

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

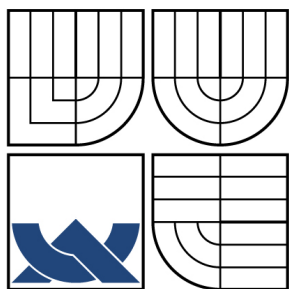
STUDIUM MECHANIZMU A KINETIKY KOORDINAČNÍ POLYMERACE
HEXA-1,5-DIENU
KATALYZOVANÉ FENOXYIMINOVÝM KOMPLEXEM TITANU A MAO

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

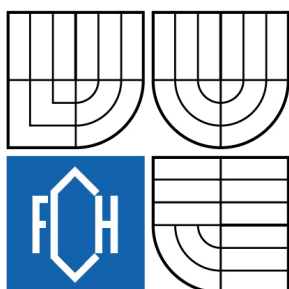
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN ŠEVČÍK

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM MECHANIZMU A KINETIKY KOORDINAČNÍ POLYMERACE HEXA-1,5-DIENU KATALYZOVANÉ FENOXYIMINOVÝM KOMPLEXEM TITANU A MAO

STUDY OF MECHANISM AND KINETICS OF HEXA-1,5-DIENE POLYMERISATION
CATALYZED BY PHENOXY-IMINE TITANIUM COMPLEX AND MAO

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

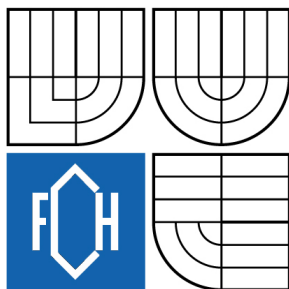
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN ŠEVČÍK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. SOŇA HERMANOVÁ, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0203/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie materiálů	
Student(ka)	Ševčík Jan	
Studijní program	Chemie a technologie materiálů (M2808)	
Studijní obor	Chemie materiálů (2808T004)	
Vedoucí diplomové práce	Mgr. Soňa Hermanová, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce	Ing. Jan Merna, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Studium mechanismu a kinetiky koordinační polymerace hexa-1,5-dienů
katalyzované fenoximinovým komplexem titanu a MAO

Zadání diplomové práce:

Vypracování literární rešerše

Formulování cílů DP

Samostatné provedení polymerací a sledování kinetiky

Interpretace výsledků analýz ^{13}C NMR, GPC, DSC

Formulování možné korelace mezi podmínkami polymerace a mikrostrukturou polymeru

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Jan Ševčík
student(ka)

Mgr. Soňa Hermanová, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem polymerace hexa-1,5-dienu katalyzované fenoxymínovým komplexem titanu (FI Ti) a methylaluminoxanem (MAO) jako kokatalyzátorem. Byl studován vliv koncentrace monomeru, polymerační teploty a poměru kokatalyzátor/katalyzátor na aktivitu systému, polydisperzitu a v některých případech i na strukturu připraveného poly(hexa-1,5-dienu). ^1H NMR spektroskopie prokázala přítomnost methylen-1,3-cyklopentanových (MCP) a vinyl tetramethylenových (VTM) jednotek v řetězci poly(hexa-1,5-dienu). Byla také studována kinetika této polymerace. V poslední části diplomové práce byl připraven kopolymer ethenu s hexa-1,5-dienem se zabudovanými postranními vinylovými skupinami.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on study of polymerization of hexa-1,5-diene catalyzed by phenoxy-imine titanium dichloride (FI Ti) and methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst. Effect of monomer concentration, polymerization temperature and cocatalyst/catalyst ratio on catalytic activity, molecular weights, polydispersities and particularly microstructure of prepared poly(hexa-1,5-diene) was studied. ^1H NMR spectroscopy revealed that the poly(hexa-1,5-diene) microstructure contained methylene-1,3-cyclopentane (MCP) as well as vinyl tetramethylene (VTM) units. Kinetics of this polymerization was studied. Finally, copolymer of ethene and hexa-1,5-diene possessing incorporated pendant vinyl group was prepared.

KLÍČOVÁ SLOVA

hexa-1,5-dien, mikrostruktura, kopolymer, ethen

KEY WORDS

hexa-1,5-diene, microstructure, copolymer, ethene

ŠEVČÍK, J. *Studium mechanismu a kinetiky koordinační polymerace hexa-1,5-dienu katalyzované fenoxymínovým komplexem titanu a MAO*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 52 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Soňa Hermanová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
(podpis studenta)

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych především poděkovat Mgr. Soně Hermanové, Ph.D. za odborné vedení a korektury při psaní této práce, Ing. Janu Peleškovi za pomoc při laboratorní práci a provedení GPC analýz, panu Karlu Štefkovi za rychlé a ochotné vyhotovení laboratorního skla, Ing. Janu Mernovi, Ph.D. za odbornou konzultaci a měření DSC analýz a Ing. Ludmile Mravcové za GPC analýzy.

OBSAH

Úvod.....	7
Teoretická část.....	8
1. Koordinační polymerace	8
2. Zieglerovy-Nattovy katalyzátory	8
3. Další používané katalyzátory	9
3.1 Katalyzátory působící v nepřítomnosti alkylkovů	9
3.2 Metallocenové katalyzátory	9
3.3 Post-metalloceny	10
4. Kokatalyzátory	12
5. Průběh inserce (propagace).....	13
6. Končení (terminace) koordinační polymerace	14
7. Dieny	14
8. Polyinzerce dienů	14
8.1 Polymerace konjugovaných dienů	15
8.2 Polymerace izolovaných dienů (hexa-1,5-dienu).....	16
9. Koordinační kopolymerace	22
10. Koordinační kopolymerace hexa-1,5-dienu	23
Experimentální část	24
1. Přehled použitých technik a metod	24
2. Použité chemikálie	24
3. Polymerace	25
4. Kopolymerace	25
5. Charakterizace produktu	26
5.1 GPC	26
5.2 DSC	26
5.3 NMR.....	27
Výsledky a diskuze.....	28
1. Vliv pořadí dávkování jednotlivých komponent.....	28
2. Vliv poměru kokatalyzátor / katalyzátor (MAO/FI Ti) na polymerační aktivitu.....	28
3. Vliv koncentrace monomeru na polymeraci hexa-1,5-dienu	32
4. Vliv teploty na polymeraci hexa-1,5-dienu.....	33
4.1 Vliv teploty polymerace na mikrostrukturu vzniklého polymeru	33
4.2 Vliv teploty polymerace na polymerační aktivitu	37
5. Studium kinetiky polymerace hexa-1,5-dienu	39
6. Kopolymerace hexa-1,5-dienu s ethenem	43
Závěr.....	45
Seznam použitých zdrojů	46
Seznam použitých zkratk a symbolů	49

Seznam příloh.....	50
Přílohy	51

ÚVOD

Za prvního, kdo cíleně studoval syntézu polymerů je označován L. H. Beekland, který na počátku 20. století studoval kondenzaci formaldehydu s fenolem. V dalších letech se vědci zaměřili především na přípravu dalších pryskyřic a syntetického kaučuku. Ve 30. a 40. letech dochází k velkému rozmachu výroby polymerů a to od organického skla, přes polystyren (PS) a polyethylen (PE) po polyvinylchlorid (PVC).

Po objevu Zieglerových-Nattových katalyzátorů dochází k dalšímu rozvoji výroby polyalkenů. Studium různých katalytických systémů navazujících na tento objev se dále zvětšuje schopnost polymerních chemiků připravovat polymery s předem určenými parametry, tzv. tailor-made polymery.

Jedním z velkoobjemově vyráběných polymerů je PE, který je ceněn pro své rozmanité vlastnosti, jelikož se vyrábí v různých modifikacích od rozvětveného až po lineární s velmi dlouhými řetězci (UHMW-HDPE), ale také pro levnou výrobu. Nevýhodou pro některé aplikace může být jeho nepolární charakter a tedy hydrofóbnost. Možným řešením jak získat materiál s vlastnostmi PE, ale s větší snášenlivostí s polárními molekulami je kopolymerace, umožňující zabudování monomerních jednotek nesoucích polární skupiny do řetězců. V případě živých koordinačních polymerací, které mohou zajistit definovanou délku makromolekul případně bloků v kopolymeru, narážíme na problém účinku polárních látek jako katalytických jedů. Tomu se lze vyhnout použitím komonomerů, které mohou vytvořit monomerní jednotky se skupinami konvertovatelnými na polární. Jedním z možných komonomerů je také hexa-1,5-dien, který vytváří řetězec s postraními vinylovými skupinami. Vinylové skupiny lze pak převést na skupiny s hydroxyly.

Cílem této práce bylo studium polymerace hexa-1,5-dienu pomocí katalytického systému fenoxymínového komplexu titanu a methylaluminoxanu, který byl již úspěšně otestován pro polymeraci ethenu. [1]

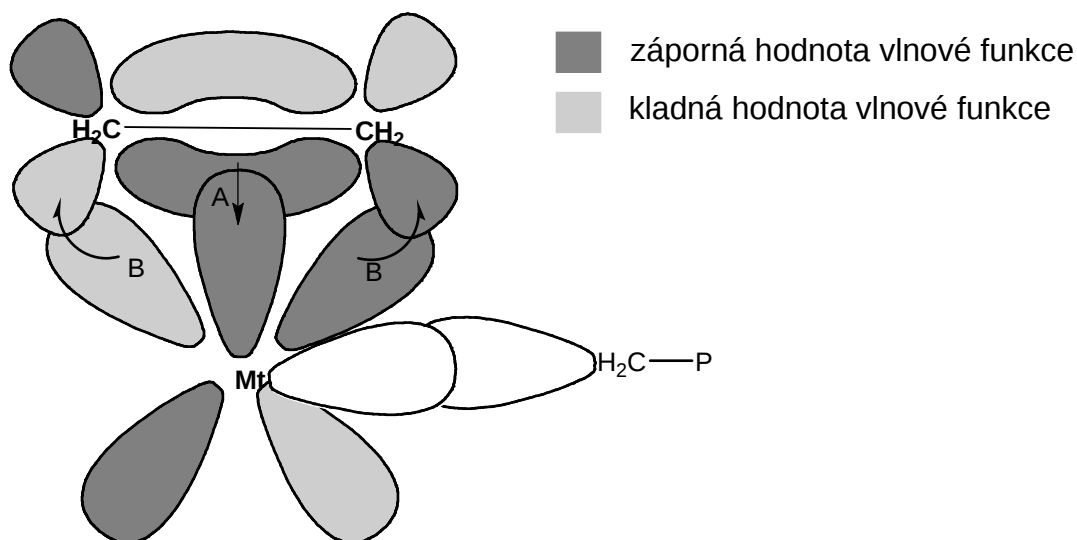
TEORETICKÁ ČÁST

1. Koordinační polymerace

Polymerace mohou být klasifikovány podle druhu aktivního centra na radikálové, iontové (kationtové a aniontové) a koordinační. Nejstarším a nejlépe prostudovaným odvětvím je radikálová polymerace. Koordinační polymerace je nejmladším oborem, neméně však důležitým. Ve velké míře je koordinační polymerace využívána pro výrobu polyalkenů (polyolefinů) a vyrábí se jí miliony tun polymeru ročně.

Základem rozvoje koordinačních polymerací bylo objevení Zieglerových-Nattových katalyzátorů v šedesátých letech dvacátého století. Objev katalytického systému na bázi TiCl_4 a Et_2AlCl byl uskutečněn Karl Zieglerem, který v roce 1953 v Institutu Maxe Plancka v Mülheimu úspěšně polymeroval ethen na vysokohustotní polyethylen za standardního tlaku a laboratorní teploty [2]. V roce 1954 Giulio Natta na Polytechnickém institutu v Miláně zjistil, že titan i v nižším oxidačním stupni jako TiCl_3 je schopen polymerace a dokáže polymerovat propen na semikrystalický polypropylen [3]. Oběma vědcům byla společně za tento objev v roce 1963 udělena Nobelova cena za chemii. Zieglerovy i Nattovy systémy jsou dnes sloučeny v souborný celek – ZN katalyzátory.

Při koordinační polymeraci jsou využívány neobsazené (vakantní) d-orbitaly přechodového kovu, který představuje centrální atom v katalytickém komplexu. Do vakance se koordinuje dvojná vazba monomeru (Obr. 1) a následně dochází k jeho inzerci do vazby uhlík-kov (přítomna na katalyzátoru) a tím k růstu řetězce.



Obr. 1 Donace π -elektronu (A) dvojné vazby monomeru do d-orbitalu kovu a zpětná donace (B) elektronu z d-orbitalů kovu do antivazebných π -orbitalů uhlíkových atomů [4]

2. Zieglerovy-Nattovy katalyzátory

Jsou to systémy alkylových sloučenin kovů 1. až 3. skupiny (převážně organohlinité sloučeniny a sloučeniny Zn, Mg, Be, Li) se solemi kovů 4. až 8. skupiny (a to hlavně Ti, V, Cr, Co, Ni, a W). Pro daný monomer musí být zvolen vhodný katalytický systém, který zaručí požadovaný průběh polymerace a stereochemickou strukturu polymeru. Problémem ZN katalyzátorů jsou rezidua komplexu v produktu (polymeru), které pak mohou způsobit v přítomnosti kyslíku jeho degradaci. Mezi možná řešení patří použití malého množství silně

aktivního katalyzátoru nebo nanesení katalyzátoru na nosič. Pro nosičové varianty katalyzátorů jsou používány deriváty oxidů přechodových kovů nanesených na povrchu siliky nebo aluminy. Tento typ katalyzátorů je používán pro průmyslovou výrobu polyethylenu například v podobě oxidu chromu naneseného na oxidu křemičitém. Moderní Zieglerovy-Nattovy katalyzátory jsou směsi pevných a kapalných látek často obsahujících $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ a pro polymerace propenu různé vnitřní i vnější donory (ethylbenzoát, silany, étery) za účelem zvýšení takticity produktu [5]. Jelikož jsou ZN katalyzátory komplexní systémy s relativně jednoduchými ligandy a různě aktivními centry, může být struktura polymeru kontrolována jen do omezeného stupně.

3. Další používané katalyzátory

3.1 Katalyzátory působící v nepřítomnosti alkylkovů

Dalším druhem katalyzátorů jsou koordinační sloučeniny aktivní bez alkylkovů tzv. „Metal Alkyl Free“ katalyzátory (MAF). Jedním z nejvýznamnějších je Phillipsův katalyzátor vzniklý impregnační nosiče (siliky) sloučeninami chromu.

Jde o některé přechodové kovy a jejich sloučeniny s organickými ligandy (např. pro polymeraci propenu $\text{Pd}(\text{CN})_2$ a pro polymeraci butadienu $(p\text{-Allyl})_2\text{CoI}$). Aktivace je prováděna proudem suchého vzduchu s přísadkou CO. [6]

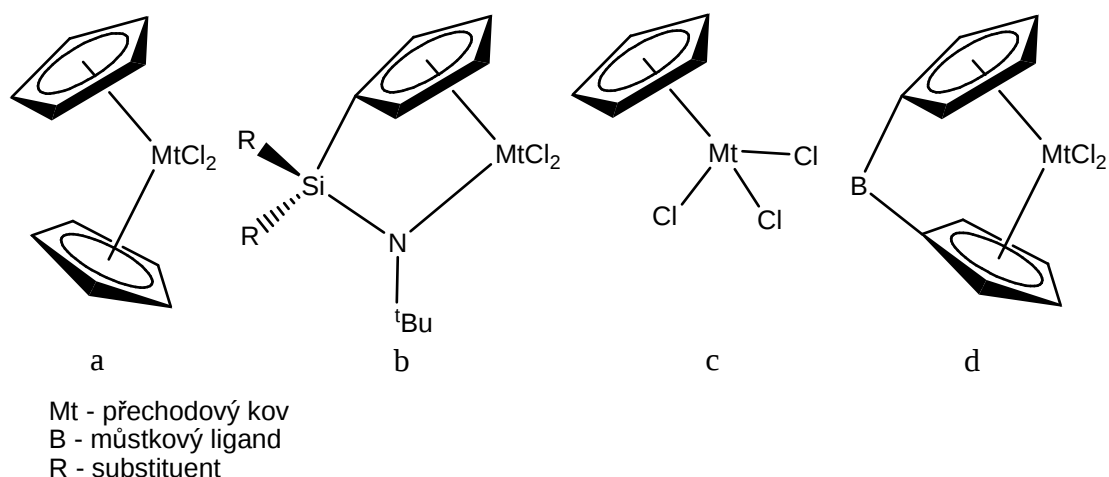
3.2 Metallocenové katalyzátory

Prvním metallocenem, připraveným v roce 1951 byl ferrocen [7]. Později byly metalloceny použity jako katalyzátory pro koordinační polymeraci, ale ve srovnání s původními ZN systémy vykazovali nižší polymerační aktivitu. Jejich potenciál byl odhalen až po objevení MAO (methylaluminoxan) se kterým se jejich polymerační aktivita mnohonásobně zvýšila.

Podle definice IUPAC jsou metalloceny sloučeniny, které obsahují dva cyklopentadienylové ligandy koordinované na přechodový kov tak, že vytváří sendvičovou strukturu. Jako katalytické prekurzory bývají nejčastěji používány dihalogenidy (chloridy, bromidy) metallocenů. Další odlišností metallocenových komplexů od ZN katalyzátorů je jejich rozpustnost v uhlovodíkových rozpouštědlech, kde tvoří pouze jeden typ aktivního centra tzv. „single-site“ a jejich chemická struktura může být lehce modifikována. Navíc dosahují 10 – 100 krát vyšších hodnot polymerační aktivity. [8]

Použitím metallocenových katalyzátorů bylo poprvé možné připravit PE, PP a kopolymery s úzkou distribucí molekulových hmotností, syndiotaktický polypropylen (s výtěžky v rozmezí technického měřítka), syndiotaktický polystyren, cyklopolymerizovaný hexa-1,5-dien, kopolymery cykloalkenů (COCs), opticky aktivní oligomery a kompozitní materiály biomasy, práškových kovů s polyalkeny. Pomocí systému roztoku metallocenu a MAO mohou být pokryty organické nebo anorganické částice (škrob, celulóza, křemen, práškový kov) polyalkenovým filmem. Na částice je nanášena vrstva aluminoxanu a v roztoku příslušného metallocenu a monomeru dochází přímo na částicích k polymeraci. [9]

Metalloceny mohou být podle struktury rozděleny do čtyř skupin (viz. Obr. 2): „bent“ metalloceny s lomenou strukturou (a), CGC metalloceny (b), „half“ metalloceny (c) a „ansa“ metalloceny s můstkovým ligandem (d).



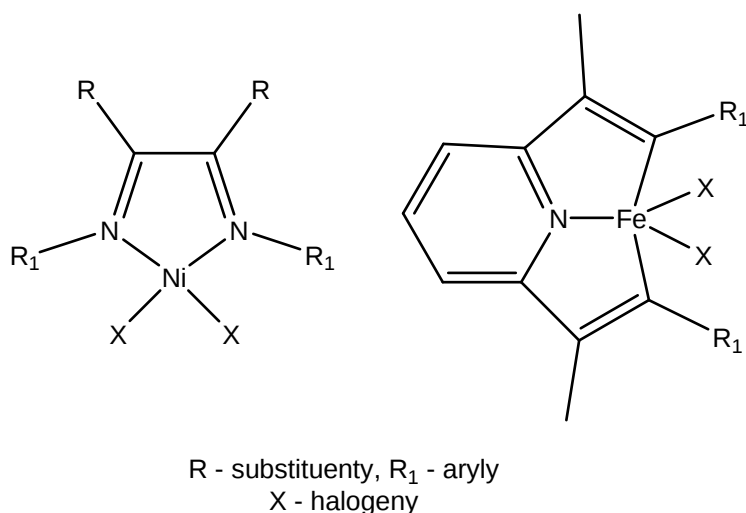
Obr. 2 Strukturní typy metallocenových katalyzátorů

3.3 Post-metalloceny

Katalyzátory pro polymeraci alkenů objevené po metallocenech se označují jako tzv. katalyzátory Kaminského typu, příp. post-metalloceny a pozornost si zaslouží tři hlavní skupiny těchto komplexů.

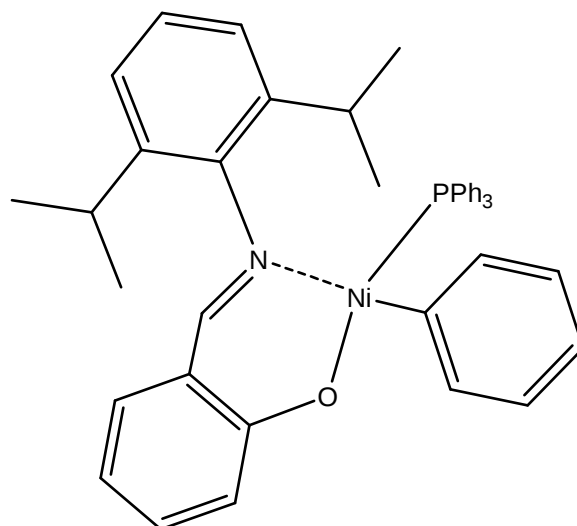
Prvními z těchto nových katalyzátorů byly planární diiminové komplexy niklu a paladia, které v devadesátých letech popsal Brookhart. Vznik těchto katalyzátorů byl podnícen hledáním vhodného systému schopného kopolymerace ethenu s polárními komonomery, což do té doby metallocenové katalyzátory neumožňovaly. Kromě této schopnosti lze s Brookhartovými katalyzátory homopolymerovat ethen za vzniku polyethylenů s různými strukturami. V závislosti na reakčních podmínkách lze dosáhnout od vysokohustotního lineárního polyethyleny po rozvětvené uhlovodíkové oleje. Vznik rozvětvení je způsoben propagačním mechanismem nazývaným “chain walking”. [8]

Další studium těchto katalyzátorů Gibsonem, Brookhartem a Benettovou vedlo k rozšíření o bisiminopyridylové komplexy železa a kobaltu, u nichž však již nebyl pozorován “chain walking”. [10]



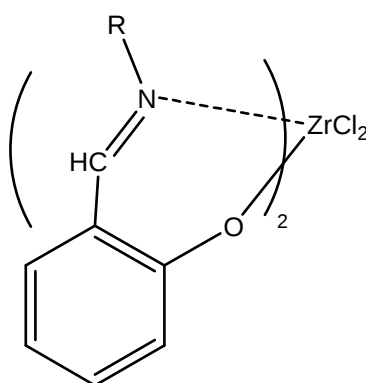
Obr. 3 Brookhartovy katalyzátory, vlevo pro Ni a Pd a vpravo pro Fe a Co

Druhá skupina komplexů řadící se mezi post-metalloceny byla poprvé připravena Grubbsem a Johnsonovou. Jde o katalyzátory obsahující Lewisovskou kyselinu jako postranní funkční skupinu, kterou lze zabudovat na vznikající polymerní řetězec, což je možné využít k jeho funkcionalizaci. [10]



Obr. 4 Příklad Grubbsova katalyzátoru

Do třetí skupiny post-metallocenů patří cheláty zirkonia s ligandem tvořeným aldehydem kyseliny salicylové a iminem obsahující donorové atomy O, N příp. S, poprvé připravené Teranem Fujitou, po němž je tato skupina katalyzátorů pojmenována. Fujitova skupina studium těchto chelátů rozšířila i na komplexy Ti, Hf a dalších kovů. FI katalyzátory, jak se také označují, se používají především pro polymerace ethenu a propenu. Původ označení FI katalyzátory je z japonské nomenklatury “Fenokishi-Imin Haiishi” (fenoxyiminový ligand), ale také symbolizuje Fujita group Invented catalysts. [11]



Obr. 5 Příklad Fujitova katalyzátoru

Tyto FI komplexy po aktivaci příslušným kokatalyzátorem (nejčastěji MAO) poskytují jedinečné polymerační katalyzátory umožňující získat polymerní produkty s definovanou molekulovou hmotností a připravit isotaktický a syndiotaktický PP nebo ultra vysokomolekulární kopolymer ethenu s propenem. Katalyzují živou polymeraci ethenu a propenu za zvýšených teplot. Umožňují také kontrolu morfologie vznikajícího polymeru (např. v kombinaci FI katalyzátoru s $MgCl_2$ lze připravit PE s vysokou kontrolou velikosti

částic). Lze některé z nich také použít v kombinaci s příslušným přenašečem (např. diethyl zinek) a to při zachování živosti polymerace. Objev těchto katalyzátorů lze oprávněně považovat za velký pokrok v polymerační katalýze a syntéze polymerů. [11]

Mimo uvedených typů katalyzátorů je pro polymerace alkenů zkoumáno mnoho dalších koordinačních sloučenin obsahujících přechodový kov a různé organické ligandy.

4. Kokatalyzátory [12]

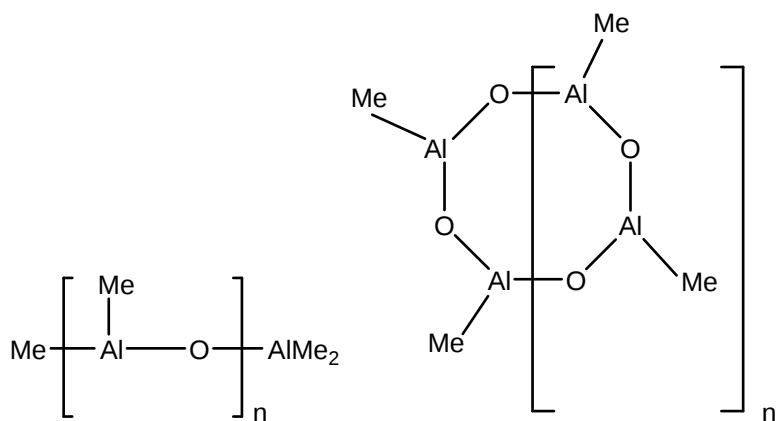
Jsou to látky, které se společně s katalyzátorem podílí na vytvoření polymeračně aktivního centra. Jde především o alkylkovy kovů z 1. – 3. skupiny periodické tabulky. Nejčastěji jsou používány alkylkovy hliníku: trimethylaluminium (TMA), triethylaluminium (TEA), diethylaluminiumchlorid (DEAC), triisobutylaluminium (TiBA) a další. Dnes je však jedním z nejvýznamnějších kokatalyzátorů především v systému s metalloceny a post-metalloceny methylaluminoxan (MAO).

Manyik a kol. v roce 1966 jako první ukázali, že aluminoxany s alkylovými skupinami jsou vysoce aktivními kokatalyzátory pro polymeraci alkenů v kombinaci s metalloceny kovů IV., V. a VI. skupiny periodické soustavy prvků. Na tuto práci navázali Mayer, Breslow a Kaminsky, kteří dokumentovali zvýšení aktivity systému metallocen/alkylaluminium po přidání malého množství vody. Roku 1980 Kaminsky s jeho spolupracovníky použili oligomerní methylaluminoxan (MAO), jako kokatalyzátor a v kombinaci s metallocenem získali vysoce aktivní katalytický systém pro polymeraci ethenu. [8]

Od roku 1980 bylo publikováno mnoho prací zabývajících se problematikou aktivity systémů metallocen/alkylaluminoxan, ale většina byla zaměřena na vývoj metallocenů se zabudovanými substituenty umožňující kontrolu stability a rozpustnosti katalytického prekurzoru a získání polymeru se žádanou strukturou. Jen malá část studií se zabývala konkrétně problematikou alkylaluminoxanů, tyto látky jsou až dosud brány spíše jako tzv. “černé skříňky” neboť jejich struktury a všechny funkce při propagaci nejsou zcela známy.

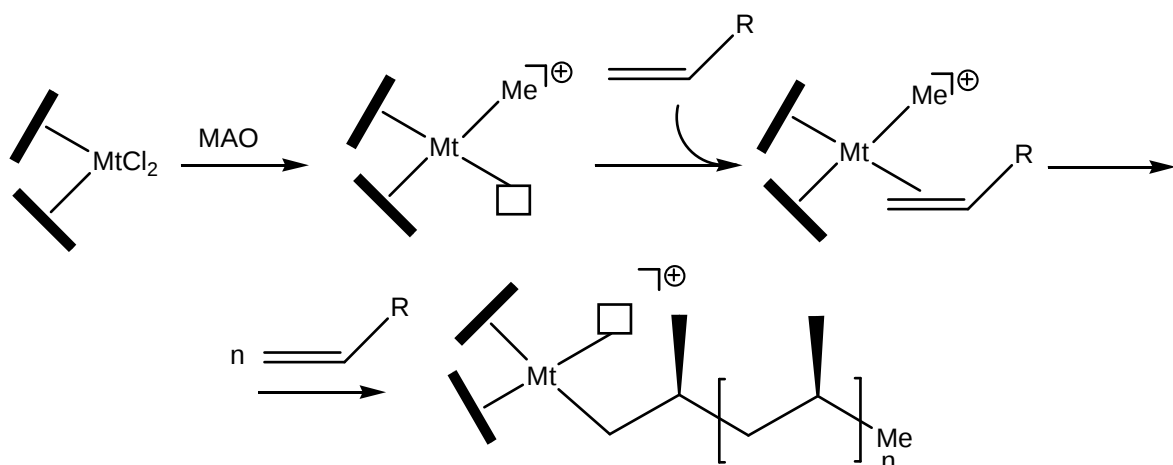
Alkylaluminoxany jsou oligomerní sloučeniny, které mohou být popsány obecnými vzorci: $[(R)Al(O)]_n$ a $R[(R)Al(O)]_nAlR_2$, kde R jsou alkyly (do C5) a n nabývá hodnot od 1 do 20. Jedny z nejjednodušších navržených struktur MAO jsou naznačeny na Obr. 6, kde má hliník koordinační číslo 3, což je v těchto sloučeninách velmi vzácné. Častěji bývá toto číslo 4 a struktura se stává složitější.

Alkylaluminoxany mohou být připravovány mnoha způsoby. Preferovaný je však způsob, kdy se malé množství vody dostává do styku s roztokem trialkylaluminia ve vhodném organickém rozpouštědle. Alternativními metodami jsou reakce AlR_3 s hydratovanými solemi (např. hydratovaný $Al_2(SO_4)_3$). Byly však již objeveny metody přípravy alkylaluminoxanů bez hydrolyzy a to například reakcí AlR_3 s CO_2 nebo PbO .



Obr. 6 Navrhnuté strukturní jednotky methylaluminoxanu

Hlavním předpokladem pro vznik aktivního centra je methylace dihalogenidu metallocenu methylaluminoxanem. V dalším kroku buď $\text{Cl}-$ nebo CH_3- jsou přeneseny z metallocenu na hliníkové centrum v MAO, takto se vytvoří metallocenový kation a MAO anion.



Obr. 7 Navržený mechanismus vzniku aktivního centra z metallocenu a methylaluminoxanu s navazující propagační reakcí, pro zjednodušení je MAO anion vynechán

Jako kokatalyzátory jsou dále používány organické boráty a borany nesoucí perfluorované arylové skupiny a jiné organokovy.

5. Průběh inserce (propagace)

Bylo navrženo několik hypotéz o průběhu inserce při koordinačních polymeracích. Mezi hlavní akceptované patří tři návrhy. Schémata znázorňující principy uvedených mechanismů jsou součástí přílohy.

Podle Cosseeho [14] probíhá inserce na monometalickém centru a v posledním kroku dochází k migraci rostoucího řetězce a tím k obnovení orientace vakantního orbitalu, což je způsobeno krystalickou strukturou katalyzátoru.

Další hypotézu, která však počítá s bimetalickým centrem navrhli Rodriguez a Van Looy [15]. Růst řetězce, ale opět probíhá pouze na přechodovém kovu.

Třetí teorií je Ivinova [16], která považuje inserci monomeru do vazby kov–uhlík za mnohem méně pravděpodobnou než do vazby kov–vodík. Zakládá se na podobném mechanismu, jako disproportionace.

6. Končení (terminace) koordinační polymerace

Terminace koordinační polymerace může být dosaženo použitím donorů, které zabrání koordinaci dalšího monomeru do aktivního centra. Přítomnost solvatačních činidel (THF, DEE) v reakčním prostředí vede k deaktivaci center.

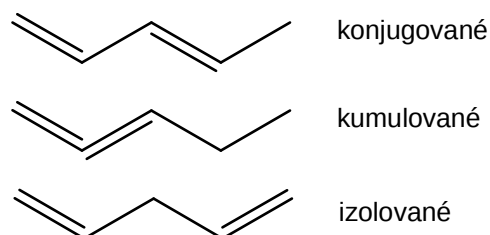
Solvolyzující činidla (voda, alkoholy) ruší silně polární vazbu mezi kovem a uhlíkem vznikajícího řetězce. Část činidla s parciálním kladným nábojem se naváže na konec řetězce a na katalyzátor záporně nabitá část. Nukleofilní částí činidla bývají nejčastěji ionty OH⁻, RO⁻, po jejichž navázání dochází k deaktivaci růstového centra. Tato činidla však také atakují organokov (kokatalyzátor) a oba účinky působí aditivně. [6]

Může také dojít k nežádoucí terminaci centra přenosem řetězce polymeru z katalyzátoru na organokov (kokatalyzátor). Tento jev objevil Natta se spolupracovníky a využil jej při polymeraci propenu přidáním Et₂Zn k systému TiCl₃-Et₃Al za účelem získání polymeru o konstantní molekulové hmotnosti. [17]

Et₂Zn se spotřebovával reakcí: [kat]–polymer + Et₂Zn → [kat]–Et + polymer–ZnEt .

7. Dieny

Základní dělení alkadienů je založeno na vzájemné poloze dvojných vazeb viz. Obr. 8.



Obr. 8 Rozdělení dienů

Konjugované dieny jsou difunkčními monomery a polymerují relativně jednoduchým mechanismem. Nejvíce jsou používány butadien, isopren a chloropren. Příkladem konjugovaného polydienu je poly-cis-1,4-isopren, což je přírodní kaučuk.

Nekonjugované dieny s izolovanými vazbami jsou čtyřfunkční monomery, které se mohou na aktivní centrum vázat dvakrát, jako by byly dvojně vazby samostatné a tím může dojít k jejich cyklizaci. Mezi dieny s izolovanými dvojnými vazbami patří např. hepta-1,6-dien nebo hexa-1,5-dien. Nekonjugované dieny s kumulovanými vazbami jsou jako monomery pro polymerace málo používány.

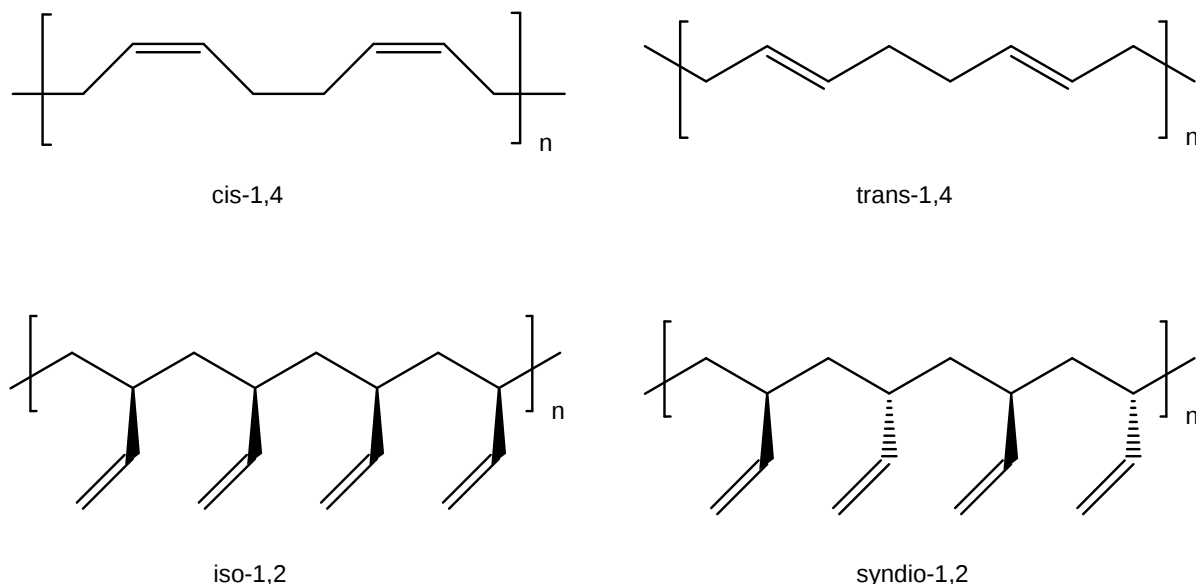
8. Polyinzerce dienů

Při stereochemii koordinační polymerace dienů hraje roli více faktorů než při polymeraci vinylových monomerů. Rozdíl v inserci konjugovaných a nekonjugovaných dienů vychází ze samotné podstaty konjugovaných dvojných vazeb resp. delokalizovaných π elektronů. Konjugované dieny nejčastěji podstupují adici 1,4 a vytvoří uvnitř řetězce novou dvojnou vazbu. Naproti tomu nekonjugované dieny podstupují 1,2 adici nebo 2,1 adici a pokud

zachovaná dvojná vazba podstoupí také adici vzniká řetězec bez postranních dvojných vazeb. [18]

8.1 Polymerace konjugovaných dienů [18]

Možnost polymerace 1,3-dienů byla zkoumána pomocí různých iniciátorů a to radikály, anionty a pomocí sloučenin přechodových kovů. Různé iniciátory a reakční podmínky ovlivňují strukturu vzniklého polymeru. Možné struktury poly(buta-1,3-dienu) jsou na Obr. 9.



Obr. 9 Druhy možných strukturních jednotek v poly(buta-1,3-dienu)

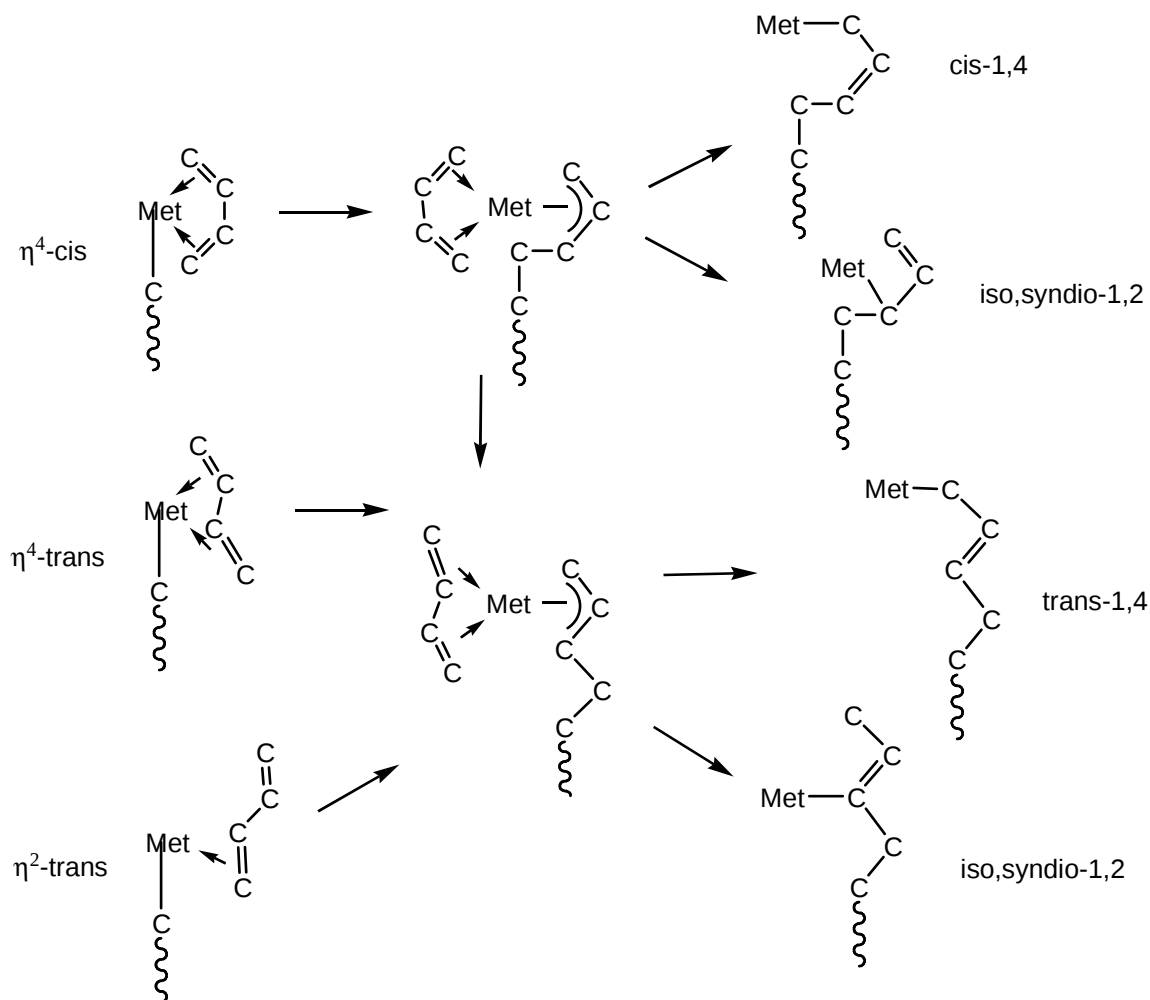
První dva druhy strukturních jednotek jsou specifické pro polymery dienu, zatímco druhé dva mohou být formálně považovány za polymery ethenu nesoucího vinylovou skupinu ethylenu. Syntéza poly(cis-buta-1,4-dienu) je důležitou částí studia polymerace dienů a to především pro jeho průmyslové využití jako syntetického kaučuku.

Objev selektivní polymerace buta-1,3-dienu pomocí ZN katalyzátorů produkujících cis-1,4-polymer podněcoval studium polymerací konjugovaných dienů, díky němuž jsou známy katalytické systémy produkující různé struktury polybutadienu. Příklady těchto katalytických systémů jsou uvedeny v tabulce (Tab. 1). [18]

Tab. 1 Procentuální zastoupení konformací v polybutadienu pro jednotlivé katalyzátory

Katalytický systém	Konformace a její zastoupení v procentech		
	cis-1,4	trans-1,4	1,2
CoCl ₂ /AlEtCl ₂ /H ₂ O	98	1	1
VOCl ₃ /AlEt ₂ Cl		97 - 98	2 - 3
Co(acac) ₃ AlR ₃ /CS ₂			>99 (syndio)
Cr(acac) ₃ AlR ₃			80 – 85 (iso)

Schématické znázornění tvorby jednotlivých konformací v poly(buta-1,3-dienu) je naznačeno na Obr. 10.

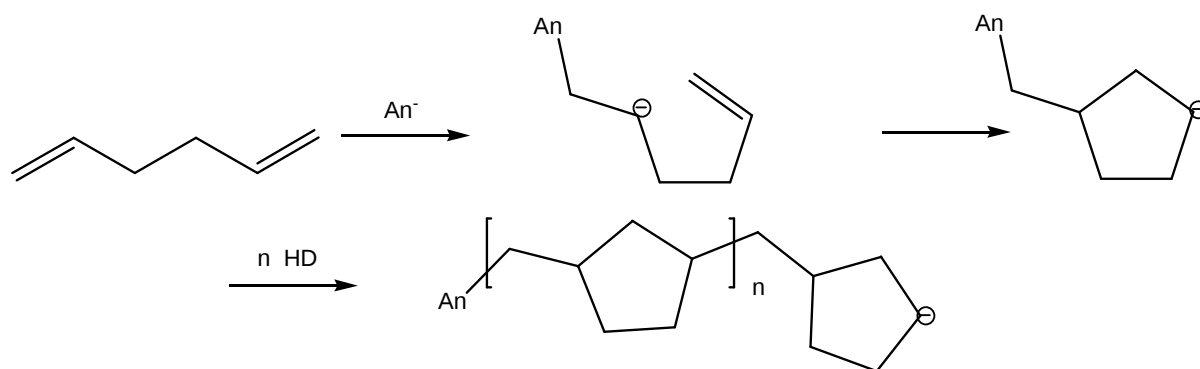


Obr. 10 Schéma tvorby jednotlivých konformací v polybutadienu

8.2 Polymerace izolovaných dienů (hexa-1,5-dienu)

Polymerace nekonjugovaných dienů poskytuje obdobně jako konjugované dieny 1,2-polymery, které však mají postranní vinylové skupiny. Druhou možností zabudování nekonjugovaných dienů do řetězce je cyklopolymerace.

Prvními kdo polymerovali hexa-1,5-dien pomocí ZN katalyzátoru byly Marvel a Stille. [19] Použili systém $\text{TiCl}_4/\text{TiBA}$ v poměru 1:3 za laboratorní teploty. Po mnohahodinové polymeraci získali bílý, tuhý kaučukovitý polymer ze 40 % rozpustný v benzenu. Předpokládali vznik methylenicyklopentanových jednotek a to následujícím krokovým mechanismem obsahujícím inserci první dvojně vazby a dále sekvenci cyklizační inserce. (viz. Obr. 11)



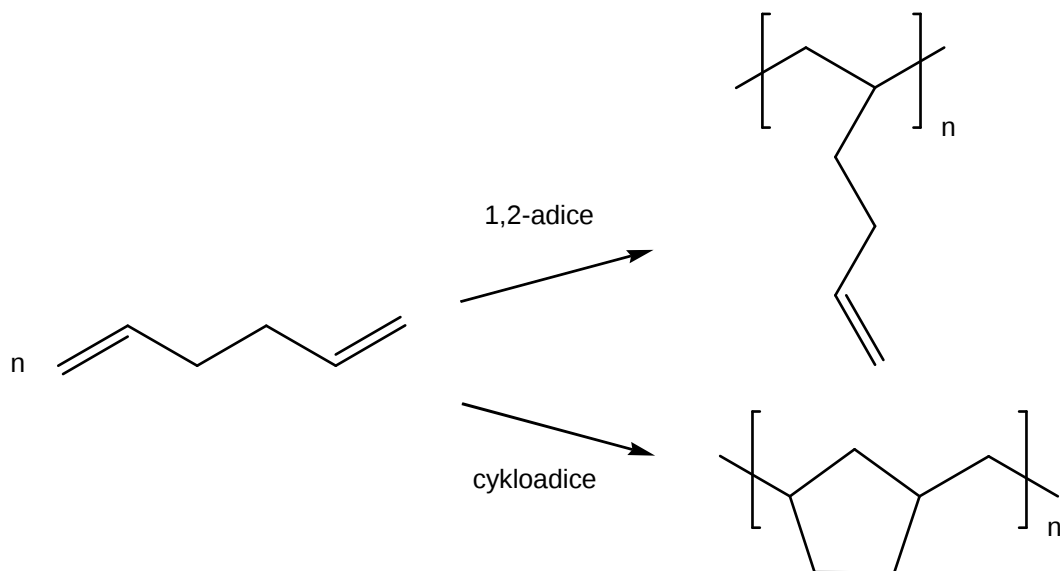
Obr. 11 Mechanismus polymerace hexa-1,5-dienů navržený Marvelem v roce 1957

Polymer analyzovali pomocí IR spektroskopie, která prokázala obsah 5-8 % monomerních jednotek se zachovanou zbývající dvojnou vazbou.

Později v 70. letech problematiku polyinzerce hexa-1,5-dienů studoval Makowski [20], který stejně jako Marvel a kol. informoval o nízké aktivitě při použití katalytického prekursoru $TiCl_4$ a neúplné cyklizaci.

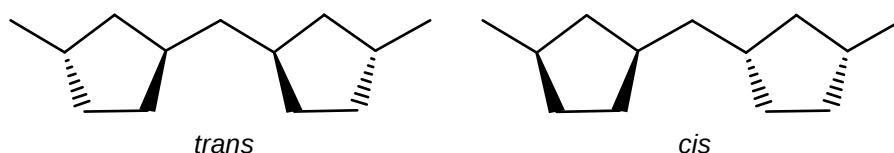
Jinou teorii mechanismu cyklopolymerace než Marvel vytvořil Boor [21] a to jednokrokovou obsahující přechodový stav s koordinací obou vazeb. Tato teorie však byla později shledána nepravděpodobnou.

Důkladněji mikrostrukturu poly(hexa-1,5-dienů) analyzovali Cheng a Khasata [22] a to ^{13}C NMR spektroskopii. Polymerovali hexa-1,5-dien pomocí systému $TiCl_3/DEAC$ v poměru 1:2 a získali polymer s jednoduchým NMR spektrem, ze kterého byla získána informace o plné cyklizaci. Nicméně připustili, že je možný i druhý způsob inserce a to 1,2-adice.



Obr. 12 Možnosti inserce hexa-1,5-dienů podle Chenga a kol.

Jako první také publikovali informace o cis, trans izomerii vzniklých cyklopentanových jednotek. Analyzovaný polymer měl poměr cis/trans izomerů 54:46, tedy velmi blízký jedné.

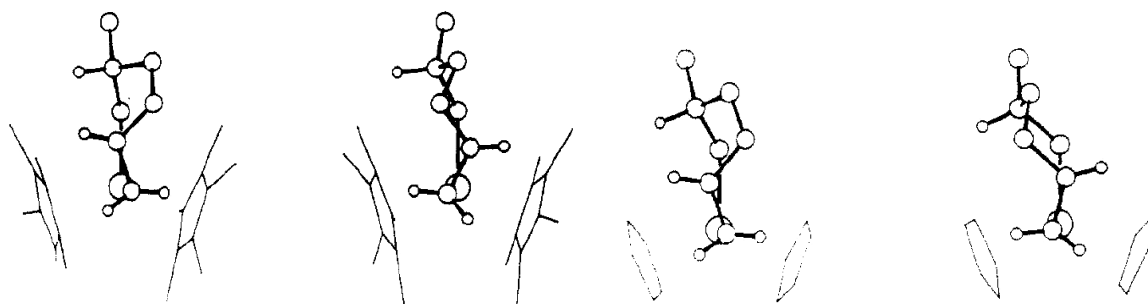


Obr. 13 Izomerie cyklopentanových jednotek

Waymouth a kolektiv [23] dále studovali polymeraci hexa-1,5-dienu (HD) a pokusili se o kopolymeraci s propenem. V roce 1990 Waymouth publikoval polymeraci HD se systémem Cp_2ZrCl_2 a Cp_2ZrMe_2 s kokatalyzátorem methylaluminoxanem v poměru Al/Zr 2500. Při polymeraci bez rozpouštědla dosáhl 99% cyklizace. Z analýzy získaného polymeru byla získána informace o větším (80%) zastoupení trans izomeru. Tento fakt zdůvodnili zaujímáním ekvatoriální pozice v pseudo-židličkové konformaci přechodového stavu při cyklizaci. Při větším sterickém bránění (použití katalyzátoru s $\text{Cp}^* =$ pentamethylcyklopentadienylem) však již detekovali převahu cis izomeru (až 70 %).

Další studie Waymouthova kolektivu [24] vedly k přípravě polymeru s chirálními uhlíky. Stanovili dvě kritéria pro chiralitu vzniklého polymeru a to 1) polymer musí být převážně isotaktický; 2) polymer musí obsahovat převážně trans kruhy. Při této studii použili katalyzátory Brintzingerova typu $(\text{EBI})\text{ZrX}_2$ a $(\text{EBTHI})\text{ZrX}_2$ a dospěli k závěru, že cis, trans izomerie je převážně ovlivňována velikostí katalytického prekursoru, což se shoduje s předešlou studií.

V roce 1993 Cavallo a kol. [25] ve spolupráci s Waymouthem publikovali výsledky studie diastereoselektivity při polymeraci HD. V této studii použili výsledky z polymerací HD systémy různých zirkonocenů s MAO a dále se pokoušeli pomocí modelů aktivních center spočítat pravděpodobnost vzniku možných konformací cyklopentanových kruhů. V rámci jejich katalytického modelu připustili dvoukrokový mechanismus navržený Marvelem s Garrisonem jako jediný energeticky uskutečnitelný. Z důvodu objemnosti aromatických ligandů není dostatečné místo pro současnou koordinaci rostoucího řetězce a dvou dvojných vazeb monomeru, jak navrhoval Boor. Jejich výpočty založené na nevazebných interakcích v modelu pro cyklizační krok polymerace HD ukázali možnost několika konformací s minimem energie. Konkrétně z analýzy s (R)-2-methyl-5-hexenylových skupin na atomu kovu bez substituentů navrhli trans-židličkovou konformaci, která je meziproduktem podobajícím se židličkové konformaci cyklohexanu, ve kterém substituent (rostoucí řetězec) zaujímá pseudoekvatoriální pozici. (viz. Obr. 14) Tato konformace je mírně favorizována. Přítomnost cyklopentadienylových kruhů vede k nefavorizované nejstabilnější cis konformaci, což jsou cis-židličková a cis-lodičková-1 konformace, ve kterých řetězec zaujímá pseudoaxiální pozici. Důsledkem toho vzrůstá trans specifita s ohledem na "bare" model (bez substituentů). V přítomnosti Cp^* kruhů vedou sterické interakce ligandů k nefavorizované trans-chair konformaci ve vztahu k cis-twist konformaci, která se stává nejstabilnější. Výsledný model se tak stává cis-specifický. Tyto modely podložili experimentálními výsledky.



Obr. 14 Konformace (R)-2-methyl-5-hexenylových skupin koordinovaných na Zr atom s minimální energií. Vlevo pro metallocen s Cp* kruhy favorizovaná cis-twist konformace a trans-chair konformace. Vpravo pak pro metallocen s nesubstituovanými Cp kruhy cis-twist konformace a favorizovaná trans-chair konformace. [25]

V roce 1995 Baird a Wang [26] publikovali článek, ve kterém mimo jiné informovali o cyklopolymeraci HD pomocí systému $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ za laboratorní teploty, ze které získali neúplně rozpustný polymer, což indikovalo jeho částečné zesítnění. Při větším zředění polymerační směsi získali elastičtější polymer o nižší teplotě tání. Pomocí ^{13}C NMR spektroskopie detekovali přítomnost zbylých dvojných vazeb. Při analýze pomocí DSC zaznamenali při 160 °C exotermní pík spojený se zesítněním, které se projevilo snížením rozpustnosti vzorku. Dále tedy vypožadovali souvislost mezi koncentrací monomeru v reakční směsi a stupněm zesítnění. Při vyšší koncentraci monomeru získali méně rozpustný polymer a tedy více zesítněný.

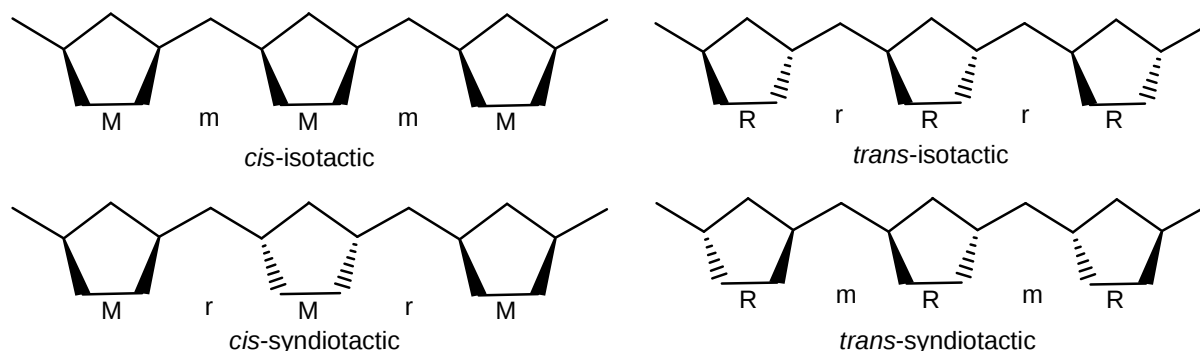
Mori a kolektiv [27] studovali polymeraci HD metodou „Stopped-flow“, při které je reakce provedena během extrémně krátké doby (např. 0,1 s). Při takto krátké době polymerace se aktivní centrum téměř nemění a katalytická deaktivace a přenosy jsou minimální. Lze tedy dosáhnout živé polymerace, která je žádána pro syntézu tzv. “tailor-made” polymerů. Jako katalytický systém použili heterogenní katalyzátor na bázi titanu s MgCl_2 a kokatalyzátor TEA. Polymerace prováděli s reakčními časy do 0,2 s a za těchto podmínek docílili lineárního růstu molární hmotnosti, výtěžku i aktivity v závislosti na čase. Při vyšších časech jako je 1 s se již uplatňovaly přenosy, což se projevilo na nelineárním průběhu uvedených závislostí a podstatným rozšířením distribuce molekulových hmotností. Polymer, který získali obsahoval cyklické i nezacyklené monomerní jednotky a zjistili, že mikrostruktura získaného polymeru je silně závislá na katalytickém systému a polymeračních podmínkách. Při době polymerace 0,1 s získali polymer s 92% podílem cyklických strukturních jednotek o poměru cis/trans izomerů 58/42.

Opět k podobnému poměru cis/trans izomerů blízkému 1:1 dospěli Sernetz a Waymouth [28] při polymeraci HD katalytickým systémem monocyklopentadienylového metallocenu na bázi Ti a MAO. Dále pozorovali snižování katalytické aktivity se vzrůstající koncentrací monomeru a také snižování množství cyklických jednotek se zvyšováním koncentrace monomeru. Tyto závislosti jsou projevem soupeření mezi intramolekulární cyklizací a inzercí. Snížení aktivity katalyzátoru je projevem snížení rychlosti inserce.

Kim a kol. [29] srovnávali tři katalyzátory různých typů při polymeraci HD. Šlo o syndiospecifický $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrMe}_2$, isospecifický $\text{rac}(\text{EBI})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ a aspecifický Cp^*ZrMe_2 . U všech těchto katalyzátorů se objevila závislost míry cyklizace na teplotě. U prvních dvou katalyzátorů byl stupeň cyklizace úměrný teplotě a u třetího byla tato závislost právě opačná. Citlivost cis/trans izomerie na teplotě se projevila pouze u třetího

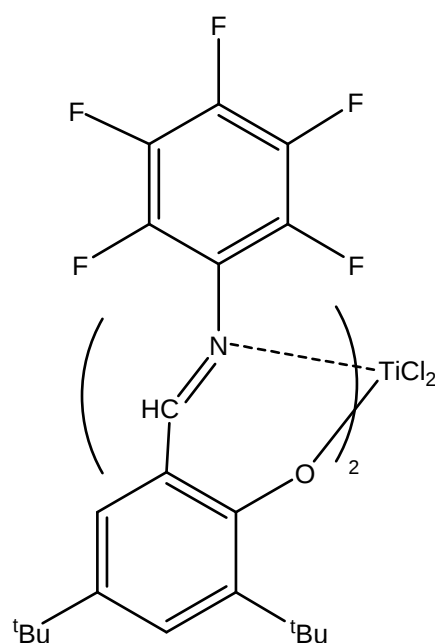
katalyzátoru, což Kim a kolektiv odůvodnili souvislostí s rigidní strukturou jednotlivých katalyzátorů. U syndiospecifického a isospecifického katalyzátoru mírně převládal trans izomer a u aspecifického cis izomer.

Isospecifitu katalyzátorů při polymeraci HD studovali Kono a kol. [30] Převážně se soustředili na vliv vnitřních a vnějších donorů. Vnějšími donory se jim podařilo změnit nespecifické aktivní místo na částečně isospecifické a vnitřními donory na plně isospecifické. Příčinou tohoto vlivu je sterické ovlivnění aktivního místa donorem. Na Obr. 15 jsou zobrazena možná uspořádání cyklopentanových kruhů v řetězci s popisem které použil Waymouth a kol. [31] (r,R-racemo; m,M-meso)



Obr. 15 Možné mikrostruktury poly(methylen-1,3-cyklopentanu)

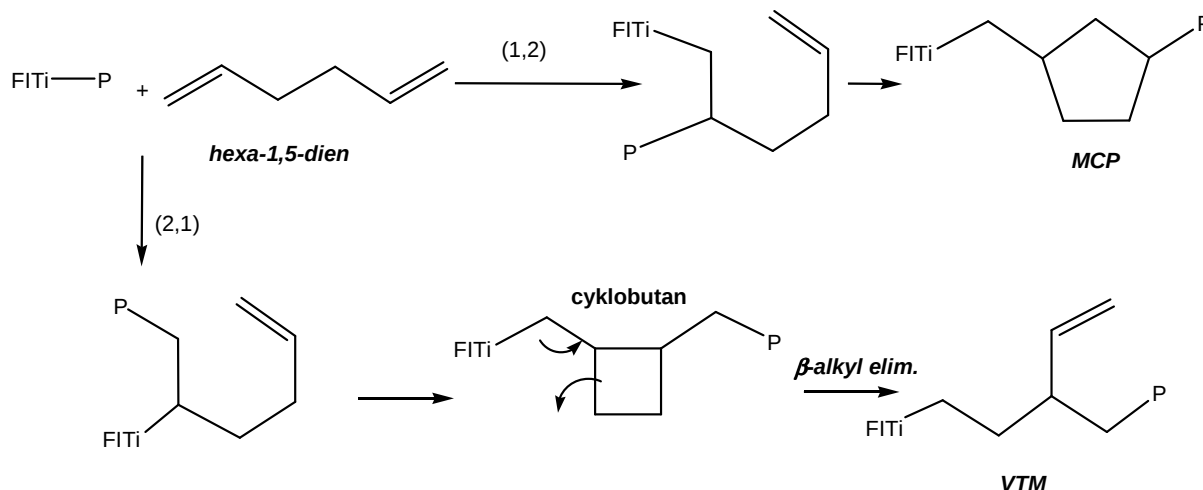
V roce 2002 publikovali Hustad a Caoates studie [32] o polymeraci HD a pokusili se i o kopolymeraci s propenem. Jako katalytický systém použili bisfenoxymiminový komplex titanu s methylaluminoxanem.



Obr. 16 Fenoxymiminový komplex titanu použitý Hustadem a Coatsem pro polymeraci HD

V NMR spektru získaného polymeru se nacházely píky s posuny shodnými s vinylovými substituenty namísto skupin buten-3-ylými. Řetězec tedy obsahoval methylen-cyklopentanové jednotky (MCP) a vinyl tetramethylenové jednotky (VTM).

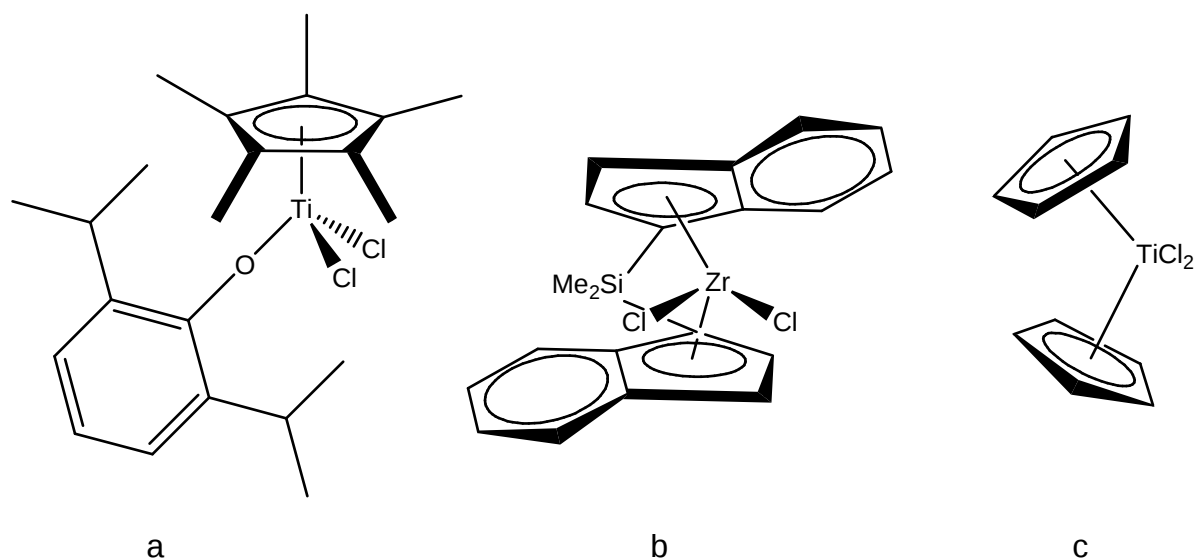
Mechanismus vzniku MCP jednotek byl poměrně jednoduše vysvětlen na základě dvou kroků a to 1,2-inzerce a následné cyklizace. Mechanismus tvorby VTM jednotek je však složitější. Po 2,1-inzerci následuje cyklizace za vytvoření cyklobutanu, který však následně β -alkyl eliminací přechází na vinylovou skupinu. Navržené mechanismy jsou zobrazeny na následujícím obrázku (Obr. 17).



Obr. 17 Mechanismus polymerace HD

Ve vzniklém poly(hexa-1,5-dienu) detekovali převahu MCP (63 %) jednotek nad VTM (37 %) jednotkami, což zdůvodnili předností 1,2-inzerce před 2,1-inzercí. Polymer byl dokonale rozpustný a tedy nezesíťovaný. Síťování by bylo obtížné z důvodu blízkosti dvojné vazby vinylové skupiny k stericky objemnému polymernímu řetězci.

Nomura a kolektiv publikovali [33] v roce 2004 práci zabývající se selektivitou opakované 1,2-inzerce při polymeraci HD pomocí half-titanocenového komplexu (Obr. 18 a), který srovnávali s dalšími dvěma katalyzátory (Obr. 18 b,c).



Obr. 18 Katalyzátory použité Nomurou a kol. pro polymeraci HD

Polymer připravený half-metalocenem (a) neobsahoval žádné vinylové skupiny, ale přibližně 25 % butenylových skupin, což naznačuje, že neprobíhala 2,1-inzerce. Druhým katalyzátorem

(b) byl připraven polymer, který opět obsahoval butenylové skupiny a při vyšší koncentraci monomeru docházelo i k síťování. Poly(hexa-1,5-dien) připravený třetím kat. (Obr. 18 c) vykazoval vysoký stupeň cyklizace.

9. Koordinační kopolymerace [34]

Kopolymery olefinů připravené koordinační kopolymerací, obzvláště ethenu s propenem a/nebo s dalšími α -olefiny jsou v praxi hojně využívány a jejich celková produkce je srovnatelná s jejich homopolymery.

Například lineární polyethen s krátkými postranními větvemi, který má nízkou krystalinitu a tím i nízkou hustotu (tzv. LLDPE) je vyroben pomocí kopolymerace ethenu s but-1-enem, hex-1-enem nebo okt-1-enem. Jeho mechanické vlastnosti, kterými se odlišuje od LDPE produkovaným pomocí vysokotlaké radikálové polymerace ho dělají jedním z nejvíce vyráběných polyolefinů. Dalším příkladem jsou koordinační kopolymerace propenu s malým množstvím ethenu poskytující kopolymer s nízkou krystalinitou a při zvýšení frakce ethenu vedoucí k vytvoření amorfního materiálu s kaučukovou elasticitou (tzv. EP rubber). Blendy nebo tzv. impact-kopolymery jsou houževnaté pevné materiály s velkým aplikačním potenciálem.

Mechanické, tepelné a optické vlastnosti těchto kopolymerů obvykle závisí na jejich komonomerech, nicméně významný podíl má také závislost na rozdělení komonomerů uvnitř a mezi řetězci. Pokud katalyzátor distribuuje komonomery náhodně podél každého řetězce, je očekáván amorfní polymer, zatímco částečně krystalický polymer je obvykle získán, když jednotlivé komonomery jsou v samostatných blocích.

Selektivita katalyzátorů pro jednotlivé komonomery se vyjadřuje pomocí kopolymeračních parametrů r_1 a r_2 . Ty jsou definovány jako poměry rychlostních konstant homopolymeračního kroku a kopolymeračního kroku pro jednotlivé komonomery. Kopolymerační parametry jsou často používány ve formě součinu $r_1 r_2$, který pro katalyzátory mající sklon tvořit blokové kopolymery nabývá hodnot větších než jedna a pro katalyzátory tvořící statistické kopolymery menší než jedna. Tyto hodnoty jsou vždy specifické pro konkrétní systém monomerů a katalyzátoru.

Pro kopolymeraci ethenu s propenem pomocí heterogenních ZN katalyzátorů je typická tvorba blokových kopolymerů. Jelikož však tyto katalyzátory mají různou aktivitu růstových center projeví se to i na různorodosti kopolymeračních charakteristik, což vede k vytvoření směsi nejednotných řetězců kopolymeru. Bylo prokázáno, že vyšší α -olefiny jsou přednostně inzerovány u center tvořících kratší řetězce, což způsobuje vyšší obsah extrahovatelných podílů a lepivost tohoto materiálu.

U homogenních katalyzátorů metallocenového typu je rozdíl v inzerci mnohem menší. Kaminský a jeho spolupracovníci prokázaly schopnost katalytického systému (en)(thind)ZrCl₂/MAO polymerovat propen nebo but-1-en pouze s mírně nižší rychlostí než ethen. Bylo také prokázáno, že metallocenové katalyzátory produkují kopolymery s řetězci o jednotné délce a úzké distribuci molekulových vah.

Z novějších typů katalyzátorů lze například zmínit tzv. Brookhartovy katalyzátory, které se projevili jako vhodné pro kopolymeraci ethenu s polárními monomery. [10]

FI katalyzátory dokáží stejně jako metalloceny tvořit kopolymery s úzkou distribucí komonomerů v řetězci a molekulových hmotností. FI katalyzátory obsahující Ti nebo Zr byly úspěšně testovány pro kopolymeraci ethenu s butadienem, který se inzeruje 1,2 nebo 1,4 inzercí a takto vytvořený kopolymer obsahuje 4 různé monomerní jednotky. Jsou to

ethylenová, cyklopentanová, s postraním vinylem a vinylenová. Kopolymer ethenu a butadienu připravený pomocí FI katalyzátorů může být použit pro řízenou vulkanizaci syntetického kaučuku nebo jako termoplastický elastomer. [11]

10. Koordinační kopolymerace hexa-1,5-dienů

Do roku 1996 nebylo publikováno mnoho prací o kopolymeraci olefinů s nekonjugovanými dieny pomocí koordinačních katalyzátorů pro homogenní katalýzu, kdy práci na toto téma zveřejnili Lee a kol. [35]

Téhož roku Bergemann a kol. studovali kopolymeraci hexa-1,5-dienů a ethenu. Za účelem zvýšení obsahu cyklických jednotek prováděli kopolymeraci pomocí zirkonocenu za zvýšeného tlaku (1500 bar) a teploty 180 °C. Důvodem proč chtěli získat kopolymer s cyklickými skupinami, byly vlastnosti těchto kopolymerů vhodné pro medicínské a optické aplikace. [36]

Pietikäinen a kol. studovali kopolymeraci ethenu s nekonjugovanými dieny za pomoci klasického zirkonocenu [Cp_2ZrCl_2] s MAO. Jedním z nekonjugovaných dienu byl i hexa-1,5-dien, v jehož kopolymeru prokázali přítomnost cyklopentanových jednotek, který se snížil při zvýšení koncentrace hexa-1,5-dienů v násadě. [37]

Waymouth a Choo studovali kopolymeraci ethenu s hexa-1,5-dienem pomocí „ansa“ metallocenů zirkonia, při níž se soustředili na tzv. dual-site alternační kopolymerační mechanismus. Ten je založen na tvorbě růstového centra se dvěma přístupovými místy pro komonomery, z nichž jedno je aktivnější pro ethen a druhé pro vyšší α -olefiny (včetně HD). V případě inserce HD do místa aktivnějšího pro ethen dochází k inhibici zabudování ethenu. Kopolymery E/HD, které takto připravili byly alternující s proměnlivým obsahem methylen-1,3-cyklopentanových jednotek v závislosti na koncentraci HD. [38]

Dalším kdo studovali kopolymeraci HD s ethenem byli Naga a Imanishi a to katalyzovanou „ansa“ i „bent“ zirkonocenovými katalyzátory. Pozorovali snížení aktivity katalyzátorů při zvýšení množství HD v násadě. Dále také prokázali vyšší schopnost „ansa“ zirkonocenů zabudovávat HD do kopolymeru než u zirkonocenových katalyzátorů bez můstkového ligandu. [39]

Jak již bylo zmíněno v kapitole 8.2 Teoretické části, Hustad a Coates studovali polymeraci hexa-1,5-dienů pomocí FI Ti katalyzátoru (viz. Obr. 16). Jejich cílem byla příprava funkcionalizovaného polypropenu a to syntézou kopolymeru s hexa-1,5-dienem obsahující postranní skupiny s dvojnými vazbami. [32] V roce 2004 si nechali tento objev patentovat jako přípravu vinyly funkcionalizovaného polymeru olefinů. V tomto patentu informují i o přípravě terpolymeru s bloky poly(ethenu-co-propenu) a poly(propenu-co-hexa-1,5-dienů) s obsahem asi 5 % vinyl tetramethylenových jednotek v připraveném terpolymeru. [40]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. Přehled použitých technik a metod

Veškeré manipulace s chemikáliemi citlivými vůči vlhkosti a kyslíku byly prováděny v inertním prostředí, které bylo zajišťováno použitím standardních Schlenkových technik a vakuové linky pracující v režimu vakuum/inert (Obr. 19). Inertním plynem byl dusík (99,999 %, Siad) dočištěný pomocí sušících věží naplněnými molekulovými sítami (4 Å) a měďným katalyzátorem.



Obr. 19 Manifold

Polymerace byly prováděny v temperovaném reaktoru pod atmosférou dusíku. Po izolování a vysušení byl připravený polymer analyzován pomocí GPC, NMR spektroskopie a DSC.

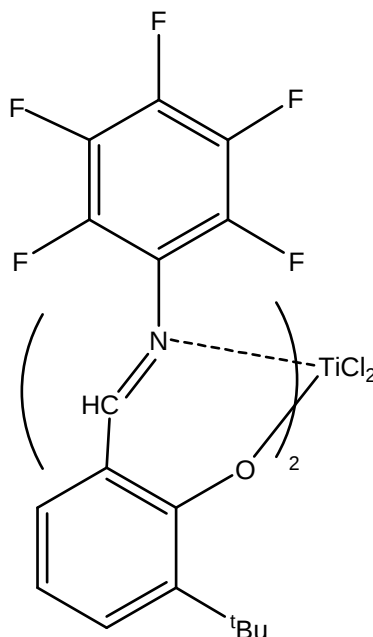
2. Použité chemikálie

Rozpouštědlem používaným pro přípravu roztoků katalyzátoru, kokatalyzátoru a rovněž pro samotnou polymeraci byl toluen (p.a., Lachema), sušený na systému sodík/benzofenon. Před použitím byl toluen čerstvě destilován za vakua.

Hexa-1,5-dien (>95 % GC, Fluka) byl sušen na CaH_2 a před polymerací také čerstvě destilován za vakua.

Pro polymeraci byl používán katalytický prekurzor bis[N-(3-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd)-2,3,4,5,6-pentafluoranilinato]titan dichlorid (Obr. 20) poskytnutý Mgr. Soňou Hermanovou, Ph.D., připravený dle publikovaného postupu [41] ve formě

červeno-hnědého prášku. Pro dávkování při polymeraci byl použit roztok katalyzátoru v toluenu o koncentraci $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



Obr. 20 Používaný katalytický prekurzor (fenoxyiminový komplex titanu)

Kokatalyzátor methylaluminoxan (10 hmotnostních % v toluenu, Crompton GmbH; Albemarle; Sigma-Aldrich) byl před použitím zbaven volného trimethylaluminia (TMA) destilací a sušením za vakua po dobu 8 hodin do formy bílého prášku. Po té byl opět připraven roztok MAO ve vysušeném toluenu o koncentraci 10 hmotnostních %, který byl uchováván při 5°C .

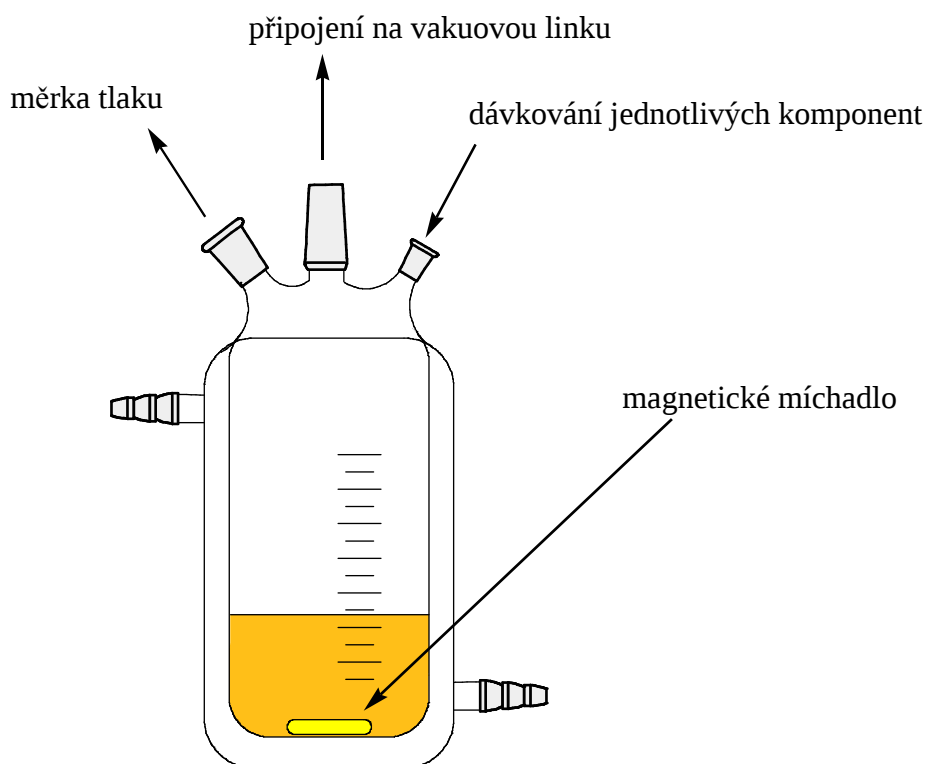
3. Polymerace

Polymerace byly prováděny v opláštěném reaktoru (250 ml) s použitím termostatovaného média (ethanolu) zajišťujícím požadovanou polymerační teplotu. Pro zaručení homogenity v reakční směsi bylo použito magnetické míchadlo (600 ot./min). Před vlastní polymerací byl reaktor vakuován po dobu 2 hodin pro eliminaci okludované vlhkosti. Nejdříve byl do reaktoru dávkován toluen, dále roztok katalyzátoru a monomer. Po vytemperování směsi byla polymerace iniciována přidáním roztoku kokatalyzátoru. Všechny komponenty byly dávkovány proti proudu dusíku plastovými nebo skleněnými stříkačkami, případně kovovou kapilárou. Teplota polymerace, doba polymerace, množství jednotlivých komponent a případné změny v dávkování jsou uvedeny u jednotlivých polymerací. Polymerace byla terminována 10 ml ethanolu a vzniklá směs srážena do roztoku methanolu okyseleném HCl. Izolovaný produkt byl sušen ve vialkách za vakua při 40°C do konstantní hmotnosti.

4. Kopolymerace

Kopolymerace byla provedena v trojhrdlém opláštěném reaktoru (250 ml) (Obr. 21) s použitím stejného způsobu temperace jako při homopolymeracích. Obsah reaktoru byl míchán magnetickým míchadlem (600 ot./min). Komponenty byly dávkovány proti proudu dusíku do reaktoru temperovaného na 10°C v následujícím pořadí: toluen, roztok kokatalyzátoru, hexa-1,5-dien. Po té byla v reaktoru zaměněna dusíková atmosféra

za ethenovou a nadávkován katalyzátor proti proudu ethenu. Reaktor byl uzavřen a po dobu jedné minuty sycen ethenem s měřeným průtokem (70ml/min). Po té byl přívod ethenu zastaven a atmosféra v reaktoru dosycována dusíkem. Po následujících 9 minutách kopolymerace byla provedena terminace sekundárním butanolem. Produkt byl vysrážen do roztoku methanolu okyseleného HCl. Po izolaci filtrací a následném sušení za vakua do konstantní hmotnosti byl produkt po dobu 6 hodin extrahován cyklohexanem pro odstranění případného homopolymeru hexa-1,5-dienu. Po následné filtraci a promytí ethanolem byl kopolymer opět sušen za vakua do konstantní hmotnosti.



Obr. 21 Trojhrdlý reaktor s polymerační směsí

5. Charakterizace produktu

5.1 GPC

Molární hmotnosti a distribuce molárních hmotností byly analyzovány nízkoteplotní gelovou permeační chromatografií na GPC zařízení: Polymer Laboratories PL gel 10 μm MIXED-8, 300 x 7,5 mm koloně, RI detektoru RUBY 05 a za použití THF jako mobilní fáze. Případně na Agilent Technologies 1100 series s kolonou PL gel 5 μm MIXED-C 300 x 7,5 mm a předkolonou (50 x 7,5 mm, 5 μm). Kolony byly kalibrovány na polystyrenové standardy v rozsahu $M_r = 560\text{--}316000$. Na analýzu bylo naváženo 3 mg polymeru, které byly rozpuštěny v 1 ml THF.

5.2 DSC

Za účelem zjištění T_g případně T_m polymeru byly polymerní vzorky charakterizovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Na DSC analýzu, která byla uskutečněna na přístroji TA

Instruments Q100 za teplotního gradientu 10 °C/min pod dusíkem, bylo naváženo 10 ± 1 mg vzorku. Měření bylo prováděno v rozmezí -80 °C až 100 °C.

5.3 NMR

Pro charakterizaci struktury a výpočtu podílu VTM a MCP jednotek byly vzorky analyzovány pomocí ^1H NMR spektroskopie na přístroji Bruker Avance o pracovní frekvenci 300 MHz a 500 MHz. Vzorek poly(hexa-1,5-dienu) byl nejprve přečištěn od případných reziduí katalyzátoru rozpuštěním v cyklohexanu, přelitím přes vrstvu aluminy a následným vysrážením v ethanolu. Na analýzu protonů bylo naváženo 20 mg přečištěného poly(hexa-1,5-dienu) a rozpuštěno v 0,5 ml CDCl_3 za laboratorní teploty. Tento roztok byl následně homogenizován po dobu 8 hodin. Spektra byla měřena za laboratorní teploty.

Pro měření ^1H NMR spekter kopolymeru byl připraven roztok 20 mg kopolymeru v 0,5 ml 1,1,2,2-tetrachlorethanu- d_2 a homogenizován po dobu 8 hodin za teploty 120 °C. Spektra byla měřena při 118 °C, při počtu 232 skenů a následně vyhodnocena za použití programu MestRec.

VÝSLEDKY A DISKUZE

1. Vliv pořadí dávkování jednotlivých komponent

Pro vyloučení vlivu pořadí dávkování jednotlivých komponent na polymerační aktivitu systému fenoxymínového komplexu titanu a methylaluminoksanu (FI Ti/MAO), byla provedena polymerace se zaměněným pořadím dávkování katalytického prekursoru a kokatalyzátoru při teplotě 0 °C po dobu 60 minut (viz. Tab. 2). Konverze byla počítána dle vztahu (1).

$$\alpha = \frac{m_p}{m_{mon}} = \frac{m_p}{V_{mon} \cdot \rho_{mon}} \quad (1)$$

α ...konverze monomeru

m_p ...hmotnost připraveného poly(hexa-1,5-dienu)

m_{mon} ...hmotnost dávkovaného hexa-1,5-dienu

V_{mon} ...dávkovaný objem hexa-1,5-dienu

ρ_{mon} ...hustota hexa-1,5-dienu

Tab. 2 Vliv pořadí dávkování katalytického prekursoru (FI Ti) a kokatalyzátoru (MAO) na aktivitu a M_n poly(hexa-1,5-dienu)

Pořadí dávkování ^a	Výtěžek [g]	M_n^b [kg.mol ⁻¹]	M_w/M_n^b	Aktivita ^c	Konverze ^d α [max. 1]
1.	0,12	29	1,4	12	0,72
1.	0,10	30	1,5	10	0,63
2.	0,10	28	1,5	10	0,63

Podmínky: 50 ml toluenu, 10 μ mol FI Ti, 6 mmol MAO (MAO/FI Ti = 600) a 2,1 mmol monomeru

^a Pořadí dávkování: 1. toluen, FI Ti, monomer, MAO, 2. toluen, MAO, monomer, FI Ti

^b Analyzováno pomocí nízkoteplotní GPC s polystyrenovými standardy a za použití THF

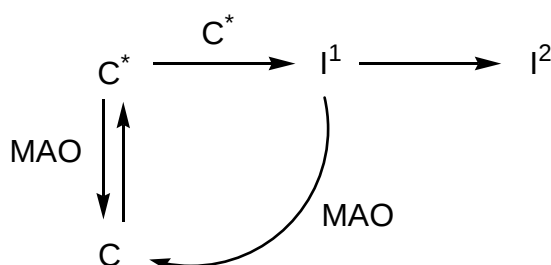
^c [(kg polymeru) · (mol Ti)⁻¹ · (hod)⁻¹], ^d Stanovena z výtěžku

Z uvedené Tab. 2 je patrné, že záměna v pořadí dávkování katalyzátoru a kokatalyzátoru neměla výrazný vliv na aktivitu (konverzi), délku polymerních řetězců ani polydisperzitu polymerů. Rozdíl v porovnaných hmotnostech produktů (1., 2.) je v souladu se směrodatnou odchylkou rozdílu hmotností produktů získaných při polymeracích hexa-1,5-dienu v této práci. Pro další experimenty bylo používáno jednotné pořadí dávkování (1.)

2. Vliv poměru kokatalyzátor / katalyzátor (MAO/FI Ti) na polymerační aktivitu

V publikované literatuře zabývající se polymeračním chováním fenoxymínového komplexu titanu bývají standardně používány vysoké molární poměry MAO ku katalytickému prekursoru (MAO/FI Ti = 600-1400). Důvod, proč je MAO v těchto systémech používáno ve velkém přebytku není zatím spolehlivě vysvětlen a proto je především z hlediska ekonomického vhodné zjistit, jaký přebytek MAO je dostačující pro maximální aktivitu systému. Nutnost použití nadbytku MAO bývá vysvětlována přeměnou aktivního centra (C*)

na inaktivní formu (I^1), která vzniká reakcí dvou aktivních center za odštěpení methanu. Uvolnění methanu při tomto ději bylo i experimentálně ověřeno. Opětovná přeměna v aktivní centrum je možná s přebytkem MAO a to přes meziproduct, kterým je původní methylovaný katalytický prekurzor. Některá centra v inaktivní formě (I^1) mohou dále přecházet pomalou reakcí na druhou inaktivní formu (I^2), která již nelze regenerovat.[34] Na následujícím Obr. 22 je uvedeno schéma těchto přeměn.



Obr. 22 Přeměna aktivního centra.

Před systematickým studiem polymeračních podmínek byla sledována závislost katalytické aktivity FI Ti komplexu a MAO na poměru MAO/FI Ti. Byla provedena série experimentů s měnícím se poměrem MAO/FI Ti = 150, 300, 600, 900, 1100 a 1400 (viz. Tab. 3). Polymerace byly provedeny v toluenu při teplotě 0 °C a po dobu 60 minut. U získaných homopolymerů byly sledovány molární hmotnosti a indexy polydisperzity.

Tab. 3 Vliv poměru MAO/FI Ti na polymerační aktivitu systému a délku polymerních řetězců

MAO/FI Ti	Výtěžek [g]	M_n^a [kg.mol ⁻¹]	M_w/M_n^a	Aktivita ^b	Konverze ^c α [max. 1]	Konverze ^d aktivních center [%]
150	0,10	23	1,7	10	0,59	44
300	0,10	22	1,7	10	0,59	46
600	0,12	29	1,4	12	0,72	42
600	0,10	30	1,5	10	0,63	33
600	0,10	28	1,5	10	0,63	36
600	0,12	-	-	12	0,72	-
900	0,11	29	1,5	11	0,65	39
1100	0,10	29	1,3	10	0,59	35
1400	0,12	31	1,4	12	0,7	39

Podmínky: 50 ml toluenu, 10 μmol FI Ti, 1,5; 3; 6; 9; 11 a 14 mmol MAO a 2,1 mmol monomeru

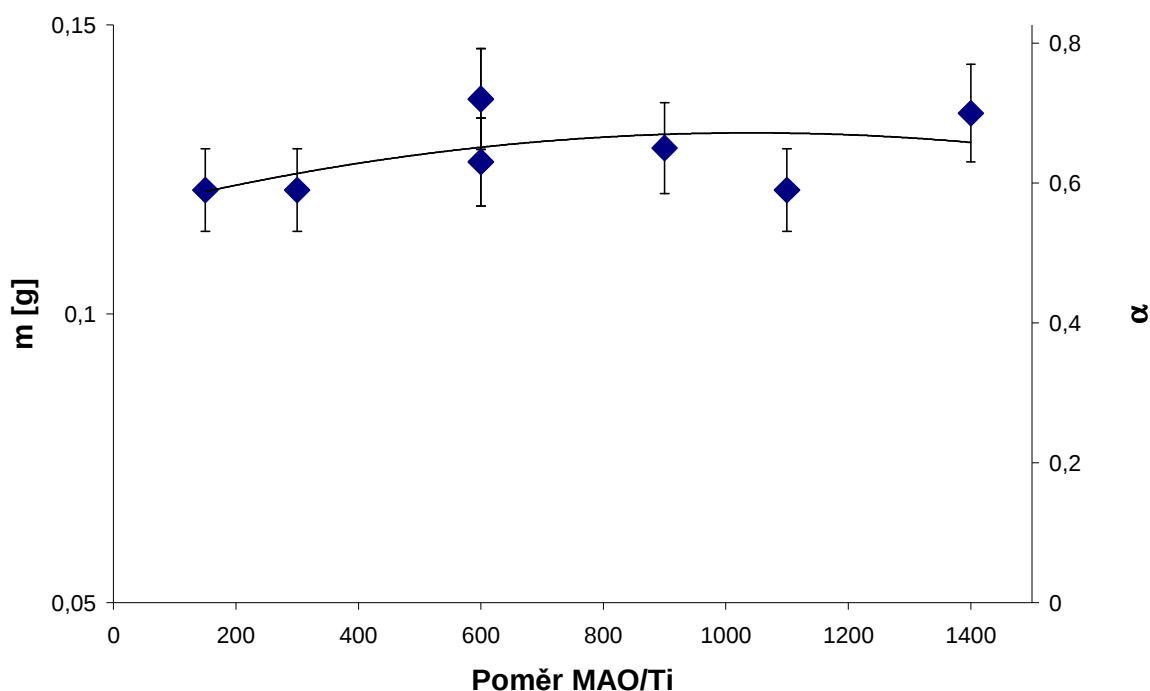
^a Analyzováno pomocí nízkoteplotní GPC s polystyrenovými standardy a za použití THF

^b [(kg polymeru) · (mol Ti)⁻¹ · (hod)⁻¹], ^c Stanovena z výtěžku

^d Konverze aktivních center je počítána ze vzorce (2)

Studovaný katalytický systém dosahoval srovnatelných hodnot aktivit a konverzí pro polymerace hexa-1,5-dienů v celém rozmezí testovaných molárních poměrů (viz. Obr. 23). Zajímavé jsou zejména nejnižší přebytky MAO (300, 150), které nejsou u těchto

polymeračních systémů téměř vůbec využívány, nicméně poskytují s katalytickým prekurzorem polymeračně aktivní centra.



Obr. 23 Závislost výtěžku a konverze na poměru MAO/FI Ti (m - výtěžek; α - konverze)

Rozdílný poměr MAO/FI Ti neměl zásadní vliv na počet aktivních center (Obr. 24). Konverze přeměny katalytického prekurzoru na aktivní centra byla počítána ze vzorce (2).

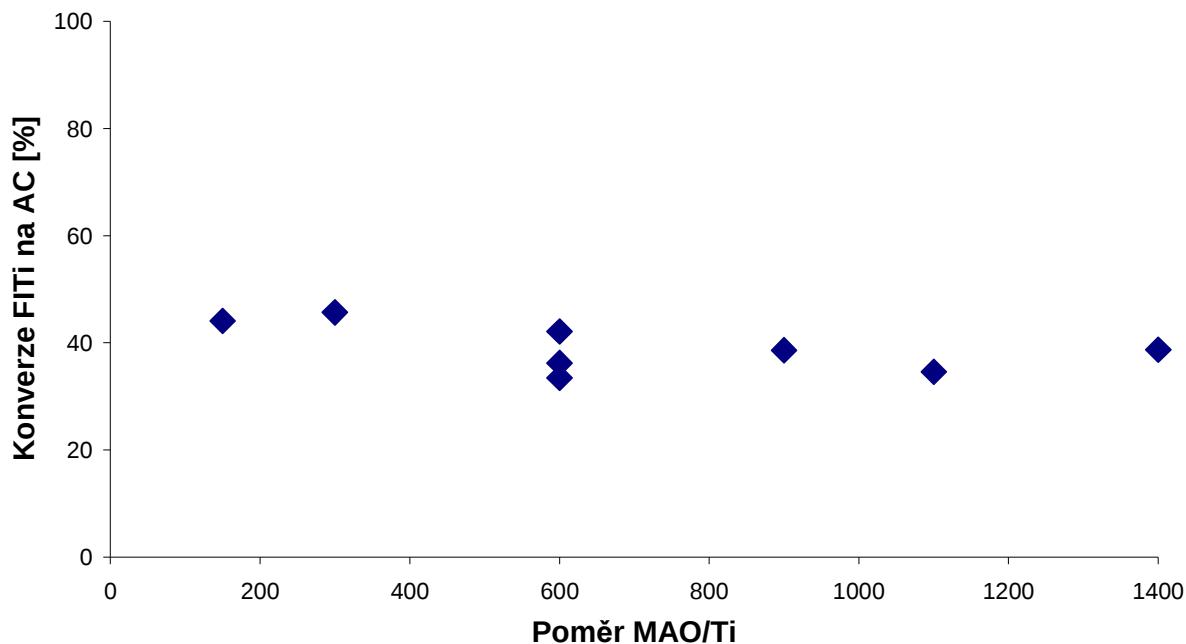
$$\frac{n_{AC}}{n_{FI\ Ti}} = \frac{m_p}{n_{FI\ Ti} \cdot M_n} \cdot 100 \quad (2)$$

m_p ...hmotnost připraveného poly(hexa-1,5-dienu)

$n_{FI\ Ti}$...počet molů katalytického prekurzoru

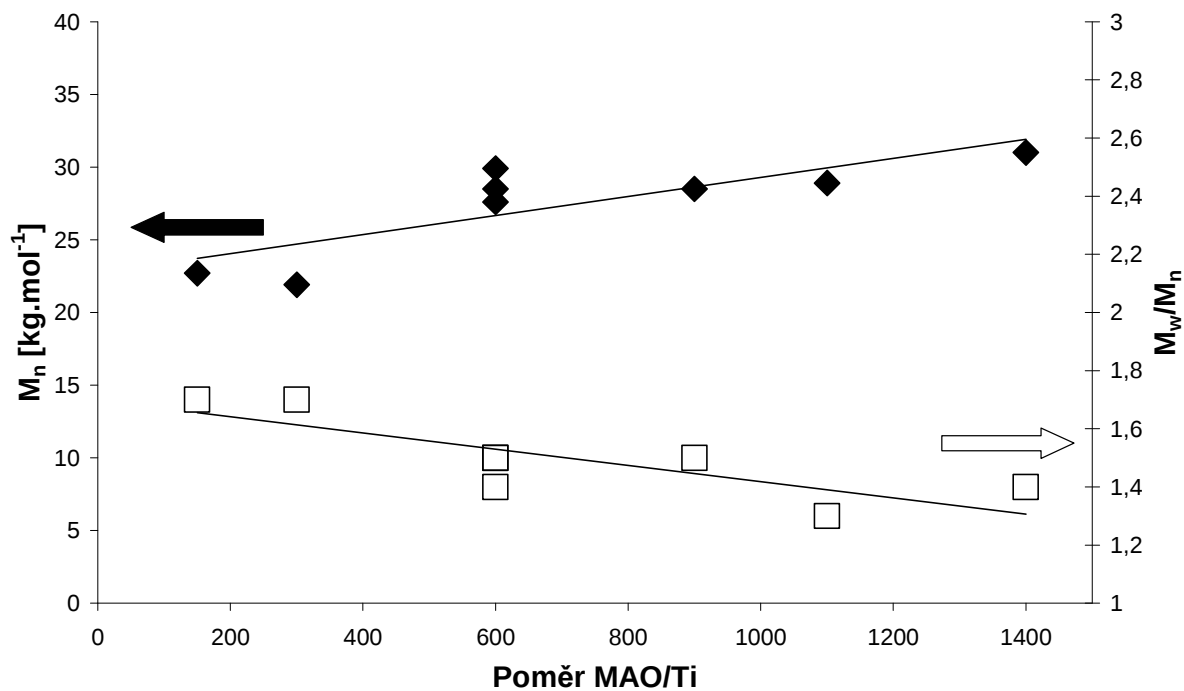
M_n ...střední číselná molekulová hmotnost připraveného polyhexa-1,5-dienu

Ve všech provedených experimentech se hodnota konverze FI Ti prekurzoru na aktivní centra pohybovala v rozmezí 30-50 %.



Obr. 24 Hodnoty konverze fenoxyiminového komplexu titanu na aktivní centra dosažené při jednotlivých poměrech MAO/FI Ti (V ideálním případě by konverze dosahovala 100 %)

Molární hmotnosti vzniklých polymerů se pozvolna zvyšovaly se zvyšujícím se přebytkem MAO a distribuce molekulových hmotností klesala (viz. Obr. 25).



Obr. 25 Závislost číselně střední molekulové hmotnosti M_n a indexu polydisperzity (M_w/M_n) poly(hexa-1,5-dienů) na poměru MAO/FI Ti

Vzhledem k tomu, že byla získána velmi dobrá reprodukovatelnost hodnot M_n a M_w/M_n poskytovaných metodou GPC ($M_n \pm 1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n \pm 0,05$ - počítáno ze tří experimentů provedených za stejných podmínek pro poměr MAO/FI Ti = 600) je vysvětlením naznačeného trendu redukce nežádoucích přenosových reakcí na stabilních aktivních centrech pro rozmezí molárních poměrů MAO/FI Ti 600-1400. Pro další studie byl zvolen poměr MAO/FI Ti = 600, při kterém byla dosažena dostatečně úzká distribuce molárních hmotností a aktivita systému.

3. Vliv koncentrace monomeru na polymeraci hexa-1,5-dienu

Polymerace hexa-1,5-dienu pomocí FI Ti/MAO byly provedeny při koncentracích monomeru 0,03-0,61 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v polymerační násadě při 0 °C po dobu 60 min (viz. Tab. 4). Hodnoty konverze dosažené po hodině polymerace při různé počáteční koncentraci monomeru jsou znázorněny na Obr. 26. Výpočet rychlostních konstant propagace z výtěžků získaných po hodinové polymeraci by mohl být zatížen chybou a jiné metody stanovení nebyly z časových důvodů realizovány. Nelze tedy vyvodit jednoznačnou závislost.

Tab. 4 Výsledky polymerací hexa-1,5-dienu při různé počáteční koncentraci monomeru

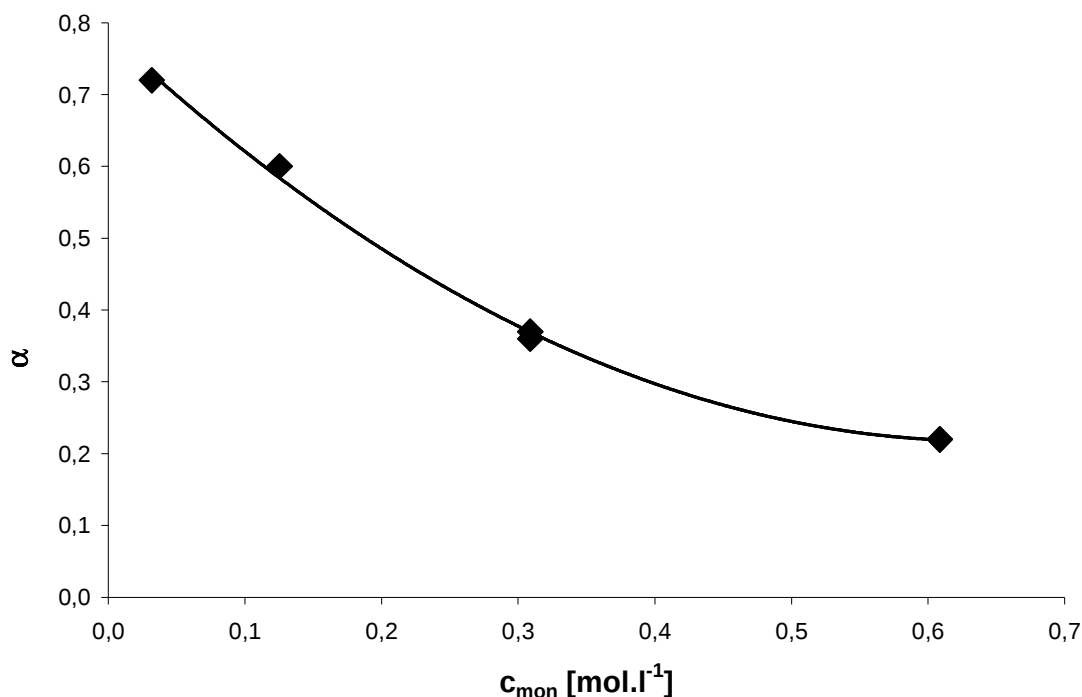
Koncentrace monomeru $c_{\text{mon}} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	Poměr Monomer / Katalyzátor	Konverze ^a α	Výtěžek $m_p [\text{g}]$	Aktivita ^b
0,03	210	0,72	0,12	390
0,13	840	0,60	0,41	330
0,31	2100	0,37	0,64	207
0,31	2100	0,36	0,62	201
0,61	4200	0,22	0,76	125
0,61	4200	0,22	0,76	125

Podmínky: 50 ml toluenu, 10 μmol FI Ti, 2,1; 8,4; 21 a 42 mmol hexa-1,5-dienu, 6 mmol MAO (MAO/FI Ti = 600), $T_p = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_p = 60 \text{ min}$

^a stanoveno z výtěžku

^b $[(\text{kg polymeru}) \cdot (\text{mol Ti})^{-1} \cdot (\text{hod})^{-1} \cdot (\text{mol monomeru} \cdot \text{l}^{-1})^{-1}]$

S rostoucí koncentrací monomeru v polymerační násadě byl pozorován pokles konverze (viz. Obr. 26).



Obr. 26 Závislost hodnot konverze na počáteční koncentraci monomeru

Pro studium teplotní závislosti a kinetické studie byla zvolena koncentrace monomeru $0,13 \text{ mol.l}^{-1}$ (8,4 mmol, 1 ml), protože v experimentu s touto počáteční koncentrací bylo po jedné hodině polymerace získáno dostatečné množství produktu a poměrně vysokého stupně konverze.

4. Vliv teploty na polymeraci hexa-1,5-dienů

Teplota bývá rozhodujícím parametrem pro průběh polymerací. Ovlivňuje rychlost polymerace a četnost přenosových reakcí. V případě této diplomové práce nešlo jen o studium těchto dvou parametrů, ale také o zjištění vlivu teploty na strukturu připraveného poly(hexa-1,5-dienů).

4.1 Vliv teploty polymerace na mikrostrukturu vzniklého polymeru

Dle publikovaných článků zabývajících se koordinační polymerací hexa-1,5-dienů (viz. Teoretická část této práce, kapitola 8.2), většina katalyzátorů testovaných pro polymeraci hexa-1,5-dienů poskytuje převážně monomerní jednotky s pětičetným cyklem (MCP). U některých katalyzátorů, pak v připraveném poly(hexa-1,5-dienů) byly detekovány vinyl tetramethylenové jednotky (VTM), příp. jednotky obsahující postranní butenylové skupiny. Vznik butenylových skupin se pak může projevit sníženou rozpustností produktu, způsobenou zesíťnutím.

V mnou připraveném poly(hexa-1,5-dienů) byl předpokládán výskyt převážně MCP a v menší míře VTM jednotek. Fenoxymínový komplex titanu používaný v této práci se strukturálně liší pouze nepřítomností jednoho substituentu (t-Bu) od komplexu používaného Hustadem a Coatsem [32], kteří v připraveném poly(hexa-1,5-dienů) detekovali pouze VTM a MCP jednotky. Jelikož tyto dva druhy strukturálních jednotek vznikají odlišnými mechanismy je předpokládána rozdílná aktivační energie obou dějů a tedy možné ovlivnění jejich zastoupení

změnou polymerační teploty. Stupeň cyklizace poly(hexa-1,5-dienů) v závislosti na teplotě polymerace již sledovali Kim a kol. [29].

Byla provedena série experimentů v teplotním rozmezí $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ v toluenu po dobu 60 minut. Připravené polymerní vzorky byly analyzovány pomocí ^1H NMR za laboratorní teploty a DSC. Absence butenylových skupin v řetězcích byla potvrzena i úplným rozpuštěním získaných polymerů v cyklohexanu, prováděným za účelem přečištění přes vrstvu aluminy. Výsledky vyhodnocení protonových spekter poly(hexa-1,5-dienů) dokumentující zastoupení strukturních typů monomerních jednotek jsou shrnuty v Tab. 5.

Tab. 5 Vliv polymerační teploty na mikrostrukturu polymeru

teplota polymerace [$^{\circ}\text{C}$]	A ^a	B ^a	%MCP	T _g [$^{\circ}\text{C}$]
-10	58,8	4,5	76	-14
0	62,1	4,5	77	-15
10	34,7	3,3	71	-15
20	29,8	3,2	68	-16
30	27,9	3,2	66	-16

Podmínky: 50 ml toluenu, 10 μmol FI Ti, 6 mmol MAO (MAO/FI Ti = 600) a 8,4 mmol monomeru

^a Hodnoty integrálů získaných z ^1H NMR spektra

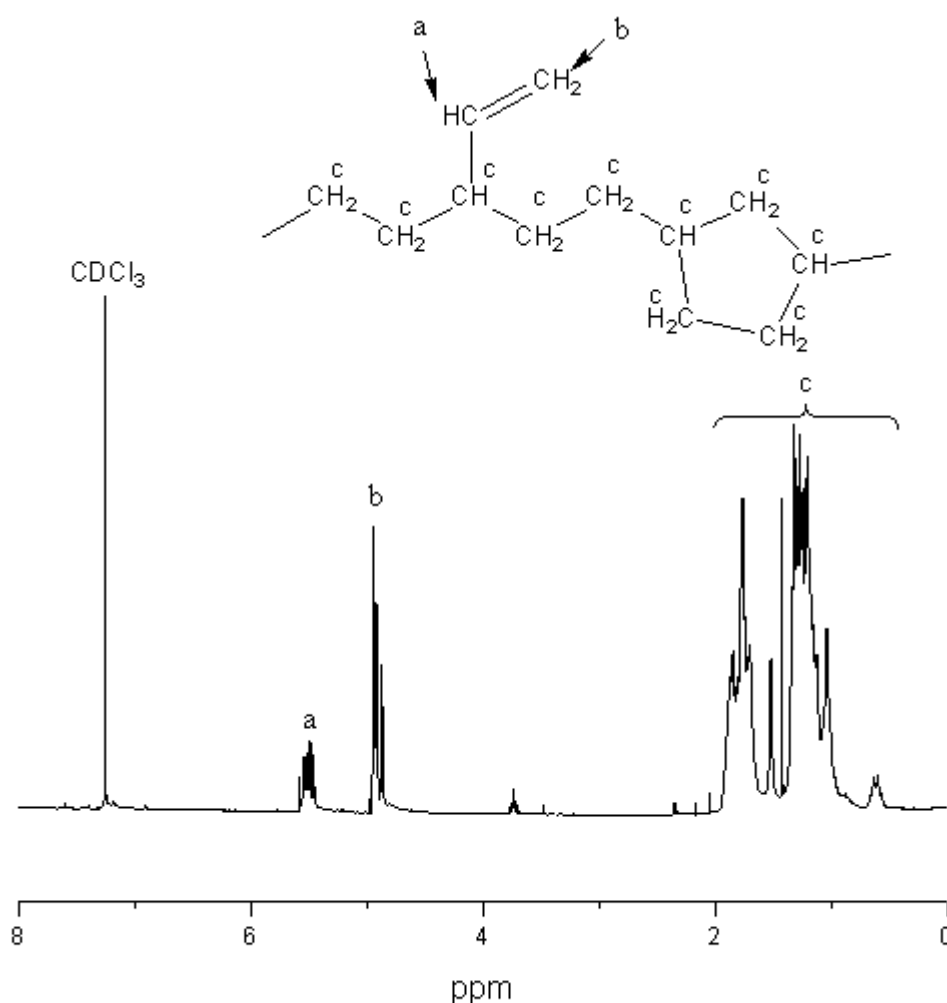
Výpočet zastoupení MCP jednotek byl proveden podle samostatně odvozeného vzorce (3):

$$\% \text{MCP} = \frac{3A - 7B}{3A + 3B} \cdot 100 \quad (3)$$

A...hodnota získaná z integrace píků protonů v ^1H NMR spektru pro $\delta = 0,2 - 2\text{ ppm}$

B...hodnota získaná z integrace vinylových vodíků v ^1H NMR spektru pro $\delta = 5,5\text{ ppm}$ a $4,8\text{ ppm}$.

Příklad ^1H NMR spektra připraveného polymeru je uveden na následujícím obrázku (viz. Obr. 27).

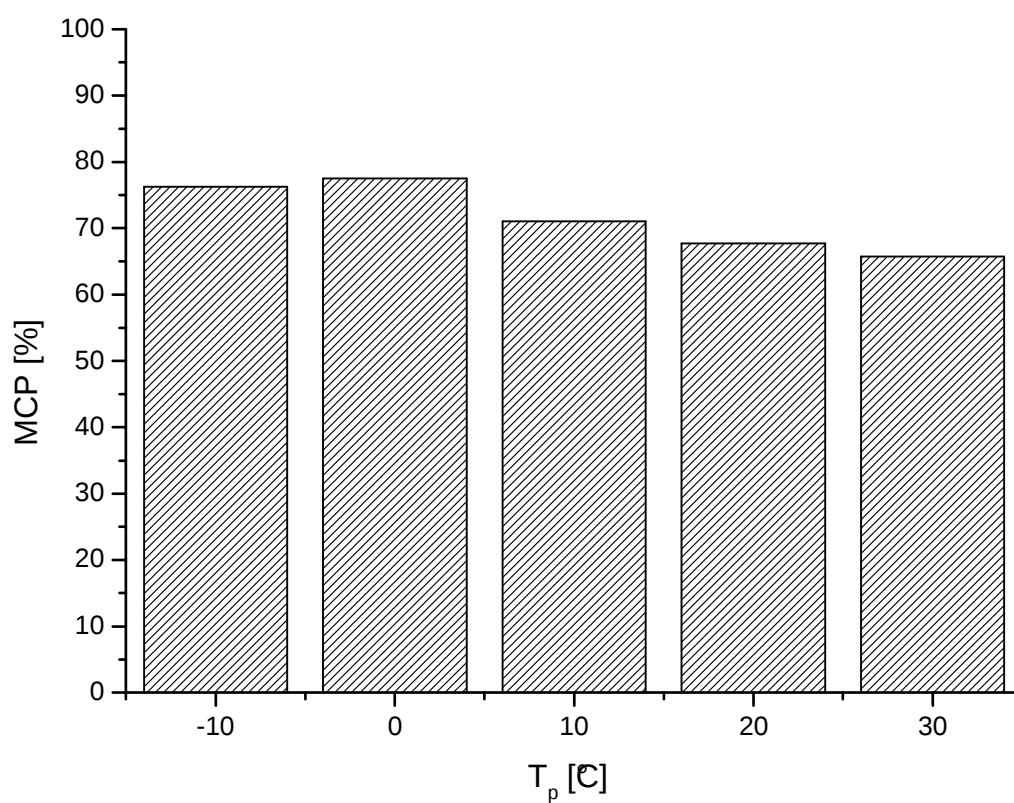


Obr. 27 Reprezentativní ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrum poly(hexa-1,5-dienu) připraveného pomocí FI Ti/MAO při teplotě polymerace $0\text{ }^\circ\text{C}$

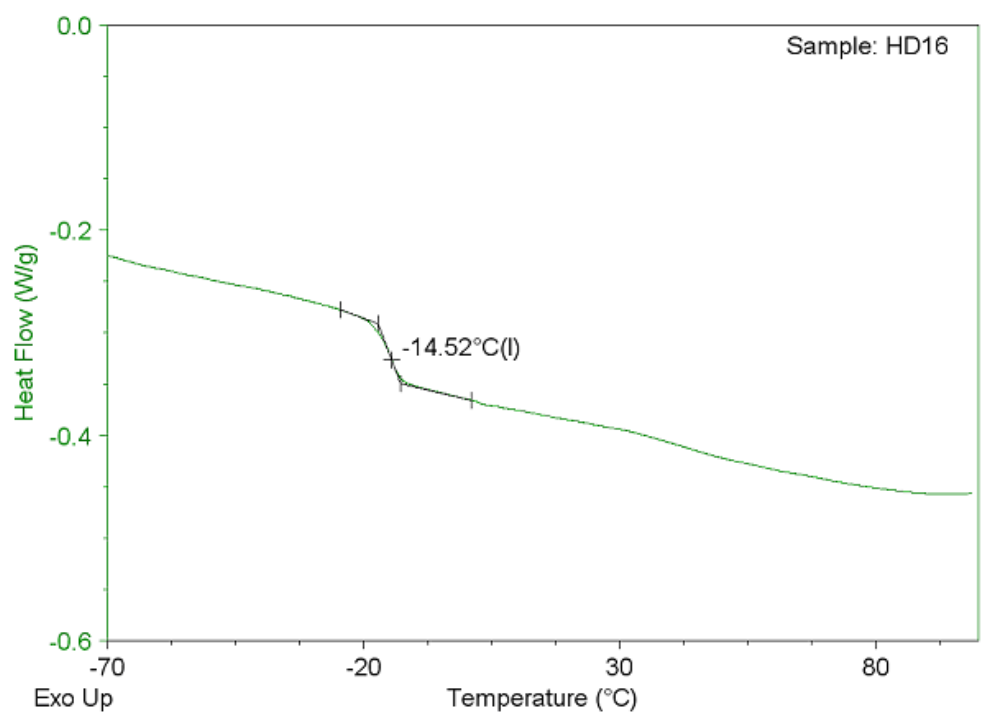
Při porovnání procentuálního zastoupení MCP jednotek obsažených v polymeru vznikajícím při různých teplotách polymerace, bylo pozorováno, že se zvýšením T_p o $10\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k poklesu obsahu MCP v řádu jednotek % (Obr. 28). Nejvýznamnější rozdíl 12 % byl zaznamenán u polymerů připravených při $T_p = 0\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Pozvolný nárůst podílu VTM jednotek proti MCP v polymerním řetězci může být vysvětlen častější 2,1-inzercí dvojně vazby monomeru, která se jako první koordinuje na aktivní centrum. Pro jednoznačné potvrzení závislosti podílu MCP jednotek a tedy častějšího uplatnění cyklopolymeračního mechanismu na teplotě polymerace by bylo nutné provést experimenty v širším rozmezí teplot.

Při DSC analýze získaných poly(hexa-1,5-dienů) nebyly zaznamenány teploty tání, ale jen teploty skelného přechodu, což ukazuje na amorfní strukturu polymerů (viz. Tab. 5). Příklad DSC termogramu vzorku připraveného při $0\text{ }^\circ\text{C}$ je na Obr. 29.



Obr. 28 Podíl MCP jednotek v poly(hexa-1,5-dienu) připraveného při různých polymeračních teplotách



Obr. 29 Reprezentativní DSC termogram vzorku poly(hexa-1,5-dienu) připraveného pomocí FI Ti/MAO při $T_p = 0$ °C

4.2 Vliv teploty polymerace na polymerační aktivitu

Všeobecně je známo, že se zvýšením teploty polymerace dochází ke zrychlení polymerační reakce, ale také ke zvýšení četnosti přenosových reakcí. Vliv teploty na polymerační chování katalytického systému FI Ti/MAO při polymeraci hexa-1,5-dienů byl zkoumán v teplotním rozmezí -10 °C až 30 °C za počáteční koncentrace monomeru 0,13 mol·l⁻¹ po dobu 60 min (viz. Tab. 6).

Tab. 6 Vliv teploty polymerace na polymerační aktivitu FI Ti/MAO

Teplota polymerace [°C]	Výtěžek m _p [g]	M _n ^a [kg·mol ⁻¹]	M _w /M _n ^a	Aktivita ^b	Konverze ^c α [max. 1]
-10	0,34	80	1,2	34	0,49
0	0,42	108	1,2	42	0,61
10	0,44	107	1,6	44	0,64
10	0,43	100	1,6	43	0,62
20	0,42	104	1,4	42	0,61
30	0,38	95	1,5	38	0,55

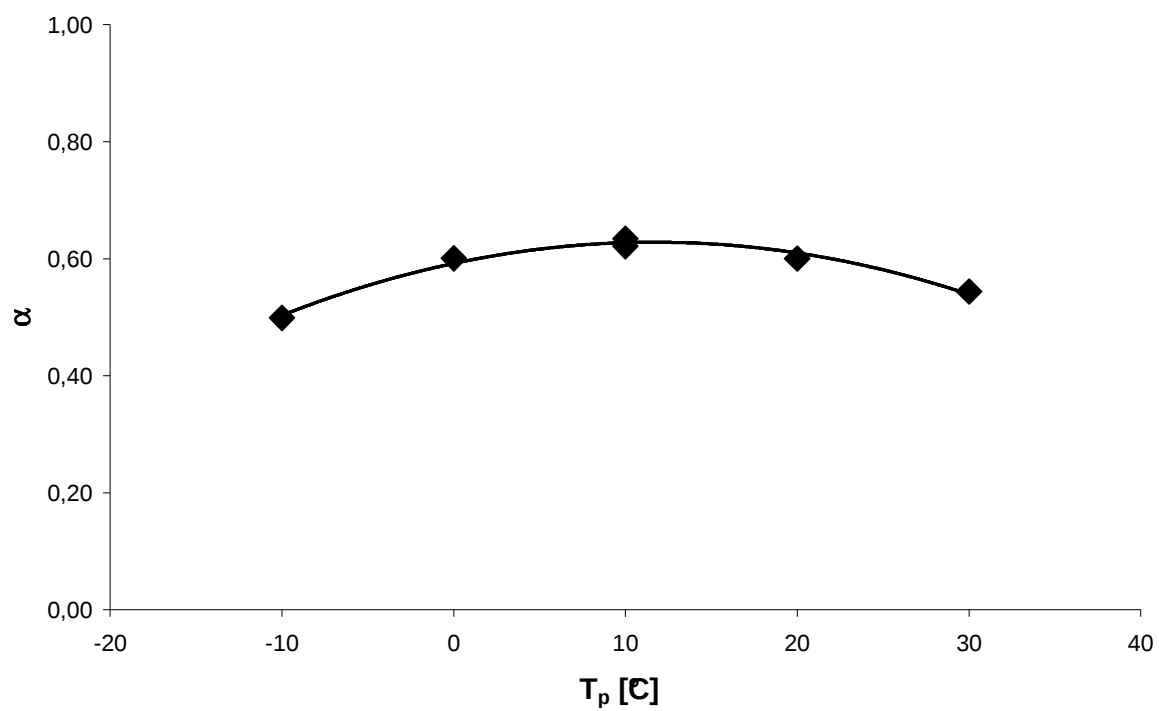
Podmínky: 50 ml toluenu, 10 μmol FI Ti, 6 mmol MAO (MAO/FI Ti = 600) a 8,4 mmol monomeru

^a Analyzováno pomocí nízkoteplotní GPC s polystyrenovými standardy a za použití THF

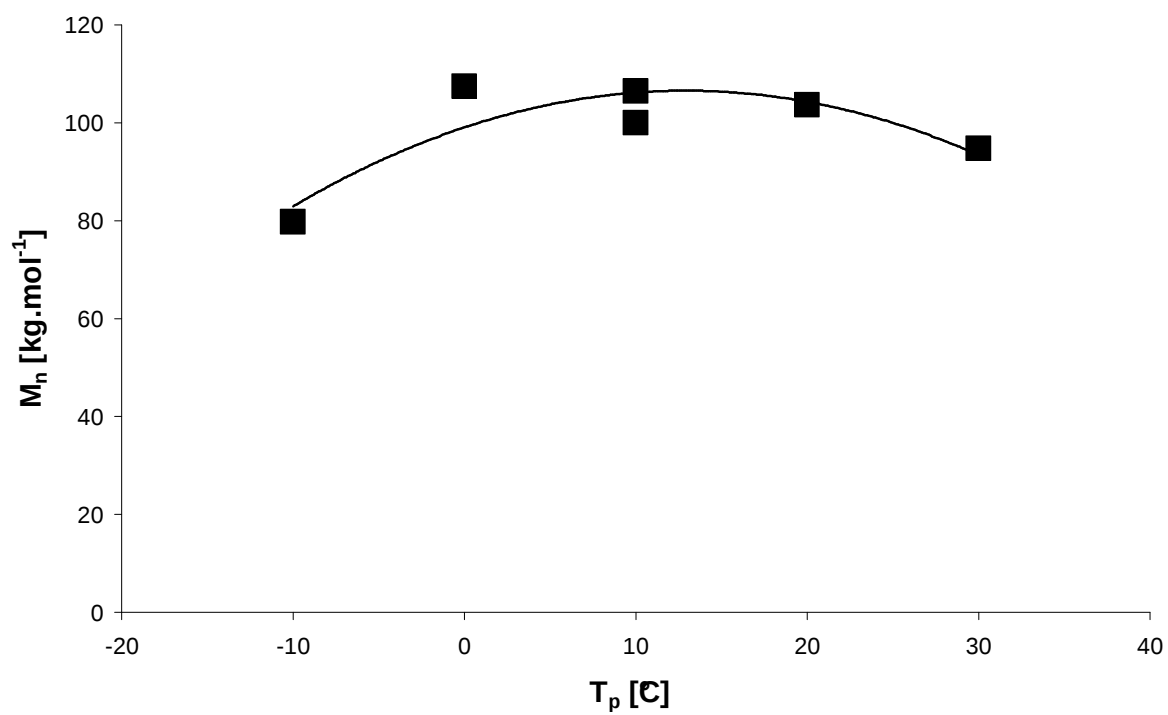
^b [(kg polymeru) · (mol Ti)⁻¹ · (hod)⁻¹], ^c Stanovena z výtěžku

Nejnižší konverze bylo dosaženo při T_p = -10 °C, tedy nejnižší testované teplotě, což je v souladu s očekávanou změnou rychlosti polymerace. S rostoucí polymerační teplotou byl sledován nárůst konverze s dosažením maxima 64 % při T_p = 10 °C. S dalším snižováním teploty se již konverze snižovala (viz. Obr. 30).

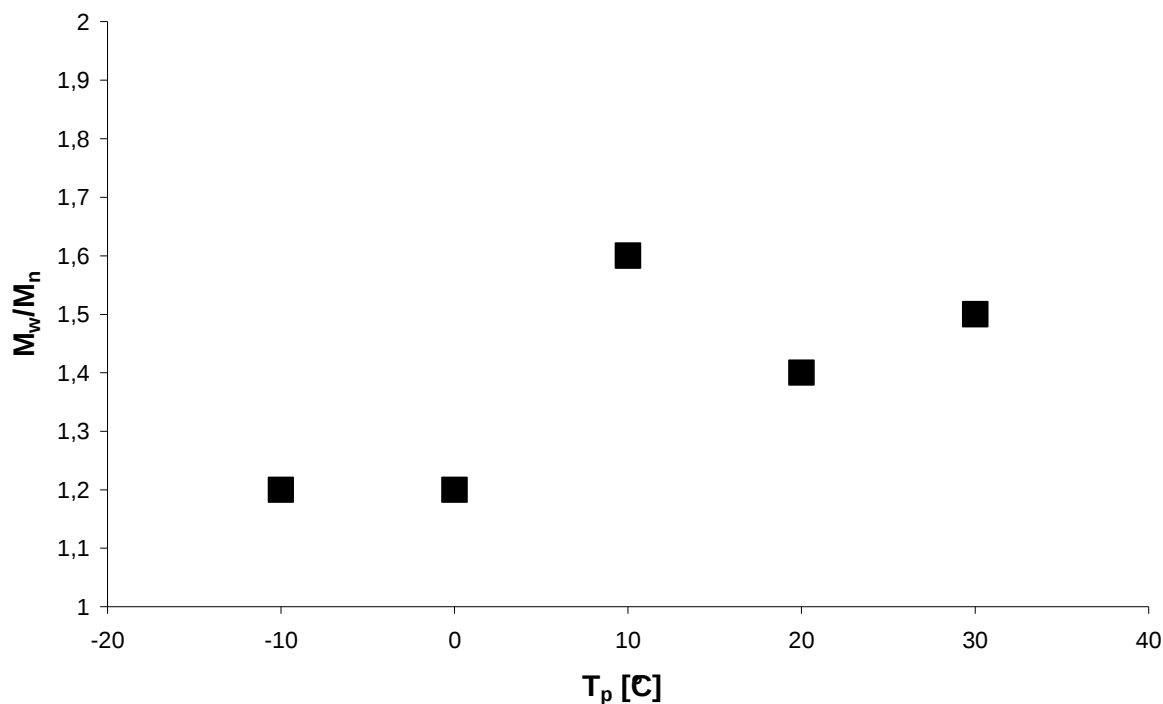
Závislost molárních hmotností poly(hexa-1,5-dienů) na teplotě polymerace (Obr. 31) má velmi podobný průběh jako v případě konverze (Obr. 30). Zajímavé výsledky byly získány při porovnání velikostí distribucí molekulových hmotností poly(hexa-1,5-dienů) připravených při různé polymerační teplotě. Polymery připravené při T_p = -10-0 °C vykazovaly nízké hodnoty polydisperzity (M_w/M_n = 1,2), zatímco při T_p = 20-30 °C byla polydisperzita vyšší (M_w/M_n = 1,4-1,5). Polymerační experiment při 10 °C byl opakován za stejných podmínek, aby byla vyloučena případná chyba měření a připravené poly(hexa-1,5-dieny) dosahovaly hodnotu polydisperzity M_w/M_n = 1,6 . (viz. Obr. 32)



Obr. 30 Závislost konverze na polymerační teplotě (α - konverze)



Obr. 31 Závislost M_n poly(hexa-1,5-dienu) na polymerační teplotě



Obr. 32 Hodnoty indexů polydisperzity poly(hexa-1,5-dienů) připravených při $T_p = -10-30$ °C pomocí FI Ti/MAO

V rozmezí $T_p = -10-0$ °C rychlost polymerace roste, během propagačního kroku převažuje cyklopolymerační mechanismus a nežádoucí přenosové reakce se uplatňují pouze zanedbatelně. Při $T_p = 10-30$ °C dochází k postupně narůstajícímu uplatňování mechanismu vzniku VTM jednotek (2,1-inzerce) nad cyklopolymeračním mechanismem (1,2-inzerce). S rostoucí polymerační teplotou se zároveň zvyšuje četnost nežádoucích přenosových reakcí.

5. Studium kinetiky polymerace hexa-1,5-dienu

Další část mé práce byla zaměřena na sledování časové závislosti konverze polymerace hexa-1,5-dienu. Byla provedena série polymerací v toluenu při 10 °C, které byly terminovány po 7, 15, 30 a 60 minutách. Z výtěžků pak byly vypočítány hodnoty konverzí.

Tab. 7 Polymerace hexa-1,5-dienu pomocí FI Ti/MAO v závislosti na době polymerace

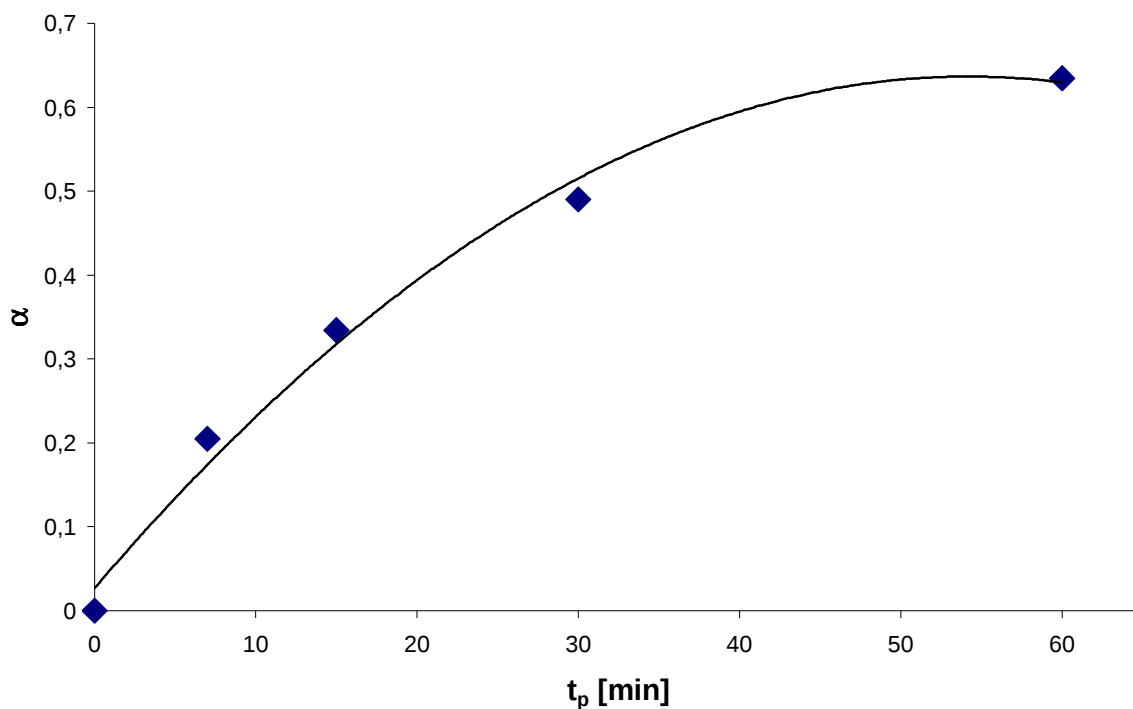
t_p [min]	Výtěžek [g]	M_n^a [kg.mol ⁻¹]	M_w/M_n^a	Aktivita ^b	Konverze ^c α [max. 1]
7	0,14	41	1,1	121	0,20
15	0,23	65	1,2	93	0,33
30	0,34	90	1,4	68	0,49
60	0,44	107	1,6	44	0,63

Podmínky: 50 ml toluenu, 10 μ mol FI Ti, 6 mmol MAO (MAO/FI Ti = 600) a 8,4 mmol monomeru

^a Analyzováno pomocí nízkoteplotní GPC s polystyrenovými standardy a za použití THF

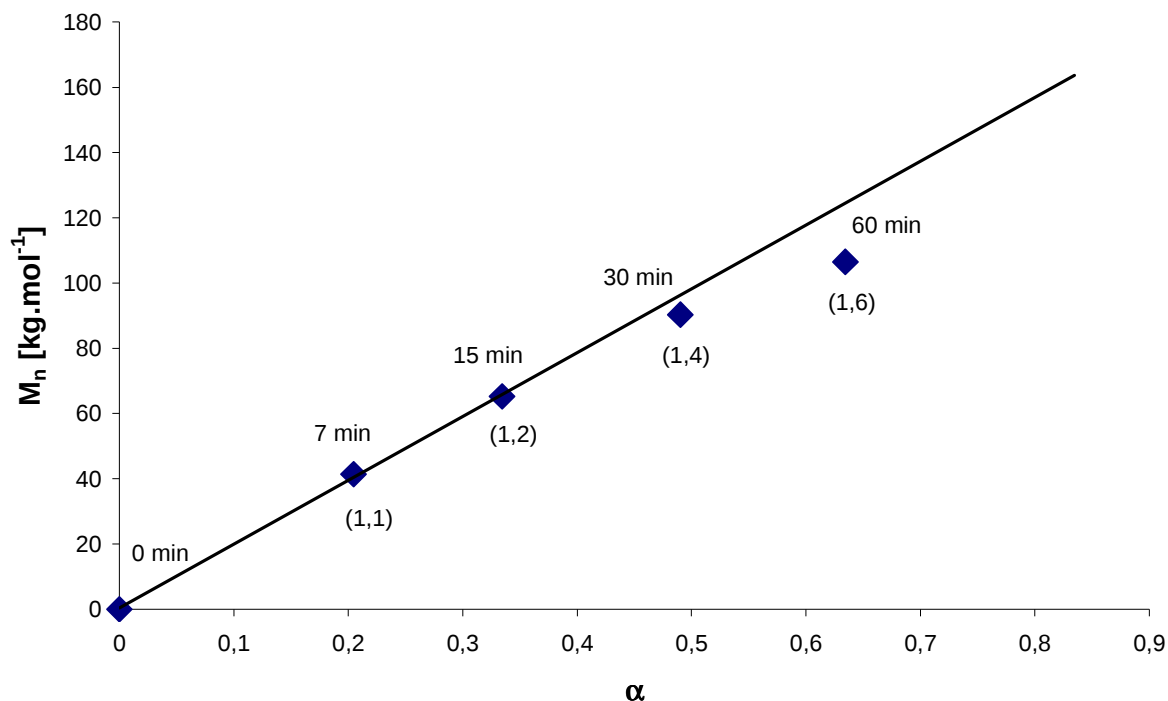
^b [(kg polymeru) · (mol Ti)⁻¹ · (hod)⁻¹], ^c Stanovena z výtěžku

S rostoucím časem konverze HD plynule roste. Lze se domnívat, že během prvních 15 min polymerace konverze vykazuje pravděpodobně lineární závislost na čase. Argumentem živého průběhu propagace je vznik polymerů s úzkou distribucí molekulových hmotností $M_w/M_n < 1,2$ v časovém intervalu 7-15 min polymerace. Tento závěr potvrzuje i Obr. 34, kde je vynesena závislost M_n na konverzi, jenž je pro prvních 15 minut lineární.



Obr. 33 Závislost konverze na době polymerace (α - konverze)

Z Obr. 33 je patrné, že se nárůst míry konverze s časem zmenšuje, až při cca 40-50 minutách dosahuje téměř maximální hodnoty a dále se zvyšuje jen velmi zvolna, což je pravděpodobně způsobeno zhoršenou difúzí monomeru k aktivním centrům, které jsou již obaleny polymerem, ale také snížením koncentrace monomeru v polymerační směsi.



Obr. 34 Závislost M_n polymeru na konverzi pro produkty získané při různých dobách polymerace. Přímkou jsou proloženy pouze první tři hodnoty. (V závorkách jsou uvedeny polydisperzity)

Počet molů řetězců polymeru (vypočítané dle (4)) s prodloužením polymerační doby narůstá (Obr. 35). Tento jev lze opět vysvětlit zvyšujícím se výskytem přenosových reakcí. Navržené vysvětlení je v souladu s hodnotami polydisperzit.

$$n_p = \frac{m_p}{M_n} \quad (4)$$

n_p ...počet molů polymeru

m_p ...hmotnost připraveného polymeru

M_n ...středně číselná molární hmotnost připraveného polymeru

Byla také vynesena závislost přirozeného logaritmu podílu počáteční koncentrace ku aktuální koncentraci na době polymerace (Obr. 36), jenž má pro prvních 15 min (resp. 900 s) lineární charakter a odpovídá tak kinetické rovnici prvního řádu v integrovaném tvaru (5).

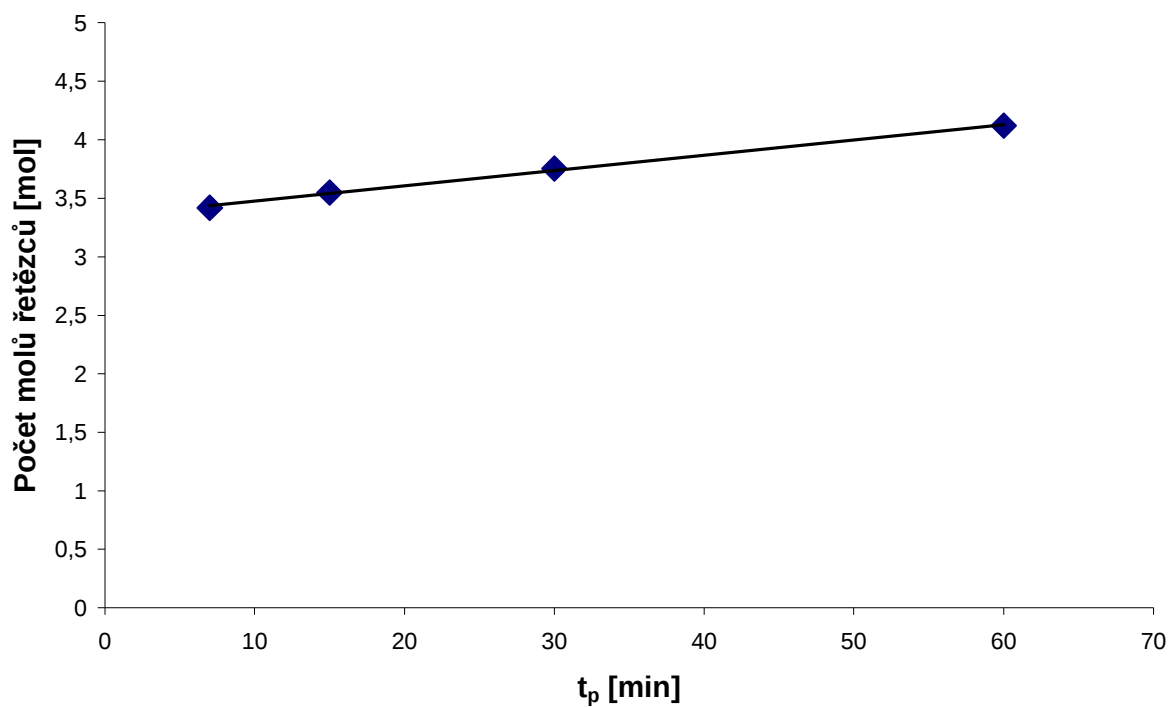
$$k \cdot t = \ln \frac{[M]_0}{[M]} \quad (5)$$

k ...rychlostní konstanta

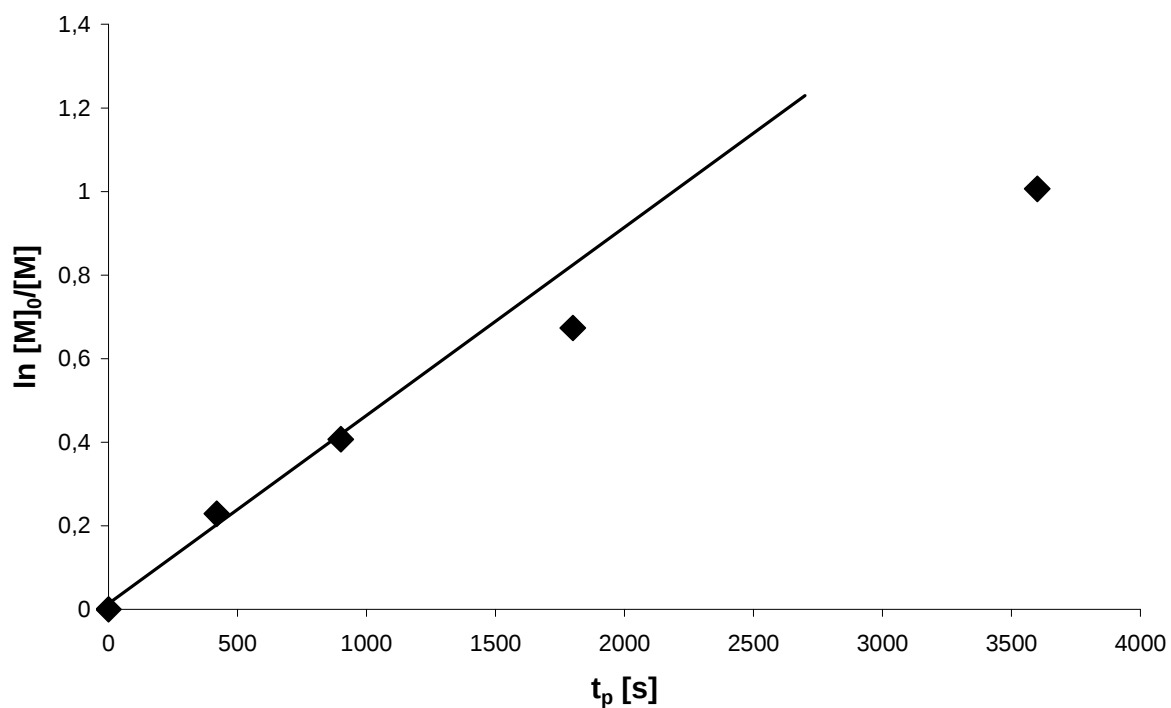
t ...doba polymerace

$[M]_0/[M]$...počáteční koncentrace monomeru v násadě dělená aktuální koncentrací monomeru

Lze tedy konstatovat, že polymerace hexa-1,5-dienu sleduje během polymerační periody kinetiku prvního řádu vzhledem ke koncentraci monomeru.



Obr. 35 Závislost počtu molů řetězců polymeru na době polymerace (t_p – doba polymerace)



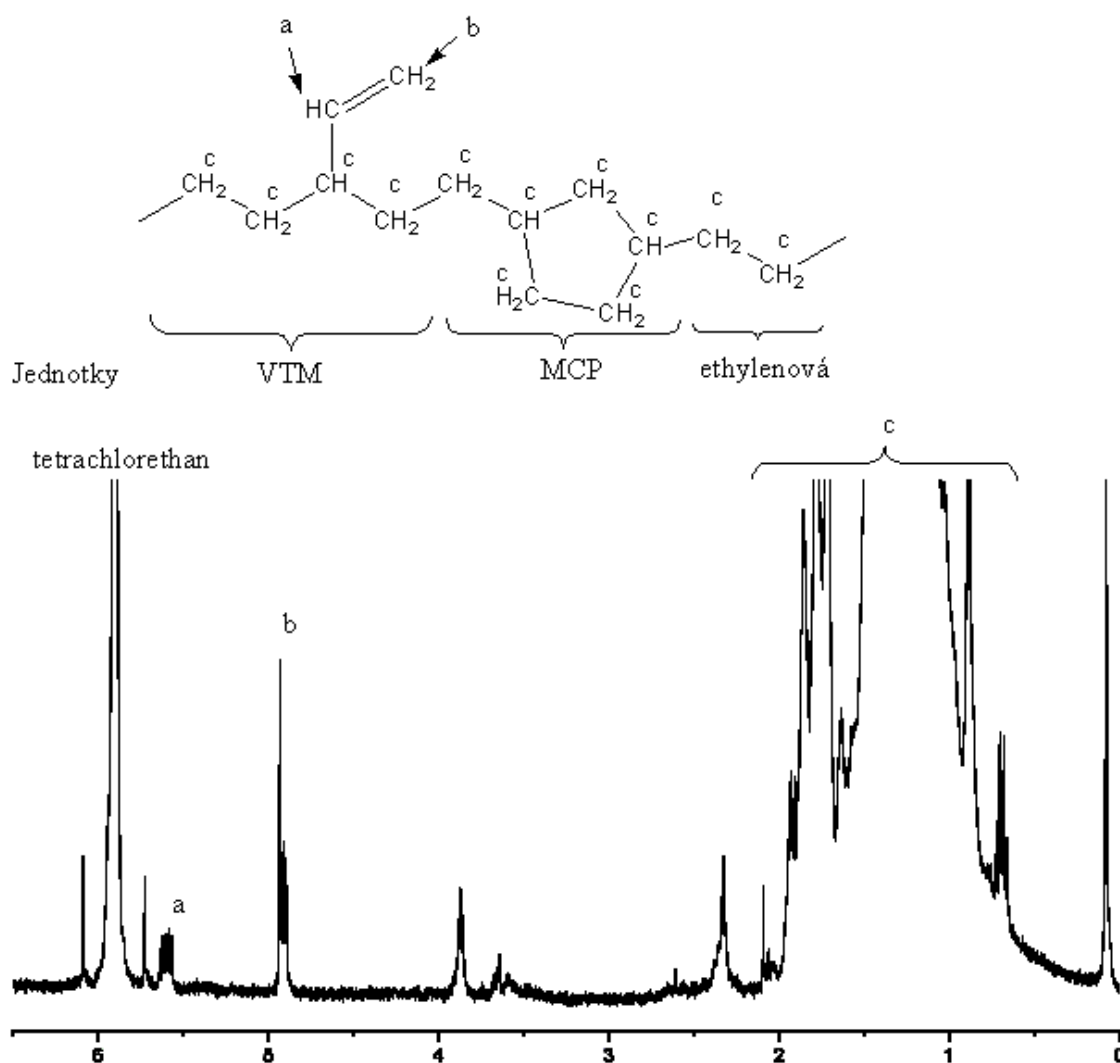
Obr. 36 Závislost přirozeného logaritmu podílu počáteční koncentrace ku aktuální koncentraci na době polymerace (Přímka proložena pouze prvními třemi body)

6. Kopolymerace hexa-1,5-dienu s ethenem

Po důkladném studiu homopolymerací hexa-1,5-dienu byl připraven kopolymer hexa-1,5-dienu s ethenem. Kopolymerace katalyzovaná FI komplexem titanu (1 μ mol) a MAO (1,2 mmol) byla provedena v toluenu (100 ml) při 10 °C.

Pro kopolymeraci byl dávkován hexa-1,5-dien v poměru $[M]/[Fi\ Ti] = 4200$ (0,5 ml). Jelikož je zařízení pro kinetické studie uváděno do provozu, bylo dávkování ethenu spíše orientační. Uvažujeme-li indikovaný průtok 70 ml/min, byla polymerační směs nasycena po dobu 1 minuty 70 ml ethenu. Poté byla ethenová atmosféra nahrazena dusíkovou a probíhala kopolymerace. Po 9 min byla propagace terminována sekundárním butanolem.

Připravený kopolymer ve formě bílých vloček byl analyzován pomocí vysokoteplotní ^1H NMR spektroskopie. Ve spektru (Obr. 37) jsou patrné píky v oblastech $\delta \approx 5,5$ ppm a 5 ppm, dokazující přítomnost vinylových skupin a tedy i VTM jednotek. Skupina píků v oblasti $\delta = 0,5\text{--}2$ ppm přísluší methylenovým protonům PE řetězce, ale také methylenovým i methinovým protonům VTM a MCP jednotek. Pík příslušející protonům použitého rozpouštědla 1,1,2,2-tetrachlorethanu- d_2 je v oblasti okolo 6 ppm.

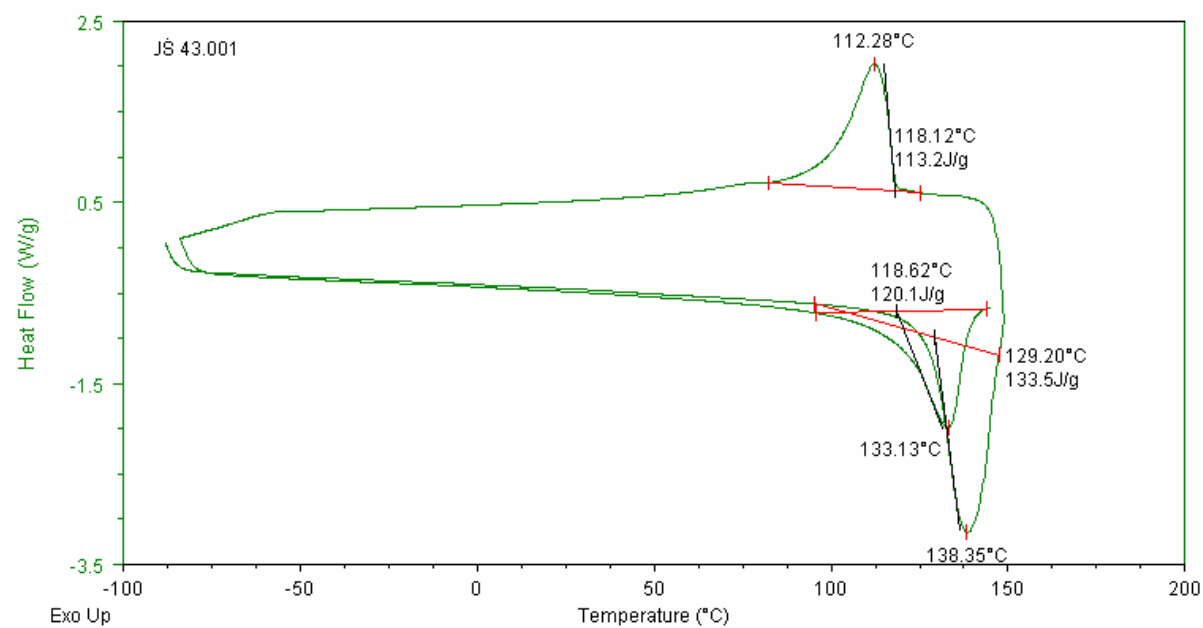


Obr. 37 ^1H NMR spektrum kopolymeru ethenu s hexa-1,5-dienem

Vysokoteplotní GPC pro stanovení molární hmotnosti na PIB bylo zcela časově vytíženo a molární hmotnost připraveného kopolymeru tedy nemohla být analyzována.

V termogramu (Obr. 38) z provedené DSC analýzy byla zjištěna $T_m = 138\text{ °C}$ (stanoveno z druhého ohřevu, $133,5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) a také teplota krystalizace 112 °C ($113,2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Na velmi malý podíl hexa-1,5-dienu v kopolymeru poukazuje nepřítomnost teploty skelného přechodu, jenž byla pozorována v DSC termogramech homopolymeru hexa-1,5-dienu.

Na základě provedených analýz NMR i DSC, lze předpokládat, že připravený kopolymer je dominantně tvořen ethylenovými jednotkami (PE) a hexa-1,5-dien je zabudován pouze ve formě velmi krátkých bloků PE-co-poly(hexa-1,5-dien).



Obr. 38 DSC termogram kopolymeru ethen/hexa-1,5-dien

ZÁVĚR

Provedená studie polymerace hexa-1,5-dienu pomocí katalytického systému fenoxymínového komplexu titanu a methylaluminoxanu byla zaměřena na zkoumání vlivu polymeračních podmínek na aktivitu katalytického systému (konverzi), na molární hmotnost a polydisperzitu polymerů a v případě polymerační teploty také na mikrostrukturu poly(hexa-1,5-dienu).

Použitý fenoxymínový komplex titanu v kombinaci s methylaluminoxanem se projevil jako katalyticky aktivní pro polymeraci hexa-1,5-dienu v toluenu a dosahoval hodnot polymeračních aktivit v rozmezí $125\text{--}930 \text{ kg}_{\text{polymeru}} \cdot \text{mol}_{\text{Ti}}^{-1} \cdot \text{hod}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{mon}}^{-1} \cdot \text{l}$. Připravené poly(hexa-1,5-dieny) byly amorfni látky s $T_g \approx -15^\circ\text{C}$ a viskózním až kaučukovitým charakterem podle molárních hmotností ($M_n = 20\text{--}100 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). NMR analýza potvrdila přítomnost MCP a VTM strukturních jednotek.

Vliv poměru kokatalyzátor/katalyzátor na aktivitu nebyl ve sledovaném rozpětí poměrů (150–1400) prokázán. Polymery získané pro rozmezí molárních poměrů MAO/FI Ti = 600–1400 dosahovaly vyšších molárních hmotností a nižších polydisperzit. Rostoucí přebytek MAO pravděpodobně vede ke vzniku stabilních aktivních center s omezenou tendencí k nežádoucím přenosovým reakcím.

S rostoucí teplotou polymerace od -10°C do 30°C byl zaznamenán nárůst obsahu VTM jednotek v připravených polymerech, který mezi krajními teplotami polymerace činil celkově $\sim 10\%$. Maximální konverze bylo dosaženo při teplotě 10°C . Pozvolný pokles konverze při dalším zvýšení T_p může být vysvětlen častějším uplatňováním mechanismu inserce vedoucí ke vzniku VTM jednotek, který probíhá ve srovnání s cyklopolymeračním krokem pomaleji.

Provedená studie kinetiky polymerace hexa-1,5-dienu prokázala, že polymery připravené při kratších dobách polymerace (do 15 min) vykazují nízké hodnoty polydisperzity (1,1–1,2), což naznačuje živý průběh propagace. Při delších časech již dochází k častějšímu výskytu přenosových reakcí. Bylo také zjištěno, že polymerace hexa-1,5-dienu při kratších časech polymerace sleduje kinetiku prvního řádu vzhledem ke koncentraci monomeru.

V poslední části této práce byl za použití katalytického systému FI Ti/MAO úspěšně připraven kopolymer ethenu s hexa-1,5-dienem, v němž byla pomocí ^1H NMR spektroskopie prokázána přítomnost žádaných postranních vinylových skupin. Zastoupení hexa-1,5-dienu v předpokládaném poly[ethen-co-(MCP-co-VTM)] je však velmi nízké a to z důvodu vysoké aktivity katalytického systému pro ethen.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Hermanová, S.: *Koordinační polymerace 1-alkenů*. Brno, 2005. 58 l. Disertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně na Ústavu Chemie materiálů. Vedoucí práce Prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
- [2] Ziegler, K.: *Angew. Chem.* 1955, vol. 67, pp. 541.
- [3] Natta, G.: *Angew. Chem.* 1956, vol. 68, pp. 393.
- [4] Mleziva, J., Kálal, J.: *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL – nakladatelství technické literatury, 1986.
- [5] Soga, K., Shiono, T.: *Prog. Polym. Sci.* 1997, vol. 22, pp. 1503-1546, ISSN 0079-6700
- [6] Kučera, M.: *Mechanismus a kinetika polymerací*. 1. vyd. Praha: Academia, 1984.
- [7] Kealy, T. J., Pauson, P. L.: A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* 1951, vol. 168, pp. 1039-1040.
- [8] Kaminsky, W.: *Polymerization catalysis*. *Catalysis Today*, 2000, vol. 62, pp. 23 – 34, ISSN 0920-5861 .
- [9] Kaminsky, W., Zielonka, H.: *Polymerization of olefins in the presence of metal powders with homogeneous catalysts catalysis*. *Polymers for Advanced Technologies*, 1993, vol. 4, pp. 415 – 422, ISSN 1042-7147.
- [10] Ittel, S. D., Johnson, L. K., Brookhart, M.: *Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization*. *Chem. Rev.*, 2000, vol.100, pp. 1169 – 1203, ISSN 0009-2665.
- [11] Mitani, M., Saito, J., Ishii, S.-I., Nakayma, Y., Makio, H., Matsukawa, N., Matsui, S., Mohri, J.-I., Furuyama, R., Terao, H., Bando, H., Tanaka, H., Fujita, T.: *The Chemical Record*, 2004, vol. 4, pp. 137-158.
- [12] Scheirs, J., Kaminsky, W.: *Metallocene-based Polyolefins*. John Wiley & Sons Ltd., 2000, ISBN 978-0-471-98086-5.
- [13] Manyik, R. M., Walker, W.E., Wilson, T.P., US Pat., 1966, 3 242 099.
- [14] Cossee P.: *J. Catal.* 1964, vol . 3, pp. 80.
- [15] Rodriguez L., A., M., van Looy, H. M.: *J. Polym. Sci., Part A-1* 1966, vol. 4, pp. 1971, ISSN 0887-624X.
- [16] Ivin K. J., Green, C. D.: *Chem. Commun* 1978, 604.
- [17] Natta, G., Pasquon, I., Giufre, L.: *Chim Ind.*, 1961, vol 43, pp. 871 .
- [18] Osakada, K., Takeuchi, D.: *Coordination polymerization of Dienes, Allenes and Methylenecycloalkanes*. *Adv Polym Sci*, 2004, vol. 171, pp. 139-143.
- [19] Marvel, C. S., Stille, J. K.: *Intermolecular-Intramolecular polymerization of α -diolefins by metal alkyl coordination catalysts*. *J Am Chem Soc*, 1957, vol. 80, pp. 1740, ISSN 1022-1336.
- [20] Makowski, H. S., Shim, K. C., Wilshinsky, Z. W.: *J. Polym. Sci., Part A*, 1964, vol 2, pp.1549, ISSN 0887-624X.
- [21] Boor J.: *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, Londýn, 1979, ISBN 0-12-115550-1.
- [22] Cheng, H. N., Khasat, N. P.: *¹³C-NMR characterization of poly(1,5-hexadiene)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, vol. 35, pp. 825-829.
- [23] Resconi, L., Waymouth, R.M.: *Diastereoselectivity in the homogenous cyclopolymerization of 1,5-hexadiene*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, vol. 112, pp. 4953-4954, ISSN 1022-1336.

- [24] Coates, G. W., Waymouth, R. M.: *Enantioselective cyclopolymerization: Optically active poly(methylene-1,3-cyclopentane)*. J. Am. Chem. Soc., 1991, vol. 113, pp. 6270-6271, ISSN 1022-1336.
- [25] Cavallo, L., Guerra, G., Corradini, P., Resconi, L., Waymouth, R. M.: *Model Catalytic sites for olefinic polymerization and diastereoselectivity in the cyclopolymerization of 1,5-hexadiene*. Macromolecules, 1993, vol. 26, pp. 260-267, ISSN 1520-5835.
- [26] Jeremic, D., Wang, Q., Quyoum, R., Baird, M. C.: *Polymerization of norbornene and 1,5-hexadiene by [Cp*TiMe₂][MeB(C₆F₅)₃]*. Journal of Organometallic chemistry, 1995, vol. 497, pp. 143-147, ISSN 0022-328X.
- [27] Mori, H., Yamada, H., Kono, H., Terano, M.: *Stopped-flow study of the cyclopolymerization of 1,5-hexadiene with MgCl₂-supported Ziegler catalyst*. Journal of Molecular Catalysis: Chemical, 1997, vol. 125, pp. L81-L84.
- [28] Sernetz, F.G., Mülhaupt, R., Waymouth, R.H.: *Homo-, co- and terpolymerization of 1,5-hexadiene using a methylalumoxane activated mono-Cp-amido-complex*. Polymer Bulletin, 1997, vol. 38, pp. 141-148.
- [29] Kim, I., Shin, Y.S., Lee, J.K., Won, M.: *Cyclopolymerization of 1,5-hexadiene catalyzed by various stereospecific metallocene compounds*. J of Pol Sci: Part A: Polymer chemistry, 2000, vol. 38, pp. 1520.
- [30] Kono, H., Mori, H., Terano, M., Nakatani, H., Nishiyama, I.: *Influence of electron donors on the initial stage of cyclopolymerization of 1,5-hexadiene with MgCl₂-supported Ziegler catalysts analyzed by temperature rising elution fractionation*. Journal of Applied Polymer Science, 2002, vol. 83, pp. 2976-2983.
- [31] Coates, G.W., Waymouth, R.M.: *Enantioselective cyclopolymerization catalyzed by chiral zirconocenes: A Novel strategy for the synthesis of optically active polymers with chirality in the main chain*. J. Am. Chem. Soc., 1993, vol. 115, pp. 91-98, ISSN 1022-1336.
- [32] Hustad, P.D., Coates, G.W.: *Insertion/isomerization polymerization of 1,5-hexadiene: Synthesis of functional propylene copolymers and block copolymers*. J Am Chem Soc, 2002, vol. 124, pp. 11578-11579, ISSN 1022-1336.
- [33] Nomura, K., Hatanaka, Y., Okumura, H., Fujiki, M., Hasegawa, K.: *Polymerization of 1,5-hexadiene by the half-titanocene complex-MAO catalyst system: Remarkable difference in the selectivity of repeated 1,2-insertion*. Macromolecules, 2004, vol. 37, pp. 1693-1695, ISSN 1520-5835.
- [34] Brintzinger, H., H., Fischer, D., Mülhaupt, R., Rieger, B., Waymouth, R., M.: *Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts*. Angel. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, vol. 34, pp. 1143-1170.
- [35] Lee, D.-H., Yoon, K.-B., Park, J.-R., Lee, B.-H.: *Copolymerizations olefins and dienes with homogeneous and heterogeneous catalysts*. Eur. Polym. J., 1997, vol. 33, No. 4, pp. 447-451, ISSN 0014-3057.
- [36] Bergemann, Ch., Cropp, R., Luft, G.: *Copolymerization of ethylene and 1,5-hexadiene under high pressure catalyzed by a metallocene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, vol. 116, pp. 317-322.
- [37] Pietikäinen, P., Väänänen, T., Seppälä, J.V.: *Copolymerization of ethylene and non-conjugated dienes with Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst system*. European Polymer Journal, 1999, vol. 35, pp. 1047-1055, ISSN 0014-3057.

- [38] Choo, T. N., Waymouth, R. M.: *Cyclocopolymerization: A Mechanistic Probe for Dual-Site Alternating Copolymerization of Ethylene and α -Olefins*. J. Am. Chem. Soc., 2002, vol. 124, pp. 4188-4189, ISSN 1022-1336.
- [39] Naga, N., Imanishi, Y.: *Copolymerization of Ethylene and 1,5-Hexadiene with Zirconocene Catalysts*. Macromol. Chem. Phys., 2002, vol. 203, No. 4, pp. 771-777.
- [40] Hustad, P. D., Coates, G. W.: PCT, WO 2004/067589 A1.
- [41] Fujita, T., Mitani, M., Mohri, J., Yoshida, Y., Saito, J., Ishii, S., Tsaru, K., Matsui, S., Furuyma, R., Nakano, T., Tanaka, H., Kojoh, S., Matsugi, T., Kashiwa, N.: J. Am. Chem. Soc., 2002, vol. 124, pp. 3327, ISSN 1022-1336.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

MAO – methylaluminoxan

IUPAC – Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii

PE, PP – polyethylen, polypropylen

FI – katalyzátor s fenoximinovými ligandy (FI Ti – v této práci používaný katalytický prekurzor viz. Obr. 20)

TMA – trimethylaluminium

TEA – triethylaluminium

DEAC – diethylaluminium chlorid

TiBA – triisobutylaluminium

THF – tetrahydrofuran

DEE – diethyl ether

IR – infračervená

NMR – nukleární magnetická rezonance

HD – hexadien (v této práci převážně hexa-1,5-dien)

Cp – cyklopentadienyl

Cp* - tetramethylcyklopentadienyl

DSC – diferenční skenovací kalorimetrie

MCP – methylencyklopentanová jednotka

VTM – vinyl tetramethylenová jednotka

M_n – číselně střední molekulová hmotnost

M_w/M_n – distribuce molekulových hmotností (polydisperzita)

α - konverze

m_p – hmotnost polymeru

T_p – teplota polymerace

t_p – doba polymerace

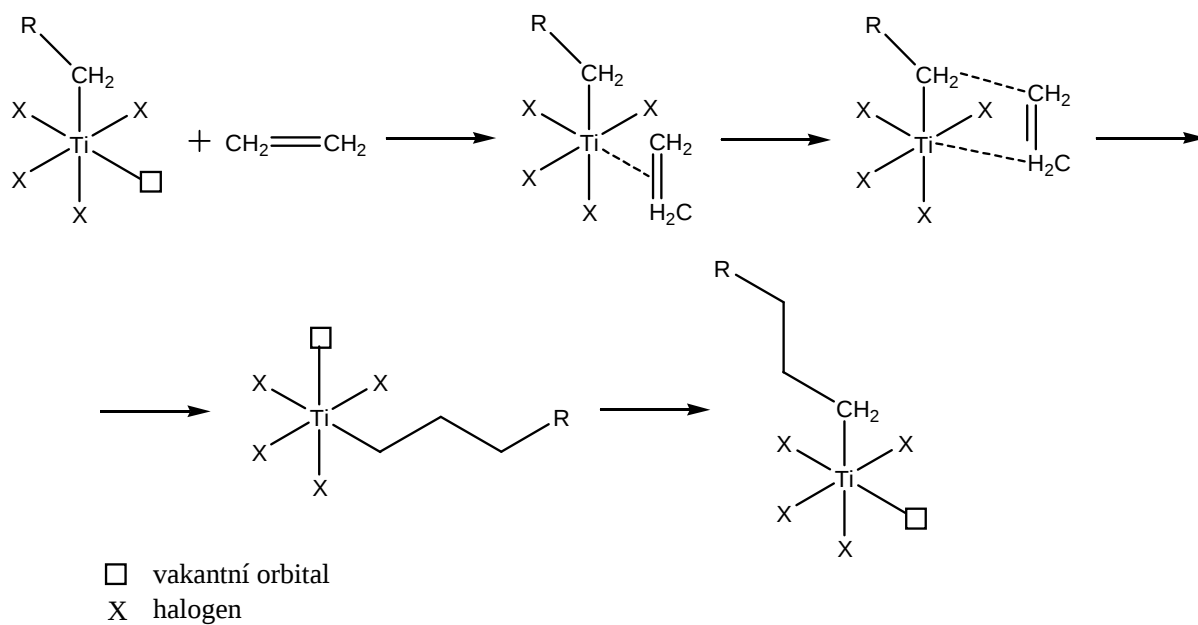
T_g – teplota skelného přechodu

T_m – teplota tání

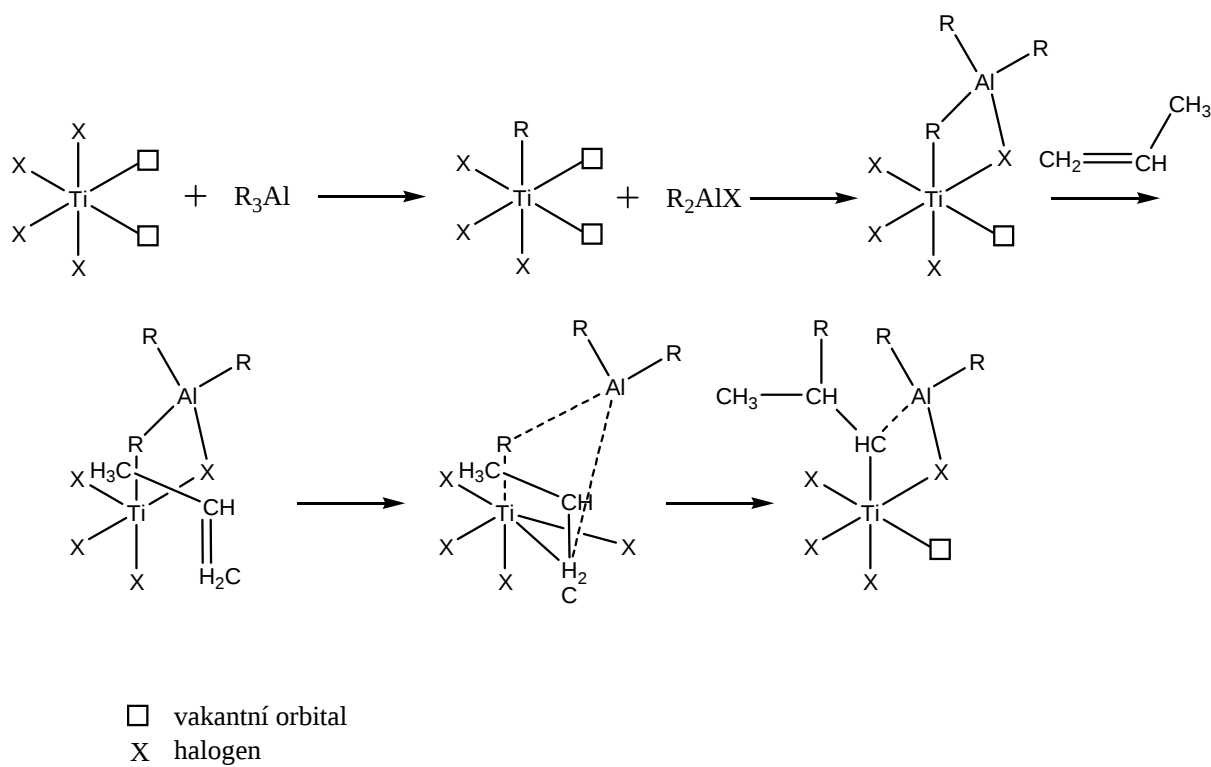
SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Cosseho mechanismus koordinační polymerace	51
Příloha 2 Mechanismus koordinační polymerace navržený Rodriguezem a Van Looyem	51
Příloha 3 Mechanismus koordinační polymerace dle Ivina	52

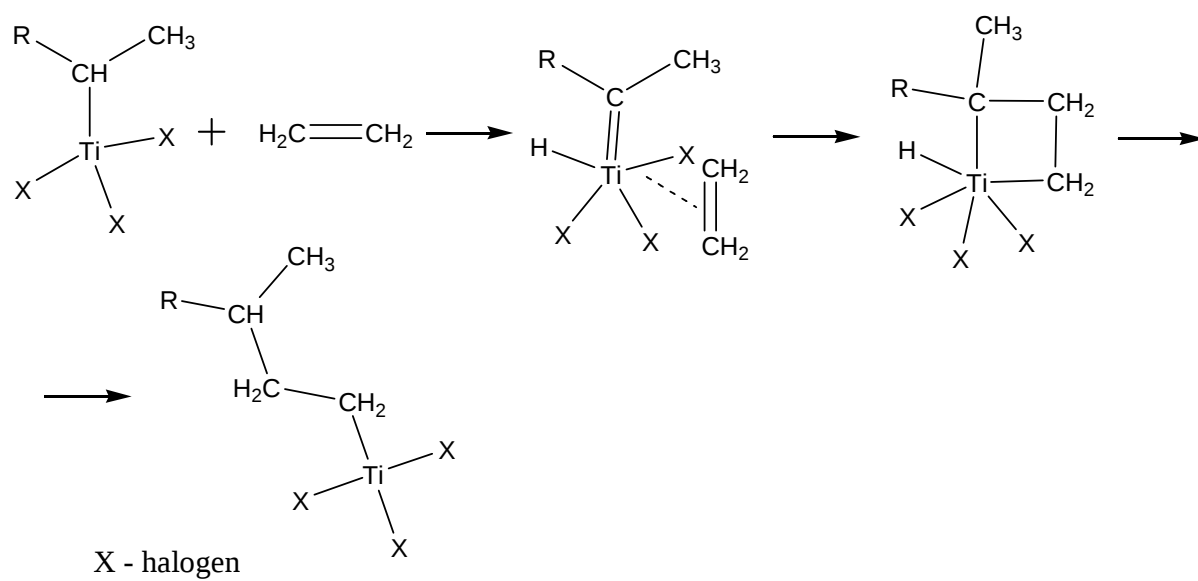
PŘÍLOHY



Příloha 1 Cosseho mechanismus koordinační polymerace



Příloha 2 Mechanismus koordinační polymerace navržený Rodriguezem a Van Looyem



Příloha 3 Mechanismus koordinací polymerace dle Ivina