

ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO CON NUEVOS CATALIZADORES.

Ana M. Domínguez^{1*}, Raúl Quijada¹, Rodrigo Sapunar¹, René Rojas², Tessy López³, Nara Basso⁴.

¹*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.*

²*Dpto. Química Inorgánica. Universidad Católica de Chile.*

³*Dpto. Química. Universidad Metropolitana-Iztapalapa. P.O.Box 55-534, México, D.F.09340.*

⁴*Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.*

*Email: onydominguez@yahoo.com

INTRODUCCIÓN

Con la introducción de los catalizadores “single site” del tipo metallocenos en los años 80 comenzó a vislumbrarse un nuevo campo de interés científico-tecnológico, en la síntesis de poliolefinas^[1]. Estos catalizadores presentan altas actividades y dependiendo de su estructura y de los ligandos alrededor del centro metálico, ofrecen la posibilidad de modelar la microestructura del polímero, la incorporación homogénea de comonomero en las copolimerizaciones y además la obtención de polímeros con estrechas distribuciones de pesos moleculares. En la producción de polímeros a base de olefinas como etileno y propileno con los sistemas catalíticos tradicionales Ziegler-Natta y de Cromo, estas características no se aprecian^[2-4]. La continua búsqueda de nuevos catalizadores para polimerizar toda clase de monómeros trajo como consecuencia el estudio de una serie de nuevos sistemas catalíticos. Recientemente, se han obtenido nuevos catalizadores utilizando metales de transición como el caso de Ni y Pd reportados por Brookhart^[5], los cuales permiten polimerizar etileno y a su vez incorporar monómeros funcionalizados con grupos polares. La introducción de este tipo de comonomeros mejora considerablemente propiedades ópticas, mecánicas y adhesivas. Siguiendo esta línea, también se han sintetizado catalizadores de Fe, Co, Cr etc., que han presentado actividad en la obtención de poliolefinas^[6]. El presente trabajo mostrará un estudio exploratorio de nuevos catalizadores no metalocénicos de algunos metales de transición como Pd (C-I, II), Zr (C-III), Cr (C-IV) y Fe (C-V) en la polimerización de etileno, sintetizados por diferentes grupos de investigación, utilizando metilalumoxano como cocatalizador, también serán presentadas las propiedades finales del polímero obtenido.

EXPERIMENTAL

-Materiales: Se utilizó tolueno comercial como solvente, el que se purificó por reflujo sobre sodio metálico con benzofenona como indicador. El etileno (grado de polimerización) fue desoxigenado en una columna que contiene catalizador BASF R3-11 y posteriormente secado a través de tamiz molecular 4Å. Metilalumoxano (MAO) de Witco y los catalizadores sintetizados y caracterizados en diferentes laboratorios e institutos de investigación fueron utilizados sin tratamiento previo. Todos los reactivos han sido manipulados bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

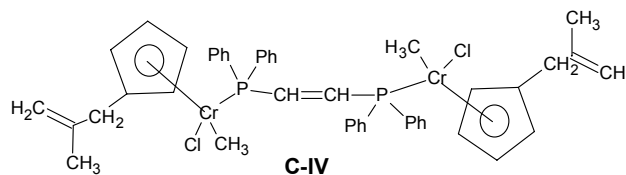
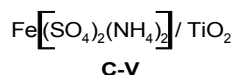
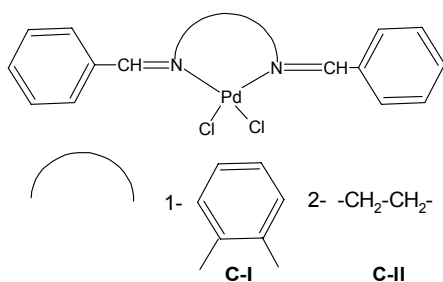
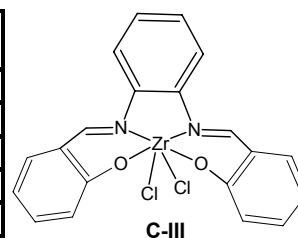
-Polimerización de etileno: Las reacciones se realizaron en un reactor de vidrio (Parr) de 600 ml, a temperaturas de reacción de 25°C y 60°C, durante 30 min. El polímero se recupera por filtración y se lava con solución de metanol/HCl (2%).

-Caracterización: Las viscosidades intrínsecas han sido determinadas en decahidronaftaleno (decalina) a 135 °C usando un viscosímetro capilar Viscosimatic-sofica. Los análisis calorimétricos se han llevado a cabo en un calorímetro DSC Perkin-Elmer a 10 °C/min. Los espectros FTIR se realizaron en un equipo Bruker vector 22. Los cromatogramas fueron obtenidos en un GPC, Waters 2000, a 135°C.

RESULTADOS:

La Tabla I anexa presenta algunos resultados representativos, de la polimerización de etileno, para cada catalizador. Las figuras muestran las estructuras de estos.

| Catalizador | moles de catalizador | Al/Catalizad. | Temp [°C] | Petileno [bar] | Actividad [Kg/nCat.bar.h] |
|-------------|-----------------------|---------------|-----------|----------------|---------------------------|
| C-I | $7,58 \times 10^{-6}$ | 2190 | 25 | 4 | 127 |
| C-II | $7,01 \times 10^{-6}$ | 2368 | 25 | 4 | 130 |
| C-III | $6,93 \times 10^{-6}$ | 2587 | 60 | 4 | 8 |
| C-IV | $5,8 \times 10^{-6}$ | 2289 | 60 | 4 | 183 |
| C-V | $1,91 \times 10^{-6}$ | 4858 | 60 | 2 | 1053 |



AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecen el financiamiento de CONICYT a través del proyecto FONDAP 11980002 y al Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile (DID), así como al Programa Alemán de Doctorado (DAAD).

BIBLIOGRAFÍA:

- 1- Kaminsky, W., *Catalysis Today*, 62, 23 (2000).
- 2- Pérez, E., Benavente, R., Quijada, R., Narváez, A., Galland, G.B., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 38, 1440 (2000).
- 3- Quijada, R., Rojas, R., Bazan, G., Komon, Z.J.A., Mauler, R.S., Galland, G.B., *Macromolecules*, 34, 2411 (2001).
- 4- Mohring, P.C., Coville, N.J., *Journal of Organometallics Chemistry*, 479, 1-29, 1994.
- 5- Steven D. Ittel, Lynda K. Johnson, Brookhart, M., *Chem. Rev.*, 100, 1169-1203, 2000.
- 6- Peuker, U., Heitz, W., *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 1289-1297, 2001.