

SP-I-1

HOMO Y COPOLIMERIZACION DE PROPILENO CON α -OLEFINAS VIA CATALIZADORES METALOCENICOS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACION.

Raúl Quijada , Juan Luis Guevara, Humberto Palza, Pilar Saavedra, Ana María Domínguez*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas y Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales (CIMAT).
Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile

Introducción

Las poliolefinas se han transformado en los commodities de mayor importancia debido a sus bajos costos de producción, reducido impacto ambiental y al amplio rango de aplicaciones que estas poseen. En el desarrollo de nuevos materiales a base de poliolefinas, la utilización de catalizadores metallocenos ha jugado un papel primordial. Estos sistemas permiten tener altas actividades catalíticas y por ser de sitio único (Single Site Catalysts) producen polímeros con distribuciones de peso molecular estrechas. Así también, los copolímeros obtenidos con este tipo de compuestos poseen distribuciones de comonomero uniforme a diferencia de aquellos sintetizados con los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales¹. La posibilidad de transformar el esqueleto orgánico y así generar diversas simetrías, ha permitido controlar la microestructura de polímeros sintetizados con α -olefinas. De esta forma, se han sintetizado polipropilenos de diversas tacticidades, como por ejemplo hemiisotacticos, estereobloques, etc².

Nuestro grupo ha trabajado en reacciones de copolimerización de etileno y α -olefinas³. En el presente trabajo serán discutidos los resultados de la homo y copolimerización de propileno, 1-hexeno y 1-octadeceno, utilizando los catalizadores metallocenos *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (I), *rac*-Et(2-Me-Ind)₂ZrCl₂ (II), *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (III), y Ph₂C(Flu)(Cp)ZrCl₂ (IV), activados con metilaluminoxano (MAO). En las homopolimerizaciones se analizará como se afecta la cinética de reacción y las propiedades del polímero como microestructura, peso molecular y temperatura de fusión con la estructura del catalizador y las condiciones de reacción y para las copolimerizaciones se discutirá la influencia del comonomero en la actividad catalítica y en las propiedades del polímero formado.

Experimental

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor autoclave Büchi de 1 [L] y de acuerdo a metodologías ya reportadas^{3,4}. El tiempo de reacción fue de 30 minutos. El polímero fue recuperado por filtración y lavado con metanol.

A los homo y copolímeros les fue medido su punto de fusión por Calorimetría diferencial de barrido (DSC). La viscosidad intrínseca se determinó en un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde. Los Pesos moleculares fueron determinados en un Cromatógrafo de Permeación de Geles (GPC) Waters 2000 operado a 135 °C. Las tacticidades de los polipropilenos y los porcentajes de incorporación de comonomero fueron obtenidos a través de espectros ¹³C-RMN utilizando un espectrómetro Varian Inova 300 operado a 75 MHz.

Resultados

En la Tabla 1 se presentan resultados de homopolimerizaciones de propileno, variando la temperatura de reacción. Se observa que el catalizador III es más isoselectivo que I y II. El catalizador IV produjo polipropileno sindiotáctico. La tacticidad disminuye al aumentar la temperatura de reacción. Los pesos moleculares dependen tanto del tipo de catalizador como de las condiciones de reacción. El catalizador IV fue el que produjo los polímeros de mayor peso molecular.

La introducción de una cadena lateral dentro del esqueleto carbonado principal del polímero, mediante la copolimerización con 1-octadeceno, tuvo un importante efecto en las propiedades de tensión-deformación del material. Se observó que el homopolímero de propileno pasa de ser un polímero frágil a un material con características altamente elastoméricas cuando se incorpora 6.3 % de 1-octadeceno.

Tabla 1. Efecto del tipo de catalizador y de la temperatura de reacción en la microestructura, T_m y Peso molecular de homopolímeros de propileno.

Catalizador Metalloceno	Temperatura Reacción (°C)	%mmmm	%rrrr	T_m (°C)	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	η [dL/g]
rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ (I)	40	73	-	132	47	2	
	55	72	-	127	30	1.9	0.30
	70	68	-	117	22	1.9	
rac-Et(2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂ (II)	40	77	-	134	169	2.1	
	55	71	-	126	68	1.9	0.32
	70	62	-	112	34	1.9	
rac-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ (III)	40	88	-	144	-	-	
	55	85	-	140	-	-	0.46
	70	80	-	134	-	-	
Ph ₂ C(Flu)(Cp)ZrCl ₂ (IV)	40	-	94	128-136	591	2.3	
	55	-	75	118-126	354	2.3	2.8
	70	-	68	98-112	213	2.2	

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento a CONICYT (proyecto FONDAP N° 11980002) a Witco, Boulder Scientific Company y Petroquim-Chile por donar catalizadores y monómeros y a la Dra. Griselda B. Galland por los análisis de ¹³C-RMN.

Referencias

1. Kaminsky, W., J. Chem. Dalton Trans., 1413 (1998)
2. Resconi, L., Caballo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. **100**, 1253 (2000)
3. Quijada, R., Narváez, A., Rojas, R., Rabagliati, F.M., Barrera, G., Mauler, R.S., Benavente, R., Pérez, E., Pereña, J.M., Bello, A., Macromol. Chem. and Phys., **200**, 1306 (1999)
4. Guevara, J., Quijada, R., Saavedra, P., Palza, H., Galland G., Bol. Soc. Chil. Quim. **47**, 81 (2002)