

SP-I-2

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ETILENO CON POLIDIMETILSILOXANO (PE-PDMS) UTILIZANDO METALOCENOS

Andrés Ciolino, Ma. Luján Ferreira y Marcelo A. Villar

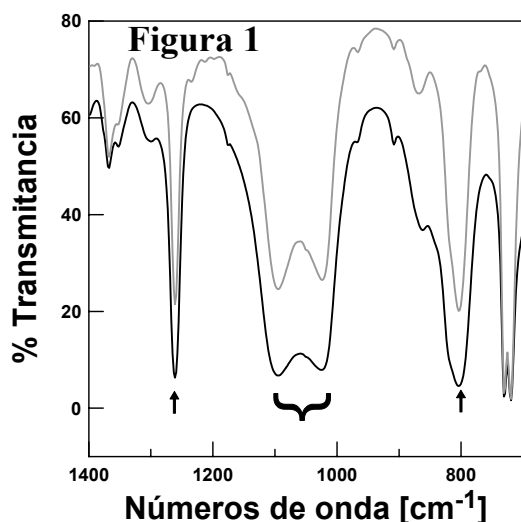
Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7
- (8000) Bahía Blanca, Argentina. E-mail: mvillar@plapiqui.edu.ar

La utilización de catalizadores metalocénicos en la copolimerización de etileno con olefinas polares ó dienos es altamente deseable para obtener materiales funcionalizados ¹. Uno de los sistemas metalocénicos más estudiados es EtInd₂ZrCl₂ // Metilaluminoxano (EBI//MAO)². La drástica disminución de la actividad en la polimerización que se observa al copolimerizar etileno con monómeros polares se debe a la reactividad de éstos con el Zirconoceno catiónico que es la forma activa del catalizador. Los comonómeros polares actúan como bases de Lewis². En forma similar actúan otros compuestos como el benzoato de etilo o la tetrametilpiperidina.

EBI//MAO a 40 °C produce polietileno con reología compleja. Este comportamiento se ha asignado a ramificaciones largas (LCB). Se ha propuesto que la formación de LCB se debe a la inserción de las moléculas de polietileno con grupos vinilo terminales ³. Siendo este sistema capaz de copolimerizar macromonómeros con grupos vinilo terminales, la hipótesis de trabajo fue que un polidimetilsiloxano con un vinilo terminal (ω -PDMS) podía ser copolimerizado con etileno utilizando EBI//MAO. En el rango de temperaturas de 80 a 120°C, la formación de LCB debidas a la inserción de macromonómeros es menor, aunque la velocidad de reacción es alta. ³

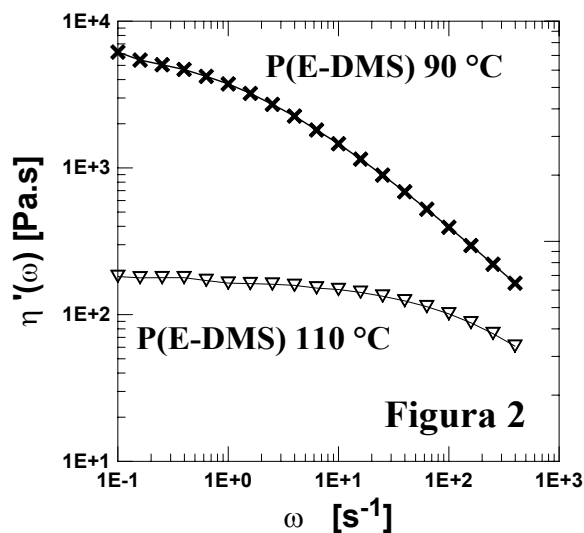
La reacción de homo-copolimerización se llevó a cabo a varias temperaturas: 40, 90 y 110 °C, en un reactor de acero inoxidable de 600 ml con agitación magnética, en forma semibatch, con 200 mL de tolueno como solvente y a 1.7 atm de presión. Debido a la presencia de O en el PDMS, y por ende la posibilidad de actuar como base de Lewis, las experiencias de síntesis se diseñaron de forma tal de agregar el PDMS luego de la homopolimerización de etileno durante tiempos cortos (15-20 minutos). La reacción comienza con el agregado de 0.5-1 mg de EBI y 2-3 mL MAO (10 %p/v) en tolueno saturado de etileno, a la temperatura deseada. Luego e 15-20 minutos de homopolimerización de etileno se agregaron 400 mg de PDMS (Etileno/PDMS=300), siendo el tiempo total de reacción de 30-40 minutos. Se registró el consumo de etileno en el reactor

observándose que el agregado del PDMS no inhibe completamente al catalizador, aunque disminuye apreciablemente su actividad a 90°C.



Se obtuvieron muestras de PE y PE-PDMS para la reacción a 90 y a 110 °C. El polímero obtenido fue precipitado con etanol, secado y extraído con cloroformo para eliminar el PDMS sin reaccionar. Los espectros FTIR revelan la presencia de PDMS en los polímeros obtenidos a 90 y a 110°C (ver figura 1). El peso molecular del PE obtenido a 110 °C de aproximadamente 30.000 g/mol, mientras que a 90 °C alcanza los 80.000 g/mol. En ambos casos el punto de fusión obtenido está en el rango de 130-133 °C.

El copolímero de PE-PDMS obtenido muestra un comportamiento reológico diferente al del homopolietileno correspondiente. Los valores de módulo elástico (G') y viscosidad dinámica (η') de los materiales obtenidos a 90 °C son casi dos órdenes de magnitud mayores que los obtenidos a 110 °C debido a la diferencia en peso molecular indicada anteriormente (figura 2).



REFERENCIAS

1. Aaltonen, P., Lögfren, B., Macromolecules 28, 5353 (1995).
- 2 Marques, M.M. et al. "Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization" W. Kaminsky Ed., Springer Verlag, 1999, 576.
- 3 Kolokda, E., Wang W. J., Charpentier P. A., Zhu S., Hamielec A. E., Polymer 41, 3985 (2000).