

VCH-FC  
DOC-CA  
R741  
C. L

**EFFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR Y  
NATURALEZA DEL SOPORTE EN REACCIONES DE HOMO Y  
COPOLIMERIZACION DE OLEFINAS**

**Tesis**

**Entregada a la**

**Universidad de Chile,**

**en cumplimiento parcial de los requisitos**

**para optar al grado académico de**

**Doctor en Química.**

**Facultad de Ciencias**

**Por**

**RENÉ SEGUNDO ROJAS GUERRERO**

**Mayo 2001**



**Director de Tesis: Dr. RAUL QUIJADA A.**

**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS**



**INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la tesis de Doctorado presentada por el candidato

**RENE SEGUNDO ROJAS GUERRERO**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 7 de Mayo de 2001.

**Director de Tesis**

Dr. Raul Quijada Abarca

A handwritten signature in black ink, appearing to be "R. Quijada Abarca", written over a horizontal dotted line.

**Comisión de Evaluación de Tesis**

Dr. Hernan Rios

Dra. Ligia Gargallo

Dr. Javier Gil

Dr. Mauricio Valderrama

Dr. Patricio Jorquera

Four handwritten signatures in black ink, each written over a horizontal dotted line. The signatures are: "Hernan Rios", "Ligia Gargallo", "Javier Gil", and "Mauricio Valderrama".



**Dedicado a Marilyn y Bastian**



## AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mis padres, Margarita y René, por su visión y apoyo incondicional en hacer realidad este sueño, un sueño que nació creo yo, cuando pensaron que era posible que sus hijos podían estudiar.....porque era lo más hermoso que ellos podían entregarnos.....sin duda no se equivocaron.....a Ellos a mis hermanos y a Dios gracias.

A mi Director de Tesis, Don Raul Quijada, por su visión, por confiar en mi, por su compromiso en hacer posible este hermoso proyecto, por las constantes discusiones necesarias para entender un poco más sobre catalizadores y polímeros y por su constante apoyo e incentivo durante el desarrollo de esta tesis. Por todo el tiempo compartido, muchas gracias.

También, quisiera agradecer y reconocer a mis amigos que en distintos tiempos han sido parte en el desarrollo de esta investigación, a Ana Narvaez, Diana Delfin, Marcela Valle, Juan Luis Guevara, Juan Benavides, Lorena Guajardo, Sergio Quinteros, Veronica Arias que forman parte del laboratorio de Polímeros con quienes he compartido toda esta etapa. También, quisiera agradecer a los profesores Mehrdad Yazdani Pedram, Jaime Retuert, Paulo Araya y Franco M. Rabagliati quienes han estado siempre presentes.

De manera muy especial, deseo manifestar mis agradecimientos a las Dras. Griselda Barrera y Raquel S. Mauler del Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, por su ayuda en la caracterización de los polímeros y particularmente a la Dra Griselda Barrera por la discusión de los resultados.

Al Dr. Guillermo Bazan de la Universidad de California, Santa Barbara, USA, por hacer también posible mi estadía en su laboratorio y por las discusiones en los estudios realizados.

Debo agradecer el financiamiento parcial de mis estudios a Conicyt (beca 1997-2000), a Fondecyt proyecto 2980060, a Fulbright-Conicyt (beca 2000) los proyectos Fondef 1025 y Fondap 11980002.

En ultimo lugar y sin ser menos importante, agradezco sinceramente a las personas que sin ser parte en esta investigación un día me incentivaron a continuar.



# INDICE GENERAL

<b>INDICE DE FIGURAS</b>	<b>viii</b>
<b>INDICE DE TABLAS</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>xvi</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>xvii</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>xx</b>
<b>Capítulo 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Breve Reseña Histórica</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Revisión Bibliográfica</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1 Evolución de los Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta para Polimerización de <math>\alpha</math>-olefinas.</b>	<b>7</b>
<b>1.2.2 Catálisis Homogénea</b>	<b>14</b>
<b>1.2.2.1 Metallocenos como Catalizadores para Polimerización de Olefinas.</b>	<b>14</b>
<b>1.2.2.2 Cocatalizador (MAO)</b>	<b>18</b>
<b>1.2.2.3 El Sitio Activo.</b>	<b>21</b>
<b>1.2.2.4 Mecanismos de Polimerización de Olefinas</b>	<b>24</b>
<b>1.2.2.5 Inserción y Crecimiento de Cadenas.</b>	<b>25</b>
<b>1.2.2.6 Terminación y Transferencia de Cadena.</b>	<b>27</b>
<b>1.2.2.7 Estructura y Estereoespecificidad de Complejos Metallocenos.</b>	<b>29</b>
<b>1.2.2.8 Copolimerización vía Catalizadores Metallocenos.</b>	<b>34</b>
<b>1.2.2.9 Nuevos Catalizadores.</b>	<b>37</b>
<b>1.2.2.10 Nuevos Sistemas para Síntesis de Polietilenos Ramificados.</b>	<b>40</b>
<b>1.2.3 Catálisis Heterogénea.</b>	<b>41</b>
<b>1.2.3.1 Sílica como Soporte para Catalizadores.</b>	<b>43</b>



1.2.3.2	Deshidroxilación de la Superficie de la Sílica.	45
1.2.3.3	Reactividad de Grupos Superficiales de la Sílica.	47
1.2.3.4	Catalizadores Metalocenos Soportados	49
1.3	Hipótesis de Trabajo	54
1.4	Objetivos Generales	55
<b>Capítulo 2</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>56</b>
2.1	Métodos Generales de Síntesis	56
2.2	Reactivos, Materiales y Equipamiento	57
2.3	Síntesis de Homopolímeros de Etileno	59
2.4	Síntesis de Copolímeros de Etileno con $\alpha$ -olefinas	62
2.5	Síntesis de Copolímeros de Etileno Generando el Comonomero <i>"In Situ"</i>	62
2.6	Catálisis Heterogénea	62
2.6.1	Modificación de Soportes por Tratamiento de Calcinación	63
2.6.2	Modificación de Soportes por Técnica sol-gel	64
2.6.3	Síntesis de Catalizadores Metalocenos Soportados	65
2.6.4	Síntesis de Polímeros Utilizando Catalizadores Metalocenos Soportados	67
2.7	Caracterización de Soportes y Catalizadores.	67
2.7.1	Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP)	67
2.7.2	Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS)	67
2.7.3	Espectroscopía de Iones Dispersos (ISS)	68
2.7.4	Espectroscopía de IR con Transformadas de Fourier (FTIR)	68
2.7.5	BET	69
2.7.6	Microscopía de Electrones	69
2.7.7	Potencial Zeta	69
2.8	Caracterización de los Polímeros Obtenidos.	69
2.8.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	69
2.8.2	Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)	70

2.8.3	Determinación de la Viscosidad Intrínseca.	70
2.8.4	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 y Protón (RMN de $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$ )	72
<b>Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		<b>74</b>
3.1	Catálisis Homogénea	76
3.1.1	Efecto de las Condiciones de Reacción en la Actividad Catalítica y Peso Molecular del Polímero	76
3.1.2	Distribución de Pesos Moleculares y Grado de Cristalinidad de los Homopolímeros Obtenidos	88
3.1.3	Copolímeros de Etileno con $\alpha$ -Olefinas	90
3.1.3.1	Estudio Preliminar del Comportamiento Catalítico y Propiedades de los Copolímeros Formados	91
3.1.4	Nuevas Condiciones de Copolimerización	100
3.1.4.1	Estudio de Comportamiento Catalítico	101
3.1.4.2	Incorporación de Comonomero	105
3.1.4.3	Temperatura de Fusión y Grado de Cristalinidad	108
3.1.4.4	Peso Molecular	111
3.1.5	Homopolimerización de 1-octadeceno	113
3.1.5.1	Peso Molecular y Temperatura de Fusión del Poli-1- octadeceno	115
3.1.6	Nuevos Sistemas Catalíticos para Síntesis de Polietilenos Ramificados	116
3.1.6.1	Perfiles de Reactividad de los Catalizadores Individuales	117
3.1.6.2	Estudio de las Reacciones de Polimerización Utilizando Catalizadores de Hierro y Circonio	122
3.1.6.3	Propiedades de los Polímeros	125
3.1.6.4	Discusión sobre Sistemas Combinados de Catalizadores	131
3.2	Catálisis Heterogénea	133
3.2.1	Preparación de Soportes	134

<b>3.2.2</b>	<b>Caracterización de Soportes Modificados</b>	<b>135</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Catalizadores Soportados</b>	<b>142</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Homopolimerización de Etileno con Catalizadores Heterogéneos.</b>	<b>143</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Catalizadores Heterogenizados en Soportes Modificados</b>	<b>147</b>
<b>3.2.5.1</b>	<b>Comportamiento Catalítico y Propiedades: Viscosidad Intrínseca y Densidad del Polímero.</b>	<b>150</b>
<b>3.2.5.2</b>	<b>Caracterización Morfológica de los Polímeros</b>	<b>151</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Copolimerizaciones</b>	<b>154</b>
<b>3.2.6.1</b>	<b>Comportamiento Catalítico y Propiedades</b>	<b>154</b>
<b>Capítulo 4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>155</b>
<b>4.1</b>	<b>Catálisis Homogénea</b>	<b>155</b>
<b>4.2</b>	<b>Catálisis Heterogénea</b>	<b>156</b>
<b>Capítulo 5</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>159</b>
<b>Anexo A</b>		<b>I</b>
<b>Anexo B</b>		<b>XXIII</b>
<b>Anexo C</b>		<b>XXIV</b>
<b>Anexo D</b>		<b>XXV</b>

# INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.-</b> Estructura de polietilenos	<b>2</b>
<b>Figura 2.-</b> Configuraciones de cadenas de polipropileno: a) Atáctico, b) Isotáctico, c) Sindiotáctico y d) Hemiisotáctico.	<b>3</b>
<b>Figura 3.-</b> Estructura y estereospecificidad de catalizadores metalocenos.	<b>6</b>
<b>Figura 4.-</b> Bases de Lewis típicas, usadas en catalizadores Ziegler-Natta.	<b>10</b>
<b>Figura 5.-</b> Sitios catalíticos en sistemas tipo Ziegler Natta.	<b>12</b>
<b>Figura 6.-</b> Interacción del cocatalizador $AlEt_3$ o un compuesto donador, con el sistema $TiCl_4$ soportado en $MgCl_2$ .	<b>13</b>
<b>Figura 7.-</b> Catalizador Ziegler-Natta ( $TiCl_4$ ) soportado en la superficie [100] del $MgCl_2$ .	<b>14</b>
<b>Figura 8.-</b> Estructura de cadenas de polímeros obtenidos con Catalizadores Ziegler-Natta y Metalocenos.	<b>17</b>
<b>Figura 9 .-</b> Estructuras del MAO: a) Estructura bidimensional; energía De enlazamiento por monómero = -79,27 kcal/mol, b) Estructura tridimensional; energía de enlazamiento por monómero = -95,93 kcal/mol.	<b>20</b>
<b>Figura 10 .-</b> Interacción del TMA con el MAO.	<b>21</b>
<b>Figura 11.-</b> Interacción metaloceno -MAO	<b>24</b>
<b>Figura 12.-</b> Estructura química de complejos bis (ciclopentadienilo)- $ML_n$	<b>27</b>
<b>Figura 13.-</b> Ángulo $Cp(\text{centroide})-Metal-Cp(\text{centroide})$ , $\gamma$ , Para una serie de metalocenos diclorados del grupo IV.	<b>31</b>
<b>Figura 14.-</b> Caras próquirales de propileno.	<b>32</b>
<b>Figura 15.-</b> Representación esquemática de centros catalíticos en que los asteriscos indican centros de quiralidad.	<b>33</b>

<b>Figura 16.-</b> Mecanismo de migración del catalizador en la cadena de polímero	<b>38</b>
<b>Figura 17.-</b> Síntesis de complejos ((2,6-bis-[1-(2-etilfenilimino)etil]piridina) M(II)Cl <sub>2</sub> )	<b>39</b>
<b>Figura 18.-</b> Tipos de grupos hidroxilos y agua adsorbida en una sílica.	<b>44</b>
<b>Figura 19.-</b> Cambio del contenido de grupos OH superficiales como función de calcinación al vacío. curva 1: promedio de todos los OH; curva 2: OH libres; Curva 3: OH vecinales; curva 4: contenido de Si en puentes siloxanos.	<b>46</b>
<b>Figura 20.-</b> Reactor Büchi utilizado en las polimerizaciones.	<b>60</b>
<b>Figura 21.-</b> Línea de polimerización de etileno.	<b>61</b>
<b>Figura 22.-</b> Flowsheet de la línea de polimerización de etileno.	<b>61</b>
<b>Figura 23.-</b> Efecto de la razón Al/Zr en la actividad catalítica.	<b>77</b>
<b>Figura 24.-</b> Efecto de la concentración del catalizador en la actividad catalítica.	<b>79</b>
<b>Figura 25.-</b> Efecto de la concentración de etileno en la actividad catalítica.	<b>81</b>
<b>Figura 26.-</b> Cinética de polimerización utilizando el sistema catalítico Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	<b>82</b>
<b>Figura 27.-</b> Efecto de la agitación en la actividad catalítica	<b>86</b>
<b>Figura 28.-</b> Efecto de la temperatura en la actividad catalítica.	<b>87</b>
<b>Figura 29.-</b> GPC para homopolímero de etileno.	<b>89</b>
<b>Figura 30.-</b> Curva de DSC para polietileno de alta densidad	<b>90</b>
<b>Figura 31.-</b> Espectros de RMN C <sup>13</sup> de copolímeros de etileno-1-octadeceno, con diferentes %mol de comonómero incorporado: a) 1,5 %mol, b) 4,7 %mol, c) 5,7 %mol.	<b>94</b>
<b>Figura 32.-</b> Curvas de fusión de copolímeros de etileno-1-octadeceno, sintetizados con el catalizador Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> , en las condiciones mostradas en Tabla 7.	<b>97</b>

<b>Figura 33.-</b> (a) Variación del pico de temperatura de fusión y (b) Variación de la fracción de cristalinidad, $f_c$ determinados por rayos X y DSC, como función del contenido de comonomero, $f_{OD}$ de copolímeros obtenidos con el catalizador $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ .	<b>98</b>
<b>Figura 34.-</b> Difractograma de Rayos-X, registrado a temperatura ambiente y normalizado a la misma intensidad total para las diferentes muestras.	<b>99</b>
<b>Figura 35.-</b> Efecto de la concentración de 1-hexeno en la actividad catalítica, para dos catalizadores, $rac-EtInd_2ZrCl_2$ y $rac-Me_2SiInd_2ZrCl_2$ .	<b>102</b>
<b>Figura 36.-</b> Efecto de la concentración de 1-octadeceno en la actividad catalítica para dos catalizadores, $rac-EtInd_2ZrCl_2$ y $rac-Me_2SiInd_2ZrCl_2$ .	<b>103</b>
<b>Figura 37.-</b> Efecto de la concentración de comonomero en la actividad catalítica usando catalizador $EtInd_2ZrCl_2$ .	<b>104</b>
<b>Figura 38.-</b> Efecto de la concentración de 1-hexeno en la incorporación, para dos catalizadores, $EtInd_2ZrCl_2$ y $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ .	<b>106</b>
<b>Figura 39.-</b> Efecto de la concentración de 1-octadeceno en la incorporación, para dos catalizadores, $EtInd_2ZrCl_2$ y $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ .	<b>107</b>
<b>Figura 40.-</b> Curvas de DSC para copolímeros de etileno-1-hexeno, sintetizados con catalizador $rac-Me_2Si(Ind)ZrCl_2$ .	<b>108</b>
<b>Figura 41.-</b> Curvas de DSC para copolímeros de etileno-1-octadeceno, sintetizados con catalizador $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ .	<b>109</b>
<b>Figura 42.-</b> Efecto de la incorporación de comonomero en la temperatura de fusión del copolímero, utilizando catalizador $EtInd_2ZrCl_2$ .	<b>110</b>

<b>Figura 43.-</b> Variación de la conversión de la homopolimerización de C <sub>18</sub> con respecto al tiempo reacción de ambos catalizadores.	<b>114</b>
<b>Figura 44.-</b> Cinética de polimerización de etileno utilizando el catalizador 1	<b>118</b>
<b>Figura 45.-</b> RMN <sup>1</sup> H de producto obtenido con el catalizador 1: a) fracción soluble, b) fracción insoluble de la muestra RBFen5.	<b>120</b>
<b>Figura 46.-</b> Curva de GPC del producto obtenido usando el catalizador 1/MAO.	<b>121</b>
<b>Figura 47.-</b> Curva de DSC de la fracción insoluble del producto obtenido con el catalizador 1/MAO.	<b>122</b>
<b>Figura 48.-</b> Espectros de polietilenos ramificados obtenidos por RMN <sup>13</sup> C: reacción 2, Tabla 13 (a) y reacción 4, Tabla 14 (b).	<b>127</b>
<b>Figura 49.-</b> Curvas de GPC de productos obtenidos con el sistema 1/2/MAO/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .	<b>128</b>
<b>Figura 50.-</b> Curvas de GPC de productos obtenidos con el sistema 1/3/MAO/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , para diferentes razones Fe/Zr,	<b>129</b>
<b>Figura 51.-</b> Curva de DSC de polímeros obtenido con el sistema 1/2/MAO/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .	<b>130</b>
<b>Figura 52.-</b> Curva de DSC de polímeros obtenidos con el sistema 1/3/MAO/C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .	<b>131</b>
<b>Figura 53.-</b> Espectros de IR: a) Sílice (ES70) calcinada a 500 °C en vacío; b) Sílice, ES70, después de la reacción con MAO (ES70M); c) ES70 recubierta con TiO <sub>2</sub> , (ES70Ti); d) ES70Ti después de la reacción con MAO (ES70TiM); e) Sílice recubierta con MAO comercial, Witco, (SiO <sub>2</sub> -MAO).	<b>138</b>
<b>Figura 54.-</b> Espectro de XPS de las muestra: ES70-100%TiO <sub>2</sub> , (ES70Ti) y TiO <sub>2</sub>	<b>139</b>
<b>Figura 55.-</b> Evaluación de la superficie por ISS de las muestras a) Sílica (SiO <sub>2</sub> ), ES70-100%TiO <sub>2</sub> (ES70Ti) y TiO <sub>2</sub>	<b>140</b>



<b>Figura 56.-</b> Potencial zeta como función del pH de la suspensión para (♦) Sílice ES70, ( ) ES70Ti5 (■) ES70Ti (■) TiO <sub>2</sub> .	<b>141</b>
<b>Figura 57.-</b> Morfología de soportes antes y después de modificación por técnica sol-gel: a) sílica ES70, b)ES70Ti	<b>141</b>
<b>Figura 58.-</b> Micrografías de catalizadores y polímeros a) ES70-3 y Polietileno, b) Aerosil-3 y Polietileno	<b>145</b>
<b>Figura 59.-</b> Morfología de (a) Sílica ES70, (b) Polímero obtenido con el catalizador catalizador ES70SiTi5M-3, c) Polímero obtenido en fase homogénea	<b>152</b>

# INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.-</b> Relación entre actividad y estereoselectividad de cocatalizadores Ziegler-Natta.	<b>10</b>
<b>Tabla 2.-</b> Influencia de la concentración de catalizador en la actividad catalítica y el peso molecular	<b>78</b>
<b>Tabla 3.-</b> Influencia de la concentración de etileno en la actividad catalítica y el peso molecular	<b>83</b>
<b>Tabla 4.-</b> Influencia de la agitación en la actividad catalítica y peso molecular.	<b>85</b>
<b>Tabla 5.-</b> Influencia de la temperatura en la actividad catalítica y peso molecular.	<b>87</b>
<b>Tabla 6.-</b> Efecto de la concentración de comonómero en la actividad catalítica y contenido de ramificación en la cadena de polímero.	<b>92</b>
<b>Tabla 7.-</b> Efecto de la concentración de comonómero en las propiedades del polímero obtenido.	<b>96</b>
<b>Tabla 8.-</b> Influencia de la concentración del comonómero en la actividad catalítica, peso molecular <sup>(a)</sup> y temperatura de fusión de los polímeros obtenidos con los sistemas rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO y rac-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO.	<b>101</b>
<b>Tabla 9.-</b> Efecto de la concentración de comonómero en los pesos moleculares promedio en número y en peso y en su incorporación en la cadena de polímero.	<b>105</b>
<b>Tabla 10.-</b> Efecto de la concentración de catalizador en la actividad catalítica y contenido de ramificación en la cadena de polímero.	<b>112</b>

<b>Tabla 11.-</b> Comportamiento catalítico en reacciones de homopolimerización de 1-octadeceno de los catalizadores rac-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> y rac-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> y peso molecular de los polímeros obtenidos.	<b>113</b>
<b>Tabla 12.-</b> Comportamiento catalítico del catalizador 1, en presencia de MAO.	<b>119</b>
<b>Tabla 13.-</b> Datos de polimerización de olefinas; sistema catalítico, 1/2/MAO.	<b>124</b>
<b>Tabla 14.-</b> Datos de polimerización de olefinas; sistema catalítico, 1/3/MAO.	<b>125</b>
<b>Tabla 15.-</b> Caracterización de soportes calcinados a diferente temperaturas	<b>134</b>
<b>Tabla 16.-</b> Modificación superficial por técnica sol-gel de sílice ES70: cambio de la superficie específica, porosidad y composición química de los soportes.	<b>136</b>
<b>Tabla 17.-</b> Caracterización de catalizadores	<b>142</b>
<b>Tabla 18.-</b> Contenido de circonio en el catalizador heterogéneo y efecto en el comportamiento catalítico.	<b>144</b>
<b>Tabla 19.-</b> Efecto de la temperatura de calcinación del soporte sobre la actividad catalítica en reacciones de polimerización de etileno.	<b>146</b>
<b>Tabla 20.-</b> Actividad catalítica de catalizadores metallocenos heterogenizados en soportes modificados.	<b>148</b>
<b>Tabla 21.-</b> Polimerización de etileno con el catalizador soporte-3*: Actividad catalítica, viscosidad intrínseca y densidad aparente.	<b>151</b>
<b>Tabla 22.-</b> Polimerización de etileno con catalizadores heterogéneos, comportamiento catalítico y propiedades del polímero obtenido.	<b>153</b>

**Tabla 23.-** Copolimerización de etileno con 1-octadeceno con catalizadores heterogéneos, comportamiento catalítico y propiedades del polímero obtenido.

**154**

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al = aluminio  
atm = atmósfera  
Ar = arilo  
Cp = ciclopentadienilo  
DSC = Calorimetría Diferencial de Barrido  
Flu = fluorenil  
FTIR = Espectroscopía de IR con Transformada de Fourier  
GPC = Cromatografía de Permeación de Geles  
ICP = Plasma de Acoplamiento Inductivo  
Ind = Indenilo  
iPr = isopropilo  
ISS = Espectroscopía de Iones Dispersos  
 $L_n$  = ligando  
M = metal de transición  
MAO = metilaluminoxano  
Me = metilo  
 $\bar{M}_n$  = Peso molecular promedio en número  
 $\bar{M}_w$  = Peso molecular promedio en peso  
 $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  = Distribución de peso molecular  
PM = peso molecular  
PP = polipropileno  
R = radical alquilo  
RMN  $^{13}\text{C}$  = Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13  
RMN  $^1\text{H}$  = Resonancia Magnética Nuclear de protones  
Rx = rayos X  
SEM = Microscopía Electrónica de Barrido  
TMA = trimetilaluminio  
X = halógeno  
 $X_c$  = porcentaje de cristalinidad  
XPS = Espectroscopía de Fotoelectrones  
 $[\eta]$  = viscosidad intrínseca  
 $\Delta H_f$  = calor de fusión  
I&D = Investigación y Desarrollo

# RESUMEN

Catalizadores metallocenos racémicos como, dicloruro de dimetilsililbisindenil circonio (IV)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  y dicloruro de etilenbisindenil circonio (IV),  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  caracterizados por estar unidos a puentes dimetilsililo y etilo respectivamente, fueron utilizados en estudios de homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno con 1-hexeno y 1-octadeceno. Se investigó el estado en que se encuentra el catalizador en el medio de reacción realizándose estudios en sistemas homogéneos (catalizadores solubilizados) y sistemas heterogéneos (catalizadores soportados).

En los estudios de sistemas homogéneos se encontró que parámetros de reacción tales como concentración de catalizador, concentración de monómero, temperatura de reacción, afectan significativamente la actividad catalítica y algunas propiedades de los polímeros obtenidos. Problemas difusionales debido a la gran cantidad de polímero formado, fueron encontrados para altas concentraciones de catalizador y de monómero. Para estos sistemas fueron determinadas las condiciones óptimas de las reacciones de polimerización.

Para reacciones de copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno y 1-octadeceno se estableció una correlación entre las diferencias estructurales y electrónicas de los catalizadores, la actividad catalítica y las propiedades de los polímeros obtenidos. Una influencia significativa mostró el mayor ángulo interanular y el mayor carácter electrofílico del catalizador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , que se reflejó en un mayor contenido de comonómero incorporado en la cadena de polímero y en una disminución de la actividad catalítica.

Los efectos de la influencia de la concentración del comonomero para ambos sistemas se reflejó en un aumento de la actividad de estos catalizadores, con el consecuente incremento en la incorporación del comonomero respectivo. Como consecuencia de la mayor incorporación del comonomero se observó una disminución del peso molecular y del grado de cristalinidad de los polímeros.

Basado en estos dos catalizadores estudiados, los cuales copolimerizan  $\alpha$ -olefinas con muy altos rendimientos, se propuso un nuevo sistema para sintetizar copolímeros de etileno, generando el comonomero "in situ" usando el complejo de coordinación a base de hierro ( $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ ) conocido como un catalizador que produce  $\alpha$ -olefinas con muy alta selectividad. Los sistemas combinados, resultaron ser compatibles en la obtención de copolímeros y también evidenciaron las diferencias de afinidad de los metallocenos hacia las  $\alpha$ -olefinas producidas "in situ", de tal forma que el metalloceno que se incluye en el nuevo sistema ( $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}/\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ) incorpora más comonomero en la cadena de polímero y presenta menor actividad catalítica total.

Para sistemas heterogéneos, el estudio se enfocó principalmente en el catalizador metalloceno  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  y soportes a base de sílica. Se encontró que el método de preparación de un catalizador heterogéneo y el tratamiento previo del soporte mediante calcinación o por modificación química superficial usando la técnica sol-gel afecta considerablemente la actividad del catalizador y las propiedades del polímero formado.

La reacción directa de este metalloceno sobre sílica conduce a formación de catalizadores con una actividad muy reducida, independiente del contenido de Zr. Es posible incrementar levemente la actividad por dos vías: utilizando como soporte una sílica no porosa como el aerosil, o bien calcinando el soporte

a una mayor temperatura. Por otro lado, el tratamiento directo del soporte con MAO, mostró ser un excelente sistema para fijar compuestos metallocenos, la actividad catalítica de estos se incrementa considerablemente.

El recubrimiento de la sílica con óxidos inorgánicos como por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y una posterior reacción con metilaluminoxano (MAO) conduce a catalizadores heterogéneos más activos para polimerizar etileno. Estos catalizadores, con una composición de 50% de MAO superficial, comparados con soportes reportados en literatura, alcanza actividades comparables o mayores en reacciones de polimerización de etileno. Con estos catalizadores soportados se logra además un crecimiento ordenado de las cadenas de polímero en torno a las partículas de catalizador resultando gránulos compactos de polímero con una morfología regular replicando la forma del soporte, con una densidad aparente 4 veces mayor que la observada en un polímero homogéneo. Se comprobó que estos catalizadores en reacciones de copolimerización incorporan  $\alpha$ -olefinas en la cadena de polímero, de forma similar a los encontrados para sistemas homogéneos.



## SUMMARY

Racemic metallocene catalysts such as dimethylsilylbisindenylzirconium dichloride (IV),  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ , and ethylenebisindenylzirconium dichloride (IV),  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ , characterized by being attached to dimethylsilyl and ethyl bridges, respectively, were used in the study of the homopolymerization of ethylene and the copolymerization of ethylene with 1-hexene and 1-octadecene. The state in which the catalyst is found in the reaction medium was investigated by means of studies in homogeneous systems (solubilized catalysts) and heterogeneous systems (supported catalysts).

For the homogeneous systems it was found that reaction parameters such as catalyst concentration, monomer concentration and reaction temperature affect significantly the catalytic activity and some properties of the polymers obtained. Diffusional problems caused by the large amount of polymer formed were seen with high catalyst and monomer concentrations. The optimum conditions for the polymerization reactions of these systems were determined.

For copolymerization reactions of ethylene with 1-hexene and 1-octadecene, a correlation was established between the catalysts structure and electronic differences, the catalytic activity, and the properties of the polymers obtained. A significant influence was found for the greater angle between the rings and the greater electrophilic character of the  $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  catalyst, which was reflected in a greater comonomer incorporation in the polymer chain and a decrease in the catalytic activity.

The effect of comonomer concentration on both systems was reflected in an increased activity of the catalysts, with a resulting increase in the

incorporation of the corresponding comonomer. As a consequence of the greater comonomer incorporation, a decrease in the molecular weight and in the degree of crystallinity of the polymers was seen.

Based on the two catalysts studied, which copolymerize  $\alpha$ -olefins with very high yields, a new system for synthesizing ethylene copolymers is proposed which generates the comonomer in situ, using the iron-based coordination complex  $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ , known as a highly selective catalyst for producing  $\alpha$ -olefins. The combined systems were found to be compatible for obtaining copolymers, and also showed the differences in affinity of the metallocenes toward  $\alpha$ -olefins produced in situ, in such a way that the metallocene included in the new system,  $(\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}/\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO})$ , incorporated more comonomer in the polymer chain and had a lower total catalytic activity.

For heterogeneous systems, the study focused mainly on the  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  metallocene catalyst and on silica based supports. It was found that the method of preparation of a heterogeneous catalyst and the previous treatment of the support by calcination or by chemical modification of the surface using the sol-gel technique affects considerably the activity of the catalyst and the properties of the polymer obtained.

The direct reaction of this metallocene on silica leads to the formation of catalysts with a highly reduced activity, regardless of the Zr content. There are two ways of increasing the activity slightly: using a nonporous silica such as aerosil as the support, or calcining the support at a higher temperature. On the other hand, direct treatment of the support with MAO proved to be an excellent system for fixing metallocene compounds, whose catalytic activity increased considerably.

Coverage of the silica with inorganic oxides such as, for example,  $\text{TiO}_2$  or  $\text{MgO}$ , followed by reaction with methylaluminoxane (MAO) leads to more active heterogeneous catalysts for polymerizing ethylene. These catalysts, with a 50% composition of superficial MAO, when compared to supports reported in the literature, reach similar or greater activities in ethylene polymerization reactions. With these supported catalysts an ordered growth of the polymer chains around the catalyst particles is achieved, leading to compact polymer granules with a regular morphology that replicates the shape of the support, and with an apparent density four times greater than that found in a homogeneous polymer. It was shown that in copolymerization reactions these catalysts incorporate  $\alpha$ -olefins into the polymer chain in a manner similar than that observed in homogeneous systems.

## **Lista de Publicaciones Internacionales Generadas durante el Desarrollo de esta Tesis**

- 1.- NMR Study of Branched Polyethylenes Obtained with Combined Fe and Zr Catalysts. Griselda B. Galland\*, Raul Quijada, Rene Rojas, Guillermo Bazan\*, Zachary J. A. Komon, *Macromolecules*, enviado, Marzo 2001
- 2.- Synthesis of Branched Polyethylene from Ethylene by Tandem Action of Iron and Zirconium Single Site Catalysts. Raul Quijada\*, Rene Rojas, Guillermo Bazan\*, Zachary J. A. Komon, Raquel S. Mauler and Griselda B. Galland. *Macromolecules*, 2001, 34, 2411-2417
- 3.- Studies on Homo and Copolymerization of Long Chained  $\alpha$ -Olefins over Metallocene Catalyst, R. Quijada, R. Rojas, J.L. Guevara, A. Narvaez, D. Delfin, G.B. de Galland. *Polimery*, 2000, 45,5, 339-343.
- 4.- Synthesis and Characterization of Copolymers of Ethylene and 1-octadecene Using the  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  Catalyst System. R. Quijada, A. Narvaez, R. Rojas, F.M. Rabagliati, G. Barrera, R.S. Mauler, R. Benavente, E. Pérez, J. M. Pereña and A. Bello. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200,1306.
- 5.- Estudio del comportamiento catalítico de la homo y copolimerización de 1-octadeceno con catalizadores metallocenos racémicos  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac}(\text{CH}_3)_3\text{Si Ind}_2\text{ZrCl}_2$ . J. L. Guevara, R. Rojas, A. Narvaez, y R. Quijada. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 1999, 44, 497-504.
- 6.- Thermal and Mechanical Properties of Polyethylenes Synthesized with Metallocene Catalysts, J. Sacristan, R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, R. Rojas, R. Quijada, F.M. Rabagliati. *J. Thermal Anal. Calorim.*, 1999, 58, 559-568.
- 7.- The effect of reaction Parameters on Catalytic Activity in the Polymerization of Ethylene using Supported and Unsupported Metallocene Catalysts. R. Quijada, R. Rojas, A. Narvaez, L. Alzamora, J. Retuert and F.M. Rabagliati. *Applied Catalysis A*: 1998,166, 207-214.
- 8.- Study of the Effect of the Monomer Pressure on the Copolymerization of Ethylene with 1-Hexene. R. Quijada, R. Rojas, R.S. Mauler, G.B. Galland and R.B. Scipioni. *Journal Applied Polym. Sci.* 1997, 64, 2567-2574
- 9.- Study of Metallocene Supported on Porous and Nonporous Silica for the Polymerization of Ethylene. R. Quijada, R. Rojas, L. Alzamora, J. Retuert and F.M. Rabagliati. *Catalysis Letters*, 1997, 46, 107-112.

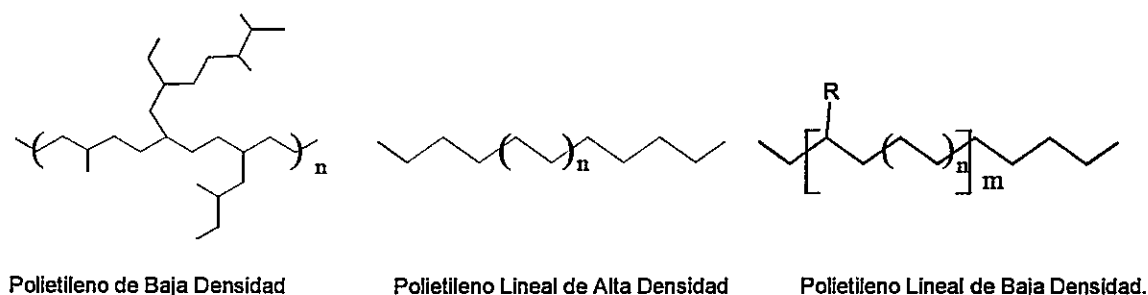
# CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1.- Breve Reseña Histórica

Uno de los descubrimientos más relevantes en la ciencia de los polímeros y catálisis aconteció a mediados de la década del '50, con la obtención de poliolefinas lineales de alto peso molecular, usando como catalizadores compuestos de metales de transición, los cuales polimerizan monómeros como etileno y propileno en condiciones moderadas de temperatura y presión (menores de 100 °C y 20 bar, respectivamente). Este descubrimiento, se transformó en una alternativa a los procesos de polimerización de etileno vía radical libre, desarrollados en 1935 por investigadores de la Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI), y que se caracterizan por operar a temperaturas de 300°C y presiones de entre 1.500 y 2.500 bar, para dar polietilenos altamente ramificados, conocidos como Polietilenos de Baja Densidad, Figura 1.

El desarrollo de estos nuevos polímeros, ocurre en los laboratorios del Institut für Kohlenforschung, Mülheim, Alemania, donde el grupo de Karl Ziegler realizaba trabajos con reacciones de polimerización de etileno en presencia de alquilaluminio usando condiciones extremas (100°C, 100 atm), en un reactor de acero. En un experimento rutinario, Ziegler fue sorprendido al conseguir muy rápidamente altos rendimientos de 1-buteno a partir de etileno. Después de intensas investigaciones se descubrió que el efecto catalítico para producir este compuesto se debía al níquel presente como componente del recipiente de la reacción. Este hecho dio comienzo a una búsqueda intensa y sistemática de compuestos con propiedades que pudieran dar efectos similares al níquel.

Dentro de los muchos estudios realizados con diferentes componentes se investigaron compuestos de cromo, obteniéndose buteno en bajo rendimiento y también pequeñas cantidades de material de alto peso molecular. Estos resultados incentivaron nuevas investigaciones con compuestos de circonio logrando una rápida conversión de etileno a polietileno lineal de alta densidad, (Figura 1). Mejores resultados, se obtuvieron con compuestos de titanio, para los cuales la reacción fue tan rápida y exotérmica que el aumento de la temperatura resultó en que el producto fuera parcialmente descompuesto. Posteriormente, se optimizaron las condiciones de reacción, considerando que era evidente que el sistema Ti/Al-alquil era muy activo para polimerizar etileno.<sup>1a, 1b</sup>

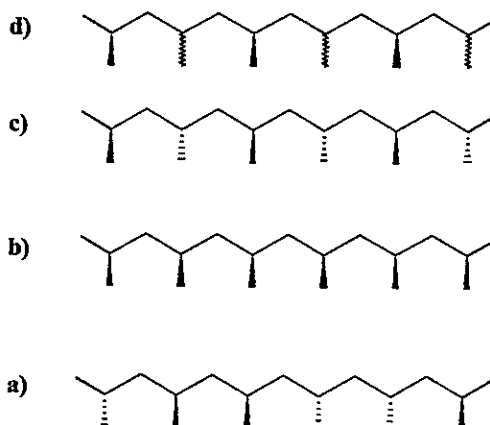


**Figura 1.- Estructura de polietilenos.**

Paralelamente, Giulio Natta en Milán, investigaba también este tipo de reacciones, al conocer el descubrimiento de Ziegler, sintetizó poliolefinas utilizando compuestos de metales de transición, del tipo  $TiCl_3$  y descubrió así polímeros estereorregulares a partir de  $\alpha$ -olefinas tales como propeno, 1-buteno y estireno.<sup>1c-1e</sup> Los resultados inesperados de estereorregularidad dieron lugar a un nuevo y relevante término: la "isotacticidad" con el cual se designa a los encadenamientos del polímero que tienen una estructura excepcionalmente regular, conteniendo una serie de átomos de carbono asimétricos con la misma configuración estérica (Figura 2)<sup>1f</sup>.

Adicionalmente a estos catalizadores se obtuvieron nuevas fracciones de productos, con propiedades diferentes y del conocimiento estructural de éstas se derivaron sus asignaciones, como se muestra en la Figura 2. De este modo se dio inicio a un nuevo tipo de polimerización que adquiere gran importancia debido a la alta reactividad y estereoselectividad del sistema  $TiCl_4$  y alquilaluminio, hacia un gran número de olefinas, en condiciones muy favorables de temperatura y presión. Estos descubrimientos llevaron a Ziegler y Natta a recibir el premio Nobel de Química el año 1963.

Estos descubrimientos generaron gran interés no solo científico sino que principalmente tecnológico ya que gracias a estos catalizadores, polietilenos, polipropilenos y sus copolímeros fueron producidos a nivel industrial.



**Figura 2.-** Configuraciones de cadenas de polipropileno:

a) Atáctico, b) Isotáctico, c) Sindiotáctico y d) Hemiisotáctico.

Dentro de la evolución de estos sistemas desarrollados inicialmente por Ziegler y Natta, han surgido varias alternativas y modificaciones derivadas de los estudios que se realizan en centros de Investigación y Desarrollo en Empresas que producen este tipo de polímeros; por ejemplo, la adición de un tercer componente (bases de Lewis) al sistema  $TiCl_4-Et_3Al$  el cual aumenta la estereoselectividad y actividad del sistema catalítico y la fijación de estos

componentes del sistema catalítico en soportes, que conduce a sistemas con mayor actividad catalítica y mejor control de la morfología del polímero formado.

Paralelamente, las investigaciones en Institutos Especializados y Universidades han estado concentradas en el desarrollo de nuevos catalizadores y soportes, y en conocer los mecanismos por el cual estas reacciones ocurren. Como conclusión del esfuerzo realizado en conjunto de todas estas investigaciones: se destacan 4 generaciones de catalizadores del tipo Ziegler-Natta, que se caracterizan por lograr un aumento sustancial de la actividad de los sistemas catalíticos iniciales, al punto de no ser requerido eliminar los residuos de catalizador del polímero. También se logra mayor control de los sitios activos haciéndolos más estereoespecíficos y en consecuencia, se reducen las fracciones solubles en el producto (en polipropilenos, la fracción atáctica) y finalmente obtener un mayor control de la morfología del polímero. Además, se han implementado procesos de diferentes tipos para producción de poliolefinas, en condiciones moderadas de temperatura y presión, como por ejemplo, proceso Slurry, proceso Bulk, proceso en Fase Gas.

El impacto que significó el descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta en la síntesis de poliolefinas, se hace evidente al comparar las ventajas de un proceso desarrollado a partir de estas nuevas tecnologías, como por ejemplo el diseñado por la Union Carbide Corporation, llamado UNIPOL, para producir polietileno lineal de baja densidad (PEBD) con relación al proceso a alta presión radicalario. Junto con ser un proceso a baja presión y temperatura, la construcción de una planta, ocupa la décima parte del espacio que ocupa una planta de alta presión y sus costos de operación son reducidos pues se requiere menor energía. Por otro lado esta planta puede producir polietileno de alta y baja densidad, con una fácil mantención, además tiene una amplia flexibilidad para utilizar los distintos catalizadores porque no necesitan ser removidos.<sup>2</sup>



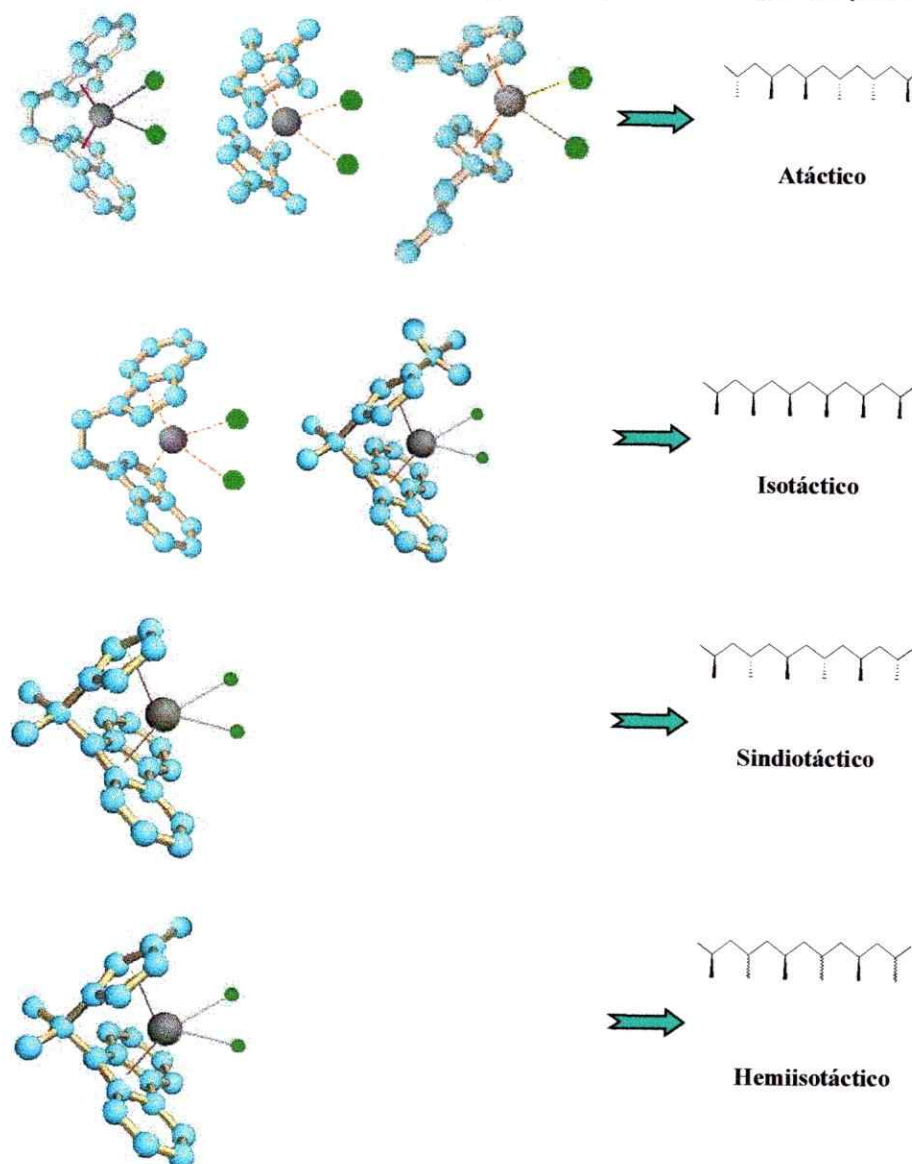
Entre los últimos descubrimientos en el ciclo de desarrollo de sistemas catalíticos para polimerización de olefinas, se destaca el uso de complejos metalocenos, que en presencia de un cocatalizador, como metilaluminoxano (MAO), polimerizan una amplia variedad de olefinas. Sus propiedades catalíticas y estereoselectivas han revolucionado nuevamente la inmensa y creciente industria de las poliolefinas, particularmente la producción de polietileno y polipropileno, siendo comparable al impacto que produjo en esta área el descubrimiento de los catalizadores de Ziegler- Natta.

Los complejos metalocenos están formados por un centro metálico, generalmente un metal de transición del grupo IV, enlazado a dos anillos ciclopentadienilo ( $C_5H_5^- = Cp$ ), como por ejemplo  $Cp_2ZrCl_2$ ,  $Cp_2TiCl_2$  o complejos relacionados del tipo  $Cp_2TiSiMe_2NR$ . Estos compuestos en presencia de alquilaluminio como cocatalizador, originan sitios catalíticos simples cuya estructura promueve una orientación determinada en la inserción del monómero en el sitio activo, definiendo así la configuración del polímero resultante. De esta forma, si se altera la estructura del complejo metaloceno, es posible controlar los tipos de polímeros formados, los que pueden tener diversos ordenamientos de los grupos o cadenas laterales respecto a la cadena principal. Ejemplos de la microestructura del polipropileno y su relación con la estructura del complejo metaloceno, son mostrados en la Figura 3.

Los anillos Cp actúan como cubiertas que rodean el átomo metálico, pudiendo ser abiertos o cerrados dependiendo de las características de los diferentes átomos que se asocian al complejo.

El esfuerzo en la obtención de nuevos materiales, utilizando estos complejos metalocénicos se refleja en el gran número de publicaciones, patentes y congresos especializados que se organizan anualmente, así como también en las grandes inversiones que han destinado en los últimos años las industrias

productoras de poliolefinas, que a través de sus centros de I & D, han invertido aproximadamente mil millones de dólares en investigaciones sobre metallocenos. Esto asciende aproximadamente al 75% de las investigaciones en poliolefinas, con el 25% restante destinado a un mejoramiento sustancial de tecnologías convencionales. Adicionalmente una cantidad similar ha sido empleada en la construcción de nuevas plantas para este tipo de procesos.



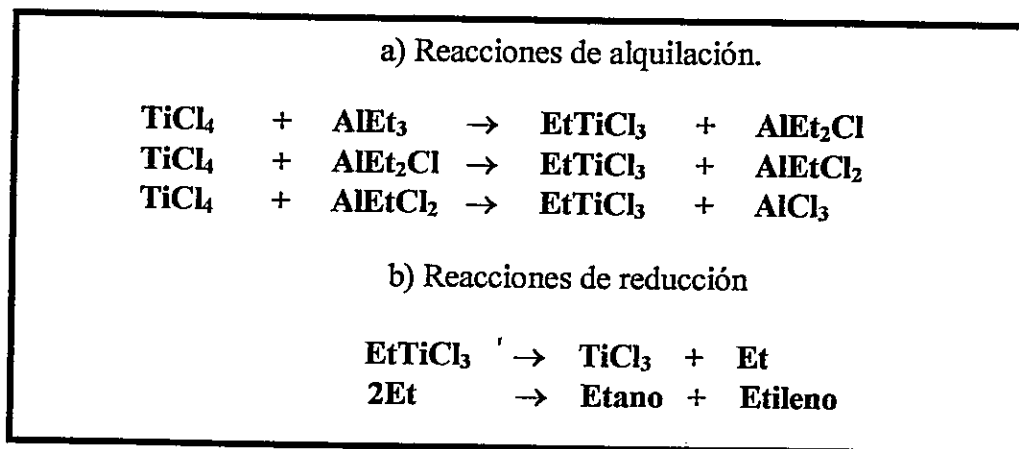
**Figura 3.-** Estructura y estereoespecificidad de catalizadores metallocenos.

## 1.2 Revisión Bibliográfica

### 1.2.1 Evolución de los Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta para Polimerización de $\alpha$ -olefinas

Los primeros catalizadores para polimerización de olefinas, se desarrollan en los años 50 cuando Ziegler y col<sup>1a</sup> y Natta y col<sup>1g</sup>, descubrieron que ciertos compuestos de metales de transición como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{VCl}_3$ , en presencia de compuestos de alquilaluminio ( $\text{AlEt}_3$ ), forman especies activas capaces de polimerizar etileno o propileno, vía un mecanismo de coordinación, para dar macromoléculas lineales de altos pesos moleculares.

En estos sistemas, como se muestra en el Esquema 1, la especie catalítica se forma por una reacción de alquilación, seguido por una reducción por eliminación del grupo alquilo a un estado trivalente, ( $\text{TiCl}_3$ ). El  $\text{TiCl}_3$  cocrystalizado con  $\text{AlCl}_3$ , es posteriormente alquilado para formar el centro activo donde ocurre la inserción de monómeros que dan origen a cadenas de polímero.



**Esquema 1**

La fase cristalina de  $\text{TiCl}_3$  contiene en su estructura  $\text{AlCl}_3$ , en una relación de composición  $\text{TiCl}_3 \times \text{AlCl}_3$  (donde  $x$  varía entre 0,2 y 0,4) y probablemente,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  y  $\text{AlEtCl}_2$  quimisorbido por interacciones a través de un

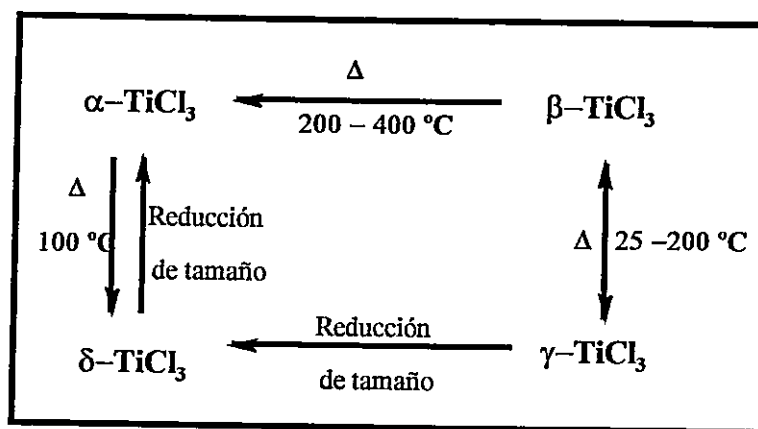
átomo de Cl en la superficie del cristal. Además, si la reducción no es completa también puede estar presente el  $\text{AlEt}_3$  que no reaccionó. El  $\text{AlCl}_3$  está presente como una solución sólida en la red cristalina que se origina de una sustitución isomórfica de átomos de titanio por átomos aluminio durante la formación del cristal. El catión de aluminio no es esencial para que el  $\text{TiCl}_3$  sea activo, pero cuando está presente la actividad del cloruro de titanio es significativamente mayor, especialmente cuando  $x$  tiene un valor cercano a 0,33.

La actividad de la fase  $\text{TiCl}_3 \times \text{AlCl}_3$  ha mostrado tener una directa relación con el área superficial y el tamaño del cristal.

Natta y sus colaboradores descubrieron que tres de las cuatro posibles modificaciones estructurales del compuesto  $\text{TiCl}_3$ , son altamente estereoselectivas. Las modificaciones activas llamadas:  $\alpha$ (hexagonal),  $\gamma$ (cubica) y  $\delta$ (intermedia entre hexagonal y cubica), siendo las dos últimas las apropiadas para producir polímeros estereoespecíficos y se caracterizan por ser de color púrpura con una estructura laminar, a diferencia de la fase  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$ , de color marrón y de estructura lineal. No obstante, las características de cada fase que determinan la actividad y estereoselectividad dependen del método de preparación, así por ejemplo, la preparación de la fase  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  obtenida por reducción de  $\text{TiCl}_4$  en presencia de polvo de aluminio a temperaturas de  $250^\circ\text{C}$ , contiene cationes de aluminio en el retículo cristalino y muestra una actividad reducida. En general, las modificaciones cristalinas de  $\text{TiCl}_3$  han sido obtenidas en procesos de reducción a partir de  $\text{TiCl}_4$ , en presencia de Al, Mg o  $\text{AlCl}_3$  a diferentes temperaturas.<sup>3</sup>

En el Esquema 2 se muestran las transformaciones de las modificaciones cristalinas del  $\text{TiCl}_3$ , indicándose que ésta es posible por la reducción de tamaño de los cristales o por tratamientos térmicos. La reducción de tamaño a valores del orden de 50 Å, ha resultado ser muy efectiva

debido a la naturaleza en capas de estas sales y a la porosidad de las partículas de catalizador, lográndose con ellos significativos aumentos de la actividad catalítica. Este comportamiento se asocia a que un mayor número de sitios quedan expuestos en las aristas e imperfecciones del cristal que pueden coordinar con enlace  $\pi$  de olefinas e incrementan la actividad del catalizador. Una reducción mayor del tamaño del cristal, se traduce en una pérdida de actividad, probablemente porque cristales muy pequeños tienden a cambiar su estructura cristalina a la fase  $\beta$  menos activa.



**Esquema 2**

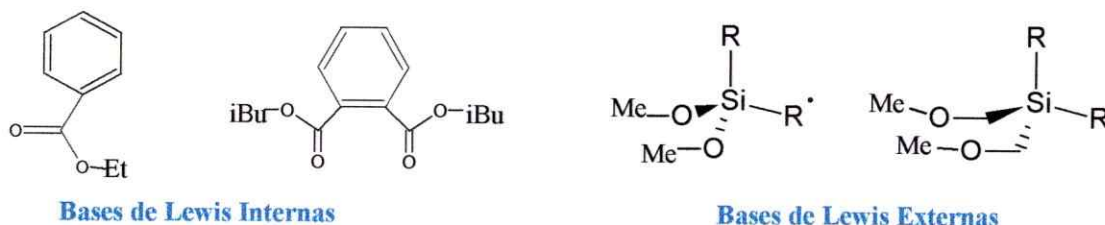
El cocatalizador es otro de los componentes fundamentales de estos sistemas. En el Esquema 1, se mostró que éste actúa como agente alquilante y reductor de la sal del metal de transición generando el sitio activo para la polimerización de olefinas, siendo los más eficientes, los compuestos derivados de alquilaluminio. Estos componentes, dependiendo del tamaño del grupo alquilo y de la acidez de Lewis del Al, afectan también la estereoespecificidad de los sitios catalíticos. En la Tabla 1, se muestra el contraste entre la actividad y la estereoselectividad para tres derivados del etilaluminio, que podrían estar presentes en el material catalítico. En este caso la estereoselectividad se acentúa al incrementar la acidez de aluminio ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ), debido a que se favorece la interacción con el catalizador a través de los átomos de Cl en el cristal de  $\text{TiCl}_3$ , generando un sitio de coordinación donde el monómero

interacciona con una orientación preferencial debido al entorno estérico del sitio activo.

**Tabla 1.** Relación entre actividad y estereoselectividad de cocatalizadores Ziegler-Natta.

Cocatalizador	Actividad	Estereoselectividad
$\text{AlEt}_3$	++	+
$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	+	++
$\text{AlEtCl}_2$	Inerte	-

Otra importante modificación tendiente a mejorar la actividad, estereorregularidad y aumentar el peso molecular del polímero de los sistemas catalíticos basados en sales de titanio fue la incorporación de bases de Lewis. En la Figura 4 se muestran compuestos que modifican químicamente el catalizador formando complejos con el alquilaluminio y también con la sal del metal de transición.

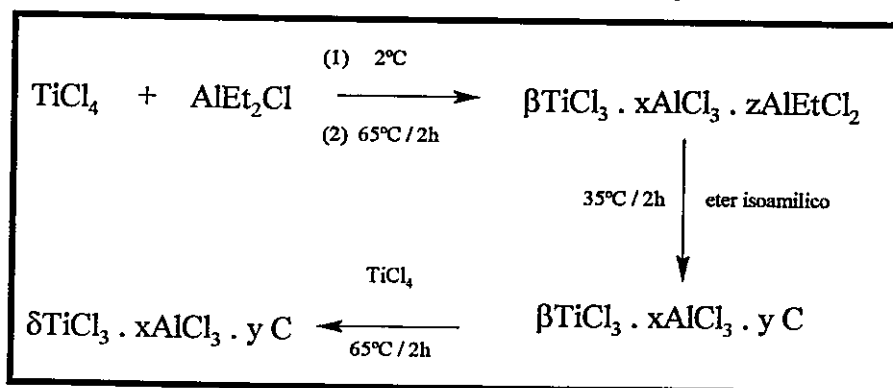


**Figura 4** .- Bases de Lewis típicas, usadas en catalizadores Ziegler-Natta.

El efecto sobre la estereorregularidad del catalizador se asocia a una reacción preferencial de estas bases de Lewis, por ejemplo en átomos de titanio que presentan dos sitios de coordinación vacantes (sitios más ácidos), quedando solo un sitio para la coordinación posterior de la olefina. Los tamaños de estas bases impiden una doble coordinación con el metal. Montecatini fue probablemente la primera empresa en patentar un sistema catalítico integrado por tres componentes,  $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$  y piridina. Posteriormente, la adición de una

base de Lewis fue un cambio químico típico, basado en el conocimiento de la química de coordinación. Sin embargo, un aumento en la estereoespecificidad no correspondió a un alza similar en la actividad.<sup>4</sup> Así, una variedad de agentes acomplejantes han sido utilizados en la mayoría de las compañías comerciales, las cuales, tienen su propia formulación para la modificación del sistema catalítico con bases de Lewis.<sup>5</sup>

Un verdadero progreso fue logrado cuando Solvay en 1973 sintetizó la fase  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub>. Las reacciones químicas involucradas en esta preparación son mostradas en el Esquema 3. En esta síntesis, posterior a la reducción del TiCl<sub>4</sub>, un pre-tratamiento con éter, para extraer AlCl<sub>3</sub> de la estructura cristalina, origina la fase  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub> como una matriz porosa débilmente enlazada y coordinada con grupos dadores de electrones (C). Esta etapa resulto ser fundamental en este desarrollo, permitiendo acceder a la fase  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub> mediante un procedimiento de química del estado, en condiciones de temperatura muy favorables (65 °C), las cuales evitan la aglomeración de las partículas de la fase activa y donde el TiCl<sub>4</sub> actúa como catalizador.<sup>6</sup> Este sistema resulto ser 5 veces más activo y también mostró mayor estereoespecificidad, de modo que el retiro de la fracción atáctica del producto final no es requerido.

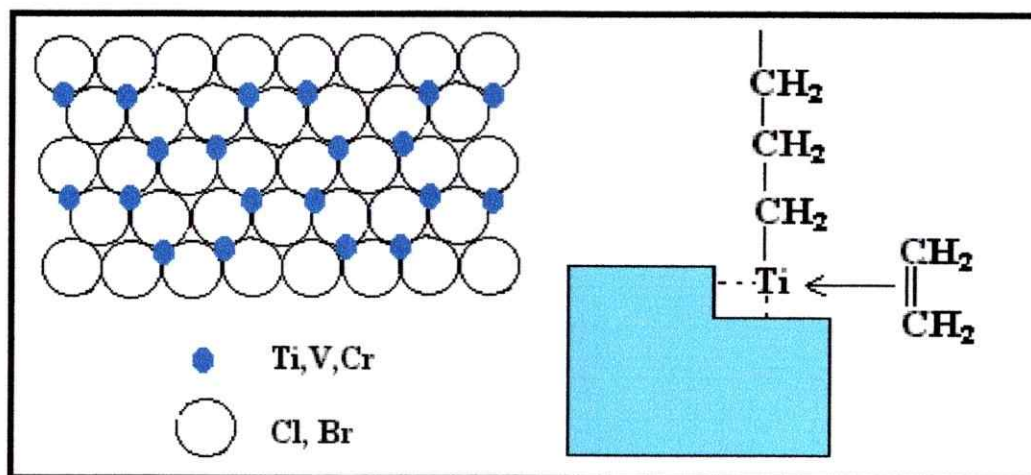


**Esquema 3**

La actividad del catalizador depende del número de sitios expuestos en la superficie del cristal Figura 5. Estos tienen relación directa con el tamaño y la morfología de la partícula de catalizador, lo que puede ser controlado al variar



el alquil-metal o el metal utilizado en la reducción, además de las condiciones de síntesis. Por ejemplo, la fase  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  ha sido preparada en varios tamaños, formas y grados de perfección<sup>7a</sup> y a partir de este control ha sido posible obtener características morfológicas de las partículas del polímero, es decir, se logra un efecto de replica, de modo que una partícula esférica de catalizador proporciona una partícula igual de polímero (de tamaño mucho mayor)<sup>7b</sup>.



**Figura 5.-** Sitios catalíticos en sistemas tipo Ziegler Natta.

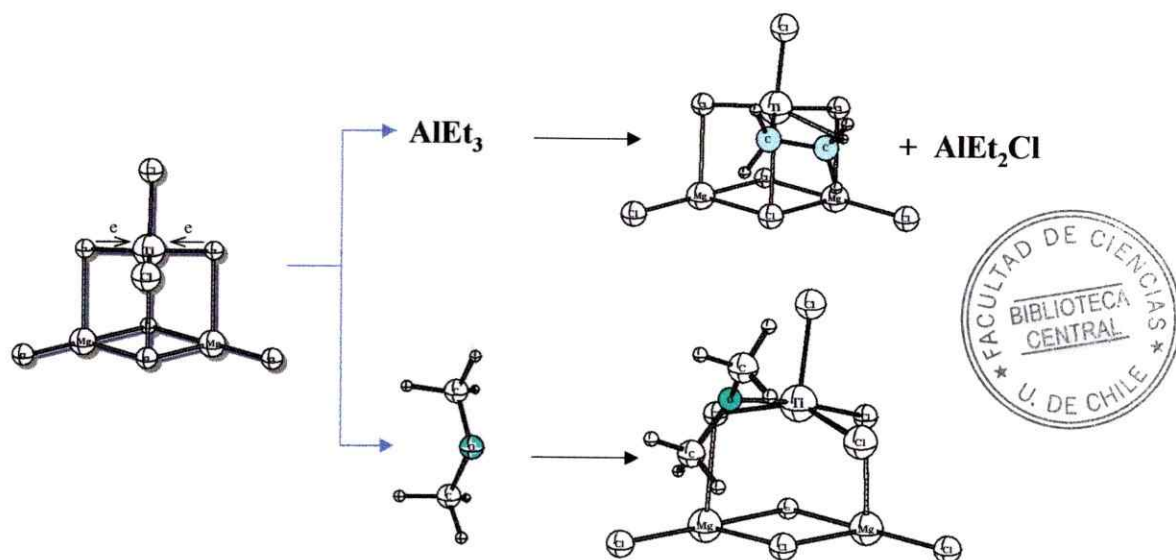
Otra forma de aumentar el número de sitios activos expuestos es mediante una interacción física o química con la superficie de un carrier "inerte" de alta área superficial, de manera que los átomos metálicos permanezcan aislados y de este modo todos tienen el potencial de ser centros activos para polimerización.

Las investigaciones sobre estos nuevos componentes se iniciaron a comienzos de los años '60, cuando Shell patentó un catalizador para la polimerización de propileno, utilizando  $\text{TiCl}_4$  soportado en  $\text{MgCl}_2$ . El producto de la adsorción de una molécula de  $\text{TiCl}_4$  en la superficie del soporte,  $\text{MgCl}_2$ , da una estructura en que la esfera de coordinación octaédrica del titanio no está completa (presenta una coordinación 5 o menor) y el Ti, se encuentra en estado de oxidación IV. De este modo, la vacancia de un sitio de coordinación que es



estabilizado por desplazamiento electrónico hacia el Ti como se muestra en la Figura 6, permite la posterior interacción con la nube  $\pi$  de una  $\alpha$ -olefina con la especie alquilada, que da origen al crecimiento de cadenas de polímero.

Un progreso decisivo fue alcanzado en 1968, cuando Montecatini y Mitsui patentaron, independientemente, catalizadores preparados de  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  más un tercer componente dador de electrones (bases de Lewis interna, Figura 4) activados por una mezcla de trialquilaluminio con otro dador de electrones, logrando mejores rendimientos, mayor especificidad y mejor control de la morfología del polímero.

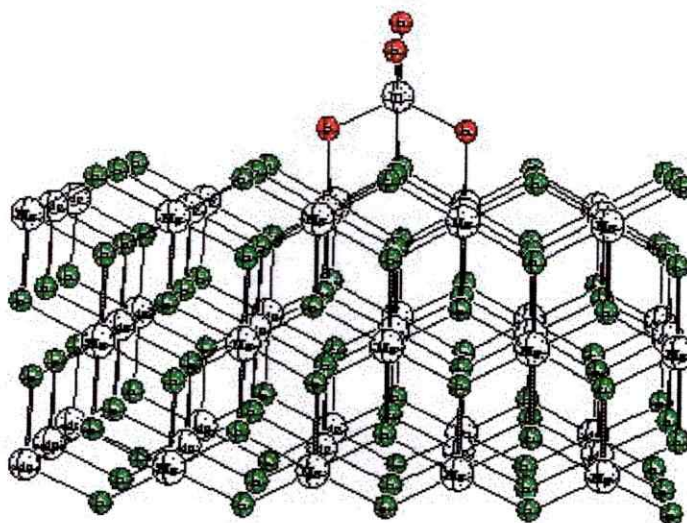


**Figura 6.-** Interacción del cocatalizador  $\text{AlEt}_3$  o un compuesto dador, con el sistema  $\text{TiCl}_4$  soportado en  $\text{MgCl}_2$ .

La alta compatibilidad del soporte con el catalizador se debe a que, por ejemplo, ambos cristalizan en estructuras muy similares, así se tiene que una de las tres estructuras cristalinas del  $\text{MgCl}_2$  compuesta por una doble capa de aniones de cloro y cationes de Mg hexacoordinados, cristaliza en forma cúbica similar a la fase  $\gamma\text{-TiCl}_3$ , mientras que el arreglo hexagonal de  $\text{MgCl}_2$  es

equivalente a la fase  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$ . Estos cambios en los sistemas iniciales de Ziegler y Natta implican un aumento aproximado de 100 veces en la actividad, así, no es necesario el retiro del catalizador residual del producto final.

Estas características constituyen la base de los sistemas usados en procesos industriales iniciados a principio de los años 80, que se componen básicamente de  $\text{TiCl}_4$  molecular soportado en cristales de  $\text{MgCl}_2$  (Figura 7), al cual se agrega  $\text{AlEt}_3$  como co-catalizador y compuestos dadores de electrones. No obstante, su mecanismo de acción no se conoce claramente, y se supone que estos componentes interactúan en forma directa con el centro activo o con el soporte, modificando el entorno estérico y electrónico del sitio de coordinación de la  $\alpha$ -olefina.



**Figura 7.-** Catalizador Ziegler-Natta ( $\text{TiCl}_4$ ) soportado en la superficie [100] de  $\text{MgCl}_2$ .

## 1.2.2 Catálisis Homogénea

### 1.2.2.1 Metallocenos como Catalizadores para Polimerización de Olefinas

Los metallocenos son una clase de complejos organometálicos relativamente antigua, siendo el primero y más conocido el ferroceno, descubierto en 1951.<sup>8</sup> El término "metalloceno", ha sido utilizado para describir

un compuesto formado por un metal intercalado entre dos ligandos Cp. Desde su descubrimiento han sido preparados un gran número de este tipo de complejos,  $Cp_2M$ . En la actualidad se denominan en esta categoría de "metallocenos" una amplia variedad de estructuras organometálicas incluyendo aquellos con anillos Cp substituidos, estructuras tipo sandwich inclinadas, e incluso las tipo half-sandwich, del tipo " $CpML_n$ " (véase el Esquema 4).

Las aplicaciones de estos complejos han sido variadas, sin embargo, la que ha tenido mayor relevancia ha sido el uso de este tipo de compuestos como catalizadores en polimerización de olefinas. Las investigaciones sobre este tipo de aplicaciones se iniciaron tempranamente en 1957, cuando Natta y col. reportaron que el precatalizador titanoceno  $Cp_2TiCl_2$  en presencia de trietilaluminio como cocatalizador, polimeriza etileno. La actividad catalítica de este sistema fue muy baja y así este descubrimiento constituyó sólo un antecedente más de sistemas que coordinan con enlaces  $\pi$  y permite el crecimiento de una cadena de polímero.<sup>9</sup>

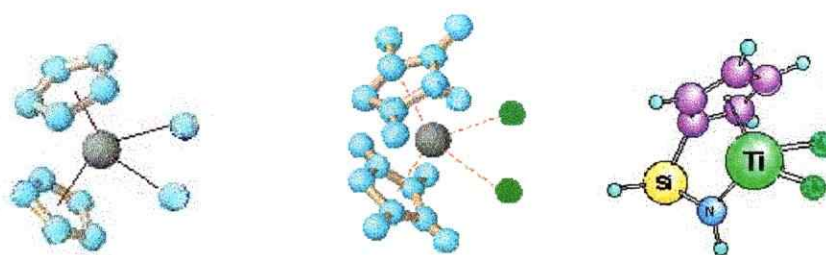
En la creciente búsqueda de nuevos sistemas catalíticos han ocurrido grandes avances, especialmente con el descubrimiento de W. Kaminsky y H. Sinn a mediados de los años 70, cuando estudiaban un sistema homogéneo de polimerización usando  $Cp_2ZrCl_2/Al(CH_3)_3$ , y accidentalmente entró agua en el reactor, dando como resultado un sistema extremadamente activo para la polimerización de etileno. Los estudios posteriores revelaron que la alta actividad se debía a la formación del cocatalizador metilaluminoxano (MAO), como resultado de la hidrólisis del trimetilaluminio,  $Al(CH_3)_3$ .<sup>10</sup>

Este descubrimiento dió paso a grandes avances en las síntesis de este tipo de complejos y en su aplicación como catalizadores para polimerización de olefinas, por sobre el entendimiento de la estructura y composición de la



especie activa y de los factores que son importantes para la estabilización de los centros metálicos activos y el control de su actividad y selectividad.

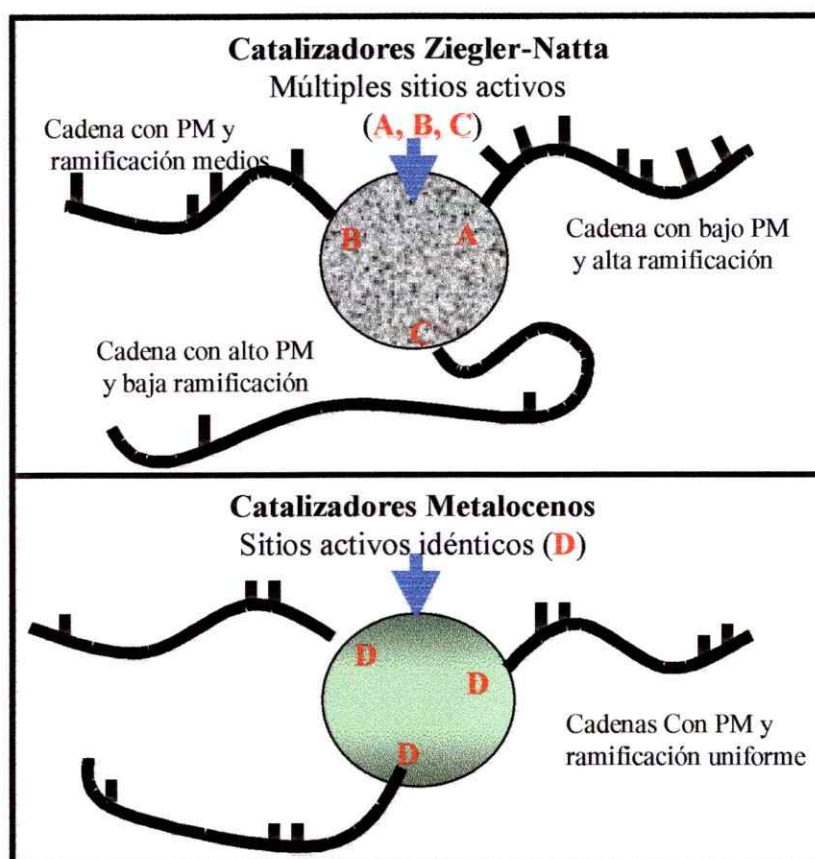
Actualmente, metallocenos del grupo IV, como los mostrados en el Esquema 4, han estado a la vanguardia de estos progresos. Entre los que mayor impacto han producido se incluyen los catalizadores mono-Cp de geometría restringida que han sido desarrollados mayoritariamente en los centros de I y D de Empresas como Dow y Exxon.<sup>11</sup> Éstos son típicamente basados en titanio y tienen un ligando Cp, substituido por un heteroátomo que es "restringido" por un grupo puente (el nitrógeno es el heteroátomo preferido y el silicio es usado para hacer puentes entre los ligandos como se muestra en el Esquema 4).<sup>12</sup> Una de las características claves de estos catalizadores es su estabilidad hasta temperaturas cercanas a 160 °C y la naturaleza abierta del sitio activo, el cual permite en reacciones de copolimerización, incorporar más fácilmente a la cadena de polímero monómeros voluminosos como  $\alpha$ -olefinas de cadenas largas, estireno, monómeros cíclicos tales como norborneno, obteniéndose polímeros con mayores grados de incorporación de comonómero y de pesos moleculares más altos.



**Esquema 4**

En general, los catalizadores derivados de metallocenos, a diferencia de los catalizadores convencionales de Ziegler y Natta, como se muestra en el Figura 8, tienen todos sus sitios activos equivalentes en reactividad, comportándose de modo idéntico durante la polimerización. Esto confiere al

polímero obtenido, entre otras características, una estrecha distribución de peso molecular y un alto grado de uniformidad en la estructura de la cadena de polímero (ramificaciones y distribuciones de comonómero) y bajo contenido de fracciones solubles.



**Figura 8.** - Estructura de cadenas de polímeros obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta y Metalocenos.

Si bien es cierto, que la posibilidad de controlar las características estructurales de los catalizadores metalocenos, permite acceder a una gran variedad de nuevos polímeros, la individualidad de los sitios activos generados por la alquilación con MAO y su alta actividad, son los pilares fundamentales del desarrollo de estos sistemas. Las extremadamente altas razones molares aluminio-metal de la transición (Al:M), del orden de 1.000-15.000, necesarias

para lograr una máxima actividad, limita su proyección de uso. Esto se debe a la alta cantidad de residuos que quedan en el polímero, la alta reactividad del MAO que dificulta su manipulación y también a los altos costos de síntesis de este reactivo, que en comparación con los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta que sólo requieren relaciones molares Al:M de entre 50-200:1, resultan claramente desfavorables.

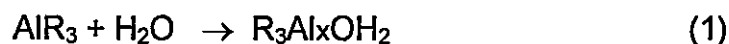
Se ha puesto un esfuerzo significativo en la reducción de la cantidad de MAO requerido y esto ha conducido al uso de cocatalizadores (ácidos de Lewis) basados en compuestos que contienen átomos de Boro, como  $[B(C_6F_5)_4]^-$ ,  $[CH_3(BC_6F_5)_3]^-$ . Las aplicaciones de nuevos boranos perfluorofenil sustituidos y boratos han sido investigadas recientemente. Los resultados más relevantes muestran que fluorarilboranos con múltiples centros deficientes de electrones, que permiten una deslocalización conjugada de la carga negativa, aumentando la afinidad por el  $-CH_3$  ligado al metal en comparación al  $B(C_6F_5)_3$  y como consecuencia se obtienen mayores actividades catalíticas.<sup>13</sup>

Actualmente, la búsqueda de nuevos catalizadores y cocatalizadores continúa, influenciada por el interés industrial de lograr un mayor control sobre las propiedades de los polímeros y extender la familia de productos a las nuevas combinaciones de monómeros. Esta búsqueda está orientada a lograr nuevos catalizadores altamente activos y selectivos en ausencia de MAO como cocatalizador, con capacidad para polimerizar monómeros con una variedad de grupos funcionales. No obstante, las poliolefinas polietileno y polipropileno, (homopolímeros y copolímeros) son los productos obtenidos con catalizadores metallocenos en etapa más avanzadas de desarrollo técnico y comercial.

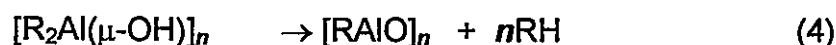
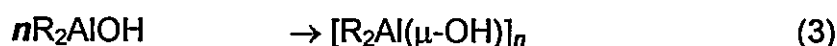
#### 1.2.2.2 Cocatalizador (MAO)

El Metialuminoxano consiste de unidades oligoméricas  $[-Al(Me)O-]_n$ , en formas lineales o cíclicas,<sup>14</sup> que se obtiene de la hidrólisis del trimetilaluminio,

$\text{Al}(\text{Me})_3$ , proceso que se resume en las ecuaciones 1-4. La hidrólisis de  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, i-Bu}$ )<sup>15</sup> procede con la formación de un complejo alquilaluminio-agua, (Ecuación 1), con la subsecuente eliminación de alcanos para formar un complejos hidroxidi-alquilaluminio, (Ecuación 2).

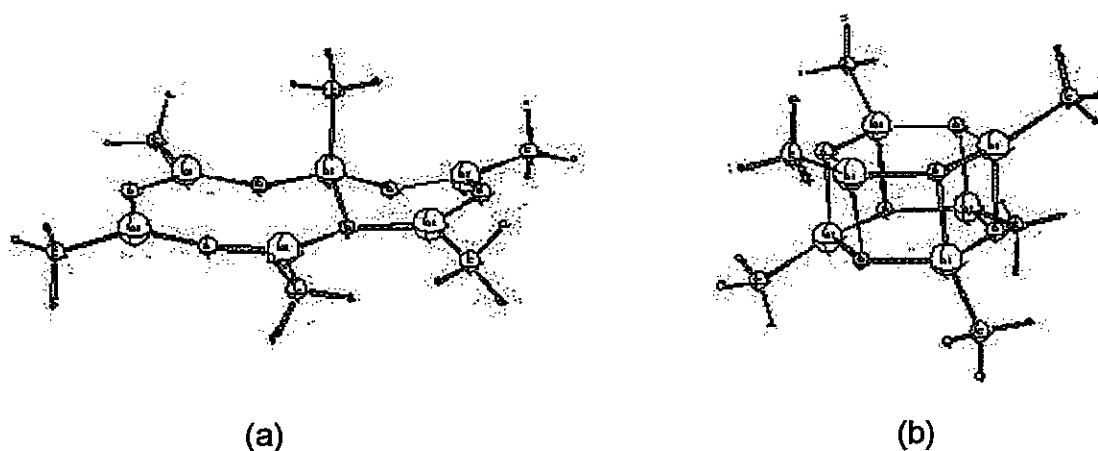


Posteriormente, como se muestra en la ecuación 3, este complejo se asocia rápidamente para formar dímeros u oligómeros mayores en solución, y finalmente de acuerdo a la ecuación 4, una posterior eliminación de alcanos lleva a la formación del alquilaluminóxano. Este producto es considerado una mezcla de oligómeros lineales y cíclicos con un grado de oligomerización ( $n$ ) que varía desde 6 a 20 unidades.



Algunos modelos propuestos para las estructuras del MAO utilizando la Teoría de Funcionales de Densidad, permite analizar la energía de enlazamiento (BE) por monómeros ( $\text{E}[(\text{AlOMe})_n] - \text{E}[n(\text{AlOMe})]/n$ ).<sup>16</sup> Los resultados muestran que la estructura tridimensional tiene una energía de enlazamiento (BE/monómero) menor y de este modo resultan energéticamente más estables que las estructuras bidimensionales (Figura 9).<sup>14</sup>

Los arreglos tridimensionales más probables de la estructura del MAO, consisten de caras cuadradas, hexagonales y octogonales con átomos de aluminio tetra coordinados y átomos de oxígeno puentes tricoordinados, que se originan por coordinación de monómeros  $[\text{-MeAlO-}]_n$ , con rangos de  $n$  entre 4-16.



**Figura 9 .-** Estructuras del MAO: a) Estructura bidimensional; energía de enlazamiento por monómero = -79,27 kcal/mol, b) Estructura tridimensional; energía de enlazamiento por monómero = -95,93 kcal/mol.

También se han realizado investigaciones respecto a la interacción de MAO-TMA, debido a que todas las soluciones de MAO contienen trimetilaluminio (TMA) residual. Se ha demostrado que el TMA participa en el equilibrio con diferentes oligómeros de MAO<sup>17a</sup> y en reacciones de desproporción.<sup>17b</sup> En la Figura 10 se muestra como el TMA reacciona con el MAO,  $(AlOMe)_6$  formando un enlace  $(AlMe)_2$  con el oxígeno y transfiriendo un grupo metilo al Al.

En estos estudios se ha determinado que la acidez de Lewis en el MAO depende de la presencia de caras cuadradas en el arreglo de los monómeros  $[-MeAlO-]_n$  y por ejemplo para una estructura como la mostrada en la Figura 9b, hay sólo seis caras cuadradas y por lo tanto pocos sitios ácidos de Lewis. Considerando que un complejo del tipo  $Cp_2ZrMe_2$  también se coordina a los sitios ácidos de Lewis en el MAO, hay una cantidad muy limitada de sitios donde puede ocurrir esta coordinación y esto explica la alta razón Al:Zr necesaria para que la catálisis ocurra.



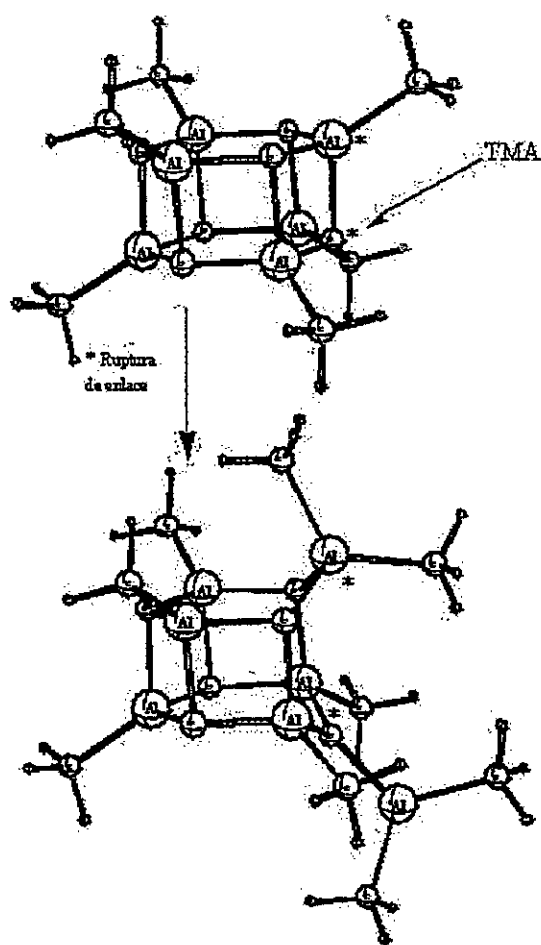
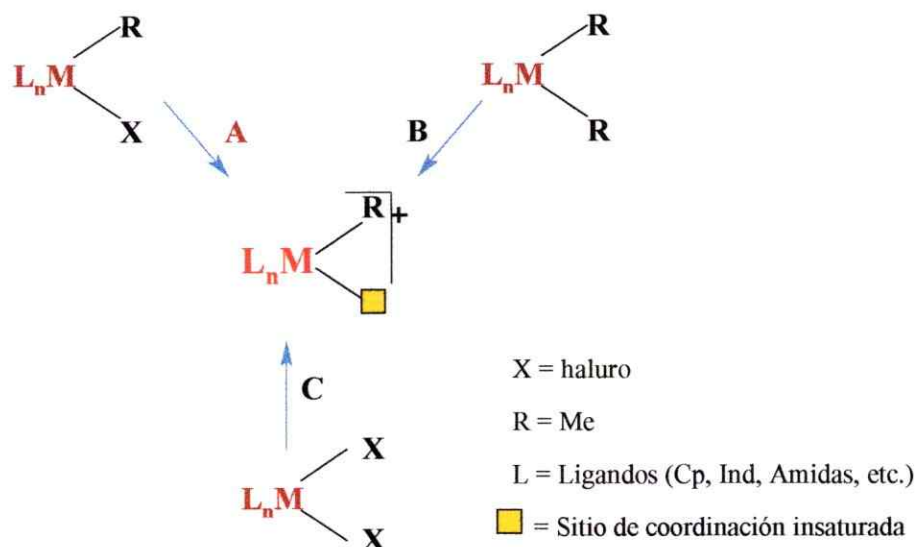


Figura 10.- Interacción del TMA con el MAO.

### 1.2.2.3 El Sitio Activo

Para una gran variedad de complejos de tipo metalloceno y complejos de coordinación de prácticamente todos los metales de transición ( $L_{RMN_2}$ ,  $L_nMX_2$  o  $L_{RMN}X$  donde L puede ser: Cp, indenilo (Ind), Amidas ( $-N^-$ ), Alcóxido ( $-O^-$ ), etc.; X = Aluros; R = Alquilo), se acepta que la especie catalítica es un complejo alquil catiónico de coordinación insaturada  $[L_{RMN}]^+$  que es estabilizado por varios ligandos L. En el Esquema 5 se presentan tres probables rutas (A, B, C) por las cuales se puede generar la especie activa en reacciones de polimerización de olefinas. La ruta A muestra la abstracción de un ligando aniónico (un haluro)

que es sustituido por un anión no coordinativo y su posterior eliminación como sal. Los reactivos más comunes en esta reacción son:  $\text{Na}[\text{B}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]^{18}$  y para los metales de transición avanzados, sales de plata como  $\text{AgBF}_4$  ó  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  ( $\text{AgOTf}$ ).



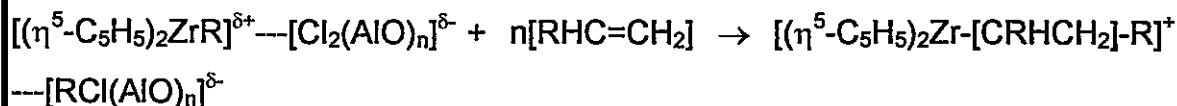
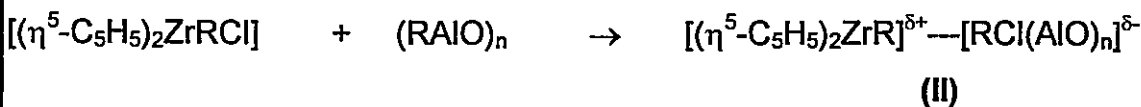
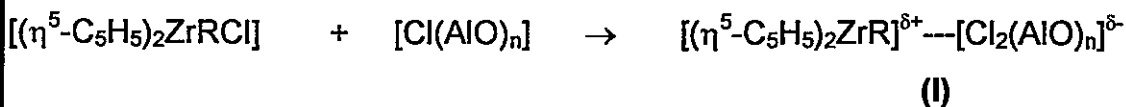
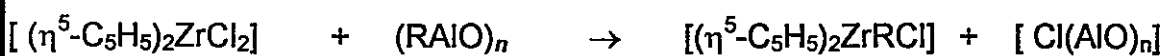
**Esquema 5**

La ruta **B** contempla la abstracción de un ligando alquilo, o más estrictamente, un anión alquilo. Los reactivos usados para estas reacciones son  $[\text{Ph}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ó  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , con este último ácido de Lewis, u otros tris perfluorofenil-boranos estéricamente impedidos, el grupo alquilo es parcialmente abstraído, dando origen a un "catión vivo" como especie catalítica.<sup>19</sup>

La ruta **C** es un proceso combinado de alquilación y abstracción, que ocurre en complejos dihalogenados. Este proceso puede ser llevado a cabo ocupando dos reactivos distintos, uno para la alquilación (trialquilaluminio) y otro para la abstracción de un ligando y generar la vacancia ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ), o con reactivos que pueden llevar a cabo ambos procesos tales como el metilaluminoxano (MAO). La estructura de este último no es completamente

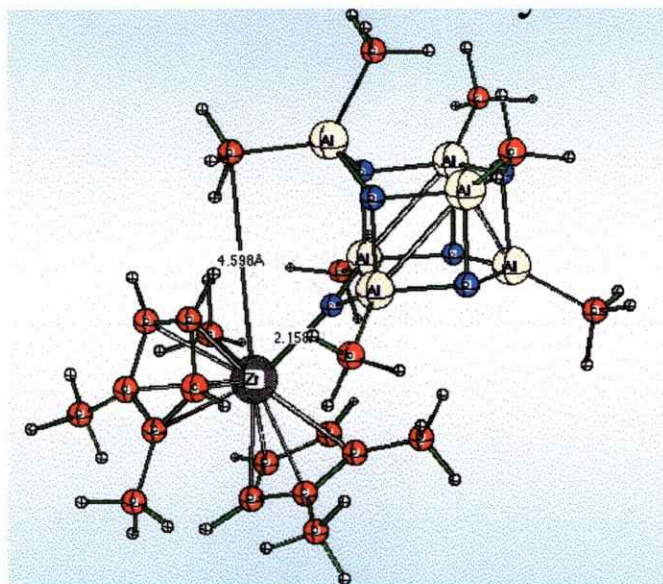
conocida, ya que no ha sido posible aislar muestras cristalinas de MAO y las reacciones de desproporción dan espectros RMN complicados. Las altas actividades catalíticas y el mayor tiempo de vida del sitio activo en presencia de MAO, dan lugar a un gran número de estudios sobre estas reacciones.<sup>20-22</sup>

En el Esquema 6 se muestra mas claramente el rol del MAO en la formación de un sitio activo en catalizadores metallocenos para polimerización de  $\alpha$ -olefinas.



### Esquema 6

Una cantidad importante de evidencia experimental y teórica sugiere que el par iónico que contiene el complejo catiónico alquil-metaloceno (especies I o II), mostrada en la Figura 11, es la especie activa en la polimerización.



**Figura 11.-** Interacción metaloceno -MAO.<sup>23</sup>

El cocatalizador MAO actúa para: i) Alquilar el metaloceno formando el complejo activo; ii) Remover las impurezas; iii) Estabilizar el centro catiónico en una interacción del tipo par iónico; y iv) Evitar que los posibles procesos bimetalicos de desactivación ocurran, aumentando el tiempo de vida media del catalizador. Los detalles exactos del mecanismo de la reacción incluyendo el papel del cocatalizador son actualmente temas de intensa investigación y discusión.

#### 1.2.2.4 Mecanismo de Polimerización de Olefinas

A pesar de que los catalizadores metalocenos en sistemas solubles parecen ser mas apropiados para estudiar el mecanismo de reacción, debido a su naturaleza de sitio único, con relación a los catalizadores heterogéneos (multi-sitio), muchas proposiciones con estos sistemas han sido hechas a partir de las evidencias experimentales. Sin embargo, aún no se tienen resultados concluyentes. En 1959, Breslow y col, sugirieron que en sistemas catalíticos como  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]\text{-AlClEt}_2$ , el metal de transición es inicialmente alquilado y que la

interacción de  $\text{AlClEt}_2$  lleva a la formación de un complejo bi-nuclear puenteado a través de un haluro, el cual es capaz de reaccionar con etileno.<sup>24</sup>

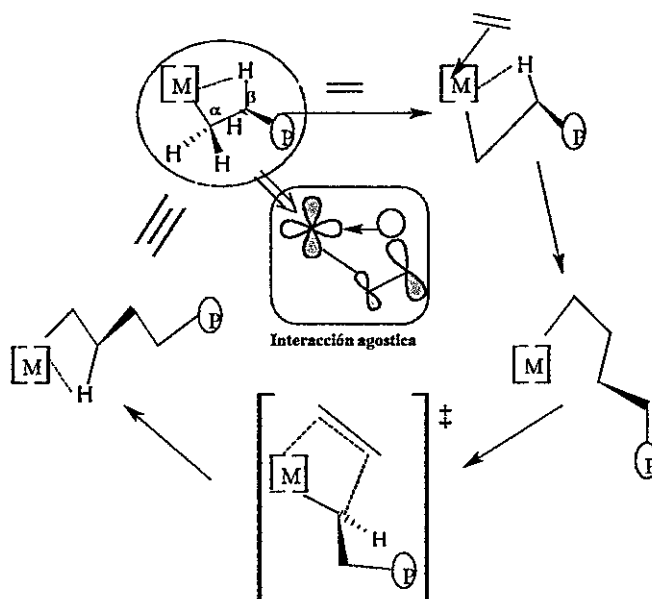
Se han establecido dos etapas claves en reacciones de polimerización vía catalizadores Ziegler-Natta o metalloceno en presencia de un cocatalizador: una complejación entre la olefina y el centro activo, seguida de la inserción de la olefina coordinada, entre el enlace del metal y el carbono de la cadena en crecimiento.

### 1.2.2.5 Inserción y Crecimiento de Cadenas

Uno de los mecanismos más aceptados para la polimerización de olefinas con catalizadores Ziegler-Natta, fue propuesto por Cossee-Arlman.<sup>25a</sup> Actualmente, un gran número de trabajos experimentales y teóricos también soportan este mecanismo para reacciones con catalizadores metallocenos. De acuerdo a este mecanismo, la etapa de propagación en la polimerización de olefinas ocurre vía una pre-coordinación  $\pi$  a un sitio de coordinación vacante en el catalizador activo, seguido por la inserción de la olefina a través de un estado de transición de cuatro centros en una reacción  $2\pi + 2\sigma$  que involucra los enlaces  $\pi$  C-C y  $\sigma$  metal-alquil como se muestra en el Esquema 7.<sup>25b</sup> En el estado de transición de cuatro centros, los orbitales ocupados  $\sigma_{\text{M-R}}$  y el orbital  $\pi_{\text{olefina}}$  interactúan con los orbitales vacantes  $\pi^*_{\text{olefina}}$  y  $\sigma^*_{\text{M-R}}$  ilustrado en la Figura 12.<sup>26</sup> La mezcla involucrada en esta interacción cambia la densidad electrónica del  $\text{C}^\alpha$ , donde se está formando el nuevo enlace  $\sigma_{\text{M-R}}$  y en el átomo de carbono vecino,  $\text{C}^\beta$ , que está formando el nuevo enlace  $\sigma_{\text{C-R}}$ . En otras palabras, la combinación  $\pi-\pi^*$  ayuda a romper el enlace  $\pi$  y en la inserción, la olefina es polarizada,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ , esto hace que el centro catiónico esté disponible para formar el enlace C-R mientras el centro aniónico está disponible para formar el nuevo enlace M-C. De este modo, una combinación de transferencia electrónica del orbital  $\pi_{\text{olefina}}$  al orbital  $\sigma^*_{\text{M-R}}$  y la combinación  $\pi-\pi^*$

conduce a un nuevo  $\sigma_{M-\text{alquil}}$ , mientras la combinación de transferencia electrónica del enlace  $\sigma_{M-R}$  al orbital  $\pi^*_{C-C}$  de la olefina y la mezcla  $\pi-\pi^*$  conduce a un nuevo enlace  $\sigma_{C-R}$ .

El centro metálico  $d^0/d^{0n}$  juega un doble rol, comoceptor y dador durante el proceso de transferencia electrónica.<sup>27</sup> La interacción agóstica<sup>28</sup> entre el orbital  $d$  desocupado del menor estado y un orbital ocupado en el C-H o C-C ha mostrado ser, por numerosas investigaciones teóricas, vital durante todo el proceso de inserción; provee una estabilización extra al enlace de C y una disminución de la barrera de energía durante el proceso de reordenamiento de enlaces.



**Esquema 7.-** Mecanismo de Cosse-Arlman.

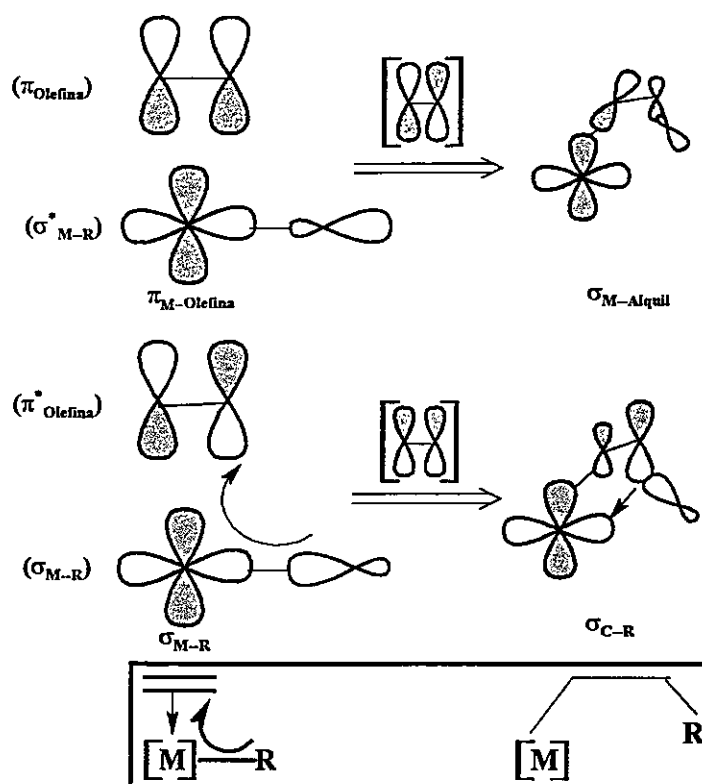


Figura 12 .- Estructura química de complejos bis (ciclopentadienilo)- $ML_n$

### 1.2.2.6 Terminación y Transferencia de Cadena

El tiempo de vida de una cadena en propagación, (ruta A en el Esquema 8), es del orden de segundos, y su crecimiento puede ser interrumpido por reacciones de transferencia de cadena. En el Esquema 8 se muestran tres rutas diferentes de transferencia de cadena: la primera de ellas, (B), una de las más comunes principalmente en metales de transición últimos, consiste de la transferencia de hidrógeno  $\beta$  ( $\beta$ -H) al metal y en la etapa siguiente un desplazamiento asociativo rápido de la cadena de polímero por el monómero. Es una reacción del tipo unimolecular, es decir, independiente de la concentración de monómero, además esta reacción de transferencia se favorece cuando  $R =$  Alquilo, debido a que el hidrógeno  $\beta$  es más lábil por encontrarse ligado a un carbono terciario. El producto de esta reacción es un polímero con un grupo terminal insaturado.

La ruta C, consiste en una reacción de transferencia de cadena al monómero o comonómero, cuando ocurren simultáneamente una  $\beta$ -H eliminación y una inserción de una olefina al centro activo, sin formar un enlace M-H. Este proceso puede ser bimolecular, es decir, de primer orden con respecto al monómero.<sup>29-31</sup>

La tercera ruta, (D), es una reacción de transferencia de cadena con el cocatalizador<sup>32-33</sup> que involucra la formación de una especie puente alquilo-M-Al, la cual permite que el encadenamiento creciente del polímero sea intercambiado por un nuevo grupo alquilo. Aunque, para este tipo de transferencia de cadena se puede esperar que sea orden cero con respecto al monómero (etileno), la posibilidad de una dependencia de primer orden no puede ser eliminada, puesto que un sitio vacante aún está disponible en el centro del metal

Esta reacción es dependiente de la concentración de alquilaluminio y el producto de ésta, es una cadena de polímero completamente saturada.





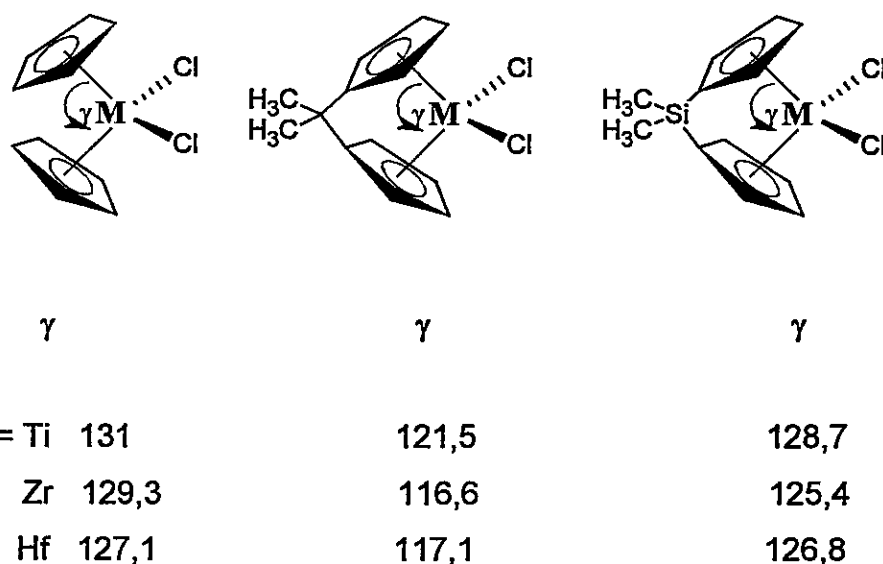
adicionales enlazados al metal. En estas estructuras, si los anillos están en una disposición eclipsada, tienen una simetría  $C_{2v}$ , y simetría  $C_s$  si los anillos están alternados.

El ferroceno es el metalloceno más estable, ya que tiene el número ideal de electrones para complejos del tipo  $Cp_2M$ . Considerando que cada ligando  $C_5H_5^-$  actúa como un dador de 6 electrones junto con los 6 electrones  $d$  del  $Fe(II)$ , se logra una configuración electrónica completa de  $18e^-$ , precisamente los orbitales no enlazante  $e_{2g}$  y  $a_{1g}$  están completos. Existen complejos de este tipo de  $Co$  y  $Ni$ , en estado de oxidación II con 19 y 20 electrones respectivamente, los cuales se ubican en los orbitales  $e_{1g}^*$  de mayor energía. La química de estos complejos refleja esta característica resultando ser fácilmente oxidables. En el otro extremo existen complejos deficientes en electrones (Vanadoceno,  $d^3$ -15 electrones o Cromoceno  $d^4$ -16 electrones) y sus orbitales no enlazantes están parcialmente llenos. Una ruta para que este tipo de complejos logre la configuración electrónica deseada de  $18e^-$  es mediante la adición de ligandos, los cuales puedan contribuir con electrones adicionales. Sin embargo, la presencia de nuevos ligandos hace que los  $Cp$  se inclinen hacia atrás reduciendo la simetría del complejo.

Los complejos metallocenos del grupo 4 son típicamente especies de  $16e^-$  de valencia, siendo, entonces, insaturados electrónicamente y no sufren oxidación, donde el metal está en estado de oxidación IV y, por lo tanto, tienen una configuración  $d^0$ . El centro metálico se coordina con ligandos  $\pi$  ciclopentadienilos y derivados que aportan con  $6e^-$  y presentan una coordinación a dos ligandos adicionales. La estructura resultante es inclinada y el ángulo entre los ligandos depende del tamaño de los grupos sustituyentes de los átomos de H en el anillo, los cuales dependiendo de su naturaleza y tamaño afectan las propiedades electrónicas, geométricas y quirales en el complejo.<sup>34</sup>

Ansa metallocenos, son aquellos complejos que tienen dos anillos conectados

por un grupo puente, el cual restringe su geometría. Un simple átomo puente puede causar un incremento del ángulo entre los planos de los anillos, en comparación con compuestos análogos no puenteados. En la Figura 13, se muestra los ángulos  $\gamma$  para  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$ , donde  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$  y  $\text{Hf}$  y donde los anillos están conectados por puentes  $\text{Me}_2\text{Si}$  o  $\text{Me}_2\text{C}$ . Las distancias  $\text{M}-\text{Cp}_{\text{centroide}}$  y  $\text{M}-\text{Cl}$  no varían para metallocenos similares, pero el puente de Si reduce  $\gamma$  entre  $0-4^\circ$  y el puente C por  $10-13^\circ$ .<sup>35</sup> Además, la presencia de puentes entre los anillos causa que el sitio de coordinación esté más expuesto y el metal se hace más electrofílico.<sup>36</sup>



**Figura 13.-** Ángulo Cp(centroide)-Metal-Cp(centroide),  $\gamma$ , para una serie de metallocenos diclorados del grupo IV.

Para la obtención de polímeros estereorregulares, la selectividad está íntimamente relacionada con las posibles interacciones que pueden existir entre el monómero coordinado al metal de transición y la cadena de polímero en crecimiento, o el monómero y el sitio catalítico o una combinación de ambos. Dos tipos de quiralidad ya fueron propuestos:<sup>37-38</sup> Un control directo, debido a la quiralidad del catalizador (control de sitio enantiomérico) y un control indirecto,

debido a la conformación de la última unidad monomérica insertada (control por el carbono terminal de la cadena).

En una polimerización estereoespecífica, el sistema catalítico como un todo debe ser capaz de discriminar las dos caras próquirales de la  $\alpha$ -olefina, denominadas con las notaciones Re y Si, Figura 14.<sup>39</sup>

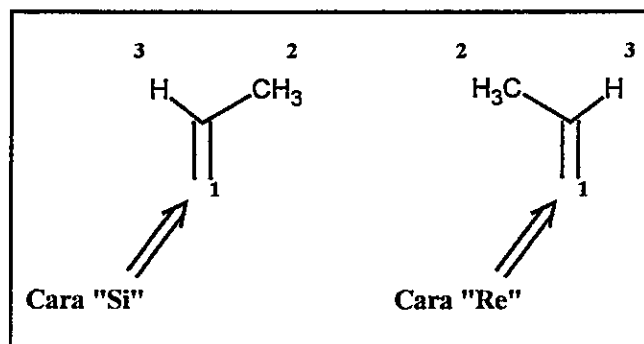
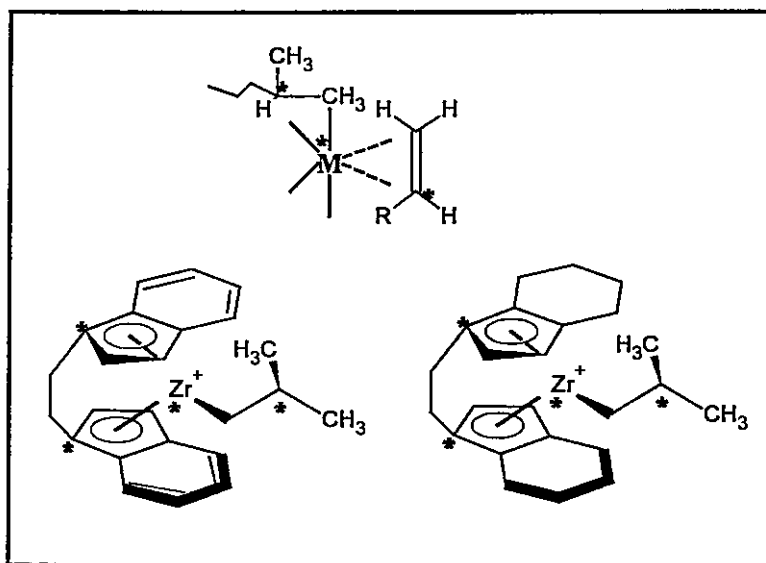


Figura 14.- Caras próquirales de propileno.

Para que este tipo de coordinación ocurra, el sistema catalítico debe poseer uno o más centros quirales. En la Figura 15, se muestra una representación esquemática de un centro catalítico monometálico, en que los posibles centros de quiralidad se identifican con asteriscos. A partir de esta figura, se puede notar que existe un átomo de carbono quiral en la cadena en crecimiento, en un caso en la posición  $\beta$  con respecto al átomo metálico. En torno de este átomo, el átomo metálico y sus ligandos pueden favorecer un ambiente quiral necesario para una inserción específica de la  $\alpha$ -olefina, como por ejemplo, a través de los carbonos cabeza de puente presentes en los ligandos Indenilos y tetrahidroindenil. Estos ligandos, a su vez presentan configuraciones absolutas con notaciones (R, R) o (S, S), de acuerdo con las reglas de Cahn-Ingold-Prelog.<sup>40</sup>



**Figura 15.-** Representación esquemática de centros catalíticos en que los asteriscos indican centros de quiralidad.

Los catalizadores metallocenos usados para polimerización homogénea isoespecífica de propileno presentan estructura general del tipo  $Cp_2MCl_2$ , con los anillos  $Cp^*$  sustituidos estereoselectivamente. Ya es reconocido que las características estéricas en torno al centro metálico contribuyen a la orientación del monómero en la interacción M-C e influyen la tacticidad del polímero en formación. Así, formas enantioméricas racémicas de derivados de [Etil{1,2-bis(Indenil) titanio (IV)}] producen polipropileno isotáctico, a través de un mecanismo de control de sitio enantiomórfico.<sup>41</sup>

Polímeros atácticos pueden ser producidos, tanto por diastereoisómeros *meso* de derivados con puente, [Etil{1,2-bis(Indenil) titanio (IV)}], como por circonocenos aquirales del tipo  $Cp_2ZrCl_2$ . Recientemente, Erker mostró que catalizadores circonoceno bis-Cp sustituidos, no estereorrígidos y quirales pueden producir PP isotáctico a través de los mecanismos de control, tanto enantiomórfico, como por el de carbono de término de cadena.<sup>42</sup>

Para producir polímeros con estructura en estereobloques, Waymouth y col. prepararon un catalizador metalloceno sin puente interanular, capaz de isomerizar entre geometría quiral (*rac*) y aquiral (*meso*), a través de rotación de los ligantes indenilos en torno del eje de ligación metal ligante.<sup>40</sup> Un sustituyente del ligante del tipo fenilo fue escogido con la intención de disminuir la velocidad de esta rotación de modo que ella fuese menor que la velocidad de inserción de monómero, pero mas rápida que el tiempo de formación de la cadena polimérica. Un precursor catalítico, bis(2-fenilindenil)ZrCl<sub>2</sub>, en presencia de metilaluminoxano puede oscilar entre la geometría de coordinación no específica e iso-específica, produciendo polipropileno estereobloque atáctico-isotáctico.<sup>43</sup>

#### 1.2.2.8 Copolimerización vía Catalizadores Metalocenos

Como ya fue mencionado, la importancia que tienen los catalizadores metallocenos en la obtención de poliolefinas se basa en que se pueden sintetizar copolímeros con estructuras bien definidas, imposibles de ser obtenidas con catalizadores Ziegler-Natta convencionales.

Los primeros estudios de síntesis de copolímeros utilizando complejos metallocenos homogéneos, fueron hechos por Kaminsky y col. Ellos analizaron el sistema Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO como catalizador de los monómeros etileno y 1-hexeno. Los resultados mostraron que hay una gran dependencia de la actividad catalítica sobre la concentración de 1-hexeno en el medio de reacción. A pesar de la gran concentración de 1-hexeno en el medio de reacción, la incorporación en proporción al etileno es mucho menor y esto es atribuido a factores estéricos. Además, se determinó que la distribución de 1-hexeno en la matriz de etileno es aleatoria. Otras notables características del 1-hexeno como comonómero son su tendencia a interrumpir el crecimiento de las cadenas y disminuir el grado de cristalinidad, por ejemplo es posible obtener copolímeros amorfos cuando el porcentaje de 1-hexeno incorporado es cercano al 20%.<sup>44</sup>

Los catalizadores homogéneos estereorigidos  $iPr[FluCp]ZrCl_2/MAO$  (donde  $iPr$  = isopropilo y  $Flu$  = Fluorenilo) y  $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2/MAO$  (donde  $Me$  = metilo) también fueron estudiados en la síntesis de copolímeros de etileno con 1-hexeno. Para el sistema  $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2/MAO$ , Fink y col observaron que la velocidad de copolimerización de etileno con 1-hexeno aumenta para una razón de 1:1 de los dos monómeros, en el medio de reacción, a mayores concentraciones de 1-hexeno el sistema experimenta una disminución de la velocidad. Además, se encontró que para la razón 1:1, la velocidad de polimerización es 2,6 veces más rápida que la homopolimerización de etileno. Este efecto de aceleración parece ser un fenómeno común en las copolimerizaciones de etileno con  $\alpha$ -olefinas. Por consiguiente, esta característica aun no esta bien entendida, pero se pueden citar algunas posibles causas para esa aceleración: i) el numero de centros activos aumenta por medio de la adición de  $\alpha$ -olefinas; ii) la constante de velocidad de la reacción de inserción de etileno aumenta por medio de la adición de  $\alpha$ -olefinas.<sup>45</sup>

Los estudios de copolimerización de etileno con 1-hexeno y 1-octeno realizados por el grupo de Quijada y col., donde se utilizan los catalizadores metallocenos  $Cp_2ZrCl_2$ ,  $Me_2SiCp_2ZrCl_2$ ,  $Ind_2ZrCl_2$  y  $EtInd_2ZrCl_2$ , muestran que los catalizadores puenteados  $Me_2SiCp_2ZrCl_2$ ,  $EtInd_2ZrCl_2$  y  $Cp_2ZrCl_2$  tienen similar actividad para homo y copolimerización de etileno con 1-hexeno. Además, todos los compuestos excepto  $Ind_2ZrCl_2$  presentan un aumento de actividad catalítica cuando aumenta la concentración de comonómero en la alimentación. También se muestra que la composición del copolímero (incorporación del comonómero) depende de la estructura de los ligandos del metal de transición. Los copolímeros obtenidos usando los compuestos puenteados muestran una mayor incorporación de comonómero. Además, un aumento de la incorporación de comonómero en la cadena de polímero reduce el punto de fusión, cristalinidad y peso molecular de los copolímeros.<sup>46</sup>

Escasos son los trabajos que se encuentran en literatura donde se reportan estudios de copolímeros con  $\alpha$ -olefinas de mayor tamaño, esto es debido a lo complicado de los sistemas catalíticos y el costo de los reactivos involucrados. Koivumäki estudió los sistemas catalíticos  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ ,<sup>47</sup> y reporta que el catalizador hafnoceno fue más reactivo en la polimerización de 1-octadeceno que el circonoceno, al nivel que con el catalizador a base de Zr se necesitó una concentración de comonómero tres veces más alta en la alimentación para alcanzar un 6 % mol de 1-octadeceno en el polímero formado. También mostró que el peso molecular de los polímeros obtenidos con el catalizador con circonoceno es menor que con hafnoceno.

Un estudio del efecto de la composición y el largo de cadena del comonómero utilizando el sistema catalítico  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  también ha sido reportado.<sup>48</sup> Los resultados comparan el comportamiento de la copolimerización de etileno con 1-octeno, 1-tetradeceno y 1-octadeceno. Se encuentra que para un mismo contenido de comonómero la densidad del copolímero con 1-tetradeceno es menor que para el 1-octeno, sin embargo, esto no ocurre en los copolímeros obtenidos con 1-tetradeceno y 1-octadeceno. También se reporta que la temperatura de fusión es menor en copolímeros que tienen como comonómeros  $\alpha$ -olefinas de cadenas más largas.

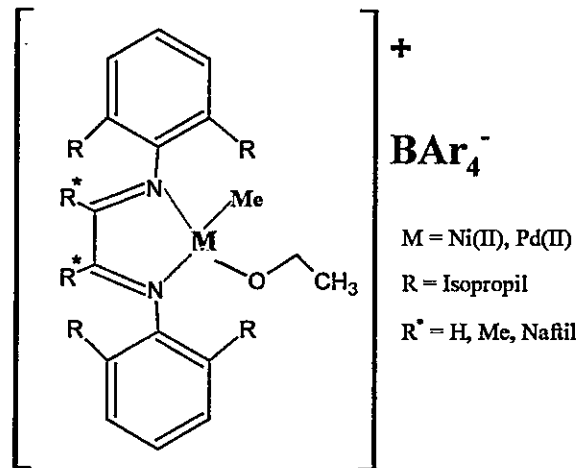
Seppälä y col presentan estudios de copolimerización de etileno con 1-hexeno y 1-hexadeceno con los catalizadores  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  con el propósito de ver la influencia de los ligandos (Ind, IndH<sub>4</sub>) y el tipo de puente interanular (Et-, Me<sub>2</sub>Si-, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Si-) en el comportamiento catalítico y las propiedades de los polímeros obtenidos. Se encuentra que los ligandos indenilos hidrogenados hacen decrecer el contenido de comonómero y el peso molecular de los copolímeros. Este efecto es atribuido a las diferencias estructurales de los catalizadores, dado que los catalizadores con ligandos



hidrogenados tienen mayor movilidad y un menor ángulo de apertura de los compuestos con puentes de etilo; ambos factores pueden contribuir al impedimento de la aproximación del comonómero.<sup>49</sup>

### 1.2.2.9 Nuevos Catalizadores

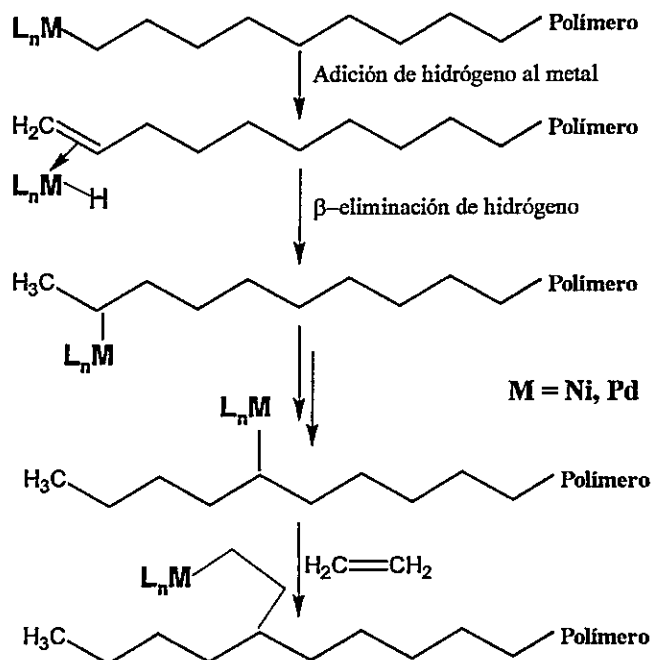
Mucho interés se ha centrado en la polimerización con complejos de coordinación de metales de transición del grupo VIII, debido a su menor electrofilicidad y por consiguiente mayor tolerancia hacia grupos funcionales polares. Estos centros metálicos exhiben típicamente alta actividad catalítica y son más propensos a que ocurra  $\beta$ -eliminación de hidrógeno, conduciendo a productos oligoméricos de pesos moleculares bajos. Como ejemplo de estos sistemas se tiene el descubrimiento de complejos catiónicos catalíticamente activos, de níquel y paladio unido a diiminas voluminosas como ligandos, Esquema 9.<sup>50</sup>



**Esquema 9**

Estos complejos pueden polimerizar etileno y  $\alpha$ -olefinas para formar una gran variedad de nuevos materiales poliolefinicos, desde polímeros cristalinos lineales hasta estructuras amorfas altamente ramificadas. Esta diversidad de la estructura de polímeros es el resultado del movimiento del catalizador a lo largo de la cadena de polímero vía una serie de eliminaciones y de re-adiciones sin

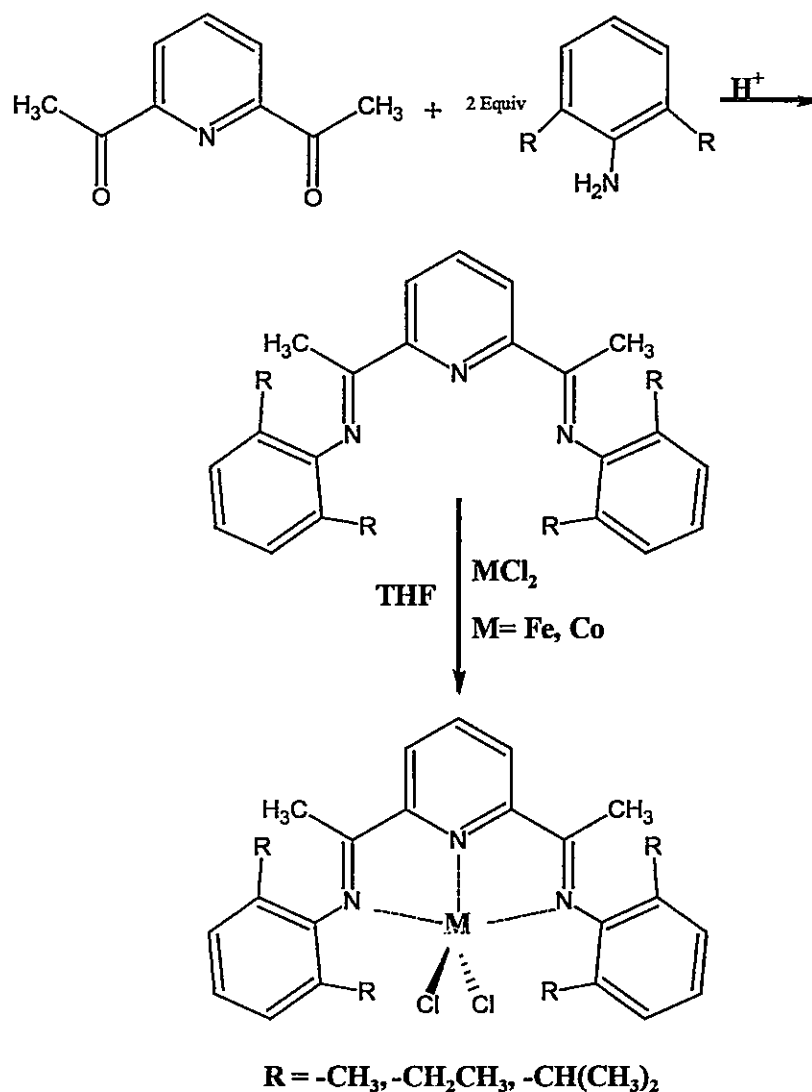
experimental reacción de transferencia de cadena, (Figura 16). De esta manera, se forman ramificaciones de diferentes longitudes y estructuras. Adicionalmente, estos catalizadores copolimerizan etileno con monómeros polares tales como acrilato de metilo produciendo nuevos materiales.<sup>51-52</sup> La clave de este descubrimiento fue la observación de que la actividad catalítica y la ramificación del polímero podría ser modificada por alteración del tamaño de los ligandos alrededor del centro metálico. El tamaño de los sustituyentes también "protege" el centro metálico, disminuyendo la preferencia por las reacciones de transferencia de cadena. El resultado es un producto de mayor peso molecular.



**Figura 16 .-** Mecanismo de migración del catalizador en la cadena de polímero.

La simplicidad de la preparación es una de las principales ventajas de estos sistemas sobre los catalizadores metallocenos. La preparación de los ligandos ocurre fácilmente por condensación de diacetilpiridina con dos

equivalentes de la anilina deseada. El subsecuente complejo metálico se forma por disolución de la sal del metal en tetrahidrofurano y la posterior adición del ligando, (Figura 17). La determinación de la estructura cristalina de los complejos de Co y Fe indica una conformación piramidal pseudo cuadrada, además son de alto spin y paramagnéticos.



**Figura 17.-** Síntesis de complejos (2,6-bis-[1-(2-etilfenilimino)etil]piridina)  $\text{M(II)Cl}_2$

La especie activa es formada por la reacción del complejo con un cocatalizador tal como MAO. Esta especie polimeriza etileno usualmente a altas velocidades para formar polietileno lineal de alta densidad. La particularidad de este tipo de complejos es que una reducción del tamaño del sustituyente en la posición orto del ligante Aromático unido a los nitrógenos imino, incrementa la actividad catalítica y disminuye el peso molecular. Así por ejemplo, en complejos de Fe (Figura 17) con grupos, R = isopropilo, en la posición orto de los anillos aromáticos mostraron una productividad de un 50% menor que cuando los sustituyentes R son metilos y el peso molecular del polímero disminuye aun más.<sup>53b</sup> Mientras que la presencia de solo un grupo R en los anillos Ar, R = Me, Et, favorecen la velocidad de transferencia de cadena y produce solo oligómeros a altas velocidades.<sup>53a</sup>

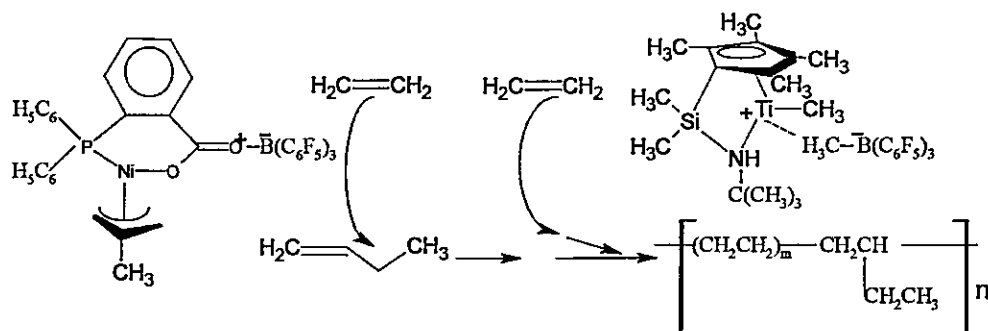
#### **1.2.2.10 Nuevos Sistemas para Síntesis de Polietilenos Ramificados.**

Una ruta alternativa para la síntesis de polietilenos ramificados a bajas presiones consiste en formar un sistema catalítico capaz de, simultáneamente, oligomerizar y copolimerizar etileno. Estos sistemas catalíticos tienen como principal ventaja, requerir solo etileno como monómero en la alimentación y podrían estar constituidos por dos centros activos: uno para la oligomerización y otro para copolimerización de olefinas, los cuales son compatibles entre sí y con el cocatalizador. Además de no interferir al otro químicamente, (formación de especies complejas), cuando operan bajo determinadas condiciones de reacción: temperatura, presión de monómero y solvente.

Adicionalmente, la actividad del componente que oligomeriza el etileno debe ser suficiente para generar una concentración de comonómero que permita la formación de polietileno con un determinado contenido de ramificación.

Recientes reportes sobre el uso de sistemas combinados de catalizadores para producir polietilenos ramificados a partir de etileno como único monómero en la alimentación, muestran la acción coordinada de catalizadores de níquel que oligomeriza etileno a  $\alpha$ -olefinas y catalizadores de cromo, titanio o metallocenos para incorporar las  $\alpha$ -olefinas en la cadena de polímero<sup>54</sup>.

Ejemplos más recientes incluyen el uso de catalizadores boratobencenos como  $(C_5H_5)B-OEt)_2ZrCl_2/MAO$  para oligomerizar etileno<sup>55</sup> con  $[n^5-C_5Me_4)SiMe_2(n^1-NCMe_3)]TiCl_2/MAO$ <sup>56,57</sup> y sistemas como  $[(C_6H_5)_2PC_6H_4C(OB(C_6F_5)_3)O-K^+P,O]Ni(\eta^3-CH_2CMeCH_2)$  con  $\{[(n^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)]TiCH_3\}^+ [MeB((C_6F_5)_3)]^-$ <sup>58</sup>, en el cual no se requiere MAO y la estructura del polímero depende de la relación de los precatálizadores, (Esquema 10).



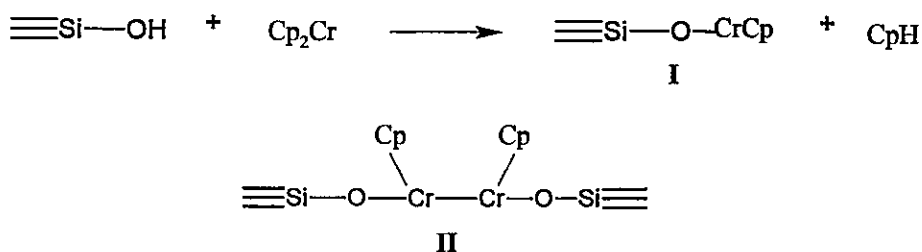
**Esquema 10.**

### 1.2.3 Catálisis Heterogénea

Uno de los principales objetivos en catálisis es lograr sintetizar un catalizador que lleve a cabo selectivamente una reacción química y a una elevada velocidad de reacción. La meta anterior se está consiguiendo para varios sistemas de catalizadores heterogéneos gracias a la ayuda en el conocimiento a escala atómica de sus estructuras, composiciones, y

propiedades de los enlaces, y ligadas muy de cerca con investigaciones cuidadosas de su síntesis.

Entre los sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas, los catalizadores metallocenos soportados en un medio inerte (catalizadores heterogéneos), son los que mayor interés ha generado. Particularmente la interacción del complejo  $\text{Cp}_2\text{Cr}$  con sílica (soporte) que ha sido objeto de continuas investigaciones. Esto se debe a su alta actividad catalítica para polimerización de etileno, con alta selectividad hacia este monómero respecto de otras  $\alpha$ -olefinas, buena respuesta a la hidrogenación para controlar el peso molecular y además una distribución relativamente estrecha de peso molecular del polímero.<sup>59</sup> Las principales características de este sistema catalítico se pueden resumir como sigue: i) En sílicas completamente deshidroxiladas, la adsorción física superficial es el único modo de interacción metalloceno-sílica (energías de interacción pequeñas) y las moléculas de cromoceno tienden a agregarse; ii) Grupos hidroxilos aislados en la superficie de la sílica, generados por calcinación a altas temperaturas, reaccionan rápidamente con  $\text{Cp}_2\text{Cr}$ , como se muestra en el Esquema 11 ; iii) La interacción de cromoceno con grupos silanoles vecinales conduce a la dimerización de la especie I, para dar II, con formación de enlaces de Cr-Cr (especie inactiva). La especie de coordinación insaturada (I) provee el sitio activo para la polimerización de etileno. Estos sitios pueden ser bloqueados por exceso de  $\text{Cp}_2\text{Cr}$  o  $\text{CpH}$ .



**Esquema 11**

La reacción mostrada en el Esquema 11 es marcadamente dependiente de la naturaleza del metalloceno, así por ejemplo el  $Cp_2Fe$  no reacciona con silanoles.<sup>60</sup> También la superficie del soporte, sitios ácidos de Lewis, sitios Brønsted o sitios básicos de diferentes fuerzas afectan las propiedades del catalizador, por transferencia electrónica con el centro activo. Esto puede significar una estabilización inusual del estado de oxidación o número de coordinación y simetría del ion metálico, esto asociado a la dispersión del catalizador, factor dependiente del área y tipo de poros, pueden conducir, por una correcta combinación de estos factores, a un mejoramiento de los sitios activos del catalizador.

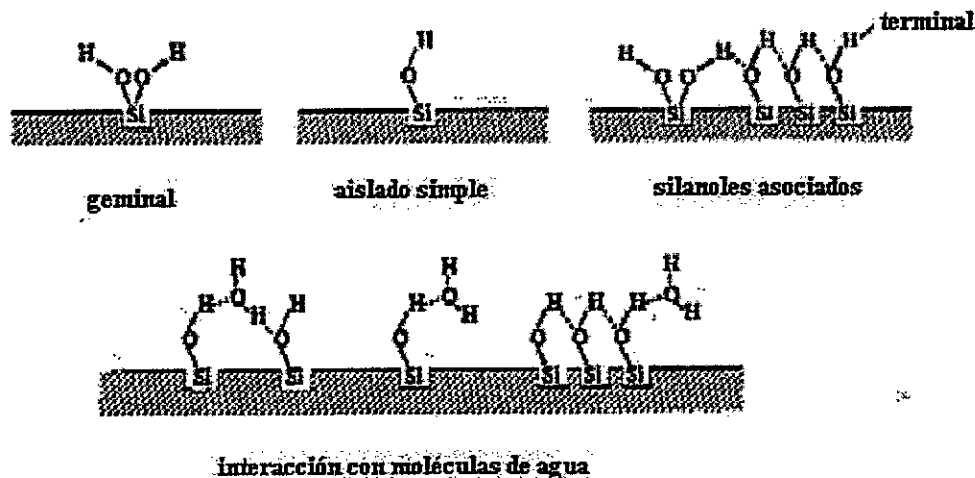
### **1.2.3.1 Sílica como Soporte para Catalizadores**

La sílica amorfa es más bien un soporte "simple" y puede ser descrita como un arreglo tetraédrico de  $SiO_4$ .<sup>61</sup> Este compuesto ha sido preparado por diferentes métodos y con una variedad de propiedades fisicoquímicas que van desde sílicas no porosas, hasta micro y macroporosas con variados diámetros, formas y distribuciones de poros, además de varios tamaños de partículas y morfología, y por sobre todo es posible preparar sílicas de área superficial muy alta.

Las aplicaciones de estos materiales, se extiende en diversos campos, por ejemplo su uso en procesos de fabricación de neumáticos, donde es necesario compatibilizar una sílica organofóbica con estireno-butadieno, en la fabricación de materiales de alta calidad como materiales microelectrónicos y fibras ópticas, como adsorbentes y soportes en cromatografía líquida y gaseosa, soportes para catalizadores, agentes espesantes en medios dispersos, entre otros. La diversificación de las aplicaciones depende en gran parte de la química superficial de esta fase sólida.<sup>62</sup>

Las características químicas de las sílicas están determinadas por la concentración, distribución y tipo de grupos hidroxilos, la presencia de los puentes siloxanos, Si-O-Si; y finalmente de la estructura porosa de la sílica.

Entre los métodos más utilizados para investigar la composición superficial de la sílica, se encuentran la espectroscopía infrarroja, mediante la cual se ha demostrado la existencia de grupos hidroxilos aislados ( $=\text{Si}-\text{OH}$ ) y/o asociados (Figura 18), y más recientemente,  $^1\text{H}$  RMN de estado sólido, que se ha aplicado para identificar no solamente los grupos geminales ( $=\text{Si}(\text{OH})_2$ ) cuya existencia ha sido discutida, sino también los hidroxilos aislados o asociados en la matriz de sílica.



**Figura 18.** Tipos de grupos hidroxilos y agua adsorbida en una sílica.

Numerosas investigaciones han sido realizadas con el propósito de cuantificar el contenido de grupos  $-\text{OH}$  superficiales sobre la sílica.<sup>63</sup> Los resultados más aceptados fueron los realizados mediante un método de intercambio de deuterio (MDE) con análisis de espectrometría de masa, en un gran número de sílicas (cerca de 150 muestras) de diversos tipos (sílica gel, aerosil, aerogeles y cristales porosos). La ventaja del método MDE es que, bajo ciertas condiciones, el intercambio isotópico con  $\text{D}_2\text{O}$  está limitado a la



superficie y no involucra estructuralmente el agua encapsulada dentro de la sílica.

Los autores reportan que el número medio del silanol (media aritmética) por unidad de área superficial corresponde a  $\alpha_{OH,av} = 4,9 \text{ OH/nm}^2$ . Así también, propusieron un modelo (Modelo Zhuravlev, ecuación 5) mediante el cual es posible calcular la concentración de grupos OH superficiales por unidad de masa,  $\delta_{OH}$ , para sílicas de diferentes áreas específicas, calcinadas a diferentes temperaturas.

### Modelo Zhuravlev

$$\alpha_{OH} = \delta_{OH}^{(s)} N_A \times 10^{-21} \text{ S}^{-1} \quad (5)$$

Donde:  $\delta_{OH}$  es la concentración de grupos OH sobre la superficie de la sílica referida a la unidad de masa de la muestra (mmol OH/g de  $\text{SiO}_2$ ); **S** es el área específica  $\text{m}^2/\text{g}$ ;  $N_A$  es el número de Avogadro.

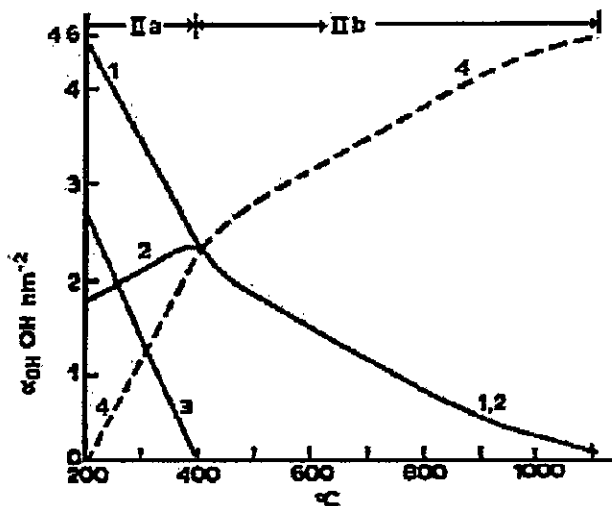
La magnitud del número de los grupos silanoles es independiente del origen y de las características estructurales de las sílicas como se observa en el modelo y  $\alpha_{OH}$  se considera una constante fisicoquímica. Los resultados confirmaron completamente los valores del número de los grupos silanoles, para una superficie totalmente hidroxilada de la sílica predichos por Kiselev y col. Esta constante tiene un valor numérico:  $= 4,6 \pm 0,5 \text{ OH/nm}^2$  y se conoce en literatura como la constante de Kiselev-Zhuravlev.<sup>64-66</sup>

#### 1.2.3.2 Deshidroxilación de la Superficie de la Sílica.

La concentración de los grupos OH, depende de las condiciones del tratamiento previo de la sílica, (térmico u otro). La disminución de la densidad superficial de los grupos -OH va acompañada por una pérdida de hidrofiliidad y consecuentemente al aumentar la concentración de puentes  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  se

incrementa la hidrofobicidad de la sílica. También, es necesario considerar los posibles cambios que ocurren simultáneamente en la estructura de la superficie y en el esqueleto de la matriz de la sílica.

También se ha reportado la determinación del valor medio del número de los grupos silanoles,  $\alpha_{OH}$ , de muestras de sílica amorfa, de procedencia y características estructurales diferentes (con áreas superficiales entre 11 y 900  $m^2/g$  y de porosidad variada) las cuales fueron tratadas calentando al vacío, desde el estado máximo de la hidroxilación de la superficie hasta 1.000-1.100  $^{\circ}C$ . Como se muestra en la Figura 19, a pesar de las diferencias estructurales existentes entre las sílicas, el valor de  $\alpha_{OH}$  a una determinada temperatura es el mismo y la disminución del valor de  $\alpha_{OH}$  bajo condiciones de calentamiento similares también sigue aproximadamente el mismo modelo. Sobre esta base, es posible calcular las relaciones molares para una reacción con los grupos hidroxilos de la sílica.<sup>67</sup>

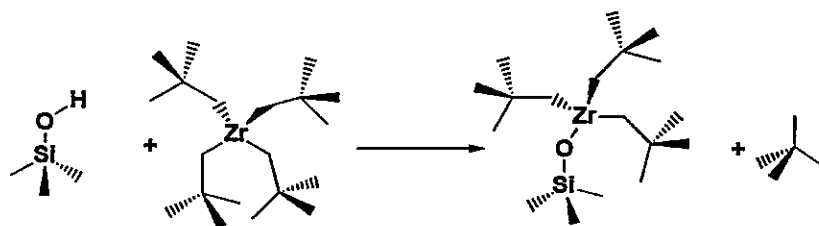


**Figura 19.-** Cambio del contenido de grupos OH superficiales como función de calcinación al vacío. Curva 1: promedio de todos los OH; curva 2: OH libres; curva 3: OH vecinales; curva 4: contenido de Si en puentes siloxanos.

### 1.2.3.3 Reactividad de los Grupos Superficiales de la Sílica.

Los grupos "funcionales" presentes en la sílica que podrían reaccionar con los complejos organometálicos son  $\equiv\text{Si-OH}$  (incluyendo silanoles vecinales, geminales y aislados) y puentes oxhidrilo  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Se presentaran ejemplos de la reactividad de estos dos tipos de grupos con compuestos organometálicos y también algunos antecedentes sobre el efecto de la naturaleza superficial de la sílica en este tipo de reacciones.

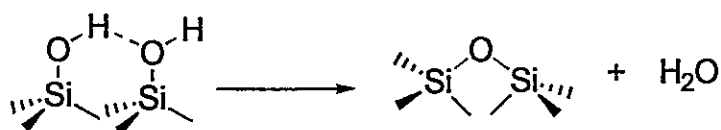
**Reactividad de los grupos hidroxilo de la sílica:** La reacción que ocurre en la sublimación de tetraneopentil circonio  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$  sobre la superficie de una sílica parcialmente deshidratada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , es un ejemplo claro de reacción con los grupos OH. En esta, ocurre una ruptura electrofílica de un enlace de Zr-C por un protón superficial, con la formación de la especie injertada  $\equiv\text{Si-O-Zr}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$ , Esquema 12.<sup>68</sup>



**Esquema 12**

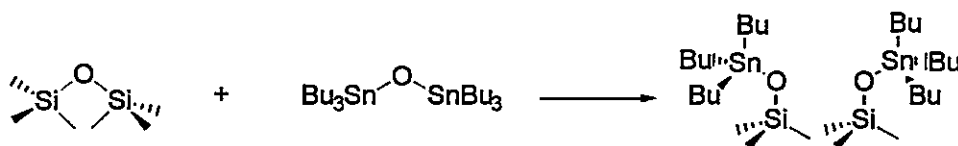
Este complejo organometálico ha sido completamente caracterizado por numerosos métodos, tales como RMN de estado sólido, análisis químico, determinación de los gases producidos durante la reacción del injerto y espectroscopía infrarroja.<sup>69</sup> La ruptura electrofílica de un enlace de M-C del complejo organometálico es una reacción absolutamente general y se han observado numerosos casos (complejos alquil zinc, bis-neofenil magnesio, tetraneofenil de titanio y hafnio).<sup>70</sup>

**Reacción de Puentes  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ :** Es bien sabido que el tratamiento térmico de la sílice a temperaturas entre 200 y 500°C da lugar a una condensación de los grupos silanoles adyacentes de acuerdo al Esquema 13.



**Esquema 13**

Dependiendo de la localización de los grupos silanoles en la superficie de la sílice, el proceso de deshidroxilación induce la formación de ciclos con 2, 3, 4 o más átomos de silicio. Los enlaces siloxanos altamente tensionados, correspondiente a los ciclos con dos átomos de silicio son fácilmente formados en las muestras de la sílice de alta área superficial, deshidratadas a temperaturas sobre 600°C. Estos puentes siloxanos altamente tensionados se pueden romper por diferentes reacciones, una de ellas ocurre en presencia de  $\text{Bu}_3\text{Sn-O-SnBu}_3$ , obteniéndose dos unidades  $\equiv\text{Si-O-SnBu}_3$ .<sup>71</sup> Esta reacción ha sido estudiada en detalle y se ha mostrado que no solamente los puentes altamente tensionados de siloxano fueron abiertos, sino que también ciclos menos tensionados con 3 o 4 átomos de silicio fueron abiertos según el Esquema 14.



**Esquema 14**

**Efectos de las características fisicoquímicas de la sílice:** Cuando se estudian efectos de soportes de una misma naturaleza química, las diferencias morfológicas, y características fisicoquímicas tales como: área superficial, tipo

y tamaño de poros son preponderantes en el comportamiento y características del producto de las reacciones que involucran estos sistemas.

Un claro ejemplo de estos efectos son los resultados de reacciones de tetrabutyl zinc con dos sílicas diferentes; Aerosil y MCM-41. Con la primera, la cual esta formada por partículas muy pequeñas (diámetro 100-200 nm) con todos los grupos hidroxilos en la superficie, la reacción conduce a la formación de la especie  $\equiv\text{Si-O-SnBu}_3$ , mientras que con la segunda, caracterizada por ser una sílice mesoporosa con canales de diámetro entre 10-20 nm, cada centro metálico de zinc interacciona con dos grupos silanoles dando como producto de la reacción la especie  $(\equiv\text{Si-O})_2\text{SnBu}_2$ , como una simple consecuencia atribuida a que los efectos estéricos pueden ser mas importantes en la sílica mesoporosa.

Luego de esta breve descripción de la reacción de complejos organometálicos con sílica, se presentarán antecedentes recientes de las investigaciones sobre los sistemas catalíticos heterogéneos obtenidos de reacciones mediante complejos metallocenos con diferentes soportes, principalmente sílica.

#### **1.2.3.4 Catalizadores Metallocenos Soportados.**

En una primera etapa, la mayoría de las investigaciones sobre metallocenos han estado centradas en sistemas homogéneos. Con ellas se logró un enorme progreso en la polimerización estereoselectiva de una amplia variedad de monómeros, con el objetivo de obtener polímeros con microestructuras bien definidas, de tal manera que las características macroscópicas del material fueron controlables. De manera similar a la evolución de los catalizadores Ziegler-Natta, en etapas posteriores de las investigaciones con metallocenos se da paso a la utilización de nuevos componentes para el sistema catalítico que tienen como propósito, dar

respuesta a las principales desventajas de los catalizadores metallocenos que limitan su uso en procesos de polimerización a gran escala.

Entre las desventajas de los catalizadores metallocenos se cuentan:<sup>72</sup>

- El alto contenido de cocatalizador (MAO) necesario para lograr un máximo rendimiento del catalizador.
- Difícil control de la cinética de polimerización asociada con el carácter exotérmico de la reacción y alta reactividad de los catalizadores.
- Ausencia de control morfológico del polímero en reacciones homogéneas.
- Baja densidad del polímero (densidad aparente)
- Ensuciamiento del reactor por adherencia del polímero a las paredes del mismo, (Fouling).
- Adaptación de estos catalizadores a síntesis de poliolefinas en fase gas (procesos industriales como UNIPOL).

Una ruta desarrollada para sobrellevar los problemas asociados al cocatalizador, consistió en la generación de complejos metallocenos catiónicos con aniones no-coordinativos. Si bien estos sistemas resultaron ser activos para polimerizar etileno, propileno, etc, prevalecen las demás deficiencias de los catalizadores metallocenos.

Otras investigaciones han apuntado, a la inmovilización de complejos metallocenos sobre un soporte, como inicialmente se realizó con los catalizadores Ziegler-Natta. En este caso, el propósito es encontrar una ruta para ligar el metalloceno al soporte sin que éste pierda las características intrínsecas del complejo: Alta actividad catalítica, control estereoquímico, habilidad para producir copolímeros con una gran variedad de comonómeros, incluyendo monómeros polares y además hacer posible el control de las características morfológicas del polímero.

### **Principales Rutas para la Síntesis de Catalizadores Metalocenos**

**Soportados:** Uno de los primeros intentos para heterogenizar un precatalizador metaloceno soluble consistió en la reacción del complejo dicloro bis-ciclopentadieniltitanio,  $Cp_2TiCl_2$ , con sílica. El producto de esta reacción fue usado para polimerizar etileno en presencia de  $AlEt_nCl_{3-n}$  como cocatalizador.<sup>73</sup>

En años recientes, un gran número de estudios han sido dedicados a la transformación de complejos metalocenos solubles en catalizadores heterogéneos, soportándolos en materiales orgánicos e inorgánicos. La naturaleza del soporte y la técnica usada para fijar el metaloceno, tienen una influencia crucial en los resultados del comportamiento catalítico. Los principales soportes consisten en óxidos inorgánicos como sílica, alúmina y compuestos de magnesio, polímeros finamente divididos y otros materiales de alta área superficial. También han sido investigados materiales menos comunes como ciclodextrinas,<sup>74</sup> poliestireno,<sup>75</sup> derivados de polisiloxano<sup>76</sup> y zeolitas.<sup>77</sup>

La modificación del soporte también puede ser aplicada para mejorar el rendimiento del catalizador. Esta alternativa puede incluir reacciones del soporte con compuestos organometálicos (tales como alquil magnesio o aluminio) u otros compuestos como  $SiCl_4$ ,  $SiMe_2Cl_2$ , etc..

Las principales rutas preparativas reportadas en literatura para inmovilización de metalocenos sobre estos soportes pueden ser clasificadas de acuerdo a tres principales metodologías que se indican a continuación.<sup>78</sup>

- Impregnación directa del catalizador metaloceno sobre el soporte no modificado por tratamientos previos.
- Inmovilización de metilaluminóxano (MAO) o alquilaluminio sobre el soporte, seguido por la reacción con el complejo metaloceno.
- Inmovilización de ligandos del metaloceno sobre el soporte seguido por la adición de sales de metales de transición.

La impregnación directa del complejo metaloceno sobre el soporte fue una de las primeras rutas de preparación de catalizadores heterogéneos. En este método el soporte, previamente secado, se hace reaccionar con el compuesto metaloceno en un solvente tal como tolueno en ambiente inerte. La parte sólida es recuperada por filtración y lavada con un hidrocarburo. La temperatura de mezcla y el tiempo de contacto son parámetros importantes que influyen en el rendimiento catalítico y las propiedades del polímero formado. Kaminaca y Soga<sup>79</sup>, usaron este método de impregnación, y prepararon los catalizadores metalocenos [ $\text{CpTiCl}_3$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $i\text{-Pr}(\text{Flu})\text{CpZrCl}_2$ ] soportados en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{MgF}_2$ , etc., en condiciones muy suaves (temperatura ambiente y tiempo de impregnación de 10 minutos). Otros investigadores realizaron estudios usando sílica como soporte, variando las condiciones de preparación (temperatura = 70 °C, y tiempo de contacto = 16h).<sup>80</sup> En todos los casos, el comportamiento de los catalizadores fue deficiente logrando, en reacciones de polimerización de etileno, productividades del orden de 100 kgPE/(molMxh), (M = metal) y pesos moleculares cercanos a 400.000 g/mol.<sup>81</sup>

Teniendo en consideración resultados como los anteriormente expuestos en relación con la desactivación del catalizador ( $\text{Cp}_2\text{Cr} + \text{SiO}_2$ ) por interacciones dobles con el centro metálico y también debido a la pérdida de sitios catalíticos en los poros del soporte, se han desarrollado nuevas técnicas para ligar el metaloceno y lograr catalizadores heterogéneos más activos. Recientemente, algunos investigadores han reportado la inmovilización de estos complejos sobre sílice, introduciendo grupos espaciadores tales como polisiloxano entre el soporte y el metaloceno.<sup>82</sup> Por otra parte, una reacción previa de una sílice con metilaluminoxano (MAO) y posteriormente la reacción de este soporte modificado con un complejo metaloceno, resultó en un catalizador heterogéneo más activo para polimerización de propeno.<sup>83</sup> Este procedimiento, actualmente, es ampliamente utilizado para preparar soportes para este tipo de catalizadores y ha mostrado mejorar la actividad catalítica en reacciones de polimerización de



etileno, propeno y otros  $\alpha$ -olefinas de sistemas como el  $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ,<sup>84</sup> o variaciones del procedimiento han sido también reportados.<sup>85</sup>

La interacción del MAO con la superficie de la sílice se puede considerar en dos etapas: i) Adsorción del MAO tanto en los grupos hidroxilos como en los anillos siloxanos, Ecuaciones 6 y 7; ii) Reacciones químicas entre los sitios ácidos de Lewis del MAO y los oxígenos de la sílica. Las posibles reacciones se muestran en las Ecuaciones 8 y 9.



Cuando la superficie de la sílica ha sido tratada con MAO la reacción con el complejo metalloceno puede originar la formación de un par iónico tal que la especie circonoceno ( $\text{Zr}^+$ ) este semi inmovilizada sobre la superficie de la sílice. No obstante, mientras la interacción iónica sea débil la especie de circonoceno podría ser capaz de migrar en la capa superficial del soporte, de este modo el comportamiento del catalizador podría depender de este fenómeno (interacción par iónico). Adicionalmente, la formación de más de un tipo de sitio o especies activas pueden depender del contenido de MAO en la superficie de la sílica y del intercambio electrónico hacia el átomo de aluminio.<sup>86</sup>

### 1.3 Hipótesis de Trabajo

- Se espera que en reacciones de copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas, las diferencias estéricas y electrónicas del centro metálico, asociado a los efectos de puentes interanulares distintos en los catalizadores  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ , se manifiestan en cambios en la reactividad y en el grado de incorporación hacia monómeros como 1-hexeno y 1-octadeceno.
- Sistemas combinados de catalizadores como los metallocenos mencionados anteriormente, los cuales incorporan comonómero en la cadena de polímero y un catalizador conocido que produce  $\alpha$ -olefinas de diferentes tamaños, pueden constituir nuevos sistemas para producir polietilenos ramificados a partir de etileno como único monómero.
- La reactividad de catalizadores metallocenos soportados en sílica dependerá principalmente de las características superficiales del soporte tales como: área BET, porosidad y contenido de grupos OH superficiales.
- La distribución de sitios catalíticos sobre un soporte de un tamaño y morfología definida puede conducir a un crecimiento de cadenas de polímero en torno de estas partículas, dando como resultado una réplica entre el soporte y en polímero final formado.
- La modificación superficial de sílica vía técnica sol-gel, con diferentes alcóxidos para dar superficies con grupos Si-O-M, Si-OH-M; donde M= Ti, Mg o Al, puede influenciar la reactividad de estos soportes hacia ácidos de Lewis como Metilaluminoxano y, consecuentemente, hacia complejos metallocenos, dando como resultado catalizadores más activos en reacciones de homo y copolimerización de etileno.
- La presencia de ramificaciones en la cadena afectarán propiedades tales como: temperatura de fusión, grado de cristalinidad y peso molecular de los polímeros obtenidos.

## 1.4 Objetivos Generales

En vista de lo expuesto y considerando el extenso trabajo que se viene desarrollando en los últimos años sobre nuevos sistemas de catalizadores o bien en la obtención de materiales poliolefinicos con propiedades especiales, el presente trabajo de tesis tiene como principal objetivo, el estudio de los siguientes puntos.

- Determinar las condiciones óptimas de reacción de catalizadores metallocenos racémicos y correlacionar su estructura con la actividad catalítica y contenido de comonómero incorporado en la cadena de polímero, en reacciones de copolimerización de etileno con 1-hexeno y 1-octadeceno.
- Obtener polímeros con ramificaciones controladas, ya sea por el uso directo de comonómeros o bien preparados *in situ* y su correlación con la temperatura de fusión, grado de cristalinidad y peso molecular.
- Producir la heterogenización de los catalizadores metallocenos estudiados en medio homogéneo, sobre soportes a base de sílica y sus derivados.
- Lograr un buen rendimiento catalítico y control morfológico del polímero formado con los catalizadores metallocenos soportados, y por último.
- Correlacionar la actividad catalítica y las características de los polímeros obtenidos en fase homogénea y heterogénea. Además, para las reacciones con catalizadores soportados, se esperan tener resultados iguales o mejores a los ya reportados en literatura utilizando sistemas catalíticos similares.

## CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL<sup>(\*)</sup>

### 2.1.- Métodos Generales de Síntesis

Todas las operaciones fueron realizadas en atmósfera de N<sub>2</sub> de alta pureza (99,95%), usando cámara seca y la técnica de Schlenk en la manipulación de los precatalizadores. Los materiales de vidrio fueron secados en estufa a 100 °C por un tiempo no inferior a 2 horas, y ambientados en atmósfera de N<sub>2</sub>, sometiénolos a varias secuencias de vacío-nitrógeno antes de ser utilizados. El reactor se calienta hasta una temperatura de 150 °C para eliminar la humedad antes de ser utilizado.

El nitrógeno utilizado como gas inerte, previo a su utilización se hace pasar por una columna de tamiz molecular de 4 Å, para extraer trazas de agua que pueda contener. Por otra parte el monómero (etileno) antes de su uso, se hace circular a través de dos columnas. La primera contiene catalizador BASF R3-11 y R3-12 para la eliminación de oxígeno y azufre, respectivamente; la segunda columna está rellena con tamiz molecular de 4 Å para la eliminación de trazas de agua.

El tolueno, solvente utilizado en estas reacciones y los comonómeros, 1-hexeno y 1-octadeceno, fueron purificados a reflujo sobre sodio metálico

---

<sup>(\*)</sup> La parte experimental de esta tesis fue realizada en el Laboratorio de Investigación de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. La caracterización microestructural y el peso molecular, fueron hechas con la colaboración de las Dras. Griselda Barrera G. y Raquel Mauler S. en los laboratorios de análisis de RMN y GPC de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre -RS-Brasil.

durante un período de 3 horas y luego recuperados por destilación.<sup>86</sup>

El cocatalizador metilaluminoxano, es usado sin previa purificación. Su utilización requiere un especial cuidado y es necesario trabajar bajo una fuerte corriente de nitrógeno para evitar el contacto con el aire.

## 2.2.- Reactivos, Materiales y Equipamiento

### • Reactivos

#### *Solventes*

**Acetona**, grado de pureza técnico.

**Acido Clorhídrico, Alcohol Etilico, Alcohol Metílico, Isobutanol, Isopropanol.** Grado de pureza técnico, usados sin purificación adicional.

**Tolueno**, procedencia J. T. Baker (Xalostoc, Mexico), grado de pureza PA, utilizado con previa destilación.

#### *Gases*

**Etileno**, procedencia Aga S.A. (Chile), grado de purificación 99,5 %, con purificación previa.

**Nitrógeno**, procedencia Aga S.A (Chile), grado de purificación 99,95 %, con purificación previa.

#### *Comonómeros*

**1-Hexeno, 1-Octadeceno**, procedencia Aldrich (Milwaukee, WI, USA), grado de pureza PA, con destilación previa.

#### *Cocatalizador*

**Metilaluminoxano (MAO)**, procedencia Witco GmbH (Bergkamen, Germany), grado de pureza PA, concentración 1.66 mol/L de aluminio en solución de tolueno.

#### *Catalizadores*

**Complejo de coordinación:**  $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ (1), Sintetizado utilizando procedimiento reportado en literatura.<sup>53a</sup>

**Complejos metallocenos:** racémico - dicloruro de dimetilsilil bisindenil circonio (IV),  $\text{rac}-(\text{CH}_3)\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$  (2); racémico - dicloruro de etilén

bisindenil ciconio (IV),  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  (3) y dicloruro de bisindenil ciconio (IV),  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  (4); procedencia Witco GmbH (Bergkamen, Germany) y Boulder Scientific Company (Mead, USA), sin purificación adicional

### **Silicas y otros soportes**

**ES-70 y EP-10:** procedencia Crosfield Catalysts (Warrington, England)

**Aerosil 200:** procedencia Degussa

**Silica recubierta con MAO,** ( $\text{SiO}_2\text{-MAO}$ ), procedencia Witco GmbH (Bergkamen, Germany).

**Oxido de Titanio,**  $\text{TiO}_2$  (Titania)

**Reactivos para Modificación de Soportes:** Procedencia Aldrich (Milwaukee, WI, USA).

**Isopropoxido del titanio (IV),** (TTIP), grado de pureza 97 %.

**Dietanolamina,** grado de pureza 99 %.

**Metóxido de magnesio.**

**Ticloruro de Aluminio,**  $\text{AlCl}_3$ .

**Trietilamina,**  $(\text{Et})_3\text{N}$ .

### **Otros**

**Benzofenona,** procedencia Aldrich (Milwaukee, WI, USA).

**Sodio Metálico,** procedencia Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland), grado de pureza PA, sin purificación adicional.

**Decalina,** procedencia Fluka Chemie AG (Buchs, Switzerland), grado de pureza PA, se aditiva con antioxidante 2, 6-di-terbutil-p-cresol (BHT) al 0,1%.

### **• Materiales y Equipos:**

Cámara Seca marca ATMOSPHBAG.

Balanza analítica PRECISA 100A-300M.

Balón de 2 cuellos de 250 mL.

Portacatalizador de vidrio.

Agitador magnético.

Tubo de Schlenk.

Reactor autoclave Büchi, 1 L.

Flujómetro másico marca BROOKS, modelo 5860EA144UBA.

Baño termostático marca HAAKE.

Estufa con circulación de aire y termostatación ajustables a un rango de  $50/250 \pm 2$  °C, marca HERAUS T6120.

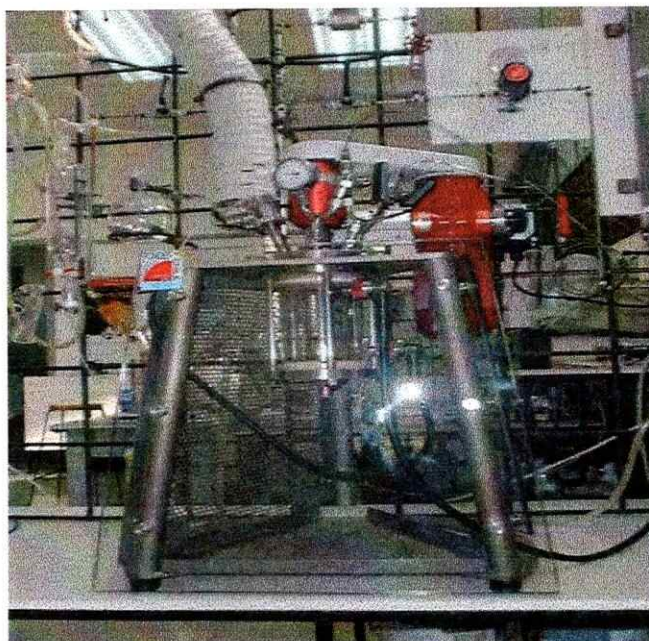
Estufa de vacío HERAUS VTR5036.

## 2.3 Síntesis de Homopolímeros de Etileno

Las polimerizaciones fueron realizadas en un reactor autoclave de vidrio Büchi, de 1 litro de capacidad, apto para soportar presiones de hasta 6 bar, con un baño termostático, con control de temperatura y de presión interna, con agitación mecánica y con un medidor de flujo de etileno conectado a un software de toma de datos para monitorear el consumo del monómero instantáneo y total (Figura 20 y 21).

Antes de cada polimerización, el reactor y todo el material necesario para la reacción, es mantenido en la estufa a 150 °C y 100 °C, respectivamente, aproximadamente por 2 horas. El reactor es colocado en la línea de polimerización, (En la Figura 22, se presenta el diagrama de flujo de la línea de etileno utilizado en las polimerizaciones), y luego se realizan purgas con nitrógeno, eliminando así la presencia de aire dentro del reactor. Se agregan 500 mL de solvente, tolueno, en ambiente de nitrógeno. Se controla el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de operación requerida y se agrega con jeringa la cantidad exacta de cocatalizador (MAO), bajo corriente de nitrógeno, manteniendo una agitación constante (500 rpm).

Después de la adición de cocatalizador al reactor, se desconecta el nitrógeno y se introduce etileno por la misma válvula, se realizan varias purgas para luego regular la presión de etileno a 2 bar, manteniendo el sistema en estas condiciones por 5 minutos.

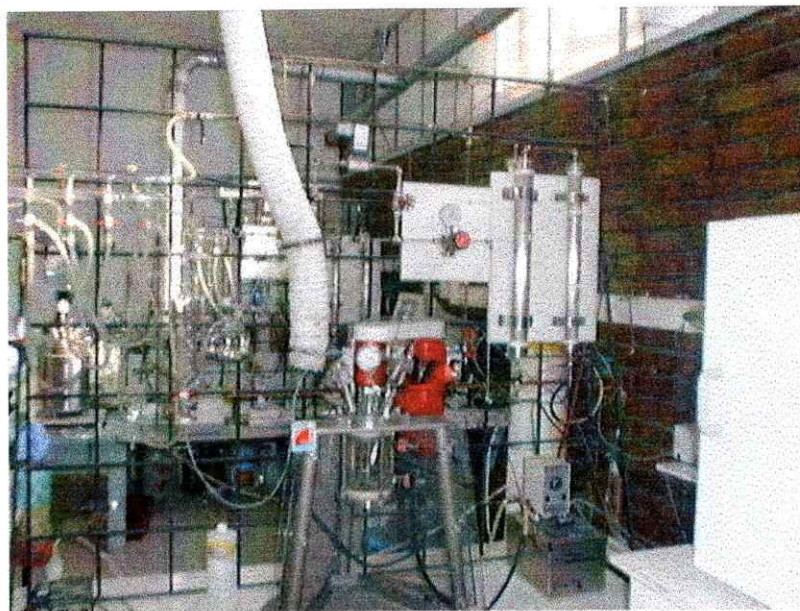


**Figura 20.-** Reactor Büchi utilizado en polimerizaciones

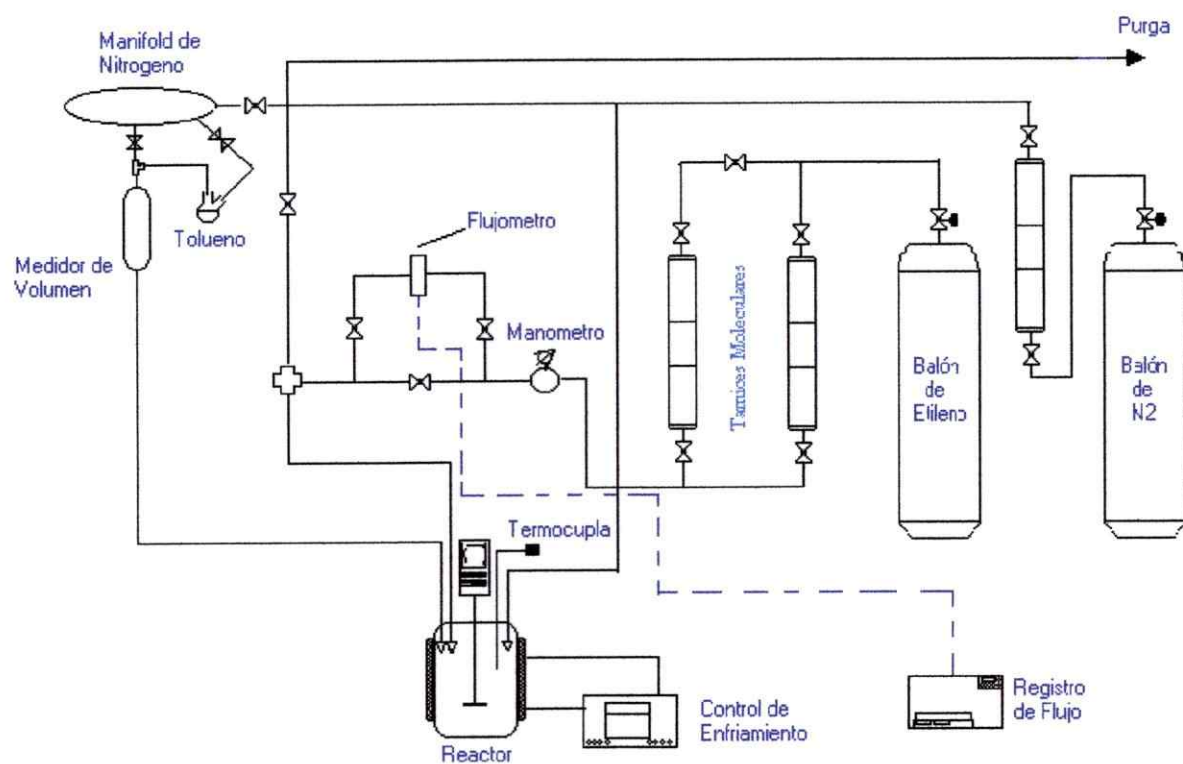
Después de este tiempo de precontacto, se inicia la polimerización al introducir la solución del complejo metalloceno, ajustando la presión final de etileno que tendrá la reacción. El consumo de etileno se monitorea con el flujómetro dispuesto en la línea de alimentación del monómero.

La reacción se detiene después de 30 minutos, cerrando la válvula de etileno y desactivando el catalizador con una mezcla de metanol y ácido clorhídrico al 2%, con el propósito de formar alcóxidos solubles en tolueno. La mezcla de polímero y solvente es filtrada y el polímero es nuevamente lavado con etanol, posteriormente secado en una estufa de vacío a 70 °C, hasta un peso constante.





**Figura 21.-** Línea de polimerización de etileno.



**Figura 22.-** Flowsheet de la línea de polimerización de etileno.

## 2.4 Síntesis de Copolímeros de Etileno con $\alpha$ -olefinas

El procedimiento es análogo al descrito anteriormente para la homopolimerización de etileno, con excepción de la cantidad de tolueno agregada al reactor que va a depender del volumen de comonómero incorporado, teniendo en cuenta que el volumen total debe ser siempre 500 mL. El comonómero es incorporado al reactor, antes de agregar el MAO.

Una vez desactivada la reacción, se utiliza acetona para favorecer la precipitación del copolímero. Posteriormente se filtra y se lava como en el caso de la homopolimerización, pero utilizando etanol y acetona que mejora la eliminación del comonómero residual.

## 2.5 Síntesis de Copolímeros de Etileno Generando el Comonómero "*in situ*"

Estas reacciones de síntesis fueron realizadas utilizando un procedimiento similar al descrito en la sección 2.3, incorporando el compuesto de Fe  $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ (1) previamente disuelto en tolueno en presencia de MAO (Al/Fe = 400), al mismo tiempo que la solución del precatalizador metaloceno, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>(2) ó *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (3).

## 2.6 Catálisis Heterogénea

El estudio de heterogenizar un precatalizador metaloceno se ha realizado, utilizando los siguientes soportes:

- Soportes de procedencia comercial, como: ES-70, de morfología esférica, mesoporosa monomodal, con una superficie específica de 250 m<sup>2</sup>/g; EP-10, de morfología irregular, mesoporosa monomodal, superficie específica 278 m<sup>2</sup>/g, tamaño de partícula 100  $\mu\text{m}$  y Aerosil 200, no porosa, tamaño de partícula 0,012  $\mu\text{m}$ . Además, soportes comerciales modificados con

metilaluminoxano, como: Sílica recubierta con MAO de Procedencia Witco (SiO<sub>2</sub>-MAO)

- Soportes preparados en el laboratorio mediante técnica sol-gel. Entre estos se cuentan TiO<sub>2</sub> de alta área y una variedad de soportes obtenidos por modificación de la sílica ES-70, logrando recubrimientos de TiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y recubrimientos con óxidos mixtos, los cuales son posteriormente modificados con MAO.

Los catalizadores metallocenos utilizados en estas síntesis son los siguientes: rac-(CH<sub>3</sub>)SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, (2) rac-EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, (3) y Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (4).

### **2.6.1 Modificación de Soportes por Tratamiento de Calcinación**

Dada la naturaleza de los soportes considerados para la síntesis de catalizadores heterogéneos, un tratamiento directo por calcinación que modifica el contenido de grupos superficiales, porosidad y área de este material (sílica), es un camino de preparación de soportes para los complejos metallocenos.

La calcinación de los soportes puros, (sílicas), se realizó en un horno vertical, mediante un tratamiento previo de vacío a una temperatura de 150 °C por 12 h. y luego se aumentó la temperatura según requerimiento (500, 800, 1.000 °C). Se mantuvo en dicha temperatura por 3 h. y luego el material se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, recuperado y guardado en atmósfera de N<sub>2</sub>.

La calcinación de soportes obtenidos por técnica sol-gel, se realizó en un horno de temperatura programada de convección forzada modelo Nabertherm S27. Las muestras fueron calcinadas en aire, generalmente 550 °C por 2 h.

## 2.6.2 Modificación de Soportes por Técnica sol-gel

**Preparación de Sol de Titania:** A una solución de 3,2 g de dietanolamina en 22,3 mL isopropanol se le agregó 17,4 g de TTIP en atmósfera de  $N_2$ . Posteriormente se le agrega lentamente usando un embudo de adición, 0,5 mL de agua disuelto en 22,3 mL (17,4 g) de isopropanol en corriente de nitrógeno, manteniendo agitación constante. En esta preparación la cantidad de agua usada fue levemente menor que la cantidad calculada para hidrolizar los 4 grupos etóxido del TTIP. Esto fue realizado con el propósito de lograr principalmente oligómeros lineales. La solución fue agitada a temperatura ambiente durante 4-6 h y después sellada herméticamente y mantenida refrigerada hasta su uso. La concentración del sol preparado fue 0,7 mol/L. Se utilizó dietanolamina para controlar la velocidad de hidrólisis y estabilizar el sol de la gelificación.<sup>91,92</sup>

**Recubrimiento de la sílica:** Para lograr un recubrimiento de  $TiO_2$ , o la presencia de Ti-O-Si, fueron utilizados diferentes cantidades de precursores del sol de titania con respecto a la cantidad de sílica. Estas cantidades se estimaron de acuerdo a trabajos previos,<sup>93,94</sup> donde la cantidad teórica necesaria para formar un monocapa de  $TiO_2$  en la superficie total de las partículas de la sílice fue calculada considerando la densidad de átomos de Ti, del plano (010) de la anatasa ( $5,5 Ti^{4+}/nm^2$ ). Los datos indican que para partículas de la sílice con un área de  $320 m^2/g$  se requiere un 19% de  $TiO_2$  con respecto al peso de  $SiO_2$  para lograr un recubrimiento completo. Naturalmente, la cantidad de titania es proporcional al área total de la muestra correspondiente de sílice. De la concentración del sol preparado puede ser calculado que 1 mL de la solución corresponde a 0,04 g de  $TiO_2$ . En este caso la cantidad aplicada fue calculada como la necesaria para cubrir el 100% y 50% del área superficial del soporte.

La sílice a modificar fue previamente secada al vacío a 200 °C por 5 h, Para eliminar el agua fijada por adsorción, antes de la deposición de la titania.

A una cantidad de sílica (ES70) suspendida en isopropanol se le agrega el sol de titanio de acuerdo a la cantidad requerida para cubrir la superficie de la sílica con una monocapa de titania. Las suspensiones fueron envejecidas a temperatura ambiente durante un período de 30 minutos, (cantidad de titania incorporada no cambia después de 15 a 20 min.),<sup>95</sup> manteniendo una agitación constante mediante un agitador mecánico a cerca de 300 oscilaciones/min. Posteriormente, el sólido fue separado por filtración (usando una frita Normag N° 3) y lavado con isopropanol bajo nitrógeno para eliminar los oligómeros de titania que no fueron ligados covalentemente a la superficie de la sílice y secados a 80 °C por 20 h, finalmente el sólido es calcinado 500 °C por 4 h y guardado en cámara seca donde son manipulados en usos posteriores.

Para recubrimientos con magnesio, el procedimiento experimental es similar al anterior, pero se utilizó metóxido de magnesio, directamente sobre la sílica suspendida en metanol, En el caso de recubrimientos de  $Al_2O_3$  se preparó un sol de aluminio usando una relación molar 1:3:3 de  $AlCl_3$ , isobutanol y  $(Et)_3N$ . El contacto entre las fases, secado y calcinación, se realiza en forma similar a los casos anteriores.

### **2.6.3 Síntesis de Catalizadores Metalocenos Soportados**

Se utilizaron dos métodos de síntesis para la preparación de catalizadores metalocenos soportados: (a) Impregnación directa del complejo metaloceno sobre silicas calcinadas a diferentes temperaturas y, (b) Modificación de soportes con MAO y posterior reacción con el complejo metaloceno alquilado.

**Método A:** Las cantidades de complejo metalloceno y de soporte utilizada en este método fue determinada a partir de la relación de  $\delta_{OH}$  (mmol OH/g de  $SiO_2$ ) tomado del modelo "Zhuravlev".<sup>64</sup> Los cálculos realizados a partir de esta relación indican que la cantidad teórica máxima del complejo metalloceno que podría ligarse a la superficie de la sílica por reacción con el total de grupos OH, correspondería a un 7 % Zr por gramo de sílica.

En esta síntesis, ambos componentes (metalloceno y sílica) fueron puestos en un balón de tres cuellos en 100 mL de tolueno en ambiente de nitrógeno. La mezcla fue refluada por 3 horas a 130 °C. La suspensión resultante fue transportada a una frita, utilizando presión de  $N_2$  donde es filtrada y cuidadosamente lavada con tolueno 5 veces con 50 mL de tolueno y por agitación con  $N_2$  en contracorriente para eliminar fracciones de catalizador que no estén ligadas al soporte. Mediante este mismo procedimiento también se prepararon catalizadores a una temperatura de 70 °C.

**Método B:** Modificación de soportes con MAO y posterior reacción con el metalloceno. Las sílicas ó sílicas modificadas por técnica sol-gel, fueron puestas en un balón de tres cuellos y mantenidas por 3 horas al vacío a una temperatura de 150 °C para eliminar la posible agua adsorbida. Posteriormente se reduce la temperatura a 70 °C y se le agrega 50 mL de tolueno y MAO (relación 2 - 3 mL de MAO 1,66 mol/L por 1 g de sílica) y se mantiene reaccionando por 3 horas en agitación. El sólido es recuperado por filtración utilizando una frita, lavado con tolueno en ambiente de nitrógeno de acuerdo al procedimiento indicado en el Método A y finalmente es secado en vacío 70 °C.

El soporte modificado con MAO, es utilizado en la posterior reacción con un complejo metalloceno, que se realiza mediante un procedimiento similar al método A solo que a 70 °C, con una prealquilación del complejo con MAO y

relaciones de masa soporte/catalizador reducidas, para lograr contenidos de Zr cercanos a 0,3%.

## **2.6.4 Síntesis de Polímeros Utilizando Catalizadores Metallocenos Soportados**

El procedimiento es análogo al descrito para la homopolimerización y copolimerización de etileno. El volumen de solvente en el reactor es de 400 mL y el catalizador es agregado después de disgregarlo en 50 mL de tolueno (suspensión del catalizador).

## **2.7 Caracterización de Soportes y Catalizadores**

### **2.7.1 Plasma por Acoplamiento Inductivo, (ICP)**

La determinación de la composición química elemental de soportes y catalizadores, para establecer el contenido de Zr, Al, Ti y Mg, se realizó mediante ICP, con un instrumento Perkin Elmer P-400 ICP-OES. La preparación de las muestras para la medición fue realizada como sigue: 25 mg de muestra se funde en tetraborato de litio y carbonato de sodio en una relación 1:3, el fundido se disuelve en ácido nítrico al 4% aforando a 100 mL.

### **2.7.2 Espectroscopía de Fotoelectrones, (XPS)**

La espectroscopía de fotoelectrones (XPS) fue realizada a temperatura ambiente usando el sistema Physical Electronics 1257 con analizador hemisférico y radiación no monocromatizada, utilizando el ánodo de Al  $K\alpha$  de 1486,6 eV el cual es bombardeado con un haz de electrones proveniente de un filamento de tungsteno alimentado con una potencia que varía entre 0 y 400 W. La energía de paso fue fijada en 50 eV y no se utilizó ningún sistema de compensación de carga. Los factores de la sensibilidad usados para las estimaciones cuantitativas y los espectros patrones fueron tomados de datos

disponibles en literatura.<sup>96</sup> El análisis numérico de las líneas fue realizado usando el software MULTIPACK para el análisis de datos, de Physical Electronics Inc. La muestra fue colocada sobre una cinta adhesiva de cobre con pegamento conductor. El área de análisis sobre la muestra fue aproximadamente 0,4 cm<sup>2</sup>. Estos análisis fueron realizados a temperatura ambiente, pero no es posible descartar un posible aumento de la temperatura debido al filamento de tungsteno que posee la fuente de rayos X.

Las medidas fueron realizadas sin erosión con iones de Ar<sup>+</sup>, puesto que se quería ver si el recubrimiento de la sílica era completo, en el caso de aplicar erosión, cambia las características de la muestra. Los efectos de carga superficiales ( $\approx 0.5$  eV) fueron corregidos usando la línea de C1s definida en 284,5 eV.<sup>96</sup>

### **2.7.3 Espectroscopía de Iones Dispersos, (ISS)**

La espectroscopía de iones dispersos (ISS), proporciona información sólo sobre la composición elemental de la superficie de la sílica y se realiza de manera similar al XPS sólo que la muestra es bombardeada por iones de He<sup>+3</sup> con una energía de 1,2 eV.

### **2.7.4 Espectroscopía de IR con Transformadas de Fourier (FTIR)**

En el análisis de IR de los soportes, se utilizó una celda IR-Reactor colocada dentro de la cámara de un equipo IR Bruker Vector 22. La celda IR-Reactor esta equipada con conexión de gases y control de temperatura. Los espectros IR fueron obtenidos de pastillas preparadas sólo del material a caracterizar, a una temperatura de 150 °C y en ambiente de Ar, con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y un número de 20 barridos por espectro.



### **2.7.5 BET**

Las determinaciones del área superficial, volumen y tamaño de poros fueron realizadas con un aparato Micromeritics ASAP 2010 a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  utilizando nitrógeno como gas de adsorción.

### **2.7.6 Microscopía de Electrones, (SEM)**

La caracterización morfológica, fue realizada utilizando microscopía electrónica de barrido, SEM, usando un microscopio TESLA-BS-343A. En todos los casos fue necesario usar recubrimientos conductores (oro), debido a que las muestras son aislantes. Entre la gran variedad de información que proporciona esta técnica, se cuenta: topografía de la superficie, tamaño de grano, ruptura de grano, etc.

### **2.7.7 Potencial Zeta**

Las medidas de potencial Zeta fueron realizadas en un Zeta-meter System 3.0, con 20 mg de la muestra dispersa por agitación en 200 mL de una solución acuosa de  $\text{KCl } 10^{-3}\text{ mol/L}$  y para ajustar el pH se utilizó una solución de  $\text{KOH } 0,1\text{ mol/L}$ . La variación del pH fue hecha con una solución  $\text{HCl } 0,1\text{ mol/L}$ . El punto isoeléctrico (IEP) fue tomado al pH en el cual la carga superficial promedio del sólido fue cero (velocidad de migración cero).

## **2.8 Caracterización de los Polímeros Obtenidos**

### **2.8.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

El análisis calorimétrico fue realizado en un calorímetro Perkin-Elmer DSC7, conectado a un sistema de enfriamiento, calibrado con diferentes estándares. La masa de las muestras fluctuó entre 7 y 10 mg. Las curvas calorimétricas fueron registradas a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C/min}$

desde  $-50$  a  $150$  °C, y la cristalización del fundido también fue realizada a la misma velocidad.

La calorimetría diferencial de barrido permite obtener la temperatura de fusión de las muestras, el calor de fusión ( $\Delta H_f$ ) y a partir de éste el % de cristalinidad (%X).

El porcentaje de cristalinidad del polímero puede ser obtenido mediante la siguiente ecuación:

$$X_c = \Delta H_f \cdot 100 / \Delta H_f^\circ \quad (10)$$

donde,

$X_c$  : porcentaje de cristalinidad

$\Delta H_f$  : calor de fusión

$\Delta H_f^\circ$  : calor de fusión del polietileno completamente cristalino ( $269.9$  J/g).<sup>87</sup>

### 2.8.2 Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)

El peso molecular de los copolímeros fue determinado por cromatografía de permeación de geles (GPC) en un sistema Waters 150 CV-plus, equipado con detector de índice de refracción diferencial tipo deflexión óptica, utilizando fibras ópticas, modelo 150 C y un set de tres columnas de estiragel del tipo HT, (HT3, HT4, HT6). Las columnas fueron calibradas con estándar de poliestireno, polipropileno y polietileno de estrecha distribución de peso molecular.

Como solvente fue usado 1,2,4-triclorobenceno y el análisis fue llevado a cabo a  $140$  °C con un flujo de  $1,0$  mL/min.

### 2.8.3 Determinación de la Viscosidad Intrínseca.

La viscosidad intrínseca fue determinada usando un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde. Las muestras fueron disueltas en decalina aditivada con BHT  $0,1$  %, a  $135$  °C de temperatura.

Las ecuaciones más usadas para calcular la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de un polímero, requiere la determinación de la viscosidad relativa y específica para diferentes concentraciones de polímero en un solvente.<sup>88</sup> Estas ecuaciones son aplicables solamente a soluciones diluidas de polímero. El valor de  $[\eta]$  también puede ser estimado usando el método de un solo punto de concentración, para ello se utiliza una única solución de polímero con una concentración de entre 0,18 - 0,20 g/dL. usando la ecuación de Martin corregida,<sup>89</sup> para estimar el valor de  $[\eta]$  (Ecuación 11 ).

$$(t-k/t)/(t_0 - k/t_0) = c \cdot [\eta] \cdot \exp(k_5[\eta] c) + 1 \quad (11)$$

donde,

$k_5$  : Constante del solvente, 0,32 para la decalina

$k$  : B/A (constante de calibración de viscosímetro)

$t_0$  : tiempo de escurrimiento del solvente

$t$  : tiempo de escurrimiento de solución de polímero

$c$  : concentración de solución, calculada mediante la ecuación 12:

$$c = (M \cdot 100)/(V \cdot 1,107) \quad (12)$$

donde,

$M$  : masa de la muestra

$V$  : volumen de decalina a 20 °C

1,107 : factor de corrección de volumen.

El viscosímetro fue calibrado con agua destilada, a varias temperaturas, obteniéndose así las constantes A y B.

La viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular por la ecuación de Kuhn- Mark-Houwink-Sakurada (Ecuación 13):

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha$$

donde:

$M_v$  : peso molecular viscosimétrico medio

$K$  y  $\alpha$  : constantes empíricas que dependen de cada sistema particular; polímero, solvente y temperatura.

#### **2.8.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 y Protón (RMN de $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$ )**

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) constituye un método extremadamente importante en la caracterización de polímeros. Con esta técnica se puede determinar tacticidad de polímeros provenientes de  $\alpha$ -olefinas, para copolímeros el número medio de unidades consecutivas de un determinado monómero (composición), y las razones de reactividad de los mismos.

El correcto análisis para determinar ramificaciones en polietilenos es muy importante para correlacionar la estructura molecular con las propiedades físicas. RMN de  $^{13}\text{C}$  es indudablemente la mejor técnica para investigar la microestructura de materiales y a sido extensamente estudiada para la caracterización de copolímeros<sup>54-58</sup>

No obstante, las poliolefinas presentan mayores dificultades con relación a otros polímeros porque no son solubles en ningún solvente a temperatura ambiente. Debido a esto, los espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  deben ser realizados a altas temperaturas.

Los espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  fueron obtenidos a 120 °C usando un espectrómetro Varian Inova 300 operando a 75 MHz. Las muestras fueron preparadas disolviendo el polímero en o-diclorobenceno y benceno- $d_6$  (20 %v/v) en tubos de 5 mm, el solvente deuterado fue usado para proveer la señal "lock interno" y tris(acetilcetonato) de cromo (III) como sustancia paramagnética para reducir los tiempos de relajación.

El corrimiento químico fue referido internamente a la mayor resonancia de los carbonos metilénicos de la cadena principal, la cual fue tomada como 30,00 ppm para  $\text{Me}_4\text{Si}$ . El espectro fue tomado con un ángulo de flip de  $70^\circ$  en tiempo de adquisición de 1,5 s, y un decaimiento de 4s. Bajo estas condiciones los espectros son 90% cuantitativos, solamente si los átomos de carbono que tienen un tiempo de relajación ( $T_1$ ) inferior a 2 s son considerados en el conteo.<sup>90</sup>

En el **Anexo A** se presenta el cálculo del contenido de comonomero incorporado en la cadena de polímero, por RMN de  $^{13}\text{C}$ , cuando la ramificación de cadena es de diferente tamaño. No obstante, el cálculo es aplicable a copolímeros con cadenas laterales de un solo tipo, como butilo, hexilo, amil, etc.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los complejos metallocenos en presencia de metilaluminoxano son utilizados como catalizadores en reacciones de polimerización para un número casi ilimitado de monómeros, ofreciendo alta reactividad en la formación de homo y copolímeros. Esta característica posibilita el desarrollo de nuevos productos, cubriendo una variedad de propiedades que va desde polímeros amorfos (altamente ramificados), hasta plásticos de Ingeniería, pasando por elastómeros y plásticos maleables (plastómeros).

Como se mostró en la revisión bibliográfica, la síntesis de poliolefinas utilizando este tipo de sistemas catalíticos se puede realizar por dos medios de reacción: i) Vía Catálisis Homogénea, donde el sitio activo se encuentra solubilizado en el medio de reacción y ii) Vía Catálisis Heterogénea, en la cual el complejo catalítico se encuentra ligada a un soporte y donde las partículas que contienen los sitios activos se suspenden en un solvente.

En los estudios realizados en esta tesis se utilizaron ambos medios de polimerización y los resultados se presentan por separado.

**Catálisis Homogénea:** En este capítulo serán presentados y discutidos los resultados, relativos al comportamiento catalítico de los complejos metallocenos racémicos,  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  en reacciones de síntesis de homopolímeros de etileno, analizando los efectos de los principales parámetros, que pueden influenciar las reacciones de polimerización. También, se estudió la

reactividad de estos sistemas catalíticos en reacciones de síntesis de copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefinas, y el efecto de las diferencias estructurales del complejo metalloceno en las propiedades de los polímeros obtenidos.

Finalmente, se presentan los resultados de la síntesis de polietileno ramificado a partir de etileno como único monómero en la alimentación, obtenido mediante la acción combinada de los complejos metallocenos  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  ó  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  y el complejo de coordinación  $\{[(2\text{-ArN=C(Me)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{JFeCl}_2]\}$ , que en presencia de MAO oligomeriza etileno a  $\alpha$ -olefinas.<sup>53</sup>

**Catálisis Heterogénea:** En esta sección, serán presentados los resultados de la heterogenización de los catalizadores utilizados en fase homogénea. Particularmente, se analizará el efecto de diferentes soportes, modificados por tratamientos térmicos y químicos, en el comportamiento catalítico de reacciones de homo y copolimerización de etileno con 1-octadeceno y en las propiedades de los polímeros obtenidos.

### 3.1 Catálisis Homogénea

En el desarrollo de estudios básicos sobre el comportamiento catalítico de sistemas similares, es necesario conocer muy bien las condiciones de polimerización y estudiar sus principales variables, como por ejemplo, temperatura de reacción, presión de monómero, concentración de catalizador, etc. Para esto se debe iniciar el estudio, analizando la influencia de estos parámetros experimentales en las reacciones de homopolimerización de etileno. Posteriormente, y en base a los resultados encontrados se estudian sistemas más complejos como es la copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas, adicionadas externamente o generadas *in situ*, utilizando un segundo catalizador.

A continuación se presentarán los resultados del estudio del efecto de condiciones de reacción, en el comportamiento catalítico de los complejos metallocenos  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  ó  $\text{rac-(CH}_3)_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  en la homopolimerización de etileno.

Este estudio considera las siguiente variables:

- Concentración de precatalizador (moles de Zr) y de cocatalizador y la razón molar de éstos.
- Concentración de etileno (presión).
- Velocidad de agitación.
- Temperatura.

#### 3.1.1 Efecto de las Condiciones de Reacción en la Actividad Catalítica y Peso Molecular del Polímero

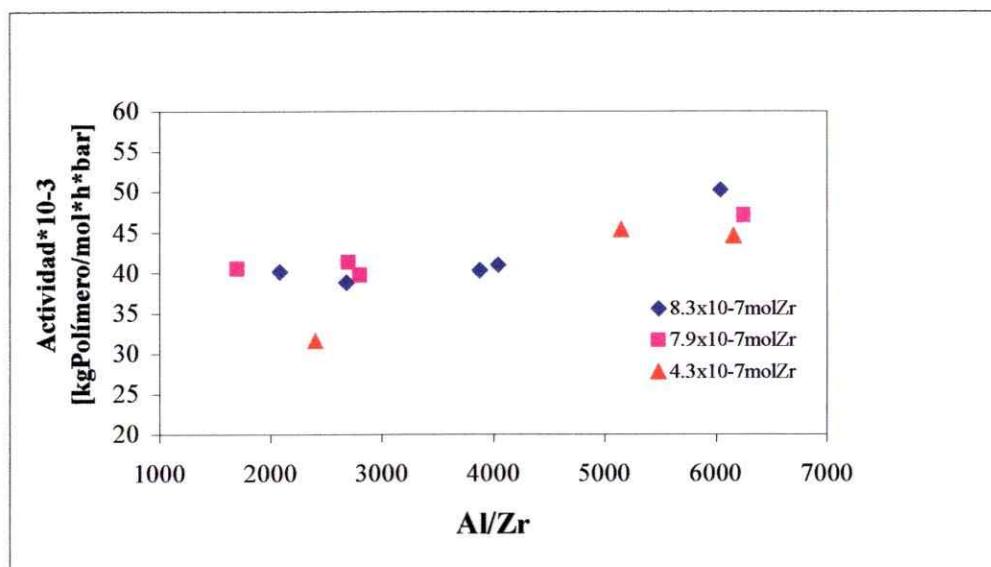
**Concentración de Cocatalizador:** Como fue comentado, los complejos metallocenos en ausencia de metilaluminoxano (MAO) no son activos en reacciones de polimerización de olefinas. El cocatalizador reacciona con el



complejo metalloceno, generando el sitio activo donde crece la cadena de polímero.

Por otra parte, la alta reactividad del MAO hacia compuestos que contienen grupos polares (átomos dadores de electrones) permite que este compuesto, además de ser cocatalizador, actúe eliminando impurezas remanentes en el sistemas de reacción como por ejemplo, impurezas presentes en el solvente, etileno,  $N_2$ , etc. Por lo tanto, se estima que su concentración puede tener efectos en la actividad del catalizador y/o propiedades del polímero.

En este estudio de homopolimerización de etileno se utilizó el  $Et(Ind)_2ZrCl_2$ , como precatalizador, manteniendo la temperatura, presión y agitación constantes y variando la razón Al/Zr entre 1.000 a 6.000 durante la reacción. El efecto del cambio de la razón Al/Zr sobre la actividad catalítica para tres concentraciones de precatalizador se muestra en la Figura 23.



**Figura 23.** - Efecto de la razón Al/Zr en la actividad catalítica; condiciones de polimerización: Presión = 1,6 bar; Tiempo = 30 min; Agitación = 600 rpm; T = 60 °C.

Se puede observar para todas las concentraciones de precatalizador, que la actividad catalítica no presenta cambios significativos al aumentar la razón Al/Zr. Por otra parte, una evaluación de los pesos moleculares, determinado por cromatografía de permeación de geles (GPC) para los polímeros obtenidos usando razones Al/Zr de 1.600 y 6.000 y una concentración de  $7,9 \times 10^{-7}$  mol Zr, dió un valor equivalente del orden de 180.000 g/mol. Esto indica que en este rango no se favorecen de manera apreciable las reacciones de transferencia de cadena con el cocatalizador (MAO). Es conocido que el cocatalizador actúa como agente de transferencia, reduciendo el peso molecular del polímero y producto de este efecto se observa en algunos casos bimodalidad en la distribución del peso molecular.<sup>97, 98, 53b</sup>

Con estos resultados y considerando que el cocatalizador también reacciona con impurezas que pueden desactivar al catalizador, los trabajos siguientes se realizaron con la mayor razón Al/Zr, es decir, 6.000.

**Concentración de Catalizador:** En la Tabla 2, se presentan resultados del estudio de la variación de la concentración de Zr sobre la actividad catalítica.

**Tabla 2.-** Influencia de la concentración de catalizador en la actividad catalítica y el peso molecular.<sup>(a)</sup>

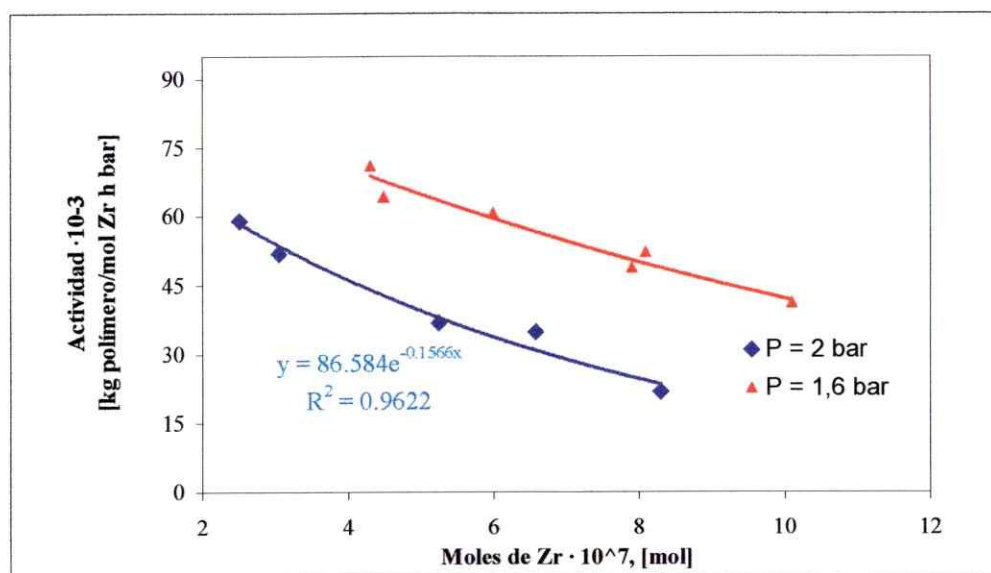
Entrada	Moles de Zr [mol] $\times 10^{-7}$	Rendimiento [g]	Actividad $\times 10^{-3}$ [kg/molZr $\cdot$ h $\cdot$ bar]	Viscosidad Intrínseca [ $\eta$ ] [dL/g]
Het-1	2,43	15	61,7	2,0
Het-2	2,59	14	54,0	-
Het-3	3,02	16	53,0	2,0
Het-4	3,07	15	48,8	2,0
Het-5	5,24	20	38,2	-
Het-6	6,60	23	34,8	2,1
Het-7	8,30	19	22,9	2,1

Condiciones de Polimerización: Presión = 2 bar; Tiempo = 30 min; Temperatura = 60 °C; Al/Zr = 6.000; Agitación = 600 rpm. (a) Representado por los valores de viscosidad intrínseca [ $\eta$ ].

En ella se puede observar una gran cantidad de polímero producido a altas concentraciones de catalizador (entradas Het 5-7), que no es proporcional al incremento en moles de Zr, lo que se traduce en una disminución de la actividad catalítica. Algunas de las reacciones fueron repetidas para corroborar que el sistema funcionara adecuadamente. En la Tabla 2, se puede observar, que los valores son reproducibles con un error entre ellos del orden de un 5 %.

Esta tendencia se aprecia mejor cuando se estudia el comportamiento para dos diferentes presiones de etileno (2 bar y 1,6 bar) en un mismo intervalo de concentración.

Como se muestra en la Figura 24, para ambas presiones estudiadas, se observó una disminución de la actividad catalítica al aumentar la concentración del catalizador. Sin embargo, los valores obtenidos a una presión de 2 bar (concentración de etileno = 0,13 mol/L) son sustancialmente menores.



**Figura 24.-** Efecto de la concentración del catalizador en la actividad catalítica. Condiciones de polimerización: Temperatura = 60 °C; Agitación = 600 rpm; Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min.

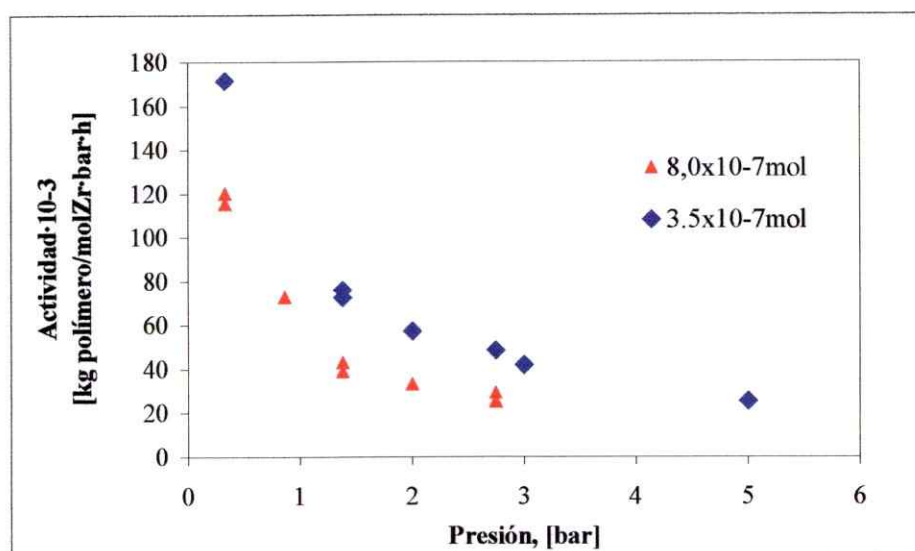
Este comportamiento (para ambas presiones) se asocia a problemas difusionales ocasionado por el aumento de la viscosidad del medio de reacción debido a la gran cantidad de polímero que es formado especialmente a altas concentraciones de catalizador, limitando la difusión del monómero hacia los centros activos y consecuentemente reduciendo la conversión a polímero. Por otra parte, se observa que en el intervalo estudiado, la actividad con respecto a la concentración de catalizador, (Figura 24, para  $P = 2$  bar), queda bien representada por una ecuación exponencial de la forma  $A = 86,584 \cdot \exp(-0,1566 \cdot [Zr])$ , con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,96$ . Se concluye que usando esta ecuación se pueden predecir valores de actividad catalítica en el intervalo de concentración de precatalizador estudiado.

Una de las propiedades relevantes que interesa conocer del polímero obtenido, es su peso molecular. En la Tabla 2, se presentan los resultados de la influencia de la concentración de catalizador sobre el peso molecular del polímero, representado por los valores de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ .

En este sistema catalítico, la viscosidad intrínseca del polímero no es influenciada por la concentración de catalizador, a pesar de que al aumentar la concentración, normalmente se dificulta el control térmico de la reacción dado su alto carácter exotérmico, lo que puede resultar en la disminución del peso molecular del polímero.<sup>97,99</sup>

**Concentración de Etileno:** Anteriormente se había observado (Figura 24) que para una misma concentración de catalizador, la actividad catalítica disminuye al aumentar la presión (de 1,6 a 2.0 bar). En esta sección se amplía este estudio a un rango mayor de presión (concentración de etileno). En la Tabla 3, se muestran los resultados obtenidos cuando la concentración de catalizador es de  $3,5 \times 10^{-7}$  mol Zr y adicionalmente en la Figura 25, se incluyen resultados correspondientes a una segunda concentración ( $8,0 \times 10^{-7}$  mol Zr). En esta figura,

se observa un comportamiento similar al observado con la concentración de catalizador, es decir, un aumento en la concentración de etileno implica una reacción con elevado consumo inicial y por tanto una gran cantidad de polímero formado (precipitado). Esta gran masa de polímero inicial hace decaer el consumo de etileno en forma rápida, debido a problemas difusionales, lo que hace disminuir la actividad catalítica al aumentar la concentración de etileno (Figura 25).



**Figura 25.-** Efecto de la concentración de etileno en la actividad catalítica. Condiciones de Polimerización: Temperatura = 60 °C; Agitación = 600 rpm; Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min.

La ecuación que correlaciona la actividad con la concentración de etileno en el medio de reacción, en el rango estudiado para una concentración de Zr de  $8,0 \times 10^{-7}$  mol, es una potencial de la forma:  $A = 74,946 (P_{\text{etileno}})^{-0,637}$ , con un coeficiente de correlación alto de  $R^2 = 0,96$ . De este modo, podemos determinar o predecir el comportamiento catalítico hasta una presión de 6 bar y concentraciones como las mostradas en la Figura 25.

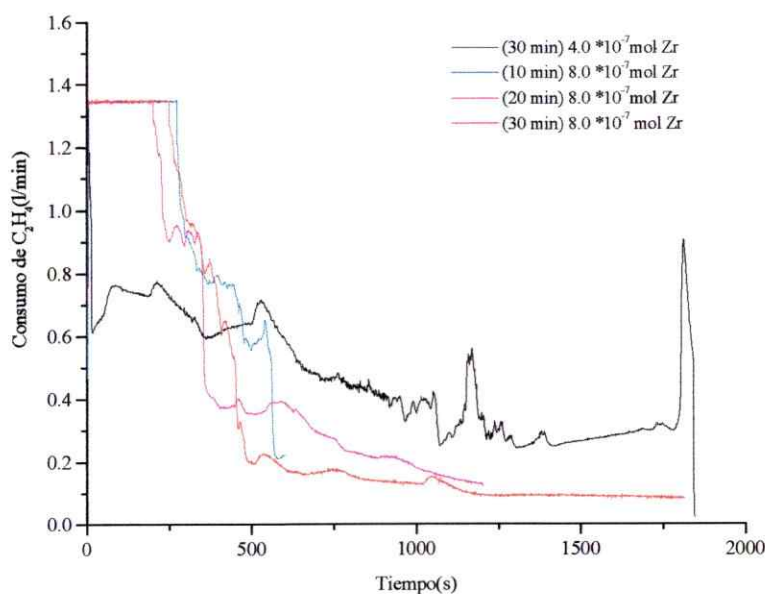
En la Figura 26, se muestra el comportamiento cinético del sistema en estudio ( $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ) representado por el consumo de etileno durante el transcurso de la reacciones de polimerización, para dos concentraciones del



metaloceno. Para una concentración de Zr de  $8.0 \times 10^{-7}$  mol ( $1,6 \times 10^{-6}$  mol/L) se realizaron reacciones de 10, 20 y 30 min de duración en las mismas condiciones experimentales. En todas ellas se observó un brusco decaimiento en el consumo de etileno durante los primeros minutos de la reacción.

Esto es un comportamiento anómalo para este tipo de catalizadores y se debe a problemas físicos de difusión de monómero en el medio de reacción, y es el causante de la reducción de la actividad catalítica al aumentar la concentración de catalizador o de monómero, por sobre la desactivación del catalizador propia de sistemas como éstos.

Al analizar el decaimiento de una reacción en que la concentración de catalizador es menor, la curva de consumo de etileno mostró un comportamiento relativamente constante y, por lo tanto, mejor, donde sin duda se pueden apreciar los efectos propios del catalizador, cocatalizador en el comportamiento catalítico, así como también de otros componentes del sistema.



**Figura 26.-** Cinética de polimerización utilizando el sistema catalítico  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , Condiciones de polimerización: Temperatura =  $60^\circ\text{C}$ ; Agitación = 600 rpm;  $\text{Al}/\text{Zr} = 6.000$ ; Presión = 2 bar; Tiempo = 30 min.

Los valores de viscosidad intrínseca obtenidos de los polímeros al variar la concentración de etileno, se muestran en la Tabla 3. Sus magnitudes indican que el cambio en la concentración de etileno no influye en el peso molecular del polímero.

**Tabla 3.-** Influencia de la concentración de etileno en la actividad catalítica y el peso molecular. <sup>(a)</sup>

Muestra	Presión [bar]	Concentración C <sub>2</sub> [mol/L]*	Rendimiento [g]	Actividad x 10 <sup>-3</sup> [kg/molZr*h*bar]	Viscosidad Intrínseca [η] [dL/g]
Het-8	1,2	0,078	20	95,2	-
Het-9	1,4	0,09	19	77,5	-
Het-10	1,4	0,09	18	73,5	2,2
Het-11	2	0,13	20	57,1	2,2
Het-12	3	0,20	22	41,9	2,0
Het-13	5	0,33	23	26,3	-
Het-14	5	0,33	22	25,1	2,1

Condiciones de polimerización: mol Zr = 3x5·10<sup>-7</sup>; Tiempo = 30 min; T = 60 °C; Agitación = 600 rpm; Al/Zr = 6.000 (a) Representado por los valores de viscosidad intrínseca [η].

\* determinada como se muestra en el Anexo B.

El grado de polimerización  $\bar{X}_n$  es la razón entre la constante de propagación y las de terminaciones según la Ecuación 14.<sup>97</sup>

$$\bar{X} = k_p * [M] / k_{IM} * [M] + k_{\beta H} + k_{IAI MAO} * [Al]_{MAO} + k_{IAI TMA} [Al]_{TMA} + k_{IH_2} * [H_2] + \dots (14)$$

Donde  $k_p$ ,  $k_{\beta H}$ ,  $k_{IM}$ ,  $k_{IAI MAO}$ ,  $k_{IAI TMA}$  y  $k_{IH_2}$  son las constantes de propagación,  $\beta$ -hidrógeno eliminación y constantes de transferencia de cadena al monómero, metilaluminoxano, trimetilaluminio y hidrógeno, respectivamente y  $[M]$ ,  $[Al]_{MAO}$ ,  $[Al]_{TMA}$  y  $[H_2]$  son las concentraciones de monómero, metilaluminoxano, trimetilaluminio e hidrógeno respectivamente.

De acuerdo a los mecanismos de polimerización discutidos en la revisión bibliográfica, el propio monómero puede actuar como agente de transferencia

de cadena y, de este modo, participa directamente en la ecuación que da cuenta del número promedio, del grado de polimerización ( $\bar{X}_n$ ). El denominador de la Ecuación 14, el cual, es la suma de las contribuciones de las reacciones de transferencia y/o terminación de cadena, pueden o no ser dominadas por el término  $k_{IM}[M]$ . Si esto no es así, entonces la concentración de monómero  $[M]$  podría tener una influencia en el grado de polimerización y de este modo en el peso molecular. No obstante, si la transferencia de cadena al monómero es el mecanismo principal de terminación, entonces los otros términos, excepto  $k_{IM}^*[M]$  en el denominador, pueden ser ignorados y el grado de polimerización sería aproximadamente igual a  $k_p/k_{IM}$ , y en consecuencia, independiente de la concentración de monómero.

De acuerdo a lo anterior los resultados de viscosidad intrínseca mostrados en la Tabla 3, indicarían que la reacción de transferencia al monómero es el principal mecanismo de terminación, puesto que la concentración de etileno no tiene efecto en el peso molecular.

Publicaciones recientes muestran que la influencia de la concentración del monómero en el peso molecular del polímero, depende principalmente de la naturaleza del precatalizador, así por ejemplo, el complejo  $Cp_2HfCl_2$  en presencia de MAO, ha mostrado un aumento en el peso molecular al aumentar la presión de monómero.<sup>97</sup> Un comportamiento similar muestran los complejos con ligantes del tipo borato benceno.<sup>55</sup>

**Agitación:** Para corroborar si el decaimiento que se observa en la actividad catalítica, es debido principalmente a problemas difusionales, se estudió el efecto de la agitación en el medio de reacción, puesto que a mayor velocidad de agitación se puede romper la aglomeración del polímero y se espera que aumente la posibilidad de interacción del monómero con los centros activos existentes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.



En esta Tabla se observa que una mayor agitación del sistema produce una mayor cantidad de polímero. Esto se debe a que existe una mejor transferencia de calor y de materia. Lo que demuestra efectivamente que existe un problema difusional que puede ser solucionado mediante una apropiada agitación del medio; sin embargo, a velocidades altas, por ejemplo, 1.000 rpm, se tiene que, aún cuando la actividad es mayor, se presentan problemas de control de temperatura debido al alto carácter exotérmico de la reacción, asociada al mayor consumo de monómero.

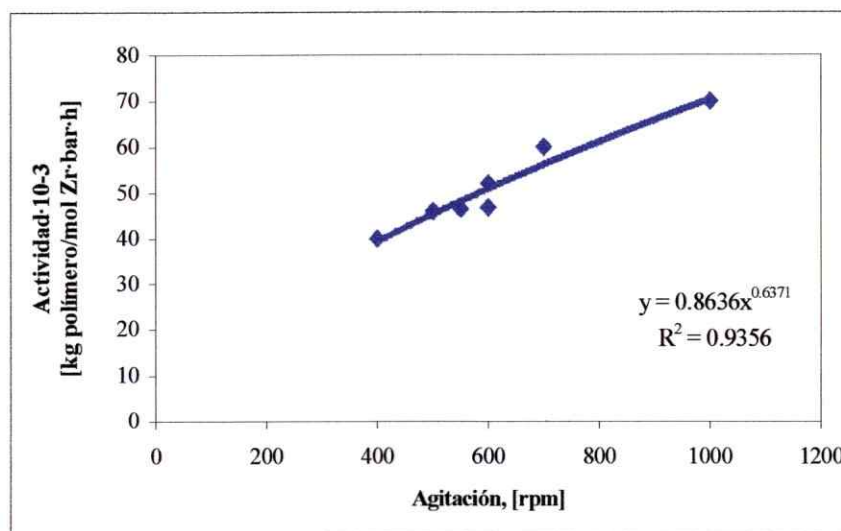
**Tabla 4.-** Influencia de la agitación en la actividad catalítica y peso molecular.<sup>(a)</sup>

Muestra	Agitación ( $\Omega$ ) [rpm]	Rendimiento [g]	Actividad [kg/molZr*h*bar] $\times 10^{-3}$	Viscosidad Intrínseca [ $\eta$ ] [dL/g]
Het-15	400	13	40,6	2,3
Het-16	500	14	43,7	1,9
Het-17	550	15	47,0	2,1
Het-18	600	17	53,1	-
Het-19	700	19	59,4	2,1
Het-20	1.000	23	72,0	2.2

Condiciones de Operación: mol Zr=  $3,2 \times 10^{-7}$ ; Tiempo = 30 min.; Temperatura = 60 °C; Presión = 2 bar; Al/Zr = 6.000 (a) Representado por los valores de viscosidad intrínseca [ $\eta$ ].

El resultado es una reacción donde el control de la temperatura se dificulta y el consumo de monómero es variable por lo que se concluye que se debe trabajar con una agitación intermedia.

El efecto de la agitación se aprecia más claramente en la Figura 27 en donde se observa la tendencia de un aumento en la actividad catalítica a mayor agitación. También se presenta la ecuación que correlaciona la actividad catalítica con la agitación. Se tiene que es una ecuación potencial de la forma:  $A = 0,8636 \cdot \Omega^{0,6371}$ , con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.94$ .



**Figura 27.-** Efecto de la agitación en la actividad catalítica. Condiciones de reacción: Presión = 2 bar; Temperatura = 60 °C; mol Zr =  $3,2 \times 10^{-7}$ ; Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min).

En cuanto al peso molecular, se puede observar que no varía al aumentar la agitación. Esto era esperado, ya que al mejorar los problemas difusionales de transferencia de masa y calor, sólo se facilita la difusión del monómero al medio de reacción y de acuerdo al análisis del grado de polimerización (Ecuación 14) éste resulta ser independiente de la concentración de etileno.

**Temperatura:** Los resultados del estudio del efecto de la temperatura de polimerización en la actividad catalítica se muestran en la Tabla 5 y Figura 28. Se observa que al aumentar la temperatura de reacción aumenta la actividad catalítica.

Este aumento se puede explicar por dos razones:

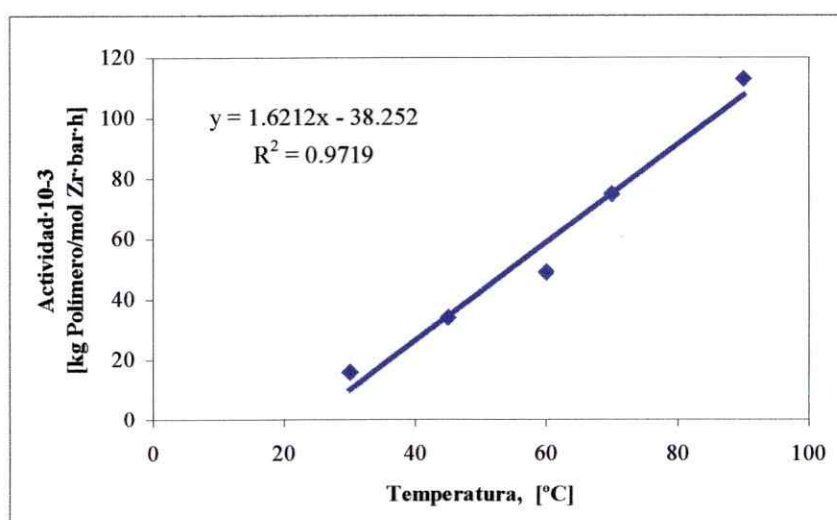
- Mayor solubilidad del polímero formado en el medio de reacción, mejorando la transferencia de masa.
- Aumento en la constante cinética de reacción.

La mayor solubilidad del polímero se debe a que, a mayor temperatura el sólido se disuelve mejor, y también a que, el peso molecular del polímero obtenido es inferior, debido a que a altas temperaturas se favorecen las reacciones de terminación de cadena.

**Tabla 5.-** Influencia de la temperatura en la actividad catalítica y peso molecular.<sup>(a)</sup>

Muestra	Temperatura [°C]	Rendimiento [g]	Actividad $\times 10^{-3}$ [kg/molZr*h*bar]	Viscosidad Intrínseca [ $\eta$ ] [dL/g]
Het-21	30	4	12,5	2,4
Het-22	30	6	18,7	-
Het-23	45	11	34,4	2,3
Het-25	60	16	50,0	-
Het-26	60	15	46,8	2,2
Het-27	70	27	84,4	2,0
Het-28	90	28	87,5	1,5
Het-29	90	28	87,5	1,4

Condiciones de Polimerización: mol Zr =  $3,2 \times 10^{-7}$ ; Presión = 2 bar; Agitación = 600 rpm; Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min. (a) Representado por los valores de viscosidad intrínseca [ $\eta$ ].



**Figura 28:** Efecto de la temperatura en la actividad catalítica. Condiciones de Polimerización: Presión = 2 bar; Agitación = 600 rpm; mol Zr =  $3,2 \times 10^{-7}$ ; Al/Zr = 6000; Tiempo = 30 min.

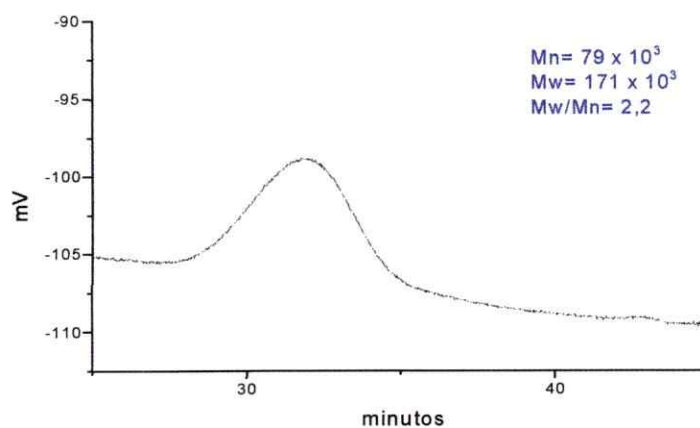
En la Figura 28, se presenta la ecuación que correlaciona la actividad catalítica con la temperatura, en las condiciones y intervalo estudiado. Se encontró que hay una tendencia creciente y lineal, de la forma:  $A = 1,6212 \cdot T - 38,252$ , con un alto coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,97$ . Sin embargo, se debe tener en cuenta no sólo la actividad catalítica, sino también las propiedades del polímero formado; puesto que se tiene una gran cantidad de polímero, pero con propiedades no deseadas como por ejemplo, bajo peso molecular.

Al evaluar los resultados de viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de los polímeros obtenidos a diferentes temperaturas de reacción (Tabla 5), se observa, una disminución de  $[\eta]$  al aumentar la temperatura, lo que llevaría a una disminución del peso molecular del polímero obtenido. Esto se puede explicar, por el hecho de que un aumento de la temperatura favorecería las reacciones de transferencia y por lo tanto de terminación de cadena.

### **3.1.2 Distribución de Pesos Moleculares y Grado de Cristalinidad de los Homopolímeros Obtenidos**

Además de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  determinada para la mayoría de los polímeros sintetizados en este estudio, se consideró necesario determinar la distribución de pesos moleculares, y el grado de cristalinidad de algunos polímeros obtenidos.

En la Figura 29, se presenta una curva típica de distribución de pesos moleculares obtenido por GPC, para homopolímeros de etileno sintetizados con catalizadores metallocenos.

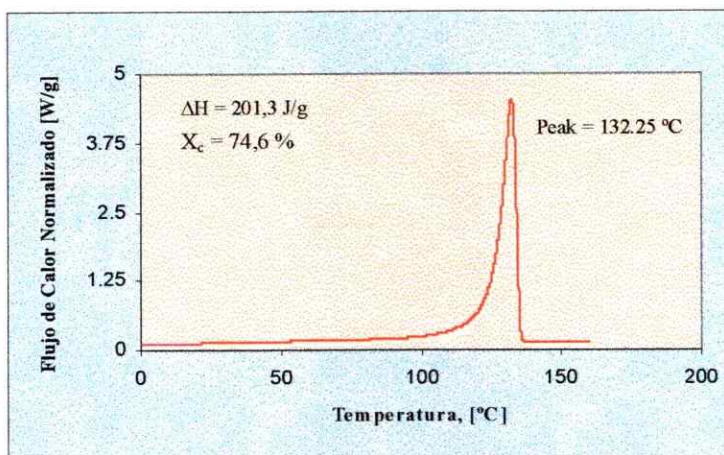


**Figura 29.-** Curva de GPC para homopolímero de etileno (muestra Het-5, Tabla 2).

En ella, se observa una distribución de peso molecular estrecha con índice de polidispersidad del orden de 2 característico de polímeros obtenidos con catalizadores metallocenos.

Con respecto a las propiedades térmicas de los polietilenos obtenidos, en la Figura 30, se muestra la curva de DSC de la muestra Het-27, referida en la Tabla 5, y da cuenta como se esperaba de un pico de fusión con un máximo en 132 °C y una cristalinidad de 75% característica del polietileno lineal. El grado de cristalinidad no se ve influenciado por ninguna de las variables antes estudiadas, ya que, los cambios efectuados en las condiciones de polimerización, no facilitan la ramificación del polímero, por lo que en todos los casos se obtienen polímeros de estructura lineal.





**Figura 30.-** Curva de DSC para polietileno de alta densidad, (muestra Het-27).

El conocimiento del sistema catalítico  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{C}_2\text{H}_4$ , permitió evaluar el segundo sistema de interés ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{C}_2\text{H}_4$ ) en las mejores condiciones encontradas ( $5,0 \times 10^{-7}$  mol de Zr, presión 2 bar, temperatura 60 °C, agitación 600 rpm y razón Al/Zr = 6.000). Los resultados de las reacciones muestran actividades para este sistema del orden de 35.000 kgPolímero/molZr $\cdot$ h $\cdot$ bar, valores que se asemejan al comportamiento del primer sistema. No se observaron cambios significativos en las propiedades del polímero como temperatura de fusión, peso molecular y grado de cristalinidad.

### 3.1.3 Copolímeros de Etileno con $\alpha$ -Olefinas

Como fue descrito en la revisión bibliográfica, la búsqueda de nuevos materiales a base de poliolefinas, utilizando sistemas catalíticos del tipo metalloceno, ha estado centrada principalmente en estudios de reacciones de copolimerización de etileno con una amplia variedad de olefinas, como por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-hexadeceno, dienos, monómeros cíclicos, estireno y monómeros polares.

En esta sección del capítulo se presentan los resultados del estudio sobre el comportamiento catalítico de los sistemas  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , en las reacciones de copolimerización de etileno con 1-hexeno y 1-octadeceno. Se evalúan los efectos propios de la estructura de los catalizadores metallocenos racémicos en la incorporación de estos monómeros a la cadena de polímero. Se determina el contenido de ramificación a la cadena principal, uniformidad de las ramificaciones, el peso molecular, su distribución, y su efecto en las propiedades tales como temperatura de fusión y cristalinidad del polímero.

### **3.1.3.1 Estudio Preliminar del Comportamiento Catalítico y Propiedades de los Copolímeros Formados**

En la Tabla 6, se presentan los primeros resultados obtenidos de reacciones de síntesis de copolímeros de etileno con 1-hexeno y etileno con 1-octadeceno, usando los sistemas catalíticos:  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . Estas reacciones fueron realizadas en reactor de vidrio, a una presión de 1,6 bar, temperatura de 60 °C, concentración de Zr de  $1,9 \times 10^{-6}$  mol. en un volumen total de 250 mL.

En este estudio, como se puede ver en la Tabla 6, se consideraron variaciones en la concentración del comonómero presente en el reactor hasta valores de aproximadamente 0,6 mol comonómero/L, manteniendo las condiciones de reacción constantes.

Los resultados indican que:

- Existe un incremento de la actividad de los catalizadores en presencia de comonómeros (1-hexeno ó 1-octadeceno).
- En comparación con el catalizador  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ , el incremento en la actividad catalítica que experimentó el catalizador  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  resultó ser mayor para ambos comonómeros en todo el rango de concentraciones estudiadas.

- Se produce una mayor incorporación de 1-octadeceno en la cadena de polímero con el catalizador  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ .
- Los copolímeros de etileno-1-hexeno obtenidos con ambos catalizadores no mostraron diferencias considerables en el contenido de comonómero, especialmente a concentraciones elevadas.

**Tabla 6.-** Efecto de la concentración de comonómero en la actividad catalítica y contenido de ramificación en la cadena de polímero.

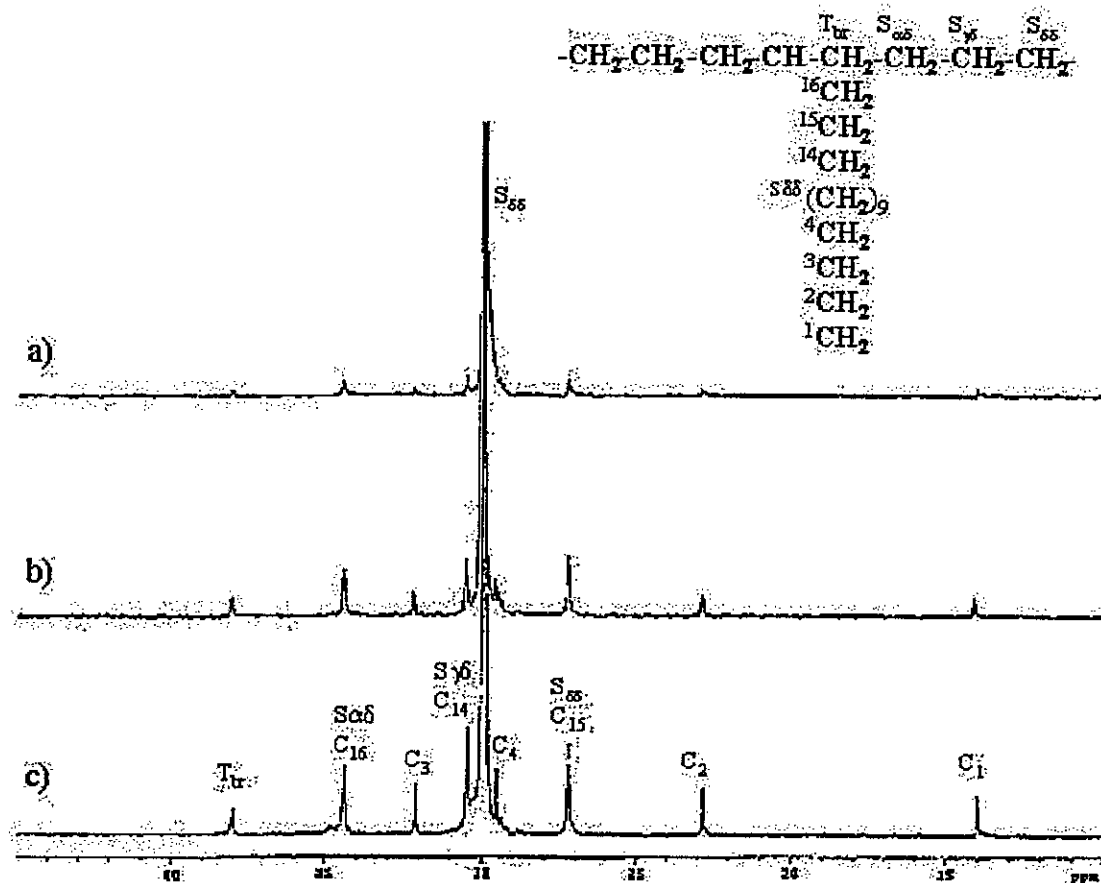
	$\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$			$\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$	
	[Comonómero] mol/L	Actividad $\cdot 10^{-3}$ ( <sup>a</sup> )	Comonómero Incorporado en %mol ( <sup>*</sup> )	Actividad $\cdot 10^{-3}$ ( <sup>a</sup> )	Comonómero Incorporado en % mol ( <sup>*</sup> )
1-Octadeceno	0	18,4	0	17,1	0
	0,06	32,3	1,1	24,0	1,8
	0,12	48,2	2,4	33,9	4,0
	0,23	56,6	4,7	-	-
	0,33	62,0	5,7	29,0	8,4
	0,48	41,0	6,4	-	-
1-Hexeno	0,16	35,1	4,2	18,0	6,2
	0,31	49,0	9,1	31,0	8,7
	0,45	42,0	12,0	-	-
	0,59	28,1	14,3	19,0	14,9

Condiciones de Reacción:  $[\text{Zr}] = 7,6 \times 10^{-6}$  mol/L;  $\text{Al/Zr} = 2620$ ; Temperatura = 60 °C; Tiempo de Polimerización = 30 min; Presión de etileno = 1,6 bar,  $[\text{etileno}] = 0,10$  mol/L. (<sup>a</sup>) Actividad Catalítica = kg/molZr\*h\*bar; (<sup>\*</sup>) Por RMN de  $^{13}\text{C}$ .

El aumento en la actividad catalítica mostrada por estos sistemas con respecto a la homopolimerización de etileno, se atribuye a que el mayor tamaño del comonómero, por ejemplo,  $\text{C}_{18}$ , produce una mayor separación de cargas en el par iónico  $[\text{X(Ind)}_2\text{ZrCH}_3^+ \text{---} \text{C}_{18}\text{---} \text{Cl}_2\text{MAO}^-]$ , con  $\text{X} = \text{Me}_2\text{Si-};$   $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , lo que facilita el acceso del etileno al sitio de reacción. Estudios teóricos,<sup>100</sup> avalan este fenómeno, mostrando que la inserción de una molécula de etileno después de la incorporación de un comonómero es energéticamente más favorable.



**Contenido de Comonomero Incorporado:** El contenido de comonomero incorporado a la cadena de polímero fue determinado por espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Los resultados se detallan en la Tabla 6. En la Figura 31 se muestran espectros típicos de los copolímeros de etileno-1-octadeceno de diferentes porcentajes de incorporación obtenidos con el catalizador  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . En estos, el pico que aparece a 38,2 ppm,  $T_{br}$ , da cuenta de la ramificación lateral asociada a la incorporación de 1-octadeceno. Como se puede ver, la intensidad de este pico, se incrementa a mayor contenido de comonomero incorporado, (Figura 31a, b, c). Además, se determinó (para todos los porcentajes) que las ramificaciones están aisladas entre las unidades de etileno y no hay secuencias tipo bloque en las cadenas de polímero. Similares resultados fueron obtenidos en los copolímeros etileno-1-hexeno. Para otras  $\alpha$ -olefinas, características semejantes han sido reportadas.<sup>101</sup>



**Figura 31** .- Espectros RMN de  $C^{13}$  de copolímeros de etileno-1-octadeceno, con diferentes %mol de comonómero incorporado: a) 1,5 % mol, b) 4,7 % mol, c) 5,7 % mol.

Al evaluar y comparar el porcentaje de comonómero incorporado en la cadena de polímero con estos catalizadores, se encontró que el 1-hexeno es incorporado en similares porcentajes por ambos sistemas catalíticos. Sin embargo, en presencia de 1-octadeceno se observan diferencias significativas: El sistema  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCH}_3^+ \text{Cl}_2\text{MAO}^-]$  incorpora más comonómero que el sistema  $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCH}_3^+ \text{Cl}_2\text{MAO}^-]$ , (8,4 % mol, comparado a 5,7 % mol para una misma concentración inicial de 0,33 mol/L). Este comportamiento se puede explicar también sobre la base de análisis experimentales y teóricos de los catalizadores.

Brintzinger y colaboradores <sup>102</sup>, han realizado estudios experimentales que utilizan a las constantes de equilibrio de formación de complejos de circonocenos monometilados y monoclorados, desde los respectivos complejos diclorados y  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  como una medida de la densidad electrónica del circonio. Estas investigaciones muestran que el catalizador  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  presenta una menor densidad electrónica en el centro metálico (mayor carga positiva) que su homólogo con puente de etilo. Adicionalmente, parámetros geométricos descritos en literatura para los dos complejos muestran que el ángulo de apertura entre los anillos para la coordinación del monómero, definido por la intersección de la tangentes que pasan por el metal de transición y tocan la parte más externa de la superficie de Van der Waals de los sustituyentes o átomos de hidrógenos de los anillos, tiene un valor de  $95^\circ$  en el complejo  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ .<sup>103</sup> y  $99^\circ$  en el complejo  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ .<sup>104</sup> Estos dos parámetros; un puente más corto que origina un ángulo mayor y la mayor carga positiva del centro metálico, permiten una mejor aproximación de la  $\alpha$ -olefina al sitio catalítico, (favorece el proceso de coordinación del comonómero) y a su vez retarda la siguiente inserción del etileno con la consecuente mayor incorporación de comonómero a la cadena de polímero. Cuando el comonómero es 1-hexeno, debido a su menor tamaño, las diferencias entre ambos catalizadores asociadas al entorno estérico del sitio de coordinación se minimizan y como consecuencia da incorporaciones de 1-hexeno similares.

**Peso molecular:** En general y como se muestra en la Tabla 7, se encontró que el peso molecular, disminuye al incrementar el contenido de comonómero en la cadena de polímero. Por ejemplo, los productos obtenidos con el catalizador  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , el peso molecular ( $\bar{M}_w$ ) disminuye de 143.000 g/mol para una concentración inicial de 0,06 mol/L (1,1 % mol de comonómero incorporado) a 69.000 g/mol para una concentración de 0,48 mol/L de 1-octadeceno con una incorporación de 6,4 % mol. Se observaron cambios importantes en los productos obtenidos con el catalizador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ . En

todos los polímeros la distribución de peso molecular es estrecha ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2,3$ ) como es característico de este tipo de catalizadores. El efecto del comonómero en el peso molecular se puede deber a una disminución de la razón de velocidades de propagación/terminación, asociada a terminaciones  $\beta$ , dado que las  $\alpha$ -olefinas favorecen la estabilización del intermediario de cuatro centros, y la ramificación hace más lábil el hidrógeno  $\beta$  por encontrarse ligado a un carbono terciario.<sup>105</sup> También pueden ocurrir reacciones de terminación por transferencia al monómero.

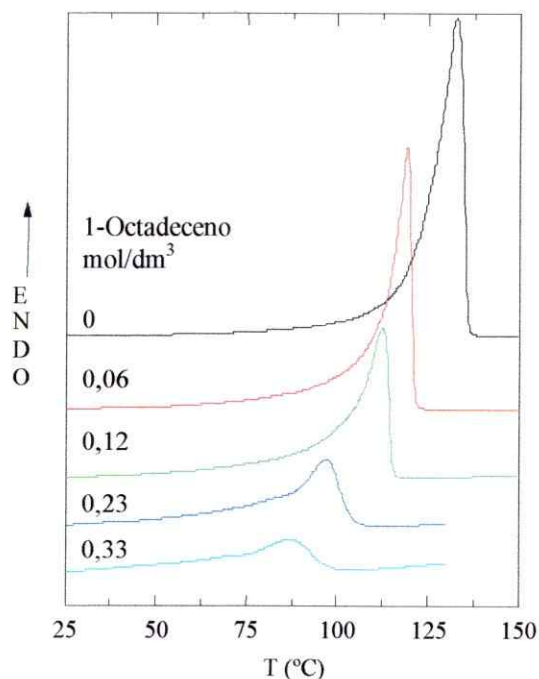
**Tabla 7.-**Efecto de la concentración de comonómero en las propiedades del polímero obtenido.

	[Comonómero] mol/L C <sub>18</sub>	Comonómero Incorporado en %mol (*)	Tf °C	$\bar{M}_w$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Viscosidad Intrínseca [ $\eta$ ] dL/g
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0	0	132	291	3,0	2,7
	0,06	1,1	120	152	2,5	2,0
	0,12	2,4	113	134	2,3	1,8
	0,23	4,7	97	119	2,3	1,5
	0,33	5,7	88	96	2,1	1,2
	0,48	6,4	-	69	2,6	-
Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0	0	132	320	2,5	3,1
	0,06	1,8	115	200	2,3	2,2
	0,12	4,0	104	135	2,5	1,9
	0,23	-	80	-	-	-
	0,33	8,4	-	105	2,4	1,4
	0,48	-	-	-	-	-

Condiciones de Reacción: [Zr] =  $7,6 \times 10^{-6}$  mol/L; Al/Zr = 2.600; Temperatura = 60 °C; Tiempo de Polimerización = 30 min; Presión de etileno = 1,6 bar, [etileno] = 0,10 mol/L.; (\*) Determinado por <sup>13</sup>C RMN

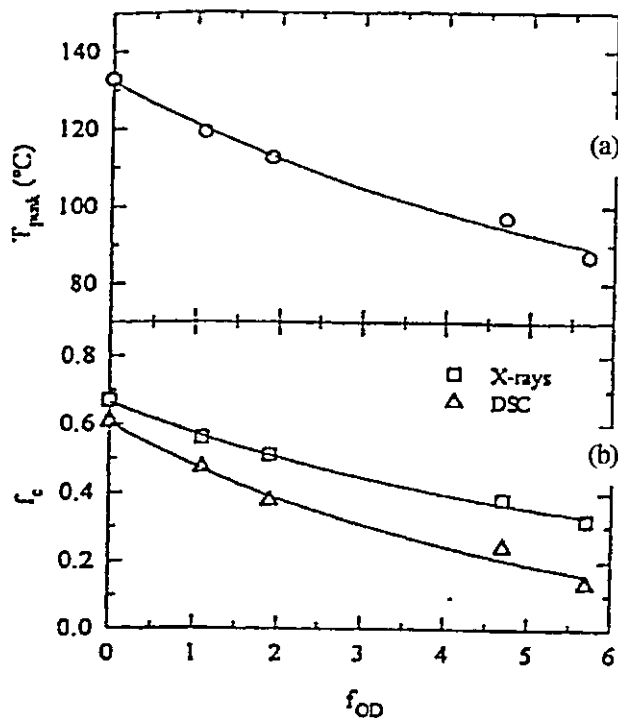
**Temperatura de Fusión y Cristalinidad:** En la Tabla 7, se muestran los valores de temperatura de fusión de los copolímeros obtenidos a partir de diferentes concentraciones de comonómero usando ambos catalizadores, además, en la Figura 32 se muestran las curvas de DSC de los copolímeros de etileno-1-octadeceno obtenidas utilizando el catalizador rac-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO. Como se espera la temperatura de fusión y las entalpías disminuyen con el incremento del contenido de comonómero en la cadena de polímero. Esta

variación también se puede ver en la Figura 33a. Estos resultados son muy cercanos a los reportados por otros autores, que emplean también catalizadores homogéneos.<sup>106,107</sup>



**Figura 32 .-** Curvas de fusión de copolímeros de etileno-1-octadeceno, sintetizados con el sistema  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , en las condiciones mostradas en Tabla 7.

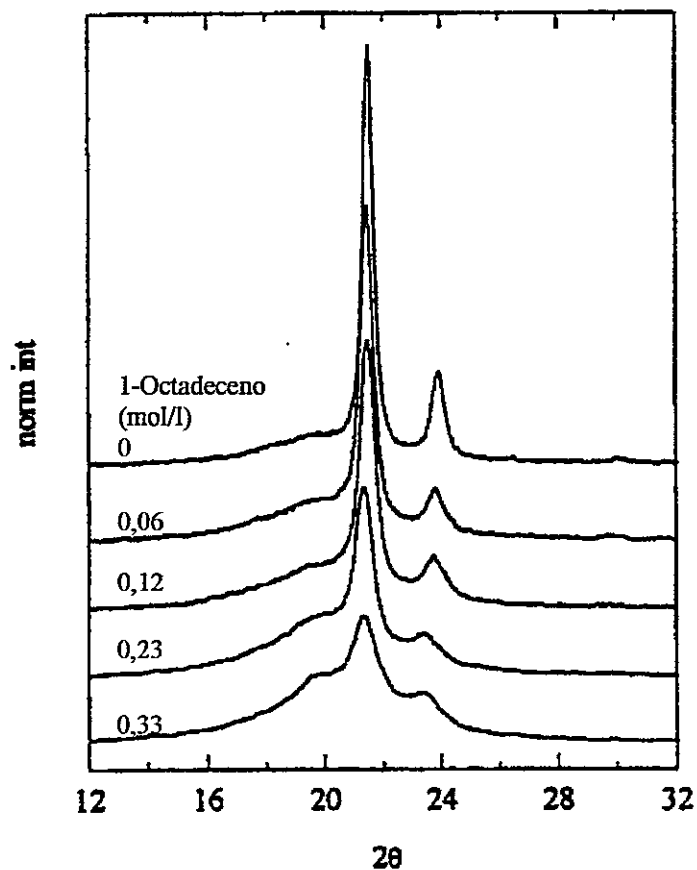
Observando las curvas de fusión (área de cada pico), se puede ver que la fusión de los copolímeros con mayor contenido de comonómero (del orden de 5,7 mol %), se extiende a temperaturas menores de 25 °C. El grado de cristalinidad fue calculado usando dichas entalpías tomadas hasta una temperatura de 25 °C y los resultados son mostrados en la Figura 33b. Estos valores difieren de algunos reportados previamente,<sup>107, 108</sup> probablemente debido a la incertidumbre asociada a la línea base y a que sólo se consideró la entalpía sobre 25 °C, para poder comparar estos resultados (obtenidos de DSC), con otras determinaciones de cristalinidad, tal como las hechas por difracción de rayos x, que se realizan temperatura ambiente.



**Figura 33** .- (a) Variación del pico de temperatura de fusión y (b) Variación de la fracción cristalina,  $f_c$  determinados por rayos X y DSC, como función del contenido de comonómero,  $f_{OD}$  de copolímeros obtenidos con el catalizador  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ .

Los difractogramas de los copolímeros etileno-1-octadeceno, obtenidos con este mismo catalizador se muestran en la Figura 34. Se observa que todos los copolímeros exhiben las reflexiones 110 y 200 a  $2\theta = 20,45$  y  $23,88$  respectivamente, características de la celda ortorrómbica del polietileno lineal, a pesar del desplazamiento en su posición debido a la expansión de la celda unitaria en copolímeros con altos contenidos de comonómero. Evidentemente, la cristalinidad decrece mucho con el incremento del contenido de comonómero. Los valores se muestran en la Figura 33b y se comparan con las cristalinidades obtenidas a partir de las entalpías de fusión. Como es usual para copolímeros de etileno, los valores determinados por rayos X, son mayores que los de DSC

y las diferencias en estas determinaciones se acentúan al aumentar el contenido de comonómero incorporado.



**Figura 34.-** Difractograma de Rayos-X, registrado a temperatura ambiente y normalizado a la misma intensidad total para las diferente muestras.

### 3.1.4 Nuevas Condiciones de Copolimerización

Teniendo en consideración que las condiciones de reacción, particularmente la concentración de catalizador y de monómero, afectan considerablemente la actividad catalítica debido a efectos difusionales del monómero en el medio de reacción. Se propuso realizar copolimerizaciones con los sistemas catalíticos en cuestión, en las condiciones más óptimas definidas del estudio de parámetros de reacción (Sección 3.1.1), éstas son: Concentración de etileno 0,13 mol/L, (2 bar); temperatura, 60 °C, Al/Zr = 6.000, [Zr] =  $1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; agitación 600 rpm; solvente = tolueno; volumen total = 500 mL, tiempo de reacción 30 min. En estas condiciones, se puede observar con mayor claridad los efectos de nuevos componentes del sistema catalítico como por ejemplo, la presencia de un comonómero.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de reacciones de copolimerización de etileno con 1-hexeno y etileno con 1-octadeceno, utilizando condiciones de polimerización optimizadas. Un exhaustivo estudio de la concentración de los monómeros en la reacción y su influencia en la actividad catalítica, punto de fusión y peso molecular de los copolímeros obtenidos se muestran y se discuten.



### 3.1.4.1 Estudio de Comportamiento Catalítico

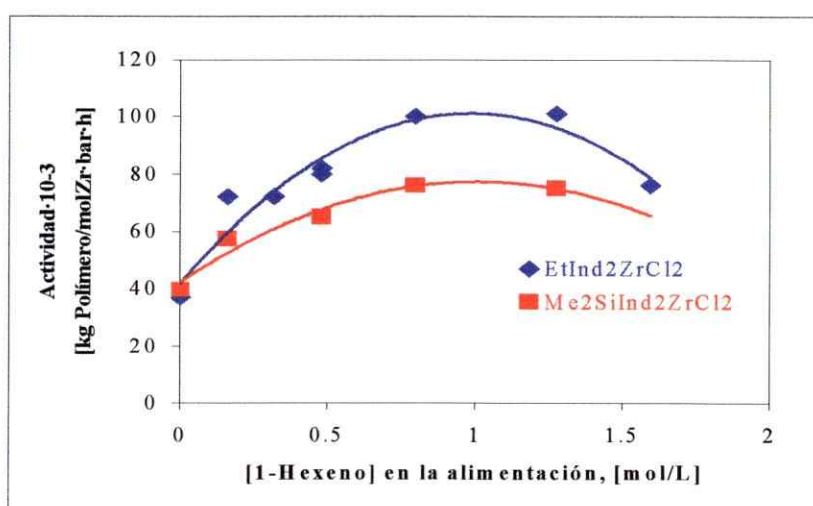
Los resultados del comportamiento catalítico en presencia del comonómero y su efecto en la viscosidad intrínseca, y temperatura de fusión del polímero se detallan en la Tabla 8.

**Tabla 8.-** Influencia de la concentración del comonómero en la actividad catalítica, peso molecular<sup>(a)</sup> y temperatura de fusión de los polímeros obtenidos con los sistemas rac-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO y rac-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO.

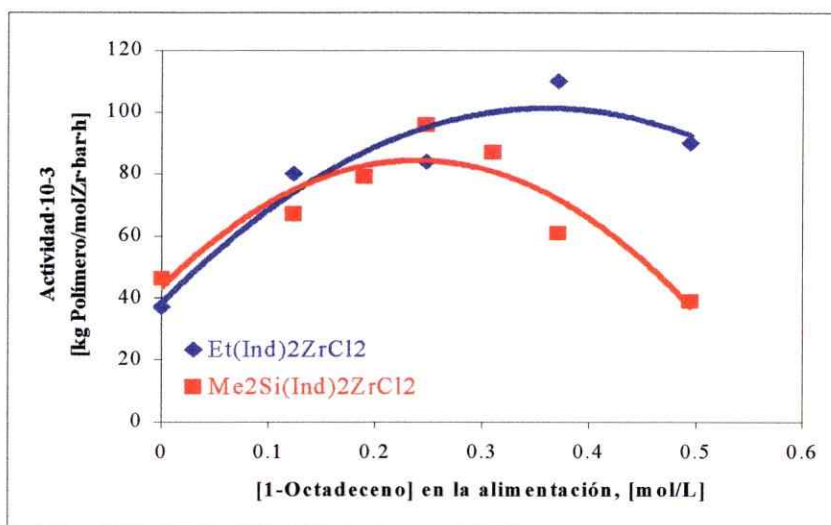
Tipo de Catalizador	Comonómero	Concentración Comonómero [mol/L]	Rend. [g]	Actividad x 10 <sup>-3</sup> [kg/molhbar]	Viscosidad Intrínseca[η] [dL/g]	T <sub>f</sub> [°C]	
	Het-5	0,00	20	36,4	2,6	132	
<i>Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub></i>	1-Hexeno	0,16	39	71,0	1,6	110	
		0,21	41	74,5	1,6	92	
		0,32	42	76,4	1,4	86	
		0,48	43	78,2	1,3	74	
		0,80	56	102,0	1,0	48	
		1,28	57	104,0	0,9	38	
		1,59	43	78,2	0,9	36	
	1-Octadeceno	0,12	45	82,0	1,6	109	
		0,25	47	85,5	-	93	
		0,37	62	113,0	1,2	70	
		0,49	52	94,5	1,2	71	
		0,74	47	85,5	0,9	23	
		Hme-1	0,00	21	38,2	3,4	132
	<i>Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub></i>	1-Hexeno	0,16	31	56,4	2,1	93
0,48			36	65,5	1,4	66	
0,80			42	76,3	1,2	52	
1,28			41	74,5	1,0	36	
1,59			40	73,0	0,8	Amorfo	
1-Octadeceno		0,12	36	65,5	2,0	96	
		0,19	43	78,2	1,7	88	
		0,25	52	94,5	1,6	75	
		0,31	48	87,3	1,4	75	
		0,37	33	60,0	1,5	69	
		0,49	21	38,2	1,4	67	
		0,74	17	31,0	0,9	19	

Condiciones de reacción: Presión = 2 bar, [etileno] = 0,13 mol/L; Temperatura = 60 °C; [Zr] = 1,1x10<sup>-6</sup> mol/L, Agitación = 600 rpm y Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min; (a) Representado por los valores de viscosidad intrínseca [η].

Una representación gráfica de los resultados del efecto de la concentración de comonómero en la actividad catalítica se puede observar en las Figuras 35 y 36 para ambos catalizadores en reacciones de etileno con 1-hexeno y 1-octadeceno respectivamente. El análisis de éstos, muestran que la presencia de estas  $\alpha$ -olefinas afectan el comportamiento del catalizador y lo hacen, de manera que un aumento en la concentración de comonómero, implica un incremento en la actividad catalítica, hasta alcanzar un valor máximo.



**Figura 35.-** Efecto de la concentración de 1-hexeno en la actividad catalítica, para dos catalizadores,  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ . Condiciones de polimerización: Presión = 2 bar; Temperatura = 60 °C;  $[\text{Zr}] = 1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación: 600 rpm, Al/Zr: 6.000, Tiempo = 30 min.



**Figura 36.-** Efecto de la concentración de 1-octadeceno en la actividad catalítica para dos catalizadores,  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ . Condiciones de Polimerización: Presión = 2 bar; Temperatura = 60°C;  $[\text{Zr}] = 1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación = 600 rpm; Al/Zr = 6000).

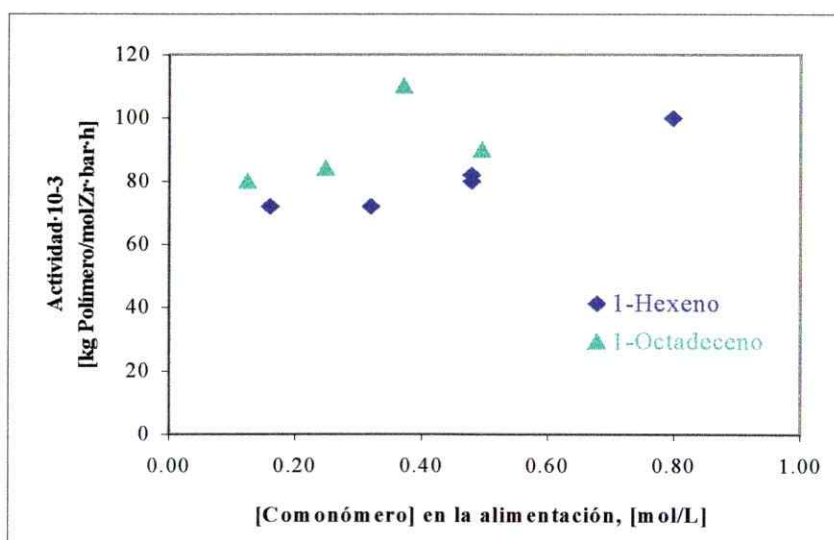
La tendencia comprueba lo observado en los estudios iniciales de este tipo de reacciones, no obstante, los valores distan sustancialmente. En todos los casos son mayores en estas nuevas condiciones de síntesis.

A las explicaciones ya dadas para este fenómeno en la primera sección de este capítulo se pueden adicionar las siguientes:

- La solubilidad del copolímero obtenido reduce las limitaciones difusionales del monómero a los centros activos (al ir aumentando las concentraciones de comonómero no se observa precipitado).
- El comonómero activa nuevos sitios catalíticos mediante una mayor afinidad con el metaloceno.
- La presencia del comonómero aumenta la solubilidad del etileno en la fase líquida, aumentando la concentración de etileno en el medio, y de esta forma su velocidad de inserción.

Además del efecto del comonómero apreciable en ambos sistemas, la actividad catalítica en todo el rango de concentraciones fue mayor para el catalizador con puente  $C_2H_4$  con respecto a su homólogo con puente  $Me_2Si$ , indicando que efectivamente la geometría y diferencias electrónicas originadas por la naturaleza del puente también tiene un efecto que es necesario elucidar.

Más adelante en la discusión se tomarán consideraciones teóricas que pueden explicar estas diferencias.



**Figura 37.-** Efecto de la concentración de comonómero en la actividad catalítica usando el catalizador  $Et(Ind)_2ZrCl_2$ . Condiciones de Polimerización: Presión = 2 bar; Temperatura = 60 °C;  $[Zr] = 1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación: 600 rpm;  $Al/Zr = 6.000$ ; Tiempo = 30 min.

El efecto del tamaño del comonómero se hace evidente al observar, por ejemplo, el comportamiento del sistema  $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2MAO$  en presencia de 1-hexeno y 1-octadeceno. En la figura 37, se presenta la actividad catalítica en función de la concentración de comonómero.

Se observa una pequeña diferencia en la actividad dependiendo de la  $\alpha$ -olefina utilizada; siendo mayor la actividad, en concentraciones bajas, para el 1-octadeceno. Esto puede tener su origen en las diferencias de tamaño de los

comonómeros en cuestión, como se mencionó antes, el mayor tamaño del 1-octadeceno puede originar una mayor separación del par iónico, facilitando la entrada del etileno y también a que el mayor tamaño de la ramificación incorporada en la cadena de polímero evita que este precipite, mejorando la transferencia del etileno en el medio de reacción. (durante la reacción con 1-octadeceno, no se observó precipitación del copolímero).

### 3.1.4.2 Incorporación de Comonómero

En Tabla 9, se presentan algunos resultados respecto del contenido de comonómero en la cadena de polímero, determinado por RMN de  $^{13}\text{C}$ . Los resultados indican que el porcentaje molar de ramificación se incrementa a medida que la concentración de  $\alpha$ -olefinas presente en el medio reacción aumenta, haciendo posible la obtención de polietilenos con altos contenidos de comonómero, del orden de 20%.

**Tabla 9.-** Efecto de la concentración de comonómero en los pesos moleculares promedio en número y en peso y en su incorporación en la cadena de polímero.

Tipo de Catalizador	Comonómero	Concentración [mol/L]	Mn $\times 10^{-3}$	Mw $\times 10^{-3}$	Mw/ Mn	Incorporación % mol
<i>Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub></i>	1-Hexeno	0,32	38	70	1,8	6,1
		1,59	29	49	1,7	20,4
	1-Octadeceno	0,31	41	64	1,6	6,3
		0,74	33	54	1,6	12,1
<i>Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub></i>	1-Hexeno	0,16	65	112	1,7	4,9
		1,59	25	41	1,6	19,4
	1-Octadeceno	0,12	54	103	1,9	3,9
		0,25	51	86	1,7	6,5
		0,49	56	81	1,4	10,2

Condiciones de Polimerización: Presión = 2 bar, [Etileno] = 0,13 mol/L; Temperatura = 60 °C; [Zr] =  $1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación = 600 rpm y Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min.

En la Figura 38 se muestra el efecto de la concentración de 1-hexeno en un rango amplio de concentración, en la incorporación de éste en la cadena de

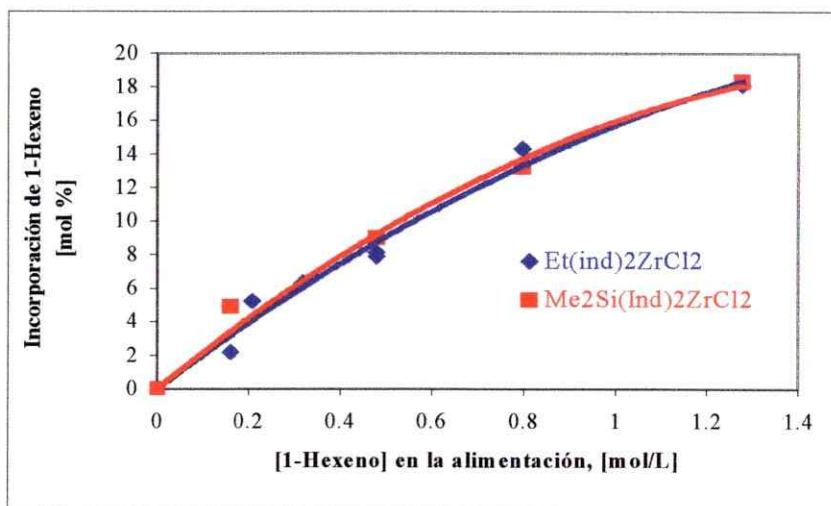


polímero, obtenido por ambos sistemas catalíticos. Se observa un mismo comportamiento para los dos catalizadores en estudio.

Las curvas ajustadas a los datos experimentales son polinomios de orden 2 con altos coeficientes de correlación:

- Catalizador  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ :  $\% \text{ Inc.} = -4,8298 \cdot [1\text{-Hexeno}]^2 + 20,524 \cdot [1\text{-Hexeno}]$ , con  $R^2 = 0.982$ .
- Catalizador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ :  $\% \text{ Inc.} = -6,3062 \cdot [1\text{-Hexeno}]^2 + 22,229 \cdot [1\text{-Hexeno}]$ , con  $R^2 = 0.987$ .

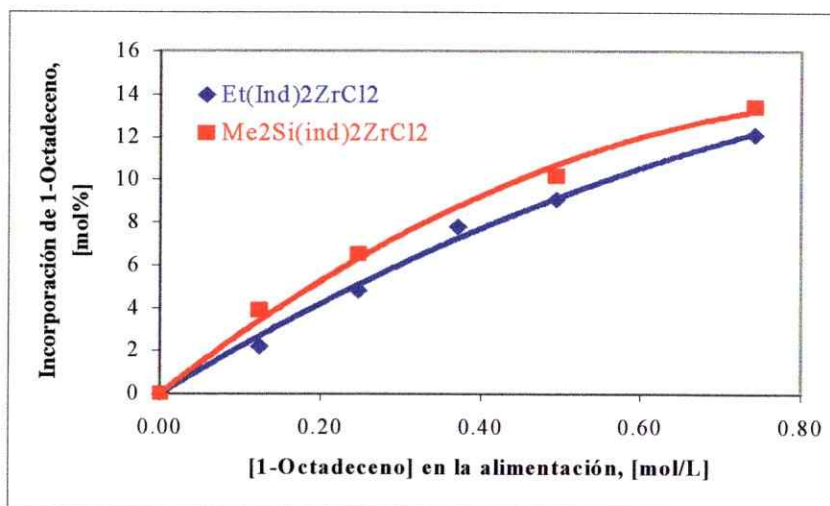
Luego, se puede predecir con muy poco error, el porcentaje de incorporación, hasta un 18 %, para las condiciones de operación utilizadas.



**Figura 38.-** Efecto de la concentración de 1-hexeno en la incorporación, para dos catalizadores,  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ . Condiciones de polimerización: Presión = 2 bar; Temperatura = 60 °C;  $[\text{Zr}] = 1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación = 600 rpm, Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min.

Por otra parte, en la Figura 39, se muestra el comportamiento de los sistemas en presencia de 1-octadeceno. Se observa como en el caso anterior que al aumentar la concentración de comonómero, el contenido de ramificación es mayor. No obstante, como se había observado y discutido en la sección

3.1.3.1, hay diferencias en el contenido de comonómero que incorporan estos catalizadores, siendo mayor la incorporación al utilizar catalizador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ .



**Figura 39.-** Efecto de la concentración de 1-octadeceno en la incorporación, para dos catalizadores,  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ . Condiciones de Polimerización: Presión = 2 bar; Temperatura = 60 °C;  $[\text{Zr}] = 1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación = 600 rpm, Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min).

Las curvas ajustadas a los datos experimentales son polinomios de orden 2 con altos coeficientes de correlación:

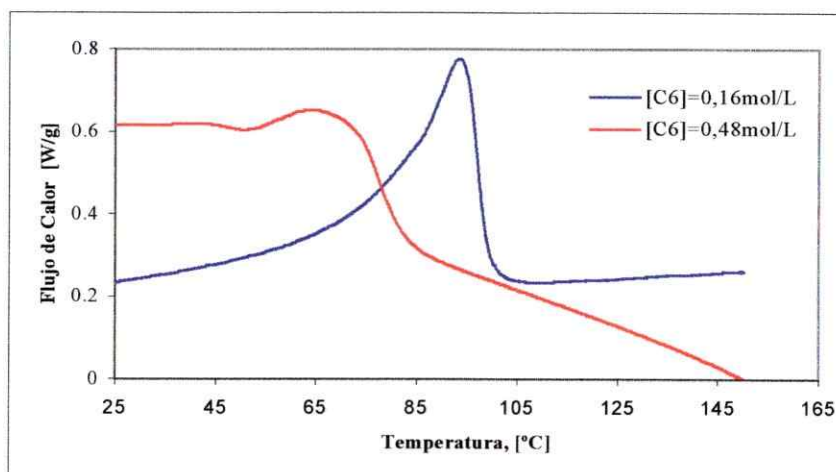
- Catalizador  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ : % Inc. =  $-8,3959 \cdot [\text{C}_{18}]^2 + 22,632 \cdot [\text{C}_{18}]$ ,  
con  $R^2 = 0.99$ .
- Catalizador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ : % Inc. =  $-15,551 \cdot [\text{C}_{18}]^2 + 29,337 \cdot [\text{C}_{18}]$ ,  
con  $R^2 = 0.99$ .

Luego es posible predecir con bastante exactitud incorporaciones hasta un orden de 12%.

### 3.1.4.3 Temperatura de Fusión y Grado de Cristalinidad

Los resultados de la caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de todos los copolímeros (utilizando ambos sistemas y diferentes comonómeros), particularmente los puntos de fusión fueron presentados en la Tabla 7. Como se comentó en la primera sección de copolimerización, se observa claramente una disminución del punto de fusión del polímero obtenido en presencia de mayor concentración de comonómero.

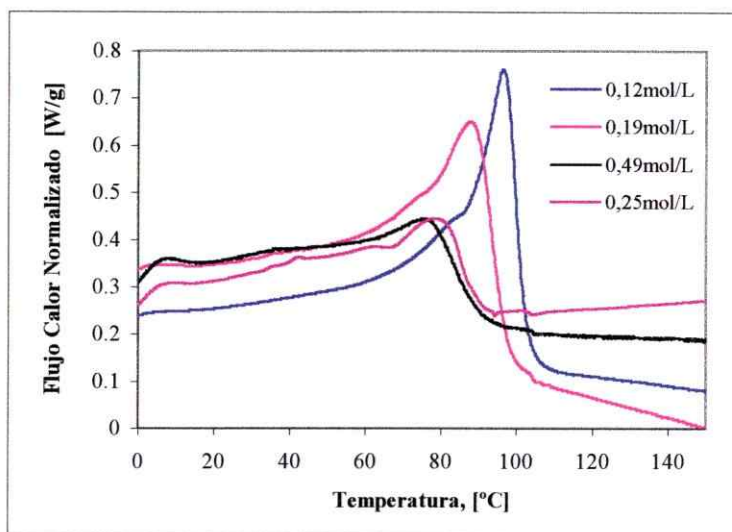
Adicionalmente, en la Figura 40 se presentan las curvas obtenidas para dos muestras de copolímeros sintetizados con diferentes concentraciones de 1-hexeno utilizando el catalizador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . Se puede ver que el pico de fusión del copolímero que tiene una mayor incorporación en la cadena de polímero, se desplaza hacia la izquierda. Es decir, la temperatura de fusión baja y, por lo tanto, la cristalinidad del copolímero disminuye.



**Figura 40.-** Curvas de DSC para copolímeros de etileno-1-hexeno, sintetizados con el catalizador  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ . Condiciones de Polimerización: Presión = 2 bar; Temperatura = 60°C;  $[\text{Zr}] = 1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación = 600 rpm,  $\text{Al/Zr} = 6.000$ ; Tiempo = 30 min.



Un comportamiento similar se observa en la Figura 40, al evaluar las curvas de DSC obtenidas, cuando se utiliza  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  como catalizador de reacciones de copolimerización de etileno con 1-octadeceno.



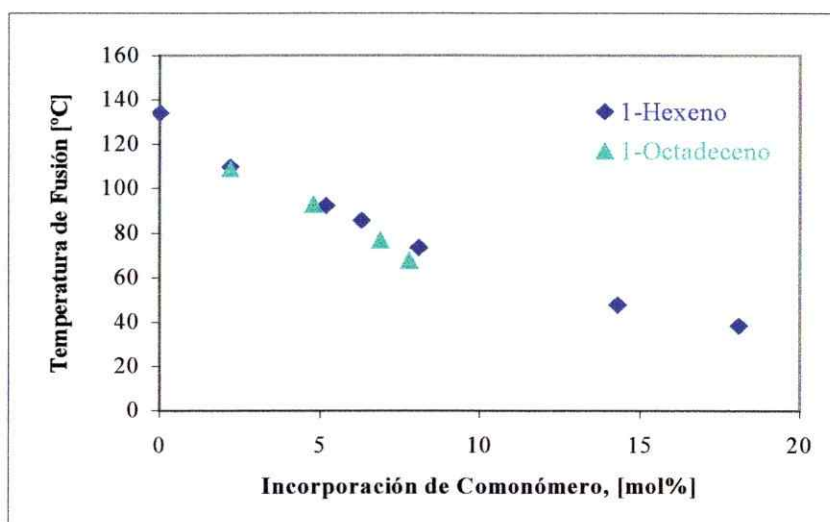
**Figura 41:** Curvas de DSC para copolímeros de etileno-1-octadeceno, sintetizados con el catalizador  $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ . Condiciones de Polimerización: Presión = 2 bar; Temperatura = 60 °C;  $[\text{Zr}] = 1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación: 600 rpm, Al/Zr = 6.000; Tiempo = 30 min.

Se puede ver cómo los picos se desplazan, presentando a su vez distribuciones más anchas. Este resultado indica que la cristalinidad disminuye con la incorporación de comonómero en la cadena, al producir un copolímero ramificado y, por lo tanto, más amorfo.

Una comparación de los resultados mostrados en la Figura 41 con aquellos obtenidos en la primera parte del estudio sobre las propiedades térmica de copolímeros de etileno-1-octadeceno obtenidos con el catalizador  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , (Figura 32), indican que estos presentan un comportamiento térmico similar, dependiente sólo del contenido de 1-octadeceno incorporado.

Finalmente, en la Figura 42, se muestra la variación de la temperatura de fusión con la incorporación de comonómero para las dos  $\alpha$ -olefinas utilizadas en reacciones con el catalizador  $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ . Se observa que la temperatura de fusión decrece con el aumento de la incorporación en el copolímero, independiente del largo de la ramificación.

Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos con copolímeros de etileno-1-buteno, etileno-1-hexeno y etileno-1-octeno con otro catalizador metalloceno.<sup>109</sup>



**Figura 42.-** Efecto de la incorporación de comonómero en la temperatura de fusión del copolímero, utilizando catalizador  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ . Condiciones de Polimerización Presión = 2 bar; Temperatura = 60 °C;  $[\text{Zr}] = 1,1 \times 10^{-6}$  mol/L; Agitación = 600 rpm, Al/Zr = 6000; Tiempo = 30 min.

La disminución de la temperatura de fusión, tiene directa relación con una reducción en el grado de cristalinidad, asociada a que las cadenas laterales distorsionan la red cristalina de polietileno y al aumentar dicho contenido evitan su cristalización, obteniéndose polímeros amorfos.

#### 3.1.4.4 Peso Molecular

Al observar los valores de viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , de los copolímeros mostrados en la Tabla 8, se puede apreciar que éstos son menores al aumentar la concentración de  $\alpha$ -olefinas en la reacción. Para lograr un mejor conocimiento del peso molecular del copolímero obtenido, y no sólo la tendencia que proporciona la viscosidad intrínseca, algunas muestras fueron analizadas por Cromatografía de Permeación de Geles (GPC).

En la Tabla 9 se resumen los valores de  $\bar{M}_n$  y  $\bar{M}_w$  y las respectivas polidispersidades para algunas de las muestras que corresponden a baja y alta concentración de comonómero en la reacción. Se observa que un aumento de la concentración de comonómero en la alimentación hace disminuir el peso molecular promedio, que es exactamente lo que se observó al determinar la viscosidad intrínseca de los copolímeros.

Se comprueba además que, los catalizadores metallocenos presentan un solo tipo de sitio activo, obteniéndose una angosta distribución de peso molecular, con un índice de polidispersidad del orden de 2, similar al homopolímero de etileno.

En general, los resultados logrados en este estudio realizado en condiciones más óptimas, corroboran los resultados presentados inicialmente y si bien no se pueden comparar directamente dado que son condiciones experimentales diferentes, bajo ciertas consideraciones como: que la razón Al/Zr no afectan la incorporación de comonómero en el rango de 2.600-6.000. Un análisis comparativo de los resultados sobre el efecto del comonómero en la actividad y el contenido de ramificación, para alta y baja concentración de catalizador se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10.-Efecto de la concentración de catalizador en la actividad catalítica y contenido de ramificación en la cadena de polímero.**

	<b>Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub></b>				<b>Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub></b>		
	[Monómeros] mol/L		[Zr]x10 <sup>6</sup> mol/L	Actividad *10 <sup>-3</sup> ( <sup>a</sup> )	Comonómero Incorporado en %mol	Actividad *10 <sup>-3</sup> ( <sup>a</sup> )	Comonómero Incorporado en %mol
	Etileno	α-olefina					
<b>1-Octadeceno</b>	0,10	0,12	7,6	48,2	2,4	34,0	4,0
	0,13	0,12	1,1	79,3	2,2	67,0	3,9
	0,10	0,33	7,6	62,6	5,7	29,0	8,4
	0,13	0,33	1,1	-	6,3 (*)	-	8,0 (*)
<b>1-Hexeno</b>	0,10	0,16	7,6	35,1	4,2	18,0	6,2
	0,13	0,16	1,1	72,0	2,2	57,5	4,9
	0,10	0,31	7,6	49,0	9,1	31,0	8,7
	0,13	0,32	1,1	76,0	6,1	-	7,8 (*)

Condiciones de reacción: Temperatura = 60 °C; tiempo de Polimerización = 30 min;

(\*) Comonómero incorporado determinado utilizando la ecuación de las curvas que ajustan a los datos en las Figura 37 y 38; (<sup>a</sup>) kg/molZr\*h\*bar

Cuando el comonómero es 1-octadeceno, no se observan diferencias considerables en el porcentajes de ramificación. No obstante, la actividad catalítica resultó ser aproximadamente un 50 % más baja a altas concentraciones de catalizador. En presencia de 1-hexeno, se observó un menor porcentaje de ramificación al disminuir la concentración de catalizador. Estas diferencias, pueden explicarse en los siguientes términos. Cuando se copolimeriza 1-hexeno a altas concentraciones de circonio, una gran cantidad de polímero precipita (especialmente a baja concentración de 1-hexeno) en los primeros minutos de la reacción y éste dificulta la difusión del etileno en el medio de reacción, favoreciendo la inserción del 1-hexeno. En el caso de copolimerización con 1-octadeceno esto no ocurría, porque el polímero prácticamente no precipita durante el transcurso de la reacción.

### 3.1.5 Homopolimerización de 1-Octadeceno

Algunas de las explicaciones dadas a las diferencias en el comportamiento catalítico y especialmente en el contenido de 1-octadeceno incorporado en las cadenas de polímero con los sistemas  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  y  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  se basan en la diferencia de reactividad de los catalizadores respecto de este monómero, asociada a la mayor deficiencia electrónica del Zr en el complejo  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  y también a su mayor apertura de coordinación.

Con el propósito de corroborar las diferencias asociadas con la coordinación del 1-octadeceno en estos dos catalizadores racémicos, se realizaron estudios de reacciones de homopolimerización de 1-octadeceno.

En la Tabla 11, se muestran los resultados de rendimiento, actividad catalítica y peso molecular de los polímeros obtenidos con los catalizadores  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ .

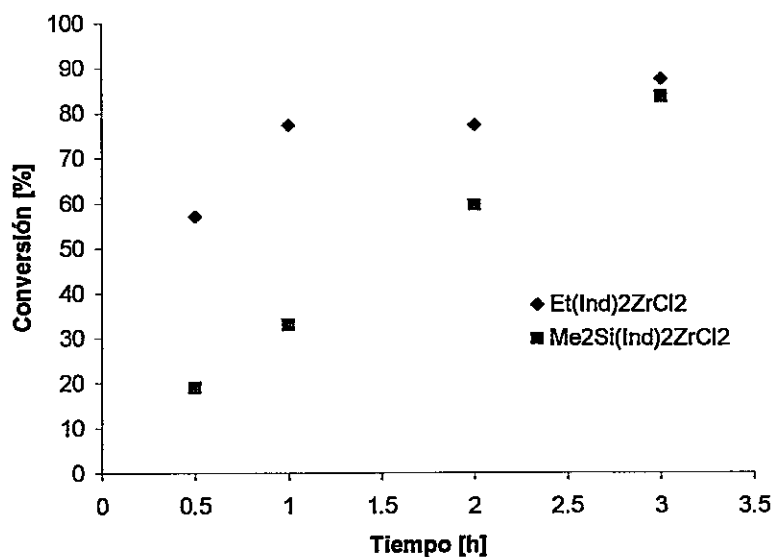
**Tabla 11.-** Comportamiento catalítico en reacciones de homopolimerización de 1-octadeceno de los catalizadores  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  y peso molecular de los polímeros obtenidos.

Metaloceno	Mol Zr $\times 10^6$	Tiempo h	Rendimiento g	Actividad *	$\bar{M}_w$ g/mol	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
$\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	5,1	0,5	4,5	1.700	6700	1,6
	5,1	1	6	1.200	6300	1,6
$\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	5,2	0,5	1,5	580	6100	1,6
	4,9	1	2,6	530	-	1,5

Condiciones de homopolimerización:  $\text{C}_{18} = 7,9$  g;  $\text{Al/Zr} = 2.000$ ; Temperatura =  $70^\circ\text{C}$ , Solvente = 60 mL Tolueno. \* Actividad =  $\text{kgPol/mol Zr}\cdot\text{h}$

Los parámetros de comportamiento catalítico de estos dos sistemas muestran que el primer catalizador es más eficiente en la transformación de este monómero a polímero.

También, en Figura 43, se presenta el porcentaje de conversión con respecto al tiempo de la reacción, para la homopolimerización de  $C_{18}$  con ambos catalizadores. Estos resultados muestran que al cabo de las tres horas de reacción, ambos catalizadores llegan a conversiones cercanas al 80 %, es decir, casi todo el monómero que se adiciona al medio de reacción se transforma en polímero. Por otro lado, el catalizador  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  convierte durante la primera media hora de reacción más de un 50 % del monómero en polímero (4,5 g de polímero de un total de 7,9 g de monómero) mientras que el  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  llega solo al 20 %, mostrando claramente diferencias de reactividad hacia el 1-octadeceno de ambos catalizadores



**Figura 43.-** Variación de la conversión de la homopolimerización de  $C_{18}$  con respecto al tiempo reacción de ambos catalizadores.

Estos últimos resultados, dan cuenta de una coordinación más efectiva del 1-octadeceno con el centro activo del catalizador  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ , asociada a su mayor electrofilicidad y ángulo de ligadura, que retarda el intercambio por otro monómero, requiriendo mayor tiempo para una conversión completa a polímero.

### 3.1.5.1 Peso Molecular y Temperatura de Fusión del Poli-1-octadeceno

**Peso Molecular:** El efecto del tipo de catalizador y del tiempo de reacción en los valores de peso molecular y distribución de peso molecular fueron presentados en la Tabla 11. En una reacción con el catalizador  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , al aumentar el tiempo de reacción se observa una pequeña disminución del peso molecular. Este cambio se puede asociar con la disminución de la concentración del monómero. Por otra parte, una comparación del peso molecular del polímero obtenido con ambos catalizadores en un tiempo de 30 min, mostró un valor menor el polímero obtenido con el catalizador con puente  $\text{Me}_2\text{Si}$ . Las distribuciones de peso molecular son estrechas, 1,5 a 1,7, lo que es un comportamiento típico en polímeros obtenidos con catalizadores metallocenos.

**Temperatura de Fusión:** Las curvas de fusión obtenidas para los homopolímeros sintetizados con ambos catalizadores muestran dos endotermas, una alrededor de los 30 °C y otra a 54 °C. Estos picos son originados por la presencia de dos tipos de fases generadas por las regiones cristalinas de la cadena de 1-octadeceno isotáctico propiamente tal (pico de 54 °C) y por las regiones desordenadas pero que presentan cierta cristalinidad proveniente del ordenamiento parcial de las cadenas laterales del 1-octadeceno (pico de 30 °C).

Esto ya fue verificado para estudios de la homopolimerización de 1-octadeceno con catalizadores Ziegler-Natta, donde se investigó la influencia del tipo de dador sobre la cristalinidad.<sup>110</sup> La presencia del pico a menor temperatura asociado a cristalización de cadenas laterales puede estar presente en copolímeros de etileno-1-octadeceno con altos contenidos de comonómero incorporado y ser el responsable de la amplitud de la fusión de estas muestras que se extiende a temperaturas menores que la temperatura ambiente.

### 3.1.6 Nuevos Sistemas Catalíticos para Síntesis de Polietilenos Ramificados

Los sistemas catalíticos  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  y  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , designados como (2/MAO) y (3/MAO) respectivamente, han mostrado ser sistemas eficientes en la síntesis de copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas. Las altas actividades y la capacidad de incorporar comonómeros de tamaños mayores los distinguen como los más eficientes en comparación con otros catalizadores metallocenos racémicos en este tipo de reacciones. No obstante, acceder a la síntesis de éstos y otros copolímeros está limitado, entre otros aspectos, por los costos y disponibilidad de los comonómeros susceptibles de utilizar especialmente para  $\alpha$ -olefinas de tamaño mayor que el 1-octadeceno.

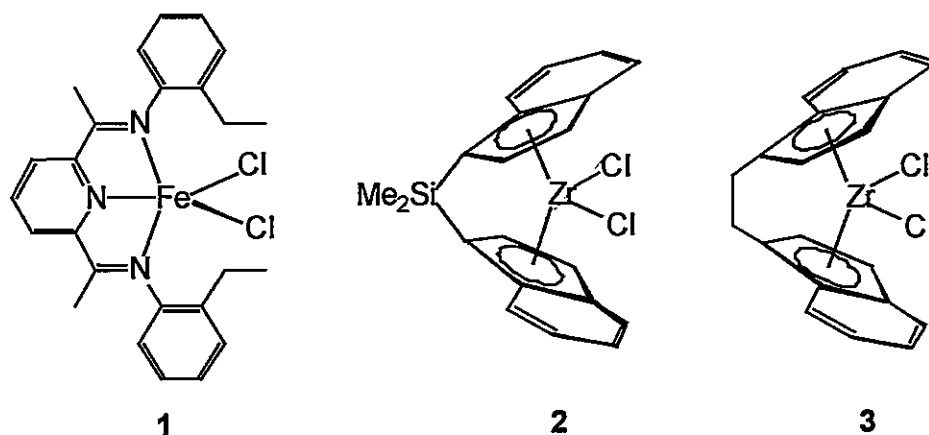
Recientemente, y como fue descrito en la revisión bibliográfica, se han sintetizado nuevos complejos de coordinación de metales de transición que se caracterizan por dar, como productos  $\alpha$ -olefinas de diferentes tamaños a partir de etileno, con actividades comparables a los compuestos metallocenos, particularmente a 2 y 3. Conocidas estas características y también el hecho que la síntesis de estos catalizadores es simple, se propuso estudiar nuevas vías de síntesis para acceder a copolímeros, produciendo las  $\alpha$ -olefinas *in situ* sin necesidad de colocar el comonómero. Para esto se utilizaron los sistemas de catalizadores 2/MAO ó 3/MAO y  $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}/\text{MAO}$  que se designó (1/MAO).

En este estudio se esperaba lograr un sistema eficiente para sintetizar polietilenos ramificados utilizando mezclas de catalizadores, que a diferencia de los productos obtenidos de copolimerizaciones convencionales, estos nuevos productos presenten ramificaciones de diferentes tamaños y que esta característica defina las propiedades del mismo. Los sistemas propuestos se componen del catalizador del hierro (1/MAO) que oligomeriza etileno a  $\alpha$ -olefinas con alta selectividad, del orden de un 99% de 1-alquenos. La



distribución de alquenos es independiente de la presión de etileno,<sup>53</sup> en combinación con los catalizadores metallocenos del grupo IV, **2**/MAO ó **3**/MAO, que se mostró en las secciones anteriores, presentan alta actividad para copolimerizar etileno y  $\alpha$ -olefinas (1-octadeceno, 1-hexeno).<sup>111</sup>

### 3.1.6.1 Perfiles de Reactividad de los Catalizadores Individuales



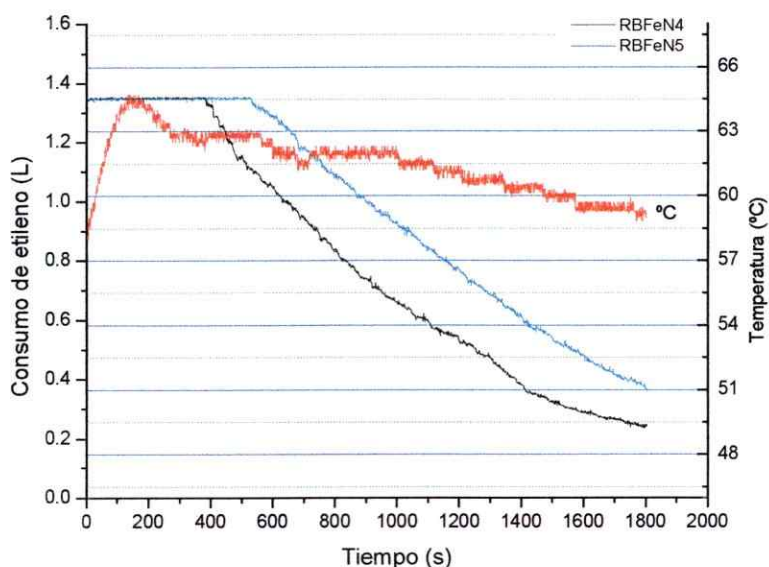
**Comportamiento Catalítico:** Se ha reportado en literatura,<sup>53, 111</sup> la reactividad hacia etileno de los compuestos **1**, **2**, y **3** cuando son activados usando metilaluminoxano (MAO). Además, se ha investigado el comportamiento catalítico en reacciones de homo y copolimerización de etileno de los catalizadores **2** y **3**. Sobre esta base se realiza el siguiente estudio.

Para el catalizador **1**, destacan los estudios realizados por Brookhart quien reportó que se obtiene sólo 1-alquenos solubles usando el catalizador **1** en presencia de MMAO (una versión modificada de MAO con trimetilaluminio), en razones Al/Fe entre 600-800 y concentración de catalizador de  $2,2 \times 10^{-6}$  moles Fe en 50 mL de tolueno, es decir, condiciones específicas.<sup>53a</sup>

En esta sección se presentan los resultados obtenidos bajo condiciones experimentales diferentes a las ya estudiadas y que servirán para la investigación posterior. Estos resultados nos permitirán conocer el

comportamiento catalítico bajo determinadas condiciones de reacción, evaluar las propiedades de los productos obtenidos y también tener una referencia para examinar los sistemas duales de catalizadores.

El catalizador de Fe (1) bajo las siguientes condiciones,  $[C_2H_4] = 0,13$  mol/L, (2 bar); temperatura de 60 °C;  $1-3 \times 10^{-6}$  mol Fe; 500 mL de tolueno y razón Al/Fe = 2.000, mostró una notable disminución de la actividad del catalizador durante 30 minutos de reacción. Este comportamiento es evidente al observar las curvas de variación del consumo de etileno en la medida que transcurre la reacción de polimerización, como se muestra en la Figura 44.



**Figura 44.-** Cinética de polimerización de etileno utilizando el catalizador 1, Condiciones: Reactor Büchi = 1L; Solvente = 500 mL de tolueno; Temperatura = 60 °C; Presión = 2 bar; rpm = 600; razón Al /Fe = 2.000.

El decaimiento es independiente de la concentración de catalizador (muestras RBFen4 y RBFen5 en Tabla 12) y transcurridos los 30 minutos de reacción, resulta ser aproximadamente un 15 % del consumo inicial. Este decaimiento no se asocia a problemas difusionales del monómero ya que es un decaimiento progresivo y como se observa en la Figura 44 a una menor concentración (curva RBFen4), muestra similares características. Además, al

observar la temperatura, esta tiende a disminuir de modo que este fenómeno se puede asociar a una desactivación del catalizador.

**Productos Obtenidos:** Consistente con reportes previos, como se muestra en la Tabla 12, el sistema 1/MAO oligomeriza etileno. El producto para dos concentraciones de catalizador de Fe, está compuesto por dos fracciones, un 75 %(P/P) de material insoluble y 25 %(P/P) de producto oleoso solubles no retenido en el filtro y que fue recuperado por evaporación del solvente.

**Tabla 12.-** Comportamiento catalítico del catalizador 1, en presencia de MAO.

Muestra	mol Fe $\times 10^6$	Al/Fe <sub>inicial</sub> *	Fracción soluble g	Fracción Insoluble. g	Actividad Fe $\times 10^{-3}$ [kg/mol <sup>3</sup> h <sup>3</sup> bar]
RBFen3	1,56	500	6	19	16,0
RBFen4	1,56	500	6	22	17,9
RBFen5	2,53	530	7	28	13,8
RBFen6	2,53	500	6	28	13,4

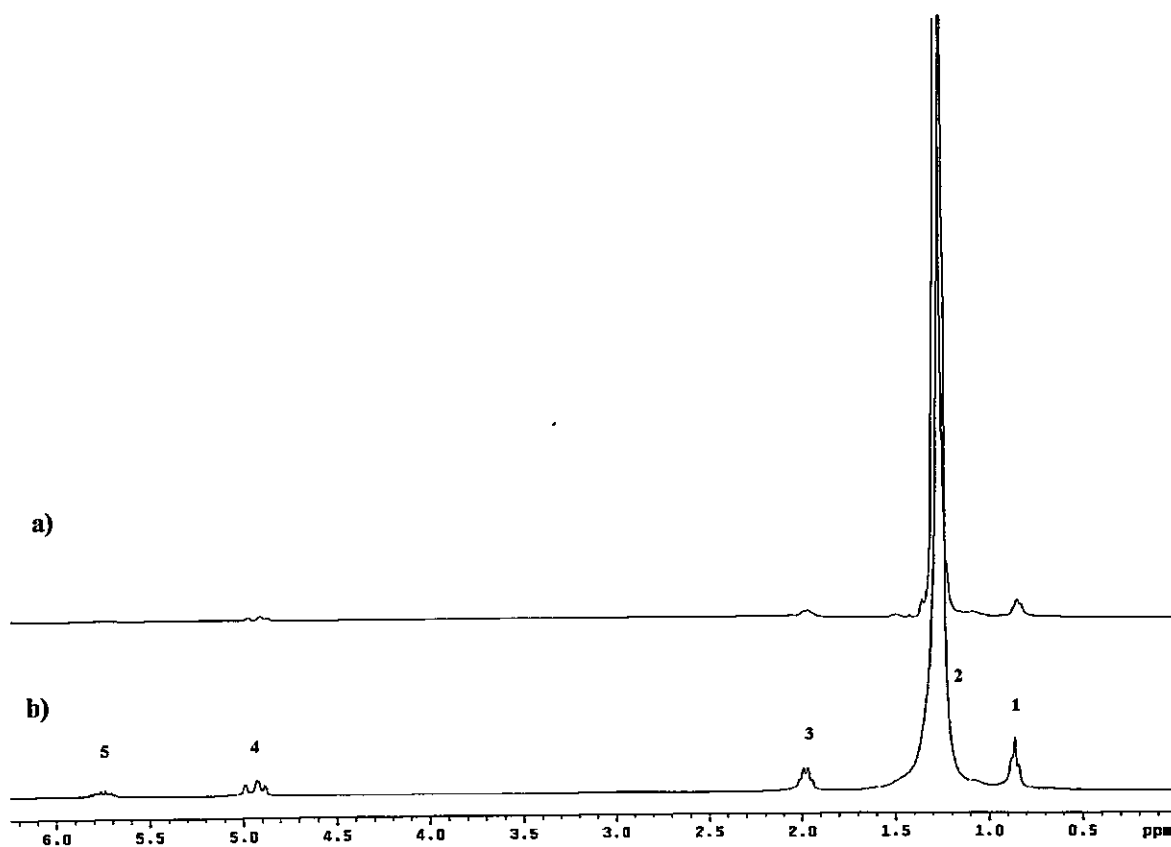
Condiciones: Reactor Büchi, 1 litro; Volumen de Tolueno = 500 mL; Temperatura = 60 °C; Presión = 2 bar; Velocidad de agitación = 600; Tiempo de Reacción = 30 min; Razón Al/Fe en el Reactor = 2.000.

\* Razón Al/Fe en la Solución de Catalizador

La evaluación de estos resultados mostró un incremento en la fracción de producto insoluble a mayores concentración de Fe en el reactor y una disminución de la actividad catalítica. Cabe destacar también una alta reproducibilidad de los resultados en estas reacciones.

**Caracterización de los Productos Obtenidos:** Ambas fracciones obtenidas con el sistema 1/MAO, (soluble y insoluble) fueron caracterizadas por espectroscopía de resonancia magnética nuclear RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C, y se determinó que estaban constituidas principalmente por  $\alpha$ -olefinas lineales.

En la Figura 45 se muestran los espectros RMN de <sup>1</sup>H característicos de estos productos. Los picos que se observan corresponden a los protones alílicos y vinílicos de  $\alpha$ -olefinas.



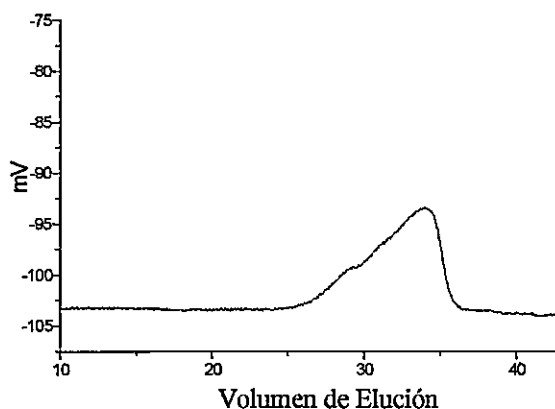
**Figura 45.-** RMN de  $H^1$  del producto obtenido con el catalizador 1: a) fracción soluble, b) fracción insoluble de la muestra RBFen5.

Teniendo en consideración los estudios realizados por Gibson y colaboradores<sup>53b</sup> sobre el efecto de la razón Al/Fe en reacciones de polimerización de etileno con catalizadores del tipo 1 y que conducen a la formación de alcanos, se realizó una exhaustiva caracterización de las muestras usando RMN  $^1H$ , (Figura 45). Los resultados mostraron que bajo estas condiciones la fracción soluble contiene un 20% de alcanos.

El porcentaje de alcanos fue calculado a partir de la Figura 45b, tomando la diferencia entre las integrales de los picos 3, 4 y 5 correspondientes a los protones alílicos y vinílicos de las  $\alpha$ -olefinas, y la integral del pico 1

correspondiente a los protones metilénicos (3H) de las  $\alpha$ -olefinas y los (6H) protones metilénicos de los alcanos.

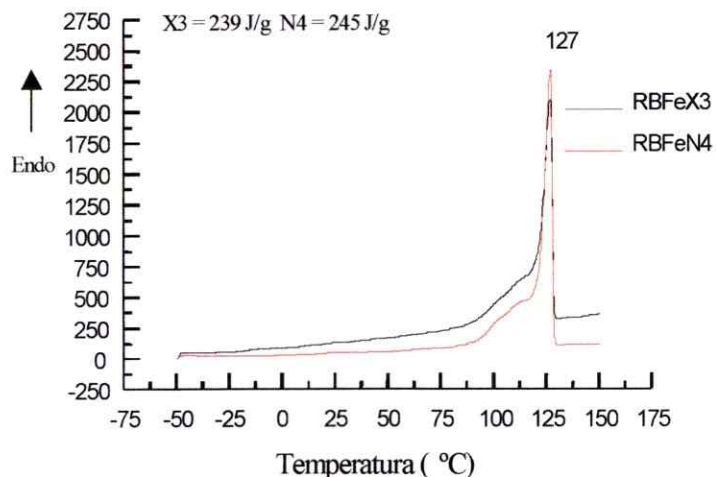
Dado que por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  es posible determinar el peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ ), se determinó el  $\bar{M}_n$  para ambas fracciones. Los resultados indican un valor aproximado de 2.000 g/mol para la fracción insoluble y 500 g/mol para la fracción soluble, (para los detalles de esta caracterización ver Anexo A). Mientras los análisis de GPC de la fracción insoluble, Figura 46, revelan un valor de: Peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ ) = 1.800 g/mol, peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ) de 11.000 g/mol y una distribución de peso molecular de 5,2. Estos resultados avalan las determinaciones hechas por RMN, Anexo A.



**Figura 46.-** Curva de GPC del producto obtenido usando el catalizador 1/MAO.

La fracción de mayor peso molecular obtenido bajo estas condiciones, pueden estar asociadas principalmente a las diferentes características del cocatalizador (MAO) usado en estas reacciones, con respecto al MMAO, utilizado por Brookhart y col.,<sup>53a</sup> (también a la razón Al/Fe). En este contexto, Gibson y col., ha mostrado que el peso molecular de los productos obtenidos con esta familia de catalizadores de Fe son altamente dependientes de la razón Al/Fe.<sup>53b</sup>

Finalmente, el análisis por DSC (Figura 47) del producto insoluble obtenido con este catalizador mostró un punto de fusión de 127 °C.



**Figura 47.**- Curva de DSC de la fracción insoluble del producto obtenido con el catalizador de **1/MAO**.

La disminución de la temperatura de reacción a 25 °C resulta en un incremento de la fracción soluble mientras que la actividad no varía. Adicionalmente, cuando este complejo se combinó con otros ácidos de Lewis como trimetilaluminio (TMA), triisobutilaluminio (TIBA), no se observó formación de polímero.

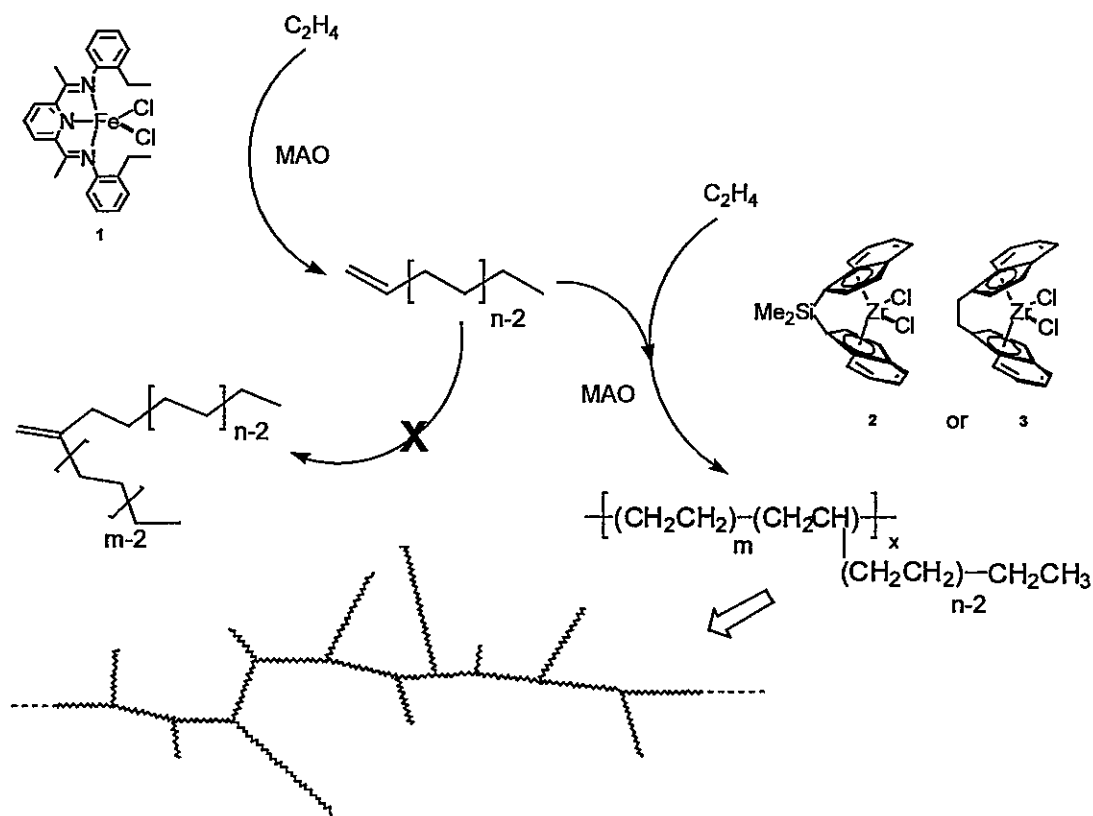
### 3.1.6.2 Estudio de las Reacciones de Polimerización Utilizando Catalizadores de Hierro y Circonio

Se ha demostrado que la adición de comonómeros tales como 1-hexeno y 1-octadeceno a una reacción de polimerización de etileno con los sistemas **2/MAO** y **3/MAO** incrementan el consumo de etileno y es posible incorporar altos contenidos de  $\alpha$ -olefinas en la cadena de polímero.

En este estudio, se esperaba obtener nuevos productos con características específicas, dependientes del comportamiento de los

catalizadores presentes en el sistema. El esquema 15 muestra una ruta de síntesis de polietilenos ramificados usando dos catalizadores, sin necesidad de incorporación externa del comonomero.<sup>57,58</sup>

### Esquema 15



En esta síntesis, se espera obtener cadenas con ramificaciones de diferentes tamaños, puesto que, como se observó anteriormente el producto obtenido con el catalizador de Fe muestra una distribución de alquenos lineales que pueden ser incorporados en la cadena de polímero por el catalizador metaloceno.

La caracterización de los polímeros obtenidos con estos sistemas compuestos por dos catalizadores en presencia de MAO, (1/2/MAO y 1/3/MAO),

realizada por RMN de  $C^{13}$ , GPC y DSC, muestran que las  $\alpha$ -olefinas producidas por el catalizador 1, son efectivamente incorporadas en la cadena de polímero en combinación con los catalizadores 2 ó 3. No obstante, se observan significativas diferencias en lo referente a: actividad catalítica, cristalinidad, contenido de ramificación y distribución de peso molecular de los materiales obtenidos para condiciones similares de polimerización.

En la tabla 13 se muestra un resumen de los resultados obtenidos con el sistema 1/2/MAO/ $C_2H_4$  variando la relación molar de los catalizadores 1/2 en el rango 2 a 10. Se observa que para una concentración dada de Zr, al incrementar la razón Fe/Zr la actividad catalítica del sistema disminuye.

**Tabla 13.-** Datos de polimerización de olefinas; Sistema catalítico, 1/2/MAO.

Reacción	Condiciones de reacción <sup>(a)</sup>				Propiedades del Polímero				
	Al/Zr	mol Fe $\times 10^6$	Mol Zr $\times 10^7$	Fe/Zr	Actividad $\times 10^{-3}$ <sup>(b)</sup>	Tf ( $^{\circ}C$ ) <sup>(c)</sup>	$\bar{M}_w$ $\times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ <sup>(*)</sup>	Ramificación mol % <sup>(d)</sup>
1	7.800	1,03	2,3	4,5	21,0	107; 123	56	16,1	2,4
2	17.000	2,21	2,3	10,0	9,9	108; 125	30	13,2	3,0
3	5.200	1,60	5,7	2,9	19,4	100; 121	84	15,6	2,9
4	5.800	2,55	5,7	4,5	12,1	101; 124	57	15,2	4,0
5	3.400	1,60	8,1	2,0	12,7	110; 120	80	9,1	2,3

<sup>(a)</sup> Condiciones: Solvente, Tolueno; Tiempo de Reacción = 30 min.; Velocidad de Agitación = 600 rpm; Presión = 2 bar; Temperatura = 60  $^{\circ}C$ ; Razón Al/Fe = 2.000. <sup>(b)</sup> kg polímero/(molZr+molFe)(h)(bar). <sup>(c)</sup> Punto de Fusión Determinado por DSC, Dos Transiciones Presentes. <sup>(d)</sup> Mol de Ramificación por 100 Unidades de Etileno.

<sup>(\*)</sup>Distribución bimodal.

Por otra parte, al mantener la razón de catalizadores constante (reacciones 1 y 4), la actividad es menor cuanto mayor es la concentración total de metales en el reactor.

Las polimerizaciones llevadas a cabo con el sistema 1/3/MAO/ $C_2H_4$  se resumen en la Tabla 14, relativo a la combinación de catalizadores 1/2/MAO/ $C_2H_4$ . Este nuevo sistema mostró un mayor consumo de etileno durante las reacciones en condiciones comparables, pero se observan las



mismas tendencias: disminución de la actividad del sistema al incrementar la razón Fe/Zr, especialmente a mayores concentraciones totales de los catalizadores en el reactor.

**Tabla 14.-** Datos de polimerización de olefinas; Sistema catalítico, 1/3/MAO.

Reacción	Condiciones de reacción <sup>(a)</sup>				Propiedades del polímero.				
	Al/Zr	Mol Fe x 10 <sup>6</sup>	Mol Zr x10 <sup>7</sup>	Fe/Zr	Actividad x 10 <sup>-3</sup> <sup>(b)</sup>	Tf (°C) <sup>(c)</sup>	Mw x10 <sup>-3</sup>	Mw/ Mn	Ramificación Mol % <sup>(d)</sup>
1	7300	1,05	2,30	4,6	34,0	124	81	1,7	2,0
2	15400	2,19	2,31	9,3	16,8	112	65	1,7	2,8
3	3700	1,03	5,34	1,9	28,0	119	75	1,6	1,8
4	6400	1,59	5,30	3,1	18,2	119	82	1,6	2,2
5	8000	2,50	5,33	4,7	16,2	117	69	1,7	2,5
6	6200	1,66	8,10	2,0	21,0	121	81	1,9	1,8

<sup>(a)</sup> Condiciones: Solvente, Tolueno; Tiempo de Reacción = 30 min.; Velocidad de Agitación = 500 rpm; Presión = 2 bar; Temperatura = 60 °C; Razón Al/Fe = 2.000. <sup>(b)</sup> Kg Polímero/(molZr+molFe)(h)(bar). <sup>(c)</sup> Punto de Fusión Determinado por DSC. <sup>(d)</sup> Mol de Ramificación por 100 Unidades de Etileno.

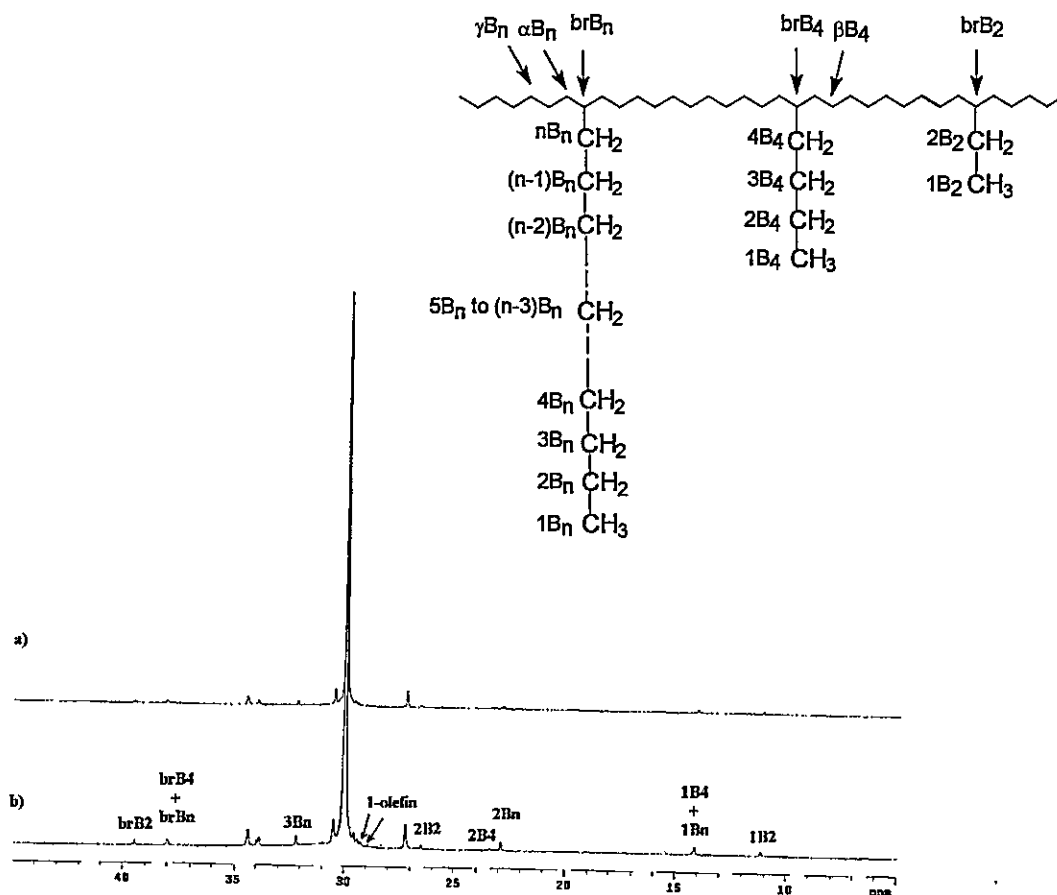
### 3.1.6.3 Propiedades de los Polímeros

**Contenido de Ramificación:** Espectros de RMN de C<sup>13</sup> característicos de los productos obtenidos y que corresponden a los polímeros que provienen de la reacciones 4 y 2 de las Tablas 13 y 14, respectivamente, se muestran en la Figura 48. Se identificaron claramente las señales correspondientes a ramificaciones etilos, butilos y ramificaciones largas (n ≥ 6). Adicionalmente, la intensidad de estas señales se incrementa en las muestras provenientes de reacciones con razón Fe/Zr mayores. Los valores del contenido de ramificación de las cadenas, en mol % (mol de ramificación por 100 unidades de etileno) se muestran en la última columna de las Tablas 13 y 14 y fueron calculadas con un método reportado anteriormente.<sup>112</sup>



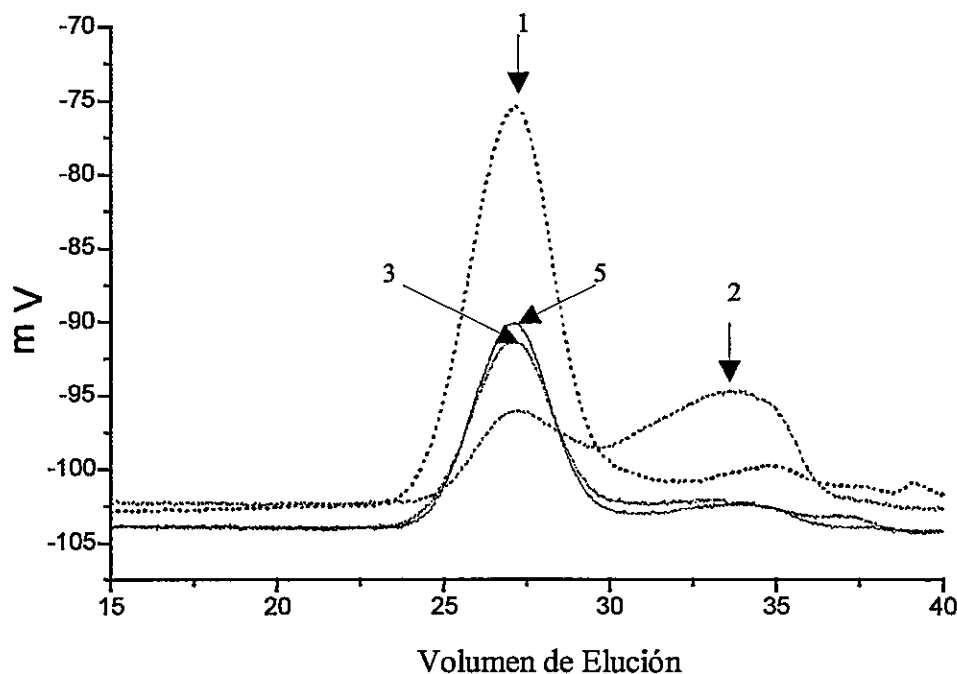
La presencia de ramificaciones etilos es confirmada por los picos de resonancia en 11,13, 26,59 y 39,56 ppm, correspondientes a los átomos de carbono  $1B_2$ ,  $2B_2$  y  $brB_2$  respectivamente. La presencia de ramificaciones butilos es confirmada por el pico en 23,37 ppm que corresponde al carbono  $2B_4$  y las ramificaciones largas ( $n > 6$ ), puede ser detectada por la señal en 14,05, 32,16 y 38,10 ppm correspondientes a los carbonos  $1B_n$ ,  $3B_n$ ,  $brB_n$ , respectivamente. La primera y la última de estas señales se superpone con las señales de carbonos  $1B_4$  y  $brB_4$  de ramificaciones butilos. Por lo tanto, para identificar la presencia de ramificaciones largas es posible comparar la integral de esos picos con el pico a 23,37 ppm correspondiente al carbono  $2B_4$  de ramificaciones butilos.

Las señales  $1B_n$ ,  $2B_n$ ,  $3B_n$  son también características de  $\alpha$ -olefinas que no fueron incorporadas en la cadena del polímero. Es posible determinar la presencia de  $\alpha$ -olefinas en los productos de estas reacciones, evaluando la integral de las señales en 29,29 y 29,42 ppm marcados en la Figura 48b, las cuales no están presentes en el espectro de la Figura 48a, correspondiente a la reacción 2 de la Tabla 13. Estas señales corresponden a carbonos alifáticos 2 y 3 enlazados al átomo de carbono olefínico, respectivamente.



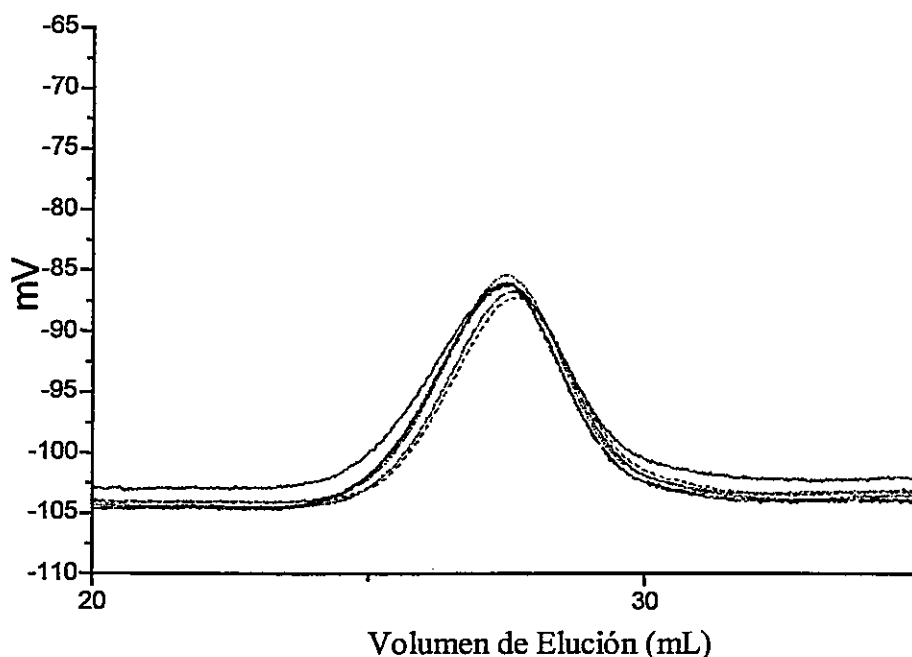
**Figura 48.-** Espectros de polietilenos ramificados obtenidos por RMN de  $^{13}\text{C}$ : reacción 2, Tabla 13 (a) y reacción 4, Tabla 14 (b).






**Distribución de Peso Molecular:** En la Figura 49, se muestran las curvas de GPC de los polímeros producidos por el sistema  $1/2/\text{MAO}/\text{C}_2\text{H}_4$ . Estos polímeros se caracterizan por una distribución de peso molecular bimodal con picos centrados en 70.000 y 1.500 g/mol. La fracción de peso molecular menor, se hace más pronunciada cuando se incrementa la razón Fe/Zr y se asocia a productos provenientes del catalizador 1, que precipitan antes de ser incorporados en la cadena de polímero por el catalizador 2.



**Figura 49.-** Curvas de GPC de productos obtenidos con el sistema  $1/2/MAO/C_2H_4$ , reacciones: 1..... ; 2----- ; 3----- ; 5..... .

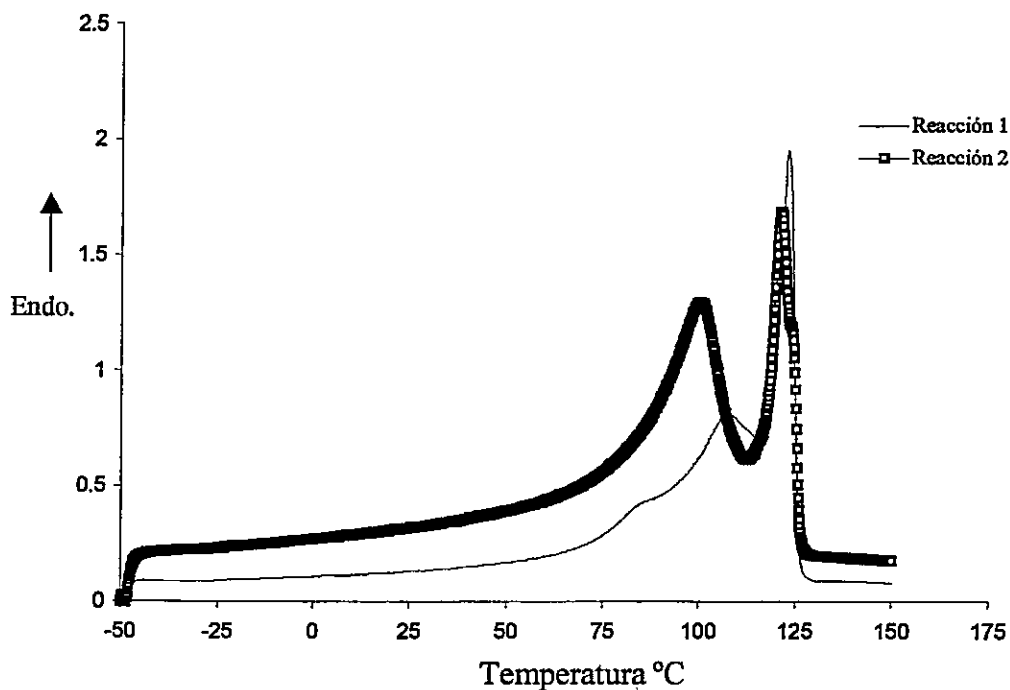
En la Figura 50 se muestran las curvas de GPC de los polímeros obtenidos con el sistema  $1/3/MAO/C_2H_4$ . Se observa una distribución de peso molecular monomodal muy estrecha, del orden de 1,6, centrado en 60.000 g/mol. No se observa la presencia de fracciones de peso molecular bajo indicando que los 1-alcenos producidos por  $1/MAO$  son incorporados prácticamente en su totalidad por el catalizador  $3/MAO$  en la cadena principal, indicando una eficiente conversión de monómeros a polímero.



**Figura 50.-** Curvas de GPC de productos obtenidos con el sistema 1/3/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, para diferentes razones Fe/Zr, reacciones: 1  ; 2  ; 3  ; 5  ; 6  .

**Temperatura de Fusión:** El análisis de DSC realizado a los polímeros obtenidos de la combinación del catalizador de Fe, con los dos diferentes catalizadores de Zr reveló diferencias en las propiedades térmicas.

La Figura 51 muestra que el producto obtenido de 1/2/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> presenta dos picos de fusión, el de mayor temperatura se asocia a  $\alpha$ -olefinas de mayor peso molecular provenientes del catalizador de Fe que precipitan y no son incorporadas en la cadena de polímero. El segundo pico a menor temperatura que muestra mayor variación de una muestra a otra, se asocia al copolímero formado.



**Figura 51.-** Curva de DSC de polímeros obtenido con el sistema 1/2/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

En contraste con lo anterior, los productos obtenidos con el sistema 1/3/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> muestran sólo un pico de fusión (Figura 52) que se asocia a una estructura cristalina más homogénea del producto, correspondiente al copolímero. La temperatura de fusión disminuye al aumentar la razón Fe/Zr. Este cambio se asocia a un mayor grado de ramificación. Estos resultados son consistentes con lo observado por GPC y RMN <sup>13</sup>C y muestra que las propiedades de los materiales pueden ser controladas simplemente por un ajuste de la razón Fe/Zr.

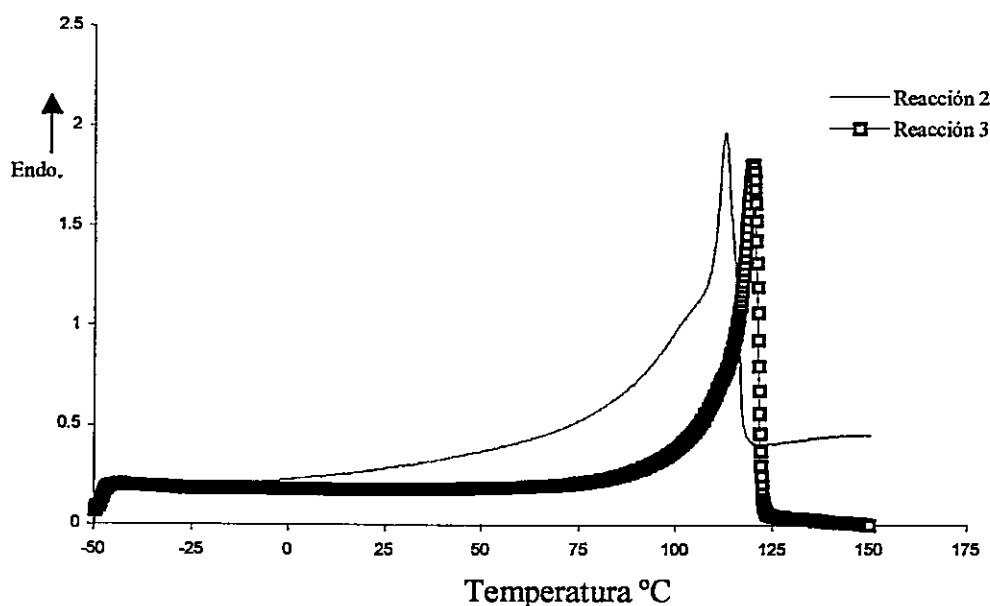


Figura 52.- Curva de DSC de polímeros obtenidos con el sistema 1/3/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

#### 3.1.6.4 Discusión sobre sistemas combinados de catalizadores

En las condiciones de polimerización en que se realizó este estudio, el catalizador de Fe (1) produce mayoritariamente 1-alquenos. Además, se muestra que es posible incorporar los 1-alquenos generados *in situ* por el sistema 1/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en una cadena de polietileno que crece en un centro activo del tipo metalloceno (complejos 2 o 3).

Las mayores actividades fueron observadas con el sistema 1/3/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, sin embargo, éste incorpora menos moles de 1-alquenos en la cadena de polímero en comparación con su homólogo que contiene el catalizador 2. Este comportamiento ya había sido observado en las secciones anteriores de este capítulo cuando se estudió copolimerizaciones de etileno con  $\alpha$ -olefinas (1-hexeno y 1-octadeceno) utilizando los catalizadores 2/MAO y 3/MAO. Sin embargo, el sistema 1/3/MAO que da productos menos ramificados, conduce a materiales más homogéneos. Los análisis: térmicos, GPC y RMN de <sup>13</sup>C, de los polímeros producidos por este sistema, son consistentes con las

características antes mencionadas. La presencia de un producto heterogéneo proveniente de reacciones con el sistema  $1/2/MAO/C_2H_4$ , se puede asociar a la incompleta incorporación de  $\alpha$ -olefinas producidas por los catalizadores de Fe.

Una explicación para este comportamiento se puede asociar con la menor conversión total de etileno a polímero (menor actividad), mostrada por  $1/2/MAO/C_2H_4$ . Se supone que, aunque no hay interferencia química que pueda conducir a la generación de nuevos sitios activos, los dos sitios pueden competir por el etileno, favoreciendo la formación de  $\alpha$ -olefinas en la presencia del catalizador metalloceno **2**. El sistema  $1/3/MAO$  mostró una actividad más alta y, por lo tanto, la cantidad total de  $\alpha$ -olefinas generadas debe ser menor, posibilitando su total incorporación en la cadena de polímero.



### 3.2 Catálisis Heterogénea

Los resultados de la homo y copolimerización de etileno presentados en las secciones anteriores muestran claramente las propiedades de los catalizadores metallocenos racémicos  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  en presencia de MAO. Éstos son resultados promisorios comparados con otros sistemas metallocénicos, debido al buen comportamiento catalítico y la posibilidad de controlar las características y propiedades de los copolímeros obtenidos. Esto los ubica entre los catalizadores que tienen un excelente potencial para ser usados en procesos tecnológicos de síntesis de poliolefinas. Sin embargo, existen factores, como el uso de gran cantidad de cocatalizador (MAO) necesaria para generar sitios activos y lograr máximas actividades, el difícil control de la cinética de la polimerización,<sup>80</sup> la pobre morfología del polímero obtenido,<sup>113</sup> la baja estabilización térmica de los catalizadores y la alta adherencia de los copolímeros en las paredes del reactor, que hacen difícil su aplicación en procesos tecnológicos de polimerización de olefinas. Una manera de superar estas limitaciones es heterogenizando el catalizador y para esto se hace necesario el uso de soportes inertes, particularmente, óxidos inorgánicos como sílica, alúminas, óxido de magnesio y también compuestos como  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , que ya han sido utilizados como soportes de los catalizadores Ziegler - Natta.

Por lo tanto, en esta sección se presentarán los resultados del estudio sobre la heterogenización de los catalizadores metallocenos que ya fueron estudiados en reacciones de homo y copolimerización de etileno. Particularmente, se mostrarán los resultados de la síntesis y caracterización de soportes a base de sílica y modificaciones de ésta. Se espera relacionar las características del soporte, naturaleza de la interacción con los complejos metallocenos y su efecto en el comportamiento catalítico de reacciones de polimerización de etileno y copolimerización con 1-octadeceno con las características de los polímeros.

### 3.2.1 Preparación de Soportes

**Modificación Térmica:** Se espera que el tratamiento térmico de los soportes, modifique sus características y que estos cambios permitan acceder a catalizadores metallocenos heterogenizados por reacciones directas del soporte y el complejo metalloceno, lográndose catalizadores altamente activos en reacciones de polimerización de etileno.

Las sílicas comerciales (ES70, EP10 y Aerosil), fueron calcinadas a diferentes temperaturas. Los resultados de la caracterización fisicoquímica de estos materiales son presentados en la Tabla 15.

**Tabla 15.-** Caracterización de soportes calcinados a diferentes temperaturas

Tipo de Soporte	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)			Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)			Tamaño de partícula (μm)			Morfología
	500°C	800°C	1000°C	500°C	800°C	1000°C	500°C	800°C	1000°C	
ES70	250	237	113	1,03	0,21	0,1	41	56	33	esférica
EP10	278	250	190	1,35	0,25	0,1	117	-	-	irregular
Aerosil	200	183	148	-	-	-	0.012	-	0,014	-

Para los soportes porosos (ES70 y EP10) se observó una disminución del área específica y del volumen de poros al elevar la temperatura de calcinación. Este cambio es asociado a la sinterización de poros debido a reacciones de condensación de acuerdo a la Ecuación 15, donde se forman puentes siloxanos y también a ordenamientos asociados a migraciones moleculares en la matriz de sílica.



El soporte Aerosil mostró una disminución de área menos pronunciada y considerando su pequeño tamaño de partícula ( $0,012\mu\text{m}$ ) y la ausencia de poros, estos cambios de área se asocian a posibles aglomeraciones de partículas.

**Modificación Química:** La modificación mediante la técnica sol-gel de la superficie de la sílica (ES70), con óxidos inorgánicos del tipo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y mezclas de estos óxidos, se realiza con el propósito de lograr cambios en la reactividad química de la superficie de la sílica ES70. Ello debido a la presencia de nuevos componentes como  $\text{TiO}_2$  que forman parte de la matriz de  $\text{SiO}_2$ , de tal manera que la reacción de estos nuevos soportes con MAO y un complejo metaloceno, afecte positivamente la formación de un catalizador heterogéneo, logrando ser más eficientes en reacciones de polimerización de olefinas.

### 3.2.2 Caracterización de Soportes Modificados

**Area Específica y Volumen de Poros:** En la Tabla 16, se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de los soportes obtenidos recubriendo la sílica ES70 vía la técnica sol-gel, con diferentes óxidos y también la caracterización de estos soportes después de una reacción con MAO.

En la columna 2 de esta Tabla, se indica el tipo de óxido del recubrimiento y el porcentaje propuesto del área de la sílica, ES70, que se pretendía recubrir (50 ó 100 %). Además, en la columna 6 se indica la nomenclatura de los respectivos soportes obtenidos después de la reacción con MAO.

**Tabla 16.-** Modificación superficial por técnica sol-gel de sílice ES70: cambio de la superficie específica, porosidad y composición química de los soportes.

#	Recubrimien- to de ES70 %	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V. Poros Cm <sup>3</sup> /g	D. Poros Å	Soporte Modificado	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V. Poros Cm <sup>3</sup> /g	D. Poros Å	Al %-pp	Ti %-pp
1	-	255	1,34	171	ES70M	206	1,02	156	10,5	-
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100	236	1,42	194	ES70AIM	184	0,96	164	-	-
3	TiO <sub>2</sub> -50	226	1,35	187	ES70Ti6M	193	0,87	143	12,8	2,0
4	TiO <sub>2</sub> -100	236	1,38	189	ES70TiM	216	-	-	10,2	4,2
5	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -100	249	1,48	191	ES70SiTiM	210	-	-	13,9	1,9
6	MgO-100	241	1,47	181	ES70MgM	229	0,96	139	-	-
7	MgO-50	247	1,49	187	ES70Mg6M	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	SiO <sub>2</sub> MAO*	328	0,51	75	22	-
9	-	-	-	-	TiO <sub>2</sub> M**	80	0,15	65	10	-

\* Sílice recubierta con MAO de procedencia comercial, Witco.

\*\* Óxido de titanio obtenido por técnica sol-gel usando Quitosano.

M: Indica modificación con MAO

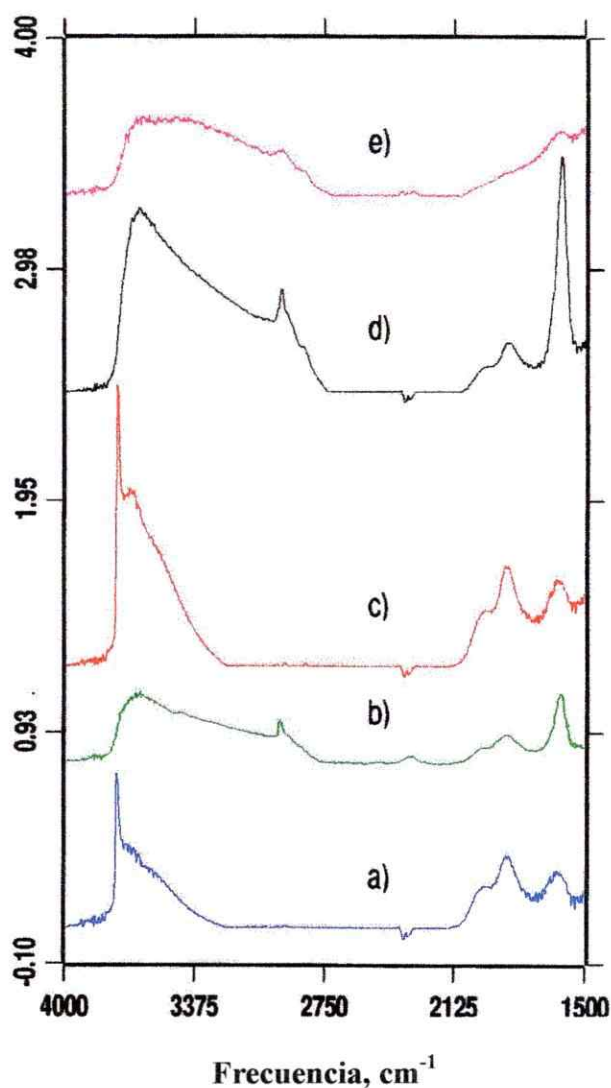
Los resultados de área específica, muestran que el recubrimiento con óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO o la mezcla SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, prácticamente no altera la superficie inicial de la ES70 (Entrada #1). Esto se corrobora al comprobar que el volumen y diámetro de poros no varía. No obstante, la modificación con MAO, (columna 6) hace disminuir el área específica de cada soporte, observándose también una clara disminución del volumen y tamaño de los poros. Esta disminución se debe a la alta reactividad del metialuminoxano y trimetilaluminio hacia los grupos hidroxilos y puentes siloxanos en toda la superficie del óxido.

La composición elemental (contenido de Al y Ti) de los soportes recubiertos por la técnica sol-gel, y modificados por reacciones con MAO, (columnas 10 y 11 respectivamente en la Tabla 16), evidencian la presencia de nuevos componentes en la superficie de la sílica. En la reacción con MAO, aquellos soportes que contienen titanio se tornan de color oscuro (gris), mientras que el producto de las demás reacciones no cambia de color.

Finalmente, en la entrada 8 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica del soporte SiO<sub>2</sub>-MAO de procedencia comercial (Witco), que es muy utilizado como soporte de este tipo de catalizadores, dada

la alta actividad de los catalizadores resultantes. También en la entrada 9 se muestra el óxido de titanio sintetizado vía sol-gel y modificado con MAO.

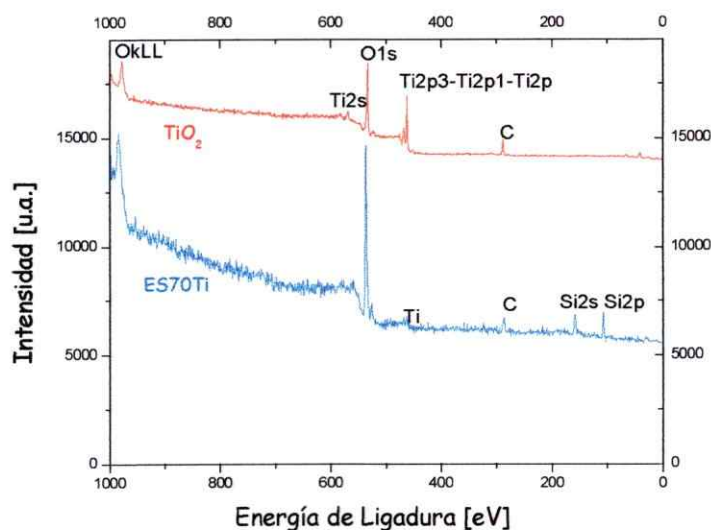
**Determinación de grupos funcionales, IR:** Se sabe que la sílica posee tres diferentes tipos de grupos hidroxilos: vecinales, geminales y aislados y al calentarla en vacío a temperaturas mayores de 500 °C la mayoría de los grupos OH existentes en la superficie son sólo OH aislados. En la Figura 53, se presentan los espectros obtenidos del análisis por IR de la sílice ES70, ES70-TiO<sub>2</sub> y los correspondientes al ser modificadas con MAO. El espectro de la sílice ES70 (Figura 53a), exhibe una banda aguda en 3746 cm<sup>-1</sup> correspondiente a grupos OH aislados y una banda ancha con un máximo a 3640 cm<sup>-1</sup> debida a grupos OH adyacentes localizados dentro de la matriz de sílice. La modificación de la sílice (ES70) mediante técnica sol-gel con isopropóxido de Titanio y su consecuente evolución a un recubrimiento de TiO<sub>2</sub> fue también evaluado por IR, (Figura 53c). Este espectro muestra la presencia de una banda a 3740 cm<sup>-1</sup> que es asociada a grupos OH externos y, adyacente a ésta, una banda ancha con un máximo en 3640 cm<sup>-1</sup> asociada con OH vecinales internos de la sílica. El tratamiento de ambos soportes con MAO, conduce a reacciones con los grupos OH externos y, consecuentemente, como se muestra en la Figura 52 b y d, la banda correspondiente a OH aislados externos desaparece mientras que la correspondiente a OH adyacentes internos se reduce en intensidad. Adicionalmente, aparecen en el espectro bandas en 2960, 2920 y 2849 cm<sup>-1</sup>, asociadas a vibraciones de estiramientos simétricos y asimétricos del CH<sub>3</sub> resultando ser muy similar al espectro mostrado en la Figura 53e, de una sílica recubierta con MAO de procedencia comercial (Witco).



**Figura 53.-** Espectros de IR: a) Sílice (ES70) calcinada a 500 °C en vacío; b) Sílice, ES70, después de la reacción con MAO (ES70M); c) ES70 recubierta con TiO<sub>2</sub>, (ES70Ti); d) ES70Ti después de la reacción con MAO (ES70TiM); e) Sílice recubierta con MAO comercial, Witco, (SiO<sub>2</sub>-MAO).

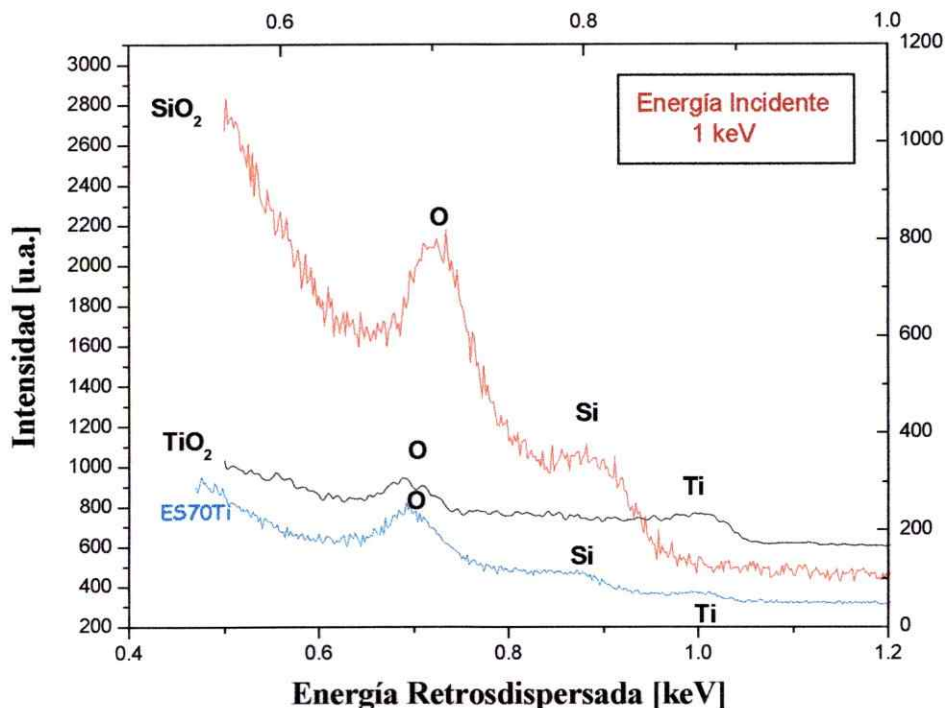
**Análisis Elemental por XPS.:** El análisis de XPS de la superficie de una muestra de sílice (ES70) recubierta con titania "en un 100%" (ES70Ti) se presenta en Figura 54. La línea Ti 2s que está situada en 560 eV es la energía que corresponde a Ti<sup>+4</sup>.<sup>114</sup>

El O 1s, exhibió un máximo en 533 eV atribuido a la oxidación del silicio y la línea del Si 2p en 104,5 eV se atribuye al SiO<sub>2</sub>, que generalmente aparece en 105 eV.<sup>96</sup> Una estimación para el promedio de la relación de Ti:Si se realizó utilizando los factores de sensibilidad del equipo, que conduce a Ti:Si ≈ 0,6 estimación que asume una muestra homogénea, pero con reducido contenido de titanio o de un incompleto recubrimiento del sustrato.



**Figura 54.-** Espectro de XPS de las muestra: ES70-100%TiO<sub>2</sub> (ES70Ti) y TiO<sub>2</sub>

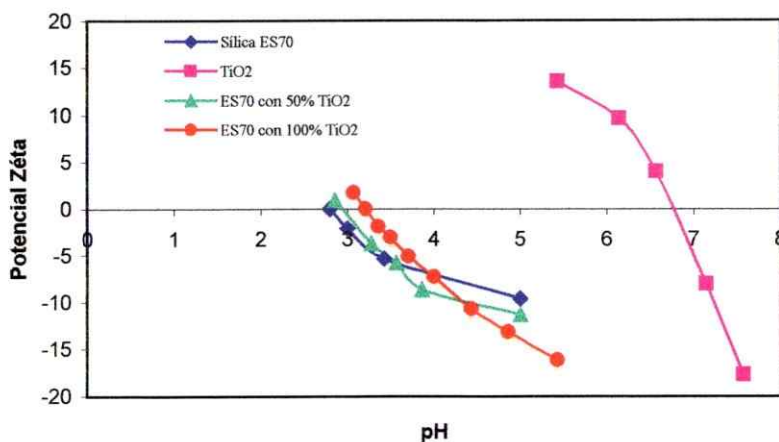
**Análisis Elemental por ISS:** Con el propósito de observar si el recubrimiento de las partículas de sílica ES70 es completo, se realizó una exploración por ISS del recubrimiento del soporte ES70Ti, con diversos parámetros de la adquisición. El espectro obtenido se muestra en la Figura 55. En él se observan picos correspondientes a Ti, O y Si indicando que los elementos Titanio y Silicio estaban presentes en la superficie y la presencia del pico de silicio es una señal de que el recubrimiento no es total, o que una capa muy fina de TiO<sub>2</sub> se depositó parcialmente en el sustrato de dióxido del silicio.



**Figura 55.-** Evaluación de la superficie por ISS de las muestras: Sílica ( $\text{SiO}_2$ ), ES70 100% $\text{TiO}_2$  (ES70Ti) y  $\text{TiO}_2$ .

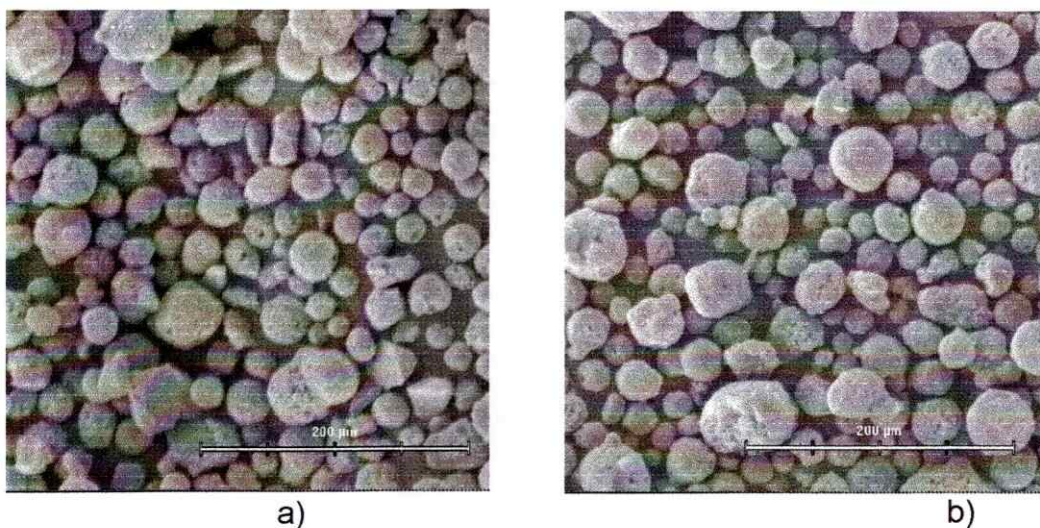
**Potencial Zeta:** En vista de los resultados observados por XPS y ISS que indican la presencia de óxido de titanio en la superficie de la sílica (ES70), se realizó un análisis de potencial zeta de los soportes ES70Ti5 y ES70Ti, (recubrimiento "teóricos" de un 50 y 100%, entradas 3 y 4 de la Tabla 16 respectivamente), con el propósito de observar cambios de carga superficial debido al recubrimiento (Figura 56). Se observa que el punto de carga cero prácticamente no depende de la concentración de  $\text{TiO}_2$ , debido probablemente a que la sílica está sólo parcialmente recubierta. Esto es consistente con lo observado por ISS y también porque en este rango de concentraciones, la naturaleza de los sitios superficiales puede cambiar hacia la formación de nuevos sitios ácidos como Si-O(H)-Ti (ácidos de Bronsted) de carácter fuerte, que hacen que las curvas se comporten de manera similar a la sílica.





**Figura 56.-** Potencial zeta como función del pH de la suspensión para (◆) Sílice ES70, (▲) ES70Ti5 (●)ES70Ti (■) TiO<sub>2</sub>.

**Morfología:** Finalmente se realizó una caracterización morfológica mediante microscopía electrónica (SEM) del soporte ES70 y de este recubierto con TiO<sub>2</sub> en un "100 %" con el propósito de observar cambios morfológicos en las partículas de sílice durante el recubrimiento (Figura 57). Las micrografías muestran que no hay agregación o ruptura de las partículas, hecho muy relevante en los procesos siguientes en que se utilizan estos soportes, puesto



**Figura 57.-** Morfología de soportes antes y después de modificación por técnica sol-gel: a) sílice ES70, b) ES70Ti

que uno de los objetivos de heterogenizar un catalizador metaloceno es el control morfológico del polímero formado.

### 3.2.3 Catalizadores Soportados

Los primeros estudios para la heterogenización de complejos metalocenos se realizaron mediante una impregnación directa de los soportes ES70, EP10 y Aerosil, calcinados a diferentes temperaturas, con una solución en tolueno de los complejos  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  (**3**) o  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  (**4**). Resultados de la caracterización fisicoquímica de estos catalizadores son presentados en la Tabla 17.

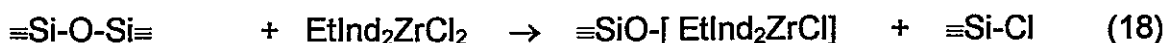
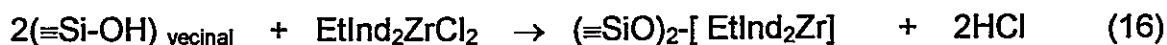
**Tabla 17.-** Caracterización de catalizadores

Tipo de Catalizador *	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )			Volumen de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )			Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )		
	500°C	800°C	1000°C	500°C	800°C	1000°C	500°C	800°C	1000°C
ES70-3	229	172	91	1,45	0,15	0,08	34	39	31
ES70-4	231	180	-	1,39	0,18	-	-	-	-
EP10-3	267	210	120	1,63	0,20	0,1	-	-	-
EP10-4	253	200	-	1,62	0,19	-	-	-	-
Aerosil-3	150	141	115	-	-	-	-	-	-

\* El metaloceno ligado al soporte (ES70, EP10 o Aerosil) se identifica con el número **3** ó **4**.

Si se comparan estos resultados, con los mostrados en la Tabla 15 correspondientes a los soportes, se observa una disminución en el área específica después de la reacción de impregnación para todos los soportes estudiados.

Las posibles reacciones de los diferentes grupos superficiales presentes en el soporte con el complejo metaloceno se presentan en las siguientes ecuaciones (16, 17 y 18).



### 3.2.4 Homopolimerización de Etileno con Catalizadores Heterogéneos.

**Efecto del Contenido de Zr del Catalizador en la Actividad Catalítica:** La importancia de este estudio se debe a que en efecto del contenido de Zr en el catalizador heterogéneo, tiene directa relación con la cantidad de este sólido necesaria para cada reacción. En la medida que la cantidad de catalizador sea mínima, también lo será la cantidad de residuos de catalizador en el polímero.

En la Tabla 18, se presentan los resultados de un estudio de la influencia del contenido de Zr del catalizador en el comportamiento catalítico para reacciones de polimerización de etileno. Los catalizadores heterogéneos están constituidos por sílicas calcinadas a 500 °C con diferentes cantidades del complejo metalloceno (**3** o **4**) ligado en la superficie, desde el máximo posible de incorporar (6% de Zr)<sup>64-66</sup> hasta valores cercanos a 1.

En general, se comprueba que la actividad de los catalizadores heterogéneos son menores en comparación con la actividad cuando estos complejos metallocenos están solubilizados, para todo el rango de % de Zr estudiado. Este comportamiento da cuenta que no todos los átomos de Zr presentes actúan como sitios catalíticos, lo que se puede atribuir a: i) La coordinación del Zr con dos grupos hidroxilos dando una especie inactiva hacia la alquilación con el cocatalizador MAO y posterior reacción de polimerización; ii) La oclusión de catalizador en los poros del soporte; iii) Desactivación del catalizador durante la impregnación.

**Tabla 18.-** Contenido de circonio en el catalizador heterogéneo y efecto en el comportamiento catalítico.

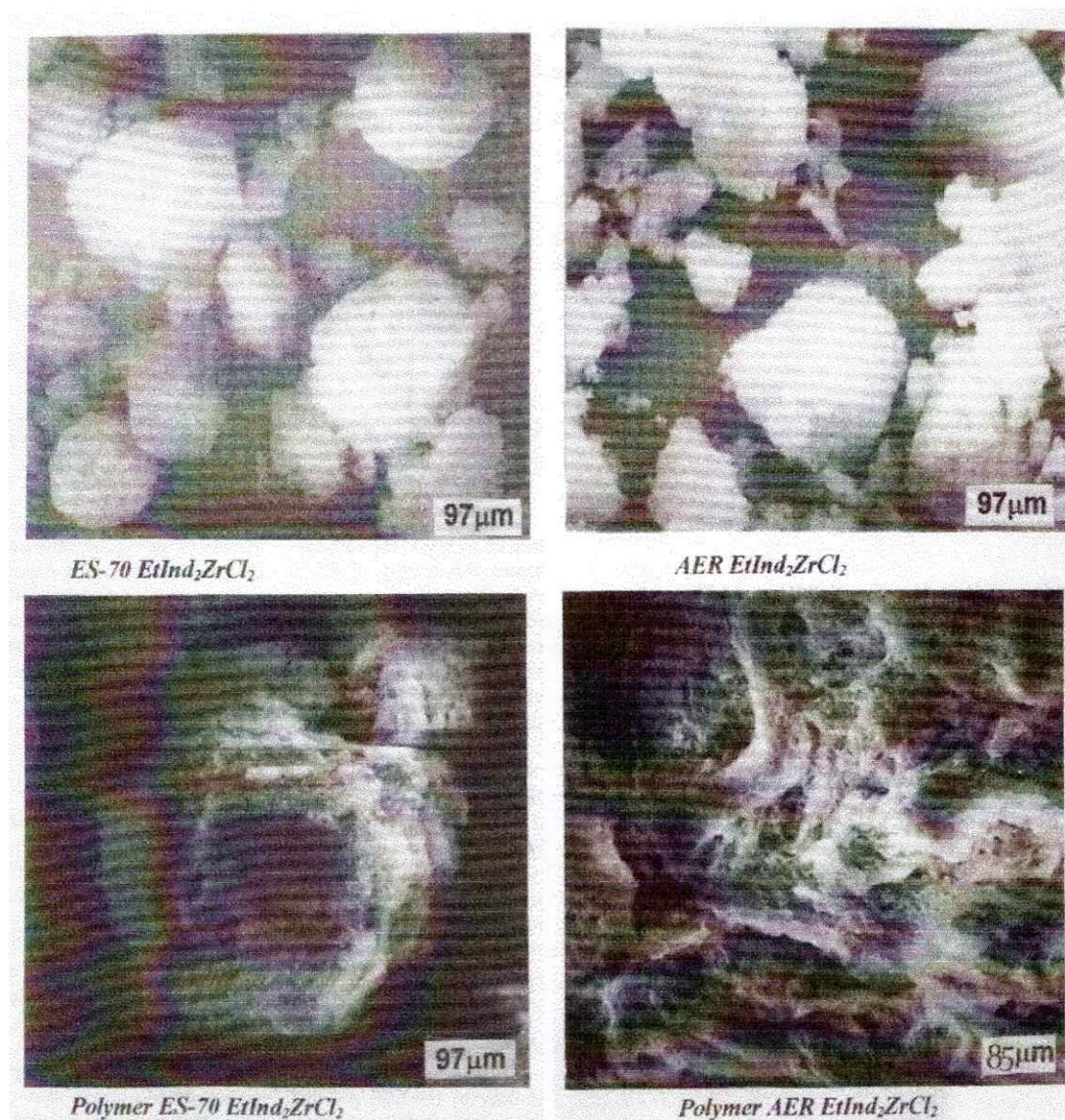
Catalizador (*)	% de Zr		Actividad [kgPE <sub>x</sub> (molZr <sup>*</sup> h*presión) <sup>-1</sup> ]
	Teórico	Experimental	
ES70-3	1,7	1,4	106
	2,5	2,4	108
	7,0	6,0	119
EP10-3	2,0	1,2	108
	7,0	6,1	107
Aerosil-3	4,5	3,7	111
	6,8	6,0	204
ES70-4	2,6	1,5	82
EP10-4	1,3	1,3	96
Aerosil-4	7,2	6,0	197

(\*) El metalloceno ligado al soporte (ES70, EP10 o Aerosil) se identifica con el número 3 ó 4. Condiciones de polimerización: Temperatura = 60°C; Tiempo = 30 min; Presión de etileno = 1,6 bar; Al/Zr = 200; Circonio en el reactor:  $1,2 \times 10^{-4}$  mol.; Volumen de tolueno, 250 mL.

El contenido de metalloceno fijado sobre el soporte es independiente de las características de la sílice; sólo depende de las relaciones iniciales de impregnación. Una reducción de la cantidad de metalloceno fijada en el soporte podría significar, por ejemplo, una disminución en el número de sitios catalíticos activos, con lo cual se podría esperar una menor productividad del catalizador. No obstante, se ha encontrado para los sistemas constituidos por soportes porosos como ES70 y EP10 que la disminución del contenido de circonio no afecta la actividad del catalizador y adicionalmente conduce a una reducción del costo de la preparación del mismo.

En general, los sistemas formados por soportes porosos son menos activos que los catalizadores soportados en sílice no porosa. Estas diferencias se asocian a pérdida de sitios catalíticos en los poros del soporte. Además, cuando el Aerosil es utilizado como soporte, los catalizadores mostraron mayores actividades a altos contenidos de Zr.





**Figura 58.**- Micrografías de catalizadores y polímeros a) ES70-3 y Polietileno, b) Aerosil-3 y Polietileno

El control de las características morfológicas del polímero es también uno de los objetivos de heterogenizar un compuesto metalloceno y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 58. Se observa un efecto de réplica sólo en aquellos catalizadores que están constituidos por soportes de tamaño aproximadamente de 100µm, mientras que en aquellos de tamaño muy

pequeño como el Aerosil, el aspecto que se visualiza en la micrografía de la Figura 58 es un continuo de masa de polímero y ausencia completa de granos.

**Efecto de la Temperatura de Calcinación del Soporte en el Comportamiento Catalítico:** El efecto de la temperatura de calcinación es importante en soportes basados en sílicas, puesto que, como ya ha sido mencionado, al someterla a altas temperaturas varía el tipo y la composición de los grupos funcionales.

Los resultados del comportamiento catalítico del metaloceno 3, soportado en sílica, ES70 y Aerosil calcinadas a 500, 800 y 1000 °C, con altos contenidos de Zr, se muestran en la Tabla 19. Se observa que para soportes no porosos la actividad aumenta a temperaturas de calcinación altas, mientras que para soportes porosos esta decrece después de los 800°C.

**Tabla 19.-** Efecto de la temperatura de calcinación del soporte sobre la actividad catalítica en reacciones de polimerización de etileno.

Catalizador	%PP Zr			(a)	Actividad [kgPEx(molZrxhxbar) <sup>-1</sup> ]		
	500°C	800°C	1.000°C		500°C	800°C	1.000°C
ES70-3	6	6,4	6,2		119	180	143
Aerosil-3	6	6,6	4,7		197	254	319

Condiciones de reacción: Temperatura = 60°C; Tiempo = 30 min.; Presión de etileno = 1,6 bar; Al/Zr = 200; Zr en el reactor  $1,2 \times 10^{-4}$  mol. (a) Temperatura de calcinación de soportes.

El incremento de la temperatura de calcinación del soporte implica una disminución del contenido de grupos OH vecinales, disminuyendo la posibilidad de dobles interacciones con el catalizador lo que da origen a sitios inactivos de Zr. La presencia de grupos OH aislados favorece la formación de sitios activos, incrementando la actividad del catalizador.

A temperaturas mayores de 800 °C, los cambios en las características del soporte se hacen más pronunciados. La disminución de la concentración de los grupos OH de la superficie de la sílice, disminución del área, volumen de poros asociado a procesos de sinterización, pueden ser las causas de la disminución la actividad de los catalizadores soportados en sílices porosas.

Estudios posteriores, mostraron que la impregnación de compuestos metallocenos previamente alquilados, como se muestra en la ecuación 19, presentaba mayores valores de actividad catalítica. Posteriormente, todos los estudios se realizaron con el metalloceno previamente alquilado.



### 3.2.5 Catalizadores Heterogenizados en Soportes Modificados

**Comportamiento Catalítico:** El soporte SiO<sub>2</sub>-MAO de procedencia comercial y los soportes modificados con MAO: Sílica ES70, TiO<sub>2</sub> y sílica ES70 recubiertas con diferentes óxidos inorgánicos vía técnica sol-gel, se utilizaron como soportes de complejos metallocenos previamente alquilados, 3\* ó 2\* (2\* = Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCH<sub>3</sub><sup>+</sup> ---CIMAOCI<sup>-</sup>).

Los resultados del comportamiento catalítico se muestran en la Tabla 20, en donde la nomenclatura del catalizador heterogéneo, se basa en el nombre dado a los soportes modificados en la columna 6 de la Tabla 16.

**Tabla 20.-** Actividad catalítica de catalizadores metallocenos heterogenizados en soportes modificados.<sup>(a)</sup>

Reacción #	Catalizador	% Zr Exp. <sup>(b)</sup>	mol Zr x10 <sup>6</sup> <sup>(c)</sup>	Al/Zr	Rendimiento g	Actividad <sup>(d)</sup>
1	ES70M-3*	0,12	5,77	1300	14	2.400
2	SiO <sub>2</sub> MAO-3*	0,13	5,84	1300	22	3.800
3	SiO <sub>2</sub> MAO-3*	0,19	6,46	1500	29	4.500
4	TiO <sub>2</sub> M-3*	0,18	6,16	1000	21	3.400
5	TiO <sub>2</sub> M-3*	0,23	5,80	1700	18	3.100
6	ES70TiM-3*	0,20	7,67	1200	18	2.500
7	ES70Ti5M-3*	0,23	2,42	1000	10	4.100
8	ES70Ti5M-3*	0,22	5,68	1000	25	4.400
9	ES70SiTiM-3*	0,17	5,59	1100	21	3.700
10	ES70SiTiM-3*	0,27	5,33	470	21	3.900
11	ES70AlM-3*	0,26	8,40	1100	16	1.900
12	ES70MgM-3*	0,27	8,87	900	17	1.900
13	ES70Mg5M-3*	0,20	5,70	1300	20	3.500
14	ES70Ti5M-2*	0,23	7,94	1200	8	1.000 <sup>(e)</sup>

(<sup>a</sup>)Condiciones de polimerización: Reactor Büchi, 1 litro; Tolueno = 500mL; Temperatura = 60 °C; Presión = 2bar; Velocidad de agitación = 1.000 rpm; Tiempo de Reacción =30 min.; (<sup>b</sup>) contenido de Zr en el catalizador; (<sup>c</sup>) mol de Zr en el reactor; (<sup>d</sup>) kg polímero /molZr\*h\*bar.; (<sup>e</sup>) Polimerización con el catalizador 2\* soportado.

Es necesario hacer notar, que los catalizadores obtenidos por interacción directa de complejo 3\* sobre soportes como ES70Ti, ES70Mg5 y TiO<sub>2</sub> en tolueno, mostraron actividades cercanas a los 500 kgPolímero/molZr\*h\*bar, sin embargo, al modificar estos soportes con MAO, la actividad catalítica aumenta drásticamente. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 20, en donde se observa que efectivamente el tratamiento previo de cualquier soporte con MAO, antes de la reacción con la mezcla metalloceno-MAO conduce a catalizadores que presentan altas actividades en reacciones de polimerización de etileno.

Al comparar la actividad del catalizador obtenido utilizando como soporte ES70M, que contiene un 10,5 % de Al, (reacción 1 en Tabla 20), con el catalizador soportado en SiO<sub>2</sub>-MAO (procedencia comercial Witco), (reacción 2 ó 3), se observa que la actividad del primero resultó ser un 50% menor. Estas



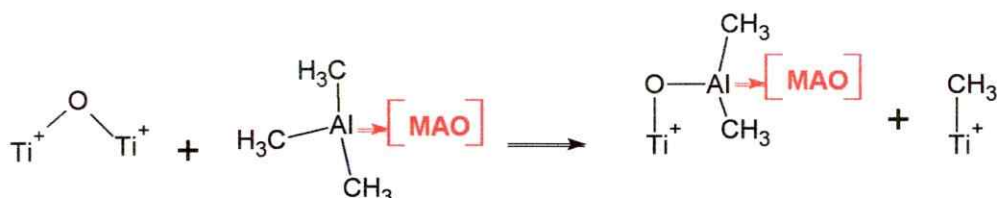
diferencias pueden estar asociadas al contenido de MAO activo en el soporte, después de la reacción con los grupos -OH de la sílice, o por el método de preparación (desconocido en el caso de SiO<sub>2</sub>-MAO comercial).

El recubrimiento mediante la técnica sol-gel de la sílice ES70 principalmente con óxidos de titanio o magnesio, previo a la modificación con MAO ( $\approx 12\%Al$ ), conduce a soportes que, al reaccionar con el metaloceno 3\*, permite obtener catalizadores heterogéneos muy activos. Las reacciones 7, 8, 12 y 13 mostraron actividades comparables al metaloceno 3\* heterogenizado en el soporte SiO<sub>2</sub>-MAO, reacciones 2 y 3, que tienen un contenido de aluminio de 22 % y que ha sido reportado como un buen soporte para catalizadores metalocenos. Similares comportamientos presentan los catalizadores cuyo soporte es ES70SiTiM, reacciones 9 y 10.

El bajo porcentaje de Zr en cada catalizador corresponden a las relaciones iniciales tomadas para su preparación. Con estos contenidos se disminuye la posibilidad de que una fracción del catalizador se desligue del soporte y reaccione como un sistema homogéneo.

Cuando el soporte es TiO<sub>2</sub>, obtenido por el método sol-gel,<sup>115</sup> el catalizador resultante también presentó alta actividad, como se puede apreciar en la Tabla 20, reacciones 4 y 5. El comportamiento catalítico es comparable a el de los demás catalizadores soportados, a pesar que, este soporte es de muy baja área específica. La alta actividad se puede deber al reducido volumen y al diámetro de poros del TiO<sub>2</sub>, lo que limita la pérdida de sitios activos por quedar ocluidos en ellos. También, como se muestra en el Esquema 16, el producto de la reacción entre los puentes Ti-O-Ti de este soporte con MAO ocupa menos sitios ácidos "de Lewis" del MAO, para anclarlo sobre la superficie (por la ausencia de OH), aumentando con ello la probabilidad de generar sitios activos de catalizador en su posterior interacción con el metaloceno.

No obstante, a pesar de la alta actividad del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2\text{M}$ , la dificultad de este soporte está en su heterogeneidad de tamaños y formas de granos, (como se muestra en Anexo C) lo que dificulta su manipulación y normalmente tiende a aglomerarse durante la preparación del catalizador.



**Esquema 16**

Finalmente, como se muestra en la última fila de la Tabla 20, el catalizador  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$  alquilado con MAO ( $2^*$ ) al ser soportado, mostró una actividad catalítica mucho menor que el catalizador  $3^*$  heterogéneo.

### 3.2.5.1 Comportamiento Catalítico y Propiedades: Viscosidad Intrínseca y Densidad Aparente del Polímero.

Con el propósito de corroborar si la metodología utilizada, permite reproducir los catalizadores estudiados, se realizaron nuevas preparaciones y se evaluó su actividad catalítica. Estos resultados, junto con la viscosidad intrínseca y la densidad del polímero se presentan en la Tabla 21.

Si se comparan las actividades catalíticas de las reacciones 2, 3 y 6 (Tabla 21), con la de las reacciones 1, 2, 12 (Tabla 20) respectivamente, se observa una alta reproducibilidad de los resultados, lo que avala la metodología de preparación de los catalizadores.

Al analizar los valores de la densidad aparente de los polímeros, que se obtienen en fase heterogénea, encontramos que es 4 veces mayor que la de los polímeros obtenidos en reacciones homogéneas (reacción1, Tabla 21), mientras que los valores de viscosidad intrínseca son ligeramente menores.

**Tabla 21.** - Polimerización de etileno con el catalizador soporte-3\*: Actividad catalítica, viscosidad intrínseca y densidad aparente. <sup>(a)</sup>

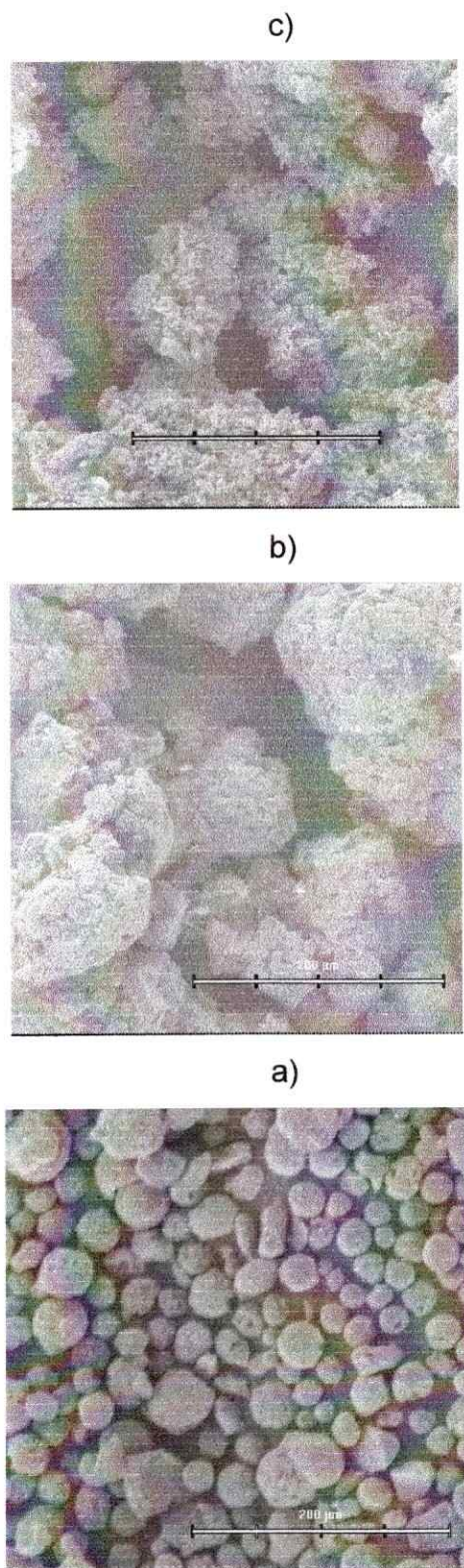
Reacción #	Catalizador	% Zr Exp. <sup>(b)</sup>	mol Zr. x10 <sup>6</sup> <sup>(c)</sup>	Al/Zr	Rendimiento (g)	Actividad x10 <sup>-3</sup> <sup>(d)</sup>	[ $\eta$ ] dL/g	Densidad Aparente (g/mL)
1	3	-	0,53	6.000	19	36,0 <sup>(e)</sup>	2,2	0,1
2	ES70M-3*	0,25	5,50	1.900	12	2,2	1,8	0,4
3	SiO <sub>2</sub> MAO-3*	0,20	3,72	1.200	17	4,6	1,8	0,4
4	ES70Ti5M-3*	0,20	3,31	1.500	14	4,2	1,8	0,4
5	ES70SiTiM-3*	0,27	5,33	460	21	3,9	-	0,4
6	ES70MgM-3*	0,22	3,98	1.100	13	3,3	1,6	0,4
7	ES70MgM-3*	0,22	2,60	1.200	23	8,8 <sup>(f)</sup>	-	0,2

<sup>(a)</sup>Condiciones de polimerización: Reactor Büchi, 1 litro; Tolueno = 500mL; Temperatura = 60 °C; Presión = 2 bar; Velocidad de agitación = 1.000 rpm; Tiempo de Reacción =30 min.; <sup>(b)</sup> Contenido de Zr en el catalizador; <sup>(c)</sup> mol de Zr en el reactor; <sup>(d)</sup> kg polímero /molZr\*h\*bar.; <sup>(e)</sup> Polimerización homogénea; <sup>(f)</sup> Temperatura de reacción alcanzó los 70 °C

La mayor densidad aparente del polímero obtenido utilizando catalizadores heterogéneos, es un factor muy importante, y se asocia a un crecimiento localizado de las cadenas de polímero en la superficie del soporte donde se encuentran ligados los sitios catalíticos, (actuando como microrreactores superficiales), lo que da como resultado partículas compactas de polímero de gran tamaño que contienen en su interior la partícula de catalizador soportado.

### 3.2.5.2 Caracterización Morfológica de los Polímeros

El efecto de la heterogenización del catalizador en la morfología del polímero formado puede ser observada en la comparación de las micrografías SEM mostradas en la Figura 59. Estas micrografías muestran que el polímero crece con una distribución homogénea en la superficie del soporte, resultando un fenómeno de réplica entre el soporte del catalizador y el polímero producido. Este crecimiento más ordenado del polímero es el responsable de la mayor densidad aparente del producto obtenido de reacciones heterogéneas.



**Figura 59.-** Morfología de (a) Sílice ES70, (b) Polímero obtenido con el catalizador catalizador ES70SiTi5M-3\*, c) Polímero obtenido en fase homogénea.

En el anexo D se presenta una micrografía donde se puede observar la morfología general de las partículas de polímero que indican efectivamente un crecimiento en torno de la partícula de catalizador, absolutamente diferente al observado en la figura 59c.

Es necesario destacar que en aquellas reacciones donde el control de la temperatura es deficiente, se observó un incremento de la actividad del catalizador y al evaluar la densidad aparente del polímero se determinó que esta tiende a disminuir (filas 7, Tabla 21). Este comportamiento se puede relacionar con una desorción de sitios catalíticos. Para corroborar esta tesis se realizaron reacciones de polimerización con estos catalizadores a una temperatura de 75 °C. Efectivamente, la actividad catalítica aumentó en forma drástica (como se puede observar en la Tabla 22) y puede asociarse con una desorción de sitios ocluidos, probablemente en los poros del soporte, los cuales a pasar a la fase homogénea incrementan el número total de sitios activos. Además, la cinética de polimerización aumenta con la temperatura dando como resultado una mayor cantidad de polímero. Como se esperaba el producto de estas reacciones dio un valor de densidad aparente similar a los obtenidos de una reacción homogénea.

**Tabla 22.-** Polimerización de etileno con catalizadores heterogéneos, comportamiento catalítico y propiedades del polímero obtenido.<sup>(a)</sup>

Catalizador	mol Zr $\times 10^6$ <sup>(b)</sup>	Al/Zr	Rendimiento g	Actividad $\times 10^{-3}$ <sup>(c)</sup>	Densidad Aparente (g/mL)
SiO <sub>2</sub> MAO-3*	3,29	1.800	50	15,2	0,1
ES70Ti5M-3*	2,62	2.000	48	18,3	0,1
ES70SiTiM-3*	4,14	1.500	50	12,1	0,1

(a) Condiciones de polimerización: Reactor Büchi, 1 litro; Tolueno = 500 mL; Temperatura = 75 °C; Presión = 2 bar; Velocidad de agitación = 1.000 rpm; Tiempo de Reacción = 30 min.; (b) mol de Zr en el reactor; (c) kg polímero /molZr\*h\*bar.

## 3.2.6 Copolimerizaciones

### 3.2.6.1 Comportamiento Catalítico y Propiedades

Los resultados de reacciones de copolimerización de etileno con 1-octadeceno para algunos de estos catalizadores soportados, se presentan en la Tabla 23, y se observa un comportamiento similar a las reacciones de este tipo, con el catalizador metalloceno en el sistema homogéneo.

**Tabla 23.**-Copolimerización de etileno con 1-octadeceno con catalizadores heterogéneos, comportamiento catalítico y propiedades del polímero obtenido.<sup>(a)</sup>

Catalizador	Mol Zr $\times 10^6$ ( <sup>b</sup> )	Al/Zr	Rendi- miento g	Actividad $\times 10^{-3}$ ( <sup>c</sup> )	Ramificación %-mol	[ $\eta$ ] dL/g	T <sub>f</sub> °C	Densidad Aparente (g/mL)
SiO <sub>2</sub> MAO-3*	2,76	2000	27	9,8	1,3	1,4	117	0,2
ES70Ti5M-3*	3,73	1200	41	11,0	1,2	1,4	117	0,2
ES70MgM-3*	3,91	1300	32	8,2	1,4	1,4	117	0,3

(a)Condiciones de polimerización: Reactor Büchi, 1 litro; Tolueno = 500mL; Temperatura = 60 °C; Presión = 2 bar; Velocidad de agitación = 1000 rpm; Tiempo de Reacción =30 min.; Concentración de 1-octadeceno = 0,14 mol/L (b) mol de Zr en el reactor; (c) kg polímero /molZr\*h\*bar.

Se observó un fuerte incremento de la actividad del catalizador, (efecto del comonomero), obteniéndose copolímeros que contienen del orden de 1,3 % de incorporación de comonomero y una temperatura de fusión de 117°C. Además, como se esperaba se observó una disminución de la viscosidad intrínseca respecto del homopolímero de etileno obtenido con este tipo de catalizadores (Tabla 21, col 8).

## CAPÍTULO 4                      CONCLUSIONES

### 4.1 Catálisis Homogénea

#### Homopolimerización de Etileno

- El comportamiento catalítico de complejos metallocenos es fuertemente influenciado por las condiciones de reacción, particularmente por la concentración de etileno y de circonio. La actividad disminuye al aumentar la concentración de éstos.

#### Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -olefinas.

- La presencia de comonómeros de diferentes tamaños como 1-hexeno y 1-octadeceno en reacciones de copolimerización de etileno, incrementan la actividad de los catalizadores  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  y  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ . No obstante, para ambos comonómeros el incremento observado fue mayor con el catalizador  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ .
- El mayor ángulo de coordinación y carácter electrofílico del catalizador  $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  favorece la incorporación de  $\alpha$ -olefinas de tamaños mayores. Al disminuir el tamaño de la  $\alpha$ -olefina, las diferencias en el contenido de incorporación son menos apreciables.
- La presencia de comonómeros que se coordinan a la cadena en crecimiento, favorecen las reacciones de terminación de cadena por transferencia al monómero o eliminación del tipo  $\beta$ , disminuyendo el peso molecular del polímero. Un mayor contenido de ramificaciones en la cadena hacen disminuir el grado de cristalinidad debido a la distorsión de la estructura ortorómbica del polietileno causada por las ramificaciones.



## Combinación de Catalizadores para Sintetizar Polietileno Ramificado.

- Se determinó que el catalizador de Fe  $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$  produce mayoritariamente 1-alquenos y éstos en presencia de catalizadores metallocenos como  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  o  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  son incorporados en la cadena de polímero. El sistema compuesto por el catalizador de Fe y el metalloceno  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , mostró mayor actividad catalítica en todo el rango de las razones Fe/Zr estudiadas. Sin embargo, se incorpora una menor cantidad de 1-alquenos en la cadena de polímero en comparación con su homólogo que contiene el catalizador  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ .
- Los polímeros obtenidos de la polimerización con el sistema  $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}/\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  presentan una distribución de peso molecular estrecha (monomodal) y un pico de fusión más definido, que da cuenta de un material más homogéneo en comparación con el obtenido mediante el sistema que contiene el catalizador  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ . En este último se observó una fracción de  $\alpha$ -olefinas que no son incorporadas.
- Finalmente, se confirma que estos sistemas combinados de catalizadores funcionan de manera predecible, mostrando alta compatibilidad con el cocatalizador y despreciables interferencias entre los centros activos, que derivan en la formación de nuevos sitios catalíticos.

## 4.2 Catálisis Heterogénea

- El contenido de metalloceno fijado sobre un soporte de sílica depende de las relación de  $\delta_{\text{OH}}/\text{metalloceno}$ , donde  $\delta_{\text{OH}} = \text{mmolOH/g SiO}_2$ .
- Las actividades obtenidas al soportar el catalizador metalloceno directamente sobre la sílica fueron siempre muy bajas (del orden de 200 kg Polímero/molZrxhxbars). Propiedades como la porosidad afectan este comportamiento. En efecto, sílicas porosas mostraron ser menos eficientes como soportes de catalizadores metallocenos comparados con soportes no



porosos como el aerosil, lo que se puede asociar a la pérdida de sitios activos en los poros del soporte.

- La deshidroxilación del soporte por calcinación, afecta positivamente la formación de centros activos del catalizador, especialmente en soportes no porosos. Como consecuencia de ello aumenta la actividad del catalizador.
- Tamaños de partículas demasiado pequeños como el del aerosil no permiten un control de la morfología del polímero.

### **Catalizadores Heterogenizados en Soportes Modificados.**

- El recubrimiento de partículas de sílica es posible vía la técnica sol-gel. Para partículas que presenten alta área específica y poros, se alcanza solamente un recubrimiento parcial de la superficie. Estos resultados sugieren que parte de la superficie de la sílica no es accesible a los oligómeros contenidos en los respectivos soles, debido probablemente a su gran tamaño. Por otro lado, después del recubrimiento vía sol gel, no se observaron cambios en la morfología de la sílice asociados a ruptura de partículas.
- La reacción de los soportes modificados vía sol-gel con MAO, ocurre sobre los grupos superficiales, OH y M-O-Si (donde M = puede ser Ti, Mg o Al) de estos materiales. La heterogenización de complejos metallocenos sobre estos soportes que contienen 50% menos de MAO superficial en relación a soportes ampliamente reportados en literatura, conduce a catalizadores altamente activos para polimerización de etileno. Este efecto se asocia a las características del recubrimiento.
- La temperatura de reacción de polimerización debe controlarse adecuadamente puesto que a mayores temperaturas (cercas a 70 °C), los sitios activos se desligan del soporte actuando en solución. La disminución de la densidad aparente del polímero es un índice de este fenómeno.
- El polímero obtenido con catalizadores heterogenizados en estos soportes se caracterizan por presentar una densidad relativa 4 veces mayor que la de

polímeros obtenidos en fase homogénea. Además, se logra controlar la morfología del polímero replicando la forma de la partícula de soporte.

- Catalizadores heterogéneos utilizados en reacciones de polimerización de etileno en presencia de 1-octadeceno incorporan este comonomero en la cadena de polímero. Los efectos sobre la actividad catalítica, contenido de comonomero incorporado y temperatura de fusión de los polímeros, son similares a los correspondientes obtenidos en el sistema homogéneo.

## CAPÍTULO 5      REFERENCIAS

- [1] (a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Martin, H.; Breil, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541. (b) Ziegler, K.; Belgian Pat. **1954**, 533, 362. (c) Natta, G. *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393. (d) Natta, G. *Mod. Plast.* **1956**, *34*, 169. (e) Natta, G. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553. (f) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710 (g) Natta, G. *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143
- [2] Frederick J Karol, *Chemtech*, April **1983**
- [3] (a) Smith G. H.; Perry, D. C. *J. Polym. Sci., Part A-1*, **1969**, *7*, 707 (b) Natta, G., Pasquon, I.; Giachetti, E., *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 213; *Makromol. Chem.* **1957**, *24*, 258
- [4] Crespi, G.; Luciani, L. **1981**, "Olefin Polymers (Polypropylene)", in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 16, Wiley, New York, pp. 453-469.
- [5] Tait, P.J.T. **1986**, "The Development of High Activity Catalysts in  $\alpha$ -olefins Polymerization", in: Seymour & Cheng 1986, pp 213-242.
- [6] Goodall, B.L. *Journal of Chemical Education*, **1986**, *63*, 191-195.
- [7] (a) Rodriguez, L. A.; Van Looy, H. M. *J. Polym. Sci., Part A-1*, **1966**, *4*, 1971 (b) Galli, P.; Luciani, L.; Cecchin, G. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1981**, *94*, 63-89.
- [8] Healy, T. J.; Pauson P. L., *Nature* (London) **1951**, *168*, 1039.
- [9] (a) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975 (b) Breslow, D. S. US Pat. Appl. 537039, **1955**.
- [10] (a) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-147 (b) Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. *Makromol, Chem., Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417-421.
- [11] (a) Canich, J. A. M.; Licciardi, G. F. (Exxon). U. S. Patent 5.057.475, **1991** (b) Stevens, J. C.; Neithamer, D. R. (Dow) Eur. Pat. Appl. 0.418.044 A2, **1991**. (c) Mcknight, A.L. and Waymouth R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598
- [12] Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- [13] (a) Piers, W. E.; Chivers, T., *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345 - 354. (b) McAdon, M. H.; Nickias, P. N.; Marks, T. J.; Schwartz, D. J., WO-A9906413A1 (February 11, **1999**); (c) Williams, V. C.; Piers, W. E.; Clegg, W.; Elsegood, M. R. J.; Collins, S.; Marder, T. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244 - 3245 (footnote 17). Ver también: Williams, V. C.; Dai, C.; Collins, Z. Li, S.; Piers, W. E.; Clegg, W.; Elsegood, M. R. J.; Previousl, T. B.; Marder, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3922 - 3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3695 - 3698. (d) Metz, M. V.; Schwartz, D. J.; Stern, C. L.; Nickias, P. N. y Marks, T. J., *Angew, Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 7, 1312-1316.
- [14] Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kamisky, W.; Merk, A.; Mottweiler, R.;

- Pein, J.; Sinn, H. Vollmer, H.J. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689
- [15] Boleslawski, M.; Serwatowski, J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 269
- [16] Eva Zurek; Tom Woo; Tim Firman; Tom Ziegler *83<sup>th</sup> CSC conference*, May 28 to 31, **2000**, Calgary, Alberta, Canada.
- [17] (a) Harlan, C.F.; Mason, M.R.; Barron, A.R.; *Organomet.* **1994**, *13*, 2957 (b) Tritto, I.; Sacchi, M.C.; Locatelli, P.; *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1537.
- [18] Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [19] (a) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623 -3625 (b) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015 - 10031.
- [20] Kaminsky, W., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907 - 3945.
- [21] (a) Pasyнкiewicz, S., *Polyhedron* **1990**, *9*, 429 - 453 (b) Pasyнкiewicz, S., *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 1 -13.
- [22] Barron, A. R., *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 15 - 25.
- [23] Harlan, C. J.; Bott, S. G.; Barron, A. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6465-6474.
- [24] Breslow, D. S.; NewBurg, N. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81.
- [25] (a) Cosee, P., *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88 (b) Arlman, E. J; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- [26] Lauher, J. W.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729
- [27] (a) Gleiter, R.; Hyla-Kryspin, I.; Niu, S.; Erker, G. *Organometallics* **1993**, *12*, 3828 (b) Hyla-Kryspin I.; Niu, S.; Gleiter, R. *Organometallics* **1995**, *14*, 964
- [28] (a) Dawoodi, Z.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 802., (b) Dawoodi, Z.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1410., (c) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 1410.
- [29] Stehling, U.; Diebold, J.; Kirsten, R.; Röhl, W.; Brintzinger, H.-H.; Jüngling, S.; Mülhaupt, R.; Langhauser, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 964-970.
- [30] Busico, V.; Cipullo, R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7538-7543.
- [31] Tsutsui, T.; Mizuno, A.; Kashiwa, N. *Polymer* **1989**, *30*, 428-431.
- [32] Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634-1637.
- [33] Soga, K.; Kaminaka, M. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 1745-1755.
- [34] Hays, M. L.; Hanusa, T. P., *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 117.
- [35] (a) Jennifer, C. G. *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 263-271 (b) Shaltout, R. M.; Corey, J. Y.; Rath, N. P, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 205.
- [36] (a) Beck, S.; Brintzinger, H. H. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 376 (b) Shaltout, R. M.; Corey, J. Y.; Rath, N. P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 205 (c) Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics*, **1994**, *13*, 2252.
- [37] Ledwith, A.; Sherington, D. C. In *Reactivity, Mechanism, and Structure in Polymer Chemistry*; Wiley-Interscience: New York **1974**
- [38] (a) Cavallo, L.; Guerra, G.; Vacatello, M.; Corradini, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1784, (b) Corradini, P.; Guerra, G.; Cavallo, L.; Moscardi, G.; Vacatello, M. In *Ziegler Catalysts*; (Eds.: Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H.); Springer-Verlag: Berlin **1995**, 237
- [39] Hanson, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2731.
- [40] (a) Chan, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385 (b) Prelog, V.; Helmchem, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567.
- [41] Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355.

- [42] (a) Erker, G.; Nolte, R.; Tsay, Y. H.; Krüger, C. *Angew. Chem.* 1989, 101, 642; (b) Erker, G.; Nolte, R.; Tsay, Y. H.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* 1989, 28, 628; (c) Erker, G.; Nolte, R.; Aul, R.; Wilker, S.; Krüger, C.; Noe, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7594; (d) Erker, G.; Fritze, C. *Angew. Chem.* 1992, 104, 204; (e) Erker, G.; Fritze, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 199; (f) Erker, G.; Aulbach, M.; Knickmeier, M.; Wingbermhühle, D.; Krüger, C.; Nolte, M.; Werner, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 4590.
- [43] Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *Science* 1995, 267, 217.
- [44] Kaminsky W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 1413
- [45] Reddy, S. S.; Sivaram, S., *Prog. Polim. Sci.* 1995, 20, 309
- [46] Quijada, R.; Dupont, J.; Lacerda, M. S.; Scipioni, R. B.; Galland, G. B. *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 3991-4000.
- [47] Koivumäki, J., *Polymer Bulletin* 1995, 34, 413-418.
- [48] Koivumäki, J., *Polymer Bulletin* 1996, 36, 7-12
- [49] Seppälä, J. V.; Lehmus, P.; Härkki, O.; Leino, R.; Luttikhedde, H. J. G.; Näsman, J. H., *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 1965-1972.
- [50] Jonhson, L. K.; Killian, C. M., Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414-6415.
- [51] Jonhson, L. K.; Mecking, S; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 267-268.
- [52] Mecking, S; Jonhson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 888-889.
- [53] (a) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 7143 (b) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8728.
- [54] (a) Denger C.; Haase, U.; Fink, G. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1991; 12, 697; (b) Beach, D. L. And Kissin, Y. V. *Journal of polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1984, 22, 3027. (c) Kunrath, F. A.; de Souza R. F.; Casagrande, Jr, O. L. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21, 277. (d) Mecking, S. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20, 139. (e) Pettijohn, T. M.; Reagen, W. K.; Martin, S. J. US 5331070 to Phillips Petroleum Co., priority date 7/19/1994.
- [55] Rogers, J. S.; Bazan, G. C.; Sperry, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 9305.
- [56] Lai, S.-Y.; Wilson, S. R.; Knight, G. W.; Stevens, J. C.; Chun, P.-W. S. U.S. Patent 5,272,236, 1993. (b) Wang, W.-J.; Kolodka, E.; Zhu, S.; Hamielec, A. E. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1999, 37, 2949.
- [57] Barnhart, R. W.; Bazan, G. C.; Mourney, T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 1082.
- [58] Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1830.
- [59] Karol, F. J. ; Karapinka, G. L.; Wu. C.; Dow, A. W.; Johnson, R. N.; Carrick, W. L. *J. Polym. Sci., Part A-1* 1972, 10, 2621.
- [60] Jonson, B.; Rebenstorff, B.; Larson, R., *Acta Chem Scand., A*, 1988, 42, 156
- [61] Legrand, A. P. *Silica 98, An International Conference on Silica Science and Technology*, Mulhouse, France 1-4 September 1998
- [62] Iler R.K. *The Chemistry of Silica*. J. Wiley & Sons 1979
- [63] Boehm, H. P., *Adv. Catal.* 1966, 16, 533
- [64] Zhuravlev, L.T. *Langmuir*, 1987, 3, 316-318.
- [65] Zhuravlev, L.T. *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1969.
- [66] Zhuravlev, L.T. *Colloids Surfaces A*, 1993, 74, 71.
- [67] Zhuravlev, L.T. *Silica 98, An International Conference on Silica Science and Technology*, Mulhouse, France 1-4 September 1998

- [68] Quignard, F.; Lecuyer, C.; Bougault, C.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Olivier D.; Basset, J. M. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 928.
- [69] Corker, J.; Lefebvre, F.; Lecuyer, C.; Dufaud, V.; Quignard, F.; Choplin, A.; Evans, J.; Basset, J.M. *Science*, **1996**, 271, 966.
- [70] Lefebvre, F.; Candy, J.P.; Santini, C.C.; Basset, J.M. *Topics in Catalysis* **1997**, 4, 211.
- [71] Adachi, M.; Lefebvre F.; Basset, J.M. *Chem. Lett.* **1996**, 221
- [72] Ribeiro, M. R.; Deffieux, A.; Portela, M. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1224-1237.
- [73] Stotfeldt-Ellingsen, D.; Dahl, I. M.; Ellested, O. H., *J. Mol. Catal.* **1980**, 9, 423.
- [74] (a) Lee, D.; Yoon, K. *Macromol rapid Commun.* **1994**, 15, 841. (b) Lee, D.; Yoon, K. *Macromol Symp.* **1995**, 97, 185.
- [75] (a) Nishida, H.; Uosomi, T.; Arai, T.; Soga, K. *Makromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 821; (b) Grubbs, R. H.; Gibbon, C. Kroll, L. C.; Bonds, W. D.; Brubaker, C. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2373.
- [76] Soga, K.; Arai, T.; Hoang, B. T.; Uozomi, T. *Macromol. rapid Commun.* **1995**, 16, 905.
- [77] (a) Ismayel, A.; Sanchez, G.; Arribas, G.; Ciardelli, F. *Mat. Eng.* **1993**, 4, 267 (b) Woo, S. I.; Koo, Y. S.; Han, T. K. *Macromol. rapid Commun.* **1995**, 16, 489.
- [78] (a) Soga, K. et al. *Metcon'97, "Polymers in Transition"*, June 4-5, **1997** Houston, TX USA. (b) Lee, D.-H. Et. al. *Journal of applied Polimers Science* **1999**, 71, 1071-1080.
- [79] (a) Kaminaca, M.; Soga, K. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 367. (b) Soga, K.; Kaminaca, M. *Mekromol, Chem.* **1993**, 194, 1745.
- [80] Kaminsky, W.; Renner, F. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 239.
- [81] Sacchi, M.; Zucchi, D.; Tritto, I.; Locatelli, P. *Macromol, Rapid Commun.* **1995**, 16, 581.
- [82] Clark, S.; Butterworth, A.; Tavener, S. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 68, 367.
- [83] Tait and Ediat, *Metcon '97: "Polimers in Transition"*, Junio 4-5, **1997**, Houston, TX USA.
- [84] Tait, P.; Monteiro, M.; Yang, M.; Richardson, J.; Ediat, R. *Polimery* **2000**, 5, 314
- [85] (a) Chu, K.; Soares, J.; Penlidis, A. *Journal of polymer Science. Part A: Polymer Chemistry.* **2000**, 38, 462 (b) Dos Santos, J.; Greco, P.; Stedile, F. *Journal of Molecular Catalysis A- Chemical.* **2000**, 154(1-2), 103
- [86] Perrin, D. D.; Armarengo, W. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press., New York **1988**
- [87] Soga, K. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 995
- [88] (a) Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2716 (b) Kraemer, E. O. *Ind. Eng. Chem.* **1938**, 30, 1200.
- [89] Hiemenz, P. C. *Polymer Chemistry*. N. Y., Marcel Dekker, inc. **1984**, 737.
- [90] Traficante, D.D.; Steward, L.R. *Concepts in Magnetic Resonance* **1994**, 6, 131-135.
- [91] Dislich, H.; Hussmann, E. *Thin Solid Films* **1981**, 77, 129
- [92] Takahashi, Y.; Matsuoka, M. *J. Mater. Sci.*, **1988**, 23, 2559.
- [93] Castillo, R.; Koch, B.; Ruiz, P.; Delmon, B. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 903
- [94] Castillo, R.; Koch, B.; Ruiz, P.; Delmon, B. *J. Catal.* **1996**, 161, 524
- [95] Retuert, J.; Quijada, R.; Fuenzalida, V.M. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2818-2822

- [96] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P.E.; Bomben, K. D. *Handbook of Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1992.
- [97] D'Annillo, L.; Soares, J.; Penlidis, A. *Macromol. Chem, Phys.* **1998**, 199, 955-962.
- [98] Naga, N.; Mizunuma, K. *Macromol. Chem, Phys.* **1998**, 199, 113-118.
- [99] Eskelinen, M.; Seppälä, J.V. *Eur. Polym. J.* **1996**, 32(3), 331
- [100] Cruz, V. L.; Muñoz-Escalona, A.; Martinez-Salazar, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 1157-1167.
- [101] Quijada, R.; Galland, G.; Mauler, R. S.; Menezes, S.C. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 607
- [102] Beck, S.; Brintzinger, H. H. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 376.
- [103] a) Hortmann, K.; Brintzinger, H. H. *New J. Chem.* **1992**, 16, 51; b) Brintzinger, H. H.; Fischer, D; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- [104] Busico, V.; Cipullo, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 113.
- [105] Quijada, R.; Galland, G.; Mauler, R. S. *Macromol. Chem Phys.* **1996**, 197, 3091
- [106] Clas, S. D.; McFaddin, D. C.; Russell, K. E.; Scammell-Bullock M. V.; Peat, I. R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, 25, 3105.
- [107] Koivumäki, J. *Polym. Bull. (Berlin)* **1995**, 34, 413
- [108] Clas, S. D.; Heyding, R. D.; McFaddin, D. C.; Russell, K. E.; Scammell-Bullock M. V.; Keluski, E. C.; St-Cyr, D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1988**, 26, 1271
- [109] Alamo, R. G.; Mandelkern, *Macromolecules* **1989**, 22, 1273.
- [110] Vasquez, J.; Lineros, M.; Quijada, R.; Pérez, E.; Benavente, R.; Bello, A.; Pereña, J. *VI Simposio Latinoamericano de Polímeros*, 25-28 de Octubre, Viña del Mar, **1998**, 214.
- [111] (a) Quijada, R.; Narvaez, A.; Rojas, R.; Rabagliati, F. M. ; Galland, G. B.; Maules, R. S.; Benavente, R.; Perez, E.; Pereña, J.; Bello, A. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 1306. (b) Quijada, R.; Scipioni, R.; Mauler, R.; Galland, G.; Miranda, M. S. *Polymer Bulletin*, **1995**, 35, 299. (c) Guevara, J. L.; Rojas, R.; Narvaez, A.; Quijada, R. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **1999**, 44, 497.
- [112] Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *Macromolecules* **1999**, 32, 1620.
- [113] Tait, P.; Monteiro, M. *Metcon '95 "Polimers in Transition"*, Mayo 17-17, **1995**, Houston, TX USA.
- [114] Wauthoz, P.; Ruwet, M.; Machej, T.; Grange, P.; *Appl Catal.* **1991**, 69, 149
- [115] Retuert, J.; Quijada, R.; Arias, V. *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3923-3927.
- [116] Soga, K; Uozumi, T.; Park, J. R. *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 2853-2864
- [117] Linderman, L.P.; Adams, N.O. *Anal. Chem.*, **1971**, 43 (10, 1245-1252.
- [118] Wehrli, F.W.; Marchand, A.P.; Wehrli, S. In *Interpretation of Carbon-13 RMN Spectra*, John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> Edition, **1988**, 54-58.
- [119] Barth, H. G.; Mays, J.W.. In *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, **1991**, 113.
- [120] Usami, T.; Takayama, S. *Macromolecules* **1984**, 17, 1756-1761.
- [121] Galland, G.B., de Souza, R.F., Mauler, R.S., Nunes, F.F. *Macromolecules* **1999**, 32, 1620-1625.

# ANEXO A

## Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de Copolímeros de Etileno Obtenidos por Sistemas Duales de Catalizadores.

En este Anexo se muestran los resultados de una exhaustiva caracterización de los productos obtenidos con el catalizador de Fe usando espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y la metodología seguida para cuantificar la presencia de ramificaciones de diferente tamaño, incluyendo cadenas largas ( $n \geq 6$ ) en los polímeros obtenidos utilizando sistemas duales de catalizadores en presencia de MAO y etileno como único monómero en la alimentación: El sistema está constituido por el complejo  $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}/\text{MAO}$  ( $\text{Ar} = 2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Et})$ ), designado como catalizador 1 que oligomeriza etileno a  $\alpha$ -olefinas lineales, en combinación con el catalizador  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  o  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  designados como catalizador 2 y 3 respectivamente, que copolimerizan etileno e incorporan las  $\alpha$ -olefinas producidas por el catalizador 1.

### Resultados Discusión

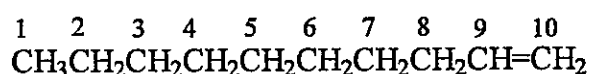
Las muestras examinadas por RMN de  $\text{H}^1$ , RMN de  $\text{C}^{13}$  y GPC para conocer las características del producto obtenido y determinar el peso molecular promedio en número  $\bar{M}_n$ , (necesario para cuantificar posteriormente las ramificaciones de los productos de sistemas combinados), corresponden a la fracción insoluble de los productos obtenidos en dos set de homopolimerización con el catalizador de Fe (1).



- a) Las muestras RBF<sub>e</sub>2, RBF<sub>e</sub>8, RBF<sub>e</sub>9, obtenidas de reacciones en que se examinó el rol del MAO, variando sistemáticamente la razón Al/Fe de 460:1, 1.500:1 y 2.500:1, donde se observó que al aumentar ésta, se incrementa la fracción soluble en el producto que se obtiene, mientras que la actividad catalítica disminuye ligeramente.
- b) Las muestras RBF<sub>e</sub>7 y RBF<sub>e</sub>6 que se obtienen de reacciones a una razón Al/Fe = 700 y variando la temperatura de 60 a 25 °C respectivamente. Al disminuir la temperatura se observó un incremento de la fracción soluble por sobre la fracción insoluble mientras la actividad catalítica muestra sólo un ligero aumento.

Para hacer una exhaustiva caracterización de las  $\alpha$ -olefinas lineales por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, el 1-deceno fue utilizado como compuesto modelo, para caracterizar las  $\alpha$ -olefinas que se obtienen con el catalizador 1. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de 1-deceno son mostrados en la Figura 1a y 2a respectivamente, y las asignaciones correspondientes de los pico son dadas en las Tablas 1 y 2. Basado en la equivalencia numérica dada a los diferentes carbonos que se muestran en el Esquema 1.

### Esquema 1

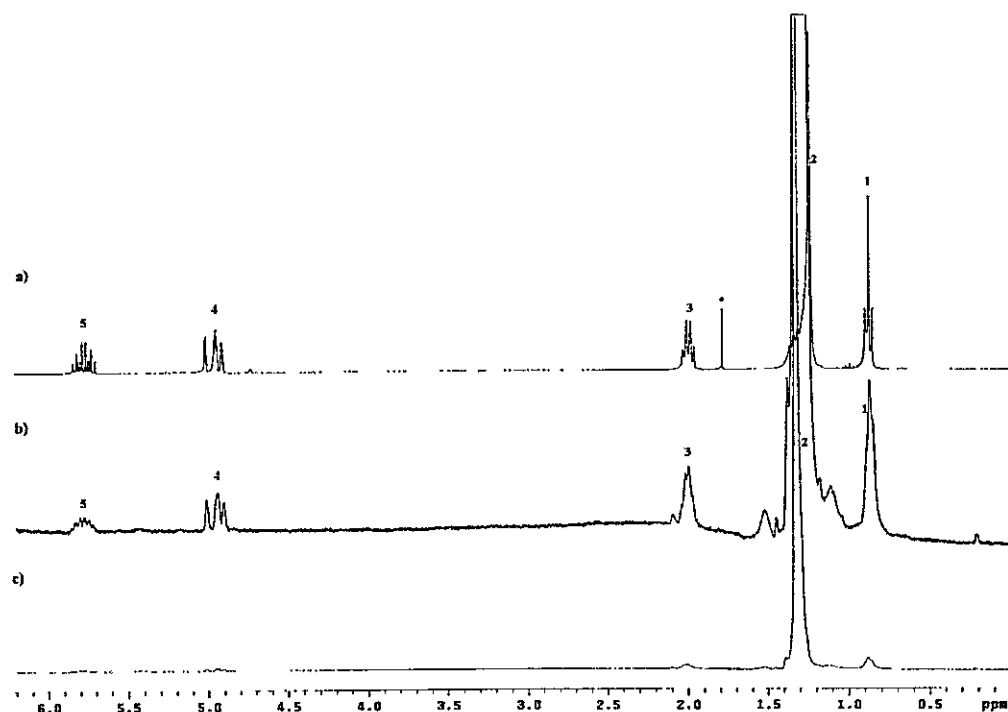


1-deceno

El calculo teórico del corrimiento químico en <sup>13</sup>C de los carbonos alifáticos se realizó usando las reglas de Linderman y Adams<sup>117</sup> mientras que el correspondiente a los carbonos alílicos y vinílicos se realiza utilizando las reglas de adición empírica, para este tipo de compuestos.<sup>118,119</sup> El carbono 4 (pico V, Tabla 2) se asignó en 29,58 ppm, a pesar de que el corrimiento químico calculado es inferior al correspondiente al C<sub>7</sub> (30,0 ppm) y C<sub>6</sub> (30,40 ppm), que

está también presente en el polietileno ramificado y es identificado en este lugar como se verá más adelante.

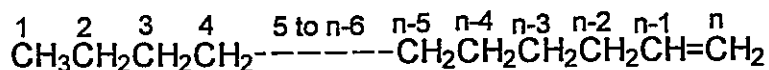
Los espectros típicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los productos que se obtienen en las polimerizaciones de etileno usando el catalizador **1/MAO** se muestran en la figura 1b (expandido), 1c (normal) y 2b y la asignación correspondiente en la Tabla 3 y 4.



**Figura 1.**-Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de: 1-deceno (a), Muestra RBF<sub>6</sub>, obtenido con catalizador **1** (expandido) (b) y ( Normal) (c).

Como se puede observar, estos espectros son similares a los del 1-decene, excepto por el pico principal correspondientes a la cadena de etileno ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), (pico n° 2 en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Figura 1 y pico VII en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , Figura 2.) correspondientes a los metilenos centrales ( $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{n-6}$ ) como se detalla en el Esquema 2.

### Esquema 2



$\alpha$ -olefina

Suponiendo que hay  $\alpha$ -olefinas lineales como un resultado de reacciones de eliminación de hidrógeno  $\beta$ , es razonable asumir, como ha sido reportado,<sup>53b</sup> que hay presencia de alcanos, producto de reacciones de transferencia de cadena con el Al (MAO). Los alcanos de cadenas largas formados pueden tener resonancias que se superponen a los picos 1 y 2 en el espectro RMN de  $^1\text{H}$  de  $\alpha$ -olefinas (Tabla 3) y los Picos I, II, V, VII y VIII en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Tabla 4). Se puede determinar el porcentaje de alcanos relativo a la cantidad de  $\alpha$ -olefinas por RMN  $^1\text{H}$  utilizando las siguientes relaciones:

$$I_{\text{H } \alpha\text{-olefina}} = (I_3/2 + I_4/2 + I_5)/3$$

$$I_{\text{H alcano}} = (I_1 - 3 \times I_{\text{H } \alpha\text{-olefina}})/6$$

$$\% \text{alcano} = I_{\text{H alcano}} / (I_{\text{H alcano}} + I_{\text{H } \alpha\text{-olefina}})$$

Donde I es la integral de resonancia y el subíndice indica el número de picos, como se observa en Tabla 3. La cantidad de alcanos que se forman está en la Tabla 5.

**Peso Molecular Promedio en Número ( $\bar{M}_n$ ) de  $\alpha$ -olefinas Lineales, Calculado por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .**

#### $\bar{M}_n$ de $^1\text{H}$ RMN

El peso molecular promedio en número, calculado del espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 1b y Tabla 3) se obtiene con el promedio de las integrales correspondientes a  $^1\text{H}$  de  $\alpha$ -olefinas ( $I_{\text{H } \alpha\text{-olefinas}}$ ) usando la relación antes descrita.

La integral correspondiente a los H totales (cadena principal + terminales) es dada por la integral de los protones del pico principal ( $I_2$ ) y los 8H que están fuera de este pico corresponde a las resonancias 1, 3, 4 y 5.

$$I_{\text{TotalH}} = I_2 + 8 \times I_{1H}$$

El número total de protones de la  $\alpha$ -olefinas es dado por  $I_{\text{TotalH}}/ I_{\text{Hterminal}}$ . Así el peso molecular de las  $\alpha$ -olefinas, se obtiene por el producto del número de  $\text{CH}_2$  presentes y la masa de  $\text{CH}_2$  (14 g). Como hay 2 H en cada  $\text{CH}_2$ , para obtener el número de metilenos presentes, el número total de protones debe ser dividido por dos. De este modo el número promedio de peso molecular es:

$$\bar{M}_n = (I_{\text{Total}}/ I_{\text{H}\alpha\text{-olefina}})/2 \times 14$$

En el caso de presencia de alcanos  $I_2$ , puede ser recalculada tomando en cuenta el porcentaje de alcanos.

### **$\bar{M}_n$ de $^{13}\text{C}$ RMN**

Usando el espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  de  $\alpha$ -olefinas (Figura 2b y Tabla 4) la integral del 1 C terminal se obtiene de las señales aisladas II, VIII y IX correspondientes los átomos de carbono  $2\text{C}_n$ ,  $3\text{C}_n$  y  $(n-2)\text{C}_n$  de carbonos alílicos. El átomos de carbono  $1\text{C}_n$  no se utiliza porque el carbono terminal tiene mayores tiempos de relajación y la espera para que todos los carbonos retornen al estado de equilibrio puede ser insuficiente. Los átomos de carbono con señales III a V pueden ser considerados pero sus señales no son suficientemente aisladas para tener integrales confiables.

$$I_{1C} = (I_{II} + I_{VIII} + I_{IX})/3$$

La integral de los átomos de carbono totales es dada por la suma de las integrales  $I_{III}$ ,  $I_{IV}$ ,  $I_V$ ,  $I_{VI}$  y  $I_{VII}$  (pico principal), la integral de los 4 carbonos

alifáticos con resonancias fuera del pico principal y las integrales de los 2 átomos de carbono olefinicos:

$$I_{\text{Total}} = (I_{\text{III}} + I_{\text{IV}} + I_{\text{V}} + I_{\text{VI}} + I_{\text{VII}}) + 6 I_{1\text{C}}$$

$$\text{Números de carbonos de la } \alpha\text{-olefina} = N^{\circ}_{\text{C}} = I_{\text{Total}}/I_{1\text{C}}$$

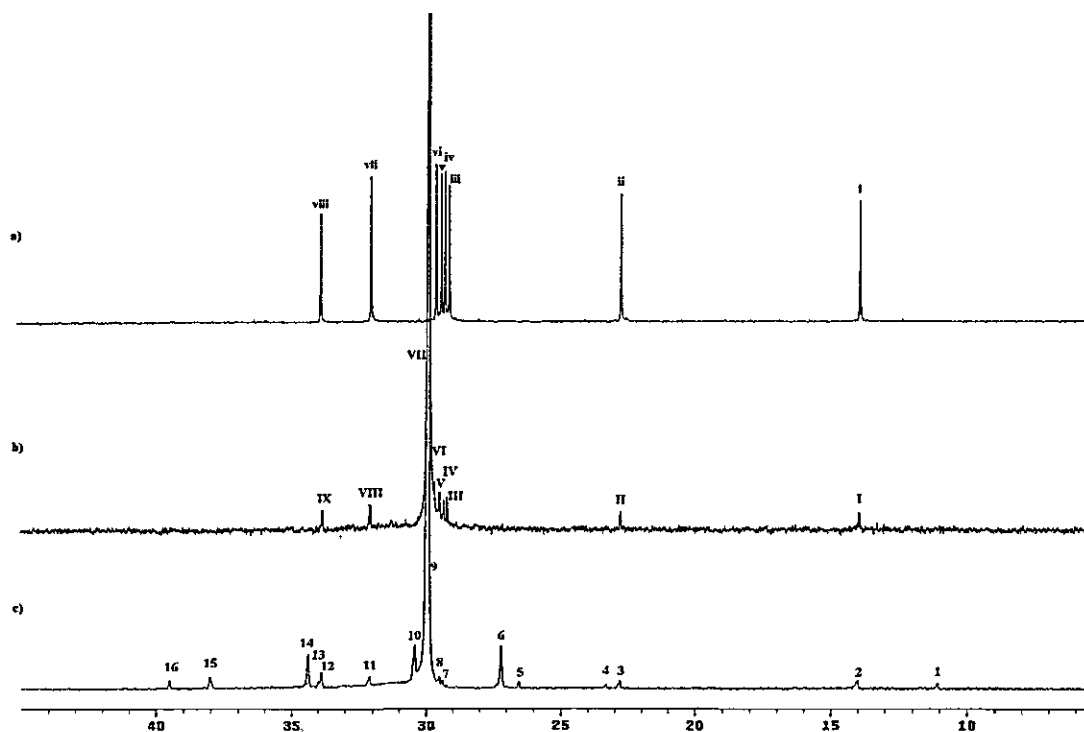
$$\text{Peso molecular promedio en número} = \bar{M}_n = N^{\circ}_{\text{C}} \times \text{PM}_{\text{CH}_2} = I_{\text{Total}}/I_{1\text{C}} \times 14$$

En Tabla 5 se muestra el peso molecular promedio en número ( $\bar{M}_n$ ), que se calcula por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se puede observar del resultado de ambos espectros una concordancia razonable, con valores de  $\bar{M}_n$  cercanos a 2.000g/mol para la fracción insoluble y de 500g/mol para la fracción soluble. Adicionalmente, una comparación con los resultados que se obtienen de la caracterización por GPC ( $\bar{M}_n = 2.000\text{g/mol}$  para la fracción insoluble, que se mostró en el capítulo 3, sección 3.1.6 ), avalan las determinaciones realizadas por RMN.

### **Estudio de Polietilenos Ramificados**

Los polietilenos ramificados que se obtienen a partir de etileno como único monómero, mediante la acción coordinada del catalizador de Fe (**1**) y los catalizadores de Zr (**2** ó **3**) en presencia de MAO como cocatalizador, (sección 3.1.6 en el capítulo 3), han sido considerados para un estudio detallado del tipo y contenido de ramificación y determinación de la presencia de  $\alpha$ -olefinas de estos nuevos materiales.

Las muestras evaluadas en este estudio corresponden a dos tipo: RBF<sub>2</sub>FeZr N<sup>o</sup> que denota a copolímeros obtenidos con el sistema **1/3/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** y las muestras RBF<sub>2</sub>FeSiXN<sup>o</sup> que corresponden a copolímeros obtenidos con el sistema **1/2/MAO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**.

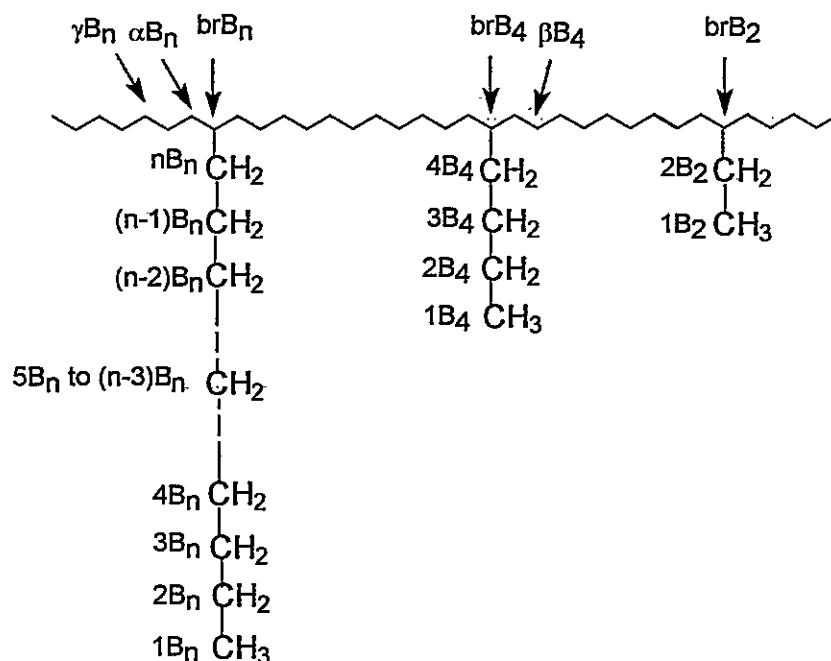


**Figura 2.** - Espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  (a) de 1-decene; (b)  $\alpha$ -olefina obtenida con el catalizador **1** (RBF<sub>6</sub>); (c) polietileno ramificado obtenido con la mezcla de los catalizadores **1** y **3** (RBZrSi5).

La nomenclatura que se utilizó en este trabajo para identificar los diferentes átomos de carbono en la cadena de polímero corresponde a la utilizada por Usami y Takayama<sup>120</sup> para ramificaciones aisladas. Las ramificaciones se identifican por  $x\text{B}_n$ , donde  $n$  es la longitud de la ramificación y  $x$  es el número de carbono partiendo con el grupo metilo como "1". El carbono donde hay ramificación se designa como "br" en lugar de  $x$  y los metilenos de la cadena principal son nombrados con letras griegas como se muestra en el Esquema 3.

Los espectros de los materiales que se obtienen en la polimerización de etileno mediante la combinación de los catalizadores **1** y **2** o **3**, mostraron etilo, butilo y ramificaciones largas ( $n \geq 6$ ).

### Esquema 3



Un espectro de RMN  $^{13}C$  de polietileno ramificado se muestra en la Figura 2c y la asignación de los picos son listados en la Tabla 6.

Considerando que los catalizadores de Zr homopolimerizan etileno a polímeros lineales y que el catalizador de Fe produce  $\alpha$ -olefinas con un peso molecular promedio en número cercano a 2.000 g/mol; es razonable asumir que una copolimerización entre etileno y las  $\alpha$ -olefinas producidas por el catalizador de Fe, ocurren en los sitios de Zr. La presencia de más del 40 % PP de ramificaciones largas (vide infra) con respecto al total de ramificaciones, confirma esta copolimerización. La presencia de etilo y butilo es posible por la formación de pequeñas cantidades de 1-buteno y 1-hexeno que se producen

con el catalizador de Fe. Además, los comonómeros pequeños son mucho más reactivos que las  $\alpha$ -olefinas de cadenas largas y de este modo pueden ser incorporadas más fácilmente a pesar de que pueden estar presentes sólo en pequeñas cantidades.

La caracterización de los polietilenos ramificados se llevó a cabo como se describe en literatura <sup>121</sup>, con algunas modificaciones.

Una lista del número de ramificaciones correspondientes a cada pico se resume abajo, siendo  $k$ , la constante de normalización. Los símbolos,  $N_E$ ,  $N_B$ ,  $N_L$  representan el contenido de ramificación de etilo, butilo, y ramificaciones largas ( $n \geq 6$ ) respectivamente.

$$I_1 = kN_E$$

$$I_2 = k(N_B + N_L)$$

$$I_3 = kN_L$$

$$I_4 = kN_B$$

$$I_5 = kN_E$$

$$I_6 = k(2N_E + 2N_B + 3N_L)$$

$$I_7 = k(N_B)$$

$$I_8 = k(N_L)$$

$$I_9 = \text{cadena principal } (\delta\delta\text{CH}_2) + 5B_n \text{ a } (n-3)B_n$$

$$I_{10} = k(2N_E + 2N_B + 3N_L)$$

$$I_{11} = kN_L$$

$$I_{12} = k2N_E$$

$$I_{13} = kN_B$$

$$I_{14} = k(2N_B + 3N_L)$$

$$I_{15} = k(N_B + N_L)$$

$$I_{16} = kN_E$$

De esta ecuación, es posible obtener la siguiente relación directa (siendo  $k=1$ ):



$$N_E = (I_5 + I_{16})/2$$

$$N_B = I_4$$

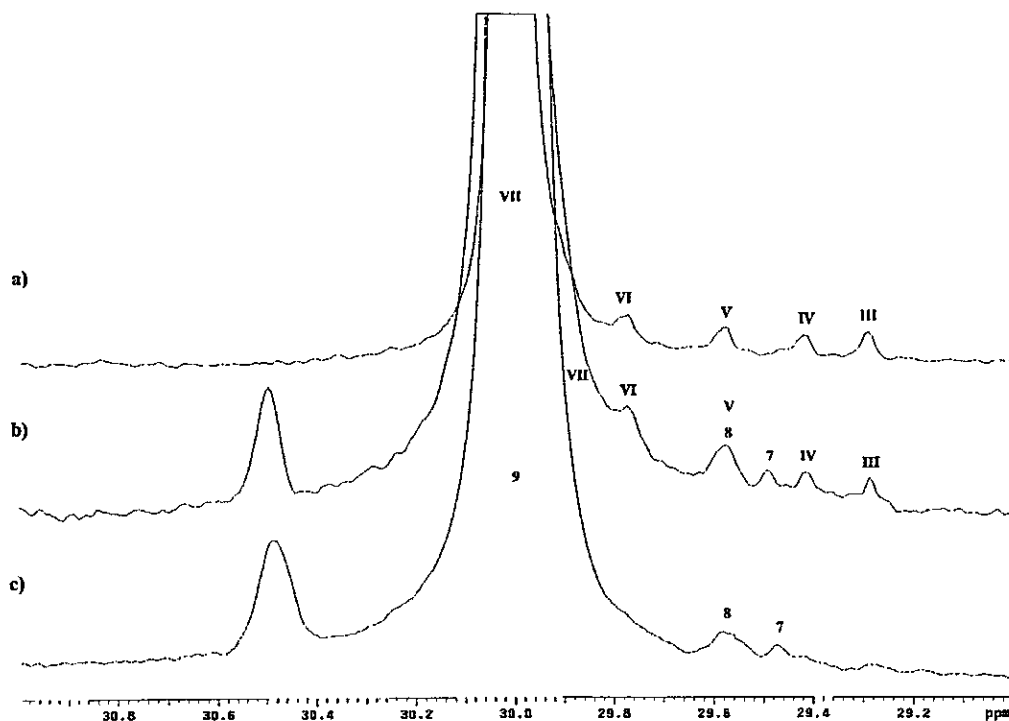
$$N_L = I_{15} - I_4$$

Para cuantificar las ramificaciones de etilos, se usó la relación  $N_E = (I_5 + I_{16})/2$  en lugar de  $N_E = (I_5 + I_{12}/2 + I_{16})/3$ ,<sup>121</sup> esto porque la integral del pico 12 correspondiente al átomo de carbono  $\alpha B_2$  en 33,95 ppm, coincide (en ciertos casos) con una resonancia proveniente del átomo de carbono  $(n-2)C_n$  de las  $\alpha$ -olefinas que quedaron sin reaccionar y que se asignó en 33,93 ppm. Por esta misma razón, para determinar ramificaciones butilos se usó la relación  $N_B = I_4$  correspondiente al átomo de carbono  $2B_4$  en vez de  $N_B = (I_4 + I_{13})/2$  (debido a que  $I_{13}$  correspondiente a  $4B_4$  aparece en 34,04 ppm superpuesta a  $(n-2)C_n$  cuando hay  $\alpha$ -olefinas presentes).

Las integrales utilizadas para determinar las ramificaciones de cadenas largas ( $N_L$ ) fueron también modificadas  $N_L = I_{15} - I_4$  en vez de  $N_L = I_{11}$ , debido a que el átomo de carbono  $3B_n$  ( $I_{11}$ ) está presente en ramificaciones largas y  $\alpha$ -olefinas. La integral  $I_{15}$  en 38,10 ppm corresponde a la resonancia de  $brB_4$ ,  $brB_5$  y  $brB_n$ ,<sup>121</sup> y el espectro confirma la ausencia de ramificaciones amil, de manera que,  $I_{15}$ , corresponde sólo a  $brB_4$  y  $brB_n$  de butilo y ramificaciones largas respectivamente.

$I_4$  correspondiente a  $2B_4$  puede ser sustraída de  $I_{15}$  para obtener sólo la integral de  $brB_n$ . Además, se consideró que junto a las  $\alpha$ -olefinas que quedan sin reaccionar, también pueden existir alcanos provenientes de reacciones de transferencia de cadena con el cocatalizador MAO. Estos alcanos pueden presentar 5 señales en el espectro de RMN  $^{13}C$ , en la misma resonancia de  $1B_n$ ,  $2B_n$ ,  $3B_n$ ,  $4B_n$  y  $\delta\delta CH_2$ . Por lo tanto, para detectar la presencia de estos alcanos, se comparan las integrales  $I_3$ ,  $I_{11}$  y  $(I_{14} - 2I_4)$  correspondientes a las resonancias de los átomos de carbono  $2B_n$ ,  $3B_n$  y  $nB_n$  con  $N_L = I_{15} - I_4$

correspondiente a  $brB_n$  existente en polietilenos ramificados. Si la integral de los tres primeros carbonos es superior a  $brB_n$  significa que hay  $\alpha$ -olefinas que no reaccionaron ó alcanos.



**Figura 3.-** Espectros de RMN <sup>13</sup>C. (a)  $\alpha$ -olefina obtenida con el catalizador 1; (b) muestra RBF<sub>2</sub>SiX5 del polietileno ramificado obtenido con la mezcla de los catalizadores 1 y 2 que indican la presencia de  $\alpha$ -olefina no reactiva; (c) muestra RBF<sub>2</sub>SiX6 del polietileno ramificado obtenido con la mezcla de los catalizadores 1 y 2 sin la presencia  $\alpha$ -olefina.

La presencia de  $\alpha$ -olefinas que no reaccionan no es fácil de detectar porque la mayoría de sus resonancias, se superponen con los picos 2,3, 8, 9 y 11 del polietileno ramificado y que corresponden a los carbonos  $1B_n$ ,  $2B_n$ ,  $4B_n$ ,  $\delta\delta CH_2$  y  $3B_n$  respectivamente. El carbono alílico  $(n-2)C_n$  de las  $\alpha$ -olefinas cuya asignación aparece en 33,93 ppm está también muy cerca de las resonancias 12 y 13 del polietileno ramificado (correspondientes a  $\alpha B_2$  en 33,88 ppm y  $4B_4$

en 33,94 ppm), ésto sin duda afecta la determinación del valor correcto de la integral.

Las únicas resonancias de las  $\alpha$ -olefinas, distinguibles de las correspondientes a los polietilenos ramificados son los picos III y IV mostrados en la figura 3 y en la Tabla 4, asignados a los carbonos cercanos al doble enlace  $(n-3)C_n$  en 29,29 ppm y  $(n-4)C_n$  en 29,42 ppm. Estos carbonos pueden ser utilizados para detectar la presencia de  $\alpha$ -olefinas no reactivas. El principal problema en usar estos picos es que están muy cercanos a la resonancia más intensa de  $\delta\delta CH_2$  de la cadena de carbonos principal y la integral pueden entonces no ser muy precisa. Como la señal en 29,29 ppm es la más lejana del pico principal, se escogió para medir el porcentaje de  $\alpha$ -olefinas presentes. De este modo, la integral de resonancia en 29,29 ppm ( $I_{III}$ ) corresponde a 1 C de una cadena de  $\alpha$ -olefina. La fracción de  $\alpha$ -olefinas no reactivas es:

$$X_{\alpha\text{-olefina no reactiva}} = [I_{III}] / ([I_{III}] + I_{\text{Ramificaciones totales}})$$

$$I_{\text{Ramificaciones totales}} = N_E + N_B + N_L$$

En la Tabla 7 se listan estos resultados. La cantidad de  $\alpha$ -olefinas no reactiva es proporcional a la concentración de Fe empleada. Para altas razones: Fe/Zr = 10 (Ejemplo Muestra RBF<sub>2</sub>SiX<sub>4</sub>) la cantidad de  $\alpha$ -olefinas que no reacciona es muy alta (91%) y para bajas razones, Fe/Zr = 2,9 (muestra RBF<sub>2</sub>SiX<sub>6</sub>) no se detecta  $\alpha$ -olefina.

Como se mencionó anteriormente, estos resultados son una aproximación debido a la imprecisión de la integral de  $I_{III}$  y por lo tanto es necesario comparar con los resultados de GPC.

### Estudio Cuantitativo de Ramificaciones.

El pico Principal  $I_9$ , corresponde a los dos carbonos,  $\delta\delta\text{CH}_2$  de las unidades de etileno de la cadena principal del PE ramificado (cadena principal + carbonos  $\delta\delta\text{CH}_2$  de ramificaciones largas) y también de los carbonos 5 a (n-6) $\text{C}_n$  de la  $\alpha$ -olefina no reactiva. El porcentaje de  $\alpha$ -olefinas no reactivas ( $X_{\alpha\text{-olefinas no reactiva}}$ ) se empleó para calcular la parte de la integral ( $I_9$ ) que corresponde únicamente a PE ramificado.

$$\text{Cantidad de } \delta\delta\text{CH}_2 \text{ de PE ramificado} = X_{\delta\delta\text{CH}_2\text{PE}} = \{(1 - X_{\alpha\text{-olefina}}) \times I_9\} / 2$$

El porcentaje de cada tipo de ramificación con respecto al total de ramificación se obtiene de las siguientes relaciones:

$$N_E' = N_E / (N_E + N_B + N_L)$$

$$N_B' = N_B / (N_E + N_B + N_L)$$

$$N_L' = N_L / (N_E + N_B + N_L)$$

El porcentaje de ramificación (%R) puede ser calculado con respecto al total de unidades de etileno presentes en el polímero.

$$\%R = (N_E + N_B + N_L) / (N_E + N_B + N_L + X_{\delta\delta\text{CH}_2\text{PE}})$$

También, cada tipo de ramificación con respecto al total de unidades de etileno:

$$N_E'' = N_E / (N_E + N_B + N_L + X_{\delta\delta\text{CH}_2\text{PE}})$$

$$N_B'' = N_B / (N_E + N_B + N_L + X_{\delta\delta\text{CH}_2\text{PE}})$$

$$N_L'' = N_L / (N_E + N_B + N_L + X_{\delta\delta\text{CH}_2\text{PE}})$$

Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 8.

Se observa que en aquellas muestras que contienen los tres tipos de ramificación, del total de las ramificaciones existentes más de un 40 % corresponden a ramificación de cadenas largas, entre un 22 a 45% a ramificaciones etilos y entre un 10 a 30% a ramificaciones butilos. En las muestras RbFeZr11, RbFeZr17, RbFeZr20 y RbFeSiX5 se observaron solo ramificaciones etilo y ramificaciones largas mientras que en las muestras RbFeZr21 y RbFeSiX4 se determinó solo la presencia de ramificaciones de cadenas largas.

El contenido de ramificación puede ser presentado con respecto al total de unidades de etileno, esto significa por ejemplo que por cada 100 unidades de etileno. La muestra RbFeZr1, presenta 0,37 C de ramificación etilo, 0,34 C de ramificaciones butilos y 0,92 C de ramificaciones largas. Es posible también calcular el número de átomos de carbono en las ramificaciones/1000C, multiplicando por 5.

Debido a que las unidades de etileno (E) no son sólo provenientes de la cadena principal ( $\delta\delta\text{CH}_2$ ) sino que también de las ramificaciones largas (5 a (n-3)Bn). Para distinguir, que cantidad de la integral de resonancia del pico principal ( $I_9$ ) corresponde a la cadena principal, se necesita conocer el tamaño de la ramificación. Basado en el estudio de peso molecular de las  $\alpha$ -olefinas producidas por el catalizador 1, cuyos resultados fueron mostrados en la Tabla 5 y que dan un  $\bar{M}_n$  de 2.000g/mol y, suponiendo además, que cada cadena larga está constituida por 143 átomos de carbono (2.000/14). Los átomos de carbono de la ramificación que correspondientes a cadenas largas se pueden determinar por  $N_L$ . los átomos de carbono proveniente sólo a la cadena principal pueden ser calculados sustrayendo  $143 \times N_L$  de la integral del pico principal ( $I_9$ ) y para obtener las unidades de etileno de la cadena principal se divide esta cantidad por dos:

Etileno en la cadena principal = EB =  $(I_9 - 143 \cdot N_L)/2$  o en una forma general:

$$(I_9 - \bar{M}_n/14 \times N_L)/2$$

La ramificación puede ser recalculada obteniéndose los moles de ramificación por 100 mol de polímero:

$$\text{Ramificaciones Etilos (mol \%)} = N_E/(N_E+N_B+N_L+ EB)$$

$$\text{Ramificaciones Butilos (mol \%)} = N_B/(N_E+N_B+N_L+ EB)$$

$$\text{Ramificaciones largas (mol \%)} = N_L/(N_E+N_B+N_L+ EB)$$

Ejemplo: suponiendo que la muestra RBFerZr1 tiene ramificaciones de cadenas largas de  $\bar{M}_n = 2.000\text{g/mol}$  esta tendría 1,1 mol % de ramificaciones etilos ( $N_E$ ), 1,0 mol % de ramificaciones butilo ( $N_B$ ) y 2,7 mol% de ramificaciones largas ( $N_L$ ) por 100 mol de polímero.

En resumen, se realizó por RMN una caracterización completa de los productos obtenidos con el catalizador 1 y su combinación con los catalizadores 2 y 3. Se comprobó que el catalizador del Fe produce  $\alpha$ -olefinas lineales con un peso molecular promedio en número centrado en 2.000 g/mol y además con una fracción menor (cerca de 25 % en peso) centrada en  $\bar{M}_n = 500$  g/mol. Estudios previos de GPC, de la fracción insoluble obtenida con el catalizador de hierro mostraron valores similares de  $\bar{M}_n$  y una polidispersidad de 5,2 (sección 3.1.6 Capítulo 3). Además, se determinó principalmente en la fracción soluble, la presencia de una cantidad baja de alcanos debida probablemente a reacciones de transferencia de cadena al Al.

Los catalizadores Metallocenos 2 y 3 copolimerizan etileno con las  $\alpha$ -olefinas producidas con el catalizador del Fe, obteniéndose el PE ramificado con ramificaciones de etilos, butilos y cadenas largas. Por otra parte, el catalizador 3 dio una cantidad más alta de ramificación que el catalizador 2.

Esta tendencia coincide con lo que se encontró en reacciones de copolimerización de etileno con 1-octadeceno.

Cuando la razón [Fe/Zr] es máxima se detectó la presencia de  $\alpha$ -olefina no reactiva.

Por último, RMN, ha mostrado para ser, una muy poderosa herramienta y la única técnica que permite aclarar con cierta exactitud, la presencia de diversas ramificaciones,  $\alpha$ -olefinas no reactiva y la presencia de alcanos en poliolefinas.

**Tabla 1.-** Corrimiento químico y asignaciones de RMN <sup>1</sup>H del 1-deceno.

Nº Pico	Corrimiento químico	Multiplicidad	Asignación
	Experimental (ppm)		
1	0,80 – 0,85	t	-CH <sub>3</sub>
2	1,19 – 1,31	m	-CH <sub>2</sub> -
*	1,73	s	Impureza
3	1,90 – 1,98	m	-CH <sub>2</sub> -CH=
4	4,84 – 4,97	m	CH <sub>2</sub> =
5	5,65 – 5,78	m	CH=

**Tabla 2.-** Corrimiento químico y asignaciones de RMN <sup>13</sup>C para el 1-deceno.

Nº Pico	Corrimiento químico	Corrimiento químico	Asignación
	Experimental (ppm)	calculado (ppm)	
i	14,05	13,86	C <sub>1</sub>
ii	22,86	22,65	C <sub>2</sub>
iii	29,29	30,00	C <sub>7</sub>
iv	29,42	30,40	C <sub>6</sub>
v	29,58	29,71	C <sub>4</sub>
vi	29,81	30,40	C <sub>5</sub>
vii	32,16	32,40	C <sub>3</sub>
viii	34,04	33,00	C <sub>8</sub>
ix	114,20	115,1	C <sub>10</sub>
X	139,11	139,60	C <sub>9</sub>



**Tabla 3.-** Corrimiento químico y asignaciones de RMN  $^1\text{H}$  para  $\alpha$ -olefina.

N° Pico	Corrimiento químico	Multiplicidad	Asignación
	Experimental (ppm)		
1	0,825	m	$-\text{CH}_3$
2	1,20 – 1,32	m	$-(\text{CH}_2)_n$
3	1,97	m	$-\text{CH}_2\text{-CH=}$
4	4,84 – 4,99	m	$\text{CH}_2=$
5	5,64 – 5,71	m	$\text{CH=}$

**Tabla 4.-** Corrimiento químico y asignaciones de RMN  $^{13}\text{C}$  para  $\alpha$ -olefinas.

N° Pico	Corrimiento químico	Corrimiento químico	Asignación
	Experimental (ppm)	calculado (ppm)	
I	14,05	13,86	$1\text{C}_n$
II	22,86	22,65	$2\text{C}_n$
III	29,29	30,00	$(n-3)\text{C}_n$
IV	29,42	30,40	$(n-4)\text{C}_n$
V	29,58	29,71	$4\text{C}_n$
VI	29,70	30,40	$(n-5)\text{C}_n$
VII	30,00	29,96	5 to $(n-6)\text{C}_n$
VIII	32,17	32,40	$3\text{C}_n$
IX	33,93	33,00	$(n-2)\text{C}_n$
X	114,20	115,1	$n\text{C}_n$
XI	139,11	139,60	$(n-1)\text{C}_n$

**Tabla 5.-** Peso molecular promedio en número de  $\alpha$ -olefinas obtenidos por RMN.

Muestra	Mn obtenido por RMN $^1\text{H}$	Mn obtenido por RMN $^{13}\text{C}$	Mol % Alcanos
RBF <sub>e</sub> 2	2100	2400	2
RBF <sub>e</sub> 6	2000	2600	3
RBF <sub>e</sub> 7	1900	1800	12
RBF <sub>e</sub> 8	2700	2500	-
RBF <sub>e</sub> 9	2500	2300	10
RBF <sub>e</sub> N4	600	500	25
RBF <sub>e</sub> X5	500	450	16

**Tabla 6.-** Corrimiento químico experimental y calculado de RMN  $^{13}\text{C}$  y asignaciones en polietilenos ramificados.

<b>Pico</b>	<b>Corrimiento químico</b>	<b>Corrimiento químico</b>	<b>Asignación</b>
<b>Nº</b>	<b>Experimental</b>	<b>Calculado</b>	
	<b>(ppm)</b>	<b>(ppm)</b>	
1	11,13	11,36	1B <sub>2</sub>
2	14,05	13,86	1B <sub>4</sub> , 1B <sub>n</sub> ,
3	22,86	22,65	2B <sub>n</sub>
4	23,37	22,90	2B <sub>4</sub>
5	26,59	27,16	2B <sub>2</sub>
6	27,26	27,52	βB <sub>2</sub> , βB <sub>4</sub> , βB <sub>n</sub> , (n-1)B <sub>n</sub> ,
7	29,47	29,96	3B <sub>4</sub>
8	29,58	29,71	4B <sub>n</sub>
9	30,00	29,96	δδCH <sub>2</sub> (c. principal) 5B <sub>n</sub> a (n-3)B <sub>n</sub>
10	30,48	30,21	γB <sub>2</sub> , γB <sub>4</sub> , γB <sub>n</sub> , (n-2)B <sub>n</sub>
11	32,16	32,40	3B <sub>n</sub>
12	33,95	34,22	αB <sub>2</sub>
13	34,04	34,22	4B <sub>4</sub>
14	34,45	34,47	αB <sub>4</sub> , αB <sub>n</sub> , nB <sub>n</sub>
15	38,10	37,05	brB <sub>4</sub> , brB <sub>n</sub>
16	39,56	39,12	brB <sub>2</sub>

**Tabla 7.-** Condiciones experimentales y cantidad de  $\alpha$ -olefinas no incorporada en cadenas de polietileno ramificado.

Reacción	Muestra	Mol Fe $\times 10^6$	Fe]/[Zr	$\alpha$ -olefina sin reaccionar (%)
1	RBFesiX5	1,05	4,5	27
2	RBFesiX4	2,21	10	91
3	RBFesiX6	1,6	2,9	0
4	RBFesi3	2,55	4,5	26
5	RBFesi5	3,49	6,1	11
	RBFesiX7			0
1	RBFesiZr17	1,05	6,8	0
2	RBFesiZr20	2,19	9,3	13
3	RBFesiZr11	1,03	1,9	0
4	RBFesiZr1	1,59	3,1	14
5	RBFesiZr12	2,5	4,7	5
6	RBFesiZr21	1,66	2,0	0
	RBFesiZr3	1,59	6,8	38
	RBFesiZr19			4

\* referido a la identificación de las muestras evaluadas y discutidas en el capítulo 3 sección 3.1.6.

Condiciones experimentales: Solvente, Tolueno; Tiempo de reacción, 30 min; Velocidad de Agitación, 500 rpm; Presión, 2 bar; Temperatura: 60 °C; Razón Al/Fe, 2.000.

**Tabla 8.- Cantidad de ramificación en polietilenos ramificados.**

Muestra	Ramificaciones con respecto al total.			Ramificaciones con respecto al total de unidades de [E].				Ramificación /1.000 C
	N <sub>E</sub> %	N <sub>B</sub> %	N <sub>L</sub> %	N <sub>E</sub> %	N <sub>B</sub> %	N <sub>L</sub> %	R %	
RFeSiX5	26,0	0	74,0	0,64	0	1,8	2,4	12
RFeSiX4	0	0	100	0	0	3,0	3,0	15
RFeSiX6	30,5	17,9	51,6	0,90	0,53	1,5	2,9	14,5
RFeSi3	34,3	23,2	42,5	1,4	0,95	1,7	4,0	20
RFeSi5	31,3	20,2	48,5	1,3	0,83	2,0	4,1	20,5
RFeSiX7	33,3	9,6	57,1	0,75	0,22	1,3	2,3	11,5
RFeZr17	45,5	0	54,5	0,9	0	1,1	2,0	10
RFeZr20	36,2	0	63,8	1,0	0	1,8	2,8	14
RFeZr11	37,5	0	62,5	0,65	0	1,1	1,8	9
RFeZr1	22,6	20,8	56,6	0,37	0,34	0,92	1,6	8
RFeZr12	27,0	30,1	42,9	0,42	0,47	0,67	1,6	8
RFeZr21	0	0	100	0	0	1,8	1,8	9
RFeZr3	22,5	25,6	51,9	0,55	0,63	1,3	2,5	12,5
RFeZr19	37,8	17,8	44,4	1,1	0,52	1,3	2,9	14,5

## ANEXO B

### Cálculo de la Solubilidad de Etileno en Tolueno

La concentración de etileno en Tolueno fue estimada según la ecuación de Henry<sup>116</sup>

$$C_m = K_H^o \exp\left(\frac{E}{RT}\right) P_M$$

siendo:

$K_H^o$  = constante Henry =  $9,18 \times 10^{-3}$  mol/L atm, para etileno solubilizado en Tolueno

E = energía de solubilización = 1300 cal/mol para el etileno en benceno

R = constante universal de los gases

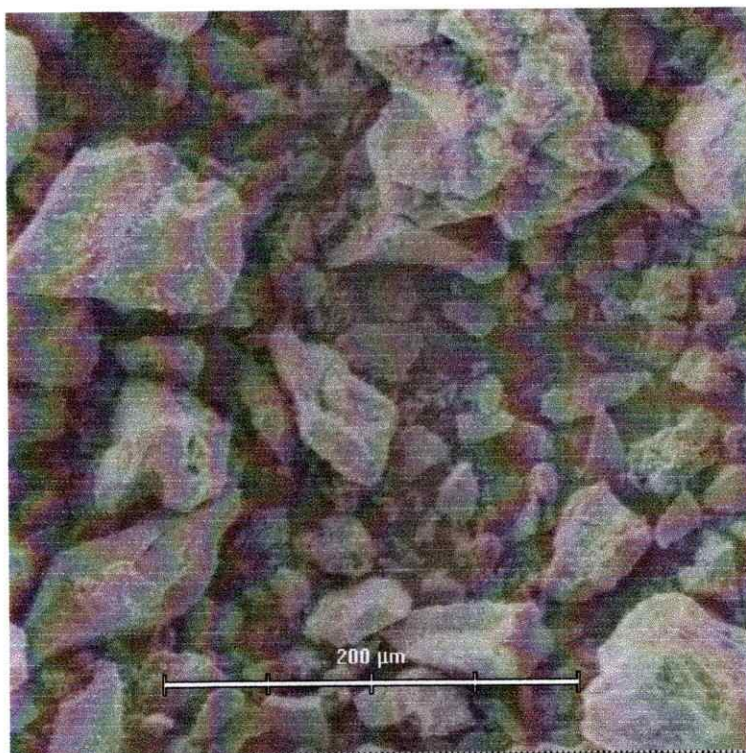
T = temperatura en kelvin

$P_M$  = presión de etileno

$C_M$  = concentración de monómero en solución

Fueron utilizados los valores de  $K_H^o$  y E para el Benceno ya que no existen en la literatura las constantes para Tolueno.

## ANEXO C



Micrografía de  $\text{TiO}_2$  obtenido por técnica sol-gel

## ANEXO D

Micrografía correspondiente a un polímero obtenido utilizando el catalizador ES70SiTi5M-3\* en un aumento menor al mostrado en la figura 59 , en el capítulo 3 sección 3.2.5.2, con el propósito de observar el crecimiento del polímero sobre un catalizador metaloceno soportado.

