

CP-II-2

PROPIEDADES DE COPOLÍMEROS DE ETILENO CON 1-HEXENO Y 1-OCTADECENO UTILIZANDO CATALIZADORES DEL TIPO $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ Y $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$

Rodrigo Sapunar¹, Marcela Valle¹, Raúl Quijada¹, Griselda B. Galland².

¹Departamento 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

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil.

Introducción:

Desde el descubrimiento de los catalizadores metallocenos, la industria de polímeros enfrenta uno de sus mayores períodos de innovación en décadas, iniciándose la manufactura de materiales plásticos hechos a la medida con una notable mejoría en sus propiedades. En este sentido, los homo y copolímeros de etileno con α -olefinas de cadena larga obtenidos con estos catalizadores metallocénicos presentan un gran avance, tanto industrial como académico, y sus novedosas propiedades son estudiadas con renovado interés debido a sus posibles nuevas aplicaciones en diversas áreas⁽¹⁾.

En nuestro laboratorio, se viene estudiando la copolimerización de etileno con diferentes α -olefinas y sistemas catalíticos. Se han alcanzado altas actividades cercanas a 50.000 [Kg polímero / mol Zr bar h] para homopolímeros y 100.000 [Kg polímero / mol Zr bar h] para copolímeros, en las condiciones óptimas ($P=2$ [bar]; $\omega=600$ r.p.m.; $n=3.7 \times 10^{-7}$ [mol Zr]; $\text{Al/Zr}=6000$), como también altos valores de incorporación de comonómero. Para los copolímeros con distintos valores de incorporación, se han obtenido interesantes propiedades mecánicas y térmicas; donde aquellos con mayores incorporaciones de comonómero presentan un excelente comportamiento elastomérico. También se ha encontrado que el largo de cadena y su contenido en la cadena principal tienen gran influencia en el peso molecular, cristalinidad y en sus propiedades⁽²⁻³⁾. En cuanto a los tipos de catalizadores estudiados, se encontró que éstos influyen en la actividad, incorporación y propiedades térmicas, no así en las propiedades mecánicas del polímero obtenido.

En este trabajo se presentan resultados relacionados con las propiedades térmicas y mecánicas provenientes de la copolimerización de etileno con 1-Hexeno y 1-Octadeceno usando dos sistemas catalíticos que se diferencian en el tipo de puente que une a los ligandos indenilo: $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (usando MAO como cocatalizador).

Experimental:

-Materiales: Tanto el tolueno utilizado como solvente, los comonómeros, y el etileno han sido previamente purificados. Metilaluminoxano (MAO) de Witco y los catalizadores, de Boulder Scientific, son utilizados sin mayor refinamiento. Todos los reactivos han sido manipulados bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

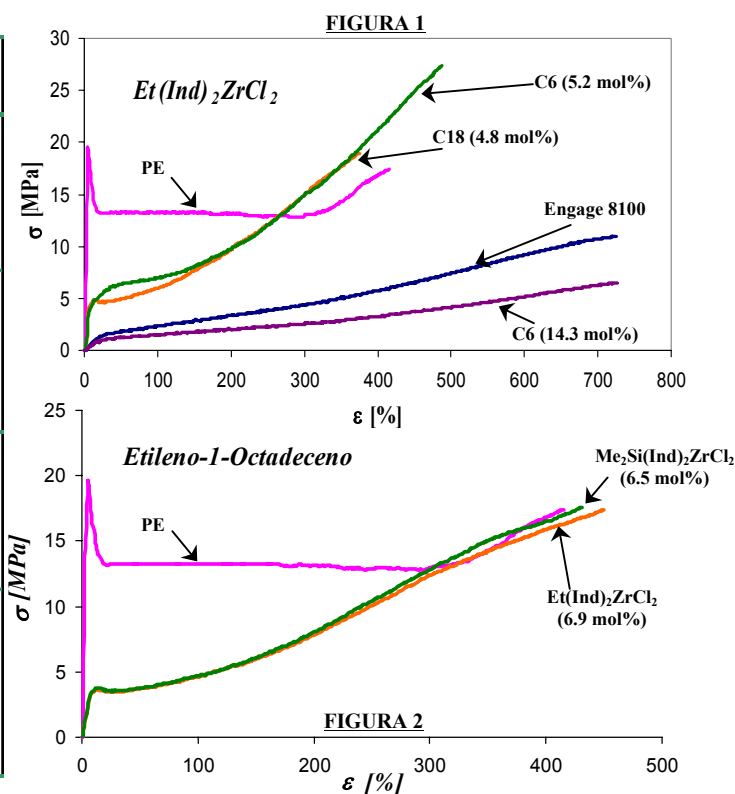
-Copolimerización: Las reacciones se realizaron en un reactor tipo autoclave (Parr) de 1 L a una temperatura de reacción de 60 °C. durante 30 mins. El polímero se recupera por filtración y el comonómero que no ha reaccionado se remueve con acetona.

-**Caracterización:** La cantidad incorporada de comonómero ha sido estudiada vía ^{13}C -RMN. 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 ensayos de tracción han sido realizados en un dinamómetro HP D-500 a una velocidad de 50 mm/min.

Resultados:

En la Tabla 1 se presentan valores de actividad catalítica y resultados de la caracterización de los distintos copolímeros formados para cada sistema catalizador/comonómero. Las Figuras 1 y 2 muestran, respectivamente, la correlación entre propiedades mecánicas y tipo de comonómero (comparándolo con un material elastomérico comercial, Engage 8100) y entre éstas propiedades y el tipo de catalizador.

TABLA 1		Actividad $\times 10^{-3}$ [kg pol/molhbar]	Inc. [mol-%]	Temp. fusión [°C]	$[\eta]$ [dL/g]
1-Hexeno	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	72	5,2	92	1,56
		80	7,9	64	1,3
		100	14,3	48	1,01
		120	18,1	34	0,86
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	58	4,9	93	2,07
		65	9	66	1,42
		76	13,2	52	1,2
		75	15,3	36	0,99
1-Octadeceno	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	84	4,8	93	1,47
		110	7,8	67	1,18
		94	6,9	73	1,17
		195	12,1	37	0,85
	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	67	3,9	96	1,99
		79	-	90	1,74
		96	6,5	75	1,58
		87	-	81	1,44
		138	13,4	-	0,87



Agradecimientos:

Los autores agradecen el financiamiento de CONICYT a través del proyecto FONDAP 11980002 y de las compañías Witco y Boulder Scientific Company por el suministro de catalizadores.

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).