

AUTOREFERAT

1. Imię Nazwisko

Wioletta Ochędzan-Siodłak

2. Posiadane stopnie naukowe

- | | |
|------|--|
| 1996 | Magister chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,
Uniwersytet Opolski, Opole |
| 2004 | Doktor nauk chemicznych, Wydział Matematyki, Fizyki
i Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole, rozprawa doktorska
(z wyróżnieniem) pt. <i>Katalizatory metalocenowe immobilizowane
na kompleksowym nośniku magnezowym do polimeryzacji etylenu</i>
Promotor: prof. dr hab. inż. Maria Nowakowska |

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

- | | |
|----------------|--|
| 1996 – 2004 | Asystent, Instytut Chemii, Wydział Matematyki, Fizyki
i Chemii, Uniwersytet Opolski |
| 2004 – 2008 | Adiunkt, Instytut Chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,
Uniwersytet Opolski |
| 2008 – obecnie | Adiunkt, Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski |

4. Osiągnięcie naukowe, zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

Podstawę postępowania habilitacyjnego stanowi cykl publikacji złożony z: 12 prac znajdujących się w bazie JCR i rozdziału w monografii anglojęzycznej, obejmujące badania własne (H2-H14) oraz jedną pracę przeglądową (H1).

A) Tytuł osiągnięcia naukowego:

***METALOCENOWE I POSTMETALOCENOWE UKŁADY KATALITYCZNE
Z UDZIAŁEM CIECZY JONOWYCH W POLIMERYZACJI ETYLENU***

B) Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego uporządkowany według kolejności omawiania**L.p. autorzy, data wydania, tytuł publikacji, tom, strony, impact factor z roku wydania, oszacowanie wkładu własnego**

- H1** W. Ochędzan-Siodłak: Ciecze jonowe w oligomeryzacji i polimeryzacji olefin, *Wiadomości Chem.* 63 (2009) 9-10, 277-281. (IF₂₀₀₉=0)
Praca przeglądowa przygotowana samodzielnie. Wkład własny 100%.
- H2** W. Ochędzan-Siodłak*, B. Sacher-Majewska: Biphasic ethylene polymerisation using ionic liquid over a titanocene catalyst activated by an alkyl aluminium compound, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3688-3694. (IF₂₀₀₇=2,248)
Zaplanowałam pracę. Wykonałam polimeryzacje etylenu w układzie dwufazowym. Współuczestniczyłam w badaniu właściwości otrzymanych polimerów. Dokonałam interpretacji wszystkich uzyskanych wyników. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Mój udział procentowy szacuję na 90%.
- H3** W. Ochędzan-Siodłak*, P. Pawelska: Chloroaluminate ionic liquids as a medium of titanocene catalyst activated by alkyl aluminium compounds for ethylene polymerization, *Polimery* 53 (2008) 371-376. (IF₂₀₀₈=0)
Zaplanowałam pracę. Współuczestniczyłam i nadzorowałam polimeryzacje etylenu w układach dwufazowych prowadzone przez Paulinę Pawelską (Adamek) w ramach kierowanej przeze mnie pracy magisterskiej. Przeprowadziłam analizę właściwości otrzymanych polimerów. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Wkład własny oceniam na 80%.
- H4** W. Ochędzan-Siodłak*, K. Dziubek, D. Siodłak: Biphasic ethylene polymerization using 1-*n*-alkyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate ionic liquid as a medium of the Cp₂TiCl₂ titanocene catalyst, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 3608-3614. (IF₂₀₀₈=2,143)
Zaplanowałam pracę. Współuczestniczyłam w syntezie cieczy jonowych wraz z dr Dawidem Siodłakiem. Współuczestniczyłam i nadzorowałam polimeryzacje etylenu w układach dwufazowych prowadzone przez Katarzynę Dziubek w ramach kierowanej przeze mnie pracy magisterskiej. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Wkład własny oceniam na 70%.
- H5** W. Ochędzan-Siodłak*, K. Dziubek, K. Czaja: Effect of immobilization of titanocene catalyst in aralkyl imidazolium chloroaluminate media on performance of biphasic ethylene polymerization and polyethylene properties, *Polym. Bull.* 70 (2013) 1-21. (IF₂₀₁₃=1,491)
Zaplanowałam pracę. Współuczestniczyłam w syntezach cieczy jonowych i polimeryzacjach etylenu wykonywanych przez doktorantkę Katarzynę Dziubek, będącą pod moją opieką techniczną, oraz określeniu właściwości otrzymanych polimerów. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.
- H6** W. Ochędzan-Siodłak*, K. Dziubek: Improvement of biphasic polymerization by application of binary ionic liquid mixture, *Chem. Eng. Proc.* 72 (2013) 74-81. (IF₂₀₁₃=1,959)

Zaplanowałam pracę. Współuczestniczyłam w syntezach cieczy jonowych i polimeryzacjach etylenu, wykonywanych przez doktorantkę Katarzynę Dziubek, będącą pod moją opieką techniczną. Brałam udział w określeniu właściwości otrzymanych polimerów. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H7** W. Ochędzan-Siodłak*, K. Dziubek, K. Czaja: Comparison of imidazolium and pyridinium ionic liquids as mediums of the titanocene catalyst for biphasic ethylene polymerisation, *Polimery* 54 (2009) 501-506. (IF₂₀₀₉=0)

Zaplanowałam pracę. Współuczestniczyłam w syntezach cieczy jonowych i polimeryzacjach etylenu wykonywanych przez doktorantkę Katarzynę Dziubek, będącą pod moją opieką techniczną. Brałam udział w analizie właściwości otrzymanych polimerów. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H8** W. Ochędzan-Siodłak*: Ionic liquids in biphasic ethylene polymerization [in] *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. Aleksandar Kokorin (ed.). Publisher: InTech Web. Org., Croatia 2011, pp. 29-44. ISBN: 978-953-307-248-7.

Rozdział w monografii anglojęzycznej. Praca przygotowana samodzielnie. Udział 100%.

- H9** W. Ochędzan-Siodłak*, K. Dziubek, K. Czaja, S. Rabiej, R. Szatanik: High crystallinity polyethylene obtained in biphasic polymerization using pyridinium chloroaluminate ionic liquid, *J. Polym. Res.* 21 (2014) 558-566. (IF₂₀₁₄=1,920)

Zaplanowałam pracę. Współuczestniczyłam razem z doktorantką Katarzynę Dziubek, będącą pod moją opieką techniczną, w syntezie cieczy jonowych oraz wysokokrystalicznego polietylenu, a także interpretacji wyników dotyczących syntezy, jak i analizy właściwości otrzymanego polimeru wykonanych przez pozostałych autorów pracy. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Wkład własny oceniam na 50%.

- H10** W. Ochędzan-Siodłak*, K. Dziubek, D. Siodłak: Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 177 (2013) 85-93. (IF₂₀₁₃=2,083)

Zaplanowałam pracę. Współuczestniczyłam w syntezach oraz badaniu gęstości i lepkości cieczy jonowych wykonywanych przez doktorantkę Katarzynę Dziubek, będącą pod moją opieką techniczną. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. W znacznej części opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

- H11** W. Ochędzan-Siodłak*, K. Dziubek: Metallocenes and post-metallocenes immobilized on ionic liquid-modified silica as catalysts for polymerization of ethylene, *Appl. Catal. A Gen.* 484 (2014) 134-141. (IF₂₀₁₄=3,942)

Zaplanowałam pracę. Współuczestniczyłam w syntezie metalocenowych i postmetalocenowych układów katalitycznych oraz polimeryzacji etylenu wykonywanych razem z doktorantką Katarzynę Dziubek, będącą pod moją opieką techniczną. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. Edycja pracy oraz odpowiedzi na recenzje były w znacznej części moim dziełem. Wkład własny oceniam na 70%.

- H12** W. Ochędzan-Siodłak*, A. Bihun: Direct synthesis of fibrous high molecular weight polyethylene using vanadium catalysts supported on SiO₂-ionic liquid system, *Polym. Int.* 64 (2015) 1600-1606. (IF₂₀₁₅=2,414)
Zaplanowałam pracę. Nadzorowałam i współuczestniczyłam w syntezach układów katalitycznych, polimeryzacji etylenu i badaniu właściwości otrzymanego polimeru wykonywanych przez Annę Bihun w ramach pracy magisterskiej, której byłam promotorem. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Mój udział procentowy szacuję na 80%.
- H13** W. Ochędzan-Siodłak*, A. Bihun, A. Olszowy, M. Rajfur, T. Jesionowski, K. Siwińska-Stefańska: Ethylene polymerization using vanadium catalyst supported on silica modified by pyridinium ionic liquid, *Polym. Int.* 65 (2016) 1089-1097. (IF₂₀₁₅=2,07)
Zaplanowałam pracę. Nadzorowałam i współuczestniczyłam w syntezie układów katalitycznych wykonywanych przez Annę Bihun, w ramach pracy doktorskiej, której jestem promotorem pomocniczym oraz polimeryzacji etylenu, wykonywanej przez Aleksandrę Olszowy w ramach pracy magisterskiej, której byłam promotorem. Dokonałam interpretacji wszystkich uzyskanych wyników badań. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Mój udział procentowy szacuję na 60%.
- H14** W. Ochędzan-Siodłak*, A. Bihun: Copolymerization of ethylene with norbornene or 1-octene using supported ionic liquid systems, *Polym. Bull.* 74 (2017) 2799-2817 (IF₂₀₁₅=1,430)
Zaplanowałam pracę. Nadzorowałam i współuczestniczyłam w syntezach układów katalitycznych oraz (ko)polimeryzacji etylenu z norbornenem i 1-oktenem oraz badaniu właściwości otrzymanych (ko)polimeru wykonywanych przez Annę Bihun w ramach pracy doktorskiej, której jestem promotorem pomocniczym. Dokonałam interpretacji uzyskanych wyników. Opracowałam publikację. Dokonałam korekty pracy po recenzji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

*- autor korespondencyjny

Oświadczenia wszystkich współautorów, określające indywidualny wkład w powstanie powyższych publikacji, znajdują się w załączniku nr 4.

Patenty związane z tematyką osiągnięcia naukowego:

- HD1** PL 218014 W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, K. Czaja: Sposób otrzymywania polietylenu w środowisku z cieczą jonową. Zgłoszenie patentowe nr P.395396 z dnia 22.06.2011r. Data publikacji 2014-09-30.
- HD2** PL 218644 W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, K. Czaja: Sposób wytwarzania polietylenu. Zgłoszenie patentowe nr P. 402237 z dnia 24.12.2012r. Data publikacji 2015-01-30.
- HD3** PL 225211 W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, K. Czaja, A. Bihun: Sposób wytwarzania włókien polietylenowych. Zgłoszenie patentowe nr P.409860 z dnia 20.10.2014r. Data publikacji 2016-06-08.

C) Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

WPROWADZENIE

Polietylen (PE) jest najważniejszym przedstawicielem poliolefin - najliczniejszej grupy przemysłowo produkowanych tworzyw sztucznych. Swoją popularność zyskał między innymi dzięki łatwemu przetwarzaniu, niskim kosztom produkcji oraz obojętności chemicznej i ekologicznej [1, 2]. Ogromne zapotrzebowanie na polimery przyjazne dla środowiska, oraz materiały polimerowe o specyficznych i cennych właściwościach użytkowych, przyczynia się do nieustających poszukiwań coraz bardziej aktywnych i selektywnych metaloorganicznych katalizatorów do polimeryzacji olefin. W tym zakresie na szczególną uwagę zasługują katalizatory metalocenowe i postmetalocenowe, które dzięki olbrzymim możliwościom różnicowania ich budowy, pozwalają w szerokim zakresie na planowanie i kontrolę przebiegu polireakcji oraz właściwości otrzymywanych polimerów [3-5].

Homogeniczne układy metalocenowe, a w mniejszym stopniu także postmetalocenowe, charakteryzują się bardzo wysoką aktywnością w polimeryzacji etylenu i dużą jednorodnością centrów aktywnych, dzięki czemu reakcja przebiega w sposób o wiele bardziej selektywny niż w przypadku klasycznych układów heterogenicznych, bazujących na halogenkach metali przejściowych. Jednakże tego typu katalizatory wymagają stosowania aromatycznych rozpuszczalników oraz dużego nadmiaru kosztownego aktywatora – metyloaluminoksanu (MAO). Z technologicznego punktu widzenia ich wadą jest również występowanie niekorzystnego zjawiska zanieczyszczenia reaktora małowcząsteczkowymi produktami polimerowymi (*reactor fouling*) oraz brak możliwości ponownego wykorzystania katalizatora i kontroli właściwości morfologicznych polimeru. Stosowanie homogenicznych układów rozpuszczalnych stwarza również problemy z wydzielaniem finalnego produktu, co znacznie ogranicza możliwość ich praktycznej aplikacji w procesach przemysłowych, szczególnie w nowoczesnych instalacjach fluidalnych [4-7].

Zakotwiczanie katalizatorów metalocenowych i postmetalocenowych na stałym nośniku, najczęściej krzemionce lub chlorku magnezu, ograniczyło większość wad układów homogenicznych, między innymi doprowadziło do zmniejszenia ilości stosowanego aktywatora i poprawy właściwości morfologicznych syntezowanych polimerów. Jednakże ten rodzaj heterogenizacji okazał się procesem wieloetapowym i trudnym technicznie, w przypadku katalizatorów metalocenowych zwykle skutkującym znacznym obniżeniem aktywności, w stosunku do ich homogenicznych odpowiedników oraz zmianą charakterystyki

molekularnej otrzymywanego polimeru. Dodatkowo bardzo często w przypadku tego typu układów dochodzi do desorpcji związku metalu przejściowego z powierzchni nośnika w trakcie polimeryzacji oraz dezaktywacji miejsc aktywnych. Trudności stwarza również uwzględnienie skutków oddziaływania nośnika i metod jego immobilizacji na właściwości katalizatora [7-13].

Dlatego zasadne jest poszukiwanie alternatywnych metod syntezy metaloorganicznych układów katalitycznych do polimeryzacji etylenu, pozwalających na zachowanie zalet i jednocześnie wyeliminowanie wad katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych, jednocześnie dających możliwości uzyskania polimerów o specyficznych właściwościach. Taką niekonwencjonalną metodą jest immobilizacja katalizatorów z wykorzystaniem układów dwufazowych ciecz-ciecz. W układach dwufazowych, składających się z dwóch niemieszających się rozpuszczalników, katalizator znajduje się w jednej z faz, podczas gdy substraty i produkty pozostają w oddzielnej fazie. Umożliwia to prowadzenie procesu w łagodnych warunkach, z dobrą wydajnością i selektywnością, pozwala na wielokrotne zastosowanie fazy katalitycznej, a także prostą separację produktu [14-15]. W ostatnim czasie szczególną popularność zyskały układy dwufazowe, w których jedną z faz stanowią ciecze jonowe, postrzegane jako alternatywa dla konwencjonalnych, lotnych rozpuszczalników organicznych. Zainteresowanie cieczami jonowymi wynika z ich olbrzymiej różnorodności oraz korzystnych, tzw. projektowalnych właściwości fizyko-chemicznych, które można modyfikować w szerokim zakresie poprzez odpowiedni dobór wchodzących w ich skład jonów [16-20]. Nietypowe właściwości cieczy jonowych wpływają na ich wielokierunkowe zastosowanie [16-26], w tym na polu syntezy organicznej, gdzie okazały się efektywnymi rozpuszczalnikami, katalizatorami, aktywatorami i/lub ligandami. Z powodzeniem stosowane są m.in. w reakcji Friedla-Craftsa, Hecka, Dielsa-Aldera, estryfikacji, uwodornienia, hydroformylowania, a także dimeryzacji, oligomeryzacji oraz polimeryzacji [23-26]. Istotnymi zaletami procesów dwufazowych prowadzonych przy udziale cieczy jonowych jest ich wysoka wydajność, selektywność, łatwa separacja otrzymywanych produktów o wysokiej czystości i możliwość wielokrotnego wykorzystania fazy katalitycznej w kolejnych cyklach reakcyjnych.

Inną koncepcją zastosowania cieczy jonowych w syntezie organicznej jest wykorzystanie tzw. nośnikowanej cieczy jonowej - SIL (*Supported Ionic Liquid*) [27-29]. Metoda ta polega na naniesieniu cienkiej warstwy cieczy jonowej z immobilizowanym w niej katalizatorem na stały nośnik o wysokiej porowatości. W ten sposób katalizator zachowuje cechy układu homogenicznego, co zapewnia wysoką wydajność i selektywność reakcji. Dodatkowo wyeliminowane zostają trudności towarzyszące procesom prowadzonym wobec nośnikowych

układów katalitycznych, między innymi problem związany z odparowywaniem fazy ciekłej z nośnika, ponieważ ciecze jonowe mają niską prężność par, oraz bezpośrednim oddziaływaniem nośnika na katalizator. Warto również podkreślić, że w porównaniu do układów dwufazowych, ograniczeniu ulega ilość użytej cieczy jonowej, zwiększa się szybkość reakcji, ze względu na skrócenie drogi dyfuzji substratów, wykluczone zostają również trudności związane z transferem masy przez granicę faz. Dzięki swoim zaletom układy SIL okazały się szczególnie efektywne m.in. w reakcji hydroformylowania, cykloaddycji, estryfikacji Fischera, transestryfikacji, a nawet alkilowania i acylowania Friedela-Craftsa [25-32]. Koncepcja nośnikowanej cieczy jonowej, stanowiąca alternatywę do typowej heterogenizacji, została również wykorzystana do syntezy aktywnych metaloorganicznych katalizatorów do oligomeryzacji olefin [33-35].

CEL BADAWCZY I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Nieliczne prace dotyczące zastosowania cieczy jonowych w katalizowanej związkami metali przejściowych polimeryzacji olefin, skłoniły mnie do zgłębienia tej tematyki badawczej.

Celem moich badań było sprawdzenie efektywności wybranych metalocenowych i postmetalocenowych układów katalitycznych, otrzymanych z udziałem różnego rodzaju cieczy jonowych w koordynacyjnej polimeryzacji etylenu oraz zbadanie i ocena właściwości otrzymanych polimerów.

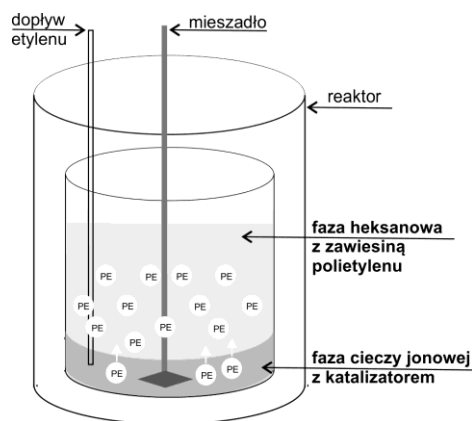
Badania realizowałam w ramach dwóch, kierowanych przeze mnie projektów badawczych: 1) Nr 3 T09B 003 29 MNiSW pt. Kompleksowe katalizatory metaloorganiczne z udziałem cieczy jonowych do polimeryzacji etylenu; 2) Nr N N209 335337 MNiSW/NCN pt. Dwufazowa polimeryzacja etylenu wobec katalizatorów metalocenowych immobilizowanych w cieczach jonowych, realizowanych w latach 2005-2012.

Polimeryzacja etylenu w układzie dwufazowym z udziałem cieczy jonowych

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury z zakresu wykorzystania cieczy jonowych w prowadzonych w układach dwufazowych reakcjach oligomeryzacji i polimeryzacji olefin, katalizowanych kompleksami metali przejściowych [H1] stwierdziłam, że najbardziej efektywne w tych procesach są ciecze z kationem imidazoliowym i anionami chloroglinianowymi [36-40]. Szczególnie istotne okazały się pionierskie prace Chauvina [37, 39, 40], który tetrachloroglinian 1-*n*-butylo-3-metyloimidazoliowy [C₄mim][AlCl₄] zastosował w dimeryzacji propylenu i *n*-butenów, prowadzonej w układzie dwufazowym wobec kompleksów niklu. Określił również wpływ kwasowości cieczy jonowych na przebieg

oligomeryzacji olefin, potwierdzając, że reakcja tego typu może zachodzić tylko w obecności tzw. kwaśnych anionów chloroglinianowych Al_2Cl_7^- , otrzymywanych przy nadmiarowej ilości chlorku glinu w stosunku do chlorku cieczy jonowej (stosunek molowy $\text{AlCl}_3/[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl} > 1$). Skutecznym regulatorem kwasowości obok AlCl_3 mogą być również tradycyjne związki glinoorganiczne zawierające atom chloru, np. AlEtCl_2 lub AlEt_2Cl [37, 39]. Przyczyniają się one do powstania w środowisku reakcji, obok anionów chloroglinianowych, np. AlCl_4^- lub Al_2Cl_7^- , także różnego typu anionów chloroetyloglinianowych takich jak: AlEtCl_3^- , $\text{Al}_2\text{EtCl}_6^-$, $\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_5^-$ czy $\text{Al}_3\text{EtCl}_9^-$, które zwiększają wydajność reakcji [40]. Podobne wnioski dotyczące prowadzenia polireakcji w środowisku cieczy jonowej zamieścił w swoich pracach Carlin, który wykorzystał tetrachloroglinian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy $[\text{C}_2\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ w koordynacyjnej polimeryzacji etylenu prowadzonej wobec układu katalitycznego $\text{TiCl}_4/\text{AlEtCl}_2$ [38] lub metalocenów Cp_2MtCl_2 (gdzie Mt stanowi Ti, Hf lub Zr), aktywowanych tradycyjnymi związkami glinoorganicznymi ($\text{AlCl}_{3-x}\text{R}_x$, gdzie $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) [36]. Zastosowanie katalizatora Zieglera-Natty prowadziło do uzyskania śladowych ilości polietylenu, natomiast w przypadku metalocenów aktywność katalityczną nieprzekraczającą $10 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol}_{\text{Mt}} \cdot \text{h})^{-1}$ wykazał jedynie tytanocen. Było to niewątpliwie związane ze zjawiskiem kompleksowania metalocenu z jonami chlorkowymi lub chloroglinianowymi. Reakcja polimeryzacji mogła zachodzić tylko w kwaśnych cieczach, gdzie są obecne jony AlCl_4^- i Al_2Cl_7^- , pozwalające na tworzenie się aktywnego w polimeryzacji ugrupowania $[\text{Cp}_2\text{MtR}^+]$. Jednakże okazało się to możliwe tylko w przypadku tytanocenu, gdzie aktywny katalitycznie kompleks kationowy $[\text{Cp}_2\text{TiR}^+]$ powstawał dzięki rozerwaniu, w powstającej mostkowej strukturze kompleksu $\text{Ti}-\text{Cl}-\text{Al}$, wiązania $\text{Ti}-\text{Cl}$, znacznie słabszego w przypadku Ti niż Zr i Hf, co wyjaśnia brak aktywności pozostałych metalocenów [36].

Prace Chauvina oraz Carlina i Wilkesa stały się punktem wyjścia do moich badań z zakresu wykorzystania cieczy jonowych w koordynacyjnej polimeryzacji etylenu prowadzonej w układzie dwufazowym (rys. 1, tabela 1).

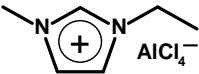
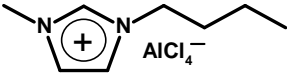
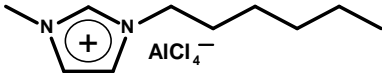
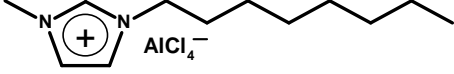
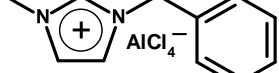
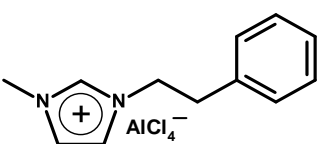
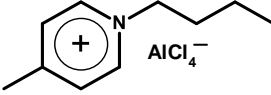
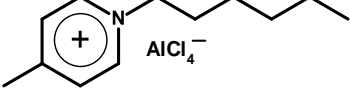
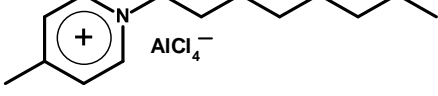
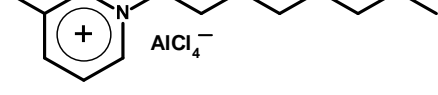
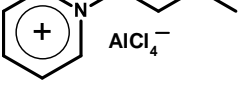
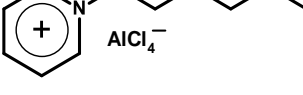
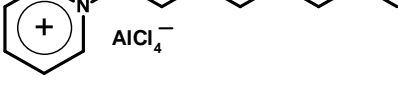


Rys. 1 Schemat układu dwufazowego cieczeni jonowej/heksan do polimeryzacji etylenu.

Początkowo w próbach polimeryzacji etylenu w układzie dwufazowym cieczeni jonowej/heksan wykorzystano tetrachlorogliniany 1-etylo-3-metyloimidazoliowy $[C_2mim][AlCl_4]$ i 1-*n*-butylo-3-metyloimidazoliowy $[C_4mim][AlCl_4]$ (tabela 1, poz. 1 i 2), które pełniły funkcję rozpuszczalnika i jednocześnie tzw. medium immobilizującego dla katalizatora metalocenowego - Cp_2TiCl_2 , aktywowanego: metyloaluminoksanem (MAO), $AlEt_3$ lub $AlEt_2Cl$ [H2].

Powstający w trakcie reakcji polietylen w postaci białego, drobnego proszku, przechodził stopniowo z fazy cieczy jonowej do fazy heksanowej, co było zgodne z ideą katalizy dwufazowej [15-20]. Pozwalało to na prostą separację polimeru na drodze dekantacji, który charakteryzował się wysoką czystością, gdyż zarówno katalizator i aktywator pozostawały w fazie cieczy jonowej. Z wydłużeniem czasu polireakcji stopniowo wzrastała ilość otrzymanego PE, co świadczyło o dużej stabilności układu i pozwoliło na ponowne użycie fazy cieczy jonowej w kolejnych cyklach reakcyjnych, a tym samym zwiększenie efektywności procesu. Zaletą badanych układów dwufazowych była także możliwość rezygnacji z zastosowania powszechnie stosowanego, aromatycznego rozpuszczalnika i wyeliminowania konieczności stosowania metyloaluminoksanu (MAO), dotychczas uważanego za jedyny skuteczny aktywator metalocenów i zastąpienie go tradycyjnym związkiem glikoorganicznym.

Tabela 1. Ciecze jonowe wykorzystywane w dwufazowej polimeryzacji etylenu

L.p.	Struktura	Nazwa	Skrót
1		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -etylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₂ -mim][AlCl ₄]
2		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -butylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₄ -mim][AlCl ₄]
3		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -heksylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₆ -mim][AlCl ₄]
4		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -oktylo-3- metyloimidazoliowy	[C ₈ -mim][AlCl ₄]
5		tetrachloroglinian 1-benzylo-3- metyloimidazoliowy	[Bzl-mim][AlCl ₄]
6		tetrachloroglinian 1-(2-fenyletylo)-3- metyloimidazoliowy	[Ph-C ₂ -mim][AlCl ₄]
7		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -butylo-4- metylopirydyniowy	[C ₄ -4-mpy][AlCl ₄]
8		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -heksylo-4- metylopirydyniowy	[C ₆ -4-mpy][AlCl ₄]
9		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -oktylo-4- metylopirydyniowy	[C ₈ -4-mpy][AlCl ₄]
10		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -oktylo-3- metylopirydyniowy	[C ₈ -3-mpy][AlCl ₄]
11		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -butylopirydyniowy	[C ₄ -py][AlCl ₄]
12		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -heksylopirydyniowy	[C ₆ -py][AlCl ₄]
13		tetrachloroglinian 1- <i>n</i> -oktylopirydyniowy	[C ₈ -py][AlCl ₄]

Najlepszym w tym względzie okazał się AlEtCl_2 , który zapewniał najwyższą aktywność układu [H3]. Inną korzyścią był brak tzw. zjawiska *rector fouling*, które jest problemem reakcji prowadzonych wobec homogenicznych katalizatorów metalocenowych. Uzyskane wyniki wykazały, że długość łańcucha polimerowego w kationie imidazoliowym ma istotny wpływ zarówno na przebieg polimeryzacji, jak i właściwości PE. Spośród dwóch użytych cieczy jonowych, chloroglinian 1-*n*-butylo-3-metyloimidazoliowy z dłuższym podstawnikiem alkilowym w kationie okazał się zdecydowanie lepszym, swoistym nośnikiem katalizatora Cp_2TiCl_2 . Dlatego do immobilizacji metalocenu zastosowano dodatkowo zsyntezowane chloroglinianowe cieczy jonowe z kationem 1-*n*-heksylo-3-metyloimidazoliowym $[\text{C}_6\text{-mim}]^+$ i 1-*n*-oktylo-3-metyloimidazoliowym $[\text{C}_8\text{-mim}]^+$ (tabela 1, poz. 3 i 4) [H4]. Niezależnie od rodzaju użytej cieczy jonowej polimeryzacja w układzie dwufazowym zachodziła przy zastosowaniu stosunkowo niewielkich ilości związku glinoorganicznego ($\text{Al/Ti} \leq 200$ mol/mol), przy czym zauważono występowanie optymalnego stosunku molowego aktywator/katalizator, zapewniającego najlepszą efektywność procesu, tzn. najwyższą wydajność i największą ilość produktu otrzymanego w warstwie heksanowej. Na ogół wydłużenie łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym wiązało się z koniecznością użycia większych ilości aktywatora, aby zapewnić maksymalną wydajność procesu. Stwierdzono również, że użycie cieczy jonowej z dłuższym łańcuchem alkilowym w kationie pozwala na otrzymanie większej ilości PE w fazie heksanu. Było to związane z bardzo istotnymi dla procesów dwufazowych, właściwościami fizycznymi cieczy jonowych - gęstością i lepkością, które mają kluczowy wpływ na rozproszenie fazy cieczy jonowej w fazie heksanowej, a tym samym dostępność monomeru do centrum aktywnego oraz determinują transfer polietylenu z fazy cieczy jonowej do fazy heksanu. Skutkiem wydłużenia łańcucha alkilowego było zmniejszenie gęstości i zwiększenie lepkości cieczy imidazoliowej. Spośród użytych cieczy, $[\text{C}_8\text{-mim}][\text{AlCl}_4]$ zapewnił uzyskanie, przy zadowalającej wydajności procesu, przeważających ilości polietylenu w fazie heksanowej. Zwiększeniu wydajności polireakcji sprzyjało również wydłużenie czasu reakcji oraz zwiększenie objętości zastosowanej fazy cieczy jonowej. Otrzymany w fazie heksanowej polietylen był polimerem liniowym, o stosunkowo niskiej wagowo średniej masie molowej (M_w od 60 tys. do 160 tys. g/mol) i temperaturze topnienia (ok. 133 °C) typowej dla polietylenu dużej gęstości (HDPE) uzyskanego wobec homogenicznych katalizatorów metalocenowych. Jednakże posiadał również cechy charakterystyczne dla PE uzyskanego wobec heterogenicznych metalocenów, przede wszystkim szerszy rozkład masy molowej (M_w/M_n ok. 6) oraz dużą gęstość nasypową, przekraczającą 500 g/dm³, która ściśle zależała od rodzaju użytej cieczy i wzrastała

z wydłużeniem łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym. Nowością okazał się, wyznaczony metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wysoki stopień krystaliczności PE (od 82 do 89 %). Uzyskane rezultaty potwierdziły, że nawet niewielka modyfikacja budowy imidazoliowej cieczy jonowej, poprzez zmianę długości podstawników alkilowych w kationie, w istotnym stopniu wpływała na przebieg procesu polimeryzacji i pozwalała na zmianę wybranych właściwości otrzymywanego polietylenu.

W kolejnych pracach dokonano dalszej modyfikacji kationu imidazoliowego, poprzez zamianę grupy *n*-alkilowej na grupę aralkilową (benzylową lub fenyloetylową) (tabela 1, poz. 5 i 6) [H5, H6]. Zakładano, że aromatyczny podstawnik, poprzez oddziaływanie donorowo-akceptorowe z aktywatorem - alkiloglinem, może wpływać na kwasowość chloroglinianowych cieczy jonowych, jak również uczestniczyć w tworzeniu centrów aktywnych. Dotychczas tego typu cieczy jonowe, pomimo wyższej stabilności termicznej, w porównaniu do imidazoliowych z podstawnikiem *n*-alkilowym [41] i potencjalnej użyteczności w procesach wysokotemperaturowych, nie znalazły szerszego zastosowania.

Zsyntezowane cieczy jonowe: chloroglinian 1-benzyl-3-metyloimidazoliowy [BzImim][AlCl₄] i 1-(2-fenyloetylo)-3-metyloimidazoliowy [Ph-C₂mim][AlCl₄], w temperaturze poniżej 40 °C były krystalicznymi ciałami stałymi, co wymuszało ustalenie optymalnej temperatury dla każdej polireakcji prowadzonej z udziałem tych cieczy. Należało przy tym uwzględnić fakt, że aktywność katalityczna tytanocenu ściśle zależy od temperatury reakcji. W układach homogenicznych prowadzenie polimeryzacji w temperaturze wyższej niż 50 °C powoduje stopniową dezaktywację katalizatora tytanocenowego, co skutkuje wyraźnym spadkiem wydajności reakcji [42, 43].

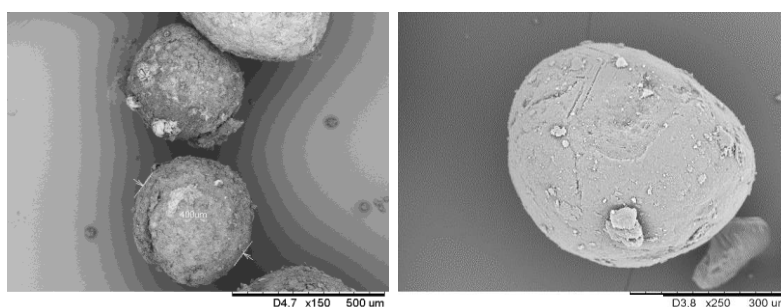
Efektywność dwufazowej polimeryzacji etylenu, w której użyto w/w cieczy jako medium immobilizujące dla katalizatora Cp₂TiCl₂, aktywowanego AlEtCl₂ lub AlEt₂Cl, była determinowana nie tylko rodzajem użytej cieczy jonowej, temperaturą polireakcji, ale również rodzajem i ilością użytego glinoorganicznego aktywatora. Chociaż różnice w budowie wykorzystanych cieczy są niewielkie, to jednak immobilizowanie katalizatora w [Ph-C₂mim][AlCl₄] pozwalało na uzyskanie zdecydowanie lepszych rezultatów. Otrzymana ilość PE była największa z dotychczas uzyskanej w badanych układach dwufazowych. Jednakże powstający polimer pozostawał głównie w fazie cieczy jonowej. Przyczyną utrudnionego transferu masy była niewątpliwie duża lepkość oraz gęstość zastosowanych cieczy, znacznie przewyższające wartości tych parametrów dla imidazoliowych chloroglinianów z podstawnikami *n*-alkilowymi. Wysoka lepkość, która obniżała się wraz ze wzrostem temperatury, wyraźnie jednak ograniczała transfer polimeru do fazy heksanu.

Z kolei nieco mniejsza gęstość [Ph-C₂mim][AlCl₄], w porównaniu do [BzImim][AlCl₄], pozwala na lepsze jej zdyspergowanie w fazie heksanu, co w konsekwencji ułatwiło dostęp monomeru do centrum aktywnego i skutkowało większą aktywnością katalityczną układów z [Ph-C₂mim][AlCl₄].

Wydłużenie czasu reakcji oraz wielokrotne zastosowanie fazy 1-(2-fenyletylo)-3-metyloimidazoliowej chloroglinianowej cieczy jonowej prowadziło generalnie do poprawy efektywności procesu. W tym zakresie bardzo istotnym czynnikiem mającym wpływ na przebieg polimeryzacji przeprowadzanej z zastosowaniem chloroglinianów 1-*n*-alkilo-3-metyloimidazoliowych był rodzaj oraz ilość użytego glinoorganicznego aktywatora. Podobnie, jak w przypadku układów z cieczeniami 1-*n*-alkilo-3-metyloimidazoliowymi, zaobserwowano występowanie optymalnego stosunku molowego aktywator/katalizator, przy którym aktywność badanych układów była najwyższa. Rodzaj glinoorganicznego aktywatora miał także znaczny wpływ na transfer syntezowanego polietylenu z fazy cieczy jonowej do fazy heksanowej, istotny w układach dwufazowych. Było to szczególnie widoczne w przypadku układów [Ph-C₂mim][AlCl₄]/heksan, dla których aktywacja tytanocenu AlEt₂Cl skutkowało otrzymaniem polimeru głównie w fazie heksanowej, niezależnie od ilości tego związku glinoorganicznego. Gdy w roli aktywatora wykorzystano AlEtCl₂, pomimo uzyskanych znacznie wyższych wydajności polireakcji, PE pozostawał w fazie cieczy jonowej. Sugeruje to, że stosowane niewielkie ilości związki glinoorganiczne pełniły nie tylko funkcję aktywatorów katalizatora tytanocenowego, ale także uczestniczyły w tworzeniu anionów chloroetyloglinianowych, w wyniku reakcji z anionami chloroglinianowymi cieczy jonowej. To z kolei miało bezpośredni wpływ na właściwości cieczy jonowych, przede wszystkim ich kwasowość i zasadowość [16, 26]. Warunkiem prowadzenia polimeryzacji z udziałem chloroglinianowych cieczy jonowych jest zapewnienie słabo kwaśnego środowiska reakcji, które jest wymagane, do utworzenia aktywnej formy z prekursora katalizatora [36]. Charakter kwasowy cieczy jonowej można regulować na dwa sposoby: (1) dodanie odpowiednich ilości AlCl₃ do chlorku cieczy jonowej, co jednak może doprowadzić do powstania w nadmiarze tzw. kwaśnych anionów Al₂Cl₇⁻, które przyczyniają się do tworzenia się nieaktywnych w polimeryzacji kompleksów Cp₂Ti(AlCl₄)₂ i Cp₂TiCl(Al₂Cl₇) lub (2) dodatek w odpowiedniej ilości AlEtCl₂ lub AlEt₂Cl, które przyczyniają się do uzyskania dodatkowo różnego typu anionów chloroetyloglinianowych: AlEtCl₃⁻, Al₂EtCl₆⁻, Al₂Et₂Cl₅⁻ czy Al₃EtCl₉⁻ [37, 39]. Właściwa ilość i rodzaj powstających w/w anionów determinowała optymalne warunki polireakcji. Zarówno zbyt duża ilość jonów typu AlCl₄⁻ czy AlEtCl₃⁻ (tzw. neutralnych), jak również Al₂Cl₇⁻ lub Al₂EtCl₆⁻ (tzw. kwaśnych) wpływa na obniżenie wydajności procesu. Zatem optymalny stosunek molowy

aktywator/katalizator może zapewniać nie tylko właściwą redukcję związku tytanu, ale również odpowiednie środowisko polimeryzacji, dzięki zachowaniu właściwej proporcji między powstającymi anionami. Użyte chloroglinianowe ciecze jonowe w polireakcji stanowiły więc nie tylko medium immobilizujące katalizator tytanocenowy, ale również uczestniczyły w tworzeniu katalitycznych centów aktywnych [H5].

Właściwości polietylenu otrzymanego przy udziale chloroglinianów 1-*n*-alkilo-3-metyloimidazoliowych były zróżnicowane głównie ze względu na budowę kationu użytej cieczy jonowej oraz rodzaj i stężenie glinoorganicznego aktywatora. Natomiast temperatura reakcji, w znacznym stopniu determinująca przebieg polimeryzacji, nie miała istotnego wpływu na właściwości syntezowanego polietylenu, który charakteryzował się nieco niższymi wartościami temperatury topnienia, stopnia krystaliczności oraz masy molowej, w porównaniu do produktu uzyskiwanego w układach z udziałem chloroglinianowych 1-*n*-alkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych. Cechowały go jednak korzystne właściwości morfologiczne, w tym duża gęstość nasypowa oraz dotychczas nie uzyskiwany w układach dwufazowych ciecz jonowa/heksan, bardzo regularny, kulisty kształt granul (rys. 2), który prawdopodobnie był efektem niekowalencyjnych oddziaływań pomiędzy aromatycznymi pierścieniami podstawników w niepolarnych regionach *n*-alkilowej cieczy jonowej. Warto podkreślić, że tego typu morfologia, jak również wzrost gęstości nasypowej i masy molowej produktu zaobserwowane z wydłużeniem czasu polimeryzacji, są charakterystyczne dla polimeru otrzymanego wobec metaloorganicznych katalizatorów zakotwiczonych na stałym nośniku [44, 45]. To potwierdza, że ciecz jonowa stanowi swoisty nośnik dla katalizatora tytanocenowego w badanych układach katalitycznych do polimeryzacji etylenu.



Rys. 2 Zdjęcia SEM polietylenu otrzymanego w układzie $[Ph-C_2mim][AlCl_4]/heksan$

Zaobserwowane wyraźne obniżenie M_w polietylenu ze wzrostem ilości aktywatora w środowisku reakcji było związane z udziałem związku glinoorganicznego w reakcji terminacji łańcucha polimerowego [H5], co nie jest typowe dla polimeryzacji prowadzonej

wobec katalizatorów metalocenowych, gdzie zwykle dominuje zakończenie wzrostu makrocząsteczek w wyniku eliminacji β -wodoru [46, 47].

Użycie chloroglinianowych 1-aralkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych w dwufazowej polimeryzacji, ze względu na ich właściwości fizyczne, wymuszało prowadzenie reakcji w temperaturze powyżej 40 °C, co w perspektywie może ograniczyć ich szersze zastosowanie. Niewątpliwie niekorzystną cechą tych cieczy, limitującą transfer produktu pomiędzy fazami, była ich duża lepkość. Najprostszą metodą obniżenia lepkości cieczy jonowych, jest dodanie do nich niewielkiej ilości odpowiednio dobranego współ-rozpuszczalnika [48]. Najkorzystniejszym rozwiązaniem było użycie dodatku innej cieczy jonowej o znacznie mniejszej lepkości. W pracy [H6] zastosowano mieszaninę [Ph-C₂mim][AlCl₄] z dostępną handlowo i stosunkowo niedrogą cieczą [C₄-mim][AlCl₄], która była jednym z najefektywniejszych swoistych nośników katalizatora tytanocenowego w polimeryzacji etylenu, prowadzonej w układzie dwufazowym w temperaturze 30 °C [H2-H4]. Zastosowanie mieszaniny cieczy jonowych umożliwiło prowadzenie polireakcji w 30 °C, pomimo obecności [Ph-C₂mim][AlCl₄]. Bez względu na rodzaj i ilość użytego glinoorganicznego aktywatora (AlEtCl₂ lub AlEt₂Cl) uzyskano wyższe wydajności w dwufazowej polimeryzacji etylenu, w porównaniu do procesu prowadzonego przy udziale pojedynczej cieczy jonowej, [C₄-mim][AlCl₄] lub [Ph-C₂mim][AlCl₄]. Kolejną zaletą był łatwy rozdział faz i uzyskiwanie polietylenu głównie w fazie heksanowej. Było to niewątpliwie związane z właściwą lepkością i gęstością mieszaniny cieczy jonowych. Parametry te osiągnęły wartości pośrednie w stosunku do wyznaczonych dla poszczególnych cieczy.

Dodatkowo, dzięki zastosowaniu mieszanej fazy cieczy jonowej w trzech kolejnych cyklach reakcyjnych aktywność układu katalitycznego przekroczyła 550 kg PE·(mol_{Ti}·h)⁻¹ i była najwyższą z dotychczas osiągniętych w polimeryzacji etylenu prowadzonej w układzie dwufazowym. Polietylen otrzymany w fazie heksanowej, niezależnie od rodzaju aktywatora, był polimerem liniowym o podobnej temperaturze topnienia i krystaliczności oraz nieco niższej, w stosunku do odpowiednich wartości wyznaczonych dla produktu syntezowanego z udziałem jednego rodzaju cieczy jonowej. Cechowała go również bardzo wysoka gęstość nasypowa, sięgająca 520 g/dm³ i nieregularny kształt granul. Nowością był znacznie szerszy niż dotąd i bimodalny rozkład masy molowej (M_w/M_n) PE, sugerujący udział poszczególnych cieczy jonowych wchodzących w skład mieszaniny w tworzenie zróżnicowanych centrów aktywnych. Potwierdziła to również przeprowadzona charakterystyka morfologiczna polimerów. Rozkład granulometryczny polietylenu otrzymanego przy udziale mieszaniny cieczy jonowych [Ph-C₂mim][AlCl₄] oraz [C₄-mim][AlCl₄] wskazywał na obecność dwóch

dominujących frakcji cząstek PE o różnej wielkości. W odróżnieniu, dla polimerów zsyntezowanych w układach z jedną cieczą jonową, analizowany rozkład miał wyraźnie monomodalny charakter. To po raz kolejny, potwierdza udział cieczy w tworzeniu centrum katalitycznego poprzez odpowiedni dobór chloroglinianowych anionów [H5] oraz organicznych kationów [H6].

W celu poszerzenia badań dotyczących roli kationu cieczy jonowej w dwufazowej polimeryzacji etylenu zdecydowano się na zamianę kationu imidazoliowego na pirydyniowy, który dzięki modyfikacji budowy tzn. zmianie liczby, rodzaju i położenia podstawników przy pierścieniu, pozwala różnicować właściwości cieczy (tabela 1, poz. 7-13). Zasadność użycia tego typu cieczy wynikała również z chęci uzupełnienia bardzo nielicznych doniesień literaturowych, dotyczących ich wykorzystania w oligomeryzacji czy polimeryzacji olefin [37, 49, 50].

W dwufazowej polimeryzacji etylenu katalizowanej Cp_2TiCl_2 , aktywowanym $AlEtCl_2$ lub $AlEt_2Cl$, zastosowano szereg zsyntezowanych chloroglinianowych dialkylpirydyniowych (1-*n*-alkilo-metylopirydyniowych) cieczy jonowych: tetrachloroglinianu 1-*n*-oktylo-3-metylopirydyniowego $[C_8-3-mpy][AlCl_4]$, 1-*n*-oktylo-4-metylopirydyniowego $[C_8-4-mpy][AlCl_4]$, 1-*n*-butylo-4-metylopirydyniowego $[C_4-4-mpy][AlCl_4]$, 1-*n*-heksylo-4-metylopirydyniowego $[C_6-4-mpy][AlCl_4]$ (tabela 1, poz. 7-10) [H7, H8].

W pierwszym etapie badań porównano efektywność dwufazowej polimeryzacji prowadzonej z udziałem $[C_8-3-mpy][AlCl_4]$ i $[C_8-4-mpy][AlCl_4]$, różniących się położeniem podstawników alkilowych względem siebie, z cieczą imidazoliową $[C_8-mim][AlCl_4]$. Stwierdzono, że użycie cieczy pirydyniowych prowadzi do wzrostu całkowitej wydajności procesu, niezależnie od ilości użytego $AlEtCl_2$ jako aktywatora katalizatora tytanocenowego, przewyższającej efektywność układów z cieczą imidazoliową. Szczególnie korzystne pod tym względem okazało się wykorzystanie cieczy zawierającej podstawniki w pozycji *para* względem siebie [H7].

Na efektywność polireakcji miało wpływ nie tylko położenie, ale także długość podstawnika alkilowego w kationie pirydyniowym. Spośród wykorzystanych w dwufazowej polimeryzacji szeregu cieczy: 1-*n*-alkilo-4-metylopirydyniowych, $[C_n-4-mpy][AlCl_4]$, gdzie C_n : *n*-butyl, *n*-heksyl lub *n*-oktyl, najwyższą aktywność osiągnął układ z $[C_4-4-mpy][AlCl_4]$ [H8]. Pomimo otrzymywanych większych ilości polietylenu w układach z cieczami dialkylpirydyniowymi, w porównaniu do ich odpowiedników z kationem imidazoliowym, problemem okazał się znaczny udział produktu w fazie cieczy jonowej, wynikający z utrudnionego transferu masy. Niewątpliwie przyczyną tego niekorzystnego efektu była

wysoka lepkość zastosowanych cieczy, która wzrastała wraz z wydłużeniem podstawnika *n*-alkilowego przy heteroatomie w pierścieniu kationu oraz zależała od jego położenia względem grupy metylowej (ciecz [C₈-3-mpy][AlCl₄] charakteryzowała się znacznie większą lepkością niż [C₈-4-mpy][AlCl₄]). To także w znacznym stopniu wyjaśniało zróżnicowaną aktywność badanych układów. Wydłużenie czasu reakcji prowadziło do znacznej poprawy transferu PE z fazy cieczy jonowej do fazy heksanu, podobnie jak zmiana rodzaju aktywatora z AlEtCl₂ na AlEt₂Cl, która jednak wiązała się z spadkiem aktywności układów. Charakterystyka wybranych właściwości polietylenu otrzymanego w układach dwufazowych tetrachloroglinianowa dialkilopirydyniowa ciecz jonowa/heksan wykazała, że posiada on cechy polimeru uzyskanego wobec homogenicznych (mała średnia masa molowa) i nośnikowych układów metallocenowych (szeroki rozkład masy molowej, duża gęstość nasypowa). Ponadto cechował go nietypowy dla PE, bardzo wysoki (sięgający 98%) stopień krystaliczności, wyznaczony metodą DSC.

W celu ograniczenia niekorzystnego wpływu dużej lepkości dialkilopirydyniowych cieczy jonowych na efektywność polimeryzacji w układzie dwufazowym, zastosowano jako jedną z faz chloroglinianowe ciecze zawierające jeden podstawnik *n*-alkilowy przy pierścieniu pirydyniowym [H9]. Wiadomo bowiem, że lepkość cieczy jonowych maleje wraz ze zmniejszeniem liczby podstawników przy pierścieniu kationu [51]. Jako medium immobilizujące katalizator tytanocenowy Cp₂TiCl₂, aktywowany AlEtCl₂ lub AlEt₂Cl, użyto szereg zsyntezowanych chloroglinianów 1-*n*-alkilopirydyniowych [C_{*n*}-py][AlCl₄], gdzie *n*-alkil stanowiła odpowiednio grupa: *n*-butylowa, *n*-heksylowa lub *n*-oktyłowa (tabela 1, poz. 11-13). Aktywność badanych układów dwufazowych w znacznej mierze zależała od rodzaju i ilości użytego glikoorganicznego aktywatora oraz rodzaju użytej monoalkilopirydyniowej cieczy jonowej. Niemal dwukrotnie wyższe wydajności polireakcji uzyskiwano po użyciu AlEtCl₂, w stosunku do odpowiednich otrzymywanych przy udziale AlEt₂Cl. Niższa lepkość chloroglinianów monoalkilopirydyniowych, w porównaniu do ich dialkilopirydyniowych odpowiedników, pozwoliła na otrzymanie znacznych ilości produktu w fazie heksanowej. Najefektywniejszym w polimeryzacji etylenu okazał się układ, w których jedną z faz stanowiła ciecz [C₄-py][AlCl₄] z najkrótszym łańcuchem alkilowym w kationie. Jej zastosowanie pozwalało na uzyskiwanie nie tylko wysokich aktywności, ale także otrzymanie PE przede wszystkim w fazie heksanu. Wysokiej stabilności tytanocenu immobilizowanego w omawianych cieczach jonowych dowodził wzrost wydajności polimeryzacji z wydłużeniem czasu reakcji oraz możliwość wielokrotnego zastosowania fazy cieczy jonowej z zawartym w niej katalizatorem. Użycie cieczy jonowej [C₄-py][AlCl₄] wraz z immobilizowanym w niej

Cp_2TiCl_2 i AlEtCl_2 , w trzech następujących po sobie cyklach reakcyjnych, skutkowało aktywnością dochodzącą do $500 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}})^{-1}$, która była porównywalna do uzyskanej wobec najlepszego układu, w skład którego wchodziła ciecz z kationem imidazoliowym. Wyżej wymieniony układ prowadził również do uzyskania polietylenu o dużej gęstości nasypowej, przekraczającej 600 g/dm^3 . Warto podkreślić, że tego rzędu wartości gęstości nasypowej charakteryzują polietylen otrzymany przy udziale heterogenicznych katalizatorów metallocenowych [52-54], natomiast w przypadku układów homogenicznych nie przekraczają 100 g/dm^3 [55, 56]. Wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) zdjęcia PE potwierdziły, że ma on postać regularnych granул, wyglądem zbliżonych do tych uzyskanych w układach dwufazowych z udziałem cieczy 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych. Krystaliczność, która okazała się również bardzo wysoka, określono korzystając standardowo z różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz dodatkowo z szerokokątowej metody dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXS) i spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS). Wartości stopnia krystaliczności wyznaczone metodą DSC były nieco wyższe (ok. 90%), w porównaniu do tych uzyskanych metodami WAXS i PALS (ok. 80%), co wynika z specyfiki każdej z metod. Należy jednak podkreślić, że bez względu na zastosowaną metodę, otrzymany PE był polimerem wysokokrystalicznym. Ta nietypowa cecha była niewątpliwie efektem obecności cieczy jonowej w środowisku reakcji, w którym powstawał polimer. Wiadomo, że ciecze jonowe wykazują specyficzne uporządkowanie nanostrukturalne, polegające na tworzeniu polarnych obszarów (domen) przez jonowe części molekuł naładowane elektrostatycznie, aniony i „głowy” kationów, zmieszane z niepolarnymi obszarami tworzonymi przez alkilowe łańcuchy boczne w kationach [57-59]. Długość łańcucha alkilowego determinuje więc wielkość i uporządkowanie obszaru niepolarnego, a także wzajemne rozmieszczenie obu typów domen względem siebie [57, 59-61]. Istnienie takiej niejednorodności, złożonej z sieci jonowej i niepolarnych obszarów, pozwala uważać ciecze jonowe za rozpuszczalniki typu „dwa w jednym”, gdzie każda domena (polarna lub niepolarna) jest specyficznym rozpuszczalnikiem dla danej klasy związków. Cecha ta umożliwia zastosowanie cieczy jonowej jako środowiska polimeryzacji olefin prowadzonej wobec układów metallocenowych. Polarna natura katalizatora i aktywatora pozwala na ich rozpuszczenie i skutecznie utrzymywanie w polarnych obszarach cieczy jonowej, charakteryzujących się zasadniczo oddziaływaniami o charakterze jonowym. W efekcie umożliwia również powstawanie, zdolnych do katalizowania reakcji polimeryzacji, kationowych centrów aktywnych metalu przejściowego. Z drugiej strony, w niepolarnych obszarach cechujących się zasadniczo oddziaływaniami dyspersyjnymi jest rozpuszczany

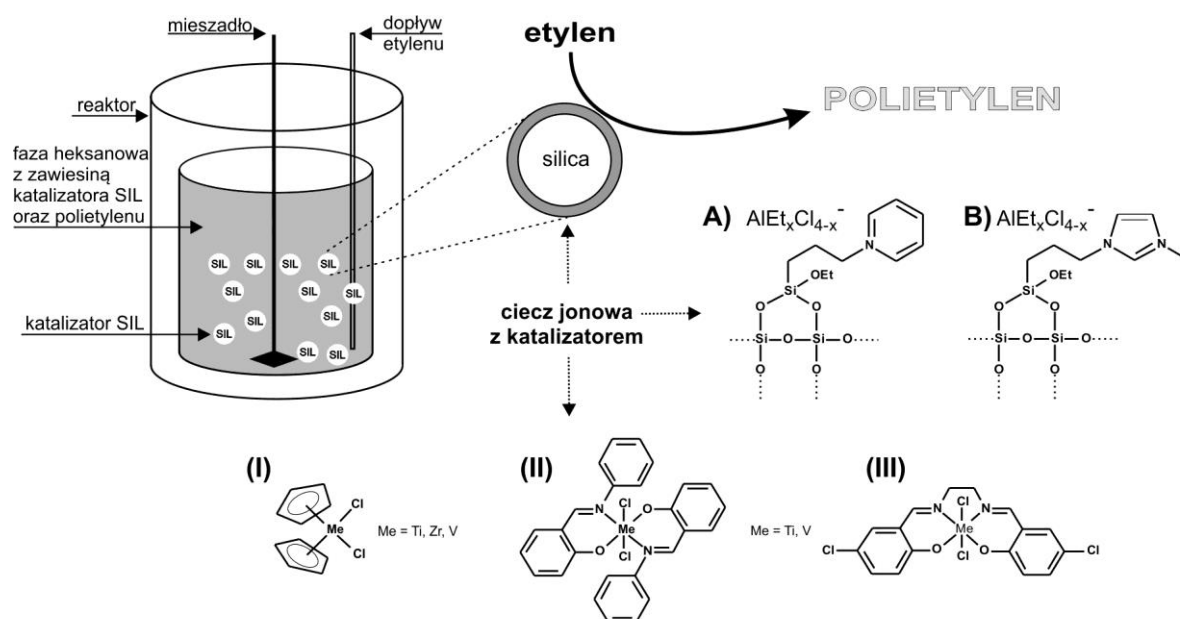
monomer – etylen. Wzajemne przemieszanie się polarnych i niepolarnych obszarów pozwala na dostęp niepolarnego monomeru do polarnych centrów aktywnych, natomiast powstający łańcuch polietylenu wchodzi w skład niepolarnych domen. Jednakże polarne obszary, o charakterze jonowym, wpływają na upakowanie łańcucha polietylenowego już na etapie jego syntezy. To wyjaśnia wysoki stopień krystaliczności PE oraz małe rozmiary powstałych kryształitów, wyznaczone metodą WAXS. Przedstawione wyniki wskazują, że zastosowanie cieczy jonowej jako swoistego nośnika katalizatora do polimeryzacji etylenu prowadzonej w układzie dwufazowym jest obiecującą metodą na otrzymanie polimeru charakteryzującego się wyjątkowymi właściwościami. Szczególnie korzystne okazało się wykorzystanie w tej roli pirydyniowych cieczy jonowych, gdyż umożliwiło uzyskanie polietylenu posiadającego cechy polimeru wytwarzanego zwykle wobec heterogenicznego katalizatora metalocenowego na stałym nośniku. Sposób otrzymywania wysokokrystalicznego polietylenu o korzystnych właściwościach morfologicznych w środowisku pirydyniowej cieczy jonowej został opatentowany [HD1].

Z dotychczas omówionych reakcji polimeryzacji etylenu w układzie dwufazowym [H1-H9] wynika, że właściwy dobór fazy cieczy jonowej jest istotnym czynnikiem wpływającym na jej efektywność oraz właściwości otrzymywanego polietylenu. Poprzez zmianę budowy kationu cieczy jonowej możliwe jest różnicowanie ich właściwości fizycznych, zasadniczo gęstości i lepkości, determinujących między innymi dyfuzję substratu i produktu, dostępność centrów aktywnych, transfer produktu pomiędzy fazami oraz rozdział faz po zakończeniu reakcji, a także adhezję do aparatury i w konsekwencji kosztocłonność procesu. W trakcie prowadzonych eksperymentów zauważono również, że czystość i sposób syntezy chloroglinianowych cieczy jonowych ma istotny wpływ na ich właściwości fizyko-chemiczne. Wiąże się to przede wszystkim z wrażliwością chloroglinianów na śladowe ilości wilgoci, która prowadzi do zmiany chemicznej struktury cieczy jonowej, co w konsekwencji prowadzi do fałszowania mierzonych wartości lepkości i gęstości. Dlatego konieczne jest prowadzenie syntezy tego typu cieczy w całkowicie bezwodnych warunkach, w atmosferze gazu obojętnego, korzystając z techniki Schlenka. Otrzymana w ten sposób seria chloroglinianowych cieczy jonowych o wysokiej czystości, wcześniej wykorzystywana w układach dwufazowych, stanowiła materiał do przeprowadzenia dokładnych pomiarów lepkości i gęstości, które wykonano w inertnych warunkach w zakresie temperatur od 20 do 70 °C [H10]. W omawianej pracy zbadano wpływ budowy, rodzaju, długości łańcucha bocznego i położenia podstawników w kationie cieczy jonowej, rodzaju powstających chloroglinianowych anionów oraz mieszaniny cieczy jonowych, a także rozpuszczalników (heksanu i toluenu) na lepkość i gęstość

cieczy jonowej. Generalnie, zgodne z ogólnymi tendencjami obserwowanymi dla cieczy jonowych, ich gęstość zmniejszała się, natomiast lepkość wzrastała, wraz ze wzrostem temperatury pomiaru [62, 63] oraz wielkością kationu [64]. Wydłużenie podstawnika alkilowego w kationie oraz ułożenie go w pozycji *meta* względem grupy metylowej powodowało zmniejszenie gęstości i lepkości cieczy. Podobny efekt obserwowano po zmieszaniu dwóch rodzajów cieczy jonowych lub po dodaniu rozpuszczalnika alifatycznego (heksanu) lub aromatycznego (toluenu). Nieco inne zależności odnotowano po wprowadzeniu dodatkowych ilości $AlCl_3$ do obojętnej tetrachloroglinianowej cieczy jonowej. Pojawiające się w tych warunkach aniony $Al_2Cl_7^-$, które charakteryzują się niższą symetrią oraz lepszym rozmieszczeniem ładunku, w porównaniu do jonów $AlCl_4^-$, a także powodują zwiększenie masy molowej cząsteczki, były przyczyną jednocześnie obniżenia lepkości i wzrostu gęstości cieczy jonowych [65]. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań można stwierdzić, że zróżnicowane wartości gęstości i lepkości cieczy jonowej może być efektem zmiany ich budowy, składu, a także obecności rozpuszczalników w ich otoczeniu. Zaprezentowane szczegółowe dane, dotyczące tych ważnych parametrów fizycznych, będą na pewno przydatne nie tylko w projektowaniu reakcji oligomeryzacji czy polimeryzacji w układach dwufazowych, ale również wielu innych procesach prowadzonych z udziałem chloroglinianowych cieczy jonowych.

Polimeryzacja etylenu wobec katalitycznych układów SIL

Układy dwufazowe, w których jedną z faz stanowiła odpowiednio dobrana ciecz jonowa, pełniąca rolę tzw. nośnika metaloorganicznego katalizatora aktywowanego związkami glinoorganicznymi, okazały się ciekawą alternatywą dla tradycyjnych układów heterogenicznych do polimeryzacji olefin. Z uwagi na specyfikę cieczy jonowych pozwalały na kontrolę procesu polimeryzacji oraz wybranych właściwości polietylenu. Układy tego typu cechował jednak stosunkowo niski stopień wykorzystania katalizatora ze względu na ograniczony kontakt między fazami. Dodatkowo, duża lepkość cieczy jonowych utrudniała dyfuzję substratu do centrum aktywnego oraz limitowała międzyfazowy transfer produktu. Należy również wspomnieć o konieczności zastosowania znacznych ilości dość kosztownych cieczy jonowych [66, 67] i braku możliwości ich wykorzystania w nowoczesnych procesach technologicznych produkcji poliolefin prowadzonych w fazie fluidalnej [66, 68, 69].



Rys. 3 Schemat polimeryzacji etylenu prowadzonej z udziałem układów SIL

Rozwiązaniem pozwalającym na ograniczenie wad układów dwufazowych, przy jednoczesnym zachowaniu unikalnego, korzystnego wpływu cieczi jonowych na przebieg polimeryzacji etylenu, okazało się zastosowanie koncepcji tzw. nośnikowanej cieczi jonowej - SIL (*Supported Ionic Liquid*). Tego typu układy, pomimo dużej popularności w syntezie organicznej, nie były do tej pory użyte w koordynacyjnej polimeryzacji olefin. Wykorzystując metodę SIL zsyntezowano heterogeniczne katalizatory metalocenowe i postmetalocenowe do polimeryzacji etylenu (rys. 3) [H11]. Kompleksy: Cp_2TiCl_2 i Cp_2ZrCl_2 oraz bis(fenoksyiminowe) i salenowe tytanu(IV) (rys. 3 I-III) immobilizowano w etylochloroglinianowej 1-[(3-trietoksylo)propylo]-3-metyloimidazoliowej cieczi jonowej (IL) zakotwiczonej na powierzchni mezoporowatej, amorficznej krzemionki (rys. 3A).

Cienka warstwa cieczi jonowej, której trwałe zakotwiczenie potwierdzono metodami FTIR, TGA, ^{29}Si NMR, SEM, adsorpcji-desorpcji azotu (BET) i analizy elementarnej (EA), prowadziła do zmiany właściwości morfologicznych powierzchni krzemionki. Pełniła również funkcję czynnika immobilizującego katalizator, jednocześnie uniemożliwiając bezpośrednią interakcję pomiędzy nim a powierzchnią nośnika. W ten sposób nośnikowy katalizator zachowywał swój homogeniczny charakter. Zastosowane w polimeryzacji etylenu układy SIL aktywowane AlEt_2Cl , AlEtCl_2 lub MAO charakteryzowały się zróżnicowaną aktywnością. Najlepszy okazał się układ $\text{SIL}/\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, który umożliwił uzyskanie ok. $3,6 \text{ ton PE} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot 0,5 \text{ h})^{-1}$. Jego efektywność znacznie przewyższała produktywności osiągnięte wobec nośnikowego katalizatora Cp_2TiCl_2 zakotwiczonego na krzemionce bez udziału cieczi jonowej oraz najlepszych układów dwufazowych cieczi jonowa/heksan. Z wydłużeniem czasu reakcji,

podobnie jak w przypadku klasycznych katalizatorów nośnikowych, aktywność układu SIL wzrastała do ok. $5,4 \text{ ton PE} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot 1,5 \text{ h})^{-1}$, co świadczyło o jego dużej stabilności. Otrzymany polietylen był polimerem liniowym o średniej masie molowej (M_w) dochodzącej do 600 tys. g/mol, znacznie wyższej, w porównaniu do PE uzyskanego w układach dwufazowych. Ponadto charakteryzował się wąskim i monomodalnym rozkładem masy molowej, co świadczyło o braku bezpośredniego oddziaływania nośnika z centrami aktywnymi katalizatora oraz wysoką temperaturą topnienia i stopniem krystaliczności, typowymi dla HDPE. Regularne, porowate granule polietylenu wykazywały duże podobieństwo do morfologii cząstek układu katalitycznego SIL, co może świadczyć o zachodzącym procesie replikacji, który jest częstym i pożądanym zjawiskiem w przypadku nośnikowych metaloorganicznych katalizatorów polimeryzacji olefin [70, 71]. Zastosowanie cieczy jonowej, jako składnika nośnikowego katalizatora do polimeryzacji etylenu, niewątpliwie przyczyniło się do znacznego zwiększenia jego aktywności, usunięcia wad związanych z prowadzeniem polireakcji w układach dwufazowych, a także otworzyło możliwość wykorzystania układów SIL w procesach prowadzonych w fazie fluidalnej. Sposób otrzymywania polietylenu wobec nośnikowych układów katalitycznych z udziałem cieczy jonowej jest przedmiotem patentu [HD2].

Wanadowe układy SIL

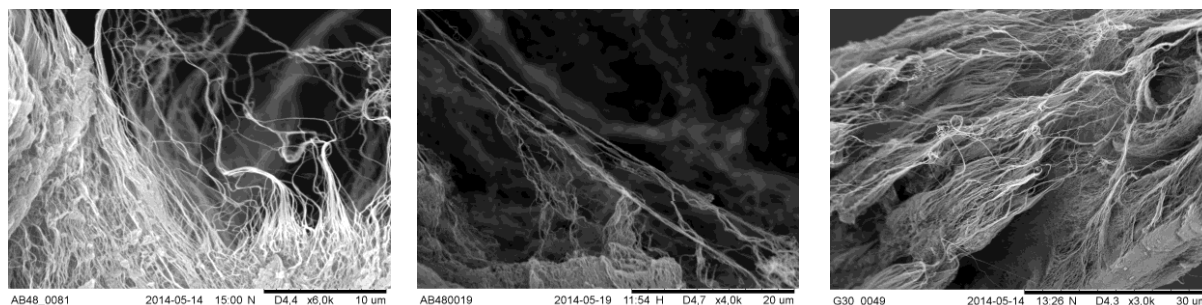
Układy typu SIL pozwalały na zastosowanie zarówno metallocenowych, jak i postmetallocenowych kompleksów nie tylko tytanu, ale także cyrkonu i wanadu. Tego nie zapewniały wcześniej omawiane układy dwufazowe. Szczególnie korzystne okazało się użycie w polimeryzacji etylenu układów SIL z kompleksami wanadu(IV): Cp_2VCl_2 oraz $\text{VCl}_2(\text{salenCl}_2)$ (rys. 3 I, III), aktywowanymi AlEt_2Cl lub AlEtCl_2 . Przyczyniły się one bowiem do otrzymania monodispersyjnego polietylenu o bardzo wysokiej masie molowej i nietypowej morfologii w postaci włókien [H12]. Zastosowane nośnikowe katalizatory wanadowe z udziałem imidazoliowej cieczy jonowej były znacznie bardziej aktywne i stabilne, w porównaniu do ich homogenicznych odpowiedników. Najwyższą aktywność układów SIL/ Cp_2VCl_2 oraz SIL/ $\text{VCl}_2(\text{salenCl}_2)$ (odpowiednio ok. 0,5 tony $\text{PE} \cdot (\text{mol}_V \cdot \text{h})^{-1}$ oraz 2 tony $\text{PE} \cdot (\text{mol}_V \cdot 0,5\text{h})^{-1}$) zapewniało użycie AlEt_2Cl jako aktywatora. Zastosowanie AlEtCl_2 lub MAO skutkowało wyraźnym pogorszeniem ich sprawności. Natomiast swoją zwiększoną stabilność w czasie polireakcji zawdzięczały niewątpliwie obecności chloroglinianowej cieczy jonowej, która ogranicza redukcję wanadu do jego nieaktywnych form [72-76]. Z drugiej strony ciecz jonowa, w połączeniu z odpowiednio dobraną ilością chloroalkilowego związku glikoorganicznego, zapewniła powstawanie anionów, które pozwalają na optymalizację

środowiska dla polimeryzacji. Dzięki zastosowaniu układów SIL aktywowanych AlEt_2Cl lub AlEtCl_2 otrzymany polietylen charakteryzował się wysoką masą molową ($M_w > 1$ milion g/mol) oraz wąskim i monomodalnym rozkładem masy molowej ($M_w/M_n \leq 2,5$), potwierdzającym dużą jednorodność centrów aktywnych, cechującą homogeniczne katalizatory oraz miał nietypową postać włókien. Warto zauważyć, że użycie w roli aktywatora MAO powodowało pogorszenie właściwości PE i sprzyjało tworzeniu się polimeru w postaci bardzo nieregularnych granul. Włóknisty charakter, potwierdzony metodami: DSC, WAXS, FTIR i SEM, powstały polimer zawdzięcza więc nie tylko obecności cieczy jonowej w wanadowym układzie SIL, ale również rodzajowi użytego aktywatora oraz odpowiednio dobranym parametrom reakcji. Wysoka masa molowa uzyskanego polietylenu, wynikająca z obecności heterogenicznego katalizatora oraz niska wartość stopnia dyspersyjności, będąca rezultatem zachowania homogenicznego charakteru katalizatora immobilizowanego w cieczy jonowej, w połączeniu z morfologią włókien czynią z niego polimer o rzadko spotykanych właściwościach. Otrzymywanie polietylenu o wysokiej masie molowej i morfologii włókien bezpośrednio w trakcie reakcji zostało zastrzeżone w patencie [HD3].

Nośniki krzemionkowe w układzie SIL

Pomimo bardzo interesujących cech, ilość wytwarzanego PE wobec wanadowych układów SIL była stosunkowo niewielka, dlatego konieczne okazało się przeprowadzenie zmian w metodyce ich syntezy. W tym celu otrzymano układy SIL/ Cp_2VCl_2 z udziałem trzech rodzajów krzemionek, które modyfikowano cieczą jonową z kationem 1-[(3-trietoksylo)propylo] pirydyniowym (rys. 3B) [H13], dotychczas niewykorzystywaną w nośnikowych metaloorganicznych układach katalitycznych do polimeryzacji czy oligomeryzacji. Wcześniejsze badania polimeryzacji etylenu w układzie dwufazowym z udziałem chloroglinianowej cieczy pirydyniowej potwierdziły natomiast, że tego typu ciecze mogą być bardzo efektywnymi nośnikami katalizatora tytanocenowego i sprzyjać powstawaniu wysokokrystalicznego PE [H8, H9], co czyni je szczególnie interesującymi. Układy SIL z cieczą pirydyniową, w których do wytworzenia odpowiedniej ilości i rodzaju anionów alkilochloroglinianowych w środowisku reakcji zastosowano w ustalonych proporcjach AlCl_3 oraz AlEtCl_2 lub AlEt_2Cl , wykazywały wyższą aktywność, w stosunku do analogicznych systemów, w których wanadocen był zakotwiczony bezpośrednio na krzemionce modyfikowanej związkami glinoorganicznymi bez udziału cieczy jonowej. Najlepsze rezultaty zapewniało użycie krzemionki o bardzo regularnej kulistej morfologii, charakteryzującej się dużą powierzchnią właściwą oraz małymi i wąskimi porami. Zakotwiczona kowalencyjnie, na

tego rodzaju nośniku, cienka warstwa cieczy jonowej, skutecznie blokująca pory, prowadziła do bardzo równomiernego rozmieszczania katalizatora na jego powierzchni, co ułatwiało dostęp monomeru do wytworzonych, bardzo jednorodnych, centrów aktywnych. Co więcej, rodzaj użytego związku glinoorganicznego określał typ alkilochloroglinianowych anionów, które z kolei determinują kwasowość Lewisa środowiska reakcji, właściwą do wytworzenia aktywnych centrów katalitycznych. Zastosowanie mieszaniny AlCl_3 z AlEt_2Cl do wytworzenia anionów dietylochloroglinianowych pirydyniowej cieczy jonowej oraz AlEtCl_2 jako aktywatora układów $\text{SIL}/\text{Cp}_2\text{VCl}_2$ przyniosło efekt w postaci 2 ton PE $(\text{molV} \cdot 0,5\text{h})^{-1}$. Wyraźnemu wzrostowi wydajności polireakcji sprzyjało również użycie trichlorooctanu etylu (ETA) jako tzw. reaktywatora, który, dzięki zapobieganiu redukcji wanadu do nieaktywnych form, przyczynił się do zwiększenia stabilności oraz aktywności katalizatora (ponad 7 ton PE $(\text{molV} \cdot 0,5\text{h})^{-1}$). Zastosowanie zarówno nowego rodzaju krzemionki oraz pirydyniowej cieczy jonowej okazało się bardzo korzystne dla sprawności układów SIL, zachowując charakterystyczne cechy powstałego polietylenu, czyli wysoką masę molową (M_w) dochodzącą do 1,4 miliona g/mol, typowy dla jednorodnych centrów aktywnych, wąski rozkład masy molowej (M_w/M_n od 1,4 do 1,9) oraz unikalną postać włókien. Warto również wspomnieć, że PE otrzymany wobec typowych nośnikowych układów katalitycznych przygotowanych bez udziału cieczy jonowej cechowała generalnie nieco wyższa M_w oraz większa dyspersyjność ($M_w/M_n \leq 2,5$). Przy czym jego właściwości morfologiczne zależały od rodzaju użytej krzemionki, co było związane z zachodzącą replikacją morfologii nośnika przez tworzący się polimer. Zastosowanie nośnikowych układów $\text{SIL}/\text{Cp}_2\text{VCl}_2$ z cieczą jonową zaburza zjawisko replikacji, przyczynia się jednak do powstania nietypowego polimeru o strukturze włóknistej (rys. 4).



Rys. 4 Zdjęcia SEM polietylenu otrzymanego wobec układów SIL

Układy SIL w kopolimeryzacji

Omówione wyniki [H11-H13] potwierdziły, że układy SIL mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie jako alternatywa dla tradycyjnych metod heterogenizacji katalizatorów metalocenowych i postmetallocenowych do homopolimeryzacji etylenu, umożliwiając otrzymywanie polimeru o nietypowych właściwościach. Do wykazania szerszej użyteczności układów SIL wykorzystano je po raz pierwszy w reakcjach kopolimeryzacji olefin. Najefektywniejsze katalizatory SIL/Cp₂VCl₂ oraz SIL/VCl₂(salenCl₂) pomyślnie użyto w kopolimeryzacji etylenu z cykliczną olefiną – norbornenem oraz 1-olefiną – 1-oktenem [H14]. Obecność katalitycznych centrów aktywnych w środowisku cieczy jonowej nie stanowiło przeszkody do włączania się jednostek komonomeru w łańcuch polimerowy. Zastosowane układy wykazywały wyższą aktywność i lepsze wbudowanie komonomeru niż analogiczne homogeniczne katalizatory, jak również nośnikowe znane z literatury. Stopień wbudowania komonomeru, wzrastał liniowo ze zwiększeniem jego stężenia początkowego w środowisku reakcji. Układy SIL, zwłaszcza SIL/Cp₂VCl₂, okazały się szczególnie efektywne w kopolimeryzacji etylenu z norbornenem. Właściwości otrzymanych kopolimerów zależały od rodzaju katalizatora, jak również od rodzaju i ilości wbudowanego komonomeru. Jednakże ich charakterystyczną cechą był stosunkowo wąski rozkład masy molowej, wynikający z obecności zarówno wanadowego centrum metalicznego, jak i cieczy jonowej, która także warunkuje powstawanie pojedynczych centrów aktywnych. Zaprezentowane rezultaty otwierają drogę do prowadzenia kopolimeryzacji z różnego rodzaju (ko)monomerami wobec układów SIL z udziałem szerokiego spektrum kompleksów metali przejściowych o różnorodnej budowie ligandów.

PERSPEKTYWY

Obecne badania zostały poszerzone o syntezę kompleksów katalitycznych. Wykorzystane zostały w tym celu heterocykliczne ligandy oksazolinowe, a w perspektywie również mniej badane oksazolowe. Synteza kompleksów umożliwia również poszerzenie badań o inne metale przejściowe, nie tylko tytan, cyrkon i wanad, ale także aktualnie budzące duże zainteresowanie, żelazo i kobalt. Otrzymane kompleksy będą wykorzystane w beznośnikowych oraz nośnikowych układach z udziałem cieczy jonowych w reakcji (ko)polimeryzacji etylenu. Wstępne rezultaty pokazały, że zastosowanie nowego typu katalizatorów z ligandami oksazolinowymi, w połączeniu z cieczami jonowymi, prowadzi do uzyskania polimerów o nietypowych i projektowanych właściwościach. Dalsze badania będą

obejmowały określenie nie tylko aktywności zsyntezowanych kompleksów, ale również właściwości fizyko-chemicznych i mechanicznych otrzymanych kopolimerów.

Drugim kierunkiem działalności naukowej jest synteza i badanie właściwości nowego typu funkcjonalizowanych, w tym nośnikowanych, cieczy jonowych. Dzięki rozpoczętej współpracy uzyskane ciecze będą wykorzystywane w katalitycznych reakcjach organicznych.

Bibliografia:

- [1] B. Heurtefeu, C. Bouilhac, É. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, H. Cramail, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 89-126.
- [2] J. Qiao, M. Guo, L. Wang, D. Liu, X. Zhang, L. Yu, W. Song, Y. Liu *Polym. Chem.* 2 (2011) 1611-1632.
- [3] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2363-2449.
- [4] A.O. Patil, G.G. Hlatky, in: A.O. Patil, G.G. Hlatky (Eds.), *Beyond Metallocenes: Next-Generation Polymerization Catalysts*, American Chemical Society, Washington, 2003, pp. 1-11.
- [5] J.A. Ewen, in: J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), *Metallocene-based Polyolefins*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000, pp. 3-31.
- [6] H. Terao, S. Ishii, J. Saito, S. Matsukura, M. Mitani, N. Nagai, H. Tanaka, T. Fujita, *Macromolecules* 39 (2006), 8584-8593.
- [7] J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4073-4147.
- [8] Y. Choi, J.B.P. Soares, *Can. J. Chem. Eng.* 90 (2012) 646-671.
- [9] V.F. Tisse, Ch. Boisson, F. Prades, T.F.L. McKenna, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 194-203.
- [10] F. Silveira, M.C.M. Alves, F. Stedile, S.B. Pergher, A. Rigacci, J.H.Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 298 (2009) 40-50.
- [11] A.J.D. de Freitas, J.H.Z. dos Santos, S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, *J. Appl. Polym. Sci.* 119 (2011) 3051-3057.
- [12] M. Qi, Z. Fu, Z. Fan, *Prog. Chem.* 26 (2014) 737-748.
- [13] V.N. Panchenko, L.G. Echevkaya, V.A. Zakharov, M.A. Matsko, *Appl. Catal. A* 404 (2011) 47-53.
- [14] F. Joo', E. Papp, A. Katho, *Top. Catal.* 5 (1998) 113-124.
- [15] W. Keim W, *Green Chem.* 5 (2003) 105-111.
- [16] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A*, 373 (2010) 1-56.
- [17] P. Wasserscheid, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 325-338.
- [18] J.S. Wilkes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 214 (2004) 11-17.
- [19] J.P. Hallett, Welton T., *Chem. Rev.* 111 (2011) 3508-3576.
- [20] A.S. Amarasekara, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 6133-6183.
- [21] V.I. Parvulescu, Ch. Hardacre, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2615-2665.
- [22] J.P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3508-3576.
- [23] R.H. Abdol, F. Rafiee, *Org. Prep. Proc. Int.* 47 (2015) 249-308.
- [24] L. Pei, X. Liu., H. Gao, Q. Wu, *Appl. Organometal. Chem.* 23 (2009) 455-459.
- [25] P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 1333-1347.
- [26] D. Thiele, R.F. de Souza, *Catal. Lett.* 138 (2010) 50-55.
- [27] C.P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 50-56.

- [28] T. Selvam, A. Machoke, W. Schwieger, *Appl. Catal. A* 445–446 (2012) 92-101.
- [29] C. van Doorslaer, J. Wahlen, P. Mertens, K. Binnemans, *Dalton Trans.* 39 (2010) 8377-8390.
- [30] H. Li, P.S. Bhadury, B. Song, S. Yang, *RSC Adv.* 2 (2012) 12525-12551.
- [31] H.N.T. Ha, D.T. Duc, T.V. Dao, M.T. Le, A. Riisager, R. Fehrmann, *Catal. Commun.* 25 (2012) 136-141.
- [32] H.P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2571-2587.
- [33] M. Dötterl, H.G. Alt, *Chem. Cat. Chem.* 4 (2012) 660-667.
- [34] M. Dötterl, H.G. Alt, *Chem. Cat. Chem.* 4 (2012) 370-378.
- [35] C.Fehér, E. Kriván, J. Kovács, J. Hancsók, R. Skoda-Földes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 372 (2013) 51-57.
- [36] R.T. Carlin, J.S. Wilkes, *J. Mol. Catal.* 63 (1990) 125-129.
- [37] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 1715-1716.
- [38] R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, J.S. Wilkes, J. Rovang, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3003-3009.
- [39] Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1149-1155.
- [40] Y. Chauvin, H. Olivier, C.N. Wyrvalski, L.C. Simon, R.F. de Souza, *J. Catal.* 165 (1997) 275-278.
- [41] S.M. Mahurin, T.Dai, J.S. Yeary, H. Luo, S. Dai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 14061-14069.
- [42] S.S. Sarama, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 495-503.
- [43] M. Dötterl, P. Thoma, H.G. Alt, *Adv. Synth. Catal.* 354 (2012) 389-398.
- [44] V.F. Tisse, Ch. Boisson, F. Prades, T.F.L. McKenna, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 194–203.
- [45] H. Hammawa, S.E. Wanke, *Polym. Int.* 55 (2006) 426-434.
- [46] K. Thorshaug, E. Rytter, M. Ystenes, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 715-722.
- [47] K. Soga, T. Uozumi, S. Nakamura, T. Toneri, T. Teranishi, T. Sano, T. Arai, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 4237-4251.
- [48] K.R. Seddon, A. Stark, M.A. Torres, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275-2287.
- [49] B. Ellis, W. Keim, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* (1999) 337-338.
- [50] P. Wasserscheid, M. Eichmann, *Catal. Today* 66 (2001) 309-316.
- [51] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 559-568.
- [52] A. Razavi, *Chemistry* 3 (2000) 615-625.
- [53] W. Ochędzan-Siodłak, M. Nowakowska, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 839-846.
- [54] H. Hammawa, S.E. Wanke, *Polym. Int.* 55 (2006) 426-434.
- [55] B.Y. Lee, J.S. Oh, *Macromolecules* 33 (2000) 3194-3195.
- [56] J.B.P. Soares, J.D.J. Kim, *J. Polym. Sci. Chem.* 38 (2000) 1408-1416.
- [57] C. Chiappe, *Monatsh. Chem.* 138 (2007)1035-1043.
- [58] A.A.H. Pádua, M.F. Costa Gomes, J.N.A.C. Lopes, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007)1087-1096.
- [59] K. Shimizu, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Pádua, L.P.N. Rebelo, J.N.A. Canongia Lopes, *J. Mol. Struct. Theochem.* 946 (2010) 70-76.
- [60] J. Dupont, P.A.Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2441-2452.
- [61] A. Triolo, O. Russina, H.J. Bleif, E. Di Cola, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 4641-4644
- [62] L.G. Sánchez, J.R. Espel, F. Onink, G.W. Meindersma, A.B. deHaan, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2803-2812.
- [63] B. Mokhtarani, A. Sharifi, H.R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi, F. Sadeghian, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 323-329.
- [64] R.A.Mantz, P.C. Trulove, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2007) pp. 95-111.
- [65] C.P. Fredlake, J.G. Crosthwaite, D.G. Hert at all, *J. Chem. Eng. Data*, 49 (2004) 954-964.

- [66] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008) 663-687.
- [67] K.M.N. Borba, M.O. de Souza, R.F.de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Appl. Catal. A: Gen.* 538 (2017) 51-58.
- [68] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 182-183 (2002) 419-437.
- [69] Q. Zhang, Zhang S., Deng Y., *Green Chem.*, 13 (2011) 2619.
- [70] Y. Choi, J.B.P. Soares, *Can. J. Chem. Eng.* 90 (2012) 646-671.
- [71] T. Diesing, G. Rojas, M. Klapper, G. Fink, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 6472-6475.
- [72] S.W. Zhang, L.P. Lu, Y.Y. Long, Y.S. Li, *J Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 51 (2013) 5298-5306.
- [73] C. Redshaw, *Dalton Trans.* 39 (2010) 5595-5604.
- [74] K. Nomura, S. Zhang, *Chem. Rev.* 111 (2011) 2342-2362.
- [75] K. Nomura, B.K. Bahuleyan, K. Tsutsumi, A. Igarashi, *Organometallics*, 33 (2014) 6682-6691.
- [76] J.B. Wang, L.P. Lu, J.Y. Liu, Y.S. Li, *Dalton Trans.* 43 (2014) 12926-12934.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Moja aktywność naukowa dotyczy syntezy różnorodnych, wieloskładnikowych, metaloorganicznych układów katalitycznych i ich charakterystyki w reakcjach koordynacyjnej polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin oraz oceny otrzymanych produktów polimerowych. W 1996 roku pod kierunkiem profesor Krystyny Czai wykonałam i obroniłam z wyróżnieniem pracę magisterką pt. *Badanie polimeryzacji etylenu katalizowanej układem zawierającym chlorek wanadu*. Po uzyskaniu stopnia magistra, zostałam zatrudniona w Katedrze Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów na stanowisku asystenta. W tym czasie pod kierunkiem profesor Marii Nowakowskiej prowadziłam badania, w znacznym stopniu realizowane w ramach promotorskiego grantu MNiSW, z zakresu syntezy nośnikowych katalizatorów Zieglera-Natty oraz metallocenowych, głównie cyrkonocenowych, do polimeryzacji etylenu. Efektem uzyskanych rezultatów była praca doktorska pt. *Katalizatory metallocenowe immobilizowane na kompleksowym nośniku magnezowym do polimeryzacji etylenu*, którą obroniłam z wyróżnieniem w 2004 roku oraz 8 artykułów w czasopismach znajdujących się w bazie JCR, a także rozdział w monografii anglojęzycznej. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk chemicznych i zatrudnieniu na stanowisku adiunkta rozpoczęłam pracę nad syntezą metaloorganicznych kompleksów z udziałem cieczy jonowych do polimeryzacji etylenu oraz określeniem korelacji pomiędzy budową uzyskanych katalizatorów a przebiegiem polireakcji oraz właściwościami otrzymanych polimerów. Rezultaty tych badań stanowią podstawę osiągnięcia przedstawionego do oceny. Znaczny

fragment prowadzonych badań był finansowany z kierowanych przeze mnie dwóch projektów badawczych MNiSW i NCN, realizowanych w latach 2005-2008 i 2009-2012. Dzięki współpracy z prof. Stanisławem Rabiejem z Wydziału Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej, prof. Teofilem Jesionowskim z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, dr Romanem Szatanikiem z Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki UO oraz dr hab. Małgorzatą Rajfur z Wydziału Przyrodniczo-Technicznego UO mogłam w szerokim zakresie realizować postawiony cel badawczy. Dodatkowo w tym okresie pracowałam nadal nad otrzymaniem bardzo aktywnych tytanowo- oraz cyrkonowo-magnezowo-glinowych katalizatorów do polimeryzacji etylenu (2 publikacje). Innymi kierunkami badań była synteza pochodnych pirazolowych (1 publikacja) w Zakładzie Chemii Organicznej WCh UO oraz cieczy jonowych wykorzystywanych w reakcjach kondensacji fenolu z ketoestrami (1 publikacja) prowadzonych przy współpracy z Instytutem Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu, gdzie przebywałam na trzymiesięcznym stażu.

5.1. Współautorstwo publikacji naukowych

Jestem autorką lub współautorką 27 publikacji naukowych, w tym 21 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* (JCR), 2 rozdziałów w monografii anglojęzycznej oraz 3 patentów udzielonych. Sumaryczny *impact factor* (IF) wynosi 30,916, z tego przed doktoratem 3,771, po doktoracie 27,145. Sumaryczna liczba cytowań tych publikacji z wyłączeniem autocytowań wg. Web of Science & Scopus wynosi 105, a h-index = 6.

5.2. Współautorstwo patentów krajowych

Jestem współautorką 3 udzielonych polskich patentów:

1. PL 218014 W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, K. Czaja: Sposób otrzymywania polietylenu w środowisku z cieczą jonową. Zgłoszenie patentowe nr P.395396 z dnia 22.06.2011r. Data publikacji 2014-09-30.
2. PL 218644 W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, K. Czaja: Sposób wytwarzania polietylenu. Zgłoszenie patentowe nr P. 402237 z dnia 24.12.2012r. Data publikacji 2015-01-30.
3. PL 225211 W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, K. Czaja, A. Bihun: Sposób wytwarzania włókien polietylenowych. Zgłoszenie patentowe nr P.409860 z dnia 20.10.2014r. Data publikacji 2016-06-08.

5.3. *Prezentacja referatów i komunikatów i posterów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych*

Wyniki moich badań były prezentowane na 18 międzynarodowych i 20 konferencjach krajowych w postaci 47 referatów, komunikatów i posterów.

Szczegółowy spis referatów i komunikatów naukowych zawarto w załączniku 6.

5.4. *Udział w projektach badawczych :*

1. Grant własny MNiSW/NCN, Nr N N209 335337. *Dwufazowa polimeryzacja etylenu wobec katalizatorów metalocenowych immobilizowanych w cieczach jonowych*. Umowa nr 3353/B/H03/2009/37, termin realizacji 22.10.2009-21.12.2012, kierownik projektu.
2. Granty własny MniSW/, Nr 3 T09B 003 29. *Kompleksowe katalizatory metaloorganiczne z udziałem cieczy jonowych do polimeryzacji etylenu*. Umowa nr 1341/T09/2005/29, termin realizacji 25.10.2005-24.04.2008, kierownik projektu.
3. Grant promotorski KBN, Nr 3 T09B 076 19. *Metalocenowe katalizatory polimeryzacji etylenu*. Umowa nr PB 0439/T09/2000, termin realizacji 01.10.2000-30.09.2003, główny wykonawca projektu kierowanego przez prof. Marię Nowakowską.

5.5. *Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze opiekuna naukowego i promotora pomocniczego*

W latach 2008-2013 sprawowałam opiekę naukową nad doktorantką Katarzyną Dziubek, która realizowała pracę doktorską pt. *Dwufazowa polimeryzacja etylenu wobec katalizatorów metaloorganicznych z zastosowaniem cieczy jonowych*, pod kierunkiem prof. Krystyny Czai. Od czerwca 2016 roku pełnię funkcję promotora pomocniczego pracy doktorskiej pt. *(Ko)polimeryzacja etylenu z norbornenem wobec metaloorganicznych katalizatorów wanadowych z udziałem cieczy jonowej*, realizowanej przez doktorantkę Annę Bihun, której promotorem jest prof. Krystyna Czaja.

5.6. *Recenzje artykułów naukowych*

Od roku 2004 na zaproszenie edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym znajdujących się w bazie JCR wykonałam 34 recenzje artykułów naukowych.

5.7. *Nagrody za działalność naukową*

1. 2004 rok, Nagroda Rektora Uniwersytetu Opolskiego II stopnia za dorobek naukowy
2. 2009 rok, Nagroda Rektora Uniwersytetu Opolskiego II stopnia za aktywność organizacyjną, naukowo-badawczą i dorobek naukowy oraz pozyskiwanie projektów badawczych.

5.8. Członkostwo w organizacjach naukowych

1. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego od 1996 roku.

5.9. Działalność dydaktyczna

Moja działalność dydaktyczna związana jest głównie z Wydziałem Chemii (wcześniej Instytutem Chemii) Uniwersytetu Opolskiego i obejmuje prowadzenie wykładów, konwersatoriów, ćwiczeń laboratoryjnych i prac dyplomowych (spis w załączniku 6).

Do moich osiągnięć zaliczam:

- samodzielne opracowanie programu 10 przedmiotów dla studiów I, II i III stopnia na kierunku chemia
- udział w opracowaniu programu kierunku studiów „Nowoczesne materiały”
- opracowanie merytoryczne i prowadzenie 10 prac magisterskich, 2 prac licencjackich i 2 prac inżynierskich oraz opiekę techniczną nad 12 pracami magisterskimi.
- opieka techniczna przy realizacji jednej obronionej pracy doktorskiej i promotorstwo pomocnicze przy kolejnej pracy tego typu (w toku).

Moja aktywność dydaktyczna dotyczyła również popularyzacji nauki wśród uczniów szkół podstawowych, gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych. W latach 2008-2017 w 28 wykładach i pokazach popularno–naukowych przybliżyłam uczniom różnych typów szkół zagadnienia z chemii, a przede wszystkim z tworzyw sztucznych. W roku szkolnym 2014/2015, w ramach projektu *Fascynujący Świat Nauki i Technologii*, wygłosiłam 100 wykładów z pokazem pt. *Identyfikacja najpopularniejszych tworzyw sztucznych*, adresowanych dla uczniów (ok. 12 tys.) klas IV-VI szkół podstawowych z całej Opolszczyzny.

*Wioletta
Ochędzan-Siodlak*