



# Síntesis de polietileno con ramificaciones muy largas y poco frecuentes

Lina Marcela Delgado<sup>1</sup>  
Kenneth Wagener<sup>2</sup>  
Giovanni Rojas<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Universidad Icesi, Departamento de Ciencias Químicas; Cali, Colombia

<sup>2</sup> University of Florida, Butler Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry; Gainesville, FL 32611-7200, USA

\* grojas@icesi.edu.co

## Resumen

Este proyecto se realizó por medio de una polimerización vía “acyclic diene metathesis polymerization (ADMET)” en presencia del catalizador de Grubbs de primera generación con el fin de sintetizar polietileno (PE) lineal de baja densidad (LLDPE), el cual a diferencia del LLDPE comercial presenta ramificaciones en lugares específicos de la cadena carbonada. En este proyecto se obtuvieron tres materiales, dos de ellos con ramificaciones de 17 y 21 carbonos las cuales aparecen cada 21 carbonos, mientras el tercero de ellos se sintetizó con una ramificación de 21 carbonos la cual aparece cada 39 carbonos.

## Introducción

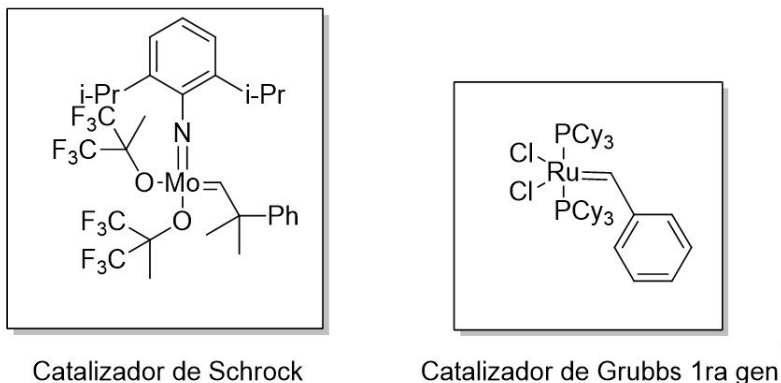
A lo largo de los años la metátesis de olefinas se ha convertido en una de las reacciones químicas más importantes permitiendo el desarrollo de macromoléculas con arquitecturas diferentes, ya que es la ruta ideal para la formación de dobles enlaces entre carbonos, al ser este un proceso complejo de obtener a través de otras metodologías sintéticas. Actualmente la metátesis se encuentra ampliamente aplicada en los diferentes procesos de síntesis orgánica, química de polímeros, de materiales y en la preparación de fármacos.

Los catalizadores de Grubbs (Figura 1) y Schrock son los materiales más utilizados para realizar los procesos de metátesis debido a que son compuestos altamente selectivos, y algunas veces capaces de actuar aun en presencia de alcoholes, agua y ácidos carboxílicos. Debido a lo anterior el catalizador de Grubbs ha sido ampliamente utilizado en la polimerización vía ADMET (Figura 2), la cual se basa en una polimerización por condensación de una  $\alpha,\omega$ -olefina en donde la fuerza directriz de la reacción es la liberación de gas etileno (Inci, y otros, 2012).

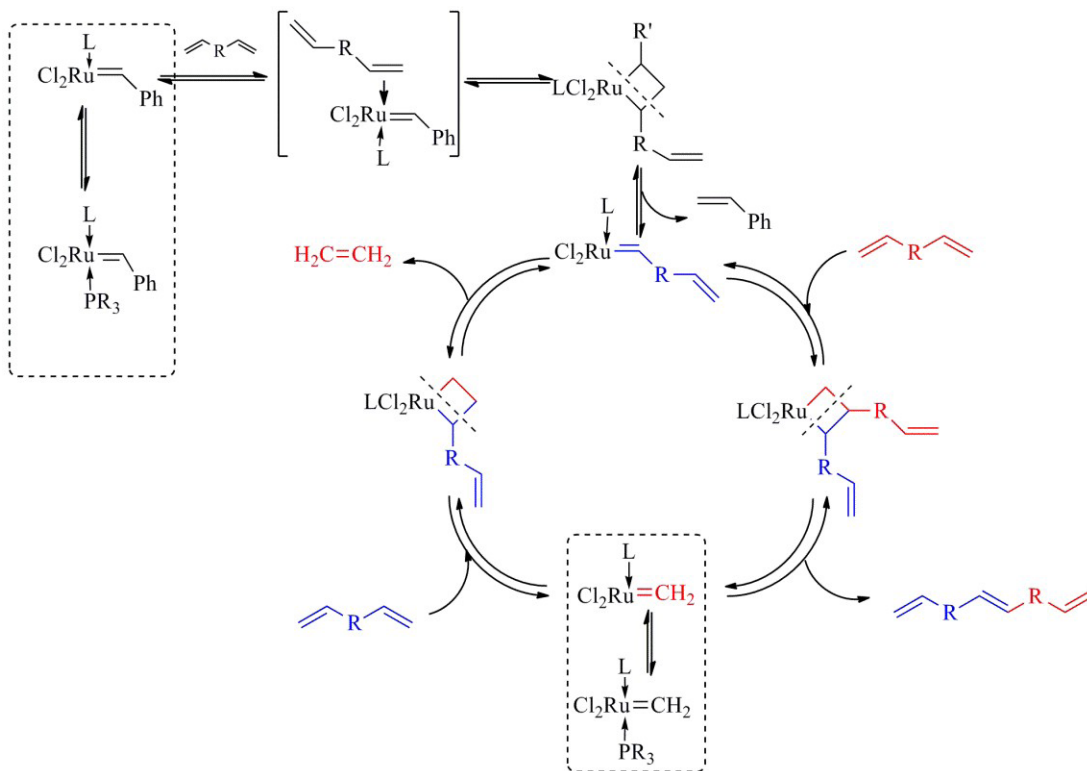
El PE es uno de los polímeros que se produce en grandes volúmenes en el mundo, con una demanda anual de más de 60 millones de toneladas, lo cual abre una

nueva puerta para la investigación en este tema, dado que se espera una tasa de crecimiento promedio de 5.2%

en términos de demanda-producción durante la presente década (Rojas, Berda, & Wagener, 2008).



**Figura 1.** Catalizador de Schrock y Grubbs de primera generación  
**Fuente.** Los Autores



**Figura 1.** Mecanismo de polimerización ADMET  
**Fuente.** Los Autores

## Metodología

Lo anterior se llevó a cabo partiendo de un bromo alqueno y un nitrilo primario. La longitud de la cadena carbonada del bromo alqueno se puede modificar para obtener diferentes espaciadores; de igual forma, la longitud de la cadena unida al grupo nitrilo variará de acuerdo

al tipo de ramificación que se desee. El nitrilo se obtuvo mediante la sustitución nucleofílica del bromoalcano correspondiente en presencia de cianuro de potasio (KCN) en dimetilformamida (DMF) con rendimientos del 60%. La alquenilación del nitrilo se realiza dos veces consecutivas, seguido de la eliminación reductiva de cianuro, obteniendo de esta forma, en rendimientos cuantitativos, el monómero



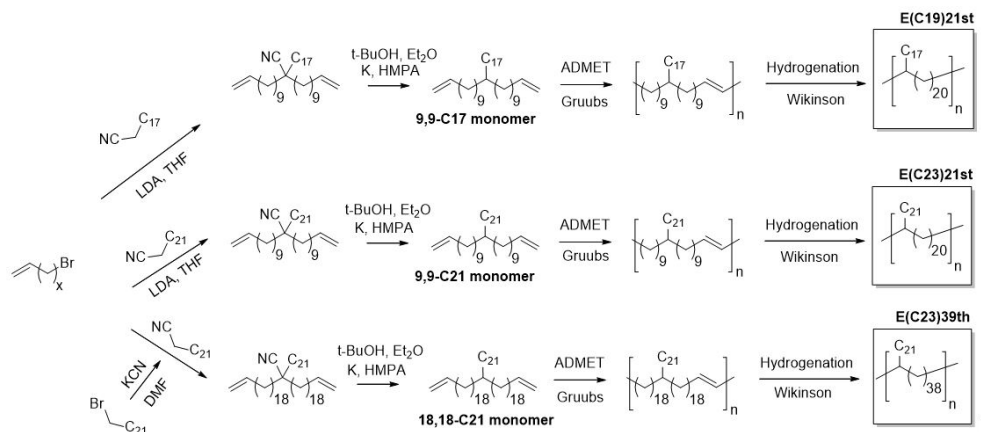
la  $\alpha,\omega$ -olefina ramificada. La polimerización vía ADMET utilizando el catalizador de Grubbs de primera generación procedió con un rendimiento del 90% y su consecuente formación de macrociclos.

## Resultados

El LLDPE obtenido, a diferencia del material comercial, presenta ramificaciones en lugares específicos de la cadena carbonada. La cantidad de carbonos entre las ramificaciones las hemos denominado espaciadores; se obtuvieron de este proyecto tres polímeros, dos de ellos

con espaciadores de 18 carbonos y ramificaciones de 17 y 21 carbonos, mientras el tercero se sintetizó con un espaciador de 21 carbonos y una ramificación de igual longitud como se observa en la Figura 3.

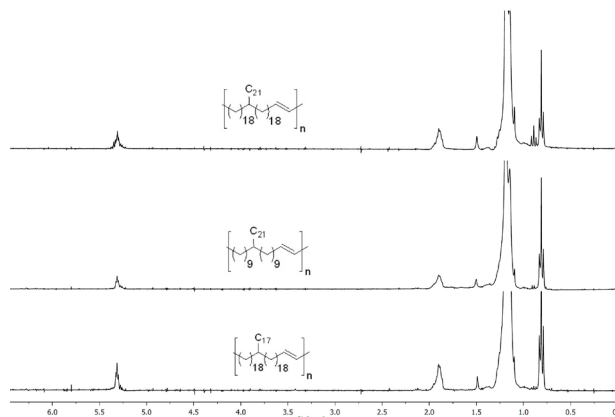
La estructura obtenida una vez realizada la polimerización vía ADMET es un compuesto polimérico similar al PE, pero cuenta con la presencia de insaturaciones preestablecidas a lo largo de la cadena, con lo cual, para modelar efectivamente PE, es necesario realizar un proceso de hidrogenación exhaustiva utilizando para esto el catalizador de Wilkinson (Inci & Wagener, Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: Pushing the limits towards longer run lengths, 2011).



**Figura 1.** Síntesis vía ADMET de LLDPE con ramificaciones. Arriba polietileno con espaciador de 9 carbonos y ramificación de 17 carbonos. En el centro polietileno con espaciador de 9 carbonos y ramificación de 21 carbonos. Abajo polietileno con espaciador de 36 carbonos y ramificación de 21 carbonos.

**Fuente.** Los Autores

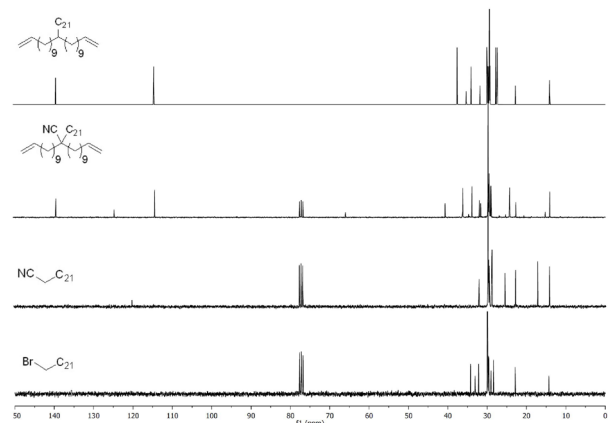
Una vez obtenidos los productos y para confirmar la presencia de los mismos se realizaron pruebas de



**Figura 4.** Espectros RMN-1H de LLDPE ramificado. Arriba polímero con Espaciador de 18 Carbonos y ramificación de 21 carbonos, En el centro polímero con espaciador de 9 Carbonos y ramificación de 21 carbonos. Abajo polímero con espaciador de 18 Carbonos y ramificación de 21 carbonos

**Fuente.** Los Autores

caracterización a través de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C como los observados en la Figura 4 y en la Figura 5.



**Figura 5.** Espectros RMN-13C de LLDPE con espaciador de 9 Carbonos y ramificación de 21 carbonos. Comenzando de arriba hacia abajo: Monómero después de la decianación, monómero antes de la decianación, Ciano-alqueno de 21 carbonos (ramificación) y por último el bromo alcano de 21 carbonos.

**Fuente.** Los Autores

## Conclusiones

Se realizó la síntesis de LLDPE con ramificaciones de 21 y 17 carbonos y con espaciadores de 18 y 36 carbonos. La principal ventaja de la polimerización vía ADMET es que permite la obtención de polímeros no aleatorios, evitando de esta forma productos no deseados.

Los estudios espectroscópicos reflejaron las similitudes y diferencias entre los polímeros sintetizados y cómo la agregación de una cierta cantidad de carbonos es suficiente para lograr diferentes estructuras. Se encuentran en proceso los análisis de rayos X y análisis térmico para obtener un completo entendimiento de la morfología y comportamiento térmico de estos polímeros (Li, Rojas, & Wagener, 2015).

## Referencias

- Inci, B., & Wagener, K. (2011). Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: Pushing the limits towards longer run lengths. *JACS*, 11872-11875.
- Inci, B., Lieberwirth, I., Steffen, W., Mezger, M., Graf, R., Landfester, H., & Wagener, K. (2012). Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: Effect of alkyl branch size on nanoscale morphology. *Macromolecules*, 3367-3376.
- Li, H., Rojas, G., & Wagener, K. (2015). Precision Long-Chain Branched Polyethylene via ADMET Polymerization. *ACS Macroletters*, 1225-1228.
- Rojas, G., Berda, E. B., & Wagener, K. (2008). Precision polyolefin structure: Modeling polyethylene containing alkyl branches. *Polymer*, 2985-2995.