

## **1. Σύνθεση πολυαιθυλενίου**

Ήδη από το 1898 πραγματοποιήθηκε η σύνθεση πολυαιθυλενίου από τον Hans von Pechmann με θέρμανση αιθερικού διαλύματος διαζωμεθανίου.<sup>1</sup> Ανάλυση της δομής του προϊόντος που προέκυψε από τους Eugen Bamberger και Friedrich Tschirner κατέδειξε ότι περιείχε αλυσίδες  $-CH_2-$ .<sup>2</sup> Για το λόγο αυτό το προϊόν αρχικά ονομάστηκε πολυμεθυλένιο.

### **1.1. Σύνθεση πολυαιθυλενίου με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών**

Η πρώτη βιομηχανική μέθοδος παραγωγής πολυαιθυλενίου αναφέρθηκε το 1933 από τους Eric Fawcett και Reginald Gibson στην εταιρεία ICI (Imperial Chemical Industries) της Μ. Βρετανίας. Σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις μίγμα αιθυλενίου και βενζαλδεύδης έδωσε ένα λευκό κηρώδες υλικό στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Το πείραμα αυτό δεν ήταν δυνατό να αναπαραχθεί, γιατί εξαιτίας ενός τεχνικού λάθους στην αρχική προσπάθεια ο αντιδραστήρας δεν ήταν αεροστεγώς κλεισμένος, αλλά μικρή ποσότητα οξυγόνου είχε εισέλθει σε αυτόν. Πέρασαν περίπου τρία χρόνια μέχρι να συνειδητοποιήσει ένας άλλος χημικός της ICI ο Michael Perrin ότι η παρουσία του οξυγόνου ήταν απαραίτητη για τη σύνθεση του πολυαιθυλενίου. Έτσι, σε θερμοκρασίες 200°C και πιέσεις μεγαλύτερες από 1000 bar πραγματοποιείται ριζικός πολυμερισμός του αιθυλενίου με ίχνη οξυγόνου ως απαρχητή.<sup>3</sup> Η αίτηση της ICI για δίπλωμα ευρεσιτεχνίας κατατέθηκε στις 4 Φεβρουαρίου 1936 και έγινε τελικά δεκτή στις 6 Σεπτεμβρίου 1937.<sup>4</sup> Το προϊόν είναι διακλαδισμένο και χαρακτηρίζεται ως πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, LDPE. Η πρώτη πιλοτική μονάδα παραγωγής LDPE λειτούργησε το 1939 στην Μ. Βρετανία για την παραγωγή μονωτικών επικαλύψεων σε υποθαλάσσια σύρματα μεταφοράς του ηλεκτρικού ρεύματος. Η μονάδα παραγωγής πολυαιθυλενίου ξεκίνησε να λειτουργεί την ημέρα που η Γερμανία εισέβαλε στην Πολωνία. Η συγκεκριμένη χρήση του πολυαιθυλενίου αποδείχτηκε μη ικανοποιητική. Ωστόσο, η εφαρμογή του πολυμερούς αυτού ως μονωτικού για την κάλυψη καλωδίων σε εγκαταστάσεις ραντάρ ήταν απόλυτα επιτυχημένη και έδωσε στις συμμαχικές δυνάμεις ένα τεχνικό πλεονέκτημα έναντι των αντιπάλων δυνάμεων. Εξαιτίας της εφαρμογής αυτής η τεχνολογία παραγωγής πολυαιθυλενίου παρέμεινε άκρως απόρρητη ως τη λήξη του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου.

### **1.2. Σύνθεση πολυαιθυλενίου με καταλύτες Ziegler-Natta**

Η επόμενη επανάσταση στην παραγωγή πολυολεφινών καταγράφηκε τη δεκαετία του 1950 με την ανάπτυξη των καταλυτών Ziegler-Natta στο εργαστήριο του K. Ziegler στο

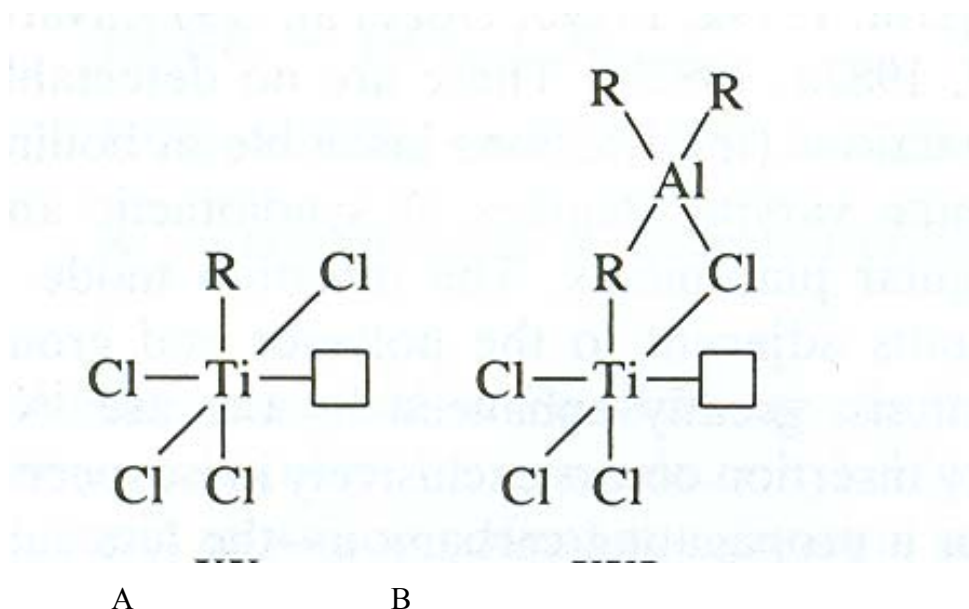
Ινστιτούτο Max-Planck (Institute for coal research at Mülheim).<sup>5</sup> Οι πρώτες επιτυχημένες απόπειρες έγιναν το 1953 χρησιμοποιώντας ενώσεις του τιτανίου και του ζirkονίου σε συνδυασμό με οργανοαργλικές ενώσεις. Τα καταλυτικά αυτά συστήματα ονομάστηκαν μικτοί καταλύτες (metallorganische mischkatalysatoren) ή καταλύτες Ziegler. Το 1954 αναφέρθηκε ο συμπολυμερισμός αιθυλενίου-προπυλενίου προς κομμωδή προϊόντα με καταλύτες του βαναδίου, ενώ στις 11 Μαρτίου του ίδιου έτους ο G. Natta ανακοίνωσε τον πολυμερισμό του προπυλενίου με παρόμοια καταλυτικά συστήματα. Γρήγορα ανακαλύφθηκε η δυνατότητα που παρέχει η μέθοδος αυτή του καταλυτικού πολυμερισμού στον έλεγχο της στερεοχημείας των παραγόμενων πολυμερών. Επιστέγασμα των προσπαθειών αυτών ήταν η απονομή του βραβείου Nobel στους Ziegler και Natta το 1963.

Οι καταλύτες Ziegler-Natta αποτελούνται από δύο συστατικά. Το πρώτο είναι χλωρίδιο, αλκοξειδίο ή άλλο παράγωγο μετάλλου μετάπτωσης των ομάδων IV-VIII του περιοδικού πίνακα, ενώ το δεύτερο είναι μία οργανομεταλλική ένωση ή υδρίδιο στοιχείου των ομάδων I-III του περιοδικού πίνακα. Η πρώτη ένωση χαρακτηρίζεται ως καταλύτης και η δεύτερη ως συγκαταλύτης. Κλασικοί καταλύτες είναι ενώσεις του τιτανίου ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  κλπ) ή του βαναδίου ( $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  κλπ). Ως συγκαταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως ενώσεις του αργιλίου, όπως  $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{AlClEt}_2$  κλπ. Τα περισσότερο μελετημένα συστήματα είναι τα  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  και  $\text{TiCl}_3/\text{AlClEt}_2$ . Το πρώτο σύστημα είναι αυτό που χρησιμοποίησε ο Ziegler για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου. Τα επιμέρους συστατικά είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Ωστόσο το προϊόν της αλληλεπίδρασης τους είναι αδιάλυτο και συνεπώς η καταλυτική πορεία ετερογενής.

Ο Natta αναγνώρισε ότι το προϊόν αυτό είναι το  $\beta\text{-TiCl}_3$ , ένα στερεό με επίπεδη δομή και οκταεδρικά συμπλεγμένο τιτάσιο. Το  $\text{TiCl}_4$  είναι συμπλεκτικά κορεσμένο και δεν έχει τη δυνατότητα να αλληλεπιδράσει με την ολεφίνη, ώστε να αρχίσει ο καταλυτικός κύκλος. Συνεπώς πρέπει ο καταλύτης να ενεργοποιηθεί ελευθερώνοντας μία θέση στη σφαίρα σύνταξης του τιτανίου. Το ρόλο αυτό παίζει ο συγκαταλύτης ανάγοντας το  $\text{TiCl}_4$  σε  $\text{TiCl}_3$ . Ωστόσο, η συνεισφορά του συγκαταλύτη δεν περιορίζεται μόνο στη μετατροπή αυτή. Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ατέλειες και ακμές της επιφάνειας του  $\text{TiCl}_3$ . Συνεπώς υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών ενεργών κέντρων, τα οποία διαφέρουν ως προς τη δραστηριότητα και τη στερεοειδικότητα. Η φύση του ενεργού κέντρου, δηλαδή ο ακριβής μηχανισμός αλληλεπίδρασης καταλύτη/συγκαταλύτη για τη δημιουργία της δραστηρικής καταλυτικής δομής,

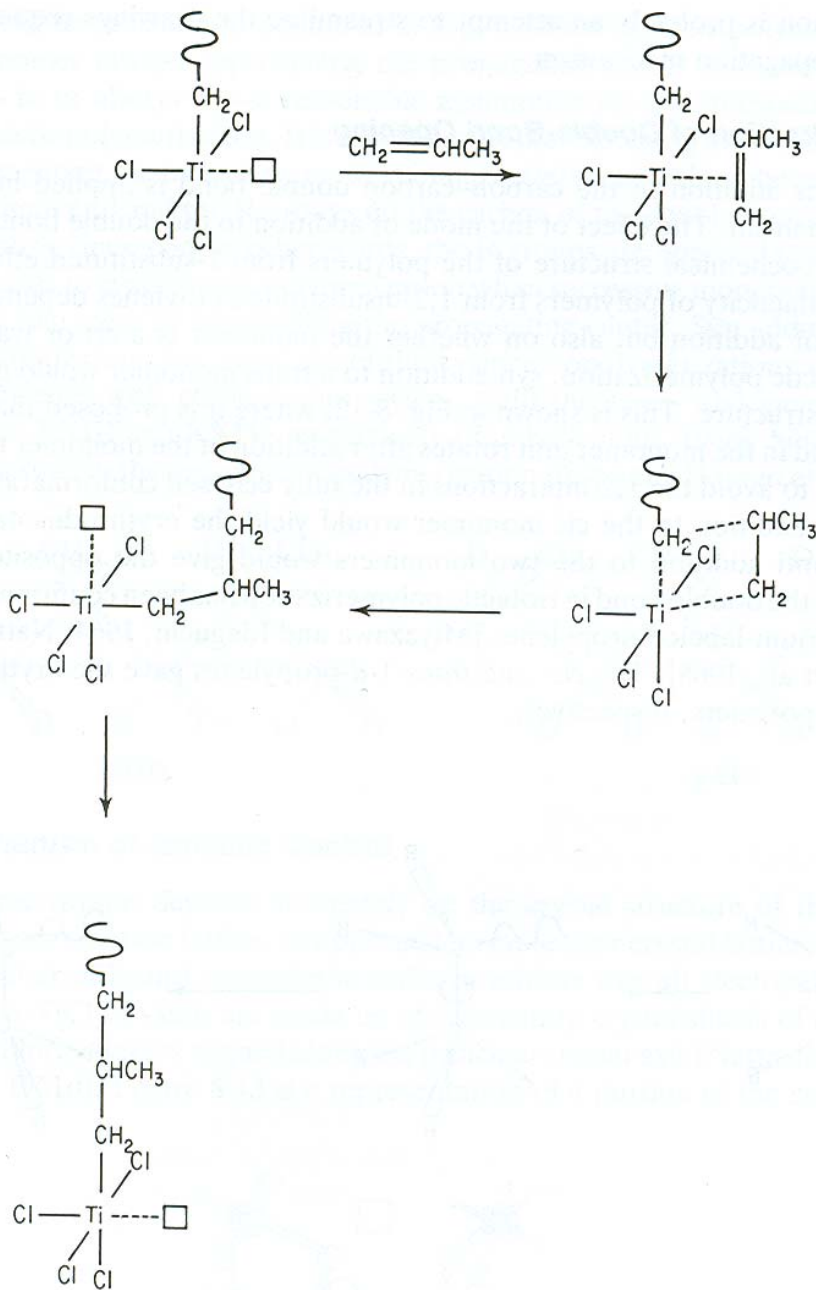
υπήρξε το αντικείμενο εντατικής μελέτης. Ωστόσο, εξαιτίας του ετερογενούς χαρακτήρα του ενεργού καταλύτη και της ποικιλίας των πιθανών ενεργών κέντρων πολυμερισμού δεν υπάρχουν, ως σήμερα, σαφή και γενικά αποδεκτά συμπεράσματα.

Οι προτεινόμενες δομές ενεργών κέντρων μπορούν να διακριθούν σε δύο γενικές κατηγορίες τις μονομεταλλικές και τις διμεταλλικές (σχήμα 1). Στην πρώτη περίπτωση το ενεργό κέντρο περιλαμβάνει μόνο τιτάσιο, ενώ στη δεύτερη το αργίλιο δημιουργεί γεφυρωμένες δομές με το τιτάσιο. Το σύμβολο □ παριστάνει την κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης του τιτανίου. Οι αλκυλομάδες που καταλαμβάνουν θέση υποκαταστάτη στο τιτάσιο προέρχονται από αντιδράσεις ανταλλαγής με την οργανομεταλλική ένωση του αργιλίου.



**Σχήμα 1: Πιθανές δομές ενεργού κέντρου**

Έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί που αναφέρονται στη διαδικασία του πολυμερισμού των ολεφινών. Ο περισσότερο αποδεκτός είναι ο μηχανισμός που προτάθηκε από τους Cossee και Arlman και δίνεται στο επόμενο σχήμα.



**Σχήμα 2:** Μηχανισμός των Cossee και Arlman για τον πολυμερισμό του προπυλενίου.

Αρχικά η ολεφίνη συμπλέκεται στην κενή θέση της σφαίρας σύνταξης του τιτανίου σχηματίζοντας ένα π-σύμπλοκο. Η ολεφίνη εκχωρεί ηλεκτρονική πυκνότητα στο μέταλλο από τα δεσμικά π-τροχιακά της και το μέταλλο επανεκχωρεί ηλεκτρονική πυκνότητα σε αντιδεσμικά τροχιακά της ολεφίνης (οπισθοεκχώρηση). Μέσω της διαδικασίας αυτής εξασθενεί ο διπλός

δεσμός της ολεφίνης και έτσι αυτή είναι επιρρεπής σε αντιδράσεις διάνοιξης του διπλού δεσμού (αντιδράσεις προσθήκης). Στη συνέχεια μέσω μίας μεταβατικής κατάστασης τεσσάρων κέντρων εισάγεται η ολεφίνη στο δεσμό Ti-R και το π-σύμπλοκο μετατρέπεται σε σ-σύμπλοκο, ελευθερώνοντας παράλληλα μία θέση στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου για την επανάληψη του καταλυτικού κύκλου. Αν η διάδοση γίνεται με εναλλαγή (μετανάστευση) της κενής θέσης στη σφαίρα σύνταξης προκύπτει συνδιοτακτικό πολυμερές, ενώ αν διατηρείται πάντα η ίδια θέση και άρα η ίδια απεικόνιση των δομικών μονάδων του πολυμερούς τότε το προϊόν είναι ισοτακτικό.

### **1.3. Σύνθεση πολυαιθυλενίου με τη μέθοδο Phillips**

Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τους Robert Banks και Paul Hogan και περιλαμβάνει τον πολυμερισμό υδρογονανθρακικού διαλύματος αιθυλενίου (συνήθως διάλυμα σε κυκλοεξάνιο) από καταλύτες οξειδία μετάλλων, τα οποία είναι υποστηριγμένα σε αδρανή υποστρώματα. Συνήθως χρησιμοποιούνται οξειδία του χρωμίου σε ποσοστό 5% λεπτότατα διαμερισμένο σε silica ή alumina. Ο πολυμερισμός γίνεται σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες και πιέσεις, δηλαδή 130-160°C και 1.4-3.5 MPa. Ενώσεις, όπως οξυγόνο, ακετυλένιο, άζωτο και χλώριο δηλητηριάζουν τους καταλύτες. Το παραγόμενο πολυαιθυλένιο έχει γραμμική δομή και μεγάλη πυκνότητα (~0.96 g/cm<sup>3</sup>).

Παραλλαγή της πορείας αυτής αποτελεί η μέθοδος της Standard Oil Company. Σύμφωνα με αυτήν χρησιμοποιούνται διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία 230-270°C και πιέσεις 40-80 atm) καθώς και οξειδία του μολυβδενίου ως καταλύτες.

### **1.4. Σύνθεση πολυαιθυλενίου με μεταλλοκενικούς καταλύτες**

Η δομή των μεταλλοκενικών συμπλόκων, αποσαφηνίστηκε ήδη το 1952 από τους *Ernst O. Fisher* και *Geoffrey Wilkinson*, οι οποίοι για την δουλειά τους αυτή τιμήθηκαν με το Nobel Χημείας το 1973. Τα μεταλλοκένια, ως οργανομεταλλικές ενώσεις, ήταν από καιρό γνωστά και είχαν χρησιμοποιηθεί ως συστατικά των καταλυτικών συστημάτων *Ziegler-Natta* στην προσπάθεια εξέλιξης των τελευταίων. Η χρήση των μεταλλοκενικών συμπλόκων σε συνδυασμό με τους συμβατικούς άλκυλο-αργιλικούς συγκαταλύτες των συστημάτων *Ziegler-Natta* (όπως για παράδειγμα τα AlEt<sub>3</sub> και AlEt<sub>2</sub>Cl), οδήγησαν πράγματι σε καταλυτικά συστήματα ικανά να πολυμερίσουν το αιθυλένιο, αλλά με πολύ μικρές καταλυτικές δραστηριότητες. Αυτός ήταν και ο

κύριος λόγος για τον οποίο συστήματα βασισμένα σε μεταλλοκενικά σύμπλοκα γνώρισαν αρχικά εφαρμογή μόνο σε εργαστηριακές μελέτες, οι οποίες αφορούσαν σε μηχανιστικές έρευνες πάνω στον ομογενή πολυμερισμό ολεφινικών υποστρωμάτων. Οι κινητικές αυτές μελέτες οδήγησαν σε ουσιαστικά στοιχεία για την φύση του καταλυτικά ενεργού είδους στο διάλυμα, τα φαινόμενα γήρανσης του καταλυτικού συστήματος, τον μηχανισμό αλληλεπίδρασης του μεταλλικού κέντρου με το ολεφινικό μονομερές καθώς και σε πρόσθετες ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τα άλλα στοιχειώδη βήματα του καταλυτικού πολυμερισμού.

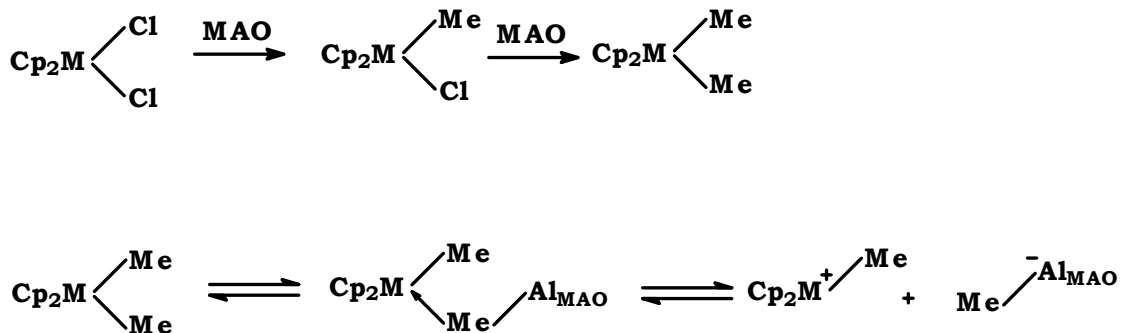
Η πρώτη σημαντική πρόοδος, όσον αφορά στην αύξηση της δραστηριότητας του καταλυτικού πολυμερισμού (κατά έναν παράγοντα 20-100), καταγράφεται από τους Reichert και Meyer<sup>6</sup> το 1973 κατά την προσθήκη μικρής ποσότητας νερού ( $H_2O/Al \approx 0.05$ ) στο σύστημα  $Cr_2TiCl_2/EtAlCl_2$ , καθώς και από τους Long και Breslow<sup>7</sup> για το αντίστοιχο σύστημα με συγκαταλύτη το  $Me_2AlCl$ .

Το βήμα που έμελλε να αλλάξει δραματικά το ρόλο των μεταλλοκενικών συμπλόκων στον καταλυτικό πολυμερισμό (αύξηση της δραστηριότητας μέχρι και 1 εκατομμύριο φορές) συντελέστηκε το 1975 στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου από την ομάδα του καθηγητή Kaminsky, όπου αρχικά από πειραματική αστοχία προστέθηκε νερό σε σύστημα που περιείχε δικυκλοπενταδιένυλο-διμέθυλο-τιτάνιο ( $Cr_2TiMe_2$ ), τριμεθυλοαλουμίνιο ( $Me_3Al$ ) και αιθυλένιο, οπότε πραγματοποιήθηκε γρήγορος πολυμερισμός του αιθυλενίου από ένα σύστημα που μέχρι τότε είχε θεωρηθεί ανενεργό ως προς τον πολυμερισμό ολεφινικών υποστρωμάτων.<sup>8</sup> Η ίδια ομάδα το 1977 χρησιμοποιεί το απομονωμένο προϊόν της μερικής υδρόλυσης του τριμεθυλοαλουμινίου, το οποίο ονομάστηκε μεθυλοαλουμινοξάνιο, MAO, σε συνδυασμό με τιτανοκενικά και ζirkονοκενικά σύμπλοκα ( $Cr_2TiMe_2$ ,  $Cr_2ZrMe_2$  και  $Cr_2ZrCl_2$ ) ως καταλυτικά συστήματα για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου. Με τον τρόπο αυτό τα μεταλλοκενικά συστήματα γίνονται για πρώτη φορά πιο δραστικά από τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες Ziegler-Natta.

Τα αλκυλοαλουμινοξάνια, ολιγομερή τα οποία συνίστανται από δομικές μονάδες του γενικού τύπου:  $-Al(R)-O-$ , ήταν γνωστό ότι εμφάνιζαν δραστηριότητα απέναντι στον πολυμερισμό μονομερών, όπως το αιθυλενοξειδίο, EO, ήδη από την δεκαετία του 1960. Το μεθυλοαλουμινοξάνιο,  $[-Al(Me)-O-]_n$  (τυπικά  $n \approx 5-20$ ) συνδυαζόμενο με μεταλλοκενικά σύμπλοκα της IVA ομάδας του Π.Σ. δίνει καταλυτικά συστήματα τα οποία επιδεικνύουν υψηλή δραστηριότητα στον πολυμερισμό του αιθυλενίου, προπυλενίου καθώς και άλλων α-ολεφινών. Η

παραπάνω συμπεριφορά καθιέρωσε το MAO ως έναν από τους σημαντικότερους συγκαταλύτες στον μεταλλοκενικά καταλυόμενο πολυμερισμό. Παρόλο που από την στιγμή που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό συστατικό του καταλυτικού πολυμερισμού μέχρι σήμερα έχουν μεσολαβήσει 30 περίπου χρόνια εντατικών ερευνών τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε ακαδημαϊκό επίπεδο, η ακριβής σύσταση και δομή του MAO δεν είναι ακόμα απόλυτα ξεκάθαρη και κατανοητή.

Όσον αφορά στην δράση του MAO (και των αναλόγων του) κατά την διαδικασία παραγωγής των ενεργών ειδών στο διάλυμα πολυμερισμού, αυτή φαίνεται να λειτουργεί σε τρία διαφορετικά επίπεδα: 1) Αρχικά, αντικαθιστά τα άτομα Cl από τον δίχλωρο πρόδρομο του καταλύτη (*precursor*), 2) αποσπά, στη συνέχεια, ένα  $\text{CH}_3^-$  από το σύμπλοκο του στοιχείου μεταπτώσεως, σχηματίζοντας ένα ασθενές αντισταθμιστικό ανιόν, και 3) λειτουργεί ως εσωτερικό καθαριστικό του συστήματος, απομακρύνοντας τυχόν υπάρχουσες ακαθαρσίες.



Οι ζirkονοκενικοί καταλύτες σε συνδυασμό με το MAO είναι μερικές δεκάδες ως και εκατοντάδες φορές πιο δραστηριοί από τους καταλύτες Ziegler-Natta. Έτσι το κλασικό σύμπλοκο  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  παράγει περισσότερα από 60.000 kg PE ανά g Zr και ανά ώρα (πίνακας 1). Έχει βρεθεί ότι κάθε άτομο ζirkονίου παράγει περίπου 46.000 αλυσίδες πολυμερούς ανά ώρα και ότι ο χρόνος εισαγωγής ενός μορίου αιθυλενίου στην αναπτυσσόμενη μακρομοριακή αλυσίδα είναι περίπου  $3 \times 10^{-5}$  s. Τα δεδομένα αυτά είναι αντίστοιχα με την ταχύτητα δράσης των ενζύμων σε πολλές βιοχημικές πορείες.

Στον πίνακα 1 δίνονται αποτελέσματα πολυμερισμού αιθυλενίου με διάφορα καταλυτικά συστήματα. Γενικά οι καταλύτες του ζirkονίου είναι πιο δραστηριοί από αυτούς του αφνίου και του τιτανίου. Ειδικότερα τα μερικώς υποκατεστημένα δινδενυλικά υποκατεστημένα συστήματα, όπως το 24, είναι ακόμα πιο δραστηρικά από το  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Ζirkονοκένια με ογκώδεις

υποκαταστάτες, όπως το 12, έχουν σαφώς μικρότερη δραστηριότητα. Αυτό δηλώνει ότι ομάδες δότες ηλεκτρονίων αυξάνουν τη δραστηριότητα, ενώ η στερεοχημική παρεμπόδιση τη μειώνει. Σε συνδυασμό με το MAO οι καταλύτες διατηρούν μεγάλη δραστηριότητα ακόμα και μετά 100 ώρες, ενώ η μέγιστη δραστηριότητα εμφανίζεται στα 5 ως 10 λεπτά.

**Πίνακας 1:** Πολυμερισμός αιθυλενίου (θερμοκρασία 30°C, πίεση αιθυλενίου 2,5 bar, συγκέντρωση καταλύτη  $6,25 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[\text{MAO}]/[\text{καταλύτης}]=250$ , EAO=ethylaluminoxane, iBAO= triisobutylaluminoxane

<b>α/α</b>	<b>Καταλύτης</b>	<b>Δραστηριότητα kgPE/(molZr.h.[ Et])</b>	<b>Μοριακό Βάρος</b>
1	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	60.900	620.000
2	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	34.200	400.000
3	Cp <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	4.200	700.000
4	Cp <sub>2</sub> TiMeCl	27.000	440.000
5	Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	14.000	730.000
6	Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	1.200	500.000
7	Cp <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	3.600	550.000
8	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> EAO	2.500	550.000
9	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> iBAO	5.400	390.000
10	Cp* <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.300	1.500.000
11	Ind <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	45.000	600.000
12	(neomethylCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	12.200	1.000.000
13	[Et(Cp) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	18.800	800.000
14	[O(SiMe <sub>2</sub> Cp) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	57.800	930.000
15	[O(SiMe <sub>2</sub> tBuCp) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	11.700	70.000
16	[Et(Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	41.100	140.000
17	[Et(Ind) <sub>2</sub> ]HfCl <sub>2</sub>	2.900	480.000
18	[Et(Flu) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	40.000	-
19	[Et(2,4,7Me <sub>3</sub> Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	78.000	190.000



20	[Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	22.200	1.000.000
21	[Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	36.900	260.000
22	[Ph <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	20.200	320.000
23	[Bz <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	12.200	350.000
24	[Me <sub>2</sub> Si(2,4,7Me <sub>3</sub> Ind) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	111.900	250.000
25	[Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	30.200	900.000
26	[Me <sub>2</sub> Si(2Me <sub>4</sub> ,6iPrInd) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	18.600	730.000
27	[Me <sub>2</sub> Si(2Me <sub>4</sub> PhInd) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	16.600	730.000
28	[Me <sub>2</sub> Si(2Me <sub>4</sub> ,5benzoInd) <sub>2</sub> ]ZrCl <sub>2</sub>	7.600	450.000
29	[Ph <sub>2</sub> C(Ind)Cp]ZrCl <sub>2</sub>	3.330	18.000
30	[Me <sub>2</sub> C(Ind)Cp]ZrCl <sub>2</sub>	1.550	25.000
31	[Me <sub>2</sub> C(Ind)(3MeCp)]ZrCl <sub>2</sub>	2.700	30.000
32	[Ph <sub>2</sub> C(Flu)Cp]ZrCl <sub>2</sub>	2.890	630.000
33	[Me <sub>2</sub> C(Flu)Cp]ZrCl <sub>2</sub>	2.000	500.000
34	[Me <sub>2</sub> C(Flu)Cp]HfCl <sub>2</sub>	890	560.000

Το μοριακό βάρος μπορεί να ρυθμιστεί σε γενικές γραμμές με κάποιον από τους παρακάτω τρόπους:

- Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους. Έτσι στους 10°C παράγεται πολυαιθυλένιο με μοριακό βάρος 1.500.000, ενώ στους 50°C μειώνεται στην τιμή 180.000 και στους 90°C στις 90.000.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους με σχεδόν γραμμική εξάρτηση.
- Ίχνη υδρογόνου αρκούν για τη μείωση του μοριακού βάρους του παραγόμενου πολυαιθυλενίου. Έχει βρεθεί ότι 7,5% H<sub>2</sub> μειώνει το μοριακό βάρος στο μισό.

Εκτός από την παραγωγή ομοπολυμερών πολυαιθυλενίου είναι δυνατό οι μεταλλοκενικοί καταλύτες να χρησιμοποιηθούν και σε αντιδράσεις συμπολυμερισμού αιθυλενίου με άλλες α-ολεφίνες, όπως προπυλένιο, βουτένιο-1, πεντένιο-1, εξένιο-1 και οκτένιο-1 για την παραγωγή γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, LLDPE. Η φύση του καταλύτη και του συνμονομερούς καθώς και οι συνθήκες του συμπολυμερισμού επηρεάζουν τη δομή των παραγόμενων συμπολυμερών (σύσταση, κατανομή δομικών μονάδων κλπ).

## 2. Βασικοί τύποι πολυαιθυλενίων

Υπάρχουν πολλοί τύποι εμπορικά διαθέσιμων πολυαιθυλενίων, οι οποίοι διαφέρουν ανάλογα με την πυκνότητα και την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Ουσιαστικά οι διαφορές είναι δομικές και συνίστανται στον αριθμό και το είδος των υπαρχουσών διακλαδώσεων.

**LDPE (Low Density PolyEthylene):** Παρασκευάζεται με την τεχνική του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών και έχει πυκνότητα 0.910-0.940 g/cm<sup>3</sup>. Η μακρομοριακή δομή περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων γεγονός που οδηγεί σε μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας και μικρή πυκνότητα. Κατεργάζεται εύκολα σε μηχανές μορφοποίησης και βρίσκει εφαρμογές στην κατασκευή πλαστικών δοχείων, αλλά και υμενίων όπως σε πλαστικές σακούλες και υμένια περιέλιξης τροφίμων.

**HDPE (High Density PolyEthylene):** Παρασκευάζεται με καταλύτες Ziegler-Natta, καταλύτες χρωμίου (μέθοδος Phillips) και μεταλλοκένια. Τα προϊόντα έχουν εξαιρετικά μικρό βαθμό διακλαδώσεων και έτσι έχουν μεγάλη πυκνότητα (μεγαλύτερη από 0.941 g/cm<sup>3</sup>) κρυσταλλικότητα και μηχανική αντοχή. Από το υλικό αυτό παρασκευάζονται δοχεία συσκευασίας και αποθήκευσης τροφίμων, πλαστικοί σωλήνες μεταφοράς νερού, δοχεία απορριμμάτων, πλαστικά παιχνίδια κ.λ.π.

**LLDPE (Linear Low Density PolyEthylene):** Πρόκειται για γραμμικό πολυμερές που όμως φέρει συγκεκριμένο αριθμό και μέγεθος πλευρικών ομάδων. Παρασκευάζεται από αντίδραση συμπολυμερισμού αιθυλενίου με άλλη ανώτερη α-ολεφίνη (για παράδειγμα βουτένιο-1, εξένιο-1, οκτένιο-1). Έχει πυκνότητα ανάμεσα στα όρια 0.915-0.925 g/cm<sup>3</sup>. Με το υλικό αυτό παρασκευάζονται παιχνίδια, επικαλύψεις καλωδίων, σωλήνες, δοχεία, κάδοι και υμένια με εφαρμογή στη γεωργία (π.χ. θερμοκήπια) κ.α.

**UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene):** Είναι γραμμικό πολυμερές με ιδιαίτερα μεγάλο μοριακό βάρος, συνήθως μεταξύ 3.0 και 5.5·10<sup>6</sup>. Παρασκευάζεται από καταλυτικές διεργασίες (Ziegler-Natta και μεταλλοκένια). Το προϊόν χαρακτηρίζεται από τη μεγάλη μηχανική αντοχή και τη χημική του αδράνεια. Έτσι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τμημάτων μηχανών, μάντων μεταφοράς, σχοινίων για ιστιοπλοϊκά σκάφη κλπ.

## 3. Αναφορές

1. von Pechmann, H. Chem. Ber. **31**, 2643 (1898)

2. Bamberger, E.; Tschirner, F. Chem. Ber. **33**, 955 (1900)
3. Fawcett, E.W. Trans. Faraday Soc. **32**, 119 (1936)
4. British Patent 471590
5. Ziegler, K.E. Angew. Chem. **67**, 426, 541 (1955)
6. Reichert, K.H.; Meyer, K.R. Macromol. Chem. **169**, 163 (1973).
7. Long, W.P.; Breslow, D.S. Justus Liebigs Ann. Chem., p. 393 (1975).
8. Sinn, H.; Kaminsky, K. Adv. Organomet. Chem. **18**, 99 (1980)