

OBTENCIÓN DE POLIETILENO FUNCIONALIZADO MEDIANTE CATALIZADORES METALÍCEOS

E. G. De Casas Ortiz*, G. Cadenas Pliego, I. Palos Pizarro

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No 140 Saltillo, Coahuila
México 25100, Tel. (844) 438-98-30. * casase@posgrado.ciqa.mx*

Abstract- En el presente trabajo de investigación se logro la obtención de polietileno funcionalizado mediante el catalizador dicloruro de bisbutilciclopentadienil de zirconio $(nBuCp)_2ZrCl_2$ activado con metilaluminoxano (MAO), empleando una relación molar de [MAO]/[catalizador] de 1500 con el comonomero polar del tipo sililvinileter (dimetilfenilviniloxisilano). Los resultados obtenidos muestran una disminución en la actividad catalítica y del peso molecular conforme se incrementa la concentración de comonomero polar, la incorporación del comonomero en el polímero se analizó por RMN de 1H obteniendo un máximo de 0.21 % mol.

Introducción

Una limitante que presentan las poliolefinas es la falta de grupos reactivos en su estructura presentando pobre o nula adhesión a superficies, impresión, tintura y compatibilización con polímeros polares. La incorporación de grupos reactivos en las poliolefinas le infiere un incremento en las propiedades anteriormente mencionadas manteniendo y ampliando las propiedades que poseen [1].

La incorporación de grupos polares en las poliolefinas se realiza principalmente por los métodos de extrusión reactiva y por el método químico [2].

La obtención de poliolefinas funcionalizadas mediante catalizadores metallocenos no es fácil de llevar a cabo debido a la tendencia de los monómeros polares a coordinarse con el catalizador, llegando a ser desactivado [3], es por ello que hoy en día se encuentran pocas publicaciones en la literatura relacionadas a la obtención de poliolefinas funcionalizadas con metallocenos o en su caso con la homopolimerización de monómeros polares, dentro de las que destaca la obtención de etileno y propileno funcionalizado empleando como comonomero polar el 10-undecen-1-ol y utilizando catalizadores de zirconio activados con metilaluminoxano [4-5]. Recientemente en nuestro grupo de investigación se publico la polimerización de éteres vinílicos como precursores para la obtención de PVA empleando catalizadores metallocenos [6]. En el presente trabajo de investigación reportamos los resultados obtenidos en las copolimerizaciones de etileno con el comonomero dimetilfenilviniloxisilano empleando el sistema catalítico $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$.

Sección Experimental

La síntesis del monómero dimetilfenilviniloxisilano así como del catalizador de zirconio se llevaron a cabo empleando la técnica Schlenk, mediante una línea de argón-vacío, esto debido a que son sensibles al oxígeno y humedad de la atmósfera.

La síntesis del monómero polar dimetilfenilviniloxisilano se llevo a cabo de acuerdo a la literatura [7], la síntesis del catalizador de dicloruro de bisbutilciclopentadienil de zirconio se llevo a cabo modificando la síntesis del ligante según lo reportado [8].

Copolimerización de etileno con dimetilfenilviniloxisilano.

La copolimerización de etileno con el comonomero polar dimetilfenilviniloxisilano se llevo a cabo en un reactor Parr 5100 de 600 ml. Primeramente el reactor es puesto a 50 °C, enseguida se adicionó el cocatalizador (MAO) y el disolvente (150 ml de isooctano), posteriormente se adicionó el comonómero polar (dimetilfenilviniloxisilano), una vez adicionado el comonómero polar se satura el sistema con presión de etileno a 40 psi. La velocidad de agitación es de 400 rpm.

Una vez saturado con etileno se adicionó el catalizador dicloruro de bisbutilciclopentadienil de zirconio (0.000016 mol) en tolueno por medio de una bureta de adición, iniciando así la polimerización. A los 40 minutos de polimerización, el reactor se desgasificó y enseguida se desactivó el sistema catalítico con una solución de metanol / HCl. El polímero se lavo continuamente con metanol y por ultimo fue llevado a secar en una estufa de vacío a 60 °C durante 12 horas para remover el disolvente residual.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón se caracterizaron en un JEOL 300 MHZ empleando como disolvente 1,1,2,2 tetracloroetano- d_2 a 120°C.

Resultados y Discusión

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo variando únicamente la concentración de comonómero polar y manteniendo las demás condiciones constantes. Los resultados de las copolimerizaciones de etileno con el dimetilfenilviniloxisilano muestran en todos los casos que conforme se incrementa la concentración del comonómero polar estas presentan una disminución en la actividad catalítica, esto puede ser explicado debido a que el comonómero polar tiende a coordinarse al sitio activo del sistema catalítico logrando con ello la desactivación parcial del mismo y por consiguiente una menor actividad del sistema catalítico, el efecto estérico del comonómero no fue suficiente para evitar la coordinación del átomo de oxígeno con la especie activa. En contraparte al incrementar la concentración del comonómero de 0.005 mol a 0.015 mol, refleja una mayor incorporación de 0.08 a 0.21 % mol (Figura 1).

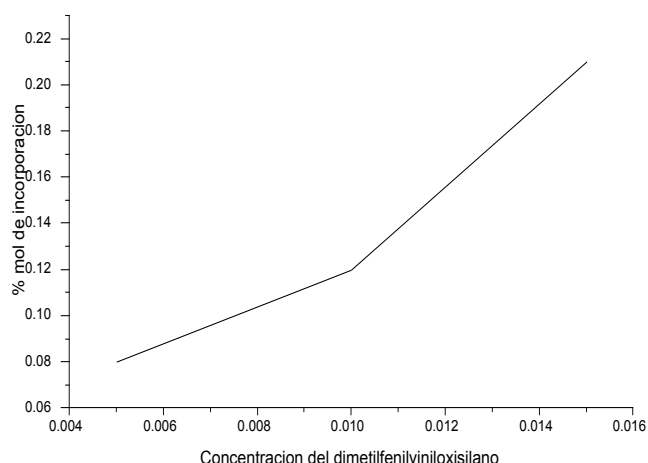


Figura 1.- Influencia de la concentración del dimetilfenilviniloxisilano respecto al % de incorporación.

Cuando la concentración de dimetilfenilviniloxisilano se duplica y triplica de 0.005 mol a 0.015mol, se observa como disminuye considerablemente el peso molecular de 14999 a 5270 gr/mol, esta misma tendencia se observo respecto a la actividad catalítica presentando una disminución de 691 a 259 Kg polímero/ [mol de catalizador]*hora. Este mismo comportamiento se observa en las temperaturas de fusión de los polímeros obtenidos en los cuales se presenta una disminución en las temperaturas de fusión de 4.5 a 7.7 grados centígrados conforme se incrementa la incorporación del dimetilfenilviniloxisilano en la cadena polimérica (Tabla 1).

Tabla 1.- Resultados de la polimerización de etileno con dimetilfenilviniloxisilano.

Moles de comonomero	Incorporación %mol ^a	Mw (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Actividad catalítica ^b
0.005	0.08	14999	134	691
0.01	0.12	9198	129.5	656
0.015	0.21	5270	126.3	259

^a= determinada por RMN de ¹H.

^b= Kg polímero/ [mol de catalizador]* hora.

La hidrólisis del polímero se llevo a cabo en una solución de metanol /HCl, obteniendo así el grupo hidroxilo pendiente en el polietileno (Figura2).

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón (Figura 2), presenta una señal en 5 ppm la cual corresponde a la incorporación del dimetilfenilviniloxisilano en la cadena de polietileno, la señal en 1.1 ppm es la correspondiente a los metilenos del polietileno, el desplazamiento en 6 ppm corresponde al disolvente deuterado.

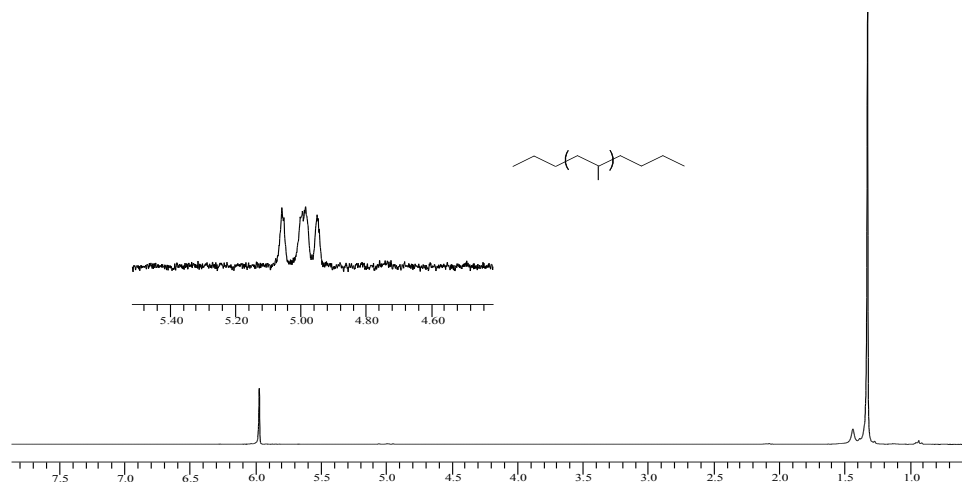


Figura 2.- Espectro de RMN de ¹H de la polimerización de etileno con el dimetilfenilviniloxisilano (0.015mol).

Los resultados de las polimerizaciones muestran ser de importancia debido a que no se han publicado artículos con la polimerización de etileno con monómeros polares de cadena corta mediante catalizadores metallocenos de ahí su relevancia.

Conclusiones

El sistema catalítico de dicloruro de bisbutilciclopentadienil de zirconio activado con metilaluminoxano mostró ser activo en la copolimerización de etileno con el comonómero polar dimetilfenilviniloxisilano. Los resultados obtenidos permiten la oportunidad de examinar una amplia variedad de monómeros sililviníléteres empleando el sistema catalítico probado, por lo cual el empleo de monómeros del tipo sililvinileter resulta ser una ruta alterna para obtener polietileno funcionalizado con un grado de inserción de 0.21 % mol.

Referencias

- 1.-A. Shultz; B. Novak in *Functional Polymer : Modern Synthetic Methods and Novel Structures* ACS Symposium Series 704 Washington DC, 1998.
- 2.-M.Xanthos in *Reactive Extrusion* Hanser, New York, 1992.
- 3.- J. Scheirs; W. Kaminski in *Metallocene-based Polyolefins* Ed.; John Wiley & Sons, England , 2000; Vol.1.434-436.
- 4.- P.Aaltonen; B.Lofgren *Macromolecules* 1995,28,5353.
- 5.- P.Aaltonen; G.Fink *Macromolecules* 1996,29,5255.
- 6.-I. Palos; G. Cadenas; S.Knjazhanski; E.Jiménez; E.G. De Casas; V-H.Ponce *Journal Polymer Degradation and Stability* 2005,90,264.
- 7.- M.Juang;R.Blum *Tetrahedron Lett* 1977,43,3791.
- 8.- M.Bochmann;S. Lancaster *Organometallic* 1993,12,633.