

SP-CT-7

POLIMERIZACIÓN DE ETILENO CON CATALIZADORES DE CIRCONIO AMIDO SUSTITUIDOS TIPO $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NR}_2)_2$

Angel Morillo*, Darmania Ibarra, José Arevalo, Juan Chirinos, Tamara Rajmankina y Alvaro Parada.
Lab. de Polímeros, Dpto. de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Apdo.
4011, Venezuela. E-mail: morilloa@hotmail.com

En los últimos años se ha descubierto que los metallocenos amidos sustituidos tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{NR}_2)_2$ proveen de precursores catalíticos activos para la homo-polimerización de etileno⁽¹⁻³⁾. En este trabajo se reporta la síntesis de complejos metallocenos, derivados del $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$, con ligandos nitrogenados y su empleo como catalizadores en la polimerización homogénea de etileno. La síntesis de estos complejos fue llevada a cabo mediante la sustitución total de los átomos de cloro del $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ por aminas alifáticas secundarias de diferentes longitudes de cadena. La evaluación catalítica de los complejos sintetizados en la polimerización de etileno se realizó, en micro-reactores de vidrio provistos de agitación magnética empleando Metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por DSC y viscosimetría.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades de los polietilenos obtenidos con el sistema $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}[\text{NCH}_2\text{CH}_3]_2$ a diferentes relaciones Al/Zr. Las actividades catalíticas dependieron de la relación Al/Zr, observándose un máximo alrededor de 3000; a valores superiores e inferiores las actividades se redujeron siendo mas acentuado este descenso a altas concentraciones de MAO. A diferencia de la actividad, las propiedades térmicas de estos polietilenos no mostraron ninguna correlación con las relaciones Al/Zr.

Tabla 1. Propiedades de los polietilenos obtenidos con el sistema $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}[\text{NEt}_2]_2/\text{MAO}$.

<i>Relación Al/Zr</i>	<i>Actividad KgPE/mol*h*Atm</i>	<i>T_f °C</i>	<i>ΔH_f (cal/g)</i>	<i>Xc %</i>
1000	860	135	36.3	54
2000	1168	133	42.9	64
3000	1336	134	35.9	53
4000	600	136	37.5	56
7000	588	136	38.6	57
8000	444	137	42.1	62

En la Tabla 2 se comparan la actividad y propiedades de los polietilenos obtenidos con los sistemas catalíticos $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{NEt}_2]_2/\text{MAO}$ y $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{NPr}_2]_2/\text{MAO}$. En ella se puede observar que los complejos amido sustituidos presentan mayor actividad que el catalizador de referencia, además de un aumento en los valores de actividad y peso molecular, cuando se incrementa la longitud del sustituyente R del grupo amino directamente unido al centro metálico. Estos resultados están asociados con efectos electrónicos y estéricos de los ligandos. La mayor densidad electrónica de los grupos R estabilizan la especie activa contra la desactivación, y mejora el numero de sitios activos, incrementando así la activación catalítica y el peso molecular.

Tabla 2. Propiedades de los polietilenos obtenidos con los sistemas catalíticos $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{NEt}_2]_2/\text{MAO}$ y $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{NPr}_2]_2/\text{MAO}$.

<i>Catalizador</i>	Relación Al/Zr	Actividad (KgPE/molCatxhxAtm)	$M_{\text{vis}} \times 10^{-5}$	Tf (°C)	ΔH_f (mcal/mg)	<i>X</i> (%)
Cp_2ZrCl_2	3000	652	2.35	132	50.6	75
$\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{NEt}_2]_2$	3000	948	3.94	134	35.9	53
$\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{N}^n\text{Pr}_2]_2$	3000	1131	5.20	136	43.1	64

En todos los casos, los polietilenos obtenidos mostraron altas temperaturas de fusión, entalpías y cristalinidades que corresponden a polietileno de alta densidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONACIT y al CONDES-LUZ por el soporte financiero a esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gupta V.K., Satish Sh, and Bhardwaj I.S., J.M.S.-REV. Macromol. Chem. Phys., C34(3), 439-514, 1994.
2. Möhring P.C, and Coville N.J., J. of Organomet. Chem., 479, 1-29, 1994.
3. Chirinos J, Rajmankina T, Parada A, Ciardelli F. Macromol. Chem. Phys 201. 2581, 2000.