

# Synteza bimetalicznego silseskwioksanowego kompleksu tytanu(IV) i jego polimerycznego odpowiednika oraz ich właściwości katalityczne w polimeryzacji olefin<sup>\*)</sup>

Monika Pochwała<sup>1)</sup>, Marzena Białek<sup>1), \*\*)</sup>, Adrian Franczyk<sup>2)</sup>, Krystyna Czaja<sup>1)</sup>, Bogdan Marciniak<sup>2), 3)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.591](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.591)

**Streszczenie:** Zsyntetyzowano, a następnie scharakteryzowano dwa tytanosilseskwioksany: nowy, nieznan dotąd z literatury, tetrachloroditytanosilseskwioksan (2) i jego polimeryczny odpowiednik (3). Zbadano właściwości katalityczne otrzymanych związków w polimeryzacji etylenu i 1-oktenu. Obydwa prekatalizatory, po aktywacji za pomocą  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  lub  $\text{EtAlCl}_2$ , katalizują polimeryzację etylenu do polietylenu (PE) o małej masie molarnej, która zmniejsza się zarówno ze wzrostem temperatury reakcji, jak i stosunku molowego Al:Ti. Kompleks (2) w połączeniu z metyloaluminoksanem lub związkami boru jest także aktywny w polimeryzacji 1-oktenu.

**Słowa kluczowe:** polimeryzacja Zieglera-Natty, polietylen, poli(1-okten), mikrostruktura, kompleks tytanu, silseskwioksan.

## Synthesis and catalytic behavior in olefin polymerization of bimetallic titanium(IV) silsesquioxane complex and its polymeric counterpart

**Abstract:** The new compound, tetrachloroditytanosilsesquioxane (2) and its polymeric analogue (3) have been synthesized, characterized and used for the first time in ethylene and 1-octene polymerization. These precatalysts, activated by  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  and  $\text{EtAlCl}_2$ , were found to be catalytically active in polymerization of ethylene. The resulting polyethylenes have rather low molecular weight, decreasing with an increase in both reaction temperature and molar ratio of Al:Ti. In the presence of methylaluminumoxane or boron compounds, the complex (2) also promotes polymerization of 1-octene.

**Keywords:** Ziegler-Natta polymerization, polyethylene, poly(1-octene), microstructure, titanium complex, silsesquioxane.

Odkrycia pierwszych katalizatorów umożliwiających przeprowadzenie polimeryzacji etylenu i propylenu w łagodnych warunkach dokonali K. Ziegler i G. Natta już ponad 60 lat temu. Nadal jednak trwają badania nad nowymi układami katalitycznymi, które byłyby bardzo aktywne i w pełniejszy sposób pozwalałyby kontrolować właściwości otrzymywanych z ich udziałem

polimerów. Znanych jest wiele różnych układów katalitycznych. W ich skład wchodzić mogą związki kompleksowe metali przejściowych zarówno bliższych (tytan, cyrkon, wanad), jak i dalszych grup (żelazo, nikiel, pallad) układu okresowego, z ligandami o bardzo zróżnicowanych strukturach: od prostych ligandów chlorkowych w prekatalizatorach Zieglera-Natty, poprzez ligandy cyklopentadienylowe i podobne występujące w związkach metallocenowych, aż po ligandy z donorowymi atomami, np. ligandy fenoksyiminowe, salenowe,  $\alpha$ -diiminowe czy diamidowe, wykorzystywane w postmetallocenowych układach katalitycznych [1–5].

Zastosowanie w charakterze ligandów związków kompleksowych, zarówno metali grup głównych, jak i metali przejściowych, znalazły także silseskwioksany (POSS) [6, 7]. Kompleksy tego typu są znane od lat 80. ubiegłego wieku i wykorzystywane jako katalizatory w reakcjach metatezy i epoksydacji alkenów, utleniania Oppenauera, w reakcjach Dielsa-Aldera, a także w polimeryzacji olefin [7–9]. Badania polimeryzacji olefin katalizowanej

<sup>1)</sup> Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów, ul. Oleska 48, 45-052 Opole.

<sup>2)</sup> Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Umultowska 89c, 61-614 Poznań.

<sup>3)</sup> Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań.

<sup>\*)</sup> Materiał zawarty w artykule prezentowano podczas VIII Kongresu Technologii Chemicznej „Surowce – Energia – Materiały” w dniach 30.08–4.09.2015 r. w Rzeszowie.

<sup>\*\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: marzena.bialek@uni.opole.pl

układami zawierającymi cząsteczkę POSS obejmowały głównie polimeryzację etylenu [10–18], a w stosowanych katalizatorach rolę centrum metalicznego odgrywały tytan i cyrkon [10–16]. W nielicznych polimeryzacjach używano także związków innych metali przejściowych, tj. wanadu i chromu [17, 18]. W opisanych badaniach stosowano związki metali przejściowych, w których: (i) cząsteczka silseskwioksanu była jedynym ligandem, (ii) oprócz silseskwioksanu był obecny inny ligand, np. cyklopentadienylowy oraz (iii) cząsteczka POSS była podstawnikiem w ligandzie fluorenylowym. Efektywność katalizatorów tego typu w polimeryzacji olefin była różnicowana, w dużym stopniu zależna od rodzaju centrum metalicznego i struktury liganda.

W literaturze naukowej opisano liczne silseskwioksany zawierające w swojej strukturze jedną, dwie lub trzy grupy silanolowe. Wśród nich najlepiej poznano niecałkowicie skondensowane trisilanole  $[R_3Si_7O_9(OH)_3]$  z różnymi podstawnikami niereaktywnymi, takimi jak: Et, *i*-Bu, *c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, Ph, charakteryzujące się strukturą zbliżoną do struktury  $\beta$ -krystalobalitu [19]. Niecałkowicie oraz całkowicie skondensowane oligosileskwioksany, zawierające w swej strukturze grupy silanolowe, są znakomitymi, ściśle zdefiniowanymi i całkowicie rozpuszczalnymi w organicznych mediach modelami powierzchni krzemionki [19]. Otrzymane z ich udziałem metalosileskwioksany, dzięki znacznemu podobieństwu elektronowemu i strukturalnemu do krzemionki – jednego z nośników najpowszechniej stosowanych w katalizatorach polimeryzacji olefin – są wykorzystywane w badaniach jako narzędzie pozwalające lepiej zrozumieć procesy zachodzące na powierzchni tego nośnika [9, 11, 13, 18]. Wydaje się, że mogą one także łączyć zalety katalizatorów hetero- i homogenicznych. Znany jest kompleks tytanu z ligandem POSS zawierającym w swojej strukturze dodatkowy atom magnezu o aktywności prawie dwukrotnie większej niż aktywność komercyjnego katalizatora Ti/Mg/SiO<sub>2</sub>, pozwalający na wytworzenie polietylenu o właściwościach podobnych do właściwości PE otrzymanego w obecności Ti/Mg/SiO<sub>2</sub> [12].

Celem niniejszej pracy było zsyntetyzowanie nowego, nieznanego dotąd z literatury, bimetalicznego kompleksu tytanu z ligandem POSS i jego polimerycznego odpowiednika oraz zastosowanie ich jako prekatalizatorów w procesach polimeryzacji etylenu i 1-oktenu. Oceniono wpływ rodzaju aktywatora oraz warunków reakcji na aktywność badanych układów katalitycznych oraz właściwości otrzymanych polimerów.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materialy

Sileskwioksan (1) (Hybrid Plastics, SO1460 – TetraSilanolPhenyl POSS) przed użyciem umieszczano w naczyniu Schlenka i suszono przez 6 h w temperaturze

pokoju pod obniżonym ciśnieniem, a następnie przechowywano w atmosferze argonu. Rozpuszczalniki użyte w syntezie związków tytanu: toluen (HPLC, Sigma-Aldrich), THF (HPLC, Sigma-Aldrich), heksan (HPLC, Sigma-Aldrich) osuszano za pomocą systemu MB SPS-800. Chloroform-*d* (99,96 atom % D, Sigma-Aldrich) przedestylowano i trzymano nad sitami molekularnymi 4A (Syloid, 514 Grace). TiCl<sub>4</sub> ( $\geq 98,0$  %, Sigma-Aldrich), argon (5.0, Linde Gas), Et<sub>3</sub>Al (1,9 M, Sigma-Aldrich), Et<sub>2</sub>AlCl (1,0 M, Sigma-Aldrich), EtAlCl<sub>2</sub> (25 %, Sigma-Aldrich), (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al (1,1 M, Agros Organic), [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (97 %, Strem Chemicals), B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (97 %, Strem Chemicals), [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (98 %, Strem Chemicals) stosowano bez dodatkowego oczyszczania. Heksan (POCh, frakcja z nafty, cz.) rafinowano stężonym kwasem siarkowym(VI), osuszano nad wodorotlenkiem sodu, frakcjonowano i bezpośrednio przed użyciem destylowano w atmosferze azotu z układu sól/benzofenon. Toluen (POCh, cz.d.a., odcz. FP) destylowano z metalicznego sodu w atmosferze azotu, 1-okten (98 %, Sigma-Aldrich) osuszano nad sitami molekularnymi typu 3A i 4A w atmosferze argonu. Etylen (3.0, Linde Gas) oraz azot (Messner) stosowano po wcześniejszym przepuszczeniu przez płuczkę wypełnioną metalicznym sodem naniezionym na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Synteza tetrachloroditytanosileskwioksanu (2)

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w mieszałko magnetyczne umieszczano silseskwioksan (1) (1 g, 0,93 mmol) i dodawano 50 cm<sup>3</sup> toluenu. Następnie wkraplano TiCl<sub>4</sub> (0,205 cm<sup>3</sup>, 1,86 mmol) i mieszano roztwór przez 3 h. Po zakończeniu reakcji odparowywano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem, a uzyskany w ten sposób żółty osad przemywano heksanem i suszono pod próżnią w ciągu 6 h. Otrzymano 1,157 g (wydajność 95 %) tytanosileskwioksanu (2) (schemat A).

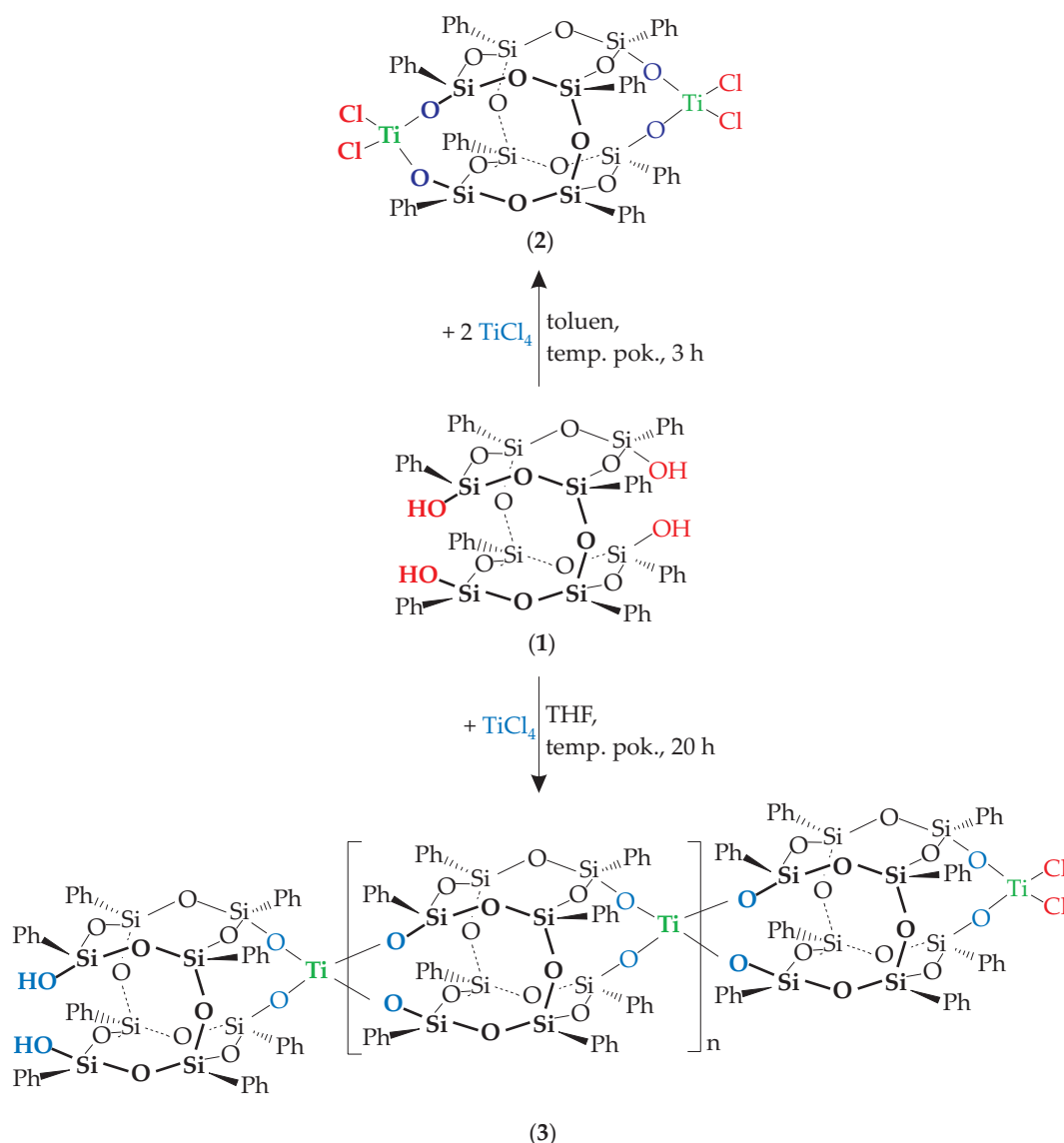
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 6,96–7,75 (m, 44H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 127,83, 130,49, 131,58, 133,92 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>29</sup>Si NMR (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): -76,78, -77,73, -79,09, -79,13 (Si, Q<sup>3</sup>).

### Synteza polimerycznego tytanosileskwioksanu (3)

W naczyniu Schlenka zaopatrzonym w mieszałko magnetyczne umieszczano silseskwioksan (1) (1 g, 0,93 mmol) i dodawano 25 cm<sup>3</sup> THF. Następnie wkraplano TiCl<sub>4</sub> (0,102 cm<sup>3</sup>, 0,93 mmol), roztwór mieszano przez 20 h. W wyniku reakcji powstał biały osad. Roztwór zatężano, a następnie przefiltrowywano z osadu przez kanulę zaopatrzoną w bibułę filtracyjną z włókna szklanego. Osad przemywano 5 cm<sup>3</sup> heksanu i suszono pod obniżonym ciśnieniem przez 6 h. W wyniku reakcji otrzymano 0,812 g (wydajność 69 %) tytanosileskwioksanu (3) (por. schemat A).



Schemat A

### Polimeryzacja etylenu

Polimeryzacje etylenu prowadzono w szklanym reaktorze ciśnieniowym firmy Büchi zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne i płaszcz grzewczo-chłodzący. Do reaktora odtlenionego za pomocą strumienia azotu wprowadzano 150 cm<sup>3</sup> toluenu, ogrzewano układ do założonej temperatury, a następnie dodawano, kolejno, określoną ilość aktywatora i związku metalu przejściowego. Reakcje prowadzono przez 30 min w warunkach stałego ciśnienia etylenu równego 0,5 MPa. Po upływie tego czasu zamykano dopływ etylenu, układ schładzano do temperatury otoczenia, a mieszaninę poreakcyjną przenoszono do roztworu HCl w CH<sub>3</sub>OH w celu rozłożenia pozostałości katalizatora. Polimer odsączano, kilkakrotnie przemywano CH<sub>3</sub>OH, suszono na powietrzu, a następnie w suszarce próżniowej.

### Polimeryzacja 1-oktenu

Do dwuszyjnej kolby kulistej umieszczonej na mieszadle magnetycznym z nakładką grzewczą, odtlenionej

uprzednio za pomocą strumienia argonu, wprowadzono 6 cm<sup>3</sup> (37 mmol) monomeru, a następnie (po ogrzaniu do założonej temperatury) dodawano określoną ilość związku glikoorganicznego oraz związku metalu przejściowego. Jeśli w charakterze aktywatora stosowano związek boru, był on dodawany jako ostatni reagent. Po upływie założonego czasu do mieszaniny reakcyjnej porcjami dodawano roztwór HCl w CH<sub>3</sub>OH. Otrzymane polimery suszono na powietrzu, a następnie w suszarce próżniowej w temp. 40 °C.

### Metody badań

Widma <sup>1</sup>H NMR oraz <sup>13</sup>C NMR tytanosilsekwioksanu (2) rejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Fourier 300 MHz, natomiast widma <sup>29</sup>Si NMR – spektrometru Bruker UltraShield 400. W charakterze rozpuszczalnika wykorzystano CDCl<sub>3</sub>, a pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej. Widma FT-IR wykonano przy użyciu spektrofotometru firmy Bruker (model Tensor 27), wyposażonego w jednoobciovą diamentową przystawkę

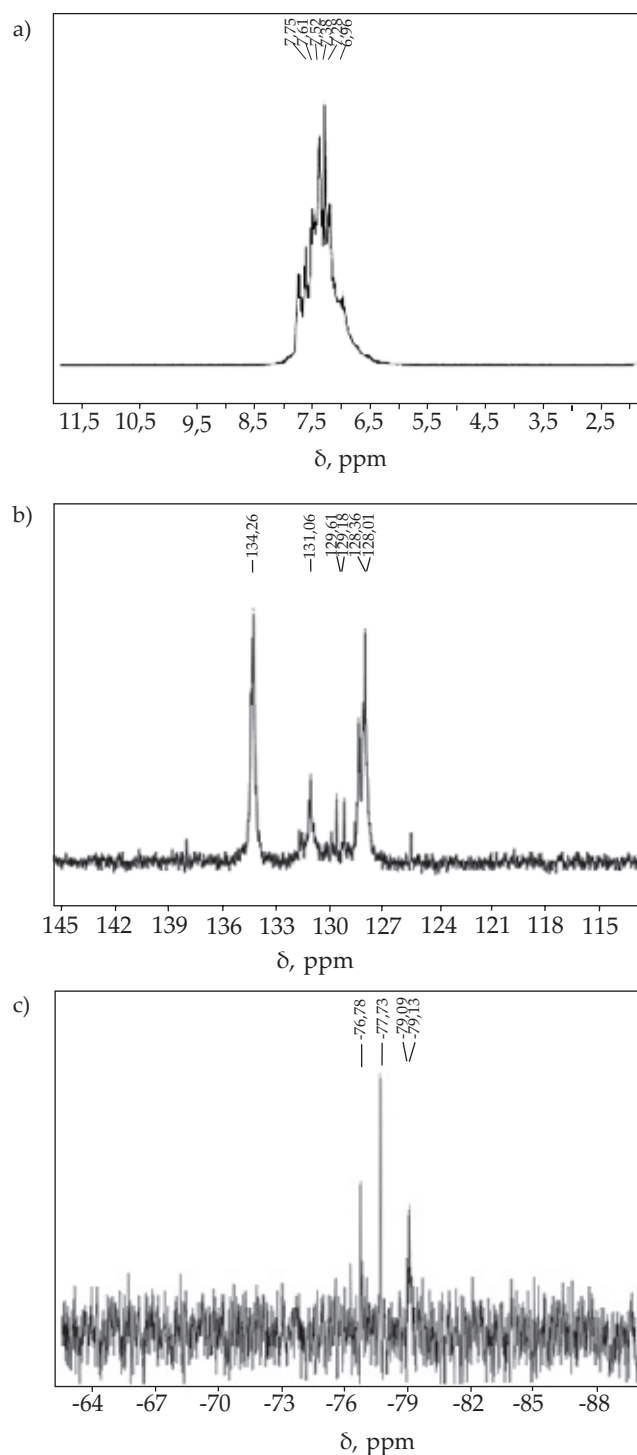
ATR Golden Gate firmy SPECAC. Widma rejestrowano z rozdzielczością  $2\text{ cm}^{-1}$  w zakresie  $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Analizę metodą XRD wykonano z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D8 Advance, zaopatrzonego w monochromator Johanssona ( $\lambda\text{Cu K}\alpha 1 = 1,5406\text{ \AA}$ ) oraz detektor paskowy LynxEye. Widma  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR poli(1-oktenów) rejestrowano w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrometru Ultrashield Bruker (400 MHz). Próbkę analizowano po ich rozpuszczeniu w  $\text{CDCl}_3$ . Temperaturę topnienia oraz stopień krystaliczności polietylenów wyznaczano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) przy użyciu aparatu DSC1 firmy Mettler Toledo. Termogramy rejestrowano po wstępnej rekrytalizacji próbki w atmosferze azotu, szybkość ogrzewania wynosiła  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Masy molowe i dyspersje mas molowych PE określano metodą chromatografii żelowej (GPC). Do badań wykorzystano chromatograf Alliance 135 GPCV 2000 zaopatrzonego w kolumny HT 3 i HT 6E. Analizy prowadzono w temp.  $135\text{ }^\circ\text{C}$ , przy użyciu 1,2,4-trichlorobenzenu ( $1,0\text{ cm}^3/\text{min}$ ) jako rozpuszczalnika.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Synteza i charakterystyka tytanosilsekwioxanów

Wśród niecałkowicie skondensowanych silsekwioxanów wyjątkowym związkiem jest tetrasilanol o budowie piętrowej – dwupoziomowej [ang. *double-decker silsesquioxane*, DDSQ,  $\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4$  (1)] [20]. Tego typu strukturę spotyka się jedynie w wypadku pochodnej fenylowej. DDSQ wykorzystano w syntezie tytanosilsekwioxanów (2) i (3). W wyniku reakcji silsekwioxanu (1) z  $\text{TiCl}_4$ , prowadzonej z zachowaniem stechiometrii 1:2, otrzymano (nieopisany dotąd w literaturze) tetrachloroditytanosilsekwioxan (2). Związek ten zawiera szkielet krzemowo-tlenowy i ma dużą masę molową, mimo to dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: toluen, chloroform, tetrahydrofuran, co umożliwiło jego charakterystykę metodami spektroskopii  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR (rys. 1). Uzyskane wyniki potwierdziły całkowite przereagowanie grup silanolowych i powstanie związku (2).

Natomiast w wyniku reakcji silsekwioxanu (1) z  $\text{TiCl}_4$  w stosunku molowym 1:1, po upływie 20 h zaobserwowano wytrącenie się nierozpuszczalnego osadu tytanosilsekwioxanu (3). Związek ten oraz wyjściowy silsekwioxan (1) poddano analizie metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz dyfraktometrii proszkowej (XRD). W widmie tytanosilsekwioxanu (3) stwierdzono zmniejszenie intensywności pasma pochodzącego od grup Si-OH przy  $3252\text{ cm}^{-1}$  w porównaniu z intensywnością tego samego pasma w widmie związku (1). Potwierdza to zajście reakcji kondensacji grup silanolowych silsekwioxanu (1) z tetrachlorkiem tytanu. Różnice między związkami (1) i (3) wykazała także analiza XRD. Na dyfraktogramie tytanosilsekwioxanu (3)



Rys. 1. Widma tytanosilsekwioxanu (2): a)  $^1\text{H}$  NMR, b)  $^{13}\text{C}$  NMR, c)  $^{29}\text{Si}$  NMR

Fig. 1. Spectra of titanasilsesquioxane (2): a)  $^1\text{H}$  NMR, b)  $^{13}\text{C}$  NMR, c)  $^{29}\text{Si}$  NMR

występują refleksy przy kątach  $2\theta$  równych 7,25; 8,00; 9,40; 9,80, natomiast na dyfraktogramie silsekwioxanu (1) charakterystyczne refleksy występują przy kątach 6,25; 6,75; 8,40; 8,90.

We wcześniejszej pracy [21] opisano analogiczną reakcję, w której zamiast  $\text{TiCl}_4$  wykorzystano tetra(izopropoksy)tytan(IV). Otrzymano również substancję nierozpuszczalną, a jej analiza z wykorzystaniem me-



T a b e l a 1. Wyniki polimeryzacji etylenu prowadzonych z udziałem prekatalizatorów (2) i (3)

T a b l e 1. Results of ethylene polymerization carried out with precatalysts (2) and (3)

Próba nr	Prekatalizator	Aktywator mmol	Al:M	T °C	Wydajność g	Aktywność kg <sub>PE</sub> /mol <sub>Ti</sub>
1	2	EtAlCl <sub>2</sub> ; 3,0	100:1	60	0,563	18,77
2	2	EtAlCl <sub>2</sub> ; 3,0	100:1	80	2,080	69,33
3	2	EtAlCl <sub>2</sub> ; 6,0	200:1	80	2,331	77,70
4	2	EtAlCl <sub>2</sub> ; 9,0	300:1	80	1,514	50,47
5	2	EtAlCl <sub>2</sub> ; 6,0	200:1	60	1,708	56,93
6	2	Et <sub>2</sub> AlCl; 3,0	100:1	60	1,824	60,80
7	3	EtAlCl <sub>2</sub> ; 3,0	100:1	80	0,657	21,90
8	3	Et <sub>2</sub> AlCl; 3,0	100:1	80	1,022	34,07

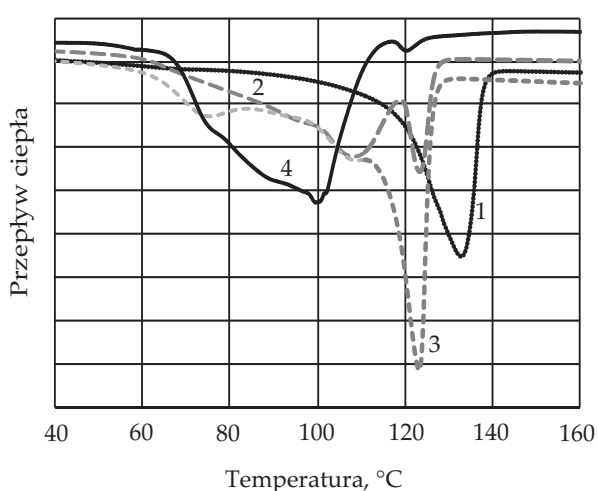
Warunki polimeryzacji: 0,03 mmola Ti, 30 min.

Polymerization conditions: 0.03 mmol of Ti, 30 min.

Podczas badań rentgenografii proszkowej (XRD), spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR), spektroskopii w podczerwieni (IR), spektroskopii masowej wspomaganą matrycą z laserową jonizacją próbki z analizatorem opartym na pomiarze czasu przelotu jonów (MALDI TOF) oraz analizy elementarnej (EA) wykazała, że uzyskany osad to oligomer [Ph<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>10</sub>(O<sub>4</sub>Ti)]<sub>n</sub>, w którym liczba merów wynosi od 2 do 5. Na tej podstawie można przyjąć, że wytracony w naszych badaniach związek to polimeryczna forma tytanosilsekwioksanu (3) [21]. Aktywności katalitycznej zarówno tego związku, jak i kompleksu bimetalicznego jak dotąd nie sprawdzono w żadnym procesie.

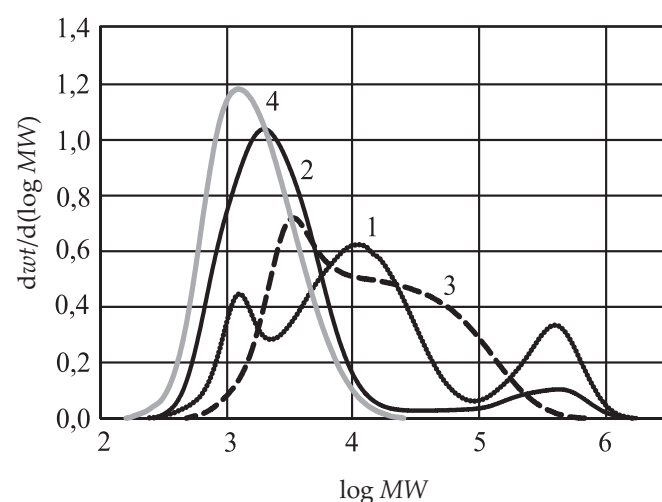
### Polimeryzacja etylenu

Zsyntetyzowane związki tytanu wykorzystano jako prekatalizatory procesów polimeryzacji etylenu i 1-oktenu. Obydwa tytanosilsekwioksany aktywowane prostymi związkami glinoorganicznymi, Et<sub>2</sub>AlCl i EtAlCl<sub>2</sub>, wykazują aktywność w polimeryzacji etylenu, przy czym wpływają na nią: skład układu katalitycznego i warunki reakcji (tabela 1). Efektywniejszym aktywatorem zarówno dla prekatalizatora (2) (próba 1 i 6), jak i (3) (próba 7 i 8) okazał się dietylochloroglin, natomiast porównanie wyników polimeryzacji prowadzonych w takich samych warunkach z udziałem (2)/EtAlCl<sub>2</sub> (próba 2) i (3)/EtAlCl<sub>2</sub> (próba 7) wskazuje na znacznie większą, o ok. 300 %, aktywność bimetalicznego kompleksu.



Rys. 2. Termogramy DSC polietylenów otrzymanych w obecności układów: 1 – (2)/EtAlCl<sub>2</sub> (próba 1), 2 – (2)/Et<sub>2</sub>AlCl (próba 6), 3 – (3)/EtAlCl<sub>2</sub> (próba 7), 4 – (3)/Et<sub>2</sub>AlCl (próba 8)

Fig. 2. DSC thermograms of polyethylenes synthesized using: 1 – (2)/EtAlCl<sub>2</sub> (run 1), 2 – (2)/Et<sub>2</sub>AlCl (run 6), 3 – (3)/EtAlCl<sub>2</sub> (run 7), 4 – (3)/Et<sub>2</sub>AlCl (run 8)



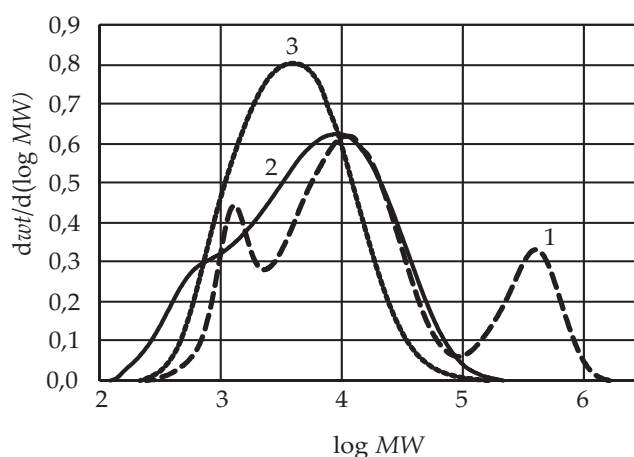
Rys. 3. Krzywe GPC polietylenów otrzymanych w obecności układów: 1 – (2)/EtAlCl<sub>2</sub> (próba 1), 2 – (2)/Et<sub>2</sub>AlCl (próba 6), 3 – (3)/EtAlCl<sub>2</sub> (próba 7), 4 – (3)/Et<sub>2</sub>AlCl (próba 8)

Fig. 3. GPC curves of polyethylenes synthesized using: 1 – (2)/EtAlCl<sub>2</sub> (run 1), 2 – (2)/Et<sub>2</sub>AlCl (run 6), 3 – (3)/EtAlCl<sub>2</sub> (run 7), 4 – (3)/Et<sub>2</sub>AlCl (run 8)

Jednym z parametrów wpływających na aktywność katalizatorów metaloorganicznych jest stosunek mowy prekatalizatora do aktywatora. Zależność tę zbadano w odniesieniu do układu (2)/EtAlCl<sub>2</sub> przy stosunku molowym Al:Ti od 100:1 do 300:1, w polimeryzacji prowadzonej w temp. 80 °C (próby 2–4, tabela 1) oraz przy stosunku molowym Al:Ti równym 100:1 i 200:1 w polimeryzacji prowadzonej w temp. 60 °C (próba 1 i 5). Niezależnie od temperatury reakcji, zwiększenie stosunku molowego do 200:1 prowadzi do większej aktywności układu katalitycznego, jednak dalsze zwiększenie udziału związku glinoorganicznego w środowisku reakcji ma już niekorzystny wpływ na ilość otrzymanego polimeru (wydajność reakcji zmniejsza się z 2,331 g do 1,514 g, próba 3 i 4). Drugim czynnikiem, od którego w istotnym stopniu zależy aktywność prekatalizatorów z ligandami POSS jest temperatura reakcji. Zbadano jej wpływ na aktywność układu (2)/EtAlCl<sub>2</sub> przy dwóch różnych stosunkach molowych Al:Ti: 100:1 (próby 1 i 2) i 200:1 (próby 5 i 3). W obydwu wypadkach podwyższenie temperatury reakcji z 60 °C do 80 °C skutkowało zwiększeniem aktywności katalizatora. Szczególnie duży, ponad trzykrotny wzrost aktywności katalizatora obserwowano w polimeryzacji prowadzonej przy stosunku molowym Al:Ti równym 100:1. Takie rezultaty świadczą o dużej stabilności termicznej badanych układów katalitycznych.

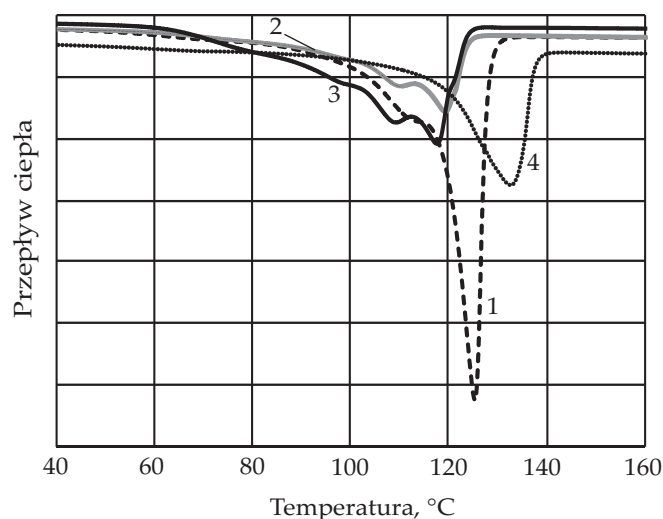
Właściwości otrzymanych polimerów również zależały od składu układu katalitycznego i opisanych powyżej parametrów reakcji. W polimeryzacjach prowadzonych z udziałem (2)/EtAlCl<sub>2</sub> i (3)/EtAlCl<sub>2</sub> powstawały polimery o wyższej temperaturze topnienia niż w polimeryzacjach z tymi samymi prekatalizatorami, ale aktywowanymi Et<sub>2</sub>AlCl (rys. 2). Ponadto w reakcjach, w których Et<sub>2</sub>AlCl był aktywatorem powstawały polimery o szerokim zakresie temperatury topnienia, z kilkoma minimumami. Wyższe wartości temperatury topnienia polimerów otrzymanych w obecności układów z aktywatorem EtAlCl<sub>2</sub> (rys. 3), wynikają z ich większej masy molowej. Wagowo średnie masy molowe PE otrzymanego wobec (2)/EtAlCl<sub>2</sub> i (2)/Et<sub>2</sub>AlCl w temp. 60 °C wynosiły, odpowiednio, 90 000 g/mol i 34 000 g/mol, zaś  $\bar{M}_w$  produktów polimeryzacji otrzymanych z udziałem polimerycznego prekatalizatora (3) w temp. 80 °C – 30 000 g/mol i 2 200 g/mol.

Zauważono ponadto, że analizowane polimery wykazują szeroki rozkład mas molowych. PE zsyntetyzowany w obecności (2)/EtAlCl<sub>2</sub> (krzywa 1, rys. 4) charakteryzuje się trójmodalnym rozkładem mas molowych, z dużym udziałem frakcji o większej masie molowej. Podwyższenie temperatury reakcji (krzywa 2) wpływa na zmniejszenie masy molowej otrzymanego polimeru, wynikające głównie z zaniku frakcji o największej masie molowej. Zmniejszenie masy molowej można zaobserwować także w wypadku zwiększenia stosunku molowego Al:Ti ze 100:1 do 200:1 (krzywa 2 i 3, rys. 4), co świadczy o udziale związku glinoorganicznego w reakcji przeniesienia łańcucha polimeru. Zmianom mas molowych otrzymanych



Rys. 4. Krzywe GPC polietylenów otrzymanych w obecności układu (2)/EtAlCl<sub>2</sub> przy różnych stosunkach molowych Al:Ti oraz w różnej temperaturze: 1 – Al:Ti = 100:1, 60 °C (próba 1), 2 – Al:Ti = 100:1, 80 °C (próba 2), 3 – Al:Ti = 200:1, 80 °C (próba 3)

Fig. 4. GPC curves of polyethylenes synthesized using (2)/EtAlCl<sub>2</sub> at different Al:Ti molar ratios and temperatures: 1 – Al:Ti = 100:1, 60 °C (run 1), 2 – Al:Ti = 100:1, 80 °C (run 2), 3 – Al:Ti = 200:1, 80 °C (run 3)



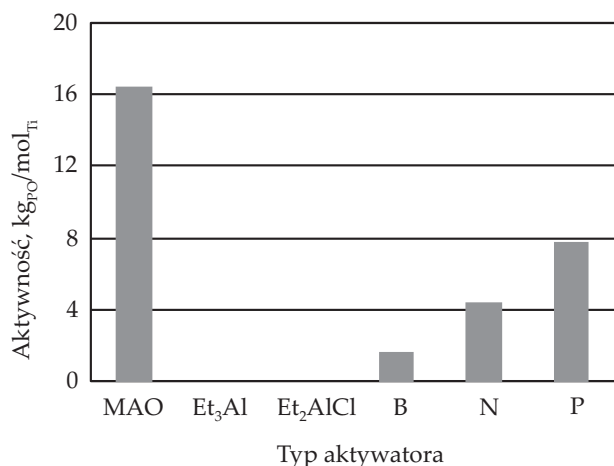
Rys. 5. Termogramy DSC polietylenów otrzymanych w obecności układu (2)/EtAlCl<sub>2</sub> przy różnych stosunkach molowych Al:Ti oraz w różnej temperaturze: 1 – Al:Ti = 100:1, 80 °C (próba 2), 2 – Al:Ti = 200:1, 80 °C (próba 3), 3 – Al:Ti = 300:1, 80 °C (próba 4), 4 – Al:Ti = 100:1, 60 °C (próba 1)

Fig. 5. DSC thermograms of polyethylenes synthesized using (2)/EtAlCl<sub>2</sub> at different Al:Ti molar ratios and temperatures: 1 – Al:Ti = 100:1, 80 °C (run 2), 2 – Al:Ti = 200:1, 80 °C (run 3), 3 – Al:Ti = 300:1, 80 °C (run 4), 4 – Al:Ti = 100:1, 60 °C (run 1)

polietylenów wraz ze wzrostem temperatury reakcji i zwiększaniem stosunku molowego Al:Ti odpowiadają też zmiany wartości ich temperatury topnienia (rys. 5).

### Polimeryzacja 1-oktenu

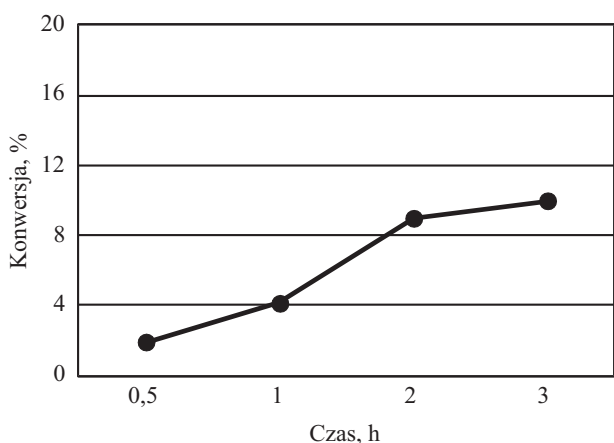
Bimetaliczny kompleks tytanu (2), po aktywacji różnymi aktywatorami, zastosowano w polimeryzacji 1-okte-



Rys. 6. Wpływ rodzaju aktywatora na aktywność bimetalicznego kompleksu tytanu (2) w polimeryzacji 1-oktenu; warunki reakcji: 0,03 mmola Ti, 3 mmole aktywatora (MAO, Et<sub>3</sub>Al, Et<sub>2</sub>AlCl), 0,45 mmola (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al oraz 0,045 mmola związku boru w układach (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-P, (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-B, (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-N, polimeryzacja w ciekłym monomerze; 60 °C, 120 min

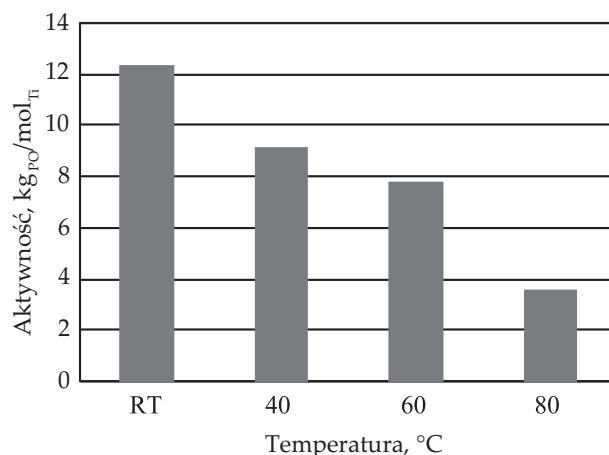
Fig. 6. Effect of activator type on the activity of bimetallic titanium complex (2) in 1-octene polymerization; conditions: 0.03 mmol of Ti; 3 mmol of MAO, Et<sub>3</sub>Al, Et<sub>2</sub>AlCl; 0.45 mmol of (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al and 0.045 mmol of boron compound in the systems: (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-P, (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-B, (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-N, polymerization in liquid monomer; 60 °C, 120 min

nu. W charakterze aktywatorów użyto proste związki glikoorganiczne (Et<sub>3</sub>Al, Et<sub>2</sub>AlCl), metyloaluminoksan (MAO) oraz związki boru {[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, [PhNMeH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]} w połączeniu z (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al. Proces prowadzono w temp. 60 °C przez 120 min. Uzyskane wyniki (rys. 6) wskazują, że najefektywniejszym w tym



Rys. 8. Wpływ czasu reakcji na konwersję monomeru w polimeryzacji 1-oktenu katalizowanej układem (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; warunki reakcji: 0,03 mmola Ti, 0,45 mmola (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al, 0,045 mmola [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], polimeryzacja w ciekłym monomerze, temp. pokojowa

Fig. 8. Effect of reaction time on the monomer conversion in 1-octene polymerization catalyzed by (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; conditions: 0.03 mmol of Ti; 0.45 mmol (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al; 0.045 mmol [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; polymerization in liquid monomer; room temperature



Rys. 7. Wpływ temperatury reakcji na aktywność katalizatora (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; warunki reakcji: 0,03 mmola Ti, 0,45 mmola (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al, 0,045 mmola [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], polimeryzacja w ciekłym monomerze; 120 min

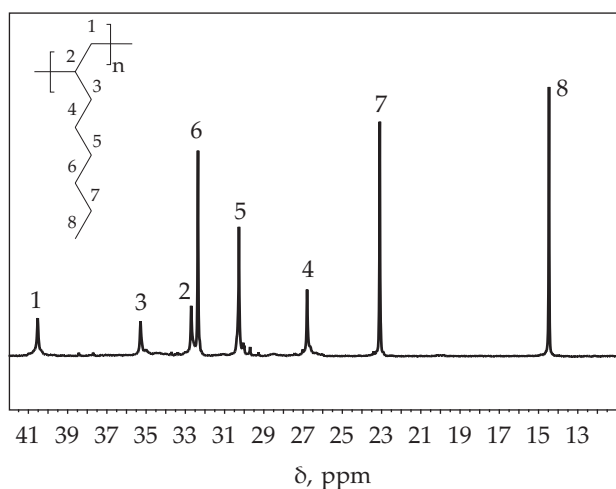
Fig. 7. Effect of reaction temperature on the catalytic activity of (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; conditions: 0.03 mmol of Ti; 0.45 mmol (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al; 0.045 mmol [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; polymerization in liquid monomer; 120 min

procesie był układ (2)/MAO (16,4 kg<sub>PO</sub>/mol<sub>Ti</sub>, konwersja 11,7 %), nie prowadził on jednak do powstania polimeru, ale produktu ciekłego o małej lepkości. Reakcje z udziałem układów zawierających związki boru dawały polimery w stałym stanie skupienia, a aktywność tych układów rosła w szeregu: (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> < (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[PhNMeH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] < (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. Kompleks (2) po aktywacji prostymi związkami glikoorganicznymi nie wykazywał aktywności w procesie polimeryzacji 1-oktenu.



Rys. 9. Zależność aktywności katalizatora (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] od rodzaju środowiska reakcji polimeryzacji 1-oktenu; warunki reakcji: 0,03 mmola Ti, 0,45 mmola (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al, 0,045 mmola [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 120 min, temp. pokojowa, 20 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika

Fig. 9. Dependence of the activity of catalyst (2)/(*i*-Bu)<sub>3</sub>Al/[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] on 1-octene polymerization medium; conditions: 0.03 mmol of Ti; 0.45 mmol (*i*-Bu)<sub>3</sub>Al; 0.045 mmol [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]; 120 min; room temperature; 20 cm<sup>3</sup> of solvent



Rys. 10. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR poli(1-oktenu) otrzymanego w obecności układu (2)/(*i*-Bu) $_3$ Al/B(C $_6$ F $_5$ ) $_3$  w temp. 60 °C

Fig. 10.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of poly(1-octene) produced using (2)/(*i*-Bu) $_3$ Al/B(C $_6$ F $_5$ ) $_3$  at 60 °C

Wpływ temperatury na aktywność układu (2)/(*i*-Bu) $_3$ Al/[Ph $_3$ C][B(C $_6$ F $_5$ ) $_3$ ] przedstawiono na rys. 7. Aktywność tego katalizatora zwiększa się wraz z obniżeniem temperatury reakcji z 80 °C do temperatury otoczenia (3,60 kg $_{\text{PO}}$ /mol $_{\text{Ti}}$ , konwersja 2,6 % do 12,33 kg $_{\text{PO}}$ /mol $_{\text{Ti}}$ , konwersja 9,0 %). Konwersja monomeru zwiększa się również z przedłużaniem czasu reakcji (rys. 8). W ciągu pierwszych 2 godzin jest to wzrost praktycznie biorąc liniowy, co wskazuje że układ katalityczny nie ulega w tym czasie dezaktywacji. Dalsze przedłużenie czasu reakcji do 3 godzin skutkuje już nieznacznym wzrostem konwersji z 12,3 do 14,0 %, związanym prawdopodobnie z częściową dezaktywacją katalizatora.

Istotny wpływ na aktywność układu (2)/(*i*-Bu) $_3$ Al/[Ph $_3$ C][B(C $_6$ F $_5$ ) $_3$ ] wywiera też środowisko, w którym prowadzi się reakcję polimeryzacji 1-oktenu (rys. 9). Badany układ największą aktywność wykazał w procesie realizowanym w ciekłym monomerze. Wprowadzenie do układu reakcyjnego rozpuszczalnika, toluenu lub heksanu, spowodowało spadek aktywności katalizatora, wynikający prawdopodobnie z rozcieńczenia układu reakcyjnego. To niekorzystne zmniejszenie aktywności układu katalitycznego było zdecydowanie większe w wypadku użycia toluenu, co wydaje się skutkiem jego zdolności do koordynacji do centrum aktywnego, ograniczającej koordynację monomeru i zmniejszającej możliwość jego polimeryzacji. Podobne zjawiska zaobserwowano również w reakcji polimeryzacji 1-heksenu, w której w charakterze katalizatora zastosowano bis(fenoksy-iminowy) kompleks tytanu [22].

Na podstawie widm  $^1\text{H}$  NMR i zgodnie z procedurą opisaną w [23] obliczono stopień polimeryzacji poli(1-oktenu) otrzymanego po 2 godzinach reakcji w obecności układu (2)/(*i*-Bu) $_3$ Al/[Ph $_3$ C][B(C $_6$ F $_5$ ) $_4$ ] w temperaturze otoczenia oraz uzyskanego przy udziale układu (2)/(*i*-Bu) $_3$ Al/B(C $_6$ F $_5$ ) $_4$  w 60 °C. Stwierdzono, że w wyniku reakcji katalizowanej układem zawierającym B(C $_6$ F $_5$ ) $_4$

powstaje polymer o większej masie molowej ( $DP = 154,5$ ;  $\bar{M}_n = 17\,340$  g/mol) niż w reakcji katalizowanej drugim układem katalitycznym ( $DP = 19,5$ ;  $\bar{M}_n = 2190$  g/mol). Analiza widma  $^{13}\text{C}$  NMR (rys. 10) próbki otrzymanej z zastosowaniem (2)/(*i*-Bu) $_3$ Al/B(C $_6$ F $_5$ ) $_4$  wykazała, że wytworzony produkt jest izotaktyczny i zawiera 73 % pentad mmmm.

Dla porównania polimeryzację 1-oktenu przeprowadzono przy udziale prekatalizatora (3). Do jego aktywacji wybrano dwa najefektywniejsze aktywatory – MAO i (*i*-Bu) $_3$ Al/[Ph $_3$ C][B(C $_6$ F $_5$ ) $_3$ ] – oraz najkorzystniejsze, dobrane dla katalizatora na bazie kompleksu (2) warunki. Reakcję polimeryzacji realizowano w temperaturze otoczenia w ciągu dwóch godzin w ciekłym monomerze. Jednak polimeryczny prekatalizator okazał się nieaktywny w polimeryzacji 1-oktenu.

## PODSUMOWANIE

Oceniano właściwości katalityczne dwóch nowych zsyntetyzowanych kompleksów tytanu z ligandami silseskwioksylowymi: bimetalicznego (2) oraz polimerycznego (3). Obydwa prekatalizatory były aktywne w polimeryzacji etylenu, a kompleks bimetaliczny wykazywał także aktywność w polimeryzacji 1-oktenu. Ich aktywność w dużej mierze zależała od warunków, w których prowadzone były reakcje polimeryzacji oraz od typu zastosowanego aktywatora. Prekatalizatory tytanowe największą aktywność wykazywały w polimeryzacji etylenu z udziałem Et $_2$ AlCl jako aktywatora w temp. 80 °C, co wskazuje na dużą stabilność termiczną tych układów katalitycznych. Otrzymany PE charakteryzował się stosunkowo małą masą molową, zmniejszającą się zarówno ze wzrostem temperatury reakcji, jak i zwiększeniem stosunku molowego Al:Ti. Kompleks bimetaliczny po aktywacji prostymi związkami glinoorganicznymi nie wykazywał aktywności w polimeryzacji 1-oktenu. Polymer otrzymano w wyniku jego aktywacji związkami boru. W tym wypadku wzrost temperatury powodował zmniejszenie aktywności katalizatora.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/B/ST5/03042.

## LITERATURA

- [1] Takeuchi D.: *Dalton Transactions* **2010**, 39, 311. <http://dx.doi.org/10.1039/B911992B>
- [2] Czaja K., Białek M.: *Polimery* **2011**, 56, 509.
- [3] Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Wass D.F.: *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 428. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990215\)38:4<428::AID-ANIE428>3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990215)38:4<428::AID-ANIE428>3.0.CO;2-3)
- [4] Makio H., Kashiwa N., Fujita T.: *Advanced Synthesis and Catalysis* **2002**, 344, 477. <http://dx.doi.org/10.1002/1615->



- 4169(200207)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6
- [5] Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M.: *Chemical Reviews* **2000**, 100, 1169.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cr9804644>
- [6] Quadrelli E.A., Basset J.-M.: *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 707.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.031>
- [7] Hanssen R.W.J.M., van Santen R.A., Abbenhuis H.C.L.: *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 4, 675. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200300412>
- [8] Abbenhuis H.C.L.: *Chemistry – A European Journal* **2000**, 6, 25.  
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(20000103\)6:1<25::AID-CHEM25>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000103)6:1<25::AID-CHEM25>3.0.CO;2-Y)
- [9] Duchateau R.: *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3525.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cr010386b>
- [10] Mehta A., Tembe G., Białek M. i in.: *Polymers for Advanced Technologies* **2013**, 24, 441.  
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.3100>
- [11] Duchateau R., Cremer U., Harmsen R.J. i in.: *Organometallics* **1999**, 18, 5447.  
<http://dx.doi.org/10.1021/om9904495>
- [12] Liu J.-Ch.: *Chemical Communications* **1996**, 1109.  
<http://dx.doi.org/10.1039/cc9960001109>
- [13] Duchateau R., Abbenhuis H.C.L., van Santen R.A. i in.: *Organometallics* **1998**, 17, 5222.  
<http://dx.doi.org/10.1021/om980572g>
- [14] Mehta A.M., Tembe G.L., Parikh P.A., Mehta G.N.: *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2011**, 104, 369.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11144-011-0356-6>
- [15] Duchateau R., Abbenhuis H.C.L., van Santen R.A. i in.: *Organometallics* **1998**, 17, 5663.  
<http://dx.doi.org/10.1021/om980687k>
- [16] Severn J.R., Duchateau R., van Santen R.A. i in.: *Organometallics* **2002**, 21, 4.  
<http://dx.doi.org/10.1021/om010344d>
- [17] Feher F.J., Budzichowski T.A.: *Polyhedron* **1995**, 14, 3239.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)85009-0](http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387(95)85009-0)
- [18] Feher F.J., Blanski R.L.: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 1614.  
<http://dx.doi.org/10.1039/c39900001614>
- [19] Duchateau R.: "Nanostructured Catalysts", rozdz. 3 (red. Scott S.L., Crudden C.M., Jones C.W.), Springer US, Nowy Jork 2003, str. 57–83.  
[http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-30641-4\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-30641-4_3)
- [20] Laine R.M., Roll M.F.: *Macromolecules* **2011**, 44, 1073.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma102360t>
- [21] Hay M.T., Seurer B., Holmes D., Lee A.: *Macromolecules* **2010**, 43, 2108.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma9026756>
- [22] Saito J., Suzuki Y., Makio H. i in.: *Macromolecules* **2006**, 39, 4023.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma060284t>
- [23] Babu G.N., Newmark R.A., Chien J.C.W.: *Macromolecules* **1994**, 27, 3383.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma00090a037>

### W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

P. Los, A. Lukomska, R. Jeziorska – Kompozyty polimerowe z napełniaczem metalicznym do zastosowania w ekranowaniu pola elektromagnetycznego (j. ang.)

E. Wierzbicka, I. Legocka, E. Wardzińska-Jarmulska, B. Szczepaniak, M. Krzyżewski – Funkcjonalizowany nanonapełniacz polimerów – otrzymanie, charakterystyka i zastosowanie

M. Kędziński, J. Janiszewska, I. Moszumańska – Montmorylonit interkalowany dendrymerami peptydowymi (j. ang.)

A. Szadkowska, R. Jeziorska, M. Żubrowska, E. Spasówka, P. Rościszewski – Wpływ plastyfikatora z grupami silanolowymi na strukturę oraz właściwości mieszaniny polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej

W. Capała, M. Zielecka, E. Bujnowska, J. Kozakiewicz, J. Trzaskowska, I. Ofat-Kawalec, Z. Wielgosz, A. Kruzel, S. Tomzik – Membrany z polidimetylosiloksanów, polisiloksanouretanów i poli(tlenku fenylenu) do separacji gazów i perwaporacji

J. Kijęński, A. Migdał, P. Rejewski, A. Kędziora – Przemysłowa synteza kwasu akrylowego i akrylanów – droga do eliminacji białych plam w obszarze wytwórczym polskiego przemysłu chemicznego

S. Szarlić, J. Bałdyga, E. Molga, M. Jasińska, M. Lewandowska, M. Dyczewski, P. Lewandowski – Opracowanie technologii otrzymywania toluenodiazocyanianu w procesie fosgenowania toluenodiaminy w fazie gazowej