

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji

Artykuły opublikowane w niniejszym zeszycie „Polimerów” Autorzy dedykują prof. dr. hab. inż. Henrykowi Galinie z okazji Jubileuszu 65. rocznicy urodzin.

ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK^{*)}, ANDRZEJ PLICHTA, MACIEJ DĘBOWSKI

Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Związki glinoorganiczne jako inicjatory i katalizatory procesów polimeryzacji łańcuchowej

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący katalitycznej aktywności związków glinoorganicznych w procesach polimeryzacji anionowej, kationowej, rodnikowej oraz polimeryzacji i kopolimeryzacji koordynacyjnej z udziałem monomerów heterocyklicznych, aldehydów, ditlenku węgla i innych monomerów karbonylowych. Przedstawiono mechanizmy inicjowania tych procesów i struktury generowanych centrów aktywnych oraz omówiono szereg przykładów reakcji, w których związki glinu skutecznie aktywują monomery i pozwalają na bardziej selektywny przebieg polimeryzacji. Zaprezentowano również możliwości wykorzystania handlowo dostępnych alumoksanów w syntezie polieterów, poliestrów i poliwęglanów.

Słowa kluczowe: katalizatory glinoorganiczne, alumoksany, polimeryzacja łańcuchowa, kopolimeryzacja.

ORGANOALUMINUM COMPOUNDS AS THE INITIATORS AND CATALYSTS OF CHAIN POLYMERIZATION PROCESSES

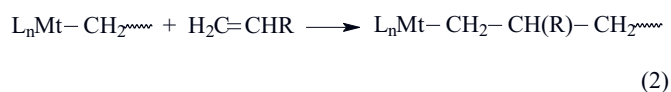
Summary — The paper presents a literature review on the catalytic activity of organoaluminum compounds in anionic, cationic and radical polymerization, as well as coordination polymerization and copolymerization involving heterocyclic monomers, aldehydes, carbon dioxide and other carbonyl monomers. The initiation mechanisms of these processes and the structures of the generated active sites have been presented and several examples of processes in which aluminum compounds efficiently activate the monomers and allow a more selective course of polymerization are discussed. Moreover, the possibility of application of commercially available alumoxanes in the synthesis of polyethers, polyesters and polycarbonates has been shown.

Keywords: organoaluminum catalysts, alumoxanes, chain polymerization, copolymerization.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: evala@ch.pw.edu.pl

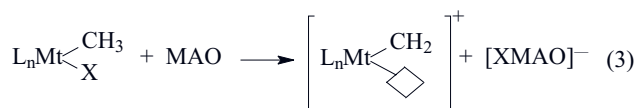
WPROWADZENIE

Związki trialkiloglinowe (R_3Al , $R = CH_3, C_2H_5, i-C_4H_9$) i alkilochloroglinowe ($R_2AlCl, RAlCl_2$) już od ponad 50 lat są wykorzystywane jako składniki katalizatorów Zieglera-Natty, stosowanych w przemysłowych procesach polimeryzacji olefin [1–3]. W układach takich pochodne glinowe pełnią głównie rolę czynnika alkilującego związki metali przejściowych, a właściwym centrum aktywnym w polimeryzacji jest silnie spolaryzowane pojedyncze wiązanie pomiędzy atomami metalu przejściowego i węgla [równania (1) i (2)]:

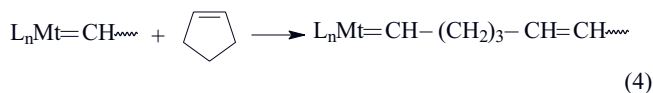


Katalizatory, w których związki glikoorganiczne umożliwiają tworzenie tego typu aktywnych wiązań, są stosowane także w polimeryzacji dienów i styrenu [4].

W najnowszych generacjach katalizatorów polimeryzacji olefin, w tzw. katalizatorach metalocenowych, a także w wielu znanych w literaturze układach wykorzystujących chelatowe pochodne metali przejściowych, jako czynniki alkilujące stosuje się produkty częściowej hydrolizy trimetyloglinu nazywane potocznie metyloalumoskanem (MAO) [3–6]. Struktura tych połączeń nie jest dokładnie znana, ale na podstawie obliczeń teoretycznych oraz analogii do dobrze zdefiniowanych produktów hydrolizy tri-*t*-butyloglinu przypuszcza się, że jest to mieszanina oligomerów liniowych zawierających wiązania Al-O-Al oraz produktów o budowie klatkowej i nanorurek zbudowanych z czterocłonowych pierścieni Al_2O_2 [7–9]. Prawdopodobnie MAO pełni w tych układach także rolę kwasu Lewisa, który odrywa anion ze związku metalu przejściowego, wskutek czego centrum aktywne ma postać pary jonowej [równanie (3)]:



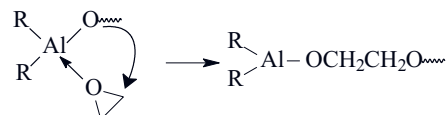
W niektórych układach reakcje pomiędzy związkami glikoorganicznymi i związkami metali przejściowych prowadzą do wytworzenia podwójnego wiązania pomiędzy metalem przejściowym i węglem (układów metalokarbenowych) [10], wykazującego aktywność w procesach polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznych olefin [równanie (4)] oraz w procesach, w których mamy do czynienia z metatezą węglowodorów nienasyconych [3, 4, 11]:



Szybki rozwój produkcji poliolefin, a zwłaszcza polietyleno o dużej gęstości, liniowego polietyleno o małej gęstości i polipropylenu, doprowadził do opracowania bardzo efektywnych metod syntezy związków glikoorganicznych zawierających grupy metylowe, etylowe lub izobutyłowe. Od szeregu lat są one łatwo dostępnymi połączeniami metaloorganicznymi i znalazły liczne praktyczne zastosowania jako reagenty w syntezie związków organicznych. Stanowią również cenne narzędzie w syntezie wielu typów polimerów, w tym także polimerów hybrydowych. W niniejszym opracowaniu przedstawimy podstawowe typy reakcji łańcuchowych, w których związki glikoorganiczne skutecznie inicjują i katalizują procesy polimeryzacji bez konieczności „współpracy” z pochodnymi metali przejściowych.

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA
MONOMERÓW HETEROCYKLICZNYCH

W procesach koordynacyjnej polimeryzacji oksiranów oraz cyklicznych estrów, węglanów i fosforanów, centrami aktywnymi są kowalencyjne wiązania pomiędzy atomami metalu i tlenu, przy czym w wielu układach tym metalem może być glin. Wbudowanie monomeru do rosnącego łańcucha następuje w wyniku nukleofilowego ataku atomu tlenu z ugrupowania Al-O na centra elektrofilowe w monomerach i prawdopodobnie jest poprzedzone tworzeniem kompleksu donorowo-akceptorowego pomiędzy katalizatorem i monomerem:



Schemat A. Insercja monomeru do wiązania Al-O podczas polimeryzacji koordynacyjnej oksiranów katalizowanej przez alkoholan dialkiloglinu

Scheme A. Insertion of monomer to Al-O bond during coordinative polymerization of oxiranes catalyzed by dialkylaluminum alkoxides

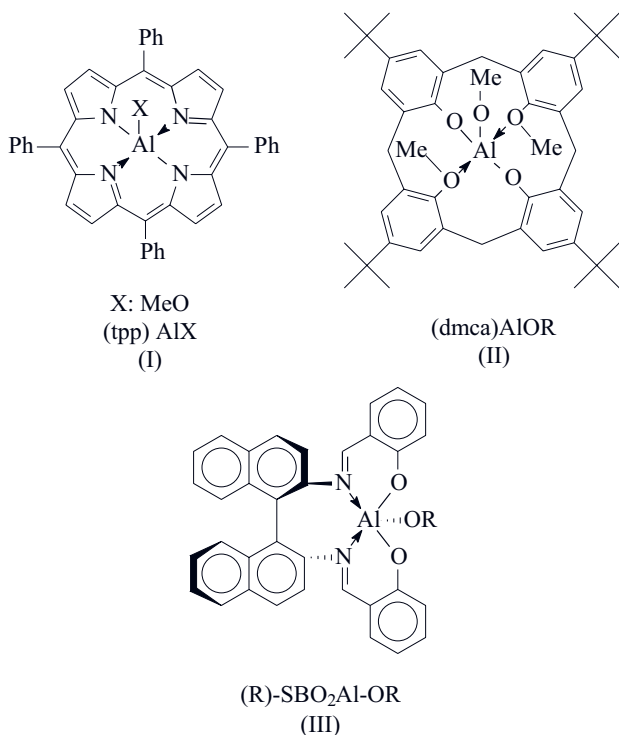
Wygodną metodą tworzenia wspomnianych centrów aktywnych jest reakcja związków trialkiloglinowych z alkoholami [równanie (5)]:



Tak otrzymane związki dialkiloalkoksyglinowe charakteryzują się wysoką aktywnością w procesach polimeryzacji cyklicznych estrów, a często także wysoką selektywnością pozwalającą na sterowanie długością łańcuchów i na synteze kopolimerów blokowych [12–15]. Występują w postaci agregatów (najczęściej dimerów lub trimerów), w których atomy glinu są połączone mostka-

mi tlenowymi – cząsteczka monomeru musi wykazywać silne właściwości nukleofilowe aby te wiązania mostkowe rozerwać. Stopień agregacji wzrasta wraz ze wzrostem ilości wiązań Al-OR w cząsteczce katalizatora. Na przykład, triizopropanolan glinu $\text{Al}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ może występować w formie trimeru lub tetrameru. Badania prowadzone w CBMiM PAN w Łodzi wykazały, że w polimeryzacji cyklicznych estrów jedynie cząsteczki trimeru są w stanie inicjować proces polimeryzacji i wówczas wszystkie wiązania Al-O stają się centrami aktywnymi [15]. W tetramerze natomiast centra glinowe są zbyt silnie zagregowane, aby proces polimeryzacji był możliwy.

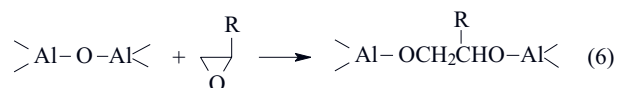
Zjawiska agregacji centrów aktywnych można unikać wprowadzając do sfery koordynacyjnej glinu rozbudowane, zdolne do tworzenia połączeń chelatowych podstawniki, takie jak: porfiryne (I), pochodne kaliksarenow (II) czy pochodne binaftyłu (III).



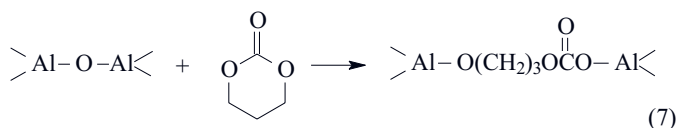
Obecność rozbudowanych podstawników bardzo skutecznie eliminuje reakcje makrocyklizacji i wymiany segmentów pomiędzy łańcuchami, co powoduje, że polimeryzacja ma cechy procesu „żyjącego”. Jeśli rozbudowany ligand w sferze koordynacyjnej glinu ma centra chiralne, a użyty monomer jest mieszaniną enancjomerów, to zazwyczaj silnie preferowane są reakcje katalizatora z jednym izomerem. Dzięki temu pojawiają się możliwości sterowania stereochemią procesu i syntezy nowych materiałów – przykładem może być polilaktyd w postaci kompleksu bloków o konfiguracji R i S, którego temperatura topnienia (230–240 °C) jest znacznie wyższa niż czystych stereoisomerów (ok. 180 °C) [16].

Bardzo aktywnym katalizatorem polimeryzacji monomerów heterocyklicznych jest MAO oraz jego pochodne otrzymywane w reakcjach kontrolowanej hydrolizy

innych związków trialkiloglinowych. Układy takie stosowano początkowo głównie w polimeryzacji oksiranów [4, 17, 18], w przypadku której na etapie inicjacji cząsteczka monomeru wbudowuje się w wiązania Al-O-Al, co prowadzi do wytworzenia centrów alkoholowych, na których biegnie dalej proces propagacji [równanie (6)]:

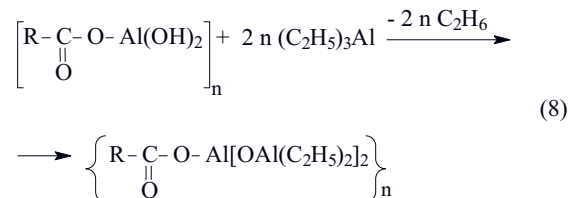


Późniejsze badania wykazały, że w podobny sposób można zainicjować polimeryzację cyklicznych estrów kwasów karboksylowych i cyklicznych węglanów [19–23]. W takich układach po wbudowaniu monomeru w wiązanie Al-O-Al powstaje jedno aktywne centrum alkoholowe oraz centra karboksylanowe lub węglanowe, które nie biorą udziału w reakcjach wzrostu łańcucha [równanie (7)]:



Z praktycznego punktu widzenia szczególnie interesujące wydają się procesy polimeryzacji cyklicznych węglanów sześcioczłonowych, gdyż polimeryzacja katalizowana przez alumoksany biegnie w łagodnych warunkach i selektywnie prowadzi do powstania liniowych łańcuchów. Po hydrolizie wiązań Al-O otrzymuje się makrocząsteczki zawierające na obu końcach grupy hydroksylowe, gdyż ostatni mer zakończony półestrem kwasu węglowego ulega dekarboksylacji [22, 23]. W zależności od warunków prowadzenia procesu metodą tą można otrzymać zarówno polimery o ciężarze cząsteczkowym powyżej 100 000, jak i oligowęglanodiole o ciężarach rzędu kilku tysięcy i $M_w/M_n = 1,1-1,3$, wykorzystywane w syntezie szlachetnych gatunków poliuretanów [22].

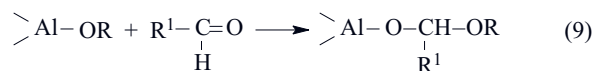
Procesy polimeryzacji cyklicznych estrów kwasów karboksylowych są zwykle mniej selektywne, a reakjom propagacji towarzyszą reakcje makrocyklizacji oraz wymiany segmentów pomiędzy łańcuchami [23]. Udział reakcji konkurencyjnych można w znacznym stopniu ograniczyć wprowadzając do układu dodatkowe ligandy, które blokują silnie elektrofilowe centra w cząsteczkach alumoksanów. Jedną z interesujących możliwości stanowi tu użycie, tzw. karboksylano-alumoksanów, otrzymywanych w reakcjach zasadowych karboksylanów glinu ze związkami trialkiloglinowymi [równanie (8)]:



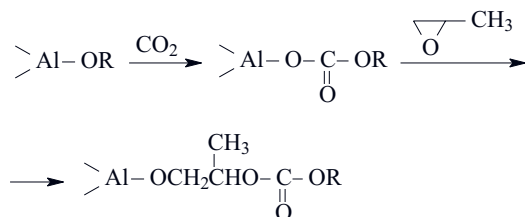
Tego typu układy wykazują podobną aktywność jak alkilalumoksany, ale są bardziej stabilne i umożliwiają uzyskanie polimerów oksiranów i cyklicznych estrów o bardzo dużych ciężarach cząsteczkowych [24].

PRZYKŁADY INNYCH TYPÓW POLIMERYZACJI KOORDYNACYJNEJ KATALIZOWANEJ PRZEZ ZWIĄZKI GLINOORGANICZNE

Ugrupowania Al-O w alkoholowych centrach aktywnych reagują stosunkowo łatwo nie tylko z cyklicznymi estrami, ale także z innymi monomerami zawierającymi grupy karbonylowe (aldehidami [25], acetonem [26], izocyjanianami [27], cyklicznymi bezwodnikami kwasów karboksylowych [28] oraz ditlenkiem węgla [4, 29, 30]), umożliwiając tym samym wprowadzenie tego typu monomerów do łańcuchów polimerowych. W przypadku aldehydów jest możliwe otrzymanie homopolimerów, ponieważ proces polimeryzacji prowadzi do odtworzenia centrum alkoholowego [równanie (9)], a reakcję można przeprowadzić poniżej, tzw. temperatury sufiteowej dla poliacetali:



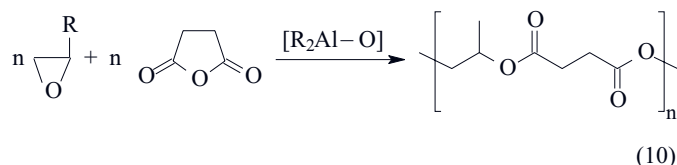
W przypadku pozostałych monomerów, ze względu na ograniczenia termodynamiczne lub kinetyczne, jest możliwe uzyskanie jedynie kopolimerów. Na przykład, po przyłączeniu ditlenku węgla do centrum alkoholowego powstaje ugrupowanie węglanowe, które nie może już reagować z kolejną cząsteczką CO₂, może natomiast przyłączyć cząsteczkę oksiranu i odtworzyć aktywne alkoholowe centrum (schemat B):



Schemat B. Kopolimeryzacja ditlenku węgla z oksiranem katalizowana przez alkohol glinu

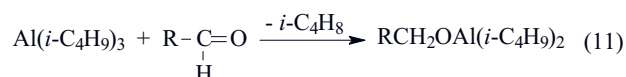
Scheme B. Copolymerization of carbon dioxide and oxirane catalyzed by aluminum alkoxide

W wyniku naprzemiennej propagacji powstają jednostki węglanowe, ale często, równolegle, biegnie proces homopropagacji oksiranu prowadzący do powstania segmentów polieterowych. Jeśli zamiast ditlenku węgla zastosuje się cykliczne bezwodniki kwasów karboksylowych to końcowym produktem są poliestry lub poliestroetery [równanie (10)]:



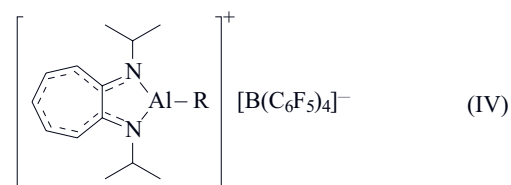
We wspomnianych powyżej procesach polimeryzacji i kopolimeryzacji, w charakterze katalizatorów używa się najczęściej alumoksanów i alkoksylowych pochodnych glinu, stabilizowanych dodatkowo ligandami chelatującymi, lub produktów reakcji związków trialkilglinowych z wielofunkcyjnymi fenolami i kwasami karboksylowymi [4]. Te ostatnie umożliwiają również syntezę kopolimerów tiranów (siarkowych analogów oksiranów) z ditlenkiem węgla [31].

Należy podkreślić, że reakcje insercji polarnych monomerów do wiązań Al-O w alkoksylowych pochodnych glinu przebiegają znacznie szybciej niż do wiązań Al-C, ze względu na większą elektroujemność atomu tlenu i jego silnie nukleofilowy charakter. Warto zauważyć, że w typowych warunkach procesów polimeryzacji koordynacyjnej reaktywne wiązania Al-O mogą być generowane *in situ*, na przykład w reakcji redukcji monomeru związkami trialkilglinowymi [równanie (11)] [32]:



Spełnienie pewnych warunków umożliwia insercję etylenu do wiązania Al-C [analogicznie jak w równaniu (2)]. W praktyce metoda ta jest wykorzystywana do tworzenia oligomerycznych pochodnych alkiloglinowych, które po utlenieniu wiązań Al-C i hydrolizie powstałych połączeń alkoksylowych są przekształcane w alkohole używane do produkcji detergentów [33].

W literaturze istnieją również doniesienia dotyczące syntezy polietylenu o dużym ciężarze cząsteczkowym ($M_n = 106\,500$, $M_w/M_n = 2,4$) na drodze insercji monomeru do wiązania Al-C w kationie, w którym trójkoordynacyjne centrum glinowe było połączone z jedną grupą alkilową i jednym ligandem chelatującym (IV) [34]:

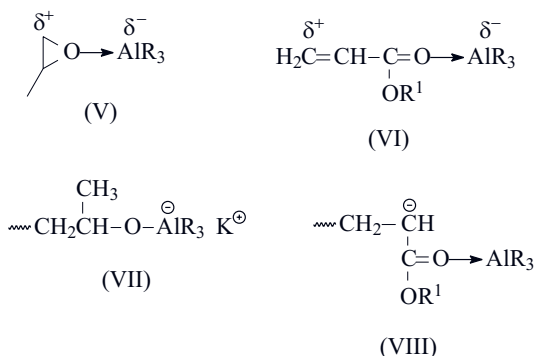


Aktywność katalityczna tego układu była jednak stosunkowo niewielka, wynosiła bowiem ok. 0,1 kg polietylenu/(1g Al h atm).

POLIMERYZACJA ANIONOWA

W procesach polimeryzacji anionowej związki glinoorganiczne są wykorzystywane głównie jako czynniki kompleksujące oksirany, estry kwasu akrylowego lub

metakrylowego, a także powstające z nich centra aktywne [wzory (V)–(VIII)] [14, 35–37]. W wyniku utworzenia takich kompleksów wzrastają właściwości elektrofilowe atomów węgla w cząsteczkach monomerów i stają się one bardziej podatne na atak anionów zlokalizowanych na końcu łańcucha:



W przypadku polimeryzacji monomerów akrylowych lub metakrylowych, utworzenie kompleksu poprzez grupę karbonylową powoduje wzrost zawady przestrzennej w tym fragmencie cząsteczki i zmniejsza prawdopodobieństwo ataku centrów aktywnych na atom węgla grupy karbonylowej prowadzący do reakcji zakończenia wzrostu łańcucha.

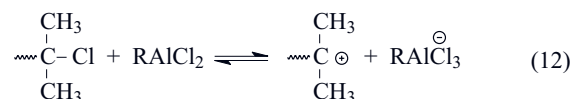
W polimeryzacji oksiranów skompleksowanie alkoholowych centrów aktywnych pozwala skutecznie zmniejszyć siłę ich oddziaływań z kationami, dzięki czemu rośnie stała szybkości propagacji. W przypadku polimeryzacji tlenku propylenu, wzrost zawady przestrzennej na końcu łańcucha dodatkowo powoduje zmniejszenie prawdopodobieństwa nukleofilowego ataku na atom węgla zarówno w grupie metinowej, jak i metylowej, co prowadzi do wzrostu regioselektywności procesu i zmniejszenia szybkości reakcji przenoszenia łańcucha.

W polimeryzacji estrów kwasu metakrylowego skompleksowanie monomeru i centrum aktywnego sprawia, że praktycznie rzecz biorąc, zostają wyeliminowane reakcje uboczne i polimeryzacja ma charakter żyjący. Dzięki temu można otrzymać produkty o niewielkiej polidispersyjności i wykorzystać je do tworzenia kopolimerów blokowych. Ponadto, duża zawada przestrzenna na końcu łańcucha sprawia, że ostatni mer w łańcuchu przybiera konformację, w której odległość pomiędzy grupami estrowymi w przedostatnim i ostatnim merze jest możliwie największa, co sprzyja tworzeniu polimerów o budowie syndiotaktycznej. W nieobecności związków glinu anionowa polimeryzacja metakrylanów inicjowana przez związki lito- lub magnezoorganiczne prowadzi na ogół do polimerów, w których dominują triady izotaktyczne. Poprzez wprowadzenie do układu związku gliknoorganicznego można na pewnym etapie zmienić stereochemię procesu i otrzymać polimer zawierający bloki izo- i syndiotaktyczne [38]. Jako czynniki kompleksujące można użyć związków trialkiloglinowych, jednak ste-

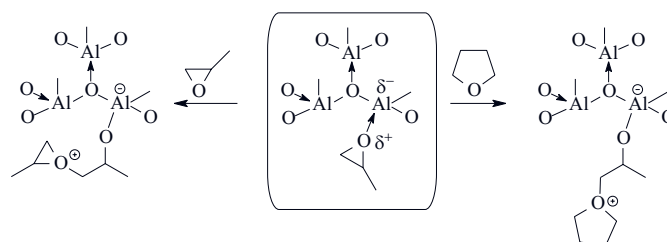
reospecyficzność procesu wzrasta jeśli do sfery koordynacyjnej glinu wprowadzi się ligandy wykazujące dużą objętość, np. grupy fenolowe z podstawnikami *tert*-butylowymi w pozycjach 2,6 [39].

POLIMERYZACJA KATIONOWA

Związki alkilochloroglinowe jako silne kwasy Lewisa były stosowane do inicjacji polimeryzacji izobutyleny i innych monomerów winylowych łatwo tworzących karbokationy. Mechanizm takich procesów nie został dobrze poznany i przypuszcza się, że mogą w nim odgrywać rolę zarówno reakcje przyłączania do monomeru kationów powstających w wyniku dysocjacji związków glinu, jak i reakcje tych związków z zanieczyszczeniami. Stosunkowo najlepiej są poznane dwuskładnikowe, złożone ze związków alkilochloroglinowych i trzeciorzędowych chlorków alkilowych, układy inicjujące, umożliwiające przeprowadzenie „żyjącej” polimeryzacji izobutyleny [40–42]. W układach tych polimeryzacja jest inicjowana przez karbokationy generowane w reakcjach typu Friedla-Craftsa, a żyjący charakter procesu jest możliwy dzięki ustalaniu się równowagi pomiędzy centrami „uśpionymi” i jonami [równanie (12)]:



Silnie elektrofilowe centra glinowe zdolne do inicjowania kationowej polimeryzacji oksiranów i kopolimeryzacji z THF występują również w alkiloalumoksanach. Badania prowadzone w naszym zespole [23] wykazały, że centra aktywne w tego typu układach są generowane w wyniku nukleofilowego ataku cząsteczki oksiranu lub THF na cząsteczki oksiranów skompleksowane na centrach glinowych (schemat C):



Schemat C. Tworzenie centrów aktywnych w kationowej polimeryzacji oksiranu lub jego kopolimeryzacji z THF, katalizowanych przez alkiloalumoksan

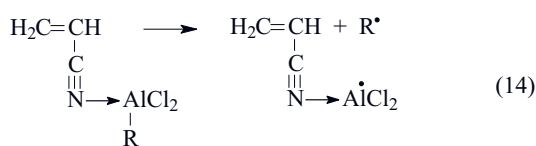
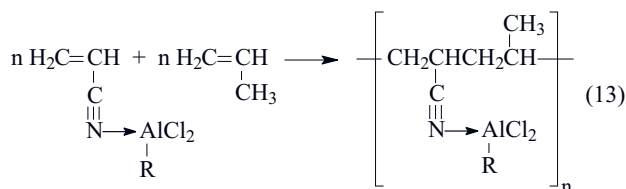
Scheme C. Formation of the active centers during cationic polymerization of oxirane or its copolymerization with THF, catalyzed by alkylaluminumoxane

W nieobecności oksiranu proces homopolimeryzacji THF nie biegnie, jednak nawet niewielki dodatek oksiranu jako koinicjatora (0,2–1,0 % mol. w stosunku do THF)

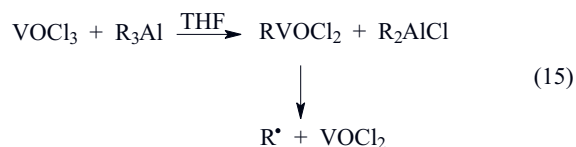
wystarczy, aby otrzymać polietera o dużym ciężarze cząsteczkowym (M_n ok. 20 000, $M_w/M_n = 1,5$), zawierające ponad 99 % mol. merów THF.

POLIMERYZACJA RODNIKOWA

Na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku podejmowano liczne próby otrzymania kopolimerów olefin z estrami i nityrami kwasu akrylowego lub metakrylowego, w obecności katalizatorów Zieglera-Natta. Próby te zakończyły się niepowodzeniem ze względu na obecność w tych monomerach grup karbonylowych lub nitylowych, skutecznie blokujących centra aktywne w sferze koordynacyjnej metalu przejściowego. Okazało się jednak, że w wyniku utworzenia przez monomer akrylowy kompleksu ze związkiem alkilochloroglinowym może on dalej ulegać samorzutnej kopolimeryzacji z olefinami lub dienami, co eliminuje konieczność wprowadzania do układu związku metalu przejściowego [43–45]. Późniejsze badania wykazały, że jest to reakcja naprzemiennej kopolimeryzacji rodnikowej (typowej dla układów, w których jeden z monomerów jest silnym donorem a drugi silnym akceptorem elektronów), a rodniki inicjujące proces są generowane w wyniku homolitycznej dysocjacji wiązań Al-C w kompleksie monomer-związek glikoorganiczny [równania (13) i (14)] [46, 47]:



Szybkość generowania rodników w tego typu procesach można znacznie zwiększyć poprzez wprowadzenie do układu związków organicznych o silnych właściwościach elektronoakceptorowych (np. chinonów lub aromatycznych związków nitrowych), powodujących rodnikowy rozpad wiązań Al-C, nawet w bardzo niskiej temperaturze [48–50]. Inną możliwością jest zastosowanie koinicjatorów w postaci związków metali przejściowych (np. VOCl_3), łatwo ulegających redukcji pod wpływem związków alkiloglinowych [51–53]. Podobnie jak w układach Zieglera-Natta, związek glikoorganiczny alkiluje pochodną metalu przejściowego, jednak utworzone wiązanie jest niestabilne i łatwo ulega homolitycznej dysocjacji, jeśli w układzie jest obecny tetrahydrofuran, monomery akrylowe lub inne silne zasady Lewisa [równanie (15)].



Jedną z interesujących możliwości jakie stwarza ten typ inicjatorów jest powstawanie kopolimerów blokowych wówczas, gdy grupę organiczną w związku glikoorganicznym stanowi oligomer innego monomeru [53].

PODSUMOWANIE

Przedstawione przykłady nie obejmują wszystkich typów polimerów, w syntezie których związki glikoorganiczne mogą pełnić rolę inicjatorów i katalizatorów reakcji. Ograniczono się jedynie do układów, w przypadku których można pokusić się o rozsądną propozycję mechanizmu powstawania centrów aktywnych, co nie zawsze jest możliwe (np. w procesach polimeryzacji cyklicznych estrów kwasu fosfonowego [54, 55], kopolimeryzacji ditlenku węgla z oksetanem [56], bądź też kopolimeryzacji ditlenku siarki z monomerami heterocyklicznymi, katalizowanych przez związki trialkiloglinowe [57]).

W przypadku większości opisanych w literaturze układów przyjmuje się, że pochodne glinu działają jak kwasy Lewisa kompleksujące cząsteczki monomerów, a konsekwencją tego jest zwiększenie właściwości elektrofilowych monomeru oraz jego podatność na atak czynników nukleofilowych: anionów (w polimeryzacji anionowej), atomu tlenu w wiązaniach Al-O (w polimeryzacji koordynacyjnej), cząsteczek nieskompleksowanego monomeru (w polimeryzacji kationowej), bądź też nukleofilowych rodników (w naprzemiennej kopolimeryzacji rodnikowej). W niektórych układach związki glikoorganiczne mogą wpływać na reaktywność centrów aktywnych w wyniku tworzenia kompleksów koordynacyjnych z anionami lub silnie spolaryzowanymi wiązaniemi Al-O, a także wskutek eliminacji anionu chlorkowego z „uspionych” centrów w polimeryzacji kationowej.

Utworzenie kompleksu z monomerem powoduje zwiększenie gęstości elektronowej w sferze koordynacyjnej glinu, co sprzyja heterolitycznemu rozpadowi wiązań Al-O i homolitycznemu rozpadowi wiązań Al-C w kompleksach ze związkami o niewielkiej wartości energii orbitali LUMO.

Obecnie, na skalę przemysłową są wykorzystane jedynie procesy polimeryzacji i kopolimeryzacji epichlorohydryny, tlenku etylenu i tlenku propylenu jako metody produkcji kauczuków (znanych pod handlowymi nazwami Hydrin, Herclor, Gechron, Parel) i flokulantów. Duże nadzieje wiąże się z możliwością wykorzystania tych materiałów jako potencjalnych matryc w stałych elektrolitach polimerowych.

W kilku przypadkach katalizatory glinowe „przegrały” z pochodnymi innych metali, mniej kłopotliwymi w aplikacji. Klasycznym przykładem może być tu 2-ety-

loheksanian cyny(II), który zdominował procesy koordynacyjnej polimeryzacji cyklicznych estrów, choć nie zapewnia możliwości tak precyzyjnego sterowania architekturą powstających polimerów, jak pochodne glinowe. Okazało się również, że bardzo często zwiększenie precyzji syntezy polimerów nie przekłada się na ich atrakcyjne właściwości użytkowe — przykładem może być poliizobutylen o małej polidispersyjności (otrzymywany w polimeryzacji żyjącej), który ma znacznie gorsze właściwości przetwórcze niż klasyczny kauczuk butylowy uzyskiwany w obecności AlCl_3 lub BF_3 [58].

Zbigniew Florjańczyk pragnie podziękować, zmarłemu w roku 1999 Profesorowi Witoldowi Kuranowi, za wprowadzenie w świat związków glineoorganicznych i wiele lat wspólnej pracy w tej dziedzinie.

Andrzej Plichta i Maciej Dębowski dziękują Politechnice Warszawskiej za współfinansowanie tej pracy z grantu 504G/1020/0092.

LITERATURA

- [1] Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H.: *Angew. Chem.* 1955, **67**, 541. [2] Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mantica E., Mazzanti G., Morgaglio G.: *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 1708. [3] Czaja K.: „Poliolefiny”, WNT, Warszawa 2005. [4] Kuran W.: „Principles of Coordination Polymerisation”, John Wiley & Sons Inc., Chichester 2001. [5] Dolgoplosk B. A., Oreshkin I. A., Makovetsky K. L., Tiniakova E., Ostrovskaya I. Y., Kershenbaum I. L., Chernenko G. M.: *J. Organomet. Chem.* 1977, **128**, 339. [6] Quemener D., Héroguez V., Gnanou Y.: „Recent Trends in Macromolecular Engineering Using Ring-Opening Metathesis Polymerization” w „Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications Vol. 1” (red. Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2007, rozdz. 7. [7] Ewen J. A.: „Metallocene Polymerization Catalyst: Past, Present and Future” w „Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties, and Technology Vol. 1” (red. Scheirs J., Kaminsky W.), John Wiley & Sons Inc., Chichester 2000, rozdz. 1. [8] „Late Transition Metal Polymerization Catalysts” (red. Rieger B., Saunders Baugh L., Kacker S., Striegler S.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003. [9] Mason M. R., Smith J. M., Bott S. G., Barron A. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4971. [10] Zurek E., Ziegler T.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 107. [11] Linnolahti M., Severn J. R., Pakkanen T. A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 3331. [12] Duda A., Florjańczyk Z., Hofman A., Słomkowski S., Penczek S.: *Macromolecules* 1990, **23**, 1640. [13] Sosnowski S., Słomkowski S., Penczek S., Florjańczyk Z.: *Makromol. Chem.* 1991, **192**, 1457. [14] Penczek S., Duda A., Kubisa P., Słomkowski S.: „Ionic and Coordination Ring-Opening Polymerization” w „Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications Vol. 1” (red. Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2007, rozdz. 4. [15] Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 1995, **28**, 5981. [16] Hirata M., Kimura Y.: „Structure and properties of stereocomplex-type poly(lactic acid)” w „Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications” (red. Auras R., Lim L.-T., Selke S. E. M., Tsuji H.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2010, str. 59–60. [17] Vandenberg E. J.: *J. Polym. Sci.* 1960, **47**, 486. [18] Vandenberg E. J.: *J. Pure Appl. Chem.* 1976, **48**, 295. [19] Agostini D. E., Lando J. B., Shelton J. R.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. A1* 1971, **9**, 2775. [20] Tani H., Yamashita S., Teranishi K.: *Polymer J.* 1972, **3**, 417. [21] Chen X. H., McCarthy S. P., Gross R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 547. [22] Kuran W., Sobczak M., Lis- toś T., Dębek C., Florjańczyk Z.: *Polymer* 2000, **41**, 8531. [23] Florjańczyk Z., Plichta A., Sobczak M.: *Polymer* 2006, **47**, 1081. [24] Florjańczyk Z., Dębowski M., Plichta A., Ćwil A., Affek M., Chwojnowska E., Kania A.: *Macromol. Symp.* 2011, **308**, 77. [25] Furukawa J., Saegusa T., Fuji H., Kawasaki A., Imai H., Fuji Y.: *Makromol. Chem.* 1960, **37**, 149. [26] Furukawa J., Saegusa T., Tsuruta T., Ohta S., Wasai G.: *Makromol. Chem.* 1962, **52**, 230. [27] Furukawa J., Yamashita S., Maruhashi M., Harada K.: *Makromol. Chem.* 1965, **85**, 80. [28] Hsieh L. H.: *J. Macromol. Sci.-Chem. A* 1973, **7**, 1526. [29] *Pat. USA* 3 585 168 (1971). [30] Rokicki A., Kuran W.: *Makromol. Chem.* 1979, **180**, 2153. [31] Tsuruta T., Innoue S., Ishimori M., Yoshida N.: *J. Polym. Sci. C* 1963, **4**, 267. [32] Mole T., Jeffery E.: „Organoaluminum Compounds”, Elsevier Publishing Co., New York 1972. [33] Lehmkuhl H., Ziegler K.: „Methoden zur herstellung und Umwandlung von Organischen Aluminium-Verbindungen” w „Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)”, tom 13/4, Thieme Verlag, Stuttgart 1970. [34] Ihara E., Young V. G. Jr, Jordan R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 8277. [35] Kitayama T.: „Tacticity” w „Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications Vol. 2” (red. Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim 2007, rozdz. 1. [36] Braune W., Okuda J.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 1433. [37] Billiard C., Carlotti S., Desbois P., Deffieux A.: *Macromolecules* 2004, **37**, 4038. [38] Hatada K., Kitayama T., Ute K.: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 1993, **26**, 99. [39] Nguyen H., Jarvis A. P., Lesley M. J. G., Kelly W. M., Reddy S. S., Taylor N. J., Collins S.: *Macromolecules* 2000, **33**, 1508. [40] De P., Faust R.: „Carbocationic Polymerization” w „Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications Vol. 1” (red. Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2007, rozdz. 3. [41] Bahadur M., Shafer T. D., Ashbaugh J. R.: *Macromolecules* 2000, **33**, 9548. [42] Hadjikyriacou S., Acar M., Faust R.: *Macromolecules* 2004, **37**, 7543. [43] Hirooka M., Yabuuchi H., Iseki J., Nakai Y.: *J. Polym. Sci. A-1* 1968, **6**, 1381. [44] Pasynekiewicz S., Kuran W., Diem T.: *J. Polym.*

Sci. A-1 1969, 7, 2411. [45] Kuran W., Pasynkiewicz S., Florjańczyk Z.: *Makromol. Chem.* 1972, **154**, 71. [46] Kuran W., Pasynkiewicz S., Florjańczyk Z.: *Makromol. Chem.* 1973, **174**, 73. [47] Kuran W., Pasynkiewicz S., Florjańczyk Z., Kowalski A.: *Makromol. Chem.* 1974, **175**, 3411. [48] Florjańczyk Z., Kuran W., Luszyk E.: *Makromol. Chem.* 1978, **179**, 281. [49] Florjańczyk Z., Kuran W., Luszyk E.: *Makromol. Chem.* 1980, **181**, 2279. [50] Florjańczyk Z., Luszyk E., Korenik J.: *Makromol. Chem.* 1985, **186**, 186.

[51] Mazurek V. V., Nesteruk G. T., Merkureva A. V.: *Vysokomol. Soed.* 1969, **3**, 611. [52] Florjańczyk Z., Kuran

W., Pasynkiewicz S., Kasprzak E.: *Makromol. Chem.* 1977, **178**, 1915. [53] Florjańczyk Z., Kuran W., Sitkowska J., Ziółkowski A.: *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 1987, **25**, 343. [54] Kałużyński K., Libiszowski J., Penczek S.: *Makromol. Chem.* 1977, **178**, 2943. [55] Libiszowski J., Kałużyński K., Penczek S.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1978, **16**, 1275. [56] Vandenberg E. J., Robinson A. E.: *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1974, **15**, 208. [57] Schaefer J., Kern R. J., Katnic R. J.: *Macromolecules* 1968, **1**, 107. [58] Penczek S.: informacja bezpośrednia.

3rd WORKSHOP GREEN CHEMISTRY AND NANOTECHNOLOGIES IN POLYMER CHEMISTRY

Kraków, 24–26 września 2012 roku

Organizatorzy konferencji:

- Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
- Biuro Współpracy z Nauką i Biznesem (BWNiB)

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego – dr hab. inż. Aleksander Prociak, prof. Politechniki Krakowskiej

Tematyka konferencji obejmuje:

- Surowce odnawialne i z recyklingu do wytwarzania materiałów polimerowych
- Włókna i polimery naturalne
- Eko-przyjazne materiały polimerowe ze szczególnym uwzględnieniem poliuretanów
- Biodegradację
- Wytwarzanie i modyfikację nanocząstek oraz ich aplikację w kompozytach polimerowych

Język konferencji: język angielski

Terminy:

- Zgłoszenie udziału w konferencji i przysłanie abstraktów – 30 czerwca 2012 r.
- Potwierdzenie przyjęcia abstraktu – 15 lipca 2012 r.
- Zamknięcie rejestracji uczestników – 31 sierpnia 2012 r.

Opłata konferencyjna: do 31 lipca 2012 r. – 500 PLN, po 31 lipca 2012 r. – 600 PLN

(Studenci do 31 lipca 2012 r. – 350 PLN, po 31 lipca 2012 r. – 450 PLN)

Opłata konferencyjna obejmuje: uczestnictwo w konferencji, materiały konferencyjne (w formie elektronicznej), wyżywienie bez śniadań, imprezy towarzyszące.

Opłatę konferencyjną należy przekazać na konto Alior Banku SA, Nr konta: 66 2490 0005 0000 4510 2285 6818, SWIFT: ALBPPLPW (Właściciel konta: BWNiB Os. Akademickie 2/14, 31-866 Kraków), Tytuł przelewu: Nazwisko uczestnika + Workshop BIOPUR2012

Informacje:

dr inż. Sławomir Michałowski, e-mail: spri@indy.chemia.pk.edu.pl

mgr inż. Maria Kurańska, e-mail: mkuranska@indy.chemia.pk.edu.pl

www.bbpm.pk.edu.pl, www.chemia.pk.edu.pl