

POSTMETALOCENOWE UKŁADY KATALITYCZNE ZAWIERAJĄCE KOMPLEKSY WANADU, TYTANU I CYRKONU Z CZTERODONOROWYMI LIGANDAMI TYPU [O,N,N,O]²⁻ DO POLIMERYZACJI ETYLENU

dr Marzena Białek

Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Oleska 48, 45-052 Opole
marzena.bialek@uni.opole.pl

Badania prowadzone w ostatnich latach w zakresie niskociśnieniowej polimeryzacji olefin pozwoliły odkryć nowe grupy katalizatorów, zwanych postmetalocenowymi, które charakteryzują się dobrą aktywnością, a przede wszystkim umożliwiają, w łagodnych warunkach, syntezę produktów o niespotykanych wcześniej właściwościach. W moich badaniach opracowałam katalizatory postmetalocenowe do polimeryzacji i kopolimeryzacji etylenu zawierające kompleksy metali przejściowych o wzorze ogólnym $LMCl_2$ ($M=V, Ti, Zr$, L =czterodonorowy ligand typu $[O,N,N,O]^{2-}$), także zakotwiczone na nieorganicznym nośniku (związek magnezu lub krzemu), odpowiednio przygotowanym poprzez modyfikację związkami glinoorganicznymi i/lub termiczną. Opracowane katalizatory testowałam także w kopolimeryzacji etylenu z wyższą olefiną. Dodatkowo wykonane były porównawcze badania kompleksów tych samych metali z dwoma dwukleszczowymi ligandami typu $[O,N]$.

Zbadałam wpływ składu układu katalitycznego (budowa kompleksu, rodzaj glinoorganicznego aktywatora, w tym metyloaluminoksan (MAO) i proste związki glinoorganiczne, typ nośnika i jego modyfikacji) oraz warunków prowadzenia procesu na aktywność badanych katalizatorów i właściwości uzyskanych produktów (temperaturę topnienia, masę molową i jej rozkład, stopień rozgałęzienia łańcucha polietylenowego oraz gęstość nasypową).

Opracowane katalizatory bežnośnikowe polimeryzują etylen z różnymi wydajnościami i pozwalają otrzymać produkty o różnych właściwościach, od oligomerów do polietylenu o bardzo dużych masach molowych. Rodzaj uzyskanego produktu jest determinowany rodzajem centrum metalicznego w kompleksie i rodzajem glinoorganicznego aktywatora. Znacznie mniejszy wpływ wywiera struktura liganda (rodzaj i położenie podstawników w pierścieniach aromatycznych). Kompleksy wanadu dają polimery o bardzo dużych masach molowych Tymczasem w przypadku odpowiednich kompleksów tytanu zamiana glinoorganicznego aktywatora powoduje drastyczną zmianę rodzaju produktu; w przypadku użycia MAO powstaje wielkocząsteczkowy polietylen zaś wobec Et_2AlCl tworzą się oligomery i małowcząsteczkowy PE. Do podobnych rezultatów prowadzą kompleksy odpowiednich metali z dwoma dwukleszczowymi ligandami $[O,N]$.

Immobilizacja badanych kompleksów na nośniku nieorganicznym, skutkuje znaczącą zmianą właściwości katalitycznych omawianych katalizatorów. Efektywność katalizatorów zakotwiczonych na nośnikach krzemionkowych była jedynie nieco większa od układów bežnośnikowych, ale zaznaczył się wyraźny wpływ nośnika na właściwości produktu. Z kolei kompleksy zakotwiczone na nośnikach magnezowych okazały się znacznie aktywniejsze i stabilniejsze w toku polimeryzacji od ich bežnośnikowych odpowiedników.

Charakterystyka struktury otrzymanych polietylenów, przede wszystkim grup końcowych występujących w makrocząsteczkach (FTIR, NMR), poparta dyskusją mechanizmu polimeryzacji, pozwoliła na wyjaśnienie stwierdzonego wpływu składu układu katalitycznego na właściwości otrzymywanych produktów.