole.pl (J. Fryga).

nowe) o innej strukturze, z dodatkowym donorem w ramieniu bocznym, charakteryzującą się dużą aktywnością, 15500 g/(mmol·h), w homopolimeryzacji 1-heksenu do poli(1-heksenu) o dużej masie molowej i małej dyspersji ($M_w = 170000$ g/mol, $D = 2.2$) oraz ataktycznej strukturze [13]. Kompleksy te są także zdolne do wbudowania dużej ilości komonomera w kopolimeryzacji etylenu z 1-olefiną [14].

Do procesów przemysłowych w ostatnich latach wprowadza się również wspomniane nowsze generacje katalizatorów metaloorganicznych, tj. katalizatory metalocenowe i postmetalocenowe, lecz w ograniczonym zakresie [15–17]. Wynika to m.in. z faktu, że są to przeważnie układy homogeniczne, które nie pozwalają na otrzymywanie produktu o odpowiednich właściwościach morfologicznych, a także często powodują zanieczyszczenie reaktora frakcją niskocząsteczkową. Ponadto większość instalacji produkcyjnych jest przystosowana do polimeryzacji z udziałem katalizatorów heterogenicznych (procesy prowadzone w zawieszynie lub w fazie gazowej). Aby zatem zminimalizować wady homogenicznych układów katalizacyjnych, katalizatory te poddaje się heterogenizacji poprzez zakotwiczenie na nośniku [18]. Niestety, interesujące właściwości układów homogenicznych po ich immobilizacji często ulegają niekorzystnej zmianie, np. może ulegać obniżeniu ich aktywność, czy pogorszyć się zdolność wbudowania komonomera [19, 20]. W literaturze znajduje się niewiele informacji na temat heterogenizacji katalizatorów postmetalocenowych zawierających metale przejściowe bliższych grup układu okresowego. Nośnik krzemionkowy wykorzystywany jest głównie w syntezie nośnikowych katalizatorów postmetalocenowych metali przejściowych dalszych grup układu okresowego. Bis(imino)pirydynowe kompleksy Fe(II) i Co(II) [21] oraz α -diiminowy kompleks Ni(II) [22] związane kowalencyjnie z nośnikiem krzemionkowym charakteryzują się w polimeryzacji etylenu po aktywacji MAO mniejszą aktywnością niż odpowiednie układy homogeniczne, natomiast otrzymane polimery mają większe masy molowe. Z kolei zakotwiczenie na powierzchni krzemionki funkcjonalizowanej grupami akrylowymi α -diiminowego kompleksu Pd(II) umożliwia przeprowadzenie żyjącej polimeryzacji etylenu do polietylenu o rozgałęzionej strukturze makrocząsteczek [23]. Istnieją również doniesienia o zakotwiczonych na nośniku bis(fenoksy-iminowych) kompleksach cyrkonu i tytanu, przy czym nie są one immobilizowane na krzemionce, a na nośniku magnezowym lub polimerowym [24, 25].

Wydaje się, że kowalencyjne związanie kompleksu z nośnikiem przez łącznik, który zapewni odpowiednią odległość centrum katalizacyjnego od powierzchni nośnika, może pozwolić na immobilizację homogenicznych katalizatorów z jednoczesnym zachowaniem ich zalet. W ramach pracy zaprojektowano zatem syntezę nośnikowych prekatalizatorów postmetalocenowych. Wybrano kompleksy z ligandami zawierającymi atomy O i N jako atomy donorowe ponieważ wykazują one dużą aktywność w polimeryzacji, a jednocześnie dają polimery o zróżnicowanych właściwościach. Zsyntezowane nośnikowe prekatalizatory, po aktywacji związkiem glikoorganicznym lub boroorganicznym, przetestowano w polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin.

2. Część eksperymentalna

2.1. Materiały

Etylen (3.0, Air Liquide) i azot (Messer) oczyszczano przepuszczając przez płuczkę wypełnioną metalicznym sodem na-

niesionym na Al_2O_3 . 1-Okten (98.0%, Aldrich) osuszano na sitach molekularnych typu 4A w atmosferze argonu. THF (cz.d.a., POCH), heksan (frakcja z nafty, POCH) i toluen (cz.d.a., Avantor) ogrzewano pod chłodnicą zwrotną z metalicznym sodem i benzofenonem (tylko THF i heksan) w atmosferze gazu obojętnego i oddestylowywano bezpośrednio przed użyciem. $TiCl_4$ (1 M, Sigma-Aldrich), $CDCl_3$ (99.8%, Deutero GmbH), Et_3Al (1.9 M, Aldrich), MAO (10.0 wt% w toluenie), TIBA (1 M, Aldrich), $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ (98.0%, Strem Chemical), krzemionkę funkcjonalizowaną grupami 3-aminopropylowymi (1 mmol grup NH_2/g , 40–63 μm , Aldrich), HF (cz.d.a., 40.0%, POCH), MeOH (cz.d.a., Avantor), HCl (cz.d.a., 36.7%, POCH), CH_2O (36.0–38.0%, POCH), $(C_6H_4O(t-Bu)_2)$ (99.0%, Aldrich), argon (5.0, Air Liquide) stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

2.2. Metody badawcze

Temperatury topnienia T_m i krystaliczności (ko)polimerów oznaczono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), przy użyciu systemu do analizy termicznej DSC 2010. Termogramy rejestrowano po wstępnej rekrytalizacji próbki w atmosferze azotu, szybkość ogrzewania wynosiła 10°C/min. Stopień krystaliczności polimerów oznaczano ze wzoru: $X(\%) = \Delta H_f \times (100/290)$ [26]. Widma w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) wykonano z wykorzystaniem spektrometru Nicolet Nexus 2002. Stopień rozgałęzienia łańcucha został obliczony ze wzoru: $nCH_3/1000CH_2 = 3.56(ACH_3^{1380}/ACH_2^{1370})^2 + 22.89(ACH_3^{1380}/ACH_2^{1370}) - 0.04$. Próbkę (ko)polimerów do analizy przygotowano w postaci pastylek z KBr, natomiast próbki ligandów i kompleksów do analizy przygotowywano w postaci zawieszyny w oleju parafinowym „nujol” pomiędzy płytkami z KBr-u. Mikrostrukturę poli(1-oktenu) określono na podstawie widma ^{13}C NMR otrzymanego przy zastosowaniu spektrometru Ultrashield Bruker 400 MHz. Próbkę do analizy rozpuszczono w $CDCl_3$, a pomiar prowadzono w temperaturze otoczenia. Oceny morfologii powierzchni nośnikowych ligandów dokonano na podstawie ich zdjęć wykonanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi, model TM 3000. Badane próbki były napyłone nanometryczną warstwą złota.

2.3. Synteza ligandów

2.3.1. Ligand L^1

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 ml wprowadzono 1.00 g krzemionki funkcjonalizowanej grupami 3-aminopropylowymi (1.00 mmol grup NH_2) i 30 ml etanolu. Całość wymieszano, a następnie dodano 0.8130 g (5.42 mmol) 2,4-ditertbutylofenolu i 0.40 ml 36% formaldehydu (14.39 mmol). Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C przez 24 h, a następnie zawieszynę odsączono i przemyto gorącym metanolem (3 \times 30 ml). Otrzymany produkt suszono najpierw na powietrzu, a następnie w eksykatorze próżniowym przez 3 h. Uzyskano 0.504 g produktu o jasnożółtej barwie.

2.3.2. Ligand L^2

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml wprowadzono 1.00 g krzemionki funkcjonalizowanej grupami 3-aminopropylowymi (1.00 mmol grup NH_2), 0.23 g (0.98 mmol) 3,5-ditertbutylo-2-hydroksybenzaldehydu oraz 30 ml etanolu. Całość

wymieszano uzyskując zawiesinę o barwie żółtej. Reakcję prowadzono przez 6 h w temperaturze wrzenia etanolu, a następnie zawiesinę odsączono i przemyto gorącym etanolem (3×30 ml). Produkt reakcji początkowo suszono na powietrzu, a następnie dosuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskano 1.09 g produktu o barwie żółtej.

2.4. Synteza kompleksów

Syntezę kompleksów prowadzono w atmosferze gazu obojętnego wykorzystując technikę Schlenka.

2.4.1. Kompleks 1

Do trójzycznej kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml wprowadzono 0.47 g (0.47 mmol) nośnikowego liganda L^1 i 30 ml toluenu. Do otrzymanej zawiesiny liganda wprowadzono kroplami 0.47 ml (0.47 mmol) $TiCl_4$ i reakcję prowadzono przez 24 h. Po tym czasie rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem i wysuszono kompleks do stałej masy. Uzyskano produkt o czerwonopomarańczowej barwie.

2.4.2. Kompleks 2

Do trójzycznej kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml wprowadzono 0.708 g (0.708 mmol) liganda L^2 i 30 ml toluenu, po czym do uzyskanej zawiesiny liganda kroplami dodano 0.36 ml (0.36 mmol) $TiCl_4$. Reakcję prowadzono przez 24 h, a następnie rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem i kompleks wysuszono do stałej masy. Uzyskano produkt o czerwono-brązowej barwie.

2.5. Polimeryzacja i kopolimeryzacja olefin

Wszystkie czynności związane z przygotowaniem składników katalizatora oraz prowadzeniem reakcji (ko)polimeryzacji wykonywano w atmosferze gazu obojętnego wykorzystując technikę Schlenka.

2.5.1. (Ko)polimeryzacja etylenu

(Ko)polimeryzację etylenu prowadzono w szklanym reaktorze ciśnieniowym o pojemności 1 dm^3 , wyposażonym w płaszcz grzewczo-chłodzący oraz mieszadło magnetyczne.

Do reaktora wprowadzano 150 ml rozpuszczalnika (heksanu) oraz komonomer (tylko w przypadku kopolimeryzacji). Układ ogrzewano do założonej temperatury, a następnie dodawano założoną ilość aktywatora i zawiesiny kompleksu tytanu w toluenie. Reakcję rozpoczynano dodając etylen. Polimeryzację prowadzono przy stałym ciśnieniu etylenu, wynoszącym 5 barów, przez 30 minut, w 60°C . Po upływie założonego czasu reakcji reaktor schładzano do temperatury otoczenia i odgazowywano, a następnie otrzymaną zawiesinę wprowadzano do roztworu kwasu solnego w metanolu (200 ml, 0.5 vol%) w celu rozłożenia pozostałości katalizatora. Po 30 minutach (ko)polimer odsączano i dodawano roztwór HF w metanolu (100 ml, 1 vol%). Zawiesinę mieszano na mieszadle magnetycznym przez godzinę, po czym (ko)polimer odsączano i dwukrotnie przemywano czystym metanolem. Otrzymany (ko)polimer suszono na powietrzu, a następnie w suszarce próżniowej przez 5 h.

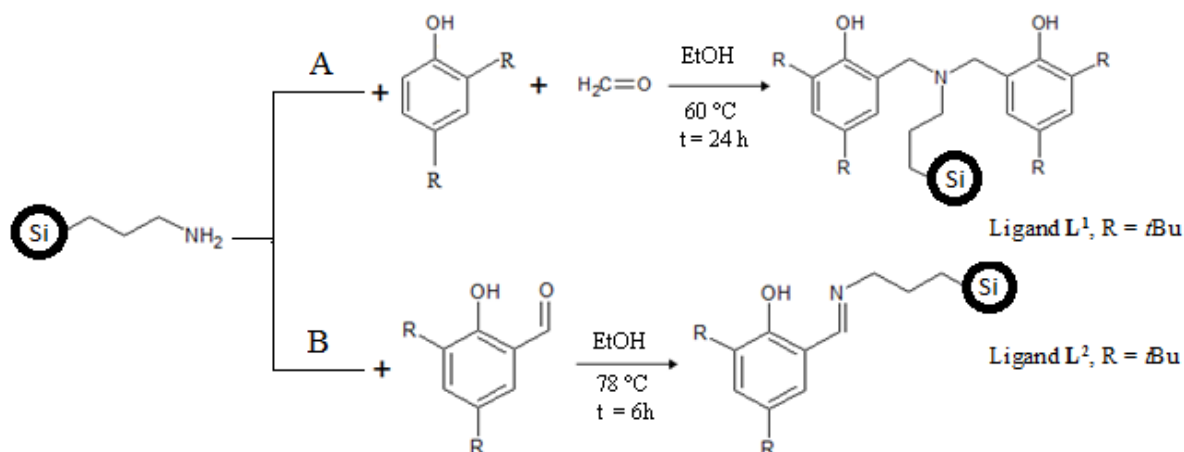
2.5.2. Polimeryzacja 1-oktenu

Polimeryzację 1-oktenu prowadzono w dwuszynowej kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml. Do kolby wprowadzano, w podanej kolejności, określoną ilość monomeru, związku glikoorganicznego, zawiesiny kompleksu oraz związku boru w monomerze. Sumaryczna objętość 1-oktenu użyta w reakcji była równa 8.0 ml (49.96 mmol). Po upływie założonego czasu reakcję zakańczano wprowadzając metanолоwый roztwór kwasu solnego (100 ml, 1 vol%). Otrzymany polimer przemywano jeszcze dwukrotnie roztworem kwasu solnego, a następnie czystym metanolem. Wydzielony produkt suszono na powietrzu, do uzyskania stałej masy.

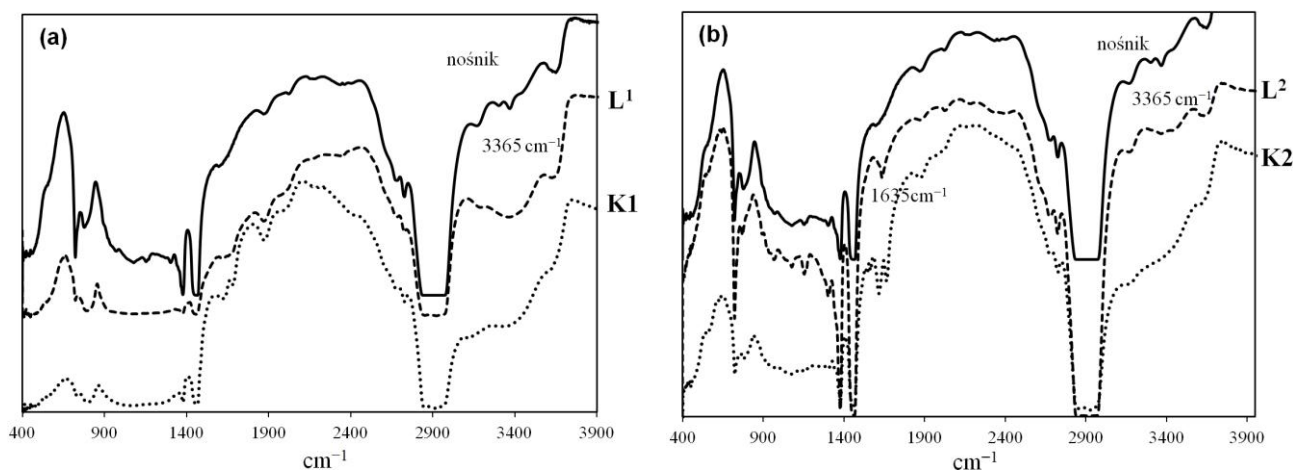
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Synteza ligandów związanych kowalencyjnie z nośnikiem

Zsyntezowano dwa ligandy związane kowalencyjnie z nośnikiem krzemionkowym: ligand amino-bis(fenolanowy) (L^1) oraz ligand fenoksy-iminowy (L^2). Procedurę ich syntezy przedstawiono na Schemacie 1. Do syntezy wykorzystano krzemionkę sfunkcjonalizowaną grupami 3-aminopropylowymi, którą poddawano reakcji z 2,4-ditertbutylofenolem i for-



Schemat 1. Sposób syntezy ligandów związanych kowalencyjnie z nośnikiem.



Rysunek 1. Widma FTIR sfunkcjonalizowanej krzemionki, liganda L¹ i kompleksu 1 (a) oraz sfunkcjonalizowanej krzemionki, liganda L² oraz kompleksu 2 (b).

maldehydem otrzymując ligand L¹ (Schemat 1, ścieżka A), lub z 3,5-di-*t*-butylo-2-hydroksybenzaldehydem otrzymując ligand L² (Schemat 1, ścieżka B).

Nośnikowe ligandy, ze względu na ich nierozpuszczalność, scharakteryzowano metodą FTIR. Dla porównania zarejestrowano również widmo wyjściowego związku krzemu. Jak widać na Rysunku 1, pasmo obecne w widmie sfunkcjonalizowanej grupami 3-aminopropylowymi krzemionki przy 3365 cm⁻¹, pochodzące od drgania rozciągającego N–H, jest niewidoczne w widmach obydwu ligandów, co potwierdza przebieg reakcji immobilizacji liganda z udziałem grupy aminowej. W widmach ligandów pojawiło się w tym zakresie pasmo związane z obecnością grup OH. Dodatkowo w widmie liganda L² można zaobserwować pasmo położone przy 1635 cm⁻¹, wskazujące na obecność drgania rozciągającego C=N (Rysunek 1b) i utworzenie się liganda fenoksy-iminowego.

Oceny właściwości morfologicznych powierzchni ligandów dokonano na podstawie mikrofotografii SEM (Rysunek 2). Ziarna obydwu ligandów charakteryzują się nieregularnym kształtem z ostro zarysowanymi krawędziami, oraz praktycznie nieporowatą powierzchnią (Rysunek 2).

3.2. Synteza kompleksów związanych kowalencyjnie z nośnikiem

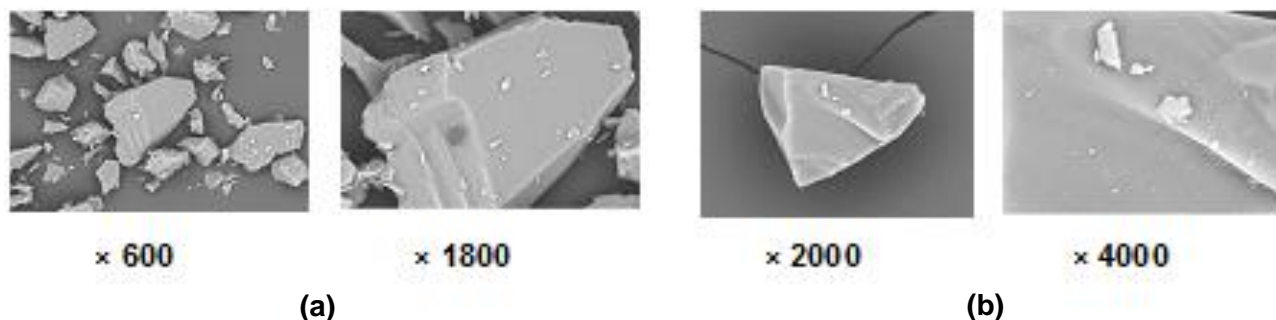
Nośnikowe ligandy L¹ i L² wykorzystano do syntezy kompleksów tytanu. Obydwa ligandy poddano bezpośredniej re-

akcji z chlorkiem tytanu (Schemat 2), którą prowadzono przez 24 h w temperaturze otoczenia. Od razu po dodaniu związku tytanu zauważono zmianę barwy mieszaniny reakcyjnej, z jasnożółtej lub żółtej odpowiednio na czerwonomarańczową lub czerwono-brązową. Produktem ubocznym reakcji był chlorowodor, który zidentyfikowano za pomocą papierka wskaźnikowego.

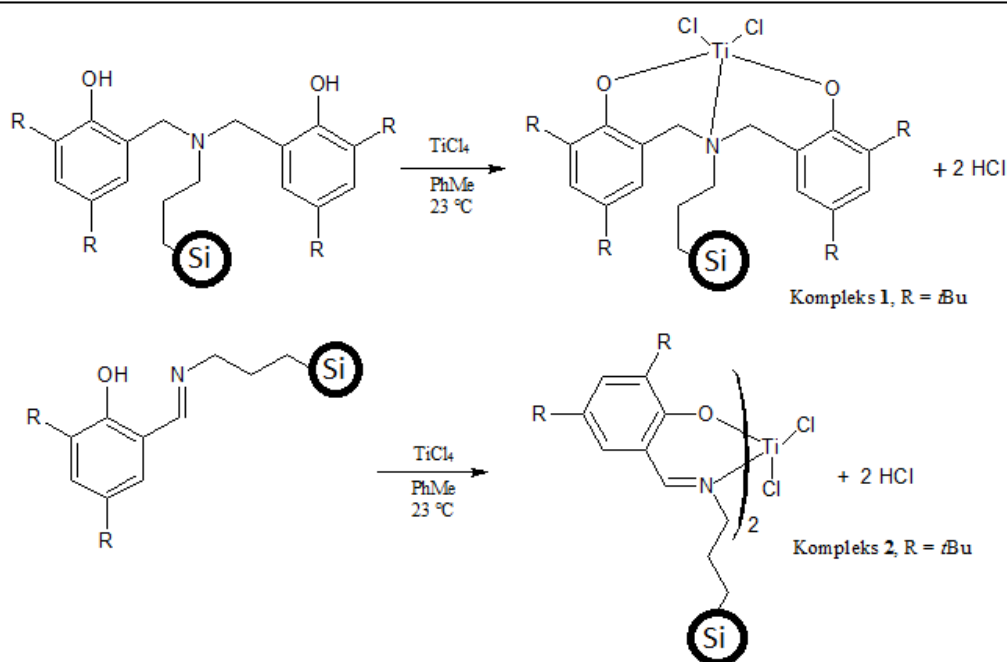
Widma FTIR otrzymanych kompleksów porównano z widmami ligandów (Rysunek 1) i na tej podstawie potwierdzono zajście reakcji kompleksowania. Pasma drgania rozciągającego grupy O–H (3628 cm⁻¹) obecne na widmie liganda L¹ zniknęło w wyniku utworzenia się kompleksu 1. Podobne zmiany widać w przypadku liganda L² i kompleksu 2. Ponadto pasmo drgania rozciągającego grupy C=N obecne na widmie liganda L² przy 1635 cm⁻¹ w wyniku utworzenia kompleksu 2 uległo przesunięciu i rozdzieleniu na dwa pasma widoczne przy 1616 cm⁻¹ oraz 1663 cm⁻¹.

3.3. (Ko)polimeryzacja olefin z udziałem zsyntezowanych kompleksów

Zsyntezowane kompleksy przetestowano w charakterze prekatalizatorów polimeryzacji etylenu. Do ich aktywacji zastosowano zarówno prosty związek glinoorganiczny Et₃Al, jak również metyloaluminoksan (MAO) i związek boru w połączeniu z triizobutyloglinem jako czynnikiem alkilującym, tj. Al(*i*-Bu)₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄. Wyniki zebrano w Tabeli 1. Stwier-



Rysunek 2. Mikrofotografie SEM liganda L¹ (a) oraz liganda L² (b).



Zmiana barwy papierka wskaźnikowego pod wpływem wydzielającego się chlorowodoru podczas syntezy kompleksów.

Schemat 2. Sposób syntezy kompleksów związanych kowalencyjnie z nośnikiem.

dzono, że testowane kompleksy charakteryzują się niewielką aktywnością, przy czym w takich samych warunkach aktywność kompleksu 1 z ligandem amino-bis(fenolanowym) była większa niż aktywność kompleksu 2 z ligandem fenoksy-iminowym (próba 1 i 5). Kompleks 1 wykazał największą aktywność w polimeryzacji etylenu, równą 29.6 kg PE/(mol_{Ti}·h), po aktywacji MAO. Nieco mniejszą efektywność kompleks ten pokazał w połączeniu z Al(*i*-Bu)₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄, a najmniej ak-

tywny był gdy w charakterze aktywatora użyto Et₃Al. A zatem nośnikowy kompleks, podobnie jak niezakotwiczony na nośniku, jest najaktywniejszy w połączeniu z aktywatorami prowadzącymi do kationowych centrów aktywnych. Otrzymane polietyleny, niezależnie od składu układu katalitycznego, charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia wynoszącymi od 133.0 do 136.4°C oraz niewielkim udziałem rozgałęzień w makrocząsteczkach.

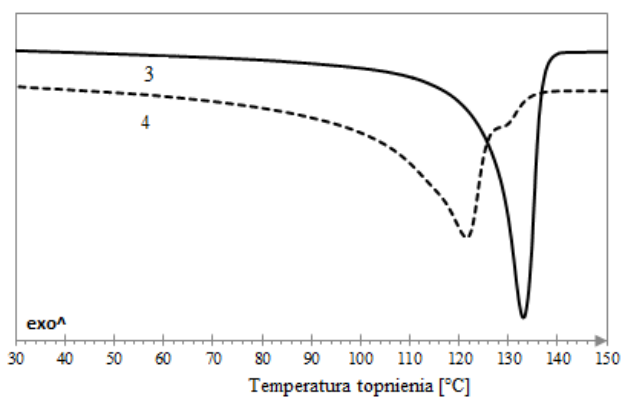
Tabela 1. Wyniki (ko)polimeryzacji etylenu z udziałem nośnikowych kompleksów.

Nr	Prekatalizator		Aktywator	W [g]	A ^a [kg/(mol _{Ti} ·h)]	T _m [°C]	X [%]	nCH ₃ /1000CH ₂
	Rodzaj	[mg]						
1		44.0	MAO	0.654	29.8	136.4	66.0	2.6
2	1	48.0	Et ₃ Al	0.107	3.2	134.9	43.6	2.8
3		65.0	Al(<i>i</i> -Bu) ₃ /Ph ₃ CB(C ₆ F ₅) ₄	0.216	6.6	133.0	47.5	nd
4 ^b		60.0		0.150	5.0	121.6	38.1	0.6 ^c
5	2	60.0	MAO	0.112	3.6	135.6	41.7	0.0

Warunki: heksan 150 ml, 5 barów etylenu, 30 min, 10.5 mmol Et₃Al i MAO, 1 mmol/0.025 mmol Al(*i*-Bu)₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄.

^a Aktywność obliczona przy założeniu, że cała ilość związku tytanu użyta do kompleksowania przereagowała z ligandem.

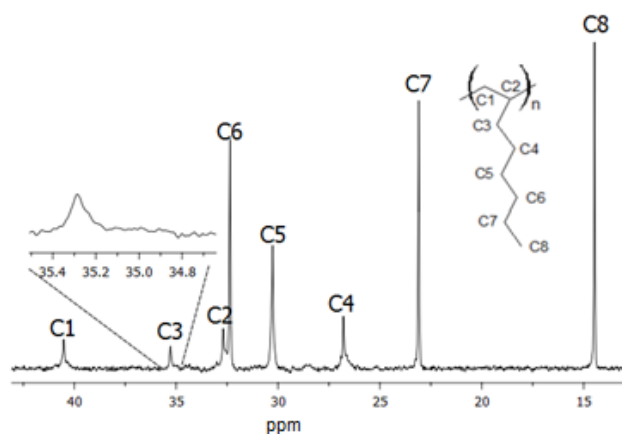
^b Kopolimeryzacja z udziałem 5 ml 1-oktenu. ^c Wbudowanie komonomera, mol%.



Rysunek 3. Krzywa DSC kopolimeru (próba 4) oraz odpowiedniego polietylenu (próba 3).

Wybrany układ, kompleks $1/\text{Al}(\textit{i}\text{-Bu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, zastosowano w kopolimeryzacji etylenu z wyższą 1-olefiną, tj. z 5 ml 1-oktenu (próba 4, Tabela 1). Wprowadzenie 1-olefiny do środowiska reakcji nieznacznie zmniejszyło aktywność katalizatora. Jest to typowy efekt, tzw. „negatywny efekt komonomera”, obserwowany dla wielu różnych układów katalitycznych [27, 28]. Wbudowanie komonomera do makrocząsteczek polietylenu spowodowało zmianę jego właściwości, przede wszystkim zmniejszenie temperatury topnienia oraz krystaliczności (Tabela 1). Ponadto, jak widać na Rysunku 3, uległ poszerzeniu pik topnienia kopolimeru w stosunku do polietylenu. Szeroki pik topnienia wskazuje na niejednorodność chemicznego składu makrocząsteczek otrzymanego kopolimeru etylen/1-okten.

Właściwości katalityczne układu kompleks $1/\text{Al}(\textit{i}\text{-Bu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ sprawdzono również w homopolimeryzacji 1-oktenu. Polimeryzację prowadzono w czystym monomerze, w temperaturze otoczenia (23°C), przez 6 godzin. Testowany katalizator wykazał znikomą zdolność konwersji 1-oktenu do poli(1-oktenu); wyniosła ona około 1%. Mikrostrukturę otrzymanego polimeru scharakteryzowano metodą ^{13}C NMR (Rysunek 4). Położenie sygnałów charakterystycznych dla atomów węgla C1–C8 przypisano na podstawie danych literaturowych [29–31]. W widmie widać ostre sygnały atomów węgla C5–C8 oraz szersze sygnały atomów węgla C1, C3 oraz C4, które są wrażliwsze na efekty mikrostrukturalne. Do analizy rodzaju pentad obecnych w polimerze wybrano sygnał atomu



Rysunek 4. Widmo ^{13}C NMR poli(1-oktenu) otrzymanego z udziałem układu: kompleks $1/\text{Al}(\textit{i}\text{-Bu})_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$.

węgla C3, na podstawie którego takiej charakterystyki dokonuje się najczęściej. W obszarze tego sygnału przeważa udział pentady izotaktycznej [*mmmm*] wynoszący około 50%. Należy dodać, że polimer otrzymany z udziałem nośnikowego katalizatora jest produktem stałym o dużej masie molowej (brak sygnałów grup końcowych w widmie), natomiast wobec homogenicznego odpowiednika tego kompleksu była możliwa jedynie oligomeryzacja wyższych α -olefin [13].

4. Podsumowanie

Po raz pierwszy otrzymano ligandy amino-bis(fenolanowy) oraz fenoksy-iminowy kowalencyjnie związane z nośnikiem. Ich synteza była możliwa dzięki zastosowaniu sfunkcjonalizowanej grupami aminopropylowymi krzemionki, które reagując z 2,4-ditertbutylofenolem i formaldehydem lub z 3,5-di-*t*-butylo-2-hydroksybenzaldehydem pozwoliły związać z krzemionką odpowiedni ligand. Ich reakcja z TiCl_4 doprowadziła do powstania nośnikowych kompleksów tytanu, których aktywność okazała się jednak niewielka w polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin. Otrzymane polietyleny charakteryzują się liniową strukturą makrocząsteczek i wysoką temperaturą topnienia. Wydaje się, że zastosowany sposób immobilizacji kompleksu na nośniku jest interesujący, natomiast dalsze prace powinny zmierzać do jego optymalizacji. Wiadomo, że aktywność i stabilność katalizatorów nośnikowych zależy nie tylko od czynników chemicznych, ale także fizycznych. Do tych drugich należą porowatość nośnika czy jego zdolność do fragmentacji podczas polimeryzacji. Ważna jest również ilość zakotwiczonego kompleksu, zarówno zbyt duża, jak i zbyt mała, prowadzi do niższych aktywności układu katalitycznego. Wydaje się zatem, że opracowanie syntezy nośnika o odpowiedniej funkcjonalizacji i morfologii powierzchni pozwoli na otrzymanie katalizatorów o zdecydowanie większej aktywności.

Literatura

- [1] <https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf> [odczyt: 10.05.2017].
- [2] PlasticsEurope: Tworzywa sztuczne – fakty 2016 [odczyt: 10.05.2017].
- [3] K. Czaja, *Poliolefiny*, WNT, Warszawa, 2005.
- [4] K. Czaja, M. Białek, *Polimery*, 2011, LVI, 509–624.
- [5] K. Kawai, T. Fujita, *Top. Organomet. Chem.*, 2009, 26, 3–46. doi: 10.1007/3418_2008_5.
- [6] Y. Tohi, H. Makio, S. Matsui, M. Onda, T. Fujita, *Macromolecules*, 2003, 36, 523–525. doi: 10.1021/ma025624z.
- [7] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 2363–2449. doi: 10.1021/cr100294r.
- [8] R. Furuyama, M. Mitani, J. Mohri, R. Mori, H. Tanaka, T. Fujita, *Macromolecules*, 2005, 38, 1546–1552. doi: 10.1021/ma0481104.
- [9] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, 344, 477–493. doi: 10.1002/1615-4169(200207)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6.
- [10] E.Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 10706–10707. doi: 10.1021/ja001219g.
- [11] A. Cohen, J. Kopilov, M. Lamberti, V. Venditto, M. Kol, *Macromolecules*, 2010, 43, 1689–1691. doi: 10.1021/ma902626e.
- [12] A. Cohen, J. Kopilov, I. Goldberg, M. Kol, *Organometallics*, 2009, 28, 1391–1405. doi: 10.1021/om801058w.

- [13] E. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, H. Weitman, Z. Goldschmidt, *Chem. Commun.*, **2000**, 379–380. doi: 10.1039/b000396o.
- [14] S.E. Reybuck, A.L. Lincoln, S. Ma, R.M. Waymouth, *Macromolecules*, **2005**, 38, 2552–2558. doi: 10.1021/ma0476386.
- [15] P.S. Chum, K.W. Swogger, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33, 797–819. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.003.
- [16] P.D. Hustad, *Science*, **2009**, 325, 704–707. doi: 10.1126/science.1174927.
- [17] M.C. Baier, M.A. Zuideveld, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 9722–9744. doi: 10.1002/anie.201400799.
- [18] S.S. Reddy, S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, **1995**, 20, 309–367. doi: 10.1016/0079-6700(94)00035-Z.
- [19] D.-H. Lee, K.-B. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, 18, 427–431. doi: 10.1002/marc.1997.030180510.
- [20] G.B. Galland, M. Seferin, R.S. Mauler, J.H.Z. Dos Santos, *Polym. Int.*, **1999**, 48, 660–664. doi: 10.1002/(SICI)1097-0126(199908)48:8<660::AID-PI212>3.0.CO;2-L.
- [21] I. Kim, B.H. Han, J.S. Kim, C.-S. Ha, *Catal. Lett.*, **2005**, 101, 249–253. doi: 10.1007/s10562-005-4900-8.
- [22] Y.-G. Li, L. Pan, Z.-J. Zheng, Y.-S. Li, *J. Mol. Catal. A*, **2008**, 287, 57–64. doi: 10.1016/j.molcata.2008.03.003.
- [23] Y. Zhang, Z. Ye, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6331–6338. doi: 10.1021/ma8008806.
- [24] D. Zhang, G.-X. Jin, *Appl. Catal. A*, **2004**, 262, 85–91. doi: 10.1016/j.apcata.2003.11.010.
- [25] R. Xu, D. Liu, S. Wang, N. Wang, B. Mao, *J. Mol. Catal. A*, **2007**, 263, 86–92. doi: 10.1016/j.molcata.2006.07.061.
- [26] G. Widman, R. Riesen [w:] **Thermal analysis: Terms, methods, applications**, F. Oehme (red.), Dr Alfred Hüthig: Verlag, Heidelberg, **1987**, s. 23.
- [27] A. Koppl, A.I. Babel, H.G. Alt, *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 153, 109–119. doi: 10.1016/S1381-1169(99)00310-6.
- [28] F. da S. Gomes, A.L. Bergamo, O. de L. Casagrande Jr, *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215, 1735–1743. doi: 10.1002/macp.201400167.
- [29] S. Kaur, D.G. Naik, G. Singh, H.R. Patil, A.V. Kothari, V.K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 115, 229–236. doi: 10.1002/app.31090.
- [30] H. Kothandaraman, M.S. Devi, *Eur. Polym. J.*, **1996**, 32, 651–659. doi: 10.1016/0014-3057(95)00147-6.
- [31] T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyama, *Macromolecules*, **1991**, 24, 2334–2340. doi: 10.1021/ma00009a033.