

Koordynacyjna (ko)polimeryzacja olefin

Marzena BIAŁEK*, Wioletta OCHĘDZAN-SIODŁAK, Katarzyna DZIUBEK, Krystyna CZAJA, Kornelia BOSOWSKA – Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, **68**, 4, 268–279

Wprowadzenie

Od połowy lat 50. XX w. rozpoczęła się era tworzyw sztucznych, których światowa produkcja w minionych 60. latach wzrosła z ok. 1,5 mln t do blisko 290 mln t. Dominujący udział w produkcji i zużyciu tych materiałów od wielu lat mają poliolefiny (w Europie 48%, z 57 mln t tworzyw sztucznych) [1]. Prognostycy przewidują, że w kolejnych latach tendencja ta nie ulegnie zmianie, gdyż produkowane polimery olefin charakteryzują się bardzo dużym zróżnicowaniem właściwości przy łatwym dostępie surowców, niskiej pracochłonności i energochłonności, a stąd niskiej cenie.

Polietylen można otrzymywać w znanym od lat 30. ub.w. procesie wysokociśnieniowym, w którym stosuje się ciśnienie do 300 MPa i temp. do 300°C [2], a reakcja przebiega według mechanizmu rodnikowego lub w procesie średniociśnieniowym z udziałem katalizatorów chromowych Philipsa [3]. Nie ma jednak wątpliwości, że tak znacząca rola poliolefin we współczesnym świecie wynika w głównej mierze z odkrycia na początku lat 50. ub.w., i późniejszej komercjalizacji, metaloorganicznych katalizatorów Zieglera-Natty do polimeryzacji etylenu, propylenu i wyższych olefin. Od tej pory trwają intensywne badania, zarówno w naukowych ośrodkach akademickich, jak i przemysłowych, nad opracowaniem nowych metaloorganicznych układów o coraz większej aktywności, a przede wszystkim o większej możliwości kontroli właściwości produktów poliolefinowych. W tych badaniach niemal od samego początku uczestniczą, najpierw pod kierownictwem prof. Marii Nowakowskiej, a obecnie prof. Krystyny Czai, pracownicy Katedry Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów Instytutu Chemii, a od 2008 r. Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego (do 1994 r. Wyższej Szkoły Pedagogicznej). Obecnie jest to jedyny ośrodek naukowy w Polsce rozwijający tę tematykę badawczą.

Polimeryzacja i kopolimeryzacja olefin wobec katalizatorów Zieglera-Natty i metalocenowych

Polimeryzacja etylenu

Efektywność katalizatora odkrytego przez Zieglera i współpracowników, który powstawał w reakcji tetrachloru tytanu z trietyloglinem lub dietylochloglinem i dopracowanego w procesie przemysłowym, była niewielka, poniżej 5 kg polietylenu z grama tytanu [2]. Katalizator ten, wraz z katalizatorem Natty do polimeryzacji propylenu, ewoluował na przestrzeni lat. Jednak dopiero zakotwiczenie katalizatorów Zieglera-Natty na odpowiednio modyfikowanym $MgCl_2$, które okazały się wyjątkowo aktywne, pozwoliło na efektywną polimeryzację etylenu z ich udziałem i umożliwiło uproszczenie procesu polimeryzacji prowadzonej na skalę przemysłową [4]. W zespole WCh UO do immobilizacji $TiCl_4$ zastosowano nośnik magnezowy w postaci kompleksu chlorku magnezu z tetrahydrofuranem i uzyskano bardzo stabilny i aktywny katalizator [5]. Zastosowanie nośnika bimetalicznego $[MgCl_2(THF)_2/AlEt_2Cl]$ doprowadziło do powstania jeszcze efektywniejszego układu katalitycznego i jednocześnie potwierdziło, że związek tytanu w opracowanych układach nie

jest wbudowany w strukturę krystaliczną chlorku magnezu [6, 7]. Zastosowanie tego nośnika do immobilizacji związków wanadu, VCl_4 i $VOCl_3$, ograniczyło niekorzystną redukcję metalu przejściowego przez związek glinoorganiczny i doprowadziło do powstania wysoce stabilnych układów katalitycznych o aktywności wyraźnie większej od aktywności odpowiedniego katalizatora tytanowego [8, 9]. Dodatkowo, polietylen powstały wobec układów wanadowych można zaliczyć do produktu typu PE-UHMW (polietylenu o bardzo dużej masie molowej), gdyż jego masa molowa osiąga wartość kilku milionów g/mol (Tab. 1) [8, 10]. Polimery o tak dużej masie molowej charakteryzują się szeregiem korzystnych właściwości fizykochemicznych i mechanicznych, w porównaniu z typowym PE-HD. Cechują się przede wszystkim bardzo dobrą odpornością na ścieranie i pękanie, dobrą udarność i mrozoodporność, małym współczynnikiem tarcia, i zachowują te właściwości w szerokim przedziale temperatur [10, 11]. Możliwość tworzenia polietylenu o szczególnie dużej masie molowej wobec nośnikowych układów wanadowych wynika najprawdopodobniej z obecności tlenu w bezpośrednim sąsiedztwie centrum aktywnego. Na taką przyczynę wskazuje także powstanie tego typu produktu w polimeryzacji etylenu prowadzonej z udziałem katalizatorów tytanowych z ligandami alkoksyłowymi [12, 13] i katalizatora tytanowego na nośniku Al_2O_3 [14, 15]. Ten ostatni układ pozwala otrzymać PE o masie molowej do $6 \cdot 10^6$ g/mol

Odkrycie w latach 80. ub.w. katalizatorów homogenicznych, bazujących na związkach metalocenowych, aktywowanych metyloaluminoksanem lub związkami boru, umożliwiło syntezę polietylenu z ekstremalnie dużymi aktywnościami, np. wobec Cp_2ZrCl_2/MAO otrzymano polietylen z wydajnością $25 \cdot 10^6$ gPE/(gZr·h·atm) [16]. Ponadto, w przeciwieństwie do wielocentrowych katalizatorów Zieglera-Natty, katalizatory metalocenowe charakteryzują się jednorodnością centrów aktywnych (tzw. *single-site catalysts*), co w konsekwencji prowadzi do powstawania jednorodnych produktów homopolimeryzacji, zarówno ze względu na masę molową, jak i rozkład składu chemicznego. Zmieniają się też inne ich właściwości, np. prawie ulegają przezroczystości i wytrzymałości [17].

Niska masa molowa metalocenowych polimerów (z czym związane jest zjawisko zanieczyszczenia reaktora frakcją niskocząsteczkową, tzw. *reactor fouling*), konieczność stosowania w dużym nadmiarze kosztownego aktywatora (MAO), mała stabilność w toku polimeryzacji, a także brak możliwości zastosowania układów homogenicznych w istniejących instalacjach przemysłowych, w których proces zachodzi w zawieszynie lub w fazie gazowej, skutkowało podjęciem szerokich badań w zakresie heterogenizacji układów metalocenowych poprzez ich zakotwiczenie na nośniku. Różne zespoły badawcze stosowały do tego celu przede wszystkim krzemionkę o zróżnicowanej charakterystyce [18, 19], natomiast w naszym zespole do heterogenizacji kompleksów metalocenowych wykorzystano nośniki magnezowe [20–25], powszechnie stosowane w układach Zieglera-Natty, a w układach metalocenowych potraktowane bardzo marginalnie, m.in. ze względu na problem desorpcji kompleksu z powierzchni nośnika. Ponadto w pracy [26] pokazano, że związki magnezu mogą być nie tylko z powodzeniem stosowane do immobilizacji katalizatorów metalocenowych, ale dodatkowo mogą pełnić rolę aktywatora.

Autor do korespondencji:

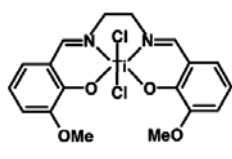
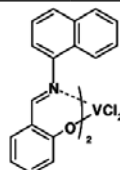
Dr hab. Marzena BIAŁEK, prof. UO, e-mail: marzena.bialek@uni.opole

W badaniach na WCh UO, jako nośniki wykorzystano związki magnezu w formie kompleksu chlorku magnezu z tetrahydrofuranem lub alkoholem metylowym, dodatkowo modyfikowane prostym związkiem glikoorganicznym, a także nośniki typu krzemionkowego otrzymywane w wyniku syntezy zol-żelowej [22, 24]. Najefektywniejszy, i w pełni heterogeniczny, okazał się układ,

w którym do immobilizacji wykorzystano $MgCl_2(THF)_2$ modyfikowany dietylochloroglinem [24], który nie ulegał dezaktywacji przez co najmniej 90 min reakcji, a ponadto dawał produkt o korzystnych właściwościach (większa masa molowa i większa gęstość nasypowa), w porównaniu do produktu otrzymanego wobec układu homogenicznego (Tab.1) [24].

Tablica 1

Wpływ nośnika na aktywność kolejnych generacji katalizatorów stosowanych w polimeryzacji etylenu oraz na właściwości otrzymywanego polietylenu

Rodzaj układu	Katalizatory Zieglera-Natty		Katalizatory metallocenowe		Katalizatory postmetallocenowe			
	Układy bežnośnikowe	Układy nośnikowe	Układy bežnośnikowe	Układy nośnikowe	Układy bežnośnikowe	Układy nośnikowe	Układy bežnośnikowe	Układy nośnikowe
Rodzaj związku metalu przejściowego	$VOCl_3$		Cp_2ZrCl_2					
Nośnik	-	$MgCl_2(THF)_2$	-	$MgCl_2(THF)_2/Et_2AlCl$	-	$MgCl_2(THF)_{0,32}(Et_2AlCl)_{0,36}$	-	$MgCl_2(THF)_2/Et_2AlCl$
Aktywator	Et_2AlCl		MAO		MAO		Et_2AlCl	
Aktywność, $kgPE \cdot (mol_{M_t})^{-1}$	76	944	6225	101^a	21	168^a	63	2617
Właściwości polietylenu	$T_i = 138,6^\circ C$	$T_i = 141,3^\circ C$	$T_i = 133,5^\circ C$	-	$T_i = 134,2^\circ C$	$T_i = 138,4^\circ C$	$T_i = 138,3^\circ C$	$T_i = 136,4^\circ C$
	-	-	$\chi = 63,9\%$	-	$\chi = 72,8\%$	$\chi = 57,3\%$	$\chi = 66,5\%$	$\chi = 52,8\%$
	$M_v = 1400 \cdot 10^3$	$M_v = 2340 \cdot 10^3$	$M_w = 94,1 \cdot 10^3$	$M_w = 135,6 \cdot 10^3$	$M_w = 360 \cdot 10^3$	$M_w = 1152 \cdot 10^3$	-	$M_w = 1318,8 \cdot 10^3$
	-	-	$M_w/M_n = 1,4$	-	$M_w/M_n = 6,9$	$M_w/M_n = 9,1$	-	$M_w/M_n = 8,2$
Źródło	[8]	[8]	[20]	[23]	[43]	[43]	[38]	[38]

^a dane nieopublikowane

Kopolimeryzacja etylenu

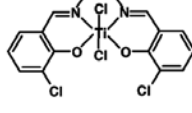
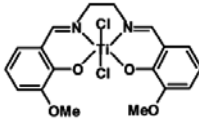
Właściwości PE, przede wszystkim jego gęstość i krystaliczność, można zmieniać przez kopolimeryzację etylenu z wyższą 1-olefiną, otrzymując w ten sposób liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD). Możliwość sterowania właściwościami polimeru w procesach katalizowanych układami Zieglera-Natty jest jednak ograniczona, gdyż wbudowanie komonomeru do łańcucha polietylenowego jest niewielkie. Zdecydowanie efektywniejsze od katalizatorów tytanowych okazały się w tym zakresie katalizatory wanadowe (Tab. 2) [27, 28]. Z kolei katalizatory metallocenowe wykazały nie tylko większą aktywność w kopolimeryzacji, ale umożliwiały otrzymanie produktów o bardzo dużym stopniu wbudowania komonomeru oraz o dużej jednorodności ich składu, a dodatkowo właściwości katalityczne w tym procesie mogły być kontrolowane przez zmianę struktury katalizatora. W przypadku kopolimeryzacji, najkorzystniejszym centrum metalicznym w metallocenie okazał się cyrkon. Obecność tytanu nie tylko niekorzystnie wpływa na efektywność wbudowania komonomeru, ale także prowadzi do powstania kopolimerów o szerokim rozkładzie składu (Tab. 2) [20]. Z tego powodu głównie układy cyrkonocenowe (różniące się strukturą ligandów cyklicznych i wiążącym je mostkiem) są badane i stosowane w procesach kopolimeryzacji. Spośród kompleksów, w których strukturze znalazły się ligandy Cp, Me_3Cp , $t-BuCp$, $n-BuCp$, $i-PrCp$, najwięcej komonomeru, ponad 10 %mol, przy stężeniu komonomeru w środowisku reakcji równym $0,82 \text{ mol/dm}^3$, wbudowuje się z udziałem katalizatora $t-BuCp_2ZrCl_2/MAO$, co wynika z większej sztywności i innego kąta odgięcia ligan-

dów cyklicznych w tym metallocenie i w konsekwencji ułatwienia dostępu komonomeru do centrum aktywnego [20]. Kopolimeryzacja prowadzi jednocześnie do znacznej zmiany właściwości produktu, np. obniżenia masy molowej (z 61 kg/mol do $3,8 \text{ kg/mol}$) i temperatury topnienia kopolimeru (z 132 do $101^\circ C$) [20].

Immobilizowane katalizatory metallocenowe zwykle charakteryzują się mniejszą zdolnością do wbudowania wyższej olefiny do łańcucha polietylenowego. W wyniku przeszkody sterycznej wywieranej przez nośnik, dla insercji większej cząsteczki komonomeru do centrum aktywnego, ulega ona obniżeniu, niezależnie od typu zastosowanego nośnika (magnezowy czy krzemionkowy) [20, 21, 24]. Natomiast z udziałem katalizatorów heterogenicznych można otrzymać kopolimery o wyższych masach molowych, niż wobec odpowiedników homogenicznych, przy takiej samej zawartości komonomeru [20].

Katalizatory cyrkonocenowe, zawierające mostek wiążący ligandy cykliczne, okazały się także skuteczne w kopolimeryzacji etylenu z dużymi komonomerami, np. silseskwioksanami zawierającymi grupy winylowe. Wstępne badania kopolimeryzacji z tymi komonomerami wskazują na zmniejszenie temperatur topnienia i stopnia krystaliczności kopolimerów, w porównaniu z odpowiednim polietylenem, zmianę morfologii produktu, a – co ważniejsze – poprawę właściwości termicznych polimeru [29]. Te obiecujące wyniki spowodowały, że obecnie badania dotyczące kopolimeryzacji etylenu z monomerami silseskwioksanowymi (POSS) są kontynuowane w szerszym zakresie.

Kopolimeryzacja etylenu i I-olefiny wobec nośnikowych i beżnośnikowych katalizatorów metaloorganicznych

Układ katalityczny	Katalizatory Zieglera-Natty		Katalizatory metalocenowe		Katalizatory postmetalocenowe		
		$MgCl_2(THF)_2/VCl_4/Et_2AlCl$	$MgCl_2(THF)_2/TiCl_4/Et_2AlCl$	$(t-BuCp)_2ZrCl_2/MAO$	$MgCl_2(THF)_2-TIBA/Cp_2TiCl_2/MAO$		
Komonomer	I-heksen, 0,06 mol·dm ⁻³	I-heksen, 0,11 mol·dm ⁻³	I-heksen, 0,43 mol·dm ⁻³	I-heksen, 0,43 mol·dm ⁻³	I-okten, 0,75 mol·dm ⁻³	I-okten, 0,43 mol·dm ⁻³	I-okten, 0,21 mol·dm ⁻³
Aktywność, kgPE·(mol _{h_t}) ⁻¹	7743	1382	5000	1700	18	173	4312
Zawartość komonomera w kopolimerze, mol%	0,47	0,57	8,85	1,42	4,70	0,87	0,71
Właściwości kopolimeru	–	T _i = 137,6°C	T _i = 111,6°C	T _i = 137,7°C	T _i = 122,1°C	T _i = 133,4°C	T _i = 139,9°C
	–	–	χ = 46,3%	χ = 30,4%	χ = 31,1%	χ = 56,2%	χ = 46,7%
	–	–	M _w = 5,3 · 10 ³	M _w = 450,3 · 10 ³	M _w = 1136 · 10 ³	M _w = 806 · 10 ³	–
	–	–	M _w /M _n = 1,6	M _w /M _n = 6,4	M _w /M _n = 144,5	M _w /M _n = 10,5	–
Źródło	[27]	[37]	[20]	[20]	[40]	[43]	[38]

Charakterystyka kopolimerów etylen/I-olefina

Kopolimery otrzymywane wobec katalizatorów metaloorganicznych o takim samym składzie jakościowym i ilościowym mogą różnić się rozkładem chemicznego składu (CCD – *Chemical Composition Distribution*). Do jego charakterystyki można wykorzystać metody preparatywne, takie jak TREF (TREF – *Temperature Rising Elution Fractionation*) [30] oraz analityczne, w tym metody z wykorzystaniem techniki DSC (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) [31]. Charakterystyka rozkładu składu kopolimerów etylen/I-heksen, otrzymywanych wobec nośnikowego katalizatora wanadowego Zieglera-Natty i metalocenowego, jedną z technik DSC, tj. metodą cyklicznego wygrzewania SSA (SSA – *Successive Self-nucleation/Annealing*) pozwoliła stwierdzić, że najbardziej niejednorodne pod względem składu makrocząsteczek są kopolimery otrzymane wobec katalizatorów Zieglera-Natty, a produkty otrzymane z udziałem nośnikowych katalizatorów metalocenowych, choć są bardziej jednorodne, to jednak ustępują pod tym względem kopolimerom wytworzonym z użyciem homogenicznych układów metalocenowych [32]. Te ostatnie katalizatory, choć nazywane są monocentrowymi, nie dają jednak w pełni jednorodnych produktów kopolimeryzacji, przy czym ich niejednorodność zależy od struktury metalocenu [33].

Katalizatory postmetalocenowe w procesach (ko)polimeryzacji olefin

Katalizatory beżnośnikowe

Nową generację katalizatorów, zawierającą innego typu niż metaloceny przestrzennie rozbudowane ligandy, najczęściej wielodonorowe, ze względu na chronologię, nazywa się zwykle katalizatorami postmetalocenowymi. Tego typu katalizatory, zawierające ligandy wielodonorowe typu [ONNO] i [ON]: salenowe [34–36], salanowe [37], fenoksyiminowe [34, 38] i diamino-bis(fenolanowe) [37], ich

synteza i charakterystyka właściwości katalitycznych w homo- i kopolimeryzacji olefin, są również przedmiotem naszych badań. Właściwości wymienionych kompleksów w polimeryzacji etylenu zależą w bardzo dużym stopniu od rodzaju metalu przejściowego w kompleksie (wanad, tytan, cyrkon) i typu zastosowanego aktywatora.

Kompleksy wanadu okazały się najaktywniejsze po zastosowaniu EtAlCl₂ w charakterze aktywatora, zaś tytanowe w połączeniu z Et₂AlCl, przy czym te ostatnie były dość aktywne także po aktywacji MAO. Z kolei wobec kompleksów cyrkonu polymer powstawał jedynie, gdy aktywatorem był MAO. Właściwości produktów polimeryzacji etylenu także zależą od natury centrum katalitycznego i rodzaju aktywatora. Liniowe polietyleny o dużej masie molowej powstają wobec katalizatorów wanadowych, niezależnie od rodzaju aktywatora i typu liganda, a w przypadku układów tytanowych – jeżeli aktywator glinoorganiczny jest bezhalogenowy (Tab. 1). Wobec salenowych i bis(fenoksy-iminowych) kompleksów tytanu aktywowanych Et₂AlCl powstaje PE o małej masie molowej i dodatkowo tworzy się mieszanina oligomerów. Stwierdziliśmy, że różnice we właściwościach produktów otrzymanych wobec różnych aktywatorów wynikają z różnych reakcji prowadzących do zakończenia łańcucha polimerowego. W procesach z udziałem wanadowych kompleksów zachodzą reakcje eliminacji β-wodoru i/lub przeniesienia łańcucha na monomer, prowadzące do winylowych grup końcowych w makrocząsteczkach, natomiast wobec kompleksów tytanu aktywowanych Et₂AlCl zachodzi dodatkowo reakcja terminacji z udziałem glinoorganicznego kokatalizatora [39].

Wobec kompleksów salenowych aktywowanych Et₂AlCl powstaje polietylen bimodalny, zawierający dwie frakcje o bardzo wąskim rozkładzie mas molowych i bardzo dużej różnicy mas molowych – M_w rzędu miliona i kilku tysięcy. Średnie masy molowe frakcji i ich udział można modyfikować poprzez zmianę struktury liganda salanowego. Omawiane kompleksy są aktywne także w ko-

polimeryzacji [37, 40], przy czym katalizatory tytanowe, niezależnie od stężenia komonomeru w środowisku reakcji, dają kopolimery, zaś katalizatory wanadowe – przy dużych stężeniach komonomeru – mieszaninę produktów, w tym polietylen.

Ciekawe właściwości mają również homopolimery wyższych olefin syntezowane z udziałem kompleksów salenowych. Z ich udziałem powstają atakcyjne produkty o dużej masie molowej rzędu kilkuset tysięcy, choć niestety z niedużą wydajnością [41].

Nieco innymi właściwościami charakteryzują się kompleksy di-amino-bis(fenolanowe) tytanu i cyrkonu [37], które, choć nie wykazują dużej aktywności w polimeryzacji etylenu, są bardzo aktywne w polimeryzacji wyższych 1-olefin, przy czym masa molowa produktów, która może wynosić od kilkuset do kilkuset tysięcy g/mol, a także mikrostruktura łańcucha, zależą od struktury katalizatora i rodzaju aktywatora.

Obecnie rozpoczynamy badania właściwości katalitycznych nowych, niestosowanych dotąd w (ko)polimeryzacji olefin katalizatorów metaloorganicznych na bazie kompleksów zawierających w roli ligandów silseskwoksany o różnych strukturach, a w charakterze centrum metalicznego metale, zarówno bliższych (Zr, Ti, V) jak i dalszych (Ni, Fe) grup układu okresowego. Zastosowane kompleksy będą się różnić m.in. strukturą POSS (tj. strukturą podstawników w klatce krzemowo-tlenowej i sposobem związania z metalem). Zostanie oceniony wpływ budowy kompleksu, a także warunków procesu, obejmujących typ i udział glikoorganicznego aktywatora, rodzaju monomeru oraz rodzaju i stężenia komonomeru na aktywność układu oraz właściwości produktów.

Katalizatory nośnikowe

Potencjalne zastosowanie katalizatorów postmetalocenowych, podobnie jak metalocenowych, w procesach przemysłowych przebiegających w fazie gazowej lub w zawiesinie, najczęściej stosowanych w niskociśnieniowej polimeryzacji olefin, byłoby niemożliwe. Wynika to przede wszystkim z faktu, że katalizatory te dają polimery o złej morfologii i małych wartościach gęstości nasypowej. Muszą być zatem immobilizowane na nośniku. Badania przeprowadzone w tym zakresie z udziałem salenowego kompleksu tytanu [42] pokazały, że nośniki krzemionkowe, niezależnie od ich właściwości powierzchniowych i sposobu modyfikacji, nie są odpowiednim podłożem dla tego typu prekursorów, przede wszystkim ze względu na małą aktywność. Katalizatory nośnikowe o bardzo dużej aktywności powstają tylko po immobilizacji salenowych i bis(fenoksy-iminowych) kompleksów na nośnikach magnezowych (Tab. 1) [38, 43÷45]. Dodatkową zaletą układów immobilizowanych na $MgCl_2(THF)_2$ i $MgCl_2(EtOH)_{3,4}$, modyfikowanych związkami glikoorganicznymi szczególnie, układów tytanowych, jest ich duża stabilność w czasie oraz stabilność termiczna. Katalizatory nośnikowe mogą być aktywowane zarówno prostymi związkami glikoorganicznymi typu R_3Al , gdzie $R=CH_3$ lub C_2H_5 , jak i MAO, w obu przypadkach wykazując równie dużą efektywność.

Zakotwiczenie kompleksów na nośnikach ogranicza ponadto udział reakcji przeniesienia łańcucha, co skutkuje znacznym wzrostem masy molowej otrzymanych polietylenów. W wyniku otrzymuje się polimer typu PE-UHMW, o masach molowych rzędu kilku milionów g/mol. Immobilizacja kompleksów znacząco poprawia także właściwości morfologiczne polimerów, głównie istotnie wzrasta gęstość nasypowa.

Nośnikowe katalizatory tytanowe i wanadowe są również aktywne w kopolimeryzacji etylenu z wyższą 1-olefiną, jednak ich efektywność we wbudowaniu komonomeru jest niewielka [40].

Zastosowanie cieczy jonowych w polimeryzacji etylenu

Alternatywą do zakotwiczenia katalizatorów metaloorganicznych na stałym nośniku jest ich immobilizacja w cieczy jonowej,

stanowiącej jedną z faz dwufazowych układów do polimeryzacji etylenu. W badaniach prowadzonych w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów UO zastosowano różnorodne chloroglinianowe imidazoliowe oraz pirydyniowe cieczy jonowe jako jedną z faz w dwufazowej (ciecz jonowa/heksan) polimeryzacji etylenu prowadzonej wobec katalizatora metalocenowego (Cp_2TiCl_2) [46÷52]. Niewątpliwymi zaletami tak prowadzonej polimeryzacji etylenu okazała się łatwa separacja czystego produktu na drodze prostej dekantacji, wyeliminowanie konieczności stosowania aromatycznych rozpuszczalników oraz kosztownego MAO jako aktywatora tytanocenu i zastąpienie go tańszym, tradycyjnym związkiem glikoorganicznym ($AlEtCl_2$ lub $AlEt_2Cl$). Dodatkowo, możliwość wielokrotnego wykorzystania układu katalitycznego w kolejnych cyklach polimeryzacji potwierdzała wysoką stabilność i trwałość immobilizacji katalizatora metalocenowego w fazie cieczy jonowej [47÷52].

Spośród stosowanych cieczy jonowych, najkorzystniejsze rezultaty uzyskano po zastosowaniu chloroglinianów 1-n-alkilopirydyniowych $[C_n-py][AlCl_4]$ [52] oraz mieszaniny cieczy jonowych $[C_4-mim][AlCl_4]/[Ph-C_2mim][AlCl_4]$, których użycie zapewniało zarówno wysoką aktywność katalizatora (sięgającą odpowiednio ok. 200 i 350 $kgPE \cdot (molTi \cdot h)^{-1}$) [50], jak i istotny w katalizie dwufazowej, łatwy transfer otrzymanego polietyleno pomiędzy fazami oraz rozdział faz po zakończeniu reakcji. Unikalną cechą polietyleno otrzymanego w polimeryzacji dwufazowej wobec niektórych cieczy jonowych jest jego bardzo wysoki stopień krystaliczności (sięgający 98%) oraz istotne, z technologicznego punktu widzenia, korzystne właściwości morfologiczne, w tym znaczna gęstość nasypowa ($\sim 500 \text{ g/dm}^3$) oraz bardzo regularny kształt granul [49, 50], typowe dla polietyleno otrzymanego wobec nośnikowych układów metalocenowych [19, 53].

Chloroglinianowe imidazoliowe i pirydyniowe cieczy jonowe okazały się także użytecznym medium immobilizującym katalizatory tytanu i wanadu, zawierające ligandy fenoksy-iminowe oraz salenowe. Przebieg polireakcji prowadzonej w tego typu układach zależał przede wszystkim od rodzaju metalicznego centrum aktywnego użytego katalizatora postmetalocenowego – wobec kompleksów tytanu otrzymano mieszaninę oligomerów, zaś wanadu – polietylen o średniej masie molowej ok. $500 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$ [37].

Obiecującą metodą umożliwiającą polepszenie efektywności procesu polimeryzacji i szersze wykorzystanie metalocenów, postmetalocenów oraz cieczy jonowych może okazać się zastosowanie idei „nośnikowanej” cieczy jonowej, SILP (*Supported Ionic Liquids Phase*) [54, 55]. W zespole opolskim opracowano procedurę heterogenizacji metalocenowych i postmetalocenowych katalizatorów, polegającą na immobilizacji związku metalu przejściowego w cieczy jonowej naniesionej na nośnik krzemionkowy. Aktywność układów SILP z Cp_2TiCl_2 , przekraczała $1000 \text{ kgPE} \cdot (molTi \cdot 0,5h)^{-1}$ [56] – znacznie przewyższała efektywność układów dwufazowych i była porównywalna do aktywności uzyskanej wobec nośnikowego katalizatora tytanocenowego [57, 58]. Tym samym zastosowanie układów SILP w polimeryzacji etylenu pozwoliło na połączenie korzyści związanych z użyciem cieczy jonowej, stałego nośnika oraz katalizatorów metaloorganicznych.

Podsumowanie

Olbryzmie zapotrzebowanie na przyjazne środowisku oraz charakteryzujące się korzystnymi właściwościami użytkowymi poliolefiny przyczynia się do ciągłego rozwoju badań nad opracowaniem nowych, efektywnych katalizatorów metaloorganicznych do polimeryzacji olefin. Niskociśnieniowa polimeryzacja olefin z udziałem katalizatorów metaloorganicznych oraz charakterystyka właściwości otrzymanych produktów są przedmiotem nieustannych prac badawczych w wielu światowych laboratoriach, w tym także

w zespole opolskim. To poszukiwanie coraz bardziej aktywnych układów katalitycznych do polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin, które umożliwiają w szerokim zakresie kontrolę przebiegu polimeracji i otrzymywanie polimerów o założonych właściwościach strukturalnych i użytkowych w istotnym stopniu warunkuje rozwój istniejących technologii poliolefin oraz sprzyja ciągłemu poszerzaniu kierunków ich zastosowania.

Literatura

1. Tworzywa sztuczne – Fakty 2013. Analiza produkcji, zapotrzebowania, oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie, opracowanie Stowarzyszenia Producentów Tworzyw Sztucznych Plastics Europe, <http://www.plasticseurope.pl/Document/tworzywa-sztuczne---fakty-2013.aspx?FoIID=2>
2. Böhm L.L.: The ethylene polymerization with Ziegler catalysts: fifty years after the discovery. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 41, 5010–5030.
3. Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A.: Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts. *Catal. Today* 1999, **51**, 2, 215–221.
4. Barbé P.C., Cecchin G., Noristi L.: The catalytic system Ti-complex/MgCl₂. *Adv. Polym. Sci.* 1986, **81**, 1–81.
5. Nowakowska M., Bosowska K.: Ethylene polymerization on a high-activity supported catalyst – MgCl₂(THF)₂/TiCl₄/AlEt₂Cl. *Macromol. Rapid Commun.* 1992, **13**, 4, 889–895.
6. Bosowska K., Nowakowska M.: The role for Lewis Base and MgCl₂ in third-generation Ziegler-Natta catalysts. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 5, 1005–1011.
7. Nowakowska M.: Studies on the role of electron donor ligands in the Ti-Al-MgCl₂ catalyst systems for the polymerization of olefins carried out at the University of Opole. *Polimery* 1994, **39**, 10, 579–584.
8. Czaja K., Bialek M.: Vanadium-based Ziegler-Natta catalyst supported on MgCl₂(THF)₂ for ethylene polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 1996, **17**, 4, 253–260.
9. Czaja K., Bialek M.: Organometallic vanadium-based catalysts for ethylene polymerization. study of the deactivation process. *Macromol. Rapid Commun.* 1998, **19**, 3, 163–166.
10. Bialek M., Czaja K.: Synteza i charakterystyka polietylenu o szczególnie dużym ciężarze cząsteczkowym. *Przemysł Chemiczny* 1999, **78**, 4, 135–136.
11. Andreeva I.N., Veselovskaja E.V., Nalivajko E.I.: Sverčyšvokomolekularnyj polietylen vysokoj plotnosti. *Chimija* 1982, Leningrad
12. Czaja K., Szczegot K.: Physico-chemical characterization of polyethylenes obtained in the presence of different catalysts containing alkoxy ligands. *Polimery* 1985, **31**, 10, 402–404.
13. Czaja K., Nowakowska M., Szczegot K.: 2 Seminarium: Organometallic complexes as catalysts of vinyl compound polymerization, Materiały konferencyjne 1985 Opole, str. 9.
14. Czaja K., Dawidowska B.: Pseudożyjąca polimeryzacja etylenu wobec meta-organicznych kompleksów tytanu z ligandami donorowymi. *Polimery* 1993, **38**, 8–9, 374–379.
15. Czaja K., Dawidowska B.: Katalizator syntezy polietylenu o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW). *Chemik* 1994, **47**, 12 BIS, 374–377.
16. Kashiva N., Imuta J.: Recent progress on olefin polymerization catalysts. *Catal. Surv. Japan* 1997, **1**, 1, 125–142.
17. Ittel S. D., Johnson L. K., Brookhart M.: Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization. *Chem. Rev.* 2000, **100**, 4, 1169–1203.
18. Severn J. R., Chadwick J. C., Duchateau R., Friederichs N.: “Bound but not gagged” – immobilizing single-site α -olefin polymerization catalysts. *Chem. Rev.* 2005, **105**, 11, 4073–4147.
19. Hlatky G.G.: Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization. *Chem. Rev.* 2000, **100**, 4, 1347–1376.
20. Bialek M., Czaja K., Reszka A.: (Co)polymerization behavior of supported metallocene catalysts. I. Ligand and substituent effect. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005, **43**, 22, 5562–5570.
21. Czaja K., Bialek M., Utrata A.: Copolymerization of ethylene with 1-hexene over metallocene catalyst supported on complex of magnesium chloride with tetrahydrofuran. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004, **42**, 10, 2512–2519.
22. Bialek M., Czaja K.: (Co)polymerization behaviour of supported metallocene catalysts. Carrier effect. *Macromol. Chem. Phys.* 2006, **207**, 18, 1651–1660.
23. Ochędzan-Siodlak W., Nowakowska M.: Magnesium chloride modified by organoaluminium compounds as a support of zirconocene catalyst for ethylene polymerization. *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 4, 839–846.
24. Ochędzan-Siodlak W., Nowakowska M.: Heterogeneous zirconocene catalyst on magnesium support MgCl₂(THF)₂ modified by AlEt₂Cl for ethylene polymerization. *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 5, 941–947.
25. Ochędzan-Siodlak W., Nowakowska M.: A new supported zirconocene catalyst for ethylene polymerization. *Polimery* 1998, **43**, 11–12, 747–749.
26. Severn J.R., Chadwick J.C.: MAO-free activation of metallocenes and other single-site catalysts for ethylene polymerization using spherical supports based on MgCl₂. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, **25**, 10, 1024–1028.
27. Bialek M., Czaja K.: The effect of the comonomer on the copolymerization of ethylene with α -olefins using Ziegler-Natta catalysts supported on MgCl₂(THF)₂. *Polymer* 2000, **41**, 22, 7899–7904.
28. Czaja K., Bialek M.: Microstructure of ethylene-1-hexene and ethylene-1-octene copolymers obtained over Ziegler-Natta catalysts supported on MgCl₂(THF)₂. *Polymer* 2001, **42**, 6, 2289–2297.
29. Skotniczny K.: Rozpoznawcze badania nad zastosowaniem silseskwioksanów w polimeryzacji olefin. *Praca magisterska*, Opole 2012.
30. Wild L., Ryle T.R., Knobeloch D.C., Preat I.R.: Determination of branching distributions in polyethylene and ethylene copolymers. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 1982, **20**, 3, 441–455.
31. Müller A.J., Hernández Z.H., Arnal M.L., Sánchez J.J.: Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization. *Polym. Bull.* 1997, **39**, 4, 465–472.
32. Czaja K., Sacher B., Bialek M.: Studies of intermolecular heterogeneity distribution in ethylene/1-hexene copolymers using DSC method. *J. Thermal. Anal. Cal.* 2002, **67**, 3, 547–554.
33. Bialek M., Czaja K., Sacher-Majewska B.: Studies of structural composition distribution heterogeneity in ethylene/1-hexene copolymers using thermal fractionation technique (SSA). Effect of catalyst structure. *Thermochim. Acta* 2005, **429**, 2, 149–154.
34. Bialek M., Czaja K., Szydło E.: Transition metal complexes of tetradentate and bidentate Schiff bases as catalysts for ethylene polymerization: Effect of transition metal and cocatalyst. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 2, 565–575.
35. Bialek M., Czaja K.: Metal salen complexes as ethylene polymerization catalysts – effect of catalytic system composition on its activity and properties of polymerization products. *Polimery* 2008, **53**, 5, 364–370.
36. Bialek M., Czaja K.: Dichlorovanadium(IV) complexes with salen-type ligands for ethylene polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008, **46**, 20, 6940–6949.
37. Wyniki niepublikowane
38. Krasuska A., Bialek M., Czaja K.: Ethylene polymerization with FI complexes having novel phenoxy-imine ligands: effect of metal type and complex immobilization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2011, **49**, 7, 1644–1654.
39. Bialek M.: Effect of catalyst composition on chain-end-group of polyethylene produced by salen-type complexes of titanium, zirconium and vanadium. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010, **48**, 14, 3209–3214.
40. Bialek M., Czaja K., Pietruszka A.: Ethylene/1-olefin copolymerization behaviour of vanadium and titanium complexes bearing salen-type ligand. *Polym. Bull.* 2013, **70**, 5, 1499–1517.
41. Bialek M., Bisz E.: A comparative study on the polymerization of 1-octene promoted by vanadium and titanium complexes supported by phenoxyimine and salen type ligands. *J. Polym. Res.* 2013, **20**, 164, DOI: 10.1007/s10965-013-0164-y.
42. Bialek M., Garłowska A., Liboska O.: Chlorotitanium(IV) tetradentate schiff-base complex immobilized on inorganic supports: support type and other factors having effect on ethylene polymerization activity. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 18, 4811–4821.
43. Bialek M., Pietruszka A.: Titanium(IV) chloride complexes with salen ligands supported on magnesium carrier: synthesis and use in ethylene polymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2009, **47**, 23, 6693–6703.
44. Bialek M., Liboska O.: Vanadium complex with tetradentate [O,N,N,O] ligand supported on magnesium type carrier for ethylene homopolymerization and copolymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010, **48**, 2, 471–478.
45. Bialek M., Pietruszka A.: Ethylenebis(5-chlorosalicylideneiminato)vanadium dichloride immobilized on MgCl₂-based supports as a highly effective precursor for ethylene polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009, **47**, 14, 3480–3489.
46. Ochędzan-Siodlak W., Sacher-Majewska B.: Biphasic ethylene polymerization using ionic liquid over a titanocene catalyst activated by an alkyl aluminium compound. *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 8, 3688–3694.

47. Ochędzan-Siodlak W., Dziubek K., Siodlak D.: *Biphasic ethylene polymerization using 1-n-alkyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate ionic liquid as a medium of the Cp₂TiCl₂ titanocene catalyst*. Eur. Polym. J. 2008, **44**, 11, 3608–3614.
48. Ochędzan-Siodlak W., Dziubek K., Czaja K.: *Comparison of imidazolium and pirydinium ionic liquids as mediums of the titanocene catalyst for biphasic ethylene polymerization*. Polimery 2009, **54**, 7–8, 501–506.
49. Ochędzan-Siodlak W., Dziubek K., Czaja K.: *Effect of immobilization of titanocene catalyst in aralkyl imidazolium chloroaluminate media on performance of biphasic ethylene polymerization and polyethylene properties*. Polym. Bull. 2013, **70**, 1, 1–21.
50. Ochędzan-Siodlak W., Dziubek K.: *Improvement of biphasic polymerization by application of binary ionic liquid mixture*. Chem. Eng. Process. 2013, **72**, 74–81.
51. Ochędzan-Siodlak W.: *Ionic liquids in biphasic ethylene polymerization*, in: A. Kokorin (ed.) *Ionic liquids: applications and perspectives*, Intech, Rijeka, 2011, pp 29–44.
52. Zgłoszenie patentowe nr P395396, Polska
53. Heurtefeu B., Bouilhac C., Cloutet É., Taton D.A., Deffieux H., Cramail H.: *Polymer support of "single-site" catalysts for heterogeneous olefin polymerization*. Prog. Polym. Sci. 2011, **36**, 1, 89–126.
54. Mehnert C.P.: *Supported ionic liquid catalysis*. Chem. Eur. J. 2005, **11**, 1, 50–56.
55. Van Doorslaer C., Wahlen J., Mertens P., Binnemans K., De Vos D.: *Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases*. Dalton Trans. 2010, **39**, 36, 8377–8390.
56. Zgłoszenie patentowe nr P402237, Polska
57. Sensarma S., Sivaram S.: *Polymerization of ethylene using a SiO₂-MgCl₂ supported bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV) or titanium(IV) dichloride catalyst*. Polym. Int. 2002, **51**, 5, 417–423.
58. Ihm S.-K., Chu K.-J., Yim J.-H.: *Molecular weight distribution control with supported metallocene catalysis*, in K. Soga, M. Terano (eds) *Catalyst design for tailor-made polyolefins*, Kodansha Ltd., Tokio, 1994, pp. 299–306.

* Dr hab. Marzena BIAŁEK, prof. UO jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Opolu (1994). Stopień doktora uzyskała w 1999 roku na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego, doktora habilitowanego w 2011 na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Obecnie pracuje na Wydziale Chemii UO (Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów) na stanowisku profesora nadzwyczajnego Zainteresowania naukowe: chemia polimerów, w tym przede wszystkim synteza i charakterystyka poliolefin oraz katalizatorów do ich syntezy.

e-mail: marzena.bialek@uni.opole.pl, tel. 77 452 7145

Dr Wioletta OCHĘDZAN-SIODŁAK ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego (1996). Stopień doktora uzyskała w 2004 roku na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów Wydziału Chemii UO. Zainteresowania naukowe: kataliza heterogeniczna, chemia polimerów.

e-mail: wioletta.siodlak@uni.opole.pl, tel. 77 452 7147

Dr Katarzyna DZIUBEK ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego (2008). Stopień doktora uzyskała w 2013 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie jest asystentem w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów Wydziału Chemii UO. Zainteresowania naukowe: chemia metaloorganiczna, chemia polimerów.

e-mail: katarzyna.dziubek@uni.opole.pl, tel. 77 452 7147

Prof. dr hab. inż. Krystyna CZAJA w roku 1970 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej. Stopień naukowy uzyskała na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej: dr (1977) oraz dr hab. nauk chemicznych (1992). Tytuł naukowy profesora nauk chemicznych otrzymała w roku 2002. Pracuje na opolskiej uczelni od 1973 r., obecnie na stanowisku profesora zwyczajnego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Specjalność – chemia i technologia polimerów, głównie poliolefin w tym synteza katalizatorów metaloorganicznych i niskociśnieniowa (ko)polimeryzacja olefin z ich udziałem, fizyczna i chemiczna modyfikacja polimerów, kompozyty i nanokompozyty na osnowie polimerowej, charakterystyka właściwości strukturalnych, molekularnych i użytkowych materiałów polimerowych w szczególności badania procesów ich termo-, foto- i biodegradacji.

e-mail: krystyna.czaja@uni.opole.pl, tel. 77 452 7140

Dr Kornelia BOSOWSKA jest absolwentką Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Opolu (1988). Doktorat uzyskała na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego w roku 1996. Obecnie pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów Uniwersytetu Opolskiego na stanowisku adiunkta. Zainteresowania naukowe: polimeryzacja koordynacyjna, polimeryzacje żyjące i sterowane, polimery odpowiadające na bodźce.

e-mail: kornelia.bosowska@uni.opole.pl, tel. 77 452 7143

Aktualności z firm

News from the Companies

ZMIANY PERSONALNE

Konkurs na stanowisko Dyrektora IWNiRZ

Rada Naukowa Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich z siedzibą w Poznaniu ogłasza konkurs na stanowisko Dyrektora Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich (IWNiRZ). (kk) (<http://iwnirz.pl>, 4.03.2014)

Zarząd Grupy Azoty powołał Dyrektora Generalnego tarnowskiej Spółki

Zarząd Grupy Azoty, zgodnie z wprowadzonym nowym modelem zarządzania (operacjonalizacja modelu zarządzania) powołał z początkiem kwietnia 2014 r. na stanowisko Dyrektora Generalnego tarnowskiej Spółki Wiceprezesa Zarządu Witolda Szczypińskiego.

Do kompetencji Dyrektora będzie należeć inicjowanie i koordynowanie działań związanych z bieżącym operacyjnym zarządzaniem Grupą Azoty SA we współdziałaniu z pozostałymi Wiceprezesami oraz Dyrektorem Zarządzającym. Prezes Szczypiński będzie odpowiadał za zarządzanie i koordynację procesów produkcyjnych, planowanie remontów i postojów technologicznych oraz inicjowanie projektów rozwojowych i inwestycyjnych. Będzie również zarządzał obszarem biznesów podstawowych i obszarem wsparcia jednostki dominującej oraz sprawował nadzór nad działalnością Segmentu Biznesowego Tworzywa oraz pozostałych jednostek organizacyjnych a także nadzorował i koordynował realizowane procesy restrukturyzacyjne oraz zatwierdzał sprawozdania, dokumenty, protokoły dotyczące nadzorowanego obszaru w tarnowskiej Spółce. (em)

(źródło: *info. prasowa Grupy Azoty*, 1.04.2014 r.)

Dokończenie na stronie 279