



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA Y
BIOTECNOLOGIA

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DE ETILENO Y PROPILENO EN SISTEMAS
HOMOGENEOS Y HETEROGENEOS:
CORRELACION ESTADO DEL CATALIZADOR – PROPIEDADES DE LOS
POLIMEROS FORMADOS**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA, MENCIÓN QUIMICA**

TERESA VELILLA GODOY

**PROFESOR GUIA:
RAUL QUIJADA ABARCA**

**MIEMBROS DE LA COMISION:
PAULO ARAYA FIGUEROA
MARIA ELENA LIENQUEO CONTRERAS
TOMAS VARGAS VALERO
FERNANDO DIAZ ALZAMORA**

**SANTIAGO, CHILE
MARZO 2007**

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, por su paciencia y comprensión.

A John, por su permanente apoyo.

A mis compañeros de trabajo en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros: Ana María Domínguez, Juan Luis Guevara, Pilar Saavedra, Wilfredo Yave, Humberto Palza, Julio Bruna, Edwin Moncada, Mario Escudero, por compartir conmigo su experiencia y sus consejos.

A Lorena Guajardo y Juan Benavides, por su colaboración en la síntesis de polímeros y su caracterización, así como por todo lo que me enseñaron.

A mi profesor guía, Dr. Raúl Quijada, por todo lo que aprendí trabajando bajo su dirección.

A la profesora Griselda Barrera Galland y a João Henrique Z. dos Santos, de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, por su colaboración en los análisis ^{13}C -RMN y XPS, respectivamente, y su interpretación.

Al Dr. Roberto J. J. Williams y a la Dra. Diana Fasce, del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) por la síntesis de silsesquioxanos.

Al personal del Laboratorio de Catálisis del Dpto. de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile, por su permanente colaboración.

Al Dr. Jaime Retuert y al personal de su Laboratorio, por el respaldo otorgado.

Al Dr. Iván García, por los análisis DRIFT y su interpretación.

Al Dr. José Luis Arias y a la profesora María Soledad Fernández, del Departamento de Biología Animal, Facultad de Ciencias Veterinarias y Pecuarias, Universidad de Chile, por su colaboración en los análisis de microscopía electrónica de barrido.

A Bernardita González y Karen Muñoz, especialmente por los análisis GPC.

A Verónica Arias, Paulina Quevedo y al profesor Daniel Serafini, por los análisis DSC.

A los profesores de comisión, Dres. María Elena Lienqueo, Paulo Araya, Fernando Díaz y Tomás Vargas, por sus acertadas recomendaciones.

A CONICYT, que ha financiado la realización de este trabajo, a través de las Becas de Postgrado, de Término de Tesis y la Beca de Apoyo a la realización de Tesis Doctoral N° 24050150, como también del Proyecto Fondap 11980002.

PUBLICACIONES GENERADAS POR ESTA TESIS

- Palza, H., Velilla, T., Quijada, R. “Dynamic Model of the Copolymerization of Propylene and 1-Hexene with the $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Catalytic System: Effect of 1-Hexene Concentration”. *Polymer-Plastics Technology & Engineering*, 2006, vol. 45, p. 1233 – 1241.
- Palza, H., Velilla, T., Quijada, R. “Dynamic Model of the Homopolymerization of Propylene with the $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Catalyst. The Effect of Reaction Variables”. *Polymer-Plastics Technology & Engineering*, 2006, vol. 45, p. 85 - 94.
- Arranz-Andrés, J., Guevara, J. L., Velilla, T., Quijada, R., Benavente, R., Pérez, E., Cerrada, M. L. “Syndiotactic Polypropylene and its Copolymers with alpha-olefins. Effect of Composition and Length of Comonomer”. *Polymer*, 2005, vol. 46, p. 12287 – 12297.
- García-Orozco, I., Velilla, T., Retuert, J., Quijada, R., Barrera Galland, G., dos Santos, J. H. Z., Williams, R. J. J. “Structural and Catalytic Study of Silsesquioxane derivatives – Modified Silicas in the Ethylene Polimerization” (en preparación).

INDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS	vii
INDICE DE TABLAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMEN	xv
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUCCION	1
1.2. OBJETIVOS	4
2. ANTECEDENTES GENERALES	5
2.1. DEFINICIONES	5
2.2. CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS SINTETICOS	6
2.2.1. Tipo de cadena	6
2.2.2. Composición química	6
2.2.3. Comportamiento térmico	7
2.2.4. Cristalinidad	7
2.3. POLIOLEFINAS	9
2.3.1. Polietileno	10
2.3.2. Polipropileno	11
2.3.3. Principales propiedades de las poliolefinas	12
2.4. PROCESOS DE POLIMERIZACION PARA OLEFINAS	14
2.4.1. Polimerización en Masa (<i>bulk polymerization</i>)	14
2.4.2. Polimerización en Solución	14
2.4.3. Polimerización <i>Slurry</i>	14
2.4.4. Polimerización en Fase Gas	15
2.5. PROCESOS PARA POLIMERIZACION DE ETILENO	16
2.5.1. Polimerización en Solución	16
2.5.2. Polimerización <i>Slurry</i>	16
2.5.3. Polimerización en Fase Gas	17
2.6. PROCESOS PARA POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO	18
2.6.1. Proceso <i>Slurry</i>	18

2.6.2. Proceso en Masa (<i>bulk</i>)	19
2.6.3. Proceso en Fase Gas	20
2.7. CATALIZADORES PARA POLIMERIZACION DE OLEFINAS	22
2.7.1. Catalizadores Ziegler-Natta	22
2.7.2. Catalizadores Metallocenos	25
2.7.2.1. Generalidades	25
2.7.2.2. Simetrías en los Catalizadores Metallocenos	26
2.7.2.3. Activación del Catalizador Metalloceno	30
2.7.2.4. Mecanismos de Polimerización de Olefinas vía Catalizadores Metallocenos	32
2.7.3. Comparación entre catalizadores Ziegler – Natta y Metallocenos	35
2.8. SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEOS	36
2.8.1. Generalidades	36
2.8.2. Soportes	37
2.8.2.1. Sílica gel como soporte	37
2.8.2.2. Métodos de soporte	39
2.8.2.3. Cinética de la polimerización heterogénea	41
2.8.2.4. Modificación del soporte	41
2.9. MODELOS DE TRANSPORTE PARA POLIMERIZACION DE OLEFINAS USANDO CATALIZADORES SOPORTADOS	44
3. EXPERIMENTAL	47
3.1. MATERIALES Y METODOS	47
3.1.1. Reactivos	47
3.1.2. Tratamiento previo de los Productos Químicos	48
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS	49
3.2.1. Método de preparación de la Sílica utilizada como soporte	49
3.2.2. Síntesis de silsesquioxano (SSO)	49
3.2.3. Método de preparación de Catalizadores Soportados para polimerización de Etileno	50
3.2.4. Método de preparación de Catalizadores Soportados para polimerización de Propileno	50
3.3. POLIMERIZACION	52

3.3.1. Polimerización Homogénea	52
3.3.2. Polimerización Heterogénea	52
3.4. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS Y SOPORTES	55
3.4.1. Caracterización del Soporte	55
3.4.2. Caracterización de Catalizadores Soportados	55
3.4.3. Caracterización de Polímeros	56
4. RESULTADOS Y DISCUSION	58
4.1. SISTEMA HOMOGENEO	59
4.1.1. Polietileno sintetizado utilizando el sistema (n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ /MAO	59
4.1.2. Polipropileno Isotáctico, sintetizado usando el sistema catalítico Me ₂ Si(2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	59
4.1.3. Copolímeros Isotácticos de Propileno con α-olefinas, sintetizados usando el sistema catalítico Me ₂ Si(2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	61
4.1.3.1. Incorporación de Comonomero	62
4.1.3.2. Actividad Catalítica	66
4.1.3.3. Peso Molecular	68
4.1.3.4. Propiedades Térmicas y Tacticidad	70
4.1.3.5. Propiedades Mecánicas	77
4.1.4. Polipropileno Sindiotáctico, Homopolímero y Copolímeros, sintetizados usando el sistema catalítico Ph ₂ C(Flu)(Cp)ZrCl ₂ /MAO	79
4.1.4.1. Incorporación de Comonomero	80
4.1.4.2. Actividad Catalítica	83
4.1.4.3. Peso Molecular	84
4.1.4.4. Propiedades Térmicas y Tacticidad	84
4.1.4.5. Propiedades Mecánicas	88
4.2. SISTEMA HETEROGÉNEO	90
4.2.1. Soporte	90
4.2.2. Caracterización del sistema catalítico	90
4.2.3. Polimerización de Etileno	94
4.2.4. Polimerización de Propileno	97
4.2.4.1. Homopolímeros	97
4.2.4.2. Copolímeros	101

4.2.4.3. Adición de Sílica como Carga a Polimerización Homogénea de Propileno	103
4.2.4.4. Aplicación del Modelo de Flujo de Polímero	104
5. CONCLUSIONES	108
5.1. Sistema Catalítico Homogéneo	108
5.2. Sistema Catalítico Heterogéneo	108
6. BIBLIOGRAFIA	110
ANEXO A	116

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: (a) representación de una lamela; (b) una esferulita polimérica cristalina	8
Figura 2.2: Crecimiento del mercado de las poliolefinas	9
Figura 2.3: Esquema de la polimerización de etileno	10
Figura 2.4: Esquema de la polimerización de propileno	11
Figura 2.5: Isómeros configuracionales del polipropileno en reacciones de polimerización.	12
Figura 2.6: Curvas esfuerzo – deformación para diferentes tipos de polímero.	12
Figura 2.7: Curva típica para un ensayo de deformación en tracción de un polímero termoplástico.	13
Figura 2.8: Proceso Solvay a baja presión para polimerización de etileno	16
Figura 2.9: Proceso Union Carbide para polimerización de etileno en fase gas	17
Figura 2.10: Proceso Montecatini para polimerización slurry de propileno	18
Figura 2.11: Proceso Montell Spheripol para polimerización de propileno	20
Figura 2.12: Proceso Shell/Union Carbide para producción de polipropileno en fase gas	21
Figura 2.13: Sistema catalítico Ziegler-Natta típico	22
Figura 2.14: Estructura de α -TiCl ₃	22
Figura 2.15: Activación del catalizador Ziegler–Natta	23
Figura 2.16: Coordinación de la molécula de olefina	23
Figura 2.17: Estructura de los metallocenos del grupo IV, con los ángulos más relevantes	25
Figura 2.18: Cp ₂ ZrCl ₂ y Me ₂ Si(9-Flu) ₂ ZrCl ₂	26
Figura 2.19: Metallocenos puenteados con simetría rac-C ₂	27
Figura 2.20: Me ₂ C(Cp)(9-Flu)ZrCl ₂	28
Figura 2.21: Metallocenos puenteados con simetría C ₁	28
Figura 2.22: Metallocenos con estructura oscilante	29
Figura 2.23: (a) Medio metallocenos puenteados; (b) Reemplazo de Cp por Flu	30
Figura 2.24: Algunas estructuras propuestas para el MAO	30

Figura 2.25: Reacciones de circonocenos con MAO. Formación de sitios activos y desactivación	31
Figura 2.26: Nomenclatura IUPAC para el propileno	32
Figura 2.27: Inserciones posibles de un monómero de propileno	32
Figura 2.28: Coordinaciones <i>re</i> y <i>si</i> del propeno	33
Figura 2.29: Mecanismos comúnmente aceptados de polimerización de olefinas con catalizadores metallocenos	33
Figura 2.30: Catalizadores para la producción de PE y PP en el mundo	37
Figura 2.31: Diferentes tipos de grupos silanoles en la superficie de la sílica	38
Figura 2.32: Representación esquemática de la deshidratación superficial de una sílica gel.	39
Figura 2.33: Especies monodentada (I) y bidentada (II) que puede formar el catalizador metalloceno (n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ al interactuar con la superficie de la sílica.	40
Figura 2.34: Metalloceno soportado	41
Figura 2.35: Estructura química de SSO	43
Figura 2.36: Estructura del grupo orgánico R enlazado a cada átomo de Si del SSO.	43
Figura 3.1: (a) (n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ , b) Me ₂ Si(2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂ , c) Ph ₂ C(Flu)(Cp)ZrCl ₂	48
Figura 3.2: Estructura química de: a) N-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxi silano; b) fenil glicidil éter (PGE); c) silano modificado obtenido de la reacción de (a) y (b).	49
Figura 3.3: Reactor para polimerización de propileno	53
Figura 3.4: Diagrama de la línea de polimerización de propileno	53
Figura 3.5: Dimensiones de las probetas utilizadas en los ensayos tracción-deformación.	57
Figura 4.1: Variación del peso molecular promedio en peso (Mw) de polipropileno en función de las condiciones de reacción.	61
Figura 4.2: Espectro ¹³ C-RMN de PP isotáctico	63
Figura 4.3: Espectro ¹³ C-RMN de copolímero isotáctico propileno/1-hexeno con 12% de incorporación.	63
Figura 4.4: Dependencia de la incorporación de comonómero en el polímero isotáctico con la concentración de comonómero en el reactor.	64
Figura 4.5: Esquema de la isomerización de 1-buteno a cis-2-buteno y trans-2-buteno	65

Figura 4.6: Dependencia de la actividad catalítica con la incorporación de comonomero en el polímero isotáctico.	66
Figura 4.7: Efecto del tipo y concentración de comonomero en el reactor, en la actividad catalítica.	67
Figura 4.8: Efecto de la concentración de comonomero en el reactor en el peso molecular del copolímero isotáctico.	68
Figura 4.9: Terminación de cadena por eliminación de hidrógeno β	68
Figura 4.10: Eliminación de β -CH ₃	69
Figura 4.11: Transferencia al monómero	69
Figura 4.12: Transferencia al cocatalizador (MAO)	69
Figura 4.13: Efecto del contenido de comonomero en la temperatura de fusión de copolímeros propileno/1-hexeno. Curvas DSC correspondientes al segundo calentamiento, a velocidad de 10 °C/min.	70
Figura 4.14: Efecto del contenido de comonomero en la temperatura de fusión de copolímeros propileno/1-olefinas.	71
Figura 4.15: Linealidad de la dependencia de la temperatura de fusión de copolímeros propileno/1-olefinas con el contenido de comonomero.	72
Figura 4.16: Diferentes configuraciones relativas de los átomos de carbono terciarios	73
Figura 4.17: Configuraciones posibles de diadas para el polipropileno	74
Figura 4.18: Espectros de ¹³ C-RMN, tomados a 75 MHz y 135 °C, para PP isotáctico y PP sindiotáctico (se muestra sólo la región de los metilos).	75
Figura 4.19: Efecto del comonomero en la tacticidad para copolímeros isotácticos	76
Figura 4.20: Curvas esfuerzo– deformación para copolímeros isotácticos de propileno con 1-hexeno, sometidos a ensayos de tracción.	78
Figura 4.21: Curvas esfuerzo– deformación para copolímeros isotácticos de propileno con 1-octeno, sometidos a ensayos de tracción	79
Figura 4.22: Espectro ¹³ C-RMN de PP sindiotáctico	81
Figura 4.23: Espectro ¹³ C-RMN de copolímero sindiotáctico propileno/1-hexeno con 18,5% de incorporación.	81
Figura 4.24: Dependencia de la incorporación de comonomero en el polímero sindiotáctico, con la concentración de comonomero en el reactor.	82

Figura 4.25: Efecto del tipo y concentración de comonómero en el reactor, en la actividad catalítica.	83
Figura 4.26: Efecto de la concentración de comonómero en el reactor, en el peso molecular del polímero sindiotáctico.	84
Figura 4.27: Dependencia de la temperatura de transición vítrea con el contenido de comonómero en copolímeros sindiotácticos.	85
Figura 4.28: Efecto del comonómero en la tacticidad para copolímeros sindiotácticos	86
Figura 4.29: Simetría de los catalizadores metallocenos para la síntesis de PP con diferentes estereorregularidades.	87
Figura 4.30: Curvas esfuerzo – deformación de copolímeros sindiotácticos de propileno con 1-hexeno y 1-octeno.	89
Figura 4.31: Espectro DRIFT de la sílica	91
Figura 4.32: Espectros DRIFT de la sílica a diferentes temperaturas	92
Figura 4.33: Espectros DRIFT de sílica modificada con silsesquioxano en diferentes concentraciones; se muestra las señales correspondientes al silsesquioxano.	93
Figura 4.34: Variación de la actividad catalítica en la polimerización de etileno con el contenido de catalizador y de silsesquioxano.	97
Figura 4.35: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) sílica, b) catalizador soportado DM-1-2.	99
Figura 4.36: Homopolímero obtenido con catalizador DM-1-2: a) tras 0,5 h de reacción; b) tras 1 h de reacción	100
Figura 4.37: Homopolímero obtenido con catalizador DM-1-7 a	100
Figura 4.38: a) Homopolímero obtenido con el catalizador DM-1-3. Tiempo de reacción: 1 hora. b) ídem con catalizador DM-1-4.	101
Figura 4.39: Copolímero propileno/1-hexeno con 7% de incorporación (CoH-20-1), 1 h de reacción: a) morfología; b) se puede medir el tamaño de partícula.	102
Figura 4.40: Copolímero propileno/1-hexeno con 7% de incorporación (CoH-20-2), 2 horas de reacción.	102
Figura 4.41: Polipropileno con sílica como carga.	103
Figura 4.42: Variación del tamaño de partícula en el tiempo.	106
Figura 4.43: Variación de la concentración adimensional de comonómero con el radio de partícula: a) al inicio del proceso de polimerización; b) en cualquier tiempo.	106

Figura 4.44: Velocidad del polímero a $t = 1$ h.	107
Figura 4.45: Variación del perfil de concentración de monómero considerando un valor de difusividad: a) inferior en un orden de magnitud; b) dos veces superior.	107

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Representación de cadenas macromoleculares en homopolímeros y copolímeros	6
Tabla 4.1: Efecto de la presión en la polimerización homogénea de etileno	59
Tabla 4.2: Matriz de reacciones para homopolimerización de propileno	60
Tabla 4.3: Efecto de la concentración y tipo de comonómero en las propiedades de copolímeros isotácticos, obtenidos utilizando el catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$	62
Tabla 4.4: Desplazamiento químico de las pentadas en la región de los metilos para el polipropileno	74
Tabla 4.5: Efecto de la incorporación de comonómero en la tacticidad del copolímero (tacticidad basada en las diadas)	76
Tabla 4.6: Propiedades mecánicas de PP isotáctico y copolímeros con 1-hexeno	77
Tabla 4.7: Propiedades mecánicas de PP isotáctico y copolímeros con 1-octeno	78
Tabla 4.8: Efecto de la concentración y tipo de comonómero en las propiedades de copolímeros sindiotácticos, obtenidos utilizando el catalizador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$	80
Tabla 4.9: Propiedades térmicas de copolímeros sindiotácticos de propileno con 1-hexeno y 1-octeno	85
Tabla 4.10: Propiedades mecánicas de PP sindiotáctico y copolímeros	88
Tabla 4.11: Energías de enlace de $\text{Zr } 3d^{5/2}$ en $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$: puro, reaccionado con SSO y con sílica modificada	94
Tabla 4.12: Propiedades de los polietilenos obtenidos con sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos	95
Tabla 4.13: Resultados de la polimerización de etileno con diferentes razones SSO/sílica y metalloceno/sílica	96
Tabla 4.14: Resultados de polimerización de propileno para los distintos catalizadores soportados y no soportado	98
Tabla 4.15: Propiedades de los copolímeros propileno/1-hexeno obtenidos usando el sistema catalítico $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{sílica}$ (DM-1-2)	101
Tabla 4.16: Resultados de polimerización de propileno con sílica como carga	103

LISTA DE ABREVIATURAS

- A_0 : concentración inicial de catalizador
- Cp: ciclopentadienilo ($C_5H_5^-$)
- D: coeficiente de difusión a nivel de macropartícula
- DRIFT: espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa
- DSC: calorimetría diferencial de barrido
- E: módulo de Young
- EPR: elastómero etileno – propileno
- Et: etil (C_2H_5)
- eV: electronvoltio ($1 \text{ eV} = 1,60217 \times 10^{-19} \text{ Joule}$)
- fc: factor de cristalinidad
- Flu: fluorenilo ($C_{13}H_9^-$)
- GPC: cromatografía de permeación de geles
- HDPE: polietileno de alta densidad
- HMWPE: polietileno de alto peso molecular
- ICI: Imperial Chemical Industries
- ICP: acoplamiento de plasma inductivo
- Ind: indenilo ($C_9H_7^-$)
- kp: constante cinética de propagación
- LDPE: polietileno de baja densidad
- LLDPE: polietileno lineal de baja densidad
- M: concentración molar (mol/L)
- M : concentración de monómero
- M_0 : concentración inicial de monómero
- MAO: metilaluminoxano
- Me: metil (CH_3)
- MGM: modelo multigranos
- M_m : máxima concentración de monómero
- \bar{M}_n : peso molecular promedio en número
- Mt: metal
- \bar{M}_w : peso molecular promedio en peso

nm: nanometro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
P: presión
PE: polietileno
PFM: modelo de flujo de polímero
PGE: fenil glicidil éter
Ph: fenil (C_6H_5)
PP: polipropileno
ppm: partes por millón
r: posición radial en la partícula en crecimiento
R: radio de la partícula al tiempo t
 R_0 : radio inicial de la partícula de catalizador
 R^2 : factor de correlación (para del ajuste de una ecuación a datos experimentales)
Re: número de Reynolds
RMN: resonancia magnética nuclear
SEM: microscopía electrónica de barrido
SSO: silsesquioxano
t: tiempo
T: temperatura
Tg: temperatura de transición vítrea
Tm: temperatura de fusión
u: velocidad del polímero ovillado
UHMWPE: polietileno de ultra alto peso molecular
XPS: espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
 ρ : densidad del polímero

RESUMEN

Se ha sintetizado polietileno y polipropileno, en sistemas homogéneo y heterogéneo, con diferentes catalizadores metallocenos y con metilaluminoxano como cocatalizador, en un proceso de polimerización de tipo *slurry*. También se han obtenido copolímeros de propileno con α -olefinas de diferentes longitudes de cadena, desde 1-hexeno hasta 1-octadeceno, y caracterizado en cuanto a sus propiedades térmicas y mecánicas.

El catalizador metalloceno (n-BuCp)₂ZrCl₂ se ha soportado sobre sílica modificada con una mezcla de silsesquioxanos (SSO), y se ha utilizado en la polimerización de etileno, obteniéndose alto peso molecular (342 kg/mol) y alta actividad (10.750 kg/mol Zr/bar/h), comparable con la correspondiente a la reacción homogénea. El SSO resultó efectivo como espaciador de las moléculas de catalizador metalloceno sobre la sílica, evitando la desactivación bimolecular del catalizador. Análisis de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) indican la presencia de dos sitios catalíticos diferentes.

La actividad en la polimerización de propileno con el catalizador Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂, soportado sobre sílica, resultó ser muy baja (2% de la actividad en polimerización homogénea). El peso molecular duplica al del polímero obtenido vía catálisis homogénea. La adición de sílica *in situ* al reactor de polimerización, en cambio, permite duplicar la productividad respecto de la polimerización homogénea. En los polímeros se observa el fenómeno de “réplica”, y presentan morfología pseudoesférica.

Mediante la aplicación del modelo de flujo de polímero a la polimerización de propileno con Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂/ sílica, se ajustó un valor para la constante cinética de propagación: $k_p = 9,9 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{k-mol h}$.

En la copolimerización de propileno con α -olefinas, dos catalizadores metallocenos con diferente estereoespecificidad fueron utilizados: uno isoselectivo y otro sindioselectivo. Se ha evaluado el efecto de las diferentes geometrías de los metallocenos sobre la actividad catalítica y las propiedades de los polímeros; el catalizador Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂ (isoselectivo) presenta mayor actividad en la polimerización que el catalizador Ph₂C((Flu)(Cp)ZrCl₂ (sindioselectivo) y genera polímeros de menor peso molecular; éste disminuye con la incorporación de comonómero, independientemente de su longitud de cadena y del catalizador, ya que la presencia de α -olefina favorece las reacciones de terminación de cadena.

En cuanto a las propiedades térmicas, la incorporación de comonómero causa un descenso en la temperatura de fusión y la cristalinidad de copolímeros isotácticos. Los copolímeros sindiotácticos muestran una cristalinidad muy baja, resultando prácticamente amorfos cuando la longitud de cadena del comonómero es superior a diez átomos de carbono. Una variación importante se registra en la temperatura de transición vítrea de estos copolímeros: cuando la incorporación de 1-octeno crece de 0 a 12,6% molar, esta temperatura desciende del orden de 10°C.

Las propiedades mecánicas de los copolímeros mostraron que tanto el módulo de Young como el esfuerzo de fluencia decrecen a medida que aumenta la incorporación de comonómero y su longitud de cadena. Al aumentar la incorporación, el copolímero se transforma de termoplástico a elastómero.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas son los polímeros de mayor consumo a nivel mundial, llegando éste a unos 40 millones de toneladas¹ durante el año 2000. Entre ellas, el polipropileno (PP) y el polietileno (PE) son probablemente los polímeros más versátiles y que tienen mayor cantidad de aplicaciones. Estos polímeros son obtenidos industrialmente utilizando catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta, basados en haluros de titanio y compuestos de alquilaluminio, en procesos del tipo *bulk*, *slurry* o bien en fase gas². El proceso *bulk*, también llamado “en masa”, sólo es aplicable al PP (no al PE); en éste la reacción ocurre en un medio compuesto sólo por el monómero y el iniciador. En el proceso *slurry*, en cambio, la presencia de solvente hace que las condiciones de polimerización sean más uniformes; el monómero es soluble, pero el polímero formado es insoluble en el medio de reacción. La polimerización en fase gas es un proceso típicamente heterogéneo, en el cual el catalizador es mantenido en forma de partículas, en un lecho fluidizado.

En la búsqueda de nuevos catalizadores para polimerización de α -olefinas, los metallocenos han surgido en las últimas décadas como una alternativa para la obtención de polímeros con ciertas propiedades, como tacticidad³, peso molecular y distribución de peso molecular bien controlados.

Estos catalizadores son compuestos organometálicos, con un metal de transición (típicamente Ti, Zr o Hf) unido a dos ligandos ciclopentadienilo y a dos átomos de cloro. Puede existir un puente entre los anillos, cuyo tipo y longitud, así como los diferentes ligandos y sustituyentes de éstos, cambian las distancias y ángulos ligando-metal-ligando, y con ello la estereoselectividad del catalizador, existiendo una relación entre la simetría del catalizador y la estructura del polímero producido⁴. La especie activa catalítica es el catión del metalloceno, que se forma por acción de un cocatalizador como el metilaluminoxano (MAO), que tiene la función de alquilar y luego abstraer un átomo de cloro del metalloceno, formando el catión, el que es estabilizado por el anión del MAO.

Los catalizadores metallocenos fueron utilizados inicialmente en medios homogéneos, como en procesos de polimerización en solución y *slurry*, caracterizándose por permitir la obtención de poliolefinas con estructuras definidas, control de la estereoespecificidad (para α -olefinas como el propileno) y estrecha distribución de pesos moleculares⁵, resultando esto en ventajas sobre los catalizadores Ziegler-Natta, hasta ahora utilizados en la polimerización industrial. Otra ventaja de estos catalizadores es que permiten polimerizar dienos y cicloolefinas, y posibilitan la obtención de copolímeros con una distribución homogénea del comonómero en la cadena⁶.

La copolimerización permite modificar las propiedades de un polímero, siendo posible, por ejemplo, transformar una poliolefina termoplástica en un copolímero elastomérico, por introducción de otra α -olefina como comonómero.

La polimerización metalocénica homogénea de etileno se encuentra ampliamente estudiada, y también lo está la copolimerización con α -olefinas^{7,8} desde 1-hexeno hasta 1-octadeceno, así como las propiedades mecánicas⁹, térmicas^{10,11} y reológicas¹² de los copolímeros.

A diferencia de lo que ocurre con el polietileno, acerca de la copolimerización de propileno con α -olefinas no se ha encontrado en bibliografía un trabajo sistemático. En algunas publicaciones^{13,14}, se examina las propiedades térmicas o mecánicas de copolímeros de propileno con comonómeros escogidos. No hay un estudio que reporte la síntesis de copolímeros con diferentes α -olefinas, ni evalúe o permita predecir las propiedades de los copolímeros en base a la incorporación de comonómero.

Lo que se ha explicado justifica el estudio de la copolimerización metalocénica de propileno con α -olefinas.

Por otra parte, los procesos industriales requieren de la utilización de partículas de catalizador de forma y tamaño uniformes¹⁵, que produzcan partículas de polímero con morfología controlada; esto requiere fijar el catalizador en un soporte insoluble, el que debe poseer alta área superficial, alta porosidad y buenas propiedades mecánicas, siendo estable e inerte en las condiciones de reacción y procesamiento. Por ello es necesario crear sistemas catalíticos metalocénicos heterogéneos (soportados), que sean compatibles con los procesos de polimerización de olefinas que se utilizan actualmente, los que emplean catalizadores Ziegler-Natta soportados. Se ha encontrado que la heterogenización permite obtener productos con mayor peso molecular y mayor estereorregularidad que en sistemas homogéneos¹⁶, y proporciona control sobre la cinética de la reacción y la morfología del polímero. Sin embargo, la productividad (kg polímero/ mol catalizador) se ve disminuida drásticamente¹⁷, debido a la baja cantidad de metaloceno que queda inmovilizado en el soporte, o bien a la presencia del soporte propiamente tal, que ejercería cierto impedimento estérico a la polimerización.

Los soportes más utilizados para catalizadores metalocenos son SiO_2 ¹⁸, TiO_2 , MgCl_2 , Al_2O_3 , zeolitas y polímeros entrecruzados¹⁹. También se ha utilizado sílica modificada con MAO²⁰, silano²¹ y diferentes compuestos organosilicio¹⁷, con el fin de separar las moléculas de catalizador sobre la superficie de la sílica y así prevenir su desactivación. En general se ha obtenido que con la introducción de estos modificadores la productividad del catalizador aumenta respecto del catalizador soportado sobre sílica sin modificar, pero sigue siendo muy inferior a la productividad de la polimerización homogénea. Además, la cantidad de catalizador retenido sobre la sílica disminuye si se modifica su superficie.

En la última década han sido bastante estudiados los silsesquioxanos²², compuestos de fórmula general $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, con R = hidrógeno o un radical hidrocarbonado. Dada su similitud con la estructura de la sílica, se han utilizado derivados de silsesquioxanos para modelar las reacciones que ocurren en su superficie²³. Recientemente han sido utilizados en polimerización de etileno²⁴, ligados a catalizadores de titanio que luego fueron soportados sobre sílica. Por lo descrito se plantea que los silsesquioxanos pueden ser utilizados con éxito como modificadores de la sílica para polimerización de olefinas, con una productividad cercana a la obtenida en reacciones homogéneas.

Para que ocurra la polimerización sobre un catalizador soportado, el monómero debe difundir a través de la capa límite en torno a la partícula de catalizador y a través de sus poros, a fin de alcanzar los sitios activos. La partícula inicial de catalizador suele romperse en pequeños fragmentos o micropartículas, las que se agrupan en macropartículas²⁵.

La descripción del sistema catalítico soportado comúnmente se basa en modelos fenomenológicos²⁶, como el modelo de flujo de polímero, que considera que las cadenas de

polímero en crecimiento y los fragmentos de catalizador forman un continuo, donde la transferencia de masa está regida por una difusión de tipo Fick del monómero²⁷. Si bien este es un modelo conocido, su aplicación a un determinado sistema de polimerización permite la estimación de variables que no son directamente medibles, como la constante cinética de reacción.

En este trabajo se estudia el proceso de homopolimerización de etileno y propileno en sistemas metalocénicos heterogéneos, y se compara los productos con aquellos de sistemas homogéneos, relacionando el efecto del soporte con la actividad catalítica y las propiedades de los polímeros formados. Se aplica el modelo de flujo de polímero a la polimerización heterogénea de propileno, determinándose la constante cinética de reacción. Adicionalmente, para el propileno se estudia la copolimerización con α -olefinas.

1.2. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la polimerización de etileno y propileno, en medio homogéneo y heterogéneo, con diferentes catalizadores metallocenos. Para el propileno se estudia la copolimerización con α -olefinas. Posteriormente, relacionar el efecto del soporte con la actividad catalítica y las propiedades de los polímeros formados.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar PE y PP homopolímeros, y copolímeros de propileno con α -olefinas, utilizando diferentes catalizadores metallocenos en sistemas catalíticos homogéneos.

Para el PP, analizar el efecto de la estructura del catalizador metalloceno en las propiedades del polímero obtenido.

Caracterizar los polímeros de propileno obtenidos, en cuanto a sus propiedades térmicas y mecánicas.

Preparar un catalizador soportado que permita la obtención de PE, con productividad cercana a la obtenida en la polimerización homogénea.

Obtener homopolímeros y copolímeros de propileno con los catalizadores metallocenos soportados desarrollados para polimerización de etileno.

Estudiar el efecto del soporte en catalizadores metallocenos, para la polimerización de propileno y etileno, en las propiedades de los polímeros obtenidos.

En el caso de la polimerización heterogénea de propileno, utilizar parámetros medibles del sistema (tamaño inicial de partícula de catalizador, concentración de catalizador, concentración de monómero) para, mediante la aplicación del modelo de flujo de polímero, ajustar un valor para la constante cinética.

2. ANTECEDENTES GENERALES

2.1. DEFINICIONES

Los **polímeros** son moléculas que llegan a ser muy grandes, conteniendo un número de átomos encadenados superior a una centena, y pudiendo llegar a un valor ilimitado. Estas moléculas poseen elevado peso molecular, y se denominan macromoléculas (que pueden tener o no unidades repetidas) o polímeros, si están formados por unidades químicas repetidas²⁸. Estas unidades se denominan “meros”, y se encuentran enlazadas covalentemente. El número de “meros” se denomina grado de polimerización.

Un polímero contiene moléculas de pesos moleculares variados, lo que genera una distribución de pesos moleculares. Los polímeros de bajo peso molecular se denominan oligómeros; éstos son productos viscosos, de peso molecular del orden de 1000.

El peso molecular de un polímero se puede expresar como peso molecular medio en número (\bar{M}_n) o peso molecular medio en peso (\bar{M}_w). Si w es el peso total de la muestra, N_i es el número de moléculas que tiene el peso molecular M_i , entonces:

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i \quad [2.1]$$

Los pesos moleculares promedio \bar{M}_n y \bar{M}_w , pueden definirse entonces por las ecuaciones 2.2 y 2.3, respectivamente.

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad [2.2]$$

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad [2.3]$$

\bar{M}_w es siempre mayor que \bar{M}_n , excepto para un sistema monodisperso. La relación \bar{M}_w/\bar{M}_n es una medida de la polidispersidad del sistema²⁹.

Existen polímeros naturales de gran significación comercial como el algodón (formado por fibras de celulosa), la seda (una poliamida), la lana, el caucho de los árboles de hevea. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

2.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS SINTÉTICOS

Entre muchas clasificaciones posibles, se enumera a continuación sólo cuatro, que indican que estos polímeros pueden clasificarse según:

2.2.1. Tipo de cadena

Los polímeros pueden clasificarse en lineales (que tienen sus cadenas sin ramificaciones), ramificados (*branched*) si tienen cadenas laterales, y reticulados o entrecruzados (*crosslinked*), si las cadenas están unidas entre sí por enlaces químicos.

2.2.2. Composición química

Si el polímero está constituido por un tipo único de monómero se denomina homopolímero; si está formado por más de un tipo de monómero, se denomina copolímero. Cada uno de los monómeros que ha dado origen al copolímero es un comonómero.

La copolimerización se realiza para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones; por ello, se busca que cada monómero imparta alguna de sus propiedades al material final. Al variar las proporciones de los monómeros, varían también las propiedades de los copolímeros.

Tabla 2.1: Representación de cadenas macromoleculares en homopolímeros y copolímeros.

Monómero	Polímero		Representación
A	Homopolímero		...A-A-A-A-A-A...
B	Homopolímero		...B-B-B-B-B-B...
A + B	Copolímero	Alternado	...A-B-A-B-A-B...
		En bloque	...A-A-A-A-B-B-B-B-A-A...
		De injerto	$ \begin{array}{c} \text{B-B-B...} \\ \\ \text{...A-A-A-A-A-A...} \\ \\ \text{...B-B-B-B-B} \end{array} $
		Aleatorio	...A-B-B-A-A-B-A-A-A-B...

Los copolímeros cuyas unidades químicas no siguen una secuencia definida, se denominan copolímeros aleatorios o estadísticos. Cuando las unidades químicas diferentes aparecen de modo alternado, se denominan copolímeros alternantes. Si lo que se alterna son secuencias del mismo monómero, se denominan copolímeros en bloque. Si los bloques están como ramificaciones del esqueleto principal, será un copolímero de injerto (*graft*); estos polímeros se representan esquemáticamente en la Tabla 2.1.

2.2.3. Comportamiento térmico

Los polímeros termoplásticos se reblandecen cuando se calientan, y pueden moldearse a presión. Las cadenas moleculares pueden ser lineales o ramificadas pero no presentan entrecruzamiento.

Los polímeros termoestables, en cambio, poseen alto grado de entrecruzamiento. Estos materiales polimerizan irreversiblemente bajo calor o presión formando una masa rígida y dura, con una estructura tridimensional que no se funde. Los polímeros termoestables pueden moldearse apenas concluida su preparación, pero una vez que se enfrían no pueden volver a ablandarse.

2.2.4. Cristalinidad

Los materiales sólidos, los polímeros entre ellos, pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos.

En los sólidos cristalinos, las moléculas se encuentran ordenadas en las tres dimensiones. Como en un polímero las cadenas son muy largas y se enmarañan fácilmente, no presentan un orden perfecto, pero sí un ordenamiento parcial. En un polímero se distinguen regiones cristalinas, donde las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando agrupaciones llamadas cristalitas; y regiones amorfas, en que las cadenas se enmarañan en un completo desorden.

Las poliolefinas, en particular el polietileno, pueden presentar una proporción de zonas cristalinas muy alta. En esos casos se puede considerar que el material contiene una sola fase, que es cristalina, aunque con muchos defectos. Se habla entonces de un polímero cristalino, aunque en realidad es semicristalino²⁹. Los polímeros cristalinos son rígidos, tienen alta temperatura de fusión y baja resistencia al impacto.

El grado de cristalinidad de los polímeros depende de las condiciones de la cristalización. Si el polímero cristaliza a partir del material fundido, habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta el ordenamiento de ellas. En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas, como las llamadas lamelas (que se muestran en la Figura 2.1), formadas por cadenas dobladas muchas veces sobre sí mismas. Polímeros regulares pueden formar cristales lamelares con un espesor de 10 a 20 nm, en los que las cadenas paralelas son perpendiculares a la cara del cristal.

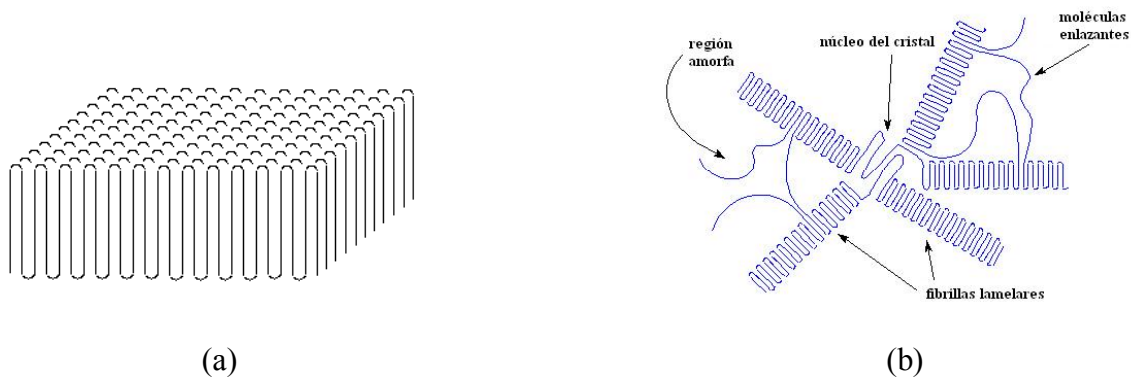


Figura 2.1: (a) representación de una lamela; (b) una esferulita polimérica cristalina.

Un enfriamiento muy rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad. Los cristalitas pueden agruparse de otras maneras, generando fibrillas en lugar de esferulitas; esto dependerá de factores tales como la flexibilidad de la cadena y las interacciones entre ellas, el peso molecular del polímero, la velocidad del enfriamiento y el tipo de esfuerzo del cual se somete al material durante el procesamiento. Los cristales fibrilares pueden producirse en los procesos de inyección o de extrusión, o durante el proceso de estirado de algunos materiales que se emplean en la industria textil.

Una cadena de polímero puede estar incluida parcialmente en una lamela cristalina, y parcialmente en estado amorfo. Las llamadas moléculas enlazantes comienzan en una lamela, atraviesan la zona amorfa, y terminan incorporándose a otra lamela.

Cadenas poliméricas con muchas ramificaciones, o con sustituyentes irregulares, no pueden empaquetarse de forma regular para formar cristales. Estos polímeros amorfos son más dúctiles y tienen puntos de fusión más bajos que los polímeros cristalinos.

2.3. POLIOLEFINAS

Las poliolefinas constituyen la familia de polímeros que más rápidamente se ha desarrollado en el mundo; incluyen materiales de gran producción, denominados *commodities*, como polietileno (PE) y polipropileno (PP), y materiales especiales como EPR (elastómero etileno – propileno) o poli-1-buteno.

El crecimiento explosivo del consumo de poliolefinas comenzó en la década de 1970, llegando hoy a un consumo del orden de 100 millones de toneladas por año³⁰ (Figura 2.2).

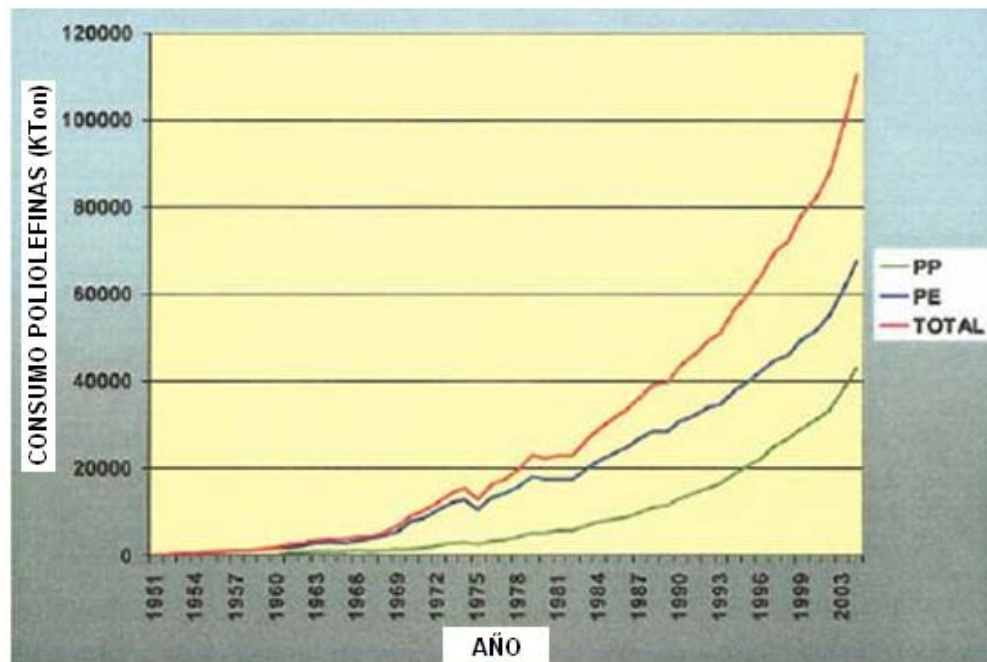


Figura 2.2: Crecimiento del mercado de las poliolefinas³⁰.

Dos características que distinguen a las poliolefinas de otros polímeros son³¹:

- relación costo-rendimiento: las poliolefinas modernas tienen un costo de producción y procesamiento menor que muchos otros plásticos y materiales a los que reemplazan;
- versatilidad: las poliolefinas comprenden desde materiales resistentes y rígidos para muebles de jardín y piezas de automóviles, hasta fibras blandas y flexibles para pañales. Algunas tienen una alta resistencia térmica y se utilizan para recipientes alimentarios de uso en microondas, mientras que otras se funden fácilmente y se pueden emplear para embalaje alimentario de sellado térmico. Las hay que son transparentes como el vidrio, mientras que otras son completamente opacas.

La variedad de materiales disponibles se ha ido incrementando y en muchas aplicaciones las poliolefinas están reemplazando paulatinamente a los demás polímeros y materiales tradicionales. La clave para este desarrollo ha sido la catálisis, como se explicará más adelante.

Las reacciones de polimerización de monómeros insaturados, como las olefinas, son generalmente reacciones en cadena: se requiere de un agente iniciador para que surja un centro activo, que puede ser un radical libre o un ión; este centro activo va adicionando rápida y sucesivamente, otras moléculas de monómero, surgiendo una cadena en crecimiento, con un centro activo en uno de sus extremos. La reacción termina por combinación, desproporción o transferencia de cadena, o bien por adición de un agente de terminación.

2.3.1. Polietileno

El polietileno (PE) es un polímero termoplástico, formado a partir de la polimerización de la molécula de eteno o etileno (C_2H_4). Se puede obtener por polimerización radicalaria o por coordinación, como se esquematiza en la Figura 2.3.



Figura 2.3: Esquema de la polimerización de etileno.

El polietileno se puede clasificar según su grado de ramificación, del cual depende su densidad. Sus propiedades mecánicas dependen del grado y tipo de ramificaciones, la estructura cristalina y el peso molecular. Los tipos de PE más conocidos son: UHMWPE (PE de ultra alto peso molecular), HMWPE (PE de alto peso molecular), HDPE (PE de alta densidad), LDPE (PE de baja densidad) y LLDPE (PE lineal de baja densidad). El PE de ultra alto peso molecular tiene una densidad de $0,94 \text{ gr/cm}^3$, mientras que para los otros tipos de PE, la densidad varía³² entre $0,89$ y $0,94 \text{ gr/cm}^3$.

Para polietilenos comerciales de densidad media a alta, la temperatura de fusión se encuentra típicamente entre 120 y $130 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para polietilenos de baja densidad, ésta es de 105 a $115 \text{ }^\circ\text{C}$.

La mayoría de los polietilenos son parcialmente cristalinos, tienen buena resistencia química y procesabilidad, son buenos aislantes eléctricos, y tienen cierto grado de flexibilidad y transparencia³².

La primera síntesis industrial de polietileno data de 1933, en *Imperial Chemical Industries (ICI)*; ésta fue lograda en un autoclave, aplicando una presión de aproximadamente 1.400 bar y una temperatura de $170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los avances posteriores en la síntesis de PE se relacionan con el desarrollo de catalizadores que permiten la polimerización a presiones y temperaturas menores. El primer catalizador industrial eficiente fue el trióxido de cromo, descubierto en 1951 en *Phillips Petroleum*. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló un sistema catalítico basado en haluros de titanio y compuestos organometálicos, que trabajaban en condiciones más suaves que el catalizador Phillips, siendo este último, sin embargo, más económico. A fines de la década de 1950, ambos catalizadores, Phillips y Ziegler, se utilizaban en la producción de HDPE.

Un tercer tipo de sistema catalítico, basado en metallocenos, fue descubierto en Alemania, en 1976 por Kaminsky y Sinn. Las dos familias de catalizadores, Ziegler y metallocenos, han resultado ser muy flexibles al copolimerizar etileno con otras olefinas, y han llegado a ser la base para el amplio rango de resinas de polietileno disponibles actualmente.

2.3.2. Polipropileno

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico³³, con densidad entre 0,90 y 0,93 gr/cm³. El PP constituye una de las poliolefinas de mayor crecimiento, debido a su versatilidad, resistencia mecánica y química, y su buena procesabilidad. Este material se utiliza en la fabricación de envases (rígidos y flexibles), piezas industriales, artículos domésticos, juguetes, menaje, sacos, tapas, baldes, alfombras, etc. Su estabilidad térmica permite que los artículos de PP sean esterilizados a temperaturas de hasta 140 °C sin temor a deformación. También posee una gran resistencia a los agentes químicos y presenta mínima absorción de agua.

Aunque el propileno no tiene centros quirales (Figura 2.4), se considera proquiral, ya que al poseer un átomo de carbono sustituido (por un grupo distinto de hidrógeno, en este caso un grupo metilo) puede formar diferentes isómeros configuracionales. En la Figura 2.5, cada línea vertical representa a un grupo metilo (CH₃) hacia adelante (línea llena) o hacia atrás (línea segmentada).

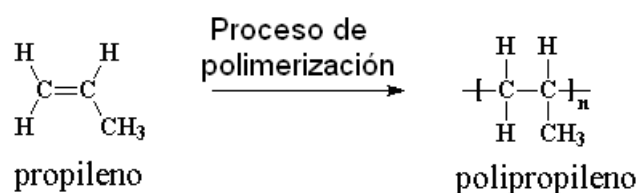


Figura 2.4: Esquema de la polimerización de propileno.

A cada adición de un nuevo monómero al polímero en crecimiento, se genera un nuevo centro quiral (R o S). El orden en que aparecen estas configuraciones queda descrito por la tacticidad, término acuñado por Giulio Natta en 1954 para distinguir el grado de orden en una cadena polimérica de monómeros proquirales. Si todos los átomos del carbono quiral tienen la misma configuración, es decir, todos los grupos metilo están hacia el mismo lado, el polímero se llama isotáctico; si tienen configuración alternada, es sindiotáctico; y si no tienen un orden definido, es un polímero atáctico. Un polímero en que los carbonos quirales impares tienen la misma configuración, y los pares tienen configuración alternada, se denomina hemioisotáctico.

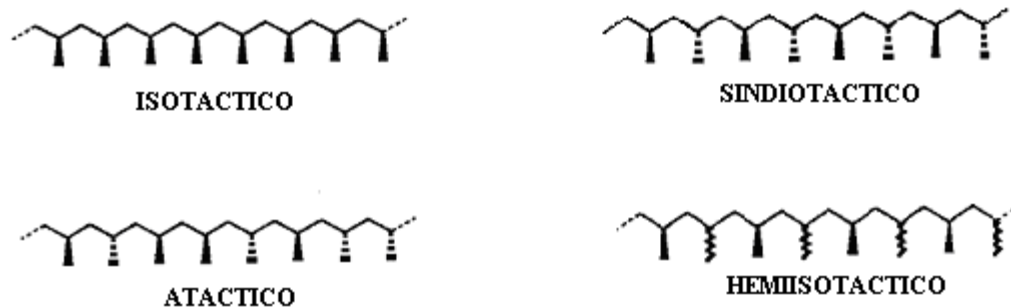


Figura 2.5: Isómeros configuracionales del polipropileno en reacciones de polimerización.

2.3.3. Principales propiedades de las poliolefinas

Las poliolefinas se caracterizan por tener valores de temperatura de fusión (T_m) y de transición vítrea (T_g) bien definidas. Para el PE de alta densidad la temperatura de fusión es del orden de 130 °C, y para el PP isotáctico, de 165 °C²⁹.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es aquella bajo la cual un polímero se comporta de manera frágil, presentando características propias de los vidrios. Si un polímero se encuentra bajo su temperatura de transición vítrea, será rígido y frágil; si está sobre la T_g , será más dúctil y flexible.

Para evaluar el comportamiento mecánico de un polímero es necesario realizar un ensayo de deformación en tracción; éste es un ensayo estático que consiste en estirar una probeta de polímero retenida por mordazas, que se separan a cierta velocidad constante. Resulta de utilidad graficar el esfuerzo nominal (fuerza por unidad de área transversal mínima del espécimen original) versus la deformación porcentual; las curvas esfuerzo – deformación, para diferentes tipos de polímeros, resultan como las de la Figura 2.6. La curva azul representa a un polímero frágil (bajo su temperatura de transición vítrea), la roja a un polímero semi-cristalino sobre su transición vítrea, y la verde a un elastómero.

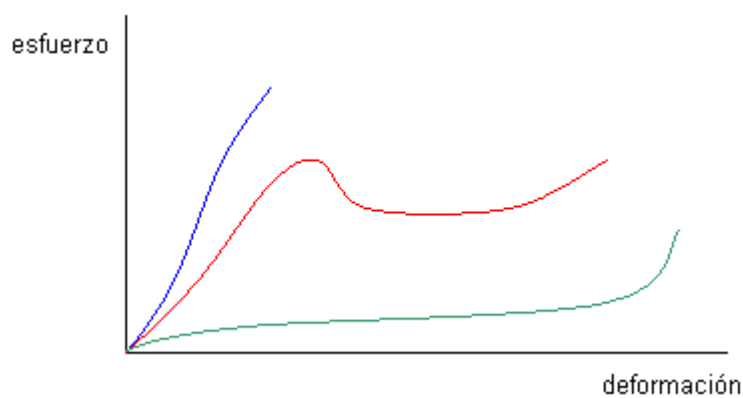


Figura 2.6: Curvas esfuerzo – deformación para diferentes tipos de polímero: — polímero frágil, — polímero semi-cristalino sobre su transición vítrea, — elastómero.

Una curva estándar para un material polimérico termoplástico sometido a este ensayo aparece en la Figura 2.7. En ella se puede distinguir una zona elástica A-A', en que la deformación es reversible; el punto de fluencia B, que es el límite entre la zona de deformación elástica y la plástica; la zona de deformación en frío, C-D, durante la cual se forma y propaga el “cuello” en la probeta, como se ve en la figura; y la zona de endurecimiento por deformación, D-E, debido a la conformación casi fibrilar de la muestra.

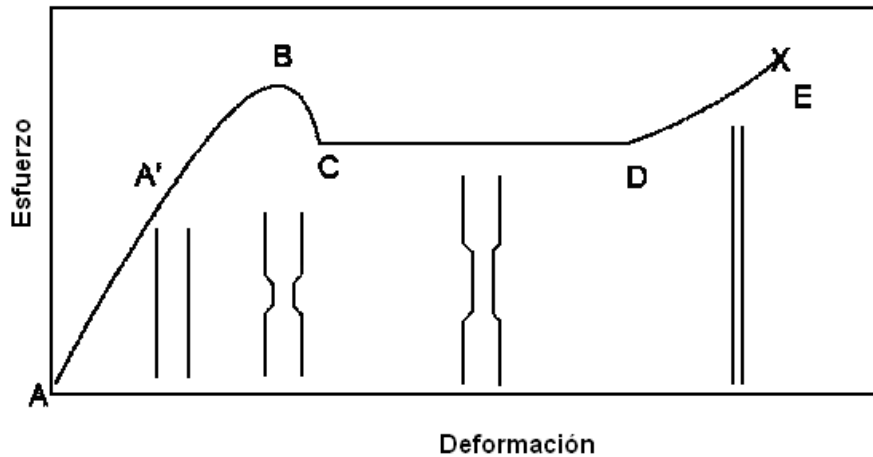


Figura 2.7: Curva típica para un ensayo de deformación en tracción de un polímero termoplástico.

En la zona elástica se calcula el módulo elástico o módulo de Young, que corresponde a la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo (fuerza por unidad de área transversal) y la deformación del material, a bajas deformaciones.

2.4. PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN PARA OLEFINAS

Los procesos de polimerización pueden ser continuos o discontinuos. Actualmente los volúmenes de producción industrial son tan elevados que requieren de procesos continuos, de forma que se minimice los tiempos muertos.

Una forma de clasificación de los procesos de polimerización es de acuerdo al medio de reacción²⁸.

2.4.1. Polimerización en Masa (*bulk polymerization*)

La reacción ocurre en un medio homogéneo, compuesto por el monómero y el iniciador, que es soluble en el monómero. Como las reacciones de polimerización son fuertemente exotérmicas, y la viscosidad del medio de reacción crece rápidamente, se va dificultando progresivamente el acceso del monómero a los centros activos de la cadena en crecimiento. Debido a esto se producen problemas para el control de temperatura y la uniformidad de las condiciones de reacción, lo que genera heterogeneidad en el tamaño de las partículas, y distribuciones de peso molecular anchas, llegando el peso molecular del polímero a valores muy elevados (del orden de 10^6). La ventaja de este proceso es que permite obtener productos puros.

2.4.2 Polimerización en Solución

Además del monómero y el iniciador organosoluble, se utiliza un solvente común para estos agentes y el polímero, por lo que la reacción ocurre en un medio homogéneo. La presencia de solvente facilita el control de temperatura respecto de la polimerización en masa, pues la viscosidad es relativamente baja, y las condiciones de polimerización son más uniformes. El peso molecular alcanza valores inferiores a 10^5 , debido a la ocurrencia de reacciones de transferencia de cadena. Este proceso resulta conveniente cuando el polímero se utiliza en forma de solución (tintas, barnices); la remoción y recuperación del solvente es una dificultad adicional.

2.4.3. Polimerización *Slurry*

Es similar a una polimerización en solución, pero el polímero formado es insoluble en el medio de reacción. La reacción ocurre dentro de un reactor continuamente agitado, a temperatura del orden de 90°C y alta presión. El polímero formado puede ser removido por decantación, centrifugación o filtración.

Monómeros gaseosos a temperatura ambiente, como etileno o propileno, son solubles en algunos hidrocarburos, pero los polímeros correspondientes suelen ser insolubles. Así, cuando la polimerización procede, se forma una suspensión de polímero. La agitación del medio de reacción debe garantizar la dispersión adecuada del monómero, y de las partículas en suspensión.

2.4.4. Polimerización en Fase Gas

Se utiliza para polimerización de monómeros gaseosos, como etileno y propileno. El catalizador Ziegler-Natta de alta eficiencia es mantenido en forma de partículas en un lecho fluidizado, y cada partícula de catalizador genera una partícula de polímero.

2.5. PROCESOS PARA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

El etileno se polimeriza usando fundamentalmente dos mecanismos: polimerización radicalaria (asociada con procesos de alta presión, basados en la tecnología de ICI), que conduce a PE de baja densidad; y polimerización iónica, a baja temperatura, que produce PE de alta densidad o lineal de baja densidad.

2.5.1. Polimerización en Solución

El catalizador es un óxido de cromo o molibdeno, soportado en sílica o alúmina. La actividad es del orden de 50 kg polímero/g catalizador, y no es necesario remover los residuos de catalizador. El etileno se introduce al reactor (tipo autoclave) con ciclohexano o benceno. La presión se eleva a unos 10^6 Pa (unas 10 atmósferas) y se introduce el catalizador en forma de *slurry*. En el proceso Amoco, la reacción ocurre a unos 200 °C; el polímero se forma en la superficie del catalizador y se disuelve inmediatamente en el solvente; luego se precipita por enfriamiento y se seca en un secador rotatorio.

2.5.2. Polimerización *Slurry*

El proceso es básicamente similar al descrito, pero las temperaturas son más bajas (70 a 100 °C); las presiones son del orden de $3,5 \times 10^6$ Pa (unas 35 atm). En el proceso Solvay (Figura 2.8) se utilizan catalizadores Ziegler – Natta, activados con compuestos organoaluminio.

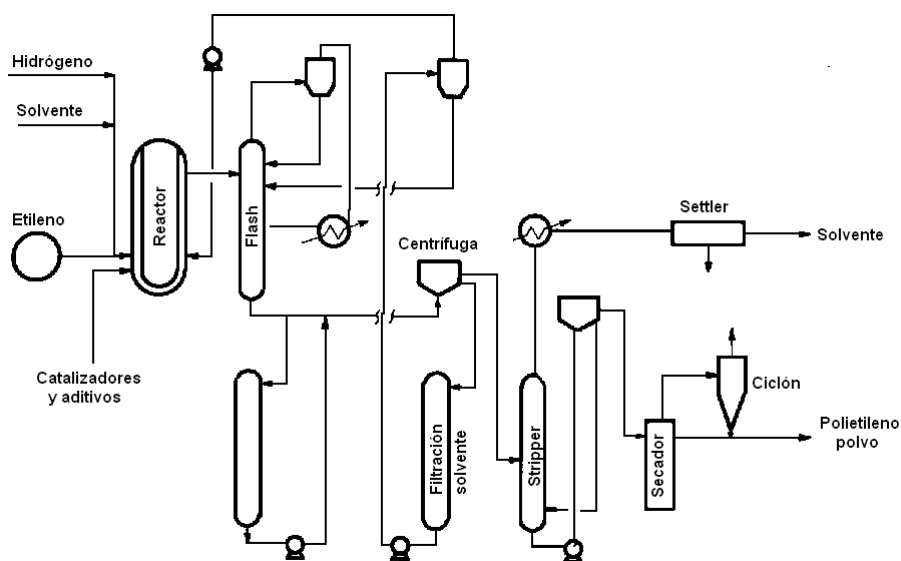


Figura 2.8: Proceso Solvay a baja presión para polimerización de etileno².

La polimerización ocurre en un reactor *loop* al que se introduce sucesivamente monómero (y comonómeros), aditivos, catalizador y un hidrocarburo como medio de reacción. La reacción ocurre a presiones entre $2,5$ y $3,5 \times 10^6$ Pa (entre 25 y 35 atm) y a temperaturas entre 50 y 90 °C. El etileno que no ha reaccionado se separa, comprime y recicla. Después de separar y secar el polímero, éste se obtiene en forma de polvo.

2.5.3. Polimerización en Fase Gas

En el proceso *Union Carbide* (Figura 2.9), el catalizador es un derivado de cromo, soportado sobre sílica, que en forma de polvo fino se introduce a un reactor de lecho fluidizado junto con el etileno; se puede adicionar comonómero. La reacción ocurre a 2×10^6 Pa y a temperatura controlada entre 85 y 100 °C, dependiendo del producto deseado. Como se requiere gran cantidad de gas para fluidizar las partículas de polietileno sólido en el fondo del reactor, sólo el 2 ó 3% del etileno reacciona por cada pasada. Después de pasar por la zona de reacción, el gas reduce su velocidad pasando a una sección de mayor área, permitiendo la sedimentación de las partículas. El etileno se recicla a través de un compresor.

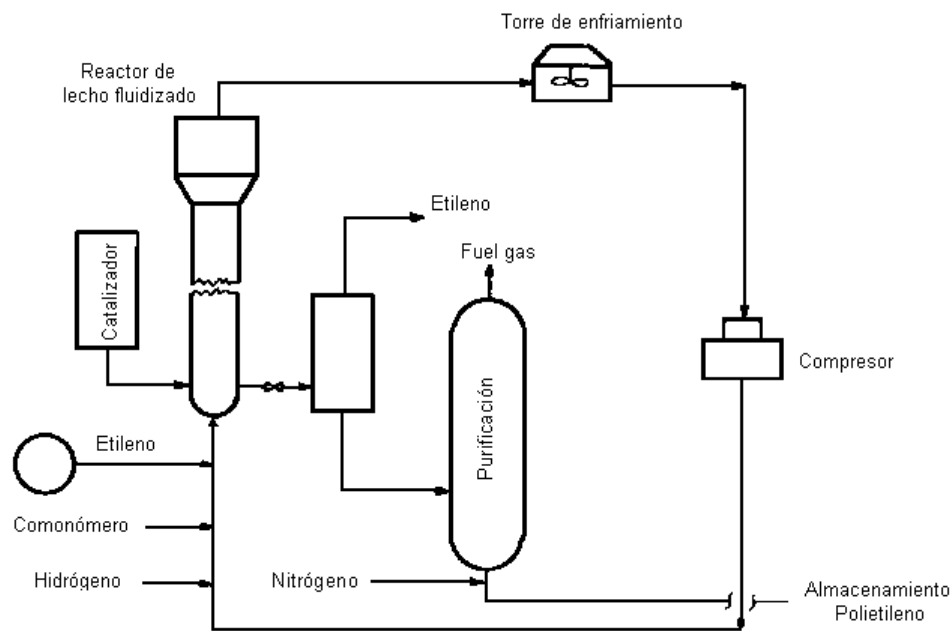


Figura 2.9: Proceso Union Carbide para polimerización de etileno en fase gas ².

2.6. PROCESOS PARA POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO

De los procesos descritos en la sección 2.4, se han desarrollado sólo tres tipos para la polimerización industrial de propileno²: *slurry*, en masa y en fase gas. Todos ellos utilizan catalizadores del tipo Ziegler-Natta.

2.6.1. Proceso *Slurry*

El proceso *Montecatini (Montedison)*, que se muestra en la Figura 2.10, es el primer proceso industrial, y sigue siendo el más representativo. Se distinguen las siguientes etapas: preparación del catalizador; polimerización; recuperación de monómero y solvente; remoción de residuos de catalizador; remoción de PP atáctico y de bajo peso molecular; secado del producto; adición de modificadores y extrusión del polímero.

El sistema catalítico consiste en $TiCl_3$ con monoclorodietilaluminio, $Al(C_2H_5)_2Cl$, en solución en heptano. El $TiCl_3$ se prepara primero por reducción de tetracloruro de titanio con trietilaluminio, en un reactor agitado de acero inoxidable, y luego se introduce al reactor de polimerización.

El propileno se polimeriza en estado líquido a temperatura entre 60 y 80°C, y presión entre $0,5 \times 10^6$ y $1,2 \times 10^6$ Pa absolutos (entre 5 y 12 atm). El proceso de polimerización es continuo, se realiza en heptano se utiliza hidrógeno para reducir el peso molecular.

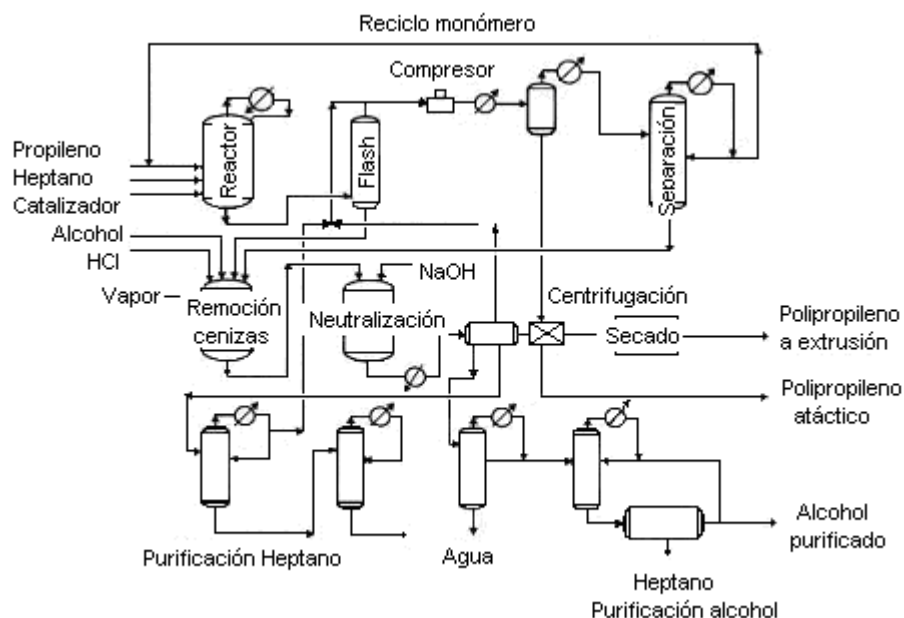


Figura 2.10: Proceso *Montecatini* para polimerización *slurry* de propileno².

La *slurry* que contiene el polímero se pasa a un reactor donde se separa parte del propileno no reaccionado, se purifica y recicla; el catalizador se descompone por reacción en metanol, en presencia de HCl anhidro, y se neutraliza con solución de KOH al 50%.

Los solventes se eliminan por centrifugación. La mezcla de agua, metanol y heptano conteniendo el polímero atáctico se envía a una columna en la cual los solventes son arrastrados por vapor. El polímero atáctico se recupera por el fondo de la columna.

El polímero suspendido en agua se centrifuga y se transfiere a un secador. Una vez seco, se mezcla con aditivos (antioxidantes en particular), se extruye en forma de gránulos y se almacena en silos.

Varias compañías han desarrollado procesos *slurry*: *Amoco Chemicals*, *Exxon*, *Hoechst*, *Mitsubishi*, *Mitsui Petrochemical*, *Shell*. Ellas reportan las siguientes condiciones de operación: temperaturas de reacción entre 40 y 90°C, presión de operación entre 1×10^6 y $1,5 \times 10^6$ Pa absolutos (entre 10 y 15 atm), ciclohexano o n-heptano como solventes; la conversión de propileno es alta, entre 50 y 80%, y hasta 90% en algunas instalaciones más recientes; la concentración de sólidos se reporta entre 30 y 35% a la salida del reactor. Es usual que se utilice varios reactores en serie.

2.6.2. Proceso en Masa (*bulk*)

La característica de este proceso es la ausencia de solvente. Los procesos industriales se distinguen por la elección del reactor y el catalizador: los procesos *Phillips*, *Montedison* y *Solvay* utilizan uno o varios reactores *loop* conectados en serie, mientras que *Dart Industries* y *Sumitomo* utilizan reactores continuamente agitados; los catalizadores son muy activos (desarrollados por *Montedison/Mitsui Petrochemical*) o super activos (*Himont*); éstos se describen en la sección 2.7.

El proceso *Himont*, desarrollado por las compañías *Montedison*, *Mitsui* y *Hercules*, es uno de los más representativos, y permite obtener PP y sus copolímeros. El proceso, denominado *Spheripol* o *Hipol* (Figura 2.11) dependiendo de sus diferentes versiones, es continuo y se basa en un catalizador superactivo de 4ª generación (Ti/MgCl₂, un alquilaluminio, un donador de electrones).

En un reactor *loop* la mezcla reaccionante fluye impulsada por una bomba axial (no requiere agitación externa); alcanza alta velocidad (flujo turbulento, *Re* alto) lo que previene la depositación de polímero en las paredes del reactor; el área de transferencia de calor por unidad de volumen es más alta que en un reactor agitado, lo que permite un mejor control de temperatura y mayor productividad. El tiempo de residencia en el reactor se puede alterar, variando la velocidad de recirculación.

El propileno, que se puede diluir en propano (hasta el 40%), se alimenta al reactor en presencia de catalizador e hidrógeno. La temperatura de reacción es de entre 65 y 80°C, y la presión de unos $3,4 \times 10^6$ Pa absolutos. La mezcla de reacción circula rápidamente, y contiene hasta 50% de sólidos.

Polímero y monómero no reaccionado se separan en un tanque flash a $1,6 \times 10^6$ Pa absolutos (unas 16 atm). El monómero se recircula al reactor, y se remueve el propano sobrante. Al reactor

de lecho fluidizado ingresan las partículas de polímero y vapor de agua, con el fin de desactivar el catalizador. El secado se realiza con nitrógeno.

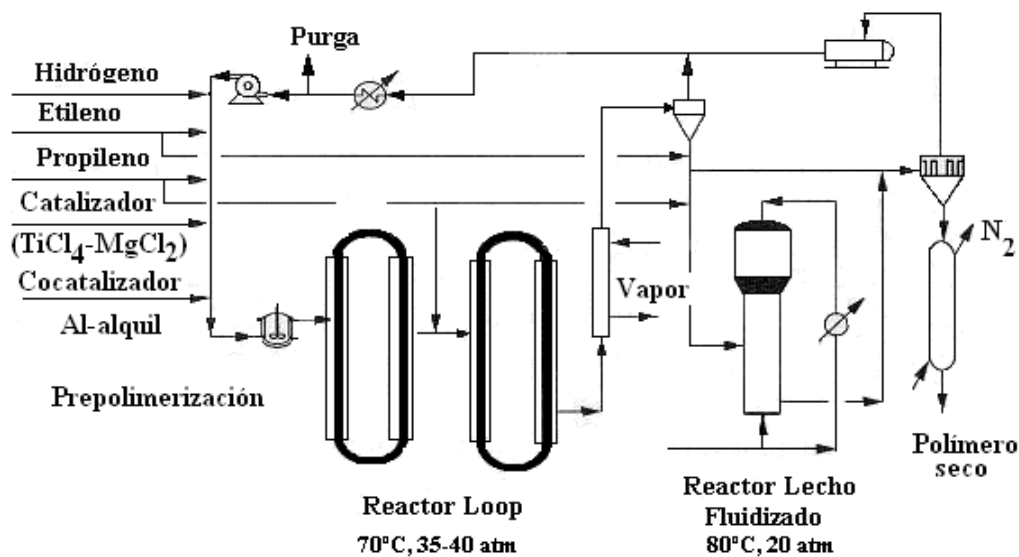


Figura 2.11: Proceso *Montell Spheripol* para polimerización de propileno³⁴.

El polímero se obtiene en forma de partículas esféricas con diámetro entre 1,5 y 2 mm y distribución de tamaño estrecha. La productividad es del orden de 20 kg/g catalizador soportado (1.000 kg/g Ti)³⁴. El índice de isotacticidad es de 97%. El peso molecular se controla por adición de hidrógeno durante la reacción, y también utilizando compuestos organometálicos derivados de cinc o cadmio.

2.6.3. Proceso en Fase Gas

Al igual que en el proceso en masa, la polimerización se efectúa sin solvente. La diferencia radica en que el monómero se encuentra en fase gas. Se ha desarrollado dos tipos de tecnología: *BASF* y *Union Carbide*.

Tecnología BASF

La reacción ocurre en un reactor agitado, a presión de operación entre 2×10^6 y $3,5 \times 10^6$ Pa absolutos (entre 20 y 35 atm), a temperatura entre 60 y 90°C. El sistema catalítico consiste en una combinación de TiCl_3 , $1/3 \text{ AlCl}_3$, cloruro de dietilaluminio y un compuesto organomagnesio soportado sobre sílica.

La productividad es de 60 kg/g Ti. La isotacticidad del polímero es superior a 95%, y contiene menos de 20 ppm de titanio.

Tecnología *Union Carbide* (Figura 2.12)

Esta es una adaptación de la tecnología de lecho fluidizado para la producción de polietileno. El proceso *Unipol* se beneficia de los catalizadores de alta actividad desarrollados por *Shell* y utilizados desde 1981 en los procesos slurry.

Como el proceso es simple, el costo de operación es bajo; no se requiere de remoción o pasivación del catalizador, no hay fracciones de bajo peso molecular, y se logra un buen control de la distribución de peso molecular en el reactor.

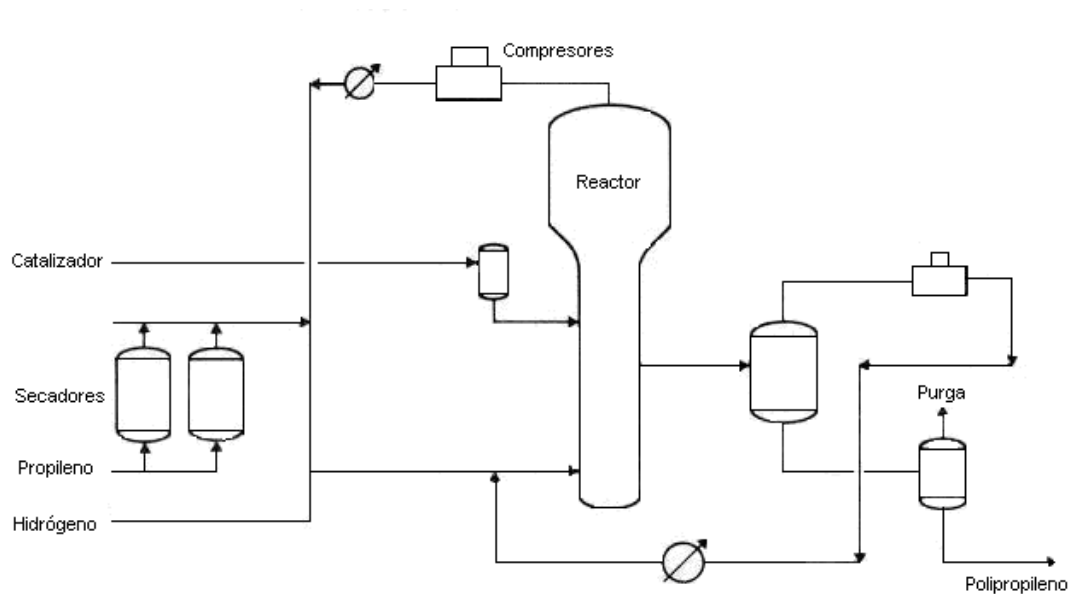


Figura 2.12: Proceso *Shell/Union Carbide* para producción de polipropileno en fase gas².

2.7. CATALIZADORES PARA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

La polimerización de olefinas tiene una historia de varias décadas. Desde el descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta, durante la década de 1950, muchos han sido los cambios en los sistemas de catálisis para la polimerización de olefinas.

2.7.1. Catalizadores Ziegler-Natta

La formación de catalizadores Ziegler-Natta requiere de la reacción de un alquilmetal (o hidruro metálico) con una sal de metal de transición, en atmósfera inerte. Los alquil metal se basan en metales del grupo I a III (Al, Zn, Mg, Be, Li, Ga), mientras que los metales de transición que forman las sales son Ti, V, Cr, Co ó Ni. Un sistema catalítico típico (par catalizador/cocatalizador) lo constituyen TiCl_3 y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (Figura 2.13).

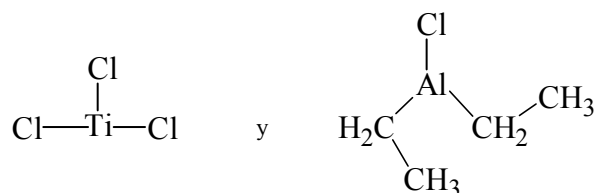


Figura 2.13: Sistema catalítico Ziegler-Natta típico.

Los catalizadores basados en TiCl_3 son muy utilizados, ya que la forma cristalina $\alpha\text{-TiCl}_3$ (Figura 2.14) posee empaquetamiento hexagonal. Cada átomo de Ti está coordinado con seis átomos de cloro presentando geometría octaédrica. Al interior del cristal, cada Ti está rodeado por 6 átomos de cloro, pero en la superficie, está rodeado sólo por 4 ó 5, y presenta una o dos vacantes (orbitales vacíos).

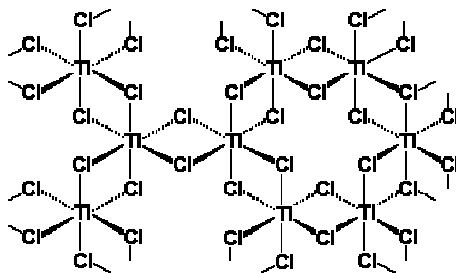


Figura 2.14: Estructura de $\alpha\text{-TiCl}_3$.

El mecanismo de polimerización requiere que el cloruro de dietilaluminio done uno de sus grupos etil al titanio, perdiendo un átomo de cloro en el proceso; todavía hay un orbital vacío. En tanto,

el aluminio está coordinado (no covalentemente) al CH₂ del etilo que cedió al Ti, y también con uno de los cloros enlazados al titanio (Figura 2.15).

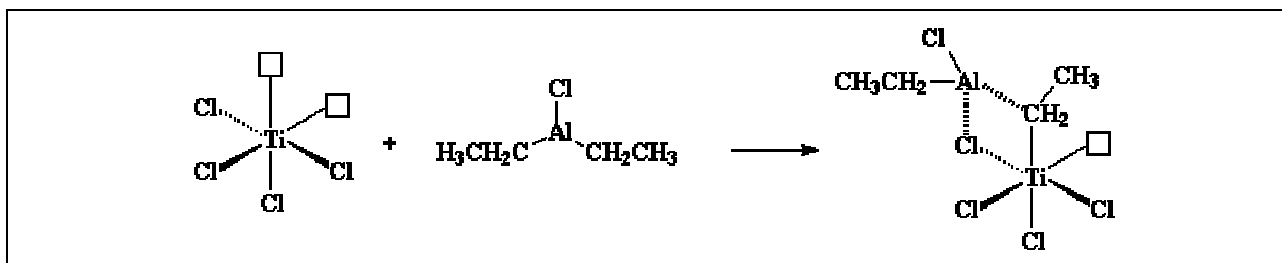


Figura 2.15: Activación del catalizador Ziegler - Natta.

Monómeros vinílicos, como el propileno, que tienen doble enlace, con 2 electrones π , llenarán el orbital vacío del Ti. El propileno y el titanio forman un complejo, como en la Figura 2.16.

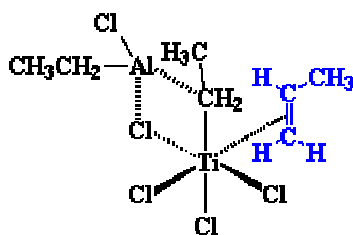


Figura 2.16: Coordinación de la molécula de olefina.

Los catalizadores Ziegler-Natta han sufrido modificaciones a través del tiempo, que han permitido aumentar la actividad de los catalizadores así como modificar la estereoespecificidad y la morfología de los polímeros obtenidos.

Primera generación: Catalizador convencional

Los sistemas catalíticos descritos se han denominado de “primera generación”. El inconveniente de estos sistemas era la baja actividad, lo que acarrea un alto porcentaje de catalizador en el producto final, el que debía ser removido; también era deseable aumentar la isotacticidad, que era del orden de 88 a 91%, por lo que había que separar la fracción de polímero atáctico.

Segunda generación: Catalizador modificado

Los catalizadores de “segunda generación” son catalizadores Ziegler-Natta modificados por un tratamiento químico que permite aumentar la cantidad de sitios activos, y depositados en un soporte inerte, para aumentar la superficie específica y disminuir la cantidad de catalizador en el producto final.

Los soportes utilizados son SiO_2 , Al_2O_3 o CaO , modificados por adición de un compuesto donador de electrones. Bases de Lewis como aminas, fosfinas, éteres, ésteres, acetales o cetonas, tienen el efecto de inhibir la formación de sitios atácticos (2 vacancias) actuando primero sobre los sitios más ácidos. También contribuyen a disminuir la reactividad del alquilmetal; la formación de un complejo entre el metal y el donador disminuye la capacidad de coordinación, y disminuye la reactividad del enlace C-metal. Como consecuencia, aumenta la actividad y la estereoespecificidad del catalizador.

La actividad es 6 a 10 veces mayor que la del catalizador convencional, y la isotacticidad resulta de entre 94 y 96%. Aún es necesario remover el catalizador y el producto atáctico.

Tercera generación: Catalizador de alto rendimiento y alta selectividad

Estos catalizadores aparecieron en la década de 1970. Como existe similitud entre las estructuras cristalinas y los radios iónicos de TiCl_3 y MgCl_2 , la “tercera generación” se basa en catalizadores de Ti, soportados sobre MgCl_2 , y la introducción de un tercer componente (donador externo de electrones) que permite aumentar la selectividad del sistema catalítico. La isotacticidad que se logra es superior al 96% y la actividad es alta, de modo que no es necesaria la remoción del catalizador ni del producto atáctico.

Cuarta generación: Catalizador con soporte esférico

Este sistema utiliza catalizadores de Ti soportados sobre MgCl_2 esférico, con un trialkilaluminio como cocatalizador, y bases de Lewis como donores de electrones. Se logra control morfológico (de forma y tamaño de partícula de polímero), aumento de la actividad (lo que permite eliminar la etapa de remoción del catalizador) y control de estereoespecificidad (la isotacticidad es superior al 98%).

Las partículas de polímero que se producen son esféricas, debido al fenómeno de “réplica”, que consiste en que se replica la forma de la partícula de catalizador.

La desventaja de los catalizadores Ziegler-Natta es que son catalizadores de múltiples sitios; átomos de titanio con una vacante generan polímero isotáctico, pues el monómero puede ingresar de una sola forma; catalizadores con átomos de Ti con dos vacantes son no estereoespecíficos, y generan polímero atáctico.

2.7.2. Catalizadores Metallocenos

2.7.2.1. Generalidades

Los metallocenos son compuestos organometálicos, con un metal de transición unido a dos ligandos h^5 ciclopentadienilo, y dos ligandos con enlace σ . Los ligandos ciclopentadienilo permanecen unidos al metal durante la polimerización, y definen la estereoselectividad y actividad del catalizador⁴. Uno o ambos de los ligandos σ son removidos durante la formación del centro activo del catalizador. Debido a su aromaticidad, los ligandos ciclopentadienilo ($C_5H_5^-$ o Cp) son muy estables; otros ligandos comunes son ciclopentadienilos sustituidos, como indenilo ($C_9H_7^-$ o Ind) y fluorenil ($C_{13}H_9^-$ o Flu).

Los átomos de carbono de los ligandos Cp pueden tener hidrógeno u otros sustituyentes (grupos alquil, aril o silil). Los diferentes sustituyentes cambian la forma y tamaño de los ligandos Cp, las distancias y ángulos Cp-Mt-Cp (Figura 2.17).

En los años 50, los primeros catalizadores basados en $Cp_2MtX_2/AlRCl_2$ o AlR_3 (Cp = ciclopentadienil, Mt = metal, R = grupo alquilo, X = halógeno o alquilo) tenían moderada actividad en la polimerización de etileno, pero no permitían polimerizar olefinas de cadena más larga. Veinte años más tarde, Kaminsky, usando catalizadores análogos, de la forma Cp_2ZrX_2 con metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador, logró un aumento en la productividad.

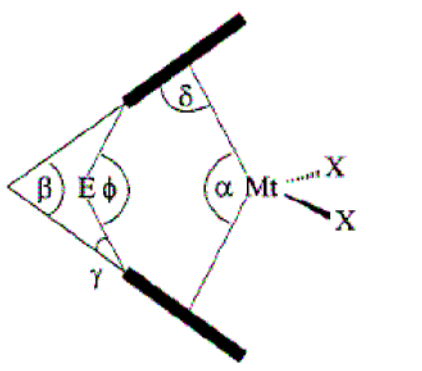


Figura 2.17: Estructura de los metallocenos del grupo IV, con los ángulos más relevantes⁵. Mt = Ti, Zr, Hf; E = R_2C , R_2Si , CH_2CH_2 , etc.; X = ligando σ .

El MAO apareció como un potente cocatalizador para activar metallocenos del grupo IV, y complejos de otros metales de transición, hacia la polimerización de muchas 1-olefinas, y también olefinas cíclicas. Sin embargo, la actividad de los sistemas catalíticos Cp_2MtX_2/MAO era alta para la homo y copolimerización de etileno, pero sólo moderada con propeno, y no producía polímeros estereorregulares; sólo daba productos atácticos de bajo peso molecular.

Entre 1984 y 1986, se descubrió el “efecto ligando”, esto es, el efecto que diferentes sustituyentes de los grupos ciclopentadienilo pueden inducir en el comportamiento del metalloceno en la

polimerización de olefinas. También se conoce desde entonces el efecto de la estereorrigidez, o sea, que catalizadores metallocenos quirales pueden inducir enantioselectividad en la inserción de 1-olefinas (preferencia por la coordinación *re* o *si* de la olefina, ver Figura 2.28).

Los metallocenos más utilizados en la polimerización de olefinas, son basados en metales del grupo IV, como Titanio (Ti), Circonio (Zr) o Hafnio (Hf); estos sistemas permiten control del peso molecular en un amplio rango, y de la microestructura (estereoregularidad, regioregularidad, distribución de comonomero), haciendo posible la síntesis de nuevos materiales. En particular, la polimerización de propileno y 1-olefinas de cadena más larga, introduce los problemas de estereoselectividad (referida a la tacticidad) y regioselectividad (referida a cada evento de inserción).

2.7.2.2. Simetrías en los Catalizadores Metallocenos

El catalizador metalloceno deja su huella en el polímero, en el sentido de que influye en el mecanismo de polimerización, configuración y propagación de la cadena, y estructura de los grupos terminales. Los catalizadores metallocenos pueden clasificarse en las siguientes categorías, según sus simetrías, o los grupos puntuales moleculares a los que pertenecen⁴.

i) Metallocenos con simetría C_{2v}

Sistemas del tipo Cp_2ZrX_2/MAO permiten polimerizar etileno, y también promueven la polimerización de propileno, aunque con baja actividad, dando PP atáctico de bajo peso molecular.

En 1984, Ewen reportó⁴ la síntesis de PP predominantemente isotáctico en presencia de Cp_2TiPh_2/MAO (Ph = fenil) a temperatura ambiente. Algunos metallocenos puenteados con simetría C_{2v} , como $Me_2Si(9-Flu)_2ZrCl_2$ (Figura 2.18) producen PP atáctico de alto peso molecular.

Aunque la estereoselectividad de los catalizadores del tipo Cp_2MtX_2 es moderada, su regioselectividad es alta (la presencia de errores de inserción es muy baja).

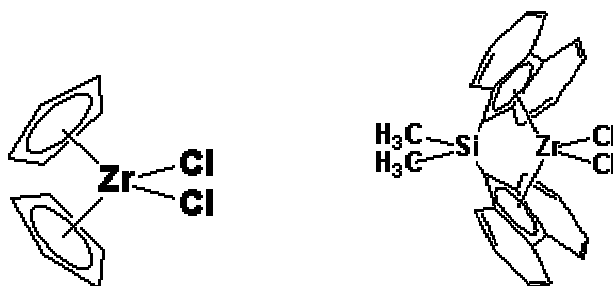


Figura 2.18: Cp_2ZrCl_2 y $Me_2Si(9-Flu)_2ZrCl_2$

ii) Metallocenos puenteados con simetría rac-C₂

Muchas modificaciones se han intentado a los complejos Cp₂MtX₂, en la búsqueda de catalizadores para polimerización enantioselectiva. Una forma es la sustitución de los anillos Cp, resultando en un metal de transición con un ambiente de coordinación de simetría C₂, quiral. Los precursores típicos son las estructuras I y II en la Figura 2.19, con sustituyentes apropiados en los ligandos aromáticos; generalmente el metal Mt es Zr. Estos precursores generan catalizadores selectivos isotácticos. En comparación con catalizadores heterogéneos basados en Ti, los polímeros obtenidos tienen menor peso molecular y distribución de peso molecular más estrecha, debido a que hay varias reacciones posibles de transferencia de hidruro β.

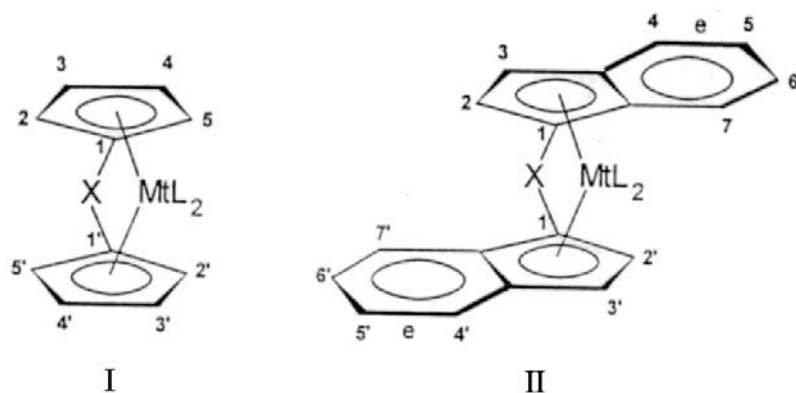


Figura 2.19: Metallocenos puenteados con simetría rac-C₂.

El puente que conecta los dos anillos Cp previene la rotación, bloqueando la estructura en una configuración quiral. El puente X puede ser -Me₂Si-, -Me₂C- o -CH₂-CH₂-. En circonocenos bisindenil quirales, no sustituidos, la estereoselectividad y el peso molecular aumentan en el orden H₂C < Me₂C < C₂H₄ < Me₂Si. Metallocenos con puentes más largos presentan menor actividad, debido a que se desvían de la simetría C₂.

A partir de la estructura I se puede obtener catalizadores altamente enantioselectivos, cuando hay sustituyentes voluminosos en las posiciones 3.3' o 4.4'. En la estructura II, lo propio ocurre con sustituciones en posición 4.4'. Sustituyentes en posición 2.2' (como rac-Me₂-Si(2-Me-1-Ind)₂ZrCl₂) permiten obtener polímeros de mayor peso molecular.

iii) Metallocenos puenteados con simetría meso-C_s

Los sitios activos no ejercen stereocontrol en la propagación de la cadena. En la polimerización de propileno, se obtiene polímero puramente atáctico.

iv) Metallocenos puenteados con simetría C_s

Un metalloceno de este tipo es el $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (Figura 2.20). Cada uno de los dos sitios activos tiene un ambiente estérico local semejante al de los complejos puenteados *rac*-bis(1-indenil), lo que asegura alta enantioselectividad en la inserción de monómero. La simetría C_s implica enantiotopidad de sitios, es decir, preferencia por enantiocaras opuestas de propeno; la propagación de cadena, entonces, se espera que sea *sindiotáctica*. El reemplazo del puente $-\text{Me}_2\text{C}-$ por $-\text{Ph}_2\text{C}-$ resulta en polímeros de mucho mayor peso molecular ($\text{Ph}_2\text{C} > \text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{Me}_2\text{C}$, $\text{Me}_2\text{Si} > \text{Ph}_2\text{Si}$), sin embargo la *sindiotacticidad* decrece en el orden $\text{Me}_2\text{C} > \text{Ph}_2\text{C} > \text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{Ph}_2\text{Si} > \text{Me}_2\text{Si}$.

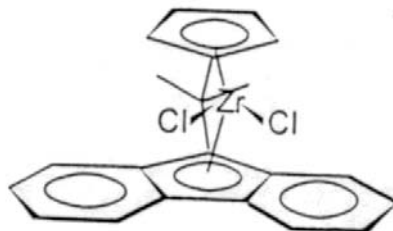


Figura 2.20: $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$.

v) Metallocenos puenteados con simetría C_1

Estructuras típicas se muestran en la Figura 2.21; la estructura II deriva de una estructura con simetría C_s (Figura 2.20) con sustitución del anillo Cp en la posición 3.

A diferencia de lo que ocurre con los catalizadores de simetrías C_2 y C_s , la estereoselectividad de catalizadores con simetría C_1 en la polimerización de propeno no es fácil de predecir a priori. Para la estructura I, $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-Me-Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, modelos predicen que la inserción de propeno en el sitio S1 es altamente enantioselectiva. En cambio, cuando la cadena en crecimiento reside en este sitio, lleva a contactos estéricos igualmente favorables con el sustituyente Me del anillo Cp y con uno de los anillos C6 el ligando fluorenil; como resultado, la orientación del primer enlace C-C es prácticamente aleatoria, y por eso la inserción de propeno en el otro sitio de coordinación, S2, no es enantioselectiva.

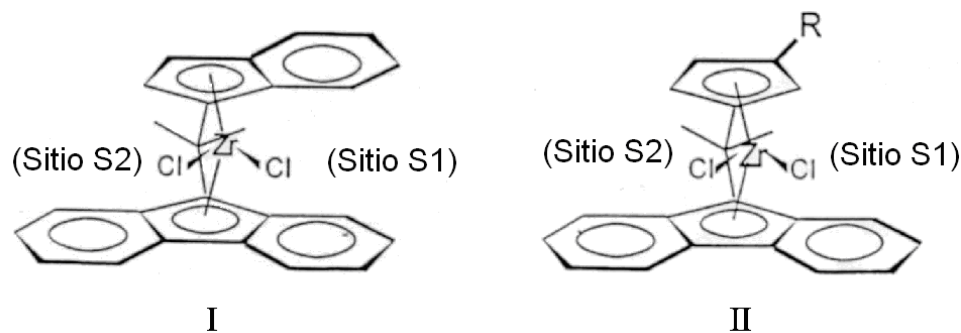


Figura 2.21: Metallocenos puenteados con simetría C_1 .

Con este cataizador se puede obtener PP hemiisotáctico mediante reacciones a baja temperatura y alta concentración de propeno (condiciones de propagación de cadena migratoria).

La estereoselectividad depende fuertemente del ambiente proporcionado por los ligandos. Catalizadores del tipo de los de la Figura 2.21 (II), con un sustituyente R voluminoso (t-butil o trimetilsilil) son, predominantemente, selectivos isotácticos, probablemente debido a la preferencia de la cadena en crecimiento por el sitio de coordinación más abierto (S2) que fuerza al monómero a insertarse más frecuentemente en el sitio enantioselectivo, S1.

vi) Metallocenos con estructura oscilante

En metallocenos que carecen de puente, como Cp_2MtX_2 o Ind_2MtX_2 , los anillos aromáticos coordinados h^5 tienen rotación libre, la que sin embargo se ve impedida en presencia de sustituyentes voluminosos. Complejos como $(2-Ar-Ind)_2MtX_2$ (con $Mt = Zr$ o Hf , $Ar =$ fenil o un aromático más complejo) presentan un equilibrio entre dos isómeros rotacionales: uno con simetría cuasi C_2 (forma rac, Figura 2.22 (a)) y el otro con simetría cuasi C_s (forma meso, Figura 2.22 (b)). Este comportamiento se denomina oscilante.

Con estos catalizadores activados con MAO, se obtiene PP con secuencia isotácticas y atácticas. Se ha postulado⁴ que esto se debería a que la frecuencia de interconversión entre los dos rotámeros es más baja que la de inserción de monómero. Los polímeros así obtenidos funcionan como elastómeros.

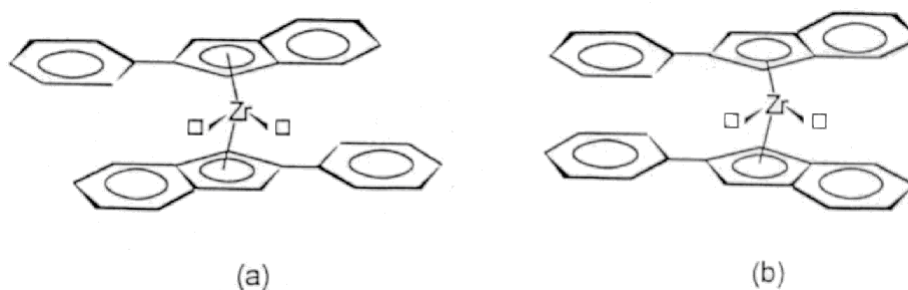


Figura 2.22: Metallocenos con estructura oscilante.

vii) Medio metallocenos puenteados

Muchos medio-metallocenos (con y sin puente) de metales del grupo IV, en combinación con MAO, tienen actividad catalítica. Sólo algunos de ellos funcionan con propileno, como los llamados catalizadores de geometría restringida (“*constrained geometry*”) de fórmula general $Me_2Si(Me_4Cp)(NR)MtX_2$ (Figura 2.23) con $Mt = Ti$ o Zr , $R =$ alquil, $X =$ halógeno o alquil. La ausencia de un segundo anillo Cp y la corta longitud del puente, dan un ambiente muy abierto al metal del transición, permitiendo una inserción mucho más fácil de monómeros voluminosos comparado con los sistemas con bis-Cp. Esta característica es importante en la copolimerización de etileno con 1-olefinas de cadena larga, incluso con estireno.

Los catalizadores de geometría restringida que homopolimerizan propileno con actividad apreciable, dan polímeros atácticos y poco regioregulares. Si se reemplaza el anillo Cp por 9-fluorenil (Figura 2.23(b)), se promueve la polimerización sindiotáctica de propileno.



Figura 2.23: (a) Medio metalocenos puenteados; (b) Reemplazo de Cp por Flu.

2.7.2.3. Activación del Catalizador Metaloceno

La especie activa para polimerización es un alquil catión del metaloceno. Por reacción del metaloceno en su forma dicloruro o dialquilo, que es el precursor estable e inactivo, y un ácido de Lewis apropiado, se genera un centro metálico catiónico ácido de Lewis, muy reactivo. De los metales del grupo IV, el circonio es el más activo, seguido por hafnio y titanio; este último además se desactiva a alta temperatura, posiblemente debido a reducción del Ti.

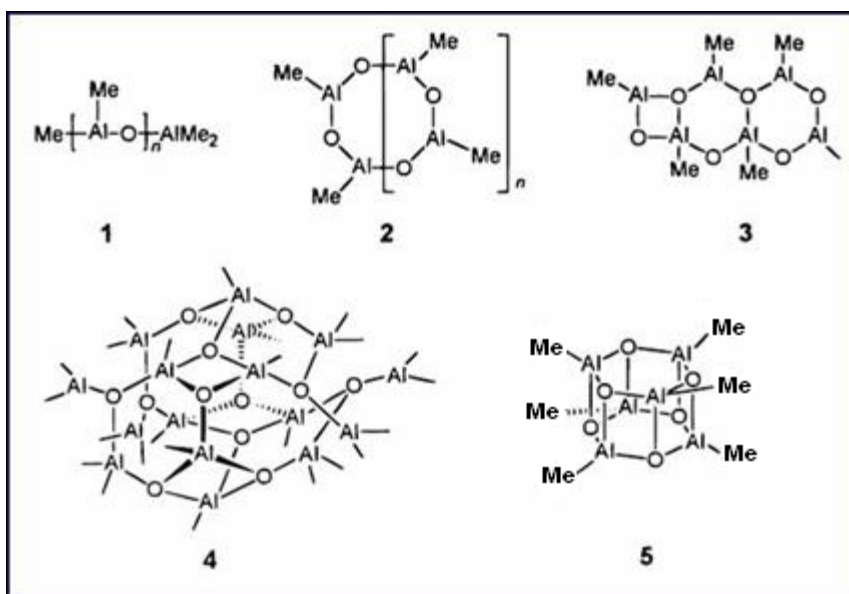
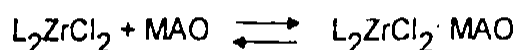


Figura 2.24: Algunas estructuras propuestas para el MAO.

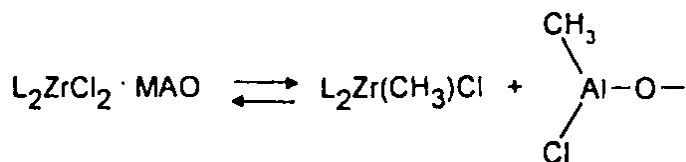
El cocatalizador más utilizado es el metilaluminoxano (MAO), capaz de activar a un gran número de metallocenos y otros complejos solubles. Se obtiene por hidrólisis controlada de AlMe_3 , pero su estructura es compleja³⁵ y su composición no se conoce muy bien: es una mezcla de varios compuestos, incluyendo AlMe_3 residual coordinado, y posiblemente AlO_3 . La estructura aceptada del MAO es $(\text{MeAlO})_n$, con $n = 4, 6, 8, 12$; para este metilaluminoxano se ha propuesto estructuras lineales, cíclicas y tipo jaula (“cage like”), con caras hexagonales o rectangulares^{36, 37}, algunas de las cuales se muestran en la Figura 2.24.

Las reacciones entre el MAO y un circonoceno se resumen en la Figura 2.25; se muestra la activación del catalizador, como también las posibles reacciones de desactivación y reactivación del catalizador con MAO (L representa los ligandos del circonio).

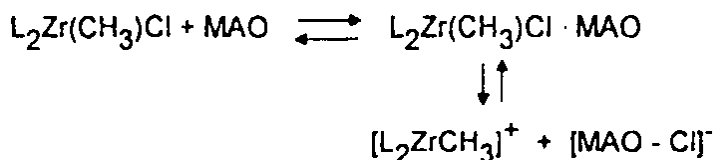
Complejación



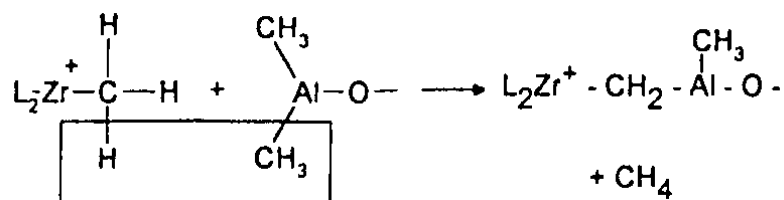
Metilación



Activación



Desactivación



Reactivación

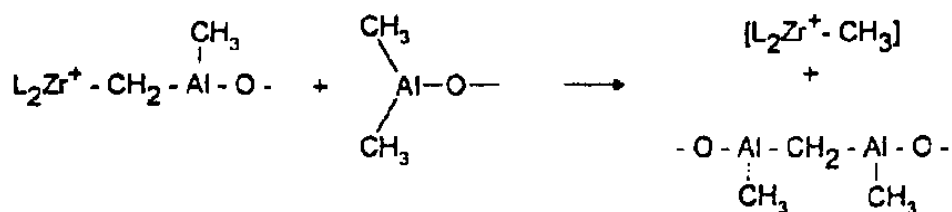


Figura 2.25: Reacciones de circonocenos con MAO³⁸. Formación de sitios activos y desactivación.

Algunas desventajas comparativas del MAO como cocatalizador son su costo relativamente alto, la gran cantidad necesaria (típicamente la razón entre moles de aluminio y de catalizador usada es $Al/Zr = 10^3 - 10^4$), aunque en sistemas soportados suele ser menor; el alto contenido de residuos de catalizador en el producto final, especialmente en sistemas con actividad no muy alta; y el riesgo asociado a que el $AlMe_3$ es pirofórico.

Otros cocatalizadores más económicos se basan en compuestos de boro, como $B(C_6F_5)_3$, $NR_3H^+B(C_6F_5)_4^-$ y $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$, con dialquilmetalocenos.

2.7.2.4. Mecanismos de Polimerización de Olefinas Vía Catalizadores Metalocenos

La polimerización de etileno y de propileno se realiza mediante catálisis de coordinación; el sitio activo es un enlace σ que conecta un centro (un metal de transición) con el último átomo de carbono de la cadena en crecimiento. Inserciones secuenciales de monómero en este enlace hacen que la reacción proceda.

Por ser el propileno una α -olefina, es importante la forma en que ocurre cada inserción. Según las reglas IUPAC de nomenclatura, los átomos de carbono del propileno deben numerarse como en la Figura 2.26. Cuando se habla del propileno como monómero, se utilizan los términos “cabeza” y “cola”.

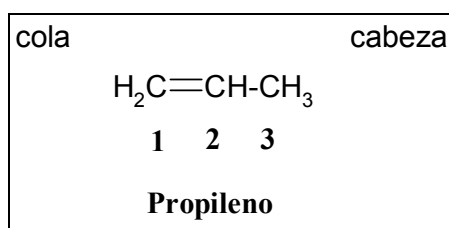


Figura 2.26: Nomenclatura IUPAC para el propileno.

Las inserciones de propileno pueden ser 1,2 o 2,1, según si el monómero entrante se une al centro activo con el carbono 1 o el 2, respectivamente. En la Figura 2.27, P representa la cadena de polímero en crecimiento y Mt el centro catalítico metálico.

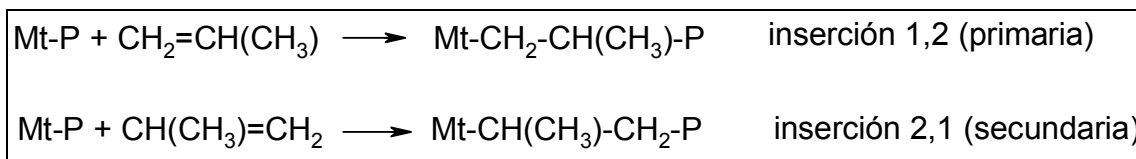


Figura 2.27: Inserciones posibles de un monómero de propileno.

Las cadenas de polipropileno suelen formarse a partir de inserciones primarias (1,2) de monómero⁴, modo preferido por razones estéricas y electrónicas. Si todas las inserciones son del mismo modo, el polímero se denomina regioregular. En la realidad, sin embargo, en un polímero existe un cierto número de regiodefectos, que son unidades monoméricas aisladas que se han enlazado en el modo opuesto al predominante.

El propileno es un monómero proquiral, es decir, las unidades monoméricas van generando un centro quiral en cada nuevo carbono terciario. Este monómero presenta dos coordinaciones posibles: *re* y *si* (correspondientes, en el caso exclusivo del propeno, a coordinaciones R y S, respectivamente), como se muestra en la Figura 2.28.

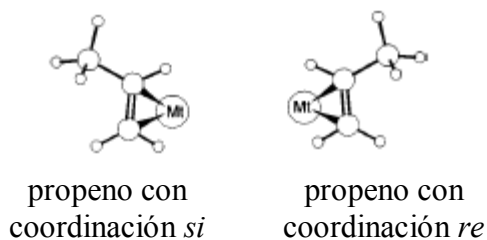


Figura 2.28: Coordinaciones *re* y *si* del propeno.

Para polimerización de olefinas catalizadas por metales de los grupos III y IV, se ha propuesto dos mecanismos fundamentales (Figura 2.29):

Mecanismo de Cossee: Ocurre en dos pasos: coordinación de la olefina en un sitio vacante, inserción y migración de la cadena al sitio donde estaba coordinada la olefina.

Mecanismo de Green-Rooney: Implica un cambio oxidativo 1,2 de un hidrógeno, del primer átomo de carbono de la cadena en crecimiento, al metal. Se forma un ciclo de cuatro centros, incluyendo al metal, y finalmente hay una eliminación reductiva entre los hidruros enlazados al metal y el ciclo.

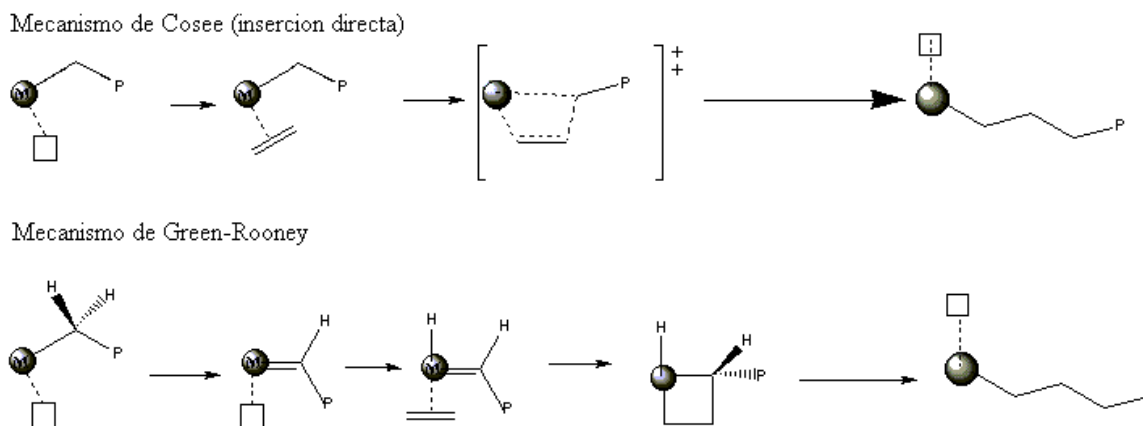
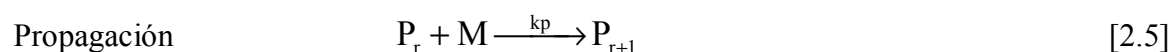
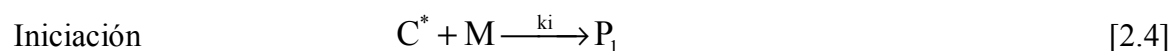


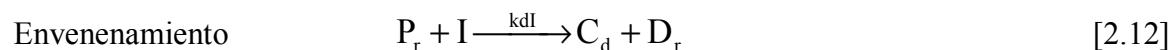
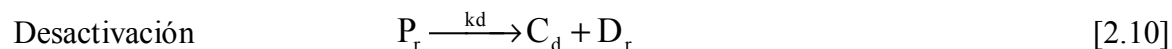
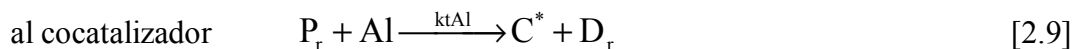
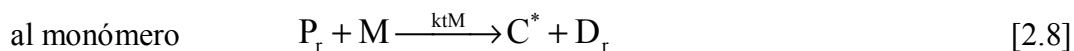
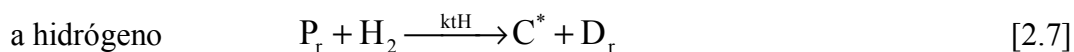
Figura 2.29: Mecanismos comúnmente aceptados de polimerización de olefinas con catalizadores metallocenos.

Todos los mecanismos propuestos concuerdan en que hay dos pasos: coordinación, seguida de inserción. El centro activo metálico que sostienen a la cadena, debe tener un sitio de coordinación disponible para el monómero entrante y para que ocurra la inserción, por apertura cis del doble enlace, e inserción y migración de la cadena. La repetición de este proceso es responsable del crecimiento de la cadena.

El modelo cinético aceptado para la obtención de poliolefinas, mediante polimerización por coordinación, ya sea con catalizadores Ziegler - Natta o con catalizadores metallocenos, es el siguiente³⁹:



Transferencia



donde C^* es un sitio activo, C_d es un sitio desactivado, D_r es una cadena de polímero “muerta”, de largo r , H_2 es hidrógeno (el agente de transferencia de cadena más común utilizado para estos sistemas), M es el monómero; Al representa al cocatalizador e I representa impurezas; P_r es una cadena de polímero viviente, de largo r .

Algunos autores⁴⁰ reportan que hay un máximo en la curva de producción de polímero versus tiempo, que sugiere una activación del catalizador (debida a la alquilación del metalloceno por MAO, y luego a la inserción de la primera molécula de monómero en el catalizador alquilado) seguida de una desactivación. Se proponen dos equilibrios: una dimerización de los complejos activos de circonocenos, y una complejación de MAO con los sitios activos, produciendo especies inactivas MAO/complejo. Como el MAO se consume continuamente por las reacciones secundarias, el equilibrio se va desplazando, liberándose sitios activos y aumentando la actividad.

Todos los estudios coinciden⁵ en que se requiere de una gran cantidad de MAO para tener alta actividad, y prevenir la desactivación del catalizador.

2.7.3. Comparación entre catalizadores Ziegler – Natta y Metallocenos

Un centro activo metalocénico tiene al menos dos sitios (las dos posiciones tetraédricas previamente ocupadas por los ligandos σ en el precursor del catalizador metalloceno) en los que puede ocurrir el crecimiento de la cadena. La naturaleza de los sitios activos queda determinada por el metal, la geometría de los ligandos Cp y la estructura de los finales de cadena. En el caso de un monómero proquiral, las diferentes posibilidades de inserción del último monómero de la cadena (primaria o secundaria, cara *re* o cara *si*) aumentan la variedad de sitios activos posibles. Los diferentes sitios pueden tener diferente reactividad, regioselectividad y selectividad de enantiocara, y como resultado de ello, el centro activo va cambiando durante el crecimiento de la cadena, pero estadísticamente se comporta de la misma forma de una cadena de polímero a otra. Por lo tanto, dicha especie es un catalizador de un solo centro o *single site*, como son los catalizadores metallocenos. Si sólo un sitio puede coordinar a la olefina, entonces se puede obtener un número limitado de microestructuras poliméricas.

La principal diferencia entre los catalizadores metallocenos y los catalizadores Ziegler – Natta heterogéneos (basados en titanio), es que un Ti octaédrico, estereoselectivo, en la superficie de una red cristalina, tiene sólo un sitio capaz de coordinar e insertar la olefina; la cadena en crecimiento, que tiene que migrar al sitio previamente ocupado por la olefina para permitir la inserción, vuelve a su posición inicial. Como resultado, y debido a que los ligandos alrededor del átomo de Ti no pueden ser modificados a voluntad, en la práctica estos catalizadores son capaces de producir polímero, o bien isotáctico, o bien atáctico.

Por otro lado, la presencia de dos sitios de polimerización activos en el mismo centro metálico del catalizador metalloceno, que pueden ser diferentes en forma o simetría, permite obtener polímeros con una gran variedad de microestructuras posibles.

En resumen, los metallocenos son solubles, homogéneos en composición química, mientras que los catalizadores heterogéneos de Ti contienen gran variedad de centros activos. En los sistemas metalocénicos una gran fracción de los átomos metálicos es activa, mientras que sólo una pequeña fracción (<1%) de los átomos de Ti superficiales es activa en catalizadores basados en $TiCl_3$ o $TiCl_4$ soportados. En los metallocenos el catión es pseudotetraédrico, mientras que el Ti de la superficie es octaédrico. El mecanismo de crecimiento de cadena es diferente, con dos sitios disponibles para coordinación-inserción en los centros metalocénicos, y sólo uno en los átomos de Ti.

Por tanto, los catalizadores metallocenos permiten la obtención de polímeros con más estrecha distribución de peso molecular y mejor control de la estereoespecificidad que los catalizadores Ziegler – Natta. En el caso de copolímeros, permiten lograr una incorporación más homogénea de comonómero en la cadena principal.

2.8. SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEOS

2.8.1. Generalidades

El objetivo de la heterogenización es conservar las ventajas de los metallocenos homogéneos, tales como su gran versatilidad y flexibilidad para la síntesis, habilidad para controlar la microestructura del polímero, y su alta actividad, combinándolas con las propiedades de los catalizadores soportados: control cinético, buena morfología, escaso ensuciamiento (*fouling*) del reactor y alta densidad.

Los sistemas de catalizadores heterogéneos (soportados) suelen presentar una menor actividad respecto del caso homogéneo. En la mayoría de los casos, la actividad del catalizador soportado resulta ser entre la mitad y una décima parte de aquella del catalizador soluble¹⁶. Esto se atribuye a una disminución de la difusión del monómero en el interior de los poros del catalizador soportado, pero también puede ser resultado de la disminución de la cantidad de sitios activos presentes, ya que los centros catalíticos pueden desactivarse al soportar, o simplemente no generarse en la interacción metal – cocatalizador.

Las ventajas que presentan los sistemas soportados comparados con los homogéneos, son una menor razón Al/Zr necesaria para obtener la actividad deseada, y la posibilidad de activar algunos sistemas metalocénicos soportados con alquilaluminios comunes en ausencia de MAO. El peso molecular del polímero obtenido suele aumentar cuando el catalizador se soporta, debido a que hay menos reacciones de terminación por transferencia de cadena¹⁶.

Los catalizadores metallocenos heterogéneos podrían ser incorporados directamente a los procesos de polimerización *slurry* o polimerización en fase gas de olefinas, que hoy se encuentran en operación (procesos creados para catalizadores Ziegler-Natta, que son heterogéneos).

Actualmente, la producción mundial de poliolefinas ha crecido a más de 80 millones de toneladas por año, y se estima que seguirá creciendo debido a su variedad de aplicaciones⁴¹. La Figura 2.30 muestra la producción mundial de PE y PP, segmentada por tipo de catalizador; se observa que los catalizadores Ziegler – Natta (TiCl_4 soportado en MgCl_2) representan la mayor parte. Polímeros basados en metallocenos están disponibles comercialmente desde 1991, siendo Exxon Chemical y Dow Plastics las empresas que lideran la industria del plástico en esta área⁴². Hoy se comercializa no sólo polietileno, sino también copolímeros etileno – buteno y etileno – hexeno; otras compañías (Atofina, Basell, Dow, Japan Polychem/Chisso) producen polipropileno metalocénico, iso y sindiotáctico⁴³, desde 1994.

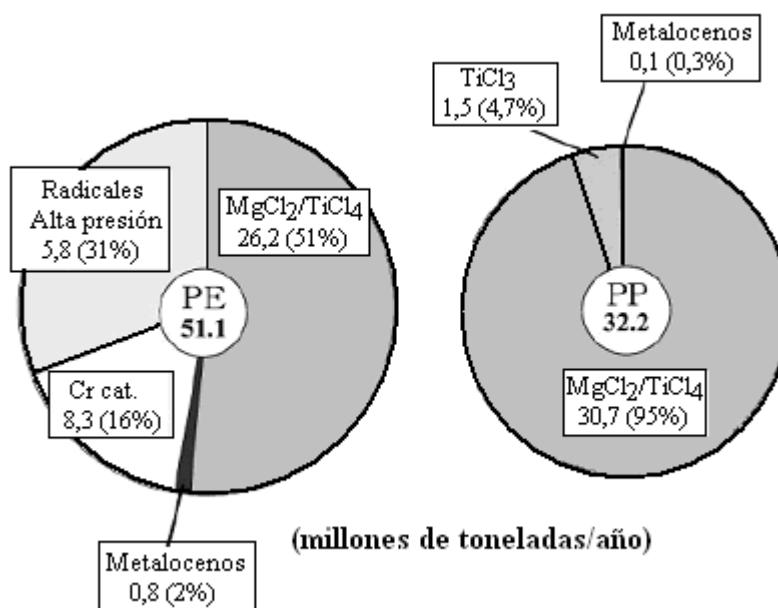


Figura 2.30: Catalizadores para la producción de PE y PP en el mundo⁴¹.

Sólo en el año 2002 el mercado de resinas y elastómeros metalocénicos llegó a 1.470 millones de libras⁴⁴, y se espera un gran desarrollo de sistemas catalíticos metalocénicos durante las próximas décadas.

2.8.2. Soportes

La mayor parte de los catalizadores heterogéneos estudiados para polimerización de olefinas, corresponden a catalizadores *single site* activados por un aluminoxano, soportados sobre óxidos inorgánicos. El mejor soporte conocido para metalocenos parece ser la sílica (SiO₂)⁴⁵ amorfa y porosa (con MAO como cocatalizador) porque posee alta área superficial y porosidad, buenas propiedades mecánicas, es estable e inerte bajo las condiciones de reacción y procesamiento¹⁶. Otros materiales que han sido estudiados como soportes son: MgCl₂, Al₂O₃, zeolitas, aluminoxano polimérico, poliestireno entrecruzado.

2.8.2.1. Sílica gel como soporte

La elección del material de soporte y de sus propiedades (tamaño de poro, superficie específica, composición química de la superficie) son factores importantes que influyen en la inmovilización del catalizador metaloceno y la fragmentación del soporte durante la polimerización. La sílica gel porosa que se utiliza comercialmente, se prepara por neutralización con ácido de un silicato de

metal alcalino. La estructura de poros, y la distribución de tamaño de poro, se pueden controlar mediante el tipo de reacción química y las condiciones experimentales.

Los poros se pueden clasificar según su tamaño (más precisamente, el tamaño de la boca del poro) en microporos (inferiores a 20 Å), mesoporos (de 20 a 500 Å) y macroporos (mayores que 500 Å).

La distribución de tamaño de poro en la sílica es bastante estrecha: 1-20 nm, o sea que contiene microporos y mesoporos. Los poros son los principales responsables de la alta superficie específica, que varía entre 250 y 1000 m²/g.

Las propiedades químicas de la sílica amorfa están gobernadas principalmente por la química de su superficie, especialmente por la presencia de grupos silanoles (SiOH). Un cambio en la estructura debido a un tratamiento térmico, o un posterior tratamiento químico, puede alterar la concentración y el tipo de estos grupos, alterando sus propiedades.

Los grupos silanol que cubren la superficie de la sílica gel, con una concentración máxima de 8 grupos OH por nm²,⁴⁶ se encuentran como pares geminales o aislados (ver Figura 2.31), con pKa ≈ 6 (no son muy ácidos ni muy básicos). La superficie hidroxilada es hidrofílica y adsorbe humedad del aire con facilidad; esta agua puede ser desorbida elevando la temperatura a unos 100 o 200 °C.

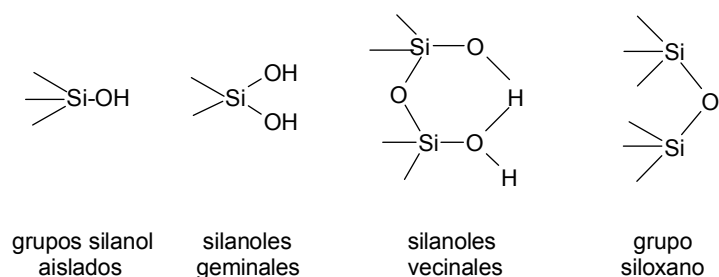


Figura 2.31: Diferentes tipos de grupos silanoles en la superficie de la sílica.

Durante el calentamiento ocurre una dehidroxilación parcial de la sílica, reduciéndose el número de grupos OH a unos 5,5 por nm². La mitad de estos grupos OH son pares geminales (sustitución 1,1), y la otra mitad, vecinales (sustitución 1,2). La cantidad de grupos hidroxilo disminuye continuamente al aumentar la temperatura, hasta que a unos 600 u 800 °C se obtiene una sílica casi completamente dehidroxilada, con aproximadamente un grupo OH/nm² (ver Figura 2.32).

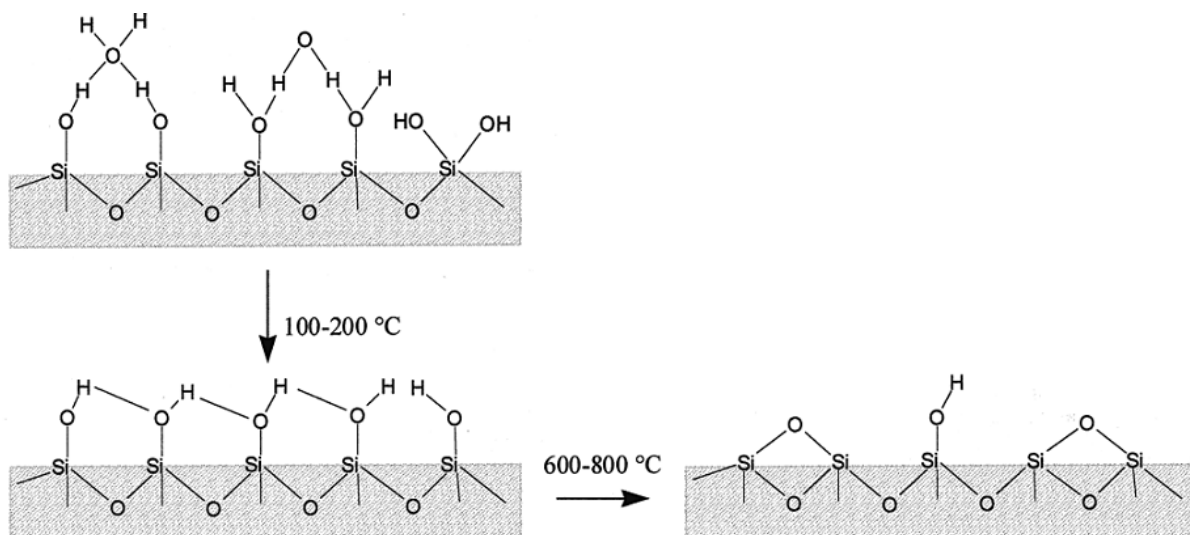


Figura 2.32: Representación esquemática de la deshidratación superficial de una sílica gel ⁴⁶.

2.8.2.2. Métodos de soporte

La heterogenización ha aumentado la complejidad de los sistemas de catálisis basados en metallocenos, agregando la influencia no sólo del soporte, sino también del método utilizado para soportar los catalizadores.

Tres métodos se utilizan comúnmente para la preparación de catalizadores metallocenos soportados, activados con MAO:

- i) Soportar el aluminoxano, y luego hacer la reacción con el complejo metálico.

Este fue uno de los primeros métodos utilizados para la preparación de catalizadores *single site* heterogéneos.

El MAO, presente en una solución en tolueno, reacciona con los grupos hidroxilo superficiales de la sílica; enseguida se efectúa un lavado, secado e impregnación con un circonoceno apropiado (también en una solución en tolueno o un hidrocarburo alifático).

- ii) Soportar el metalloceno, y luego hacerlo reaccionar con MAO.

Los metallocenos reaccionan con la superficie de la sílica para formar grupos =Si-O-Mt, que se convierten en especies catalíticas al reaccionar con MAO (Figura 2.33 (I)).

Este método conduce a catalizadores con actividades bajas, pues los metallocenos se desactivan por reacción con los grupos OH de la superficie (Figura 2.33 (II)). Variaciones de este método son: realizar la síntesis in situ del metalloceno sobre un soporte; o la reacción de complejos metallocenos, que contienen grupos funcionales que actúan como anclajes con la superficie del soporte.

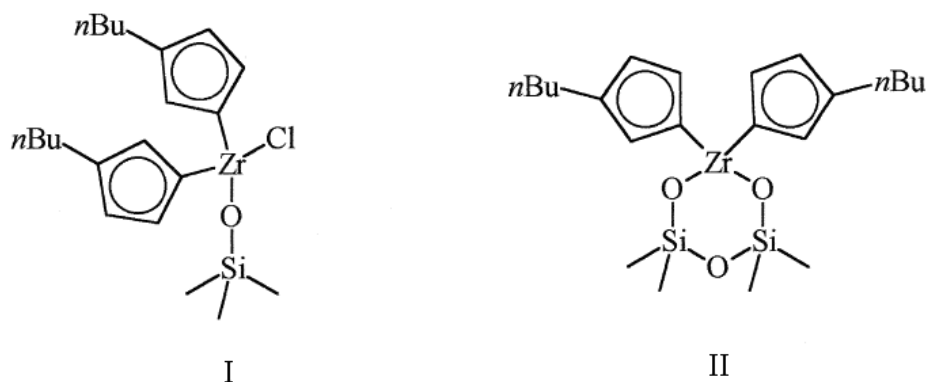


Figura 2.33: Especies monodentada (I) y bidentada (II) que puede formar el catalizador metaloceno ($(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$) al interactuar con la superficie de la sílica⁴⁷.

Cuando se soporta el mismo metaloceno sobre sílicas pretratadas a diferentes temperaturas, las especies en la superficie pueden ser diferentes: la sílica tratada a alta temperatura tendrá mayormente grupos silanoles aislados, conduciendo a la formación de especies monodentadas Si – O- Zr (Figura 2.33(I)), mientras que una sílica total o parcialmente hidroxilada tendrá grupos silanoles vecinales y geminales, conduciendo a la eliminación de los dos ligandos cloro del metaloceno y produciendo especies bidentadas (Figura 2.33(II)); estas especies son inactivas en la polimerización, ya que la ausencia de un ligando lábil (Cl) evita la formación del centro activo en reacción con MAO.

iii) Precontactar el aluminoxano y el complejo metálico en solución, antes de soportar.

Este es un buen método para producir catalizadores soportados con alta actividad; consiste en una inmovilización “de un solo paso” de un complejo MAO/metaloceno preactivado sobre un soporte poroso de SiO_2 .

La ausencia parcial de los componentes del sistema catalizador metaloceno/MAO en el material poroso que sirve de soporte, causa una fragmentación incompleta de la sílica gel, lo que conduce a la presencia de grandes cantidades de sílica sin fragmentar, en el interior del polímero, razón por la cual el polímero resultante es de menor calidad.

En los metalocenos soportados según el método (i), la interacción de las especies activas con el soporte (por ejemplo la sílica) es de naturaleza electrostática¹⁹: los cationes metalocénicos individuales y las moléculas aniónicas de MAO se mantienen unidas por fuerzas de atracción catión-anión (ver Figura 2.34). Así, las especies activas mantienen su integridad y su carácter de catalizadores *single site*.

Como resultado de la inmovilización, la razón molar MAO/metaloceno disminuye en aproximadamente dos órdenes de magnitud, en comparación con un sistema homogéneo.

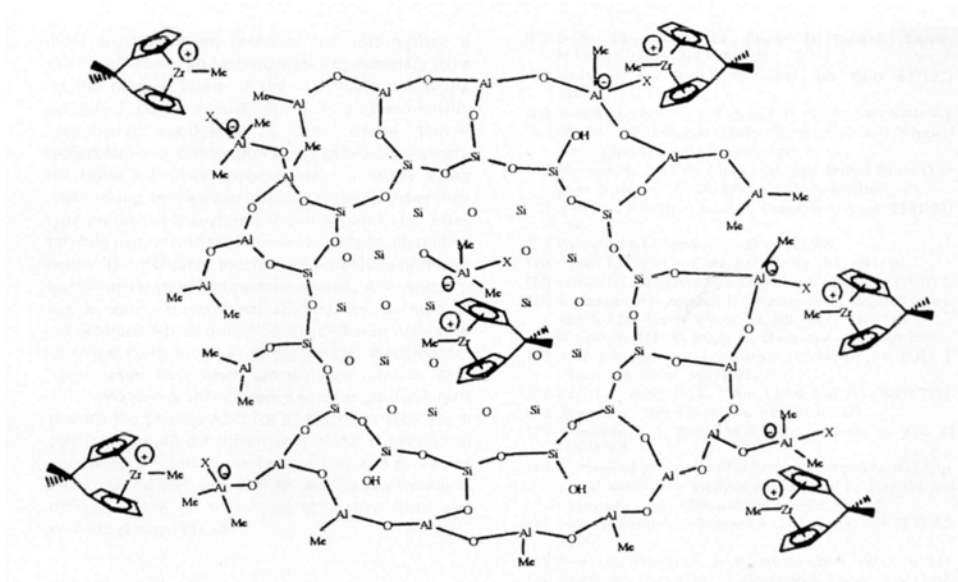


Figura 2.34: Metaloceno soportado¹⁹.

2.8.2.3. Cinética de la polimerización heterogénea

En la polimerización heterogénea se distingue una etapa de prepolimerización^{46,25}, en la que el polímero forma una capa delgada y regular alrededor de la partícula de catalizador soportado, que continúa creciendo parcialmente en las áreas marginales de los micro y mesoporos de la sílica. La capa de PP altamente cristalino sirve como barrera de difusión para el propileno, y promueve el período de inducción, de muy baja actividad.

A medida que aumenta el tiempo de polimerización, el crecimiento del polímero continúa desde afuera hacia adentro, acompañado por el lento inicio de la fragmentación del soporte. Esta fragmentación produce nuevos centros activos, y la reacción procede hasta que se alcanza la mayor actividad posible, y todo el soporte se ha fragmentado en el polímero.

A mayor tamaño de partícula de catalizador, mayor el período de inducción, y más lentamente aumenta la velocidad de reacción. Esto se debe parcialmente a que una partícula grande tiene baja área externa, comparada con una partícula más pequeña con la misma cantidad de catalizador. Otra razón es la fragmentación, que comienza primero en las partículas pequeñas, ya que el volumen conectado es menor, y la limitación de la difusión por la capa de polímero es menor.

2.8.2.4. Modificación del soporte

En los últimos años se ha estudiado la impregnación de catalizadores metalocenos sobre sílica modificada. Un agente modificador puede ser un cocatalizador, como el MAO²⁰, ya que el catalizador quedaría “activado” desde el soporte, requiriendo menor cantidad de MAO en el reactor. Además, la actividad del catalizador soportado sobre MAO/SiO₂ es más alta que la del catalizador sobre SiO₂ para polimerización de etileno⁴⁸.

Estudios de heterogenización de metallocenos indican que la impregnación física en un soporte como sílica no genera un sistema catalítico de aplicación práctica, debido fundamentalmente a la drástica reducción en la actividad catalítica⁴⁹, atribuida a la baja cantidad de metalloceno inmovilizado. Otra razón puede ser la presencia de la superficie de la sílica propiamente dicha, que se comportaría como un ligando voluminoso, cuyo efecto estérico inhibiría la coordinación del monómero en el sitio activo¹⁷.

Varios estudios que emplean sílica químicamente modificada pretenden mejorar el acceso del monómero a los sitios activos, mediante el uso de un “espaciador” entre la superficie de la sílica y el metalloceno.

En estudios que utilizan sílica como soporte para metallocenos se ha empleado diferentes modificadores de la superficie de la sílica, como éteres de silicio (EtOSiMe_3 y $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$), logrando inmovilizar mayor cantidad de circonio en el soporte y aumentando la actividad en la polimerización de etileno⁵⁰. Postulan que se formarían grupos SiMe_3 en baja concentración, en la superficie de la sílica, y que la reacción con el metalloceno ocurriría por eliminación de ClSiMe_3 . Otros autores han incorporado diferentes organosilanos (Ph_3SiCl , Me_3SiCl , $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ ⁵¹) en baja concentración (~ 0,3% en peso) que reaccionarían con algunos de los grupos silanoles superficiales de la sílica, permitiendo la entrada del metalloceno sólo en grupos OH residuales que quedan bien separados¹⁷; esto evitaría la desactivación del catalizador por reacción bimolecular entre centros vecinos y como consecuencia aumenta la actividad catalítica.

Recientemente se ha reportado la síntesis de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (SSO), que están constituidos por unidades tetraédricas (T) en las que los átomos de silicio están ligados a tres átomos de oxígeno y un grupo R, que le confiere solubilidad a estos compuestos⁵². Se ha obtenido silsesquioxanos con diferentes grupos funcionales, tales como amino, hidroxilo⁵³, e incluso grupos polimerizables como norborneno y ciclopentilo⁵⁴. Gracias a estos grupos, los silsesquioxanos pueden ser utilizados como base para la obtención de materiales nanoestructurados en sistemas poliméricos⁵⁵, y como agentes de entrecruzamiento o como modificadores para varios materiales poliméricos⁵⁶.

Los grupos funcionales presentes en los silsesquioxanos pueden simular aquellos encontrados en la sílica, tales como hidroxilo vecinales, geminales, aislados y grupos siloxano^{52,57}. Fasce et al.⁵⁷ han obtenido SSO que consisten fundamentalmente en octaedros (T_8), nonaedros (T_9) y decaedros (T_{10}) de sílica, enlazados a ramas orgánicas voluminosas (Figura 2.35). Además del grupo SiOH libre presente en $T_9\text{OH}$, el SSO tiene tres grupos amino β -hidroxiterciarios en cada rama orgánica (Figura 2.36), que pueden participar en reacciones químicas con los grupos presentes en la superficie de la sílica.

Bianchini et al.⁵⁸ han utilizado SSO como modificador de sílica para la impregnación de un metalloceno, el que luego fue usado en la polimerización de etileno. Reportan actividades superiores en un 50% a aquellas obtenidas con catalizador soportado sobre sílica sin modificar.

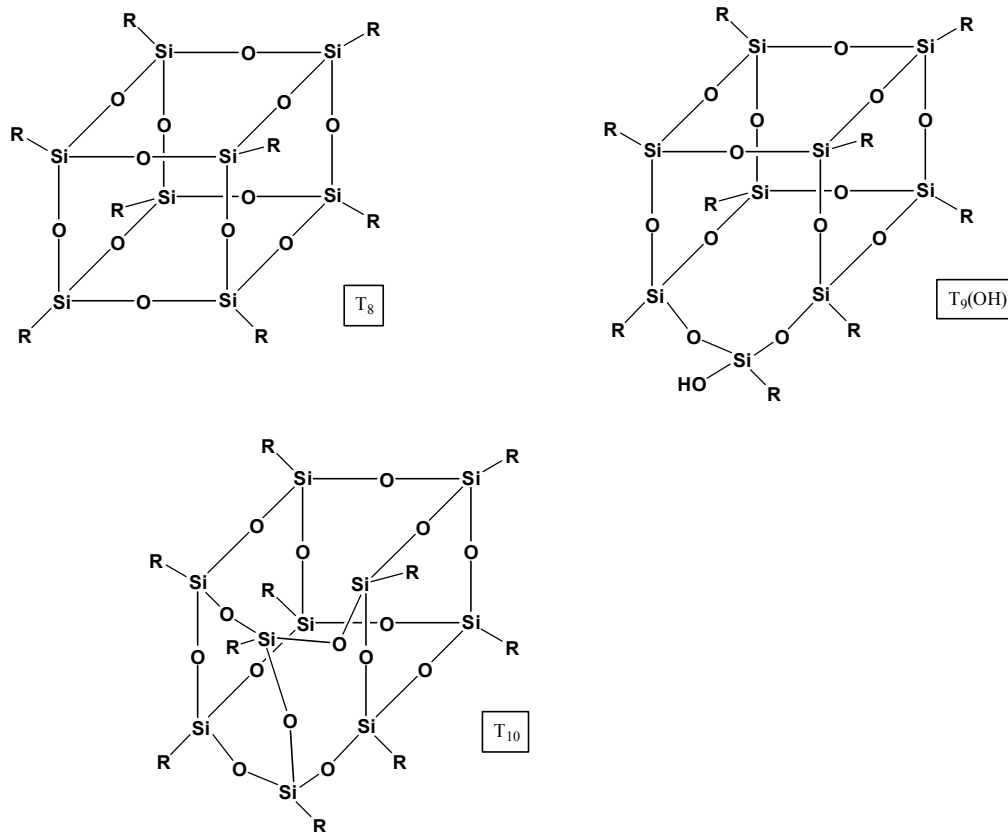


Figura 2.35: Estructura química de SSO.

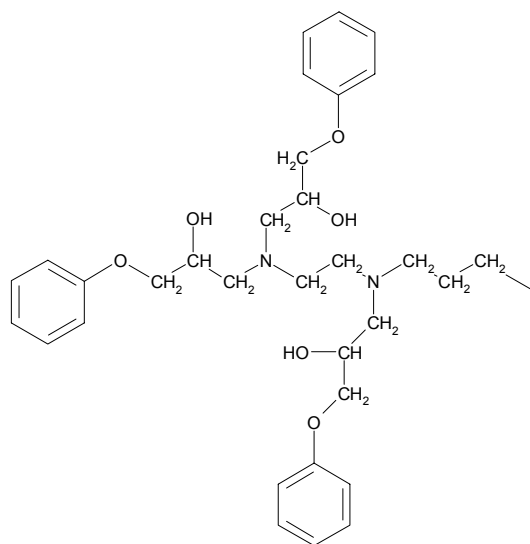


Figura 2.36: Estructura del grupo orgánico R enlazado a cada átomo de Si del SSO.

2.9. MODELOS DE TRANSPORTE PARA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS USANDO CATALIZADORES SOPORTADOS

Durante la polimerización de olefinas con catalizadores soportados, la partícula de catalizador se fragmenta, y el polímero que se va formando, se deposita sobre los fragmentos. Estos fragmentos recubiertos de polímero (micropartículas) forman una partícula porosa mayor (macropartícula)⁵⁹.

La velocidad promedio de reacción puede estar limitada por la transferencia de calor o por el transporte de monómero, primero a través de la macropartícula porosa, y luego a través de la micropartícula, hacia los sitios activos en los fragmentos de catalizador.

Dos modelos describen con éxito el transporte de monómero a través de las micro y macropartículas: el modelo de flujo de polímero (PFM, del inglés *polymeric flow model*) y el de multigranos (MGM, del inglés *multigrain model*)⁶⁰.

El modelo de flujo de polímero fue propuesto por primera vez por Schmeal y Street, y por Singh y Merrill, en 1971. Este modelo proporciona una descripción simple del fenómeno, asumiendo que la transferencia de masa intrapartícula está regida por una ley de difusión de Fick a través del polímero, y que los sitios activos catalíticos se mueven⁶¹ junto con el polímero que se va formando.

El modelo MGM (*multigrain model*) tiene en cuenta la naturaleza heterogénea de la partícula de polímero en crecimiento, pues considera explícitamente el crecimiento de la micropartícula por deposición del polímero alrededor del fragmento de catalizador, y el crecimiento de la macropartícula.

La aplicación de cualquiera de estos modelos a un reactor de polimerización en particular, requiere de una simulación numérica para resolver las ecuaciones diferenciales simultáneas que lo describen, y de una validación, para la que es necesario el conocimiento de datos experimentales con los cuales contrastar las predicciones del modelo.

Para validar el modelo multigranos se necesita extraer datos del proceso de polimerización, tanto de la micropartícula como de la macropartícula (tamaño de partícula, concentración de monómero o de catalizador, etcétera), lo que introduce una dificultad técnica adicional con respecto al modelo de flujo de polímero; éste último sólo requiere del conocimiento de variables macroscópicas, como se describe a continuación, que se pueden medir directamente.

Por esta razón se ha decidido realizar un estudio sólo con el modelo de flujo de polímero.

Modelo de flujo de polímero

Los procesos de difusión y reacción en la partícula de polímero en crecimiento se describen en las siguientes ecuaciones de balance, en que se utiliza coordenadas esféricas²⁷. Las variables utilizadas en las ecuaciones se describen a continuación:

A: concentración de catalizador (basada en el volumen de la partícula de polímero)

A_0 : concentración inicial de catalizador

D : coeficiente de difusión a nivel de macropartícula

k_p : constante cinética de propagación

M : concentración de monómero

M_0 : concentración inicial de monómero (en equilibrio con el medio)

M_m : máxima concentración de monómero, esto es, en la superficie de la partícula

r : posición radial en la partícula en crecimiento

R : radio de la partícula al tiempo t

R_0 : radio inicial de la partícula de catalizador

t : tiempo

u : velocidad del polímero ovillado

ρ : densidad del polímero ovillado

Difusión de monómero y consumo por reacción:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - k_p A M \quad [2.13]$$

Flujo y producción de polímero:

$$0 = \frac{\rho}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (u r^2) - k_p A M \quad [2.14]$$

Como el polímero no fluye, en la partícula no existe difusión de polímero, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$.

Flujo de sitios catalíticos con el polímero:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (u A r^2) \quad [2.15]$$

Condiciones de borde:

- en $r = R$, $M = M_m$

- en $r = 0$, $\frac{\partial M}{\partial r} = 0$ (no hay flujo en el centro o núcleo de la partícula)

y $u = 0$ (la velocidad del polímero en el núcleo de la partícula es nula)

Condiciones iniciales:

- en $t = 0$, $R = R_0$ y $A = A_0$

$$M = M_0$$

El radio de la partícula crece a la velocidad del polímero en la superficie de la partícula:

$$\frac{dR(t)}{dt} = u \quad \text{en } r = R \quad [2.16]$$

Se supone que no hay cambio en la actividad catalítica de los sitios activos, hasta la desactivación. La cantidad total de sitios activos está dada por:

$$A(t) = 4\pi \int_0^{R(t)} r^2 A dr \quad [2.17]$$

Se supone que la cantidad de sitios activos permanece constante cuando la partícula crece.

3. EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y METODOS

3.1.1. Reactivos

Gases

- Propeno: grado polimerización (99,97 %). Procedencia: PETROQUIM
- Etileno: grado polimerización (99,97 %). Procedencia: AGA
- Nitrógeno: grado Extra Puro (99,995 %). Procedencia: AGA.

Comonómeros

Las 1-olefinas utilizadas fueron adquiridas a Aldrich; se indican a continuación con su grado de pureza.

- | | |
|-----------------|-------------|
| - 1-hexeno | P.A. 99% |
| - 1-octeno | P.A. 98% |
| - 1-deceno | P.A. 94% |
| - 1-dodeceno | P.A. 95% |
| - 1-tetradeceno | Técnico 92% |
| - 1-octadeceno | Técnico 90% |

Catalizadores metallocenos

- $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, bis n-butilciclopentadienil circonio dicloruro (Figura 3.1 (a))
- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, rac-dimetilsililbis (2-metilindenil) circonio dicloruro (Figura 3.1 (b))
- $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, difenilmetilideno(ciclopentadienil)-(9-fluorenil) circonio dicloruro (Figura 3.1 (c))

Estos catalizadores son adquiridos a Boulder Scientific Company o Witco.

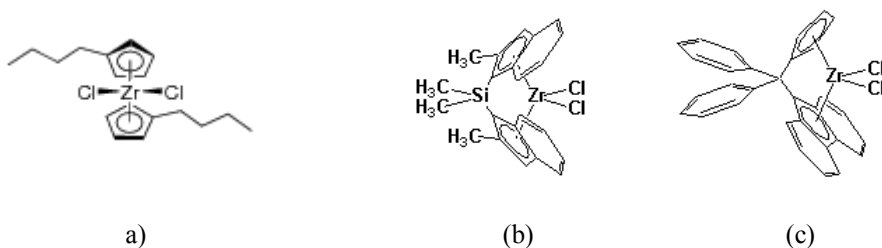


Figura 3.1: (a) $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, b) $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, c) $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$.

Metilaluminoxano (MAO)

Se presenta en solución al 10% ($[\text{Al}] = 1,66 \times 10^{-3}$ mol/ml). Procedencia: Witco.

Solventes

- Alcohol Metílico, Alcohol Eílico, Acetona. Grado técnico. Procedencia: Equilab.
- Tolueno: grado P.A. (99,93 %). Procedencia: Mallinckrodt.

Otros

- SSO, sintetizados por Dra. Diana Fasce⁵²
- Acido clorhídrico: grado técnico. Procedencia: Equilab.
- Sodio metálico. Procedencia: Heyn.
- Benzo fenona: pureza 99 %. Procedencia: Sigma-Aldrich.

3.1.2. Tratamiento previo de los Productos Químicos

Antes de ingresar al reactor, los monómeros gaseosos pasan por dos columnas de purificación; la primera contiene los catalizadores BASF R-3-11 y R-3-12, basados en óxidos de cobre, que permiten eliminar trazas de oxígeno y azufre, respectivamente. La segunda, contiene tamiz molecular (4Å), que retiene las trazas de humedad.

Los comonómeros (1-olefinas) son purificados por destilación al vacío antes de su utilización en reacciones de polimerización.

Los catalizadores metallocenos y el metilaluminoxano son utilizados sin previa purificación.

El tolueno se purifica por reflujo y destilación, en presencia de sodio metálico para eliminar la humedad, con benzofenona como indicador.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS

3.2.1. Método de preparación de la Sílica utilizada como soporte

Silicato de sodio y agua destilada fueron mezclados con agitación, para precipitar luego la mezcla con ácido clorhídrico 0,1 M y dejar reposar. Luego se eliminó el solvente utilizando rotavapor. El gel obtenido fue secado en estufa a 70 °C, y posteriormente calcinado a 550 °C durante 2 horas. Tras lavar varias veces con agua destilada, el producto se secó nuevamente en estufa a 70 °C y se calcinó nuevamente. Finalmente se sometió a molienda por 2 horas en un molino de bolas.

Además, previo a su utilización en la preparación de catalizadores soportados, la sílica fue activada por secado al vacío, a una temperatura de 60 °C, durante dos horas.

3.2.2. Síntesis de silsesquioxano (SSO)

La síntesis del SSO (figura 2.35) fue realizada⁵⁷ por condensación hidrolítica de los productos de la reacción entre *N*-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano (a) en la Figura 3.2) y fenil glicidil éter (b) en la Figura 3.2). La condensación hidrolítica se llevó a cabo en solución de tetrahidrofurano (THF) a 50 °C, usando NaOH como catalizador. El producto fue purificado disolviéndolo en CH₂Cl₂ y lavando repetidamente con agua, hasta eliminar completamente el NaOH. El SSO resultante es un sólido amorfo con una temperatura de transición vítrea cercana a 40 °C.

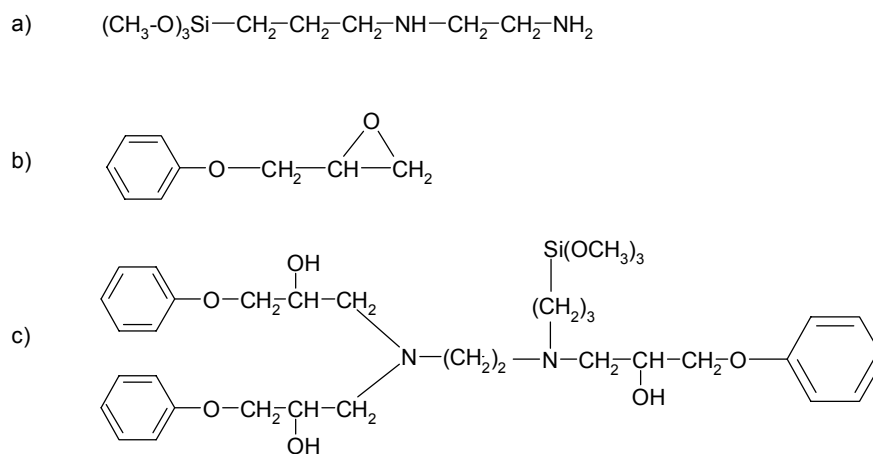


Figura 3.2: Estructura química de: a) *N*-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano; b) fenil glicidil éter (PGE); c) silano modificado obtenido de la reacción de (a) y (b).

3.2.3. Método de preparación de Catalizadores Soportados para polimerización de Etileno

El silsesquioxano (SSO), consistente en una mezcla de poliedros perfectos e imperfectos con 8 a 10 átomos de Si, enlazados a grupos orgánicos voluminosos y ramificados, funcionalizados con aminas β -hidroxiterciarias (Figura 2.35), fue adsorbido sobre una sílica activada, desde una solución en tolueno.

Se utilizó XPS para monitorear la cantidad de silicio (2p) del silsesquioxano adsorbido en la superficie de la sílica. El catalizador metalloceno (n-BuCp)₂ZrCl₂ fue soportado sobre la sílica, o adsorbido sobre la sílica previamente modificada con silsesquioxano desde una solución en tolueno. La cantidad de Zr soportado fue medida por ICP.

La preparación del catalizador consta de dos etapas: la primera es la modificación de la sílica, proceso en el que compuestos diferentes al catalizador son adsorbidos con el fin de preparar la superficie para la posterior impregnación del catalizador; la segunda etapa es la impregnación del catalizador sobre la sílica modificada.

Modificación de sílica

1 gr de sílica y la cantidad indicada de SSO fueron suspendidos en 10 ml de tolueno. La mezcla fue sometida a agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El solvente fue removido por vacío.

Impregnación del catalizador sobre sílica modificada

Una solución del catalizador en tolueno, correspondiente al porcentaje en peso indicado de Zr respecto de la sílica, se adicionó a la sílica modificada. Tras 30 minutos de agitación a temperatura ambiente, la mezcla fue filtrada en frita, y lavada 15 veces con 2 ml de tolueno, para remover el catalizador libre en solución. El sólido resultante se secó removiendo los restos de solvente por vacío.

3.2.4. Método de preparación de Catalizadores Soportados para polimerización de Propileno

Dos métodos fueron utilizados, con el fin de comparar sus resultados entre sí y con el método de soporte empleado en la polimerización de etileno. Se empleó el catalizador metalloceno Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂, que da mejores actividades en polimerización de propileno que el catalizador (n-BuCp)₂ZrCl₂. Además, este último, por no poseer un puente entre los anillos aromáticos, se considera un catalizador “oscilante”; la interconversión entre las formas meso y rac del metalloceno da origen a un polipropileno con bloques isotácticos y atácticos⁴, lo que no es deseable. Se sabe, en cambio, que Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂ produce sólo PP isotáctico. No se utilizó en reacciones heterogéneas el catalizador sindioselectivo Ph₂C(Flu)(Cp)ZrCl₂ pues ya ha sido estudiado⁶² y se han reportado actividades inferiores en diez veces a la del sistema homogéneo.

Método 1

Modificación de sílica: 1 gr de sílica y 0,9 ml de MAO (correspondiente a 4% de aluminio con respecto a la sílica) fueron suspendidos en 10 ml de tolueno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una hora. El solvente fue removido por vacío.

Impregnación del catalizador sobre sílica modificada con MAO: Una solución del catalizador en tolueno, correspondiente a 1% en peso de Zr respecto de la sílica, y 0,2 ml de MAO, se adicionó a la sílica modificada. Tras 30 minutos de agitación a 60 °C, la mezcla fue filtrada en frita, y lavada 15 veces con 2 ml de tolueno. El sólido resultante se secó removiendo los restos de solvente por vacío.

Método 2

Modificación de sílica: 1 gr de sílica y la cantidad de SSO correspondiente a 1% en peso respecto a la sílica, fueron suspendidos en 10 ml de tolueno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. El solvente fue removido por vacío. Posteriormente se adicionó MAO en cantidad equivalente a 4% de aluminio respecto a la sílica; la mezcla con 10 ml de tolueno se agitó a temperatura ambiente durante una hora, y luego se removió el solvente por vacío.

Impregnación del catalizador sobre sílica modificada: Una solución del catalizador en tolueno, correspondiente a 1% en peso respecto de la sílica, se adicionó a la sílica modificada. Tras 30 minutos de agitación a 60 °C, la mezcla fue filtrada en frita, y lavada 15 veces con 2 ml de tolueno. El sólido resultante se secó removiendo los restos de solvente por vacío.

3.3. POLIMERIZACIÓN

3.3.1. Polimerización Homogénea

Las reacciones de polimerización de etileno se realizaron en un reactor Parr de acero inoxidable, con capacidad de 1 litro, equipado con agitador mecánico de velocidad regulable, registro y control de temperatura y consumo de monómero, y manómetro para medir la presión interna.

La temperatura se controló mediante un baño termorregulado. El consumo de monómero se monitoreó usando un flujómetro másico Brook 5860E.

Las reacciones de polimerización de propileno se realizaron en un reactor Büchi de 1 litro de capacidad (Figura 3.3), equipado también con agitador mecánico de velocidad regulable, registro y control de temperatura y consumo de monómero, y manómetro (Figura 3.4).

Ambos sistemas de polimerización son de tipo slurry, con tolueno como medio de reacción.

Las siguientes etapas son comunes para los dos sistemas.

El solvente (tolueno) se introdujo al reactor por sobrepresión de nitrógeno. Luego se adicionó el volumen requerido de comonómero (si correspondía), usando jeringas. El MAO se adicionó disuelto en tolueno, al igual que el catalizador, utilizando jeringas previamente ambientadas con nitrógeno.

El volumen total de líquido en el reactor fue siempre de 500 ml.

Después de evacuar el nitrógeno del reactor, la polimerización comenzaba al abrir el paso de etileno o propileno, hasta la presión deseada.

La velocidad de agitación fue de 1.000 rpm; el tiempo de reacción para las reacciones homogéneas fue de 30 minutos.

La reacción se detenía por adición de una solución de ácido clorhídrico (10% en volumen) en metanol.

Los polímeros se lavaron con metanol, seguido por agua destilada, y finalmente acetona, y fueron secados a temperatura ambiente.

3.3.2. Polimerización Heterogénea

Las polimerizaciones con catalizadores soportados se llevaron a cabo en los mismos reactores descritos en 3.3.1. Algunas variables de operación fueron modificadas.

La homopolimerización de etileno se realizó a 60 °C durante 30 min, a presiones relativas variando entre 0,6 y 6,0 bar. La cantidad de catalizador fue de 3×10^{-6} moles; se utilizó MAO como cocatalizador, en cantidad tal que la razón Al/Zr fue 1.420; el volumen total de líquido fue 500 ml. La velocidad de agitación utilizada fue de 1.000 rpm.



Figura 3.3: Reactor para polimerización de propileno.

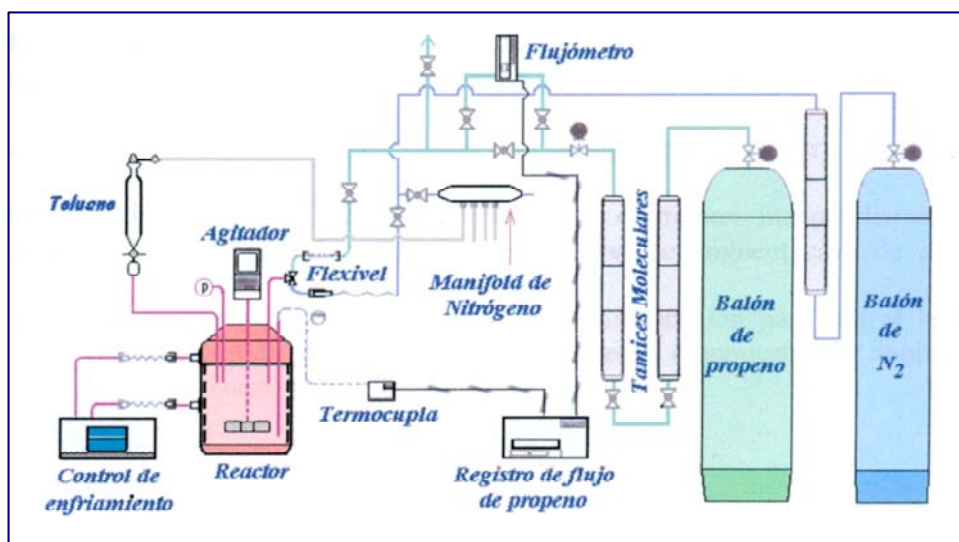


Figura 3.4: Diagrama de la línea de polimerización de propileno.

Las reacciones de polimerización de propileno se realizaron a 45 °C, durante 1 hora, a presión relativa de 2 bar. La cantidad de catalizador fue de $7,5 \times 10^{-6}$ moles; se utilizó MAO como cocatalizador, en cantidad tal que la razón Al/Zr fue 1.000; el volumen total de líquido fue 500 ml. La velocidad de agitación utilizada fue de 1.000 rpm.

3.4. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS Y SOPORTES

3.4.1. Caracterización del Soporte

Método BET para determinación de superficie específica

La caracterización de los soportes en cuanto a su área superficial, tamaño y volumen de poros, se realizó utilizando la técnica BET, a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a su temperatura de ebullición normal (-196 °C). Los ensayos se llevaron a cabo en un sortómetro Micromeritics ASAP 2010.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido TESLA BS 343 A, ubicado en la unidad de Bioveterinaria de la Facultad de Ciencias Veterinarias y Pecuarias de la Universidad de Chile, perteneciente al Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales (CIMAT). Las muestras fueron sombreadas con una delgada película de oro y observadas a una energía de 15 kV.

Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT)

La estructura de la sílica, de los silsesquioxanos soportados en la sílica y los catalizadores soportados fue analizada por espectroscopía DRIFT, usando un espectrómetro Bruker modelo Vector 22, en el rango entre 4.000 y 400 cm⁻¹, a una resolución de 4 cm⁻¹. Las muestras para análisis fueron preparadas por mezcla con bromuro de potasio (KBr), y éste fue utilizado también como referencia. Para analizar los datos se aplicó la transformación de Kubelka-Munk⁶³.

3.4.2. Caracterización de Catalizadores Soportados

Acoplamiento de plasma inductivo (ICP)

Permite la determinación del contenido de circonio y aluminio en los catalizadores soportados. La digestión de la muestra se realiza como sigue: 25 mg de muestra se funden en tetraborato de litio y carbonato de sodio en relación 1:3; el fundido se disuelve en ácido nítrico al 4% aforando a 100 ml. La solución es analizada en un equipo ICP-OES Perkin Elmer P-400.

Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Este análisis se realizó a temperatura ambiente, utilizando el sistema Physical Electronics 1257, con un analizador hemisférico y radiación no-monocromada (ánodo de Al-K α , 1.486,6 eV) operando a 200 W. El paso de energía se fijó en 17,90 eV.

Las muestras, que estaban en forma de polvo, fueron fijadas sobre una cinta de cobre con adhesivo por las dos caras, en atmósfera inerte, e introducidas al equipo utilizando una cámara de transferencia ambientada con nitrógeno seco. El efecto de carga en la superficie de las muestras fue corregido utilizando el pico de C (1s) a 284,5 eV o Si (2p) de SiO₂ a 103,3 eV. Para el análisis numérico se utilizó el software MULTIPACK, de Physical Electronics Inc.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó esta técnica (descrita en 3.4.1.) para determinar tamaño y morfología del catalizador soportado.

3.4.3. Caracterización de Polímeros

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, del inglés *Differential Scanning Calorimetry*)

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. Los análisis fueron registrados a una velocidad de 10°C/min. Este análisis permitió determinar la temperatura y la entalpía de fusión (T_m y ΔH_m), de las curvas del segundo calentamiento. El factor de cristalinidad, f_c , se calculó como la razón entre la entalpía de fusión del polímero y la entalpía correspondiente a la fusión de un polímero 100% cristalino; para el polipropileno se ha considerado un valor de 209 J/g⁶⁴.

Cromatografía de Permeación de Geles (GPC, del inglés *Gel Permeation Chromatography*)

El peso molecular y su distribución, para homopolímeros y copolímeros, fue determinado en un equipo Waters – Alliance GPC 2000, que cuenta con un analizador de índice de refracción. El equipo trabaja con tres columnas: HT6E, HT5, HT3, calibradas con estándares de poliestireno. Como fase móvil se utilizó 1,2,4-triclorobenceno (TCB), destilado y filtrado, con adición de 0,1% de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) como antioxidante. El flujo analizado fue de 1 ml/min, a la temperatura de 135 °C.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (¹³C-RMN)

Esta técnica proporciona información estructural acerca de muestras que contienen núcleos capaces de exhibir efectos de resonancia magnética, en particular, ¹³C. Los espectros fueron obtenidos a 135 °C en un equipo Varian Inova 300, operando a 75 MHz. Se prepararon soluciones de polímero en o-diclorobenceno, adicionando benceno deuterado, en concentración de 20% en volumen, en tubos de 5 mm. PP homopolímero y copolímeros con α -olefinas fueron estudiados, y se determinó su tacticidad, así como la incorporación de comonomero.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó esta técnica (descrita en 3.4.1.) para determinar tamaño y morfología de los polímeros.

Ensayos Tracción –Deformación

Los ensayos tracción – deformación fueron realizados en un dinamómetro tipo Instron, HP D100. Las probetas, cuyas dimensiones se indican en la Figura 3.5, se cortaron utilizando un troquel y aplicando presión, desde placas de aproximadamente 0,2 mm de espesor. Estas placas fueron confeccionadas en una prensa, a presión de 50 bar y temperatura unos 30 °C superior a la temperatura de fusión de cada polímero en particular.

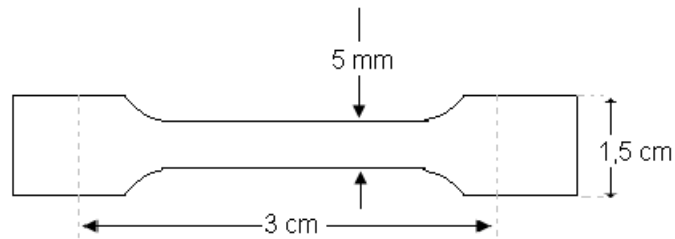


Figura 3.5: Dimensiones de las probetas utilizadas en los ensayos tracción – deformación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se presentan en el siguiente orden: polimerización homogénea de etileno; homo y copolimerización homogénea de propileno; polimerización heterogénea de etileno; homo y copolimerización heterogénea de propileno.

Este orden es debido a que primeramente se desea evaluar el comportamiento catalítico del sistema $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ para la polimerización de etileno, y de los sistemas $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ y $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ para la polimerización de propileno. Se ha utilizado diferentes catalizadores metalocenos para etileno y propileno porque se conoce que el catalizador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, siendo muy activo para la polimerización de etileno, no es estereoespecífico en la polimerización de propileno⁴; en vez de éste se utilizaron dos catalizadores, uno isoselectivo y uno sindioselectivo.

Siguiendo en la polimerización homogénea, se estudió la copolimerización de propileno con α -olefinas. A diferencia de lo que ocurre con el polietileno, la copolimerización de propileno con α -olefinas no ha sido sistemáticamente estudiada. Por ello, se busca consolidar la comprensión del sistema homogéneo en cuanto al comportamiento de los diferentes catalizadores en la copolimerización de propileno con distintas α -olefinas, en varias concentraciones.

A continuación se realizó un estudio de la polimerización heterogénea de etileno, con el catalizador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ soportado sobre sílica modificada. En esta etapa se ha determinado las mejores condiciones experimentales, que permiten la obtención de polietileno con alta actividad catalítica (cerca a la lograda en la polimerización homogénea).

Posteriormente se muestra la homopolimerización heterogénea de propileno, con el catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, emulando las condiciones ensayadas para el etileno. Luego se presentan los resultados de la copolimerización de propileno con 1-hexeno, utilizando los mismos catalizadores soportados.

Finalmente, en vista de la baja actividad catalítica encontrada en los sistemas heterogéneos descritos para PP, se ensayó la polimerización de propileno utilizando el catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ soportado “in situ”, de forma similar a la descrita por Franceschini et al.^{65,66}.

4.1. SISTEMA HOMOGÉNEO

4.1.1. Polietileno sintetizado utilizando el sistema $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Con el objetivo de definir las condiciones de reacción para el estudio de catalizadores metallocenos soportados, sobre sílica modificada y sin modificar, se realizó un análisis preliminar de la polimerización de etileno vía catálisis homogénea. Se escogió el catalizador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, que ha sido ampliamente utilizado en homopolimerización²⁰ y copolimerización de etileno^{67,68}, reportándose alta actividad en comparación con otros catalizadores circonocenos comerciales. Incluso en publicaciones recientes^{69,70} se estudia su desempeño como catalizador para polimerización de etileno en diversas condiciones experimentales.

Se estudió la polimerización homogénea de etileno a diferentes presiones relativas de monómero, entre 0,6 y 4 bar. Los resultados se resumen en la Tabla 4.1. Se observa que el peso molecular no varía apreciablemente al variar la presión, pero sí la actividad. Para el rango de presión estudiado se puede ver que una mayor presión de monómero en el reactor provoca la producción de una mayor cantidad de polímero, debido a que ésta significa un aumento de la concentración de reactante.

Se estima que para hacer una caracterización completa del material (GPC, DSC, RMN, ensayos mecánicos) se requiere una cantidad mínima de polímero y una actividad media. Con este criterio, para las siguientes reacciones de polimerización de etileno, la presión de monómero se fijó en 2 bar.

Tabla 4.1: Efecto de la presión en la polimerización homogénea de etileno

Presión (bar)	Productividad (g polímero)	Actividad (kg/mol Zr/bar /h)	Mw (kg/mol)
0,6	30	33.300	317
2	37	12.300	315
4	45	7.500	310

Condiciones de reacción: moles de Zr en el reactor = 3×10^{-6} ; Al/Zr = 1.420; T = 60 °C; tiempo de reacción = 30 min.

4.1.2. Polipropileno Isotáctico, sintetizado usando el sistema catalítico $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Para determinar las condiciones de las reacciones de polimerización, se efectuó el estudio preliminar que se describe a continuación.

Con el objeto de estudiar el efecto de las variables de operación del reactor de polimerización en su conjunto, se dispuso un diseño estadístico fraccionario^{71,72} para delinear la matriz de síntesis a

realizar. Las variables controlables del proceso (denominadas factores) que se consideraron relevantes para este estudio son presión, temperatura, concentración de catalizador y razón cocatalizador/catalizador. Los intervalos de trabajo para cada variable fueron escogidos de forma que no sean tan amplios que no permitan analizar el desempeño de los otros factores del sistema, ni tan estrechos que no produzcan un cambio sobre las variables de interés.

Si k representa el número de factores del sistema, según este plan factorial fraccionario, es necesario realizar 2^{k-1} reacciones para describir completamente el sistema. En ellas, los k factores tomarán uno de los dos siguientes valores: el valor mínimo o el valor máximo del intervalo de trabajo. Con ello la cantidad de reacciones que es necesario realizar se reduce considerablemente.

En este caso, $k = 4$, por lo que se realizaron 8 reacciones, y una novena reacción en la que todas las variables toman el valor medio. La matriz de reacciones y los resultados de actividad catalítica y peso molecular de los polímeros se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Matriz de reacciones para homopolimerización de propileno

Nº reacción	moles catalizador (molx10 ⁶)	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Al/Zr	Actividad (kg/mol Zr/bar /h)	Mw (kg/mol)
1	1,0	1	40	500	3.400	295
2	4,0	1	40	1.500	4.200	205
3	1,0	3	40	1.500	11.400	278
4	4,0	3	40	500	2.100	274
5	1,0	1	70	1.500	7.400	54
6	4,0	1	70	500	13.000	51
7	1,0	3	70	500	18.000	70
8	4,0	3	70	1.500	45.900	57
9	2,5	2	55	1.000	28.600	123

Los valores presentados para la reacción N° 9 (el punto medio de todos los factores) corresponden a un promedio de cuatro reacciones idénticas.

Mediante un modelo de regresión lineal múltiple, utilizando el software Statgraphics, es posible encontrar una ecuación para el peso molecular (Mw) en función de los cuatro factores, con un factor de correlación $R^2 = 0,97$:

$$Mw = 554.764 - 13,2323 * (\text{moles Zr}) + 15.214 * P (\text{bar}) - 6.436,52 * T (^\circ\text{C}) - 36,2675 * (\text{razón Al/Zr})$$

[4.1]

Los resultados de la ecuación 4.1 se representan gráficamente en la Figura 4.1, para los valores medio y extremos de cada una de las variables.

Se puede establecer que la variación de la razón Al/Zr y de la cantidad de catalizador, producen escaso efecto en el peso molecular del polímero; un aumento en la presión del sistema produce un ligero aumento en el peso molecular; en cambio, al elevar la temperatura de reacción, y manteniendo constantes los demás factores, disminuye notoriamente el peso molecular del

polipropileno. Estos resultados coinciden con los presentados por Guevara et al.⁷³, que explican este efecto por un aumento en el valor de la constante cinética de propagación con la temperatura, y porque a temperaturas elevadas las reacciones de transferencia de cadena se favorecen con respecto a las de propagación.

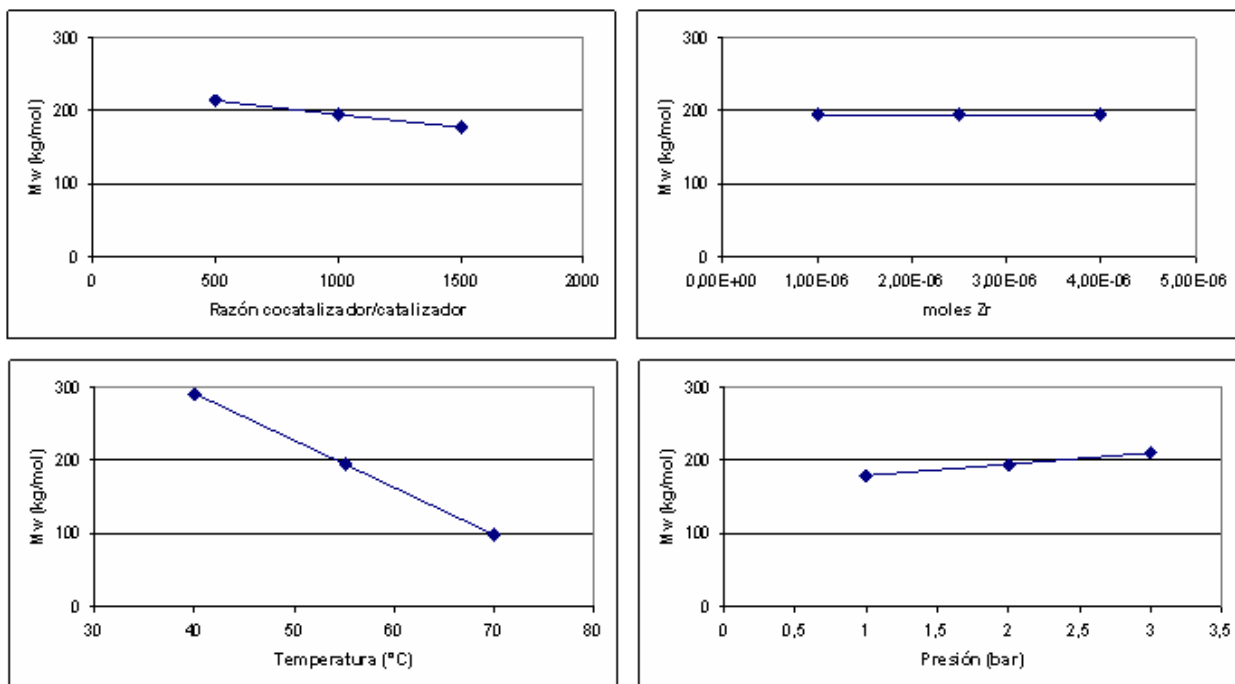


Figura 4.1: Variación del peso molecular promedio en peso (Mw) de polipropileno en función de las condiciones de reacción.

Con respecto a la actividad, no fue posible establecer una correlación similar debido a la alta dispersión de los datos.

El estudio recién descrito se utilizó para fijar las variables de reacción en las experiencias siguientes. En vista de la escasa influencia de la razón cocatalizador/ catalizador en el peso molecular, se escogió ésta en 1.000, el valor del punto medio; la cantidad de catalizador se fijó en 3×10^{-6} moles; la temperatura y la presión se ajustaron según la ecuación 4.1 para obtener un peso molecular superior a 200 kg/mol.

4.1.3. Copolímeros Isotácticos de Propileno con α -olefinas, sintetizados usando el sistema catalítico $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Una vez definidas las condiciones de reacción, se procedió a la síntesis de copolímeros de propileno con diferentes α -olefinas: 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno y 1-octadeceno.

Un resumen de las reacciones de copolimerización se presenta en la Tabla 4.3. Cada variable corresponde a un promedio de los resultados de tres reacciones idénticas.

La polidispersidad resultó entre 1,8 and 2,0, valores comúnmente encontrados en polímeros metalocénicos³⁵.

Tabla 4.3: Efecto de la concentración y tipo de comonómero en las propiedades de copolímeros isotácticos, obtenidos utilizando el catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Muestra	Comonómero	Concentración comonómero (mol/L)	Actividad (kg/mol Zr/ bar/h)	\bar{M}_w (kg/mol)	Incorporación (% molar)	fc	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)
PPI	-	0,00	15.000	201	0,0	0,45	152	95
PPI-H4	1-hexeno	0,13	16.300	154	2,2	0,32	131	67
PPI-H1	1-hexeno	0,32	15.700	129	5,6	0,24	109	50
PPI-H2	1-hexeno	0,60	18.300	122	9,0	0,11	86	24
PPI-H3	1-hexeno	0,90	13.300	141	12,0	0,10	60	20
PPI-O4	1-octeno	0,13	17.400	142	2,2	0,40	128	85
PPI-O1	1-octeno	0,32	19.200	141	5,6	0,17	98	35
PPI-O2	1-octeno	0,60	15.600	112	7,2	0,07	80	15
PPI-O3	1-octeno	0,90	12.800	130	13,3	0,06	46	12
PPI-D1	1-deceno	0,13	14.000	190	0,2	0,48	149	100
PPI-D2	1-deceno	0,32	11.900	154	0,6	0,47	142	99
PPI-D3	1-deceno	0,60	12.700	144	1,0	0,48	136	100
PPI-Do1	1-dodeceno	0,13	11.100	179	2,9	0,26	122	55
PPI-Do2	1-dodeceno	0,32	12.000	163	4,6	0,17	96	36
PPI-Do3	1-dodeceno	0,60	9.300	151	9,3	0,06	71	13
PPI-Do4	1-dodeceno	0,90	8.000	133	12,7	nd	45	nd
PPI-T1	1-tetradeceno	0,13	12.400	154	2,6	0,25	124	52
PPI-T2	1-tetradeceno	0,32	9.000	134	4,7	0,17	98	36
PPI-T3	1-tetradeceno	0,60	6.500	121	9,2	0,03	75	7
PPI-OD1	1-octadeceno	0,13	28.200	170	1,9	0,34	129	70
PPI-OD2	1-octadeceno	0,32	24.600	159	3,7	0,04	103	9
PPI-OD3	1-octadeceno	0,60	19.400	146	8,0	0,09	53	19

Condiciones de reacción: presión de propileno (relativa): 2 bar; moles de Zr en el reactor = 5×10^{-6} ; $[\text{Zr}] = 10 \times 10^{-6}$ mol/L; Al/Zr = 1.000; T = 45 °C; tiempo de reacción = 30 min. (nd: valor no disponible).

4.1.3.1. Incorporación de Comonómero

La incorporación de comonómero fue determinada por ^{13}C -RMN.

A modo de ejemplo, en las Figuras 4.2 y 4.3 se presentan los espectros de PP isotáctico y del copolímero con 1-hexeno con 12% molar de incorporación, respectivamente. En la Figura 4.2 aparecen las tres señales intensas características del PP: la señal en 21 – 22 ppm, que corresponde al carbono del sustituyente metil (CH_3); el pico en 28 – 28,5 ppm, que corresponde al átomo de carbono terciario (α -CH), que está sustituido por el grupo metilo; y aquella relacionada con el grupo β - CH_2 de la cadena principal, en 46 - 47 ppm.

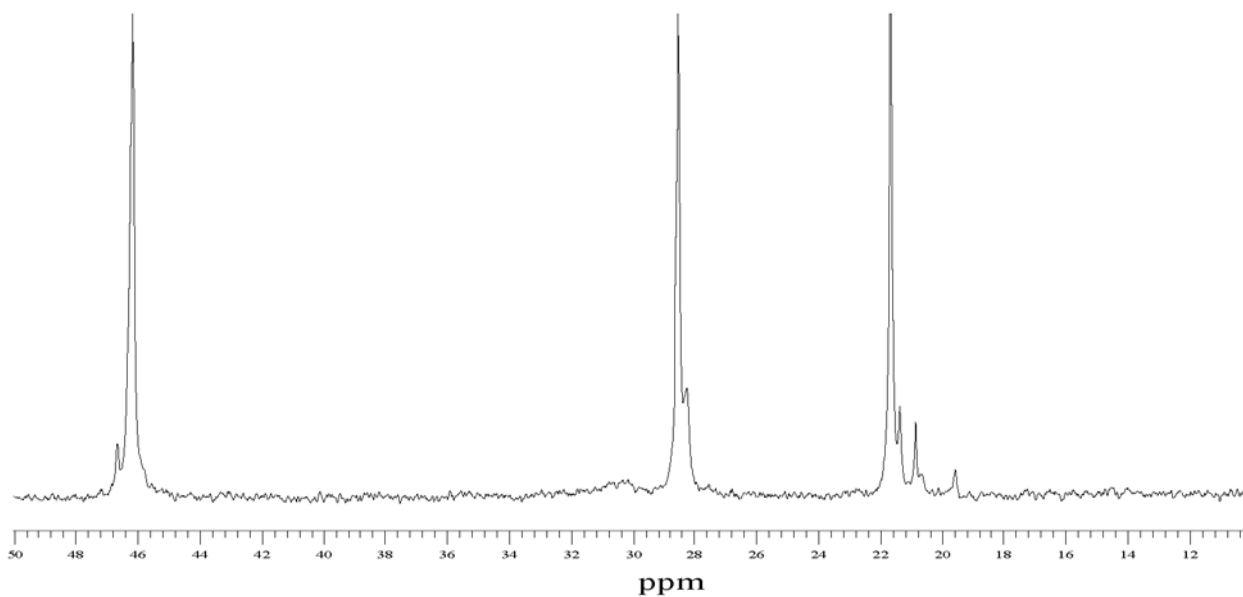


Figura 4.2: Espectro ^{13}C -RMN de PP isotáctico.

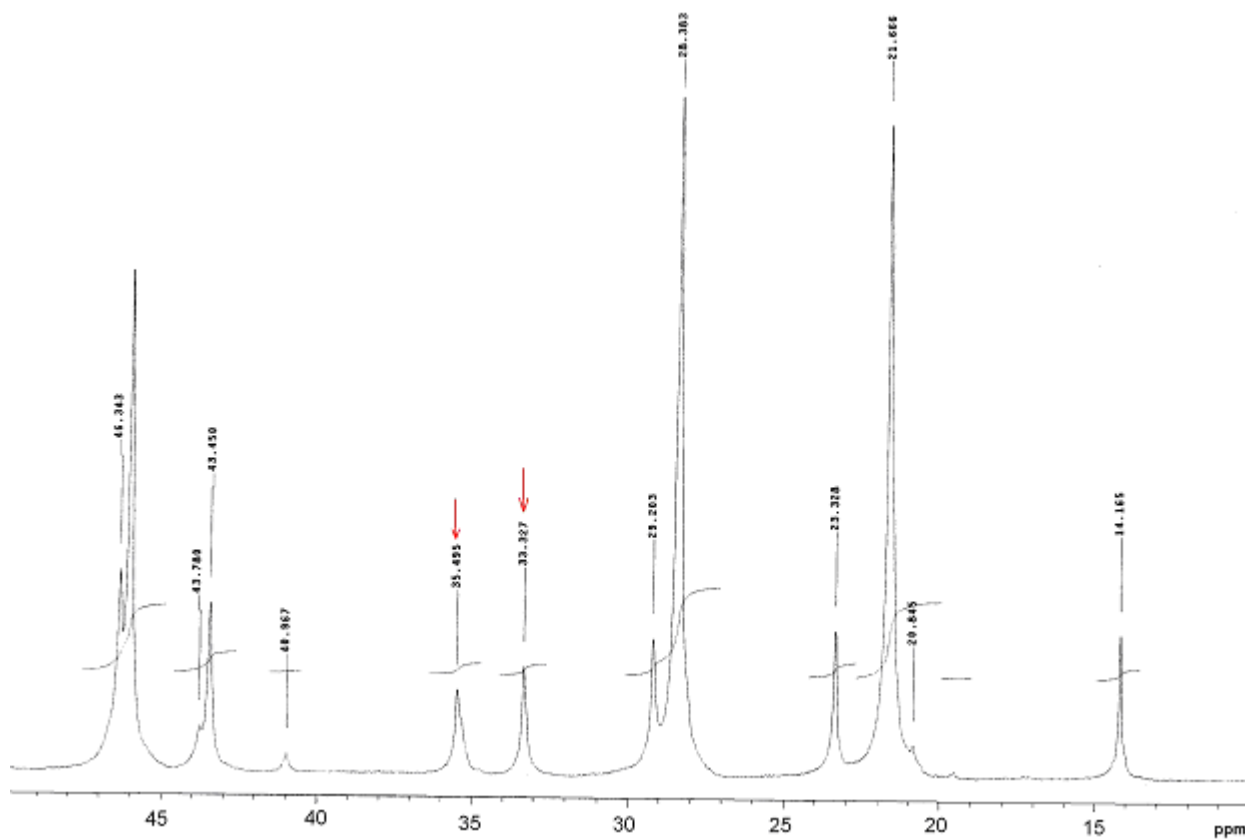


Figura 4.3: Espectro ^{13}C -RMN de copolímero isotáctico propileno/1-hexeno con 12% de incorporación.

La señal de α -CH se utiliza como referencia para el cálculo de incorporación de comonomero. En la Figura 4.3, la señal en 33,4 ppm se asocia con el grupo $-\text{CH}_2-$ de una ramificación aislada⁷⁴; la señal en 35 – 35,5 ppm se relaciona con la presencia de una ramificación, es decir, de un átomo de carbono terciario sustituido por una cadena de n carbonos ($n > 4$)⁷⁵.

Para todos los comonomeros estudiados fue posible incorporar comonomero en la cadena polimérica. Existe una relación prácticamente lineal entre el porcentaje molar de comonomero incorporado en el polímero y la concentración de comonomero en el reactor, para todos los comonomeros, como se observa en la Figura 4.4. El 1-deceno, si bien exhibe la misma tendencia lineal, presenta incorporaciones mucho más bajas en comparación con los otros comonomeros.

Considerando todos los comonomeros, excepto el 1-deceno, se ha ajustado la ecuación de una recta (ecuación 4.2) para relacionar la incorporación de comonomero en la cadena con la concentración de comonomero en el reactor:

$$\text{Incorporación (\% molar)} = 13,304 \times \text{concentración (M)} + 0,6605 \quad [4.2]$$

El factor de correlación de 0,97 indica una buena calidad del ajuste.

Considerando solamente los copolímeros propileno/ 1-deceno, se ha obtenido una ecuación similar (ecuación 4.3), con un factor de correlación de 0,99:

$$\text{Incorporación (\% molar)} = 3,5866 * \text{concentración (M)} + 0,0085 \quad [4.3]$$

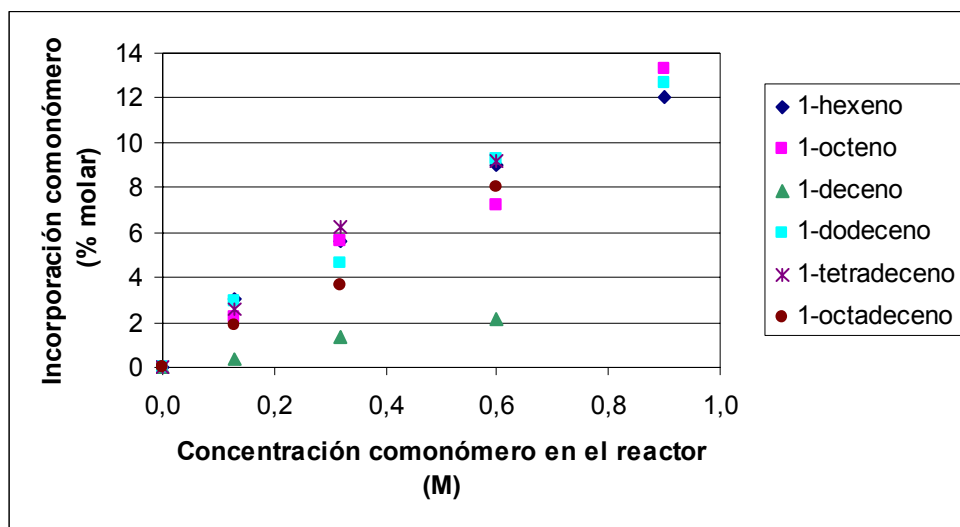


Figura 4.4: Dependencia de la incorporación de comonomero en el polímero isotáctico con la concentración de comonomero en el reactor.

La incorporación de deceno corresponde a un valor entre 75% y 85% del valor de incorporación promedio de los otros comonomeros, a concentraciones similares en el reactor. No se encuentra una explicación convincente para este fenómeno, ya que en literatura no se ha encontrado reportada una dificultad adicional para la copolimerización de 1-deceno con propileno, ni

tampoco un comportamiento atípico de este comonomero, atribuible por ejemplo a su longitud de cadena. En el presente estudio, comonomeros de cadena más corta (1-octeno) y más larga (1-dodeceno) presentaron mayor incorporación. Como se verá más adelante, en el caso de copolímeros sindiotáticos de propileno con 1-deceno, la incorporación siguió la tendencia de los demás comonomeros.

La isomerización de alquenos es un proceso catalizado por complejos de metales de transición, como Pd, Ni, Pt o Ru; sin embargo se postula que podría ser inducido por la temperatura que se alcanza durante la purificación del 1-deceno, por destilación con vacío. La isomerización de alquenos lineales ocurre por enlace de un protón al doble enlace, formación de carbocatión y posterior abstracción del protón, pudiendo obtenerse isómeros cis y trans⁷⁶, como se muestra en la Figura 4.5 para el caso del 1-buteno. La fuente de protones para la isomerización del 1-deceno puede ser la humedad ambiental; así, parte del 1-deceno se transformaría en 2-deceno, que es menos reactivo a la polimerización por efecto estérico; la cantidad de 1-deceno disponible para reaccionar con el propileno sería entonces inferior a la concentración supuestamente presente en el reactor.

Esto explicaría la baja incorporación alcanzada en la copolimerización de propileno con 1-deceno con el catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, pero el efecto descrito no se observa cuando se utiliza el catalizador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$. La diferencia radica en que no se habría utilizado suficiente sodio en la destilación del 1-deceno para las reacciones con $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, y ello permitió que la humedad ambiente afectara la destilación.

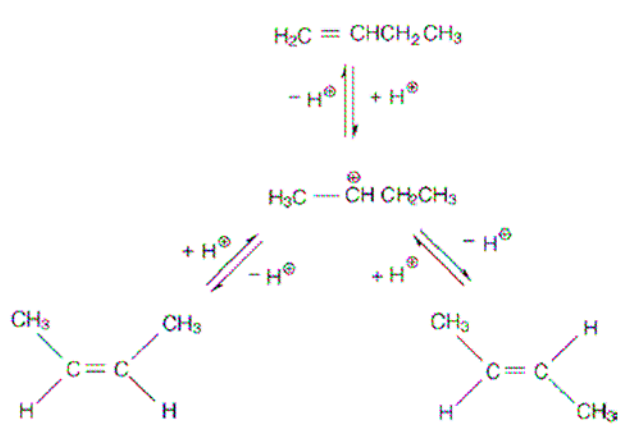


Figura 4.5: Esquema de la isomerización de 1-buteno a cis-2-buteno y trans-2-buteno⁷⁶.

La detección de la presencia de 2-deceno, aunque no se hizo, puede realizarse por espectroscopía infrarroja, ya que la flexión del enlace C-H fuera del plano da bandas intensas en la región $800 - 1.000 \text{ cm}^{-1}$, siendo su ubicación exacta dependiente de la naturaleza y del número de los sustituyentes, como también de la estereoquímica⁷⁷:

$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$910 - 920 \text{ cm}^{-1}$	$\text{cis-RCH}=\text{CHR}$	$675 - 730 \text{ cm}^{-1}$
	$990 - 1.000$		(variable)
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$880 - 900 \text{ cm}^{-1}$	$\text{trans-RCH}=\text{CHR}$	$965 - 975 \text{ cm}^{-1}$

4.1.3.2. Actividad Catalítica

La actividad catalítica, expresada como masa de copolímero por mol de catalizador, dividido por la presión (en bar) y el tiempo de reacción (en horas), presenta un aumento respecto de la homopolimerización, en el caso de copolímeros de propileno con 1-octadeceno, 1-hexeno y 1-octeno; al aumentar posteriormente la concentración de comonómero, hay un descenso de la actividad respecto de la homopolimerización, como ocurre también en el caso de 1-dodeceno y 1-tetradeceno (Figura 4.6).

En general, se produce una disminución de la actividad catalítica al aumentar el largo de cadena del comonómero (para igual concentración de comonómero en el reactor), como se observa en la Figura 4.7; esto se atribuye a impedimentos estéricos provenientes del mayor tamaño de la ramificación de 1-deceno, 1-dodeceno o 1-tetradeceno. La excepción la constituyen el 1-octeno y el 1-octadeceno, comonómeros con los cuales se presenta un aumento en la actividad. La actividad en la copolimerización de propileno con 1-octadeceno resultó siempre superior a la de la homopolimerización, y también a la actividad en reacciones de propileno con los demás comonómeros. Este efecto sinérgico ha sido reportado para otros sistemas metalocénicos, en copolimerizaciones de etileno con α -olefinas⁷⁸.

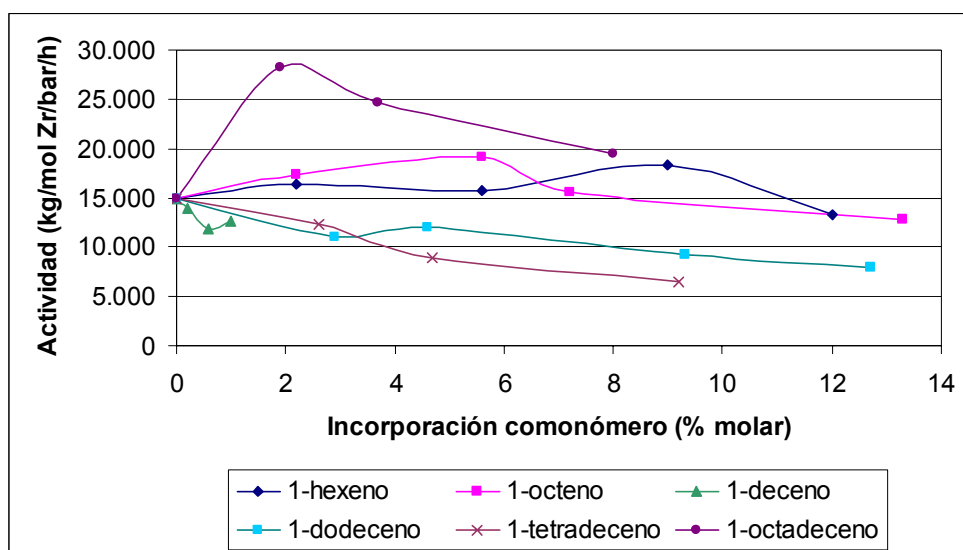


Figura 4.6: Dependencia de la actividad catalítica con la incorporación de comonómero en el polímero isotáctico.

En la copolimerización de etileno o propileno con α -olefinas, la introducción de la α -olefina siempre afecta la actividad catalítica⁷⁹. Esto es lo que se denomina el “efecto comonómero”, que se presenta de diferentes formas según las condiciones de polimerización y la naturaleza del catalizador. La observación general es que la actividad primero aumenta (hasta un valor máximo) y luego disminuye con el aumento de la concentración de comonómero⁸⁰, como ocurre en este sistema con 1-hexeno, 1-octeno y 1-octadeceno.

Varias explicaciones se han intentado para este comportamiento: por un lado, la presencia de comonomero y su incorporación aumentan la solubilidad del monómero en la fase líquida, aumentando también su velocidad de inserción, lo que se resume en una disminución de las limitaciones a la transferencia de masa; además, el comonomero activa nuevos sitios catalíticos por un aumento de la afinidad con el metaloceno⁸⁰.

Por otro lado, la coordinación del comonomero al sitio activo puede estabilizar la especie activa catiónica, debido a que el comonomero posee mayor capacidad como donador de electrones que el propileno⁷⁹; además, la velocidad de inserción del comonomero voluminoso en la cadena en crecimiento, es mucho más lenta que la del propileno, por impedimento estérico⁷⁹.

La actividad es entonces el resultado de la combinación de estos efectos, basada en la naturaleza del comonomero y las condiciones de polimerización. En el caso de la copolimerización de propileno con 1-hexeno, 1-octeno y 1-octadeceno, en que la actividad aumenta al incrementarse la concentración de comonomero en el reactor, predomina el efecto de solubilidad sobre el efecto estérico; la disminución posterior de la actividad con la mayor concentración de comonomero, es resultado del aumento de la probabilidad de coordinación e inserción del comonomero, y por lo tanto del efecto estérico.

En el caso de 1-dodeceno y 1-tetradeceno, en que la actividad disminuye al incrementar la concentración de comonomero, el efecto positivo de aumento de la solubilidad de monómero no alcanza a contrarrestar el efecto negativo de la velocidad de inserción más lenta del 1-dodeceno y 1-tetradeceno.

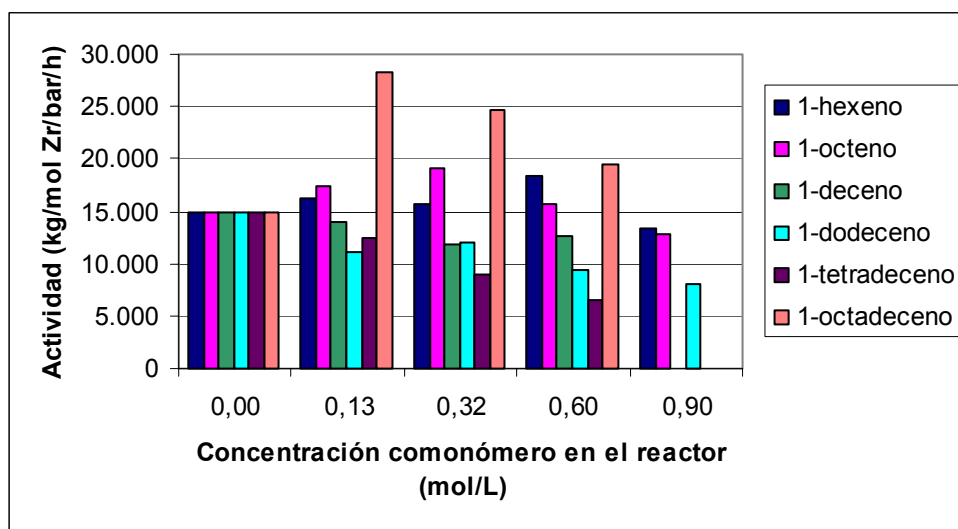


Figura 4.7: Efecto del tipo y concentración de comonomero en el reactor, en la actividad catalítica.

4.1.3.3. Peso Molecular

El peso molecular presenta un descenso sostenido cuando aumenta la incorporación de comonómero, para todos los comonómeros estudiados, como se observa en la Figura 4.8.

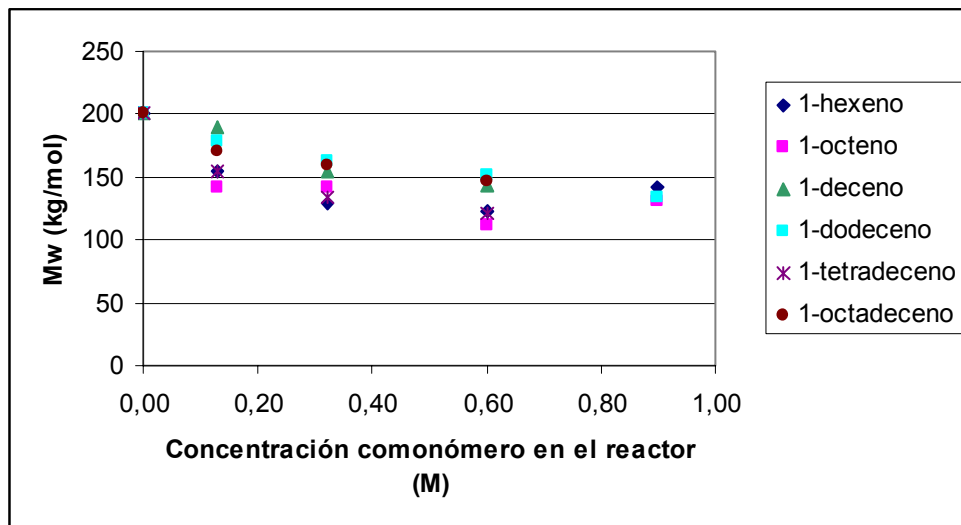


Figura 4.8: Efecto de la concentración de comonómero en el reactor en el peso molecular del copolímero isotáctico.

Como la disminución en el peso molecular con la incorporación de comonómero es independiente de la longitud de cadena del comonómero, se puede plantear que la presencia de α -olefina favorecería las reacciones de terminación de cadena por sobre las de propagación.

Las reacciones de terminación de cadena posibles para la polimerización de propileno son de eliminación de β -hidrógeno (o de β -CH₃), de transferencia al MAO y al monómero. Si bien no se hizo un análisis para determinar cuál es la reacción de transferencia predominante en este caso, vale la pena presentarlas con algún detalle.

En la eliminación de hidrógeno β (Figura 4.9), el centro metálico abstrae un átomo de hidrógeno enlazado al carbono β de la cadena de polímero en crecimiento, formando un enlace Zr-H y dejando un polímero con una insaturación como final de cadena (P representa a la cadena de polímero).

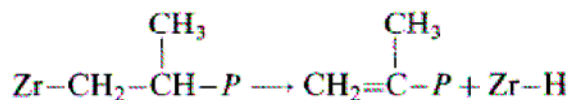


Figura 4.9: Terminación de cadena por eliminación de hidrógeno β .

El mecanismo de eliminación de β -CH₃ se ha establecido recientemente⁸¹ para la polimerización de propileno. En este mecanismo el centro metálico abstrae el grupo CH₃ del carbono β de la cadena polimérica, en vez de un átomo de hidrógeno, formándose un enlace Zr-CH₃ y resultando un polímero con terminación alílica (Figura 4.10).

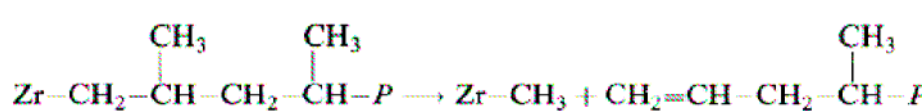


Figura 4.10: Eliminación de β -CH₃.

Si la terminación es por transferencia al monómero, como en la Figura 4.11, siempre hay eliminación de hidrógeno β , pero esta vez el hidrógeno es transferido al monómero y no al metal; esto ocurre simultáneamente con la inserción de la olefina en el centro activo, sin formación del enlace Zr-H. También queda un polímero insaturado.

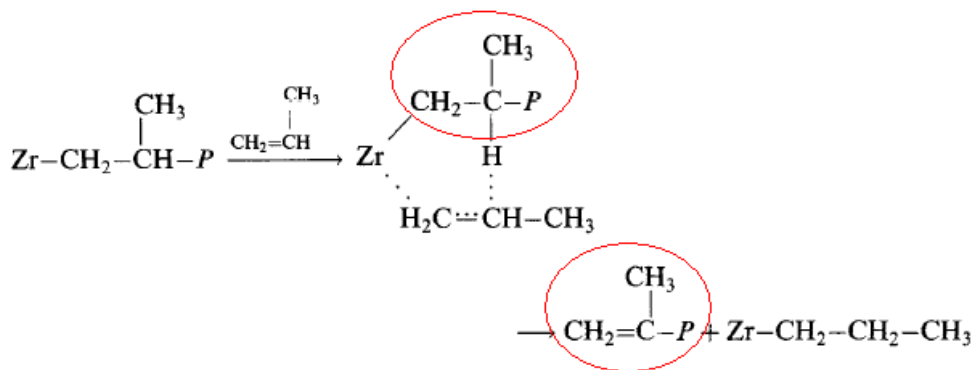


Figura 4.11: Transferencia al monómero.

Finalmente, si la transferencia es al MAO (Figura 4.12), la cadena de polímero en crecimiento (que está unida a un centro activo), se intercambia con el grupo metilo de una molécula de MAO, formando un enlace Zr-CH₃ y una cadena de polímero que termina en Al.

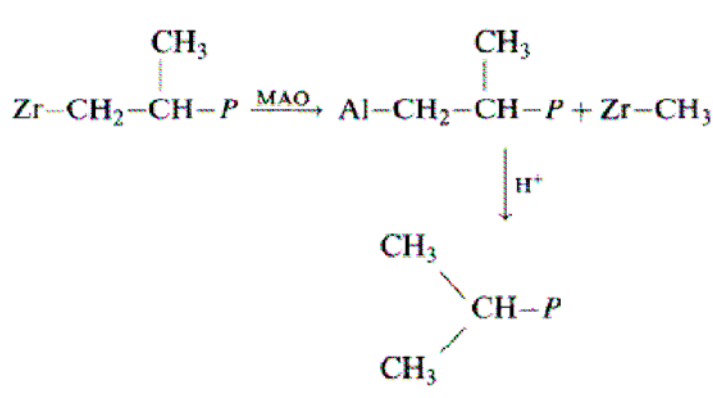


Figura 4.12: Transferencia al cocatalizador (MAO).

Aunque no se realizó, un análisis de grupos terminales del polímero podría dilucidar cuál es el mecanismo de transferencia predominante. Sin embargo, Alt et al.⁸² establecen que el principal mecanismo de terminación de cadena en estos casos es de transferencia de hidrógeno β al monómero.

4.1.3.4. Propiedades Térmicas y Tacticidad

Propiedades térmicas

La temperatura de fusión de los copolímeros presenta un descenso con respecto al homopolímero, cuando aumenta el contenido de comonómero. En la Figura 4.13 se ha representado las curvas correspondientes al segundo calentamiento de un análisis de calorimetría diferencial de barrido, a una velocidad de 10 °C/min, para PP homopolímero y copolímeros de propileno y 1-hexeno. Se observa que al aumentar el contenido de comonómero en la cadena, no sólo decrece la temperatura de fusión, sino también la entalpía, y con ella la cristalinidad del polímero.

De curvas análogas a las de la Figura 4.13 para copolímeros con las otras α -olefinas, se obtienen los datos de temperatura de fusión y entalpía, que se han tabulado en la Tabla 4.3.

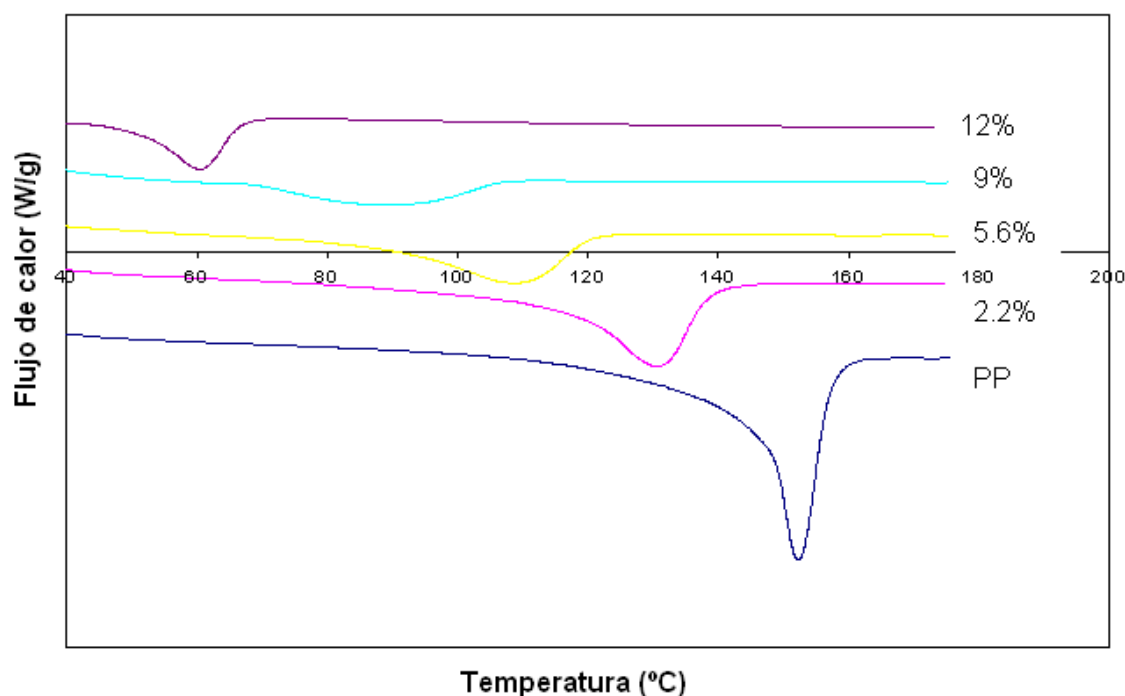


Figura 4.13: Efecto del contenido de comonómero en la temperatura de fusión de copolímeros propileno/1-hexeno. Curvas DSC correspondientes al segundo calentamiento, a velocidad de 10 °C/min. Se indica el porcentaje molar de incorporación de 1-hexeno.

Para los comonómeros y el rango de incorporación estudiado, hay un descenso sostenido de la temperatura de fusión cuando aumenta la presencia de comonómero en la cadena, independientemente del tipo de comonómero, como se muestra en la Figura 4.14. Para incorporaciones bajas (inferiores a 3%), la relación entre la temperatura de fusión y el porcentaje de incorporación de comonómero es prácticamente una línea recta para todos los comonómeros, descrita por la ecuación 4.4, con un buen ajuste dado por un factor de correlación de 0,96.

$$T_m (\text{°C}) = -9,8368 \times \text{incorporación (\% molar)} + 149,61 \quad [4.4]$$

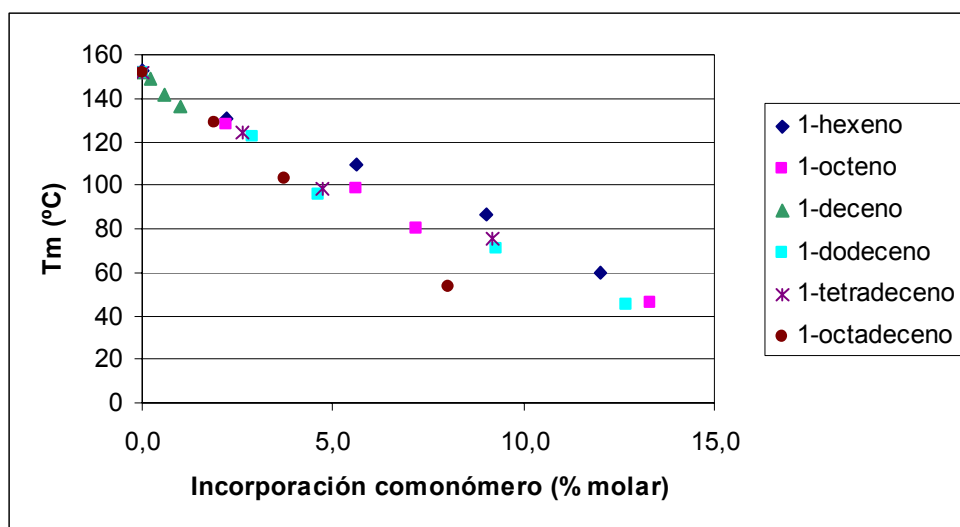


Figura 4.14: Efecto del contenido de comonómero en la temperatura de fusión de copolímeros propileno/1-olefinas.

Al aumentar la presencia de comonómero, esta linealidad se distorsiona, y se distingue una recta con diferente inclinación para cada comonómero; el conjunto de ecuaciones 4.5 permite relacionar la temperatura de fusión (T_m) con la incorporación molar de comonómero, para cada comonómero, con un buen factor de correlación (R^2). Estas rectas se han graficado en la Figura 4.15, y se pueden utilizar para estimar la incorporación de comonómero, simplemente midiendo la temperatura de fusión. En general, la pendiente de la recta se hace más negativa al crecer la cadena de comonómero.

1-hexeno	$T_m = -7,4054 \times \text{incorporación (\% molar)} + 150,2$	$R^2 = 0,996$
1-octeno	$T_m = -7,9659 \times \text{incorporación (\% molar)} + 145,89$	$R^2 = 0,977$
1-deceno	$T_m = -16,186 \times \text{incorporación (\% molar)} + 152,03$	$R^2 = 0,999$
1-dodeceno	$T_m = -8,1336 \times \text{incorporación (\% molar)} + 145,19$	$R^2 = 0,972$

$$\text{1-tetradeceno } T_m = -8,3457 \times \text{incorporación (\% molar)} + 146,68$$

$$R^2 = 0,956$$

$$\text{1-octadeceno } T_m = -12,424 \times \text{incorporación (\% molar)} + 151,49$$

$$R^2 = 0,998$$

[4.5]

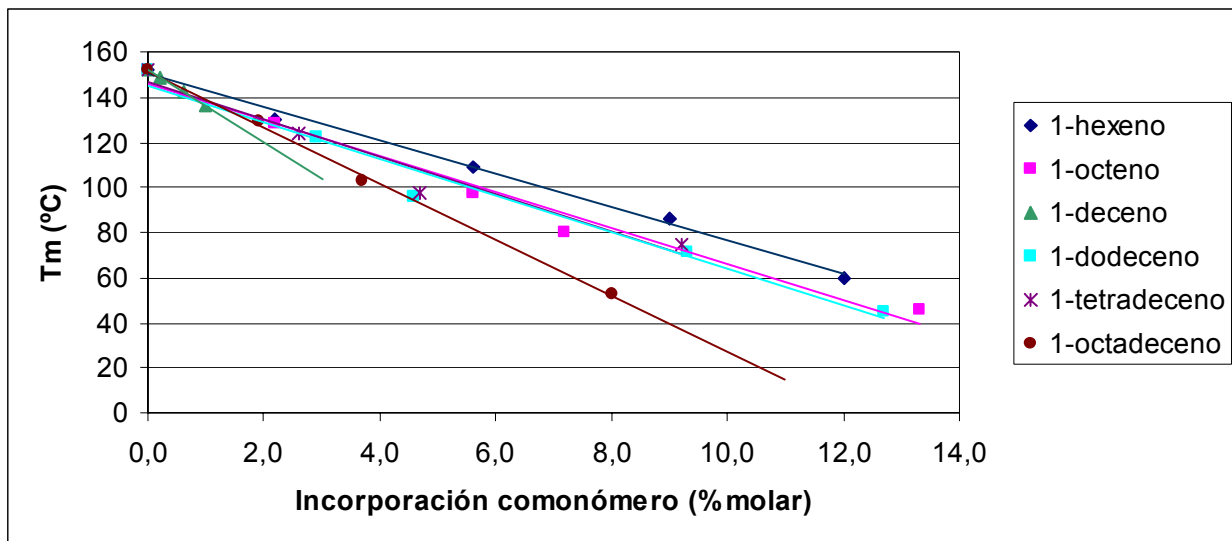


Figura 4.15: Linealidad de la dependencia de la temperatura de fusión de copolímeros propileno/1-olefinas con el contenido de comonómero.

Al aumentar el número de unidades de comonómero en el copolímero, así como la longitud de la cadena lateral del comonómero, se produce un descenso en la cristalinidad, cuantificado por el factor de cristalinidad f_c , como se ha mostrado en la Tabla 4.3.

Esto se debe a que la introducción de unidades de comonómero causa un deterioro en el ordenamiento de las cadenas de polímero, ya que los segmentos laterales no pueden incorporarse a la estructura cristalina del polipropileno⁸³. Segmentos de comonómero más largos inducen un aumento de las irregularidades en el polímero, y una disminución de la cristalinidad.

Tacticidad

La resonancia magnética nuclear de carbono 13 permite determinar la tacticidad de polímeros vinílicos como el polipropileno. La tacticidad del polipropileno se calcula a partir de las resonancias de los grupos metilo (CH_3), que aparecen en la zona entre 19 y 22 ppm.

Reemplazando cada unidad monomérica $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$ por el símbolo $\text{—} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$, la estructura zig-zag típica de la cadena de polipropileno se puede representar por una cadena de estos símbolos. Interesa la configuración relativa de los átomos de carbono terciarios, y en particular la de pares de unidades monoméricas consecutivas, denominadas diadas.

En las dos diadas de la Figura 4.16(a), los estereocentros tienen configuración relativa igual (meso, abreviado m) u opuesta (racemo, abreviado r). La Figura 4.16(b) corresponde a una sucesión infinita de diadas meso (polímero isotáctico), mientras que el diagrama (c) corresponde a una secuencia infinita de diadas racemo, o sea, un polímero sindiotáctico.

En la Figura 4.16(d) y (e), la línea punteada representa una unidad monomérica de configuración al azar. Una sucesión de diadas meso y racemo distribuidas al azar genera un polímero atáctico (d). Un polímero en que todas las unidades monoméricas pares tienen la misma configuración relativa, mientras que todas las impares tienen una configuración al azar, es llamado hemiisotáctico (e).

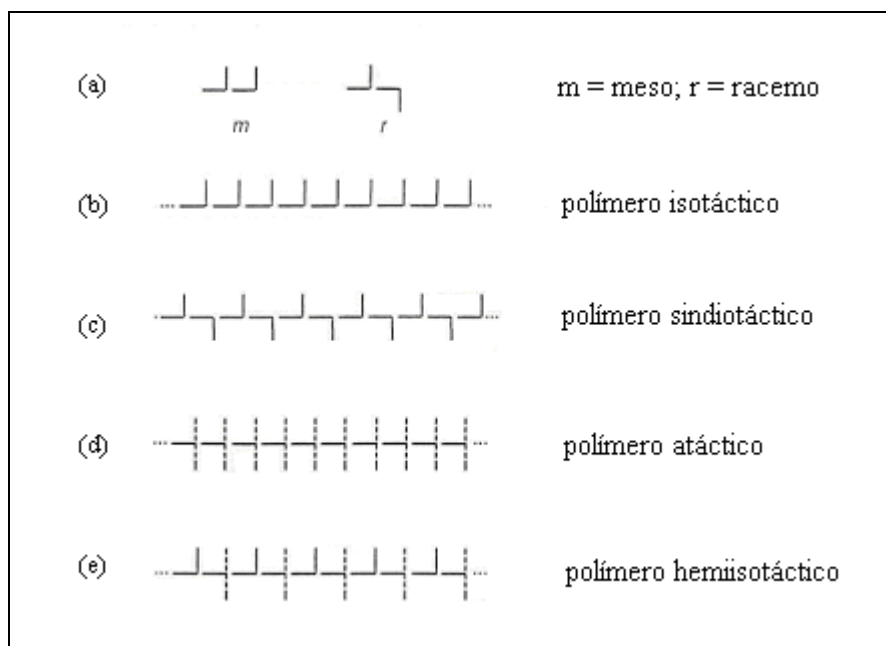


Figura 4.16: Diferentes configuraciones relativas de los átomos de carbono terciarios.

El número de estereosecuencias posibles para un segmento de cadena conteniendo n unidades monoméricas es de 2^{n-1} , y el número de secuencias observables (picos) es de⁸⁴:

$$2^{n-2} + 2^{1/2(n-2)} \text{ para } n \text{ par}$$

$$2^{n-2} + 2^{1/2(n-3)} \text{ para } n \text{ impar}$$

Si se considera dos unidades monoméricas insertadas, $n = 2$, y el de número de estereosecuencias de diadas observables es 2 (Figura 4.17):

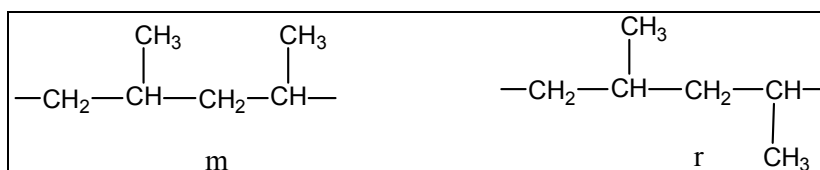


Figura 4.17: Configuraciones posibles de diadas para el polipropileno.

En el caso de pentadas, las estereosecuencias posibles son 16, y las observables, 10: mmmm, mmmr, mrrm, mmmr, rrrr, rrrm, rrrm, mmrr, rrrr, rrrr, rrrr. En la Tabla 4.4 se presentan los desplazamientos químicos de las diferentes pentadas.

Tabla 4.4: Desplazamiento químico de las pentadas en la región de los metilos para el polipropileno⁸⁴

Pentada	Desplazamiento Químico (ppm)	Pentada	Desplazamiento Químico (ppm)
mmmm	22,00-21,60	rrrr	20,66-20,43
mmmr	21,60-21,30	rrrr	20,43-20,16
rmmr	21,30-21,10	rrrm	20,16-19,82
mmrr	21,10-20,90	mrrm	19,82-19,60
mrmm+rmrr	20,90-20,66		

La Figura 4.18 muestra parte de espectros representativos de ¹³C-RMN, de PP iso y sindiotácticos, como también la cuantificación de las señales de algunas pentadas para el caso de los homopolímeros estudiados.

Las integrales de las pentadas son normalizadas, obteniéndose una fracción porcentual para cada pentada. A partir de las pentadas es posible obtener el porcentaje de triadas, mediante las siguientes ecuaciones:

$$mm = mmmm + mmmr + rmmr; mr = mmrr + mrmm + rmrr + mrrm; rr = rrrr + rrrm + mrrm \quad [4.6]$$

Si se desea expresar la taticidad en porcentaje de diadas, se utilizan las siguientes relaciones:

$$m = mm + \frac{1}{2} mr \quad y \quad r = rr + \frac{1}{2} mr \quad [4.7]$$

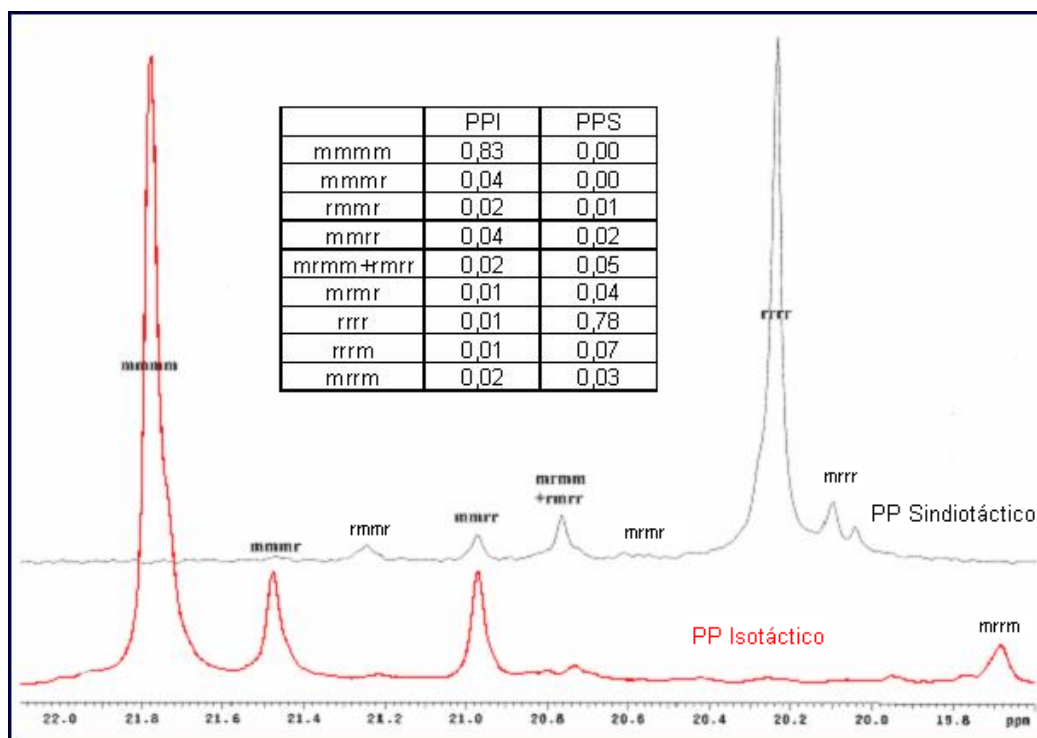


Figura 4.18: Espectros de ^{13}C -RMN, tomados a 75 MHz y 135 °C, para PP isotático y PP sindiotático (se muestra sólo la región de los metilos).

La estereorregularidad (o isotacticidad) del homopolímero isotático es de 83%, y la del homopolímero sindiotático, de 78% (ambas basadas en las pentadas).

Si se considera diadas como base, entonces la isotacticidad del PP isotático resulta ser de 98%; la tendencia general, para todos los comonómeros estudiados, es que la regularidad decrece al aumentar la incorporación de comonómero, como se observa en la Tabla 4.5 y en la Figura 4.19. Esto se explica porque la presencia de comonómero promueve un aumento en el número de estereodefectos, al inducir, mediante el impedimento estérico producido por la cadena lateral del comonómero, la orientación en la entrada de una nueva molécula de monómero. El efecto es mayor al crecer la incorporación de comonómero en la cadena.

Tabla 4.5: Efecto de la incorporación de comonómero en la tacticidad del copolímero (tacticidad basada en las diadas)

Muestra	Comonómero	Concentración comonómero (mol/L)	Incorporación (% molar)	Tacticidad
PPI	-	0,00	0,0	98,0
PPI-H4	1-hexeno	0,13	2,2	98,6
PPI-H1	1-hexeno	0,32	5,6	97,0
PPI-H2	1-hexeno	0,60	9,0	97,4
PPI-H3	1-hexeno	0,90	12,0	97,0
PPI-O4	1-octeno	0,13	2,2	97,0
PPI-O1	1-octeno	0,32	5,6	98,1
PPI-O2	1-octeno	0,60	7,2	95,1
PPI-O3	1-octeno	0,90	13,3	95,0
PPI-D1	1-deceno	0,13	0,2	97,5
PPI-D2	1-deceno	0,32	0,6	97,4
PPI-D3	1-deceno	0,60	1,0	96,9
PPI-Do1	1-dodeceno	0,13	2,9	96,9
PPI-Do2	1-dodeceno	0,32	4,6	97,2
PPI-Do3	1-dodeceno	0,60	9,3	97,4
PPI-Do4	1-dodeceno	0,90	12,7	97,2
PPI-T1	1-tetradeceno	0,32	4,7	96,0
PPI-T2	1-tetradeceno	0,60	9,2	97,3
PPI-OD1	1-octadeceno	0,13	1,9	97,3
PPI-OD2	1-octadeceno	0,32	3,7	95,5
PPI-OD3	1-octadeceno	0,60	8,0	97,7

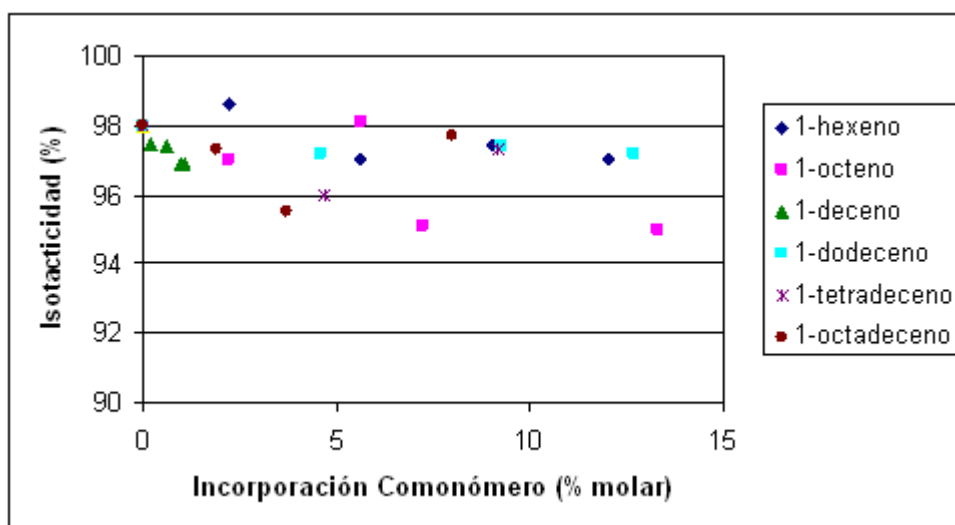


Figura 4.19: Efecto del comonómero en la tacticidad para copolímeros isotácticos.

4.1.3.5. Propiedades Mecánicas

Se realizaron ensayos de tracción - deformación al homopolímero y a los copolímeros con diferentes incorporaciones de 1-hexeno y de 1-octeno. Sólo fueron ensayados los copolímeros con estas dos α -olefinas pues se considera que todos los comonómeros presentan una tendencia similar en este tipo de ensayo mecánico^{85,86}. Además, tanto 1-hexeno como 1-octeno, por ser de cadena más corta, tienen posibilidad de ser utilizados comercialmente como comonómeros en la polimerización de olefinas.

Como mínimo unas cinco probetas de cada material fueron ensayadas; el espesor de las probetas fue del orden de 0,2 a 0,3 mm, y la velocidad del ensayo, 50 mm/min. Los resultados se presentan en las Tabla 4.6 y 4.7.

Tabla 4.6: Propiedades mecánicas de PP isotáctico y copolímeros con 1-hexeno

Muestra	Incorporación hexeno (% molar)	E (MPa)	Fluencia		Rotura	
			Esfuerzo (MPa)	Elongación (%)	Esfuerzo (MPa)	Elongación (%)
PPI	-	979	36	8	28	248
PPI-H4	2,2	656	25	10	30	443
PPI-H1	5,6	408	15	11	32	455
PPI-H2	9,0	190	6	15	28	594
PPI-H3	12,0	71	4	13	22	546

La Figura 4.20 muestra las curvas esfuerzo – deformación para PP homopolímero isotáctico y copolímeros de propileno con 1-hexeno. El homopolímero muestra el comportamiento típico de un material semicristalino por encima de su temperatura de transición vítrea: una zona elástica seguida por un repentino punto de fluencia, luego un proceso de deformación en frío, endurecimiento por deformación y finalmente rotura.

Se observa que las propiedades mecánicas del polímero se ven afectadas por la presencia de comonómero: el módulo de Young (E) disminuye a medida que aumenta la incorporación de comonómero, y el esfuerzo de fluencia decrece.

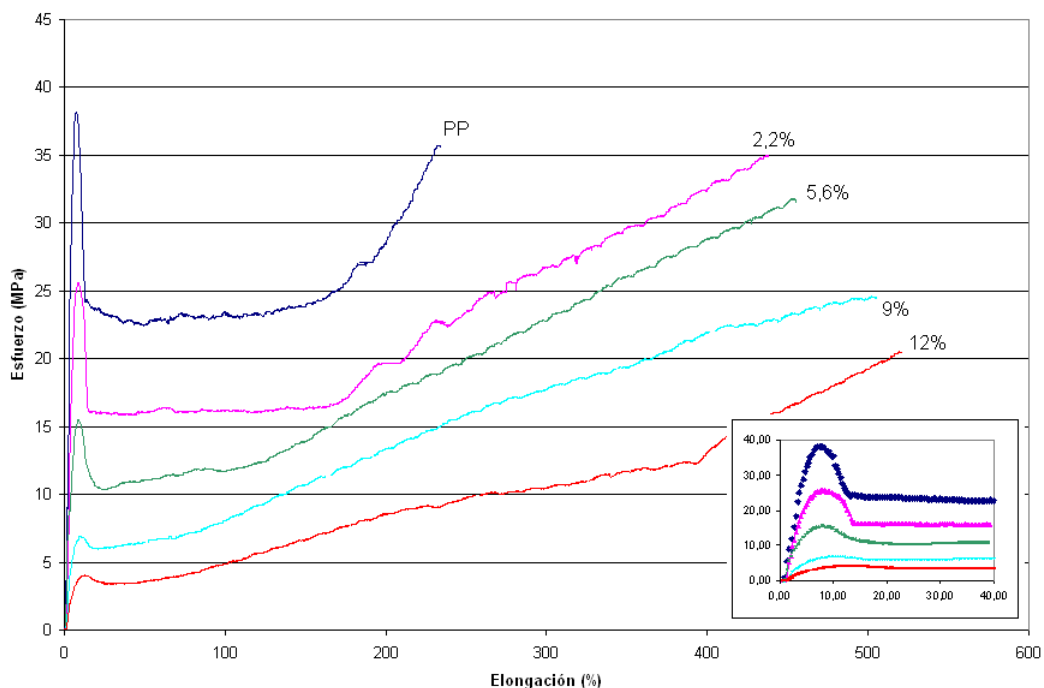


Figura 4.20: Curvas esfuerzo – deformación para copolímeros isotácticos de propileno con 1-hexeno, sometidos a ensayos de tracción.

En los copolímeros de propileno con 1-octeno se observa la misma tendencia que en los copolímeros con 1-hexeno (Figura 4.21). El módulo de Young (E) disminuye a medida que crece la incorporación de 1-octeno, así como el esfuerzo de fluencia. Esta disminución es más pronunciada en los copolímeros con 1-octeno que en aquellos con 1-hexeno, indicando que hay una influencia de la longitud de cadena del comonomero.

Como el tipo y la presencia de comonomero afectan la cristalinidad del polímero, entonces se puede afirmar que la respuesta mecánica del material se ve afectada por su cristalinidad.

Tabla 4.7: Propiedades mecánicas de PP isotáctico y copolímeros con 1-octeno

Muestra	Incorporación octeno (% molar)	E (MPa)	Fluencia		Rotura	
			Esfuerzo (MPa)	Elongación (%)	Esfuerzo (MPa)	Elongación (%)
PPI	-	979	36	8	28	248
PPI-O4	2,2	646	25	6	29	260
PPI-O1	5,6	287	13	6	28	311
PPI-O2	7,2	84	5	8	23	485

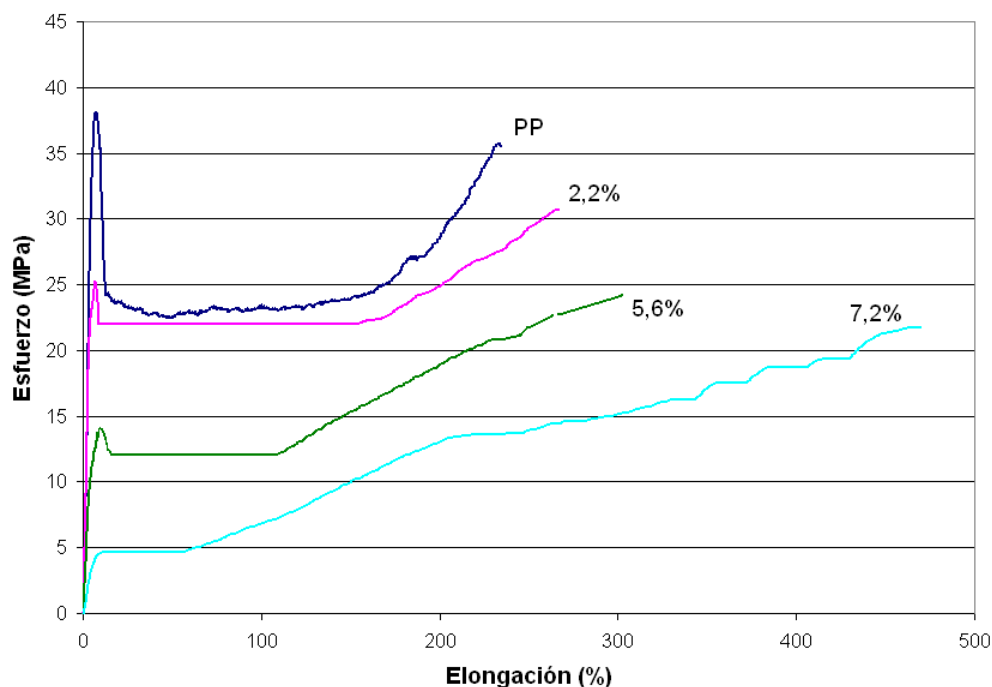


Figura 4.21: Curvas esfuerzo – deformación para copolímeros isotácticos de propileno con 1-octeno, sometidos a ensayos de tracción.

4.1.4. Polipropileno Sindiotáctico, Homopolímero y Copolímeros, sintetizados usando el sistema catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Cuatro de los seis comonómeros fueron escogidos para continuar el estudio de copolimerización, ahora con el catalizador sindioselectivo: 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-octadeceno. Las reacciones de homo y copolimerización fueron realizadas en el sistema descrito en la sección 3.3.1.

Los resultados para homopolímeros y copolímeros sindiotácticos de propileno con 1-olefinas se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Efecto de la concentración y tipo de comonómero en las propiedades de copolímeros sindiotácticos, obtenidos utilizando el catalizador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$

Muestra	Comonómero	Concentración comonómero (mol/lt)	Actividad (kg/mol Zr/bar/h)	Mw (kg/mol)	% incorporación	Tacticidad (%)
PPS	-	0	8.200	288	-	93,1
PPS-H1	1-hexeno	0,13	7.800	253	3,4	91,4
PPS-H2	1-hexeno	0,32	6.200	241	8,0	86,7
PPS-H3	1-hexeno	0,65	5.800	214	18,5	77,7
PPS-O1	1-octeno	0,13	6.700	222	3,3	90,0
PPS-O2	1-octeno	0,32	5.600	185	8,6	88,5
PPS-O3	1-octeno	0,48	6.700	231	12,6	83,0
PPS-O4	1-octeno	0,64	3.500	181	16,8	81,7
PPS-D1	1-deceno	0,13	7.400	282	3,1	90,2
PPS-D2	1-deceno	0,32	3.300	259	7,5	88,5
PPS-D3	1-deceno	0,6	3.700	215	13,1	83,8
PPS-OD1	1-octadeceno	0,13	8.700	278	2,7	90,0
PPS-OD2	1-octadeceno	0,32	7.200	228	6,9	88,6
PPS-OD3	1-octadeceno	0,6	3.800	258	10,5	85,3

Condiciones de reacción: presión de propileno (relativa): 2 bar; moles de Zr en el reactor: $2,5 \times 10^{-6}$, $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-6}$ mol/L, Al/Zr = 1000, T = 55 °C, tiempo de reacción: 30 min.

4.1.4.1. Incorporación de Comonómero

Se presentan, de manera ilustrativa, en las Figuras 4.22 y 4.23, los espectros del PP sindiotáctico y de un copolímero propileno/1-hexeno (con una incorporación de 18,5%), respectivamente. La aparición de nuevas señales indica la presencia de α -olefina en la cadena. Las señales más relevantes para cuantificar la incorporación de comonómero están en torno a 32 ppm (grupo $-\text{CH}_2-$ de una ramificación aislada) y entre 33 y 34 ppm (carbono terciario).

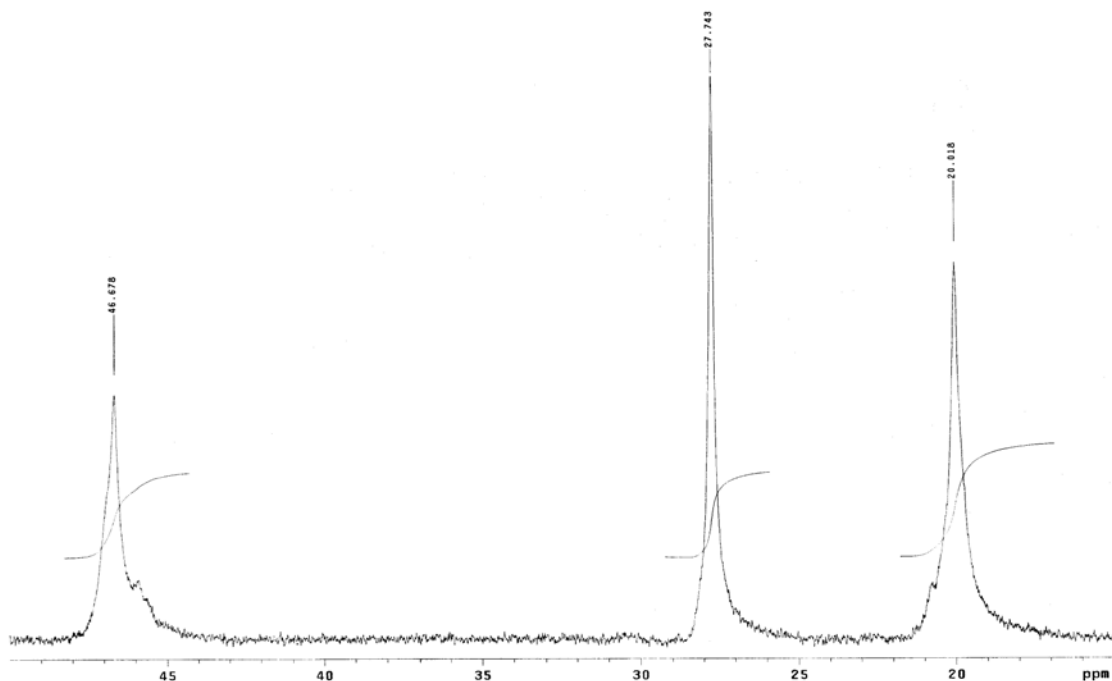


Figura 4.22: Espectro ^{13}C -RMN de PP sindiotáctico.

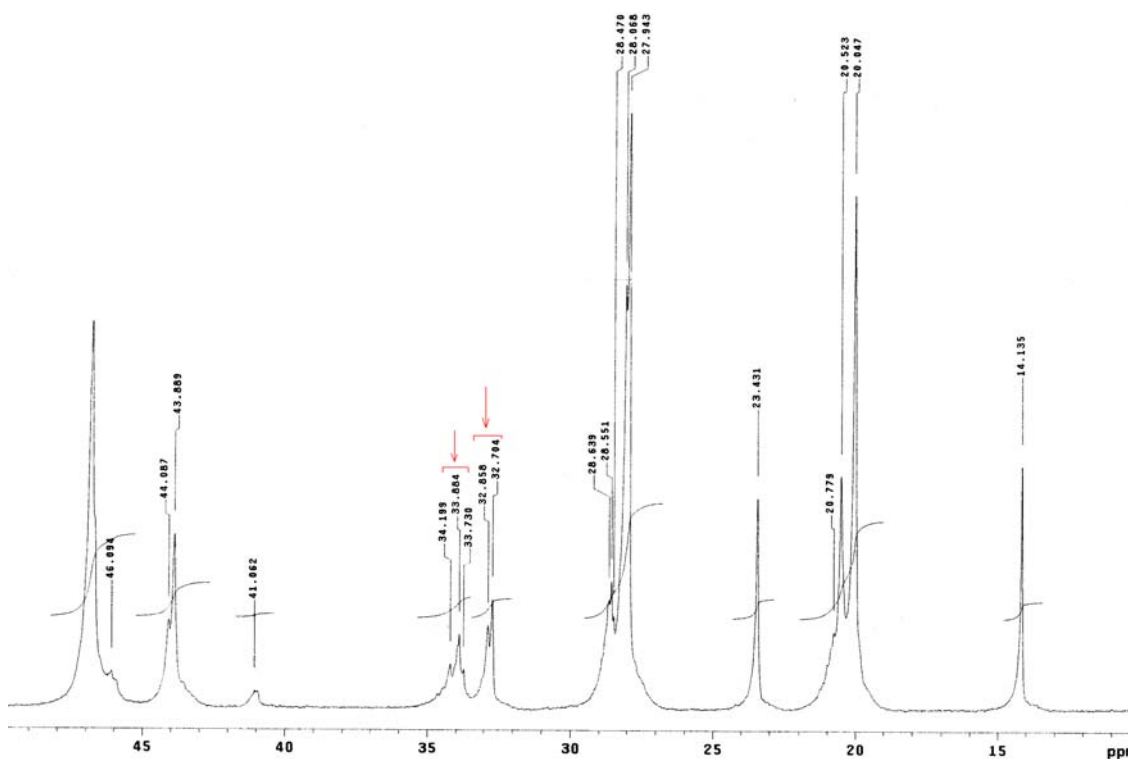


Figura 4.23: Espectro ^{13}C -RMN de copolímero sindiotáctico propileno/1-hexeno con 18,5% de incorporación.

Para todos los comonómeros estudiados fue posible incorporar comonómero en la cadena polimérica, como se muestra en la Figura 4.24.

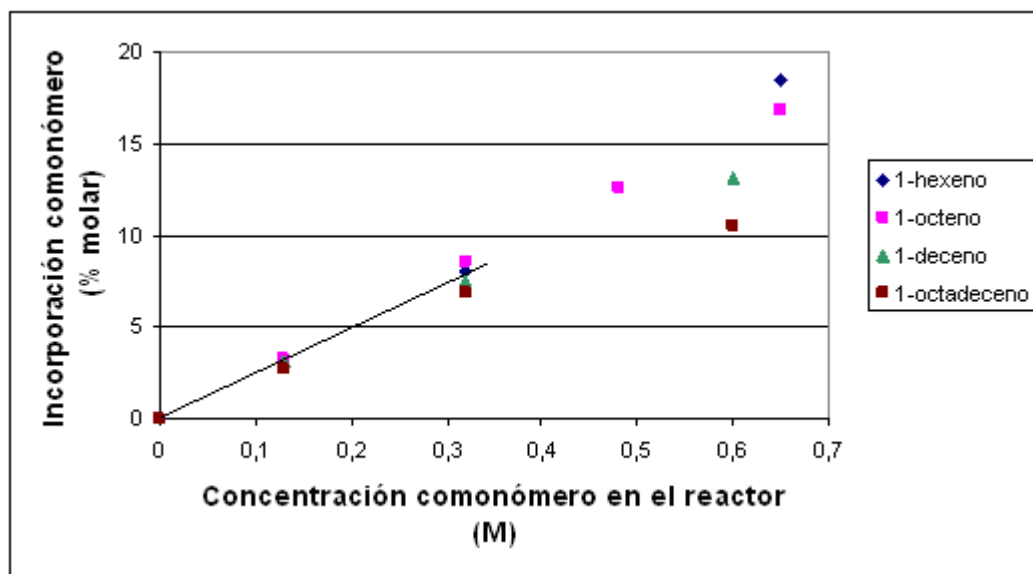


Figura 4.24: Dependencia de la incorporación de comonomero en el polímero sindiotáctico, con la concentración de comonomero en el reactor.

La relación entre la incorporación de comonomero en la cadena y la concentración de comonomero en el reactor es lineal para todos los copolímeros estudiados, y para concentraciones hasta 0,32 M responde a la ecuación 4.8, con un factor de correlación de 0,97.

$$\text{Incorporación (\% molar)} = 24,275 \times \text{concentración (M)} - 0,0216 \quad [4.8]$$

A mayor concentración de comonomero, se puede ajustar una línea recta para cada comonomero; éstas corresponden al conjunto de ecuaciones 4.9.

1-hexeno

$$\text{Incorporación (\% molar)} = 28,435 \times \text{concentración (M)} - 0,3446 \quad R^2 = 0,996$$

1-octeno

$$\text{Incorporación (\% molar)} = 26,008 \times \text{concentración (M)} + 0,0414 \quad R^2 = 0,999$$

1-deceno

$$\text{Incorporación (\% molar)} = 21,808 \times \text{concentración (M)} + 0,2004 \quad R^2 = 0,998$$

1-octadeceno

$$\text{Incorporación (\% molar)} = 17,591 \times \text{concentración (M)} + 0,4075 \quad R^2 = 0,983$$

[4.9]

A diferencia de lo descrito en la sección 4.1.3.1., para la polimerización con el catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, la incorporación del 1-deceno en la cadena polimérica sindiotáctica sigue la misma tendencia de los demás comonomeros, presentando incorporaciones similares.

4.1.4.2. Actividad Catalítica

La actividad catalítica en la polimerización de propileno, utilizando el catalizador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, es inferior a la obtenida cuando se utiliza el catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Esto se explica por una razón geométrica: la diferencia en el ángulo ligando – metal – ligando (α en la figura 2.17) entre los catalizadores. Resconi et al.⁸⁷ reportan para un catalizador similar a $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, (pero el sustituyente del grupo indenil en posición 2 es isobutil en vez de metil) un ángulo de 118° . Alt et al.⁸² han calculado el ángulo α para catalizadores del tipo $(\text{Flu-X-Flu})\text{ZrCl}_2$, (X corresponde al puente entre anillos fluorenil); cuando el puente es de tipo metilideno el ángulo mide del orden de 80° . A mayor ángulo se logra un aumento de la actividad catalítica, debido a que la entrada de monómero es facilitada, favoreciéndose entonces la inserción.

La actividad catalítica desciende (en general) al aumentar la incorporación de comonómero, respecto de la homopolimerización, como se muestra en la Figura 4.25. Predomina el efecto negativo del comonómero, en cuanto a que la inserción de éste se produce a menor velocidad que la del propileno. La excepción la constituye el 1-octadeceno, pues a baja concentración de comonómero hay un aumento en la actividad catalítica. Para comonómero de cadena larga a baja concentración, predomina el efecto de aumento de solubilidad y de velocidad de inserción; para los demás comonómeros y concentraciones superiores a 0,13 mol/L, predomina la estabilización del catión metalloceno y la velocidad de inserción disminuye.

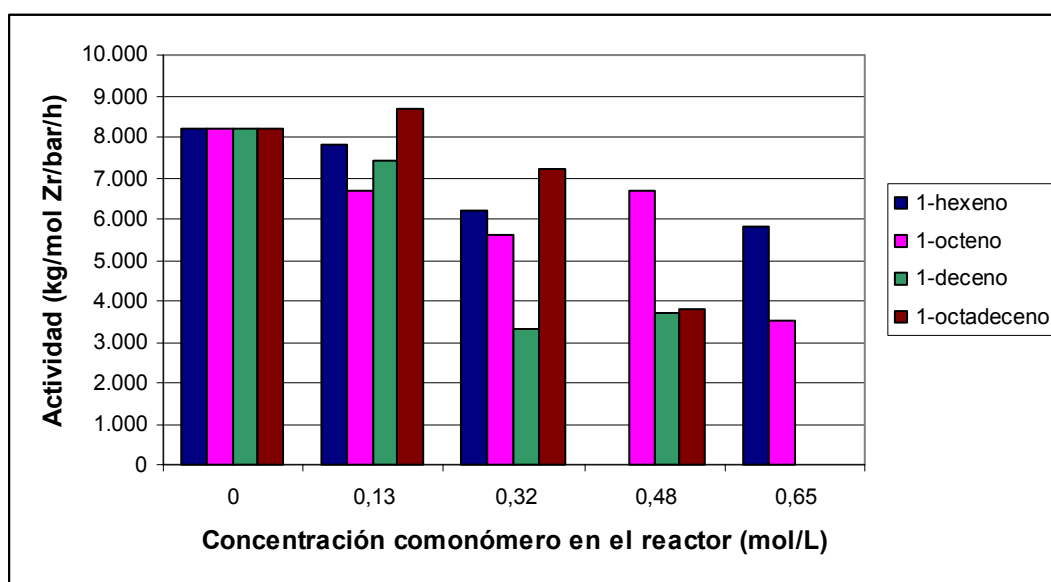


Figura 4.25: Efecto del tipo y concentración de comonómero en el reactor, en la actividad catalítica.

4.1.4.3. Peso Molecular

Los copolímeros obtenidos con el sistema catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ presentan un peso molecular promedio más alto que aquellos obtenidos con el sistema $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, debido a que en el primero, el metal está rodeado por un ambiente más congestionado, producto de la presencia de los anillos del grupo fluorenil, que impiden la transferencia de hidrógeno β y por lo tanto la terminación por transferencia de cadena.

El peso molecular de los copolímeros estudiados es siempre inferior al del homopolímero obtenido en las mismas condiciones de reacción, como se muestra en la Figura 4.26. No se puede modelar una tendencia clara, sin embargo, ya que se presentan oscilaciones en el comportamiento de cada comonómero.

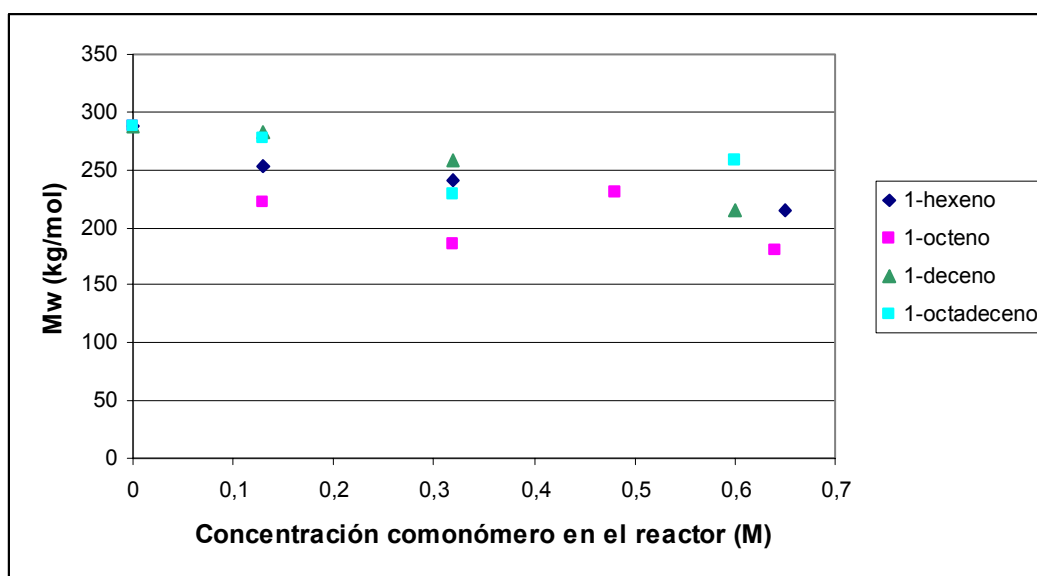


Figura 4.26: Efecto de la concentración de comonómero en el reactor, en el peso molecular del polímero sindiotáctico.

4.1.4.4. Propiedades Térmicas y Tacticidad

Propiedades térmicas

En un análisis de calorimetría diferencial de barrido, los copolímeros sindiotácticos presentan baja entalpía de fusión, lo que explica los bajos valores de cristalinidad presentados en la Tabla 4.9. En el caso de los copolímeros sindiotácticos de propileno con 1-deceno y 1-octadeceno, no se observan picos correspondientes a fusión a las condiciones del análisis, lo que indica que poseen muy bajo nivel de ordenamiento o cristalinidad.

Tabla 4.9: Propiedades térmicas de copolímeros sindiotácticos de propileno con 1-hexeno y 1-octeno

Muestra	Comonómero	Incorporación comonómero (% molar)	T _m (°C)	ΔH (J/g)	f _c	T _g (°C)
PPS	-	-	126	32	0,15	0,0
PPS-H1	1-hexeno	3,4	105	30	0,14	-0,4
PPS-H2	1-hexeno	8,0	86	5	0,02	-2,8
PPS-H3	1-hexeno	18,5	15	4	0,02	-4,5
PPS-O1	1-octeno	3,3	106	38	0,18	-5,0
PPS-O2	1-octeno	8,6	57	14	0,07	-9,0
PPS-O3	1-octeno	12,6	54	10	0,05	-9,7

Tal como ocurre con los copolímeros isotácticos, la temperatura de fusión disminuye cuando aumenta la incorporación de comonómero. Es sabido que el grado de tacticidad influye en la temperatura de fusión⁸⁸, y como se muestra más adelante, la tacticidad de los copolímeros disminuye significativamente con la incorporación de comonómero.

Durante el proceso de enfriamiento, ninguno de estos copolímeros exhibe una exoterma de cristalización apreciable, a la velocidad de 10 °C/min. Además, las curvas de segundo calentamiento no muestran cristalización en frío para ninguno de los copolímeros, y sólo se observa la transición vítrea.

La Figura 4.27 muestra una variación significativa de la temperatura de transición vítrea, tanto con el tipo de comonómero como con el contenido de éste.

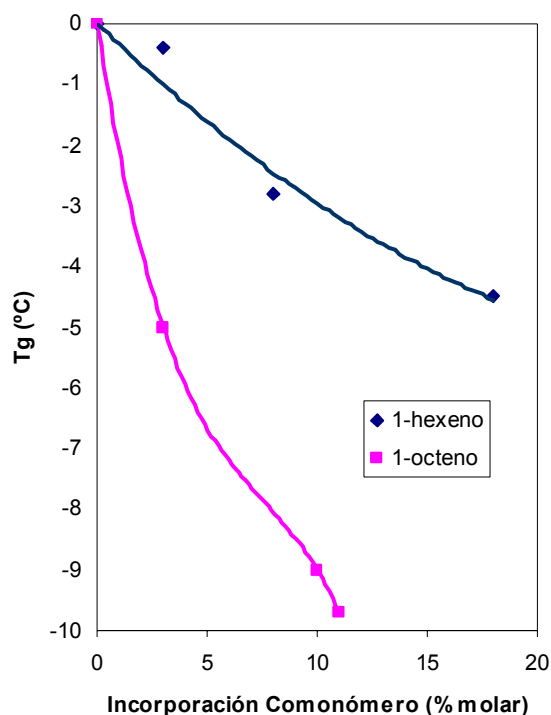


Figura 4.27: Dependencia de la temperatura de transición vítrea con el contenido de comonómero en copolímeros sindiotácticos.

Para la temperatura de transición vítrea de copolímeros con 1-hexeno y 1-octeno se ha ajustado las siguientes ecuaciones:

$$\text{1-hexeno} \quad T_g (\text{°C}) = 0,0055 \times \text{Inc}^2 - 0,3513 \times \text{Inc} \quad R^2 = 0,96$$

$$\text{1-octeno} \quad T_g (\text{°C}) = -0,0114 \times \text{Inc}^3 + 0,258 \times \text{Inc}^2 - 2,3378 \times \text{Inc} \quad R^2 = 1$$

[4.10]

Tacticidad

La estereorregularidad para el PP homopolímero sindiotáctico es de 93%, basada en las diadas. Esta decrece al incorporar comonomero, de la misma forma que en los copolímeros isotácticos, como se muestra en la Figura 4.28.

Es posible ajustar la ecuación de una recta a la variación de la sindiotacticidad con el contenido de comonomero en el polímero:

$$\text{Sindiotacticidad (\%)} = -0,7462 \times \text{Incorporación (\% molar)} + 93,165 \quad R^2 = 0,95 \quad [4.11]$$

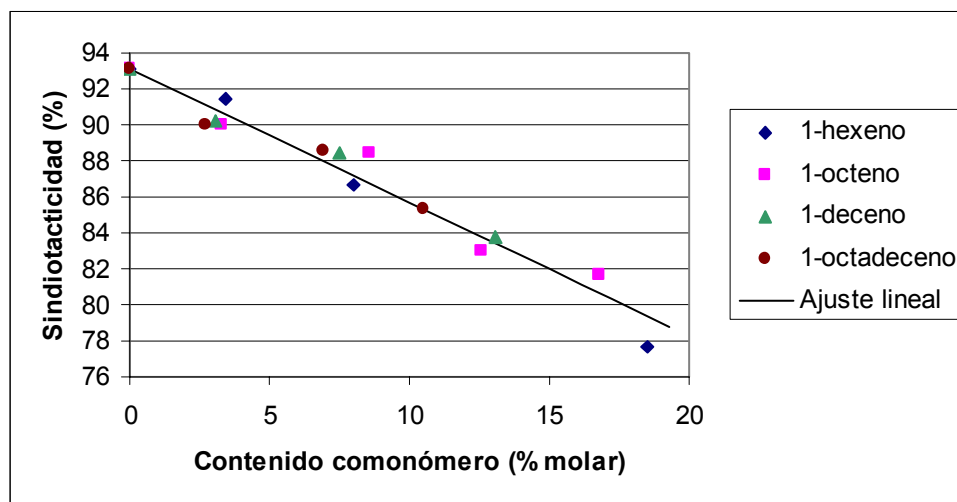


Figura 4.28: Efecto del comonomero en la tacticidad para copolímeros sindiotácticos.

Como ya se ha visto, comparando los dos catalizadores utilizados en la polimerización de propileno, se ha establecido experimentalmente que hay un efecto de la estructura del catalizador en las propiedades de los polímeros formados.

En la polimerización por coordinación, la poliolefina se genera por múltiples inserciones de olefinas en el enlace metal-carbono. La inserción de la olefina ocurre por apertura del doble enlace, inserción y migración de cadena, con un intercambio de las dos posiciones de coordinación disponibles en el centro metálico.

Múltiples inserciones de la misma enantiocara (*re* o *si*) producen una cadena de polímero con centros quirales de la misma configuración, es decir, un polímero isotáctico. Múltiples inserciones de enantiocaras alternadas producen un polímero con centros quirales de configuración alternada, o sea, un polímero sindiotáctico. Inserciones de enantiocaras aleatorias producen un polímero sin regularidad configuracional, es decir, un polímero atáctico.

Hay dos mecanismos que explican el control de estereorregularidad en polipropileno, dado por la selectividad de la enantiocara en la inserción de la olefina: control por término de cadena y control de sitio enantiomórfico⁸⁹. En el primero, la orientación de la cadena de polímero en crecimiento (dependiente de la última unidad monomérica insertada) es quien determina la orientación del monómero durante la inserción. El mecanismo predominante en catálisis por coordinación metalocénica es el segundo: control de sitio enantiomórfico, es decir, la inducción quiral viene de la asimetría del sitio de reacción.

La simetría impuesta por los ligandos alrededor del sitio activo determina la geometría para la coordinación e inserción del monómero, y consecuentemente, la orientación relativa del catalizador y la cadena de polímero en crecimiento. Se ha probado⁵ que en los catalizadores metalocenos, los centros quirales son la clave para la tacticidad del polímero. El metaloceno fuerza a la cadena de polímero a una conformación en particular, que minimiza la interacción estérica con los anillos; ésta determina la estereoquímica del monómero que se aproxima. Por eso es posible clasificar los metalocenos de acuerdo al tipo de PP que producen, basados en la simetría de los ligandos alrededor del sitio activo.

El catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ racémico posee simetría C_2 como en la Figura 4.29; los dos sitios activos son equivalentes (son homotópicos, es decir, prefieren la misma enantiocara el monómero); la propagación de cadena es por lo tanto isotáctica.

En el catalizador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, que posee simetría C_s , un sitio catalítico favorece la inserción de una enantiocara específica del propileno, mientras que en el otro sitio se inserta preferencialmente la cara opuesta. Así, gracias a la migración de cadena los sitios activos se alternan, y el polímero resulta sindiotáctico.

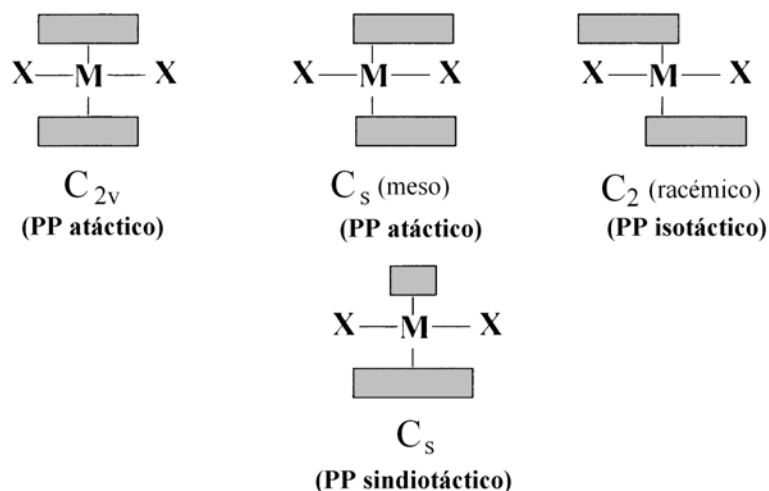


Figura 4.29: Simetría de los catalizadores metalocenos para la síntesis de PP con diferentes estereorregularidades.

En el catalizador sindioselectivo, la incorporación de comonomero aumenta los esteroerrores, producidos probablemente por una migración de cadena al sitio de coordinación opuesto antes de que la siguiente unidad de monómero se haya insertado. Esto se debe a la mayor afinidad del comonomero con el catalizador, debido al mayor efecto electrón donador de esta olefina respecto al propileno.

4.1.4.5. Propiedades Mecánicas

Algunos copolímeros sindiotácticos de propileno con 1-hexeno y 1-octeno, con diferentes porcentajes de incorporación de comonomero, fueron sometidos a ensayos de tracción. Se escogió estos dos comonomeros porque son los que potencialmente tienen mayor posibilidad de ser utilizados en la industria, debido a su bajo costo, comparando con comonomeros de cadena más larga. Los resultados se resumen en la Tabla 4.10; en la Figura 4.30 se muestra las curvas esfuerzo – deformación de estos copolímeros.

Tabla 4.10: Propiedades mecánicas de PP sindiotáctico y copolímeros

Muestra	Comonomero	Incorporación comonomero (% molar)	E (MPa)	Fluencia		Rotura	
				Esfuerzo (MPa)	Elongación (%)	Esfuerzo (MPa)	Elongación (%)
PPS	-	-	350	13	13	22	575
PPS-H1	1-hexeno	3,4	185	9	16	17	645
PPS-H2	1-hexeno	8,0	65	4	28	3	135
PPS-O1	1-octeno	3,3	140	7	16	16	610
PPS-O2	1-octeno	8,6	25	2,5	14	6	785
PPS-O3	1-octeno	12,6	2	0,4	30	0,4	180

El homopolímero muestra el comportamiento típico de un polímero semicristalino: una zona elástica, seguida por un marcado punto de fluencia (transición de una zona de deformación elástica –reversible- a una zona de deformación plástica –irreversible-), deformación en frío y finalmente endurecimiento por deformación.

Las curvas muestran una disminución en el esfuerzo de tracción a medida que aumenta el porcentaje de incorporación de comonomero. El esfuerzo nominal cae significativamente después de la fluencia, y se mantiene en un valor constante durante la propagación del cuello.

La diferencia entre el esfuerzo en el punto de fluencia y el valor del esfuerzo que se alcanza durante la propagación del cuello, disminuye al aumentar la cantidad de unidades de comonomero incorporadas. Se observa entonces un cambio del mecanismo de deformación al crecer la incorporación de comonomero, de “deformación en frío” a “deformación homogénea”.

Estas variaciones se relacionan con características estructurales del material, como la cristalinidad. Por consiguiente, el aumento del contenido de comonomero induce una disminución de la rigidez, y por lo tanto del módulo elástico, y del esfuerzo de fluencia en el copolímero.

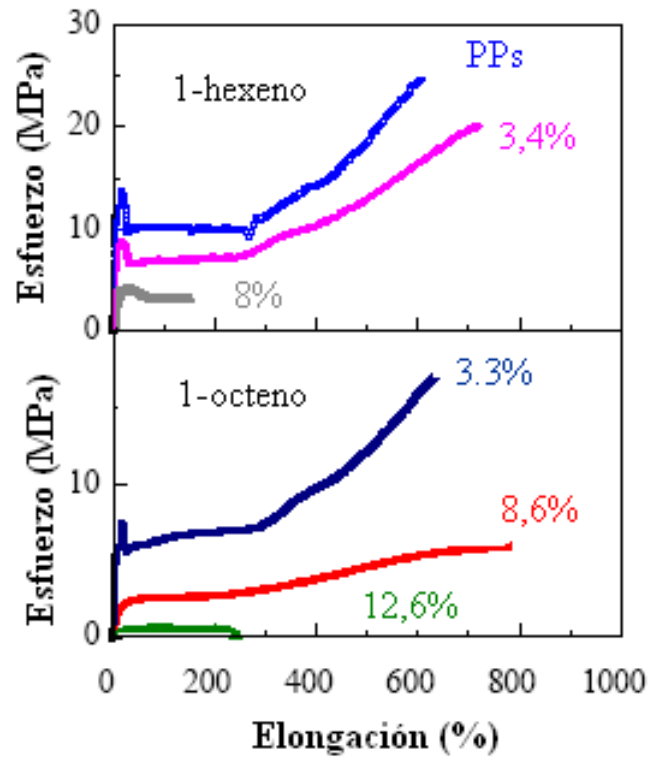


Figura 4.30: Curvas esfuerzo – deformación de copolímeros sindiotáticos de propileno con 1-hexeno y 1-octeno.

La longitud de las ramificaciones también afecta el valor del esfuerzo: copolímeros con 1-octeno presentan valores de esfuerzo inferiores a aquellos mostrados por copolímeros con 1-hexeno, con grados similares de incorporación.

4.2. SISTEMA HETEROGÉNEO

4.2.1. Soporte

Como soporte para todos los catalizadores heterogéneos se utilizó una sílica obtenida por precipitación de vidrio soluble, como se describe en la sección 3.2.1. Esta sílica fue analizada por el método BET, resultando ser mesoporosa, con tamaño promedio de poro de 32 Å, monomodal y sin microporos. El volumen de poro es de 0,43 cm³/g, y el área superficial varía entre 470 y 480 m²/g.

4.2.2. Caracterización del sistema catalítico

Existen variados estudios de la polimerización de etileno utilizando catalizadores soportados; parece haber consenso en el hecho que las actividades encontradas para catalizadores heterogéneos preparados por inmovilización directa del catalizador sobre el soporte, son muy inferiores a las de los mismos catalizadores homogéneos⁴⁸: entre 50% y 10% de la actividad del catalizador soluble¹⁶.

Por esta razón se inició un estudio utilizando sílica como soporte, en el que grupos “espaciadores” son colocados sobre la superficie de la sílica antes de soportar el catalizador, con el fin de aumentar la actividad catalítica. Esto ocurriría porque el espaciador ocupa algunos de los grupos hidroxilo superficiales, generando especies catalíticas más separadas, evitando así la desactivación bimolecular del catalizador⁹⁰, que es uno de los responsables de la disminución de la actividad.

Como es bien conocido que las interacciones sílica - catalizador se efectúan a través de los grupos silanol en la superficie⁹⁰, se investigó el comportamiento espectroscópico de dichos grupos por la técnica de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT). Este estudio permitió obtener información sobre el tipo y comportamiento de los grupos silanol presentes en la superficie de la sílica.

Con este objeto se evaluaron las bandas en la región entre 3.760 y 3.720 cm⁻¹, cuantificando los cambios de dichos grupos durante las reacciones de soporte y también su comportamiento ante la temperatura. Se evaluó el cambio en la intensidad y el área de las señales, tomando como patrón interno la banda en 1.870 cm⁻¹; esta vibración se asigna a los sobretonos de las vibraciones del esqueleto de la sílice (νSiOSi), la cual permanece constante ante cualquier cambio en el material⁹¹.

La Figura 4.31 muestra el espectro de la sílica pura, secada al vacío a una temperatura de 60 °C durante dos horas.

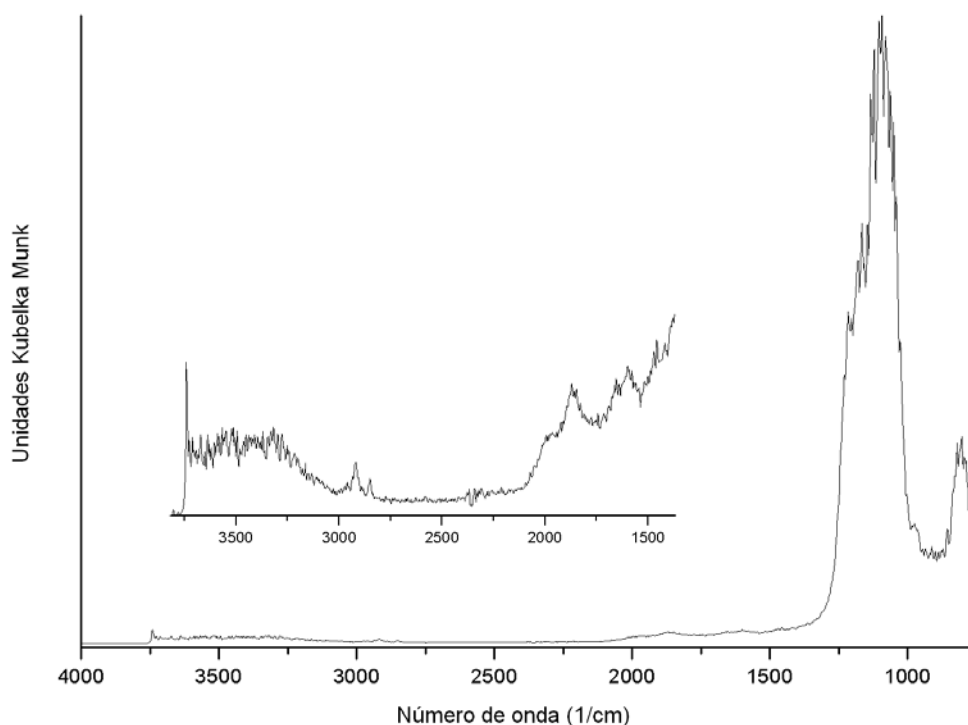


Figura 4.31: Espectro DRIFT de la sílica.

El número y disponibilidad de los grupos enlazantes en la superficie de la sílica dependen de la temperatura alcanzada en el tratamiento térmico⁹². Por esto, con el fin de observar el comportamiento de los grupos silanol, se obtuvieron los espectros DRIFT a diferentes temperaturas bajo un flujo de helio.

Los espectros DRIFT de la sílica a temperatura ambiente muestran (Figura 4.32) una señal en 3.745 cm^{-1} , correspondiente a grupos silanoles aislados (SiOH_i). Un hombro en 3.730 cm^{-1} se asignó a la presencia de grupos silanoles vecinales asociados por puentes de hidrógeno intramolecular (SiOH_a) y un banda muy ancha centrada en 3.500 cm^{-1} se asignó a las vibraciones de moléculas de agua adsorbidas en la superficie, lo que se confirma por la presencia de una señal en 1.650 cm^{-1} . El calentamiento del material muestra la desorción progresiva de las moléculas de la superficie por la disminución de las bandas centradas en 3.500 y 1.650 cm^{-1} . Estas desaparecen casi por completo desde los 50 °C y su intensidad permanece constante a temperaturas mayores. Este análisis justifica el tratamiento térmico de la sílica a 60 °C antes de su modificación, para eliminar la mayor parte del agua adsorbida.

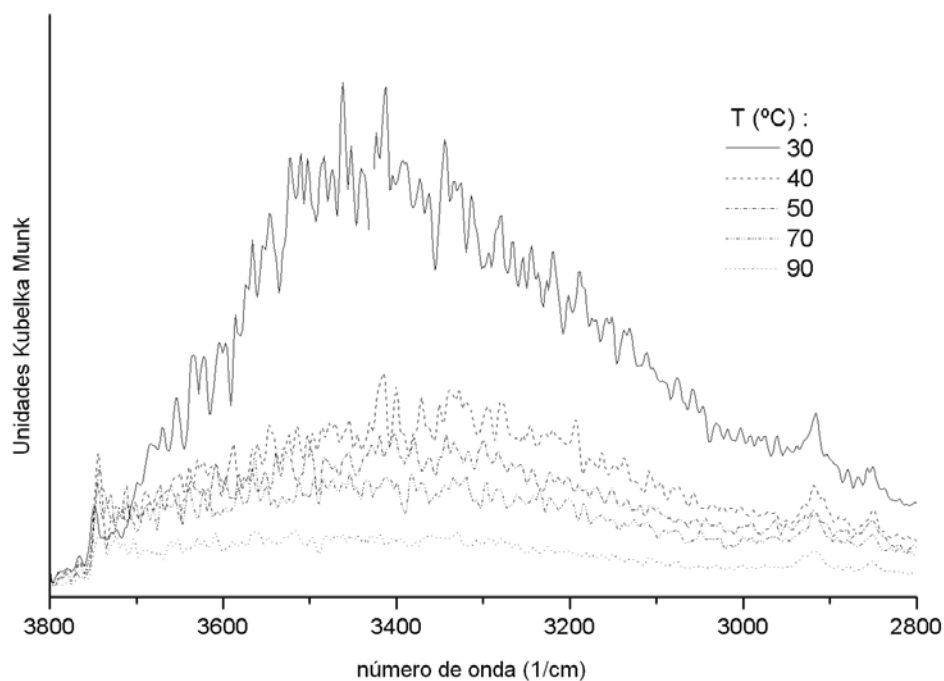


Figura 4.32: Espectros DRIFT de la sílica a diferentes temperaturas.

Se prepararon muestras de sílica modificada con SSO, con diferentes concentraciones de SSO respecto de la sílica, variando éstas entre 0,5 y 50%. Estas muestras fueron analizadas por DRIFT y XPS.

Tres diferentes relaciones SSO/sílica (0,5, 1 y 5% en peso) fueron analizadas por DRIFT, con el fin de identificar las interacciones entre el soporte y el espaciador; los espectros fueron obtenidos en atmósfera inerte.

Se observaron principalmente los cambios en las vibraciones que aparecen entre 3.800 y 3.400 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones O-H de los grupos SiOH, y entre 1.900 y 1.300 cm^{-1} , correspondientes al esqueleto de la sílica. La presencia del silsesquioxano soportado en la sílica se comprueba porque se observan señales del silsesquioxano en 1.598, 1.585, 1.494 y 1.463 cm^{-1} (Figura 4.33), cuya intensidad aumenta con el contenido de SSO en la sílica.

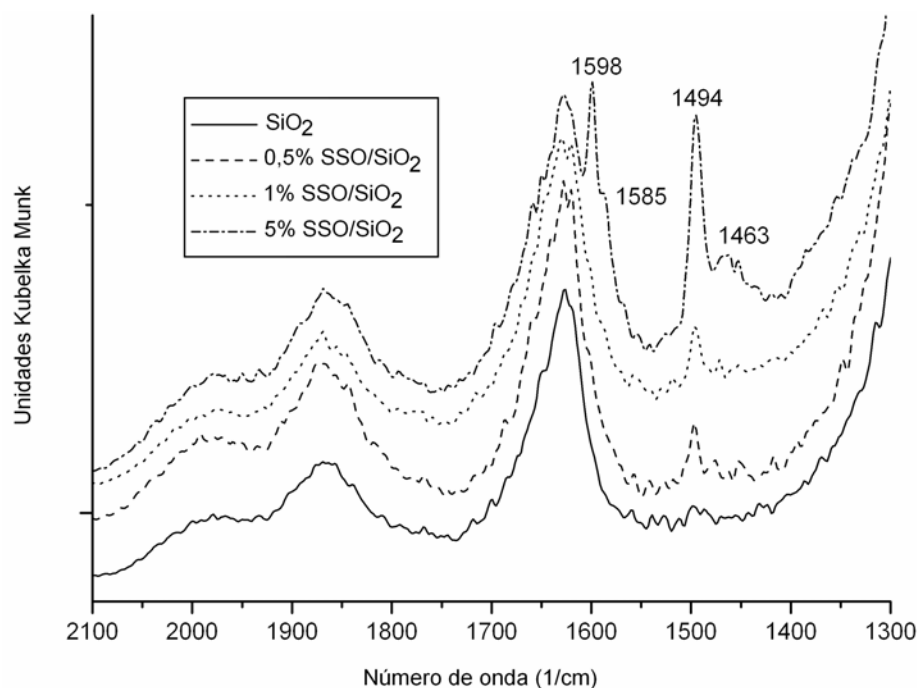


Figura 4.33: Espectros DRIFT de sílica modificada con silsesquioxano en diferentes concentraciones; se muestra las señales correspondientes al silsesquioxano.

El espectro DRIFT de la sílica modificada con SSO muestra un par de señales de baja intensidad en la región de 3.800 a 3.400 cm^{-1} , que se asignaron a la vibración de los SiOH: en 3.745 cm^{-1} la señal de los SiOH_i (grupos silanoles aislados) y en 3.730 cm^{-1} la señal correspondiente a los SiOH_a (grupos silanoles vecinales asociados por puentes de hidrógeno). Ambas señales disminuyen considerablemente con respecto a las de la sílica, lo que confirma que la unión del silsesquioxano a la sílica se efectúa a través de estos grupos.

Un estudio similar se realizó para el catalizador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ soportado sobre la sílica modificada con SSO; se utilizó una concentración de SSO de 5%, y una concentración de Zr de 0,5%.

El espectro DRIFT del sistema $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SSO}/\text{sílica}$ muestra una disminución significativa de las señales alrededor de 3.745 cm^{-1} . Además, la cantidad de SiOH total, calculada por integración del área bajo las señales a 3.745 cm^{-1} y 3.730 cm^{-1} , disminuye con respecto a la sílica modificada con SSO (sistema SSO/sílica). Esto parece indicar que el metaloceno se encuentra unido a los grupos SiOH de la superficie de la sílica, que no participan en la unión con el SSO.

Las muestras SSO/SiO₂ fueron analizadas por XPS. Se cuantificó la señal correspondiente al silicio (2p a $102,68\text{ eV}$). Esta aumentó casi linealmente con la cantidad de SSO en la muestra, indicando, al igual que los análisis DRIFT, que el SSO fue efectivamente adsorbido sobre la superficie de la sílica.

Muestras del catalizador soportado $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SSO}/\text{SiO}_2$, con 0,5% en peso de SSO respecto de la sílica y 0,5% en peso del catalizador respecto también de la sílica, fueron analizadas por XPS. El Zr (3d) del catalizador metaloceno presenta dos señales en el espectro

XPS, debido al acoplamiento de spin orbital de los electrones 3d del circonio: 182,0 - 183,0 ($3d^{5/2}$) y 185,0 - 186,0 ($3d^{3/2}$) eV. En la Tabla 4.11 se muestran sólo los datos correspondientes a la energía de enlace (BE) de los electrones $3d^{5/2}$ del Zr. La interacción del metaloceno con el SSO desplaza la energía de enlace hacia valores más altos, sugiriendo una disminución en la densidad electrónica sobre el átomo de circonio (éste se vuelve más positivo). En el caso del metaloceno soportado sobre sílica modificada con SSO, la presencia de dos señales en vez de una sugiere que hay dos diferentes tipos de átomos de Zr presentes en los catalizadores ($(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SSO}/\text{sílica}$): uno fijado a las ramas orgánicas del SSO (BE = 183,0 eV) y el otro enlazado a la superficie de la sílica (BE = 180,0 eV), o bien que los átomos de circonio están rodeados por dos ambientes diferentes, con diferente exposición de los sitios activos al medio de reacción.

Tabla 4.11: Energías de enlace de Zr $3d^{5/2}$ en $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$: puro, reaccionado con SSO y con sílica modificada

Sistema	Energía de Enlace (eV)
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ ^a	181,6
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SSO}$	182,9
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$ ^a	182,4
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SSO}/\text{SiO}_2$	180,0
	183,0

^a: datos reportados en ref. 67.

El silsesquioxano actúa entonces efectivamente como espaciador de las moléculas de metaloceno sobre la superficie de la sílica, por un lado ocupando una fracción de los grupos SiOH superficiales, y dejando menor cantidad de sitios disponibles para la unión del metaloceno; y por otro lado, disponiendo de nuevos sitios de asociación que son los grupos hidroxilo orgánicos del SSO, que de por sí se encuentran separados. Por lo tanto, al espaciarse los centros activos, debe evitarse la desactivación bimolecular y crecer la actividad catalítica en la polimerización.

4.2.3. Polimerización de Etileno

Se obtuvo PE con el catalizador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ homogéneo, soportado sobre sílica (0,3% en peso de Zr), y soportado sobre sílica modificada con SSO (0,5% en peso respecto de la sílica). Los resultados se muestran en la Tabla 4.12.

Se observa un 50% de aumento en la actividad del catalizador soportado sobre SSO/SiO₂, respecto de aquel soportado sobre SiO₂ sin modificar. La actividad de ambos sistemas soportados, sin embargo, es inferior a la del sistema homogéneo.

Tabla 4.12: Propiedades de los polietilenos obtenidos con sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos

Método	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Actividad (kg/mol Zr /bar/h)	Tm (°C)	fc
Metaloceno	157	2,1	12.310	136	0,74
Metaloceno/SiO ₂	429	1,9	3.500	137	0,54
Metaloceno/SSO/SiO ₂	444	1,8	5.420	139	0,62

Condiciones de reacción: presión de etileno (relativa) = 2 bar; moles de Zr en el reactor = 3×10^{-6} ; Al/Zr = 1.420; T = 60 °C; tiempo de reacción = 30 min.

Diferentes cantidades del catalizador metalloceno fueron soportadas sobre sílica modificada con diferentes cantidades de SSO. El porcentaje en peso de catalizador fue de 0,5, 1 y 3%, y el de SSO se varió entre 0 y 50% (ambos respecto de la sílica). El porcentaje de Zr efectivamente adsorbido sobre el soporte fue determinado por ICP.

Utilizando estos catalizadores homogéneos y soportados, se polimerizó etileno a la presión relativa de 2 bar. Los resultados se muestran en la Tabla 4.13. La temperatura de fusión de todos los polímeros presentados, determinada por DSC, se encuentra entre 136 y 137 °C, típica para el polietileno de alta densidad.

La actividad catalítica en la polimerización heterogénea, utilizando sílica sin modificar, se reduce al 30% de aquella obtenida en la polimerización homogénea. Esto se atribuye a la presencia de la sílica como soporte, que actuaría como un ligando voluminoso; por estar cercano al centro activo, sería capaz de inhibir la coordinación de monómero.

Se observa que a mayor cantidad de Zr impregnado, hay un aumento en la actividad catalítica para todos los porcentajes estudiados de SSO, aunque la actividad es siempre menor que la obtenida con el catalizador homogéneo. Este comportamiento se puede visualizar claramente en la Figura 4.34; para cada concentración de circonio hay un máximo en la actividad catalítica, que aparece entre 5 y 10% de SSO. En todos los casos, para concentraciones de SSO superiores al 10% en peso se registra una disminución de la actividad catalítica. Esto puede deberse a una saturación de SSO en la superficie de la sílica, ya que demasiados grupos silanol estarían ocupados por unión al SSO, impidiendo la fijación del catalizador en la superficie de la sílica; además, el exceso de silsesquioxano, al estar libre (no enlazado a la sílica) competiría con la olefina por coordinarse con el metalloceno.

Tabla 4.13: Resultados de la polimerización de etileno con diferentes razones SSO/sílica y metalloceno/sílica

SSO (% peso)	Zr teórico (% peso)	Zr experimental (% peso)	Actividad (kg/mol Zr/bar /h)	\overline{M}_w (kg/mol)
homogénea	-	-	12.300	157
0	0,5	0,45	3.689	315
0,5	0,5	0,49	5.535	380
	1	0,62	5.960	347
	3	0,74	6.710	353
1	0,5	0,47	4.070	366
	1	0,60	6.000	361
	3	0,80	7.080	346
5	0,5	0,46	5.960	341
	1	0,65	7.830	315
	3	0,88	8.740	327
10	0,5	0,42	5.030	295
	1	0,75	6.160	305
	3	0,88	10.750	342
25	1	0,73	4.660	360
	3	0,95	6.650	345
50	0,5	0,48	600	380
	1	0,89	2.330	400
	3	1,63	5.140	376

Condiciones de reacción: presión relativa de etileno = 2 bar; T = 60 °C, moles de catalizador = 3×10^{-6} , Al /Zr = 1.420, velocidad de agitación = 1.000 rpm, tiempo de reacción: 30 min.

Se ha logrado un valor de actividad de 10.750 kg/mol Zr/bar/h para la polimerización de etileno, cuando el porcentaje de SSO sobre sílica es 10% y el contenido de Zr es de 0,88%, valor que es sólo un 12% inferior al de la actividad en la reacción homogénea. Este resultado representa un logro significativo en la catálisis heterogénea, pues autores que utilizan sílica modificada con diferentes espaciadores como soporte reportan actividades en la polimerización de etileno del orden de la mitad del valor obtenido para el sistema homogéneo^{50,90}.

Debido a la alta actividad de los catalizadores utilizados, no es posible establecer la morfología de los polímeros obtenidos ya que no se distingue micro ni macropartículas en el producto de reacción.

Es importante destacar que el peso molecular de los polietilenos obtenidos con catalizadores heterogéneos conteniendo SSO/sílica es aproximadamente el doble de aquel obtenido con el catalizador homogéneo en las mismas condiciones.

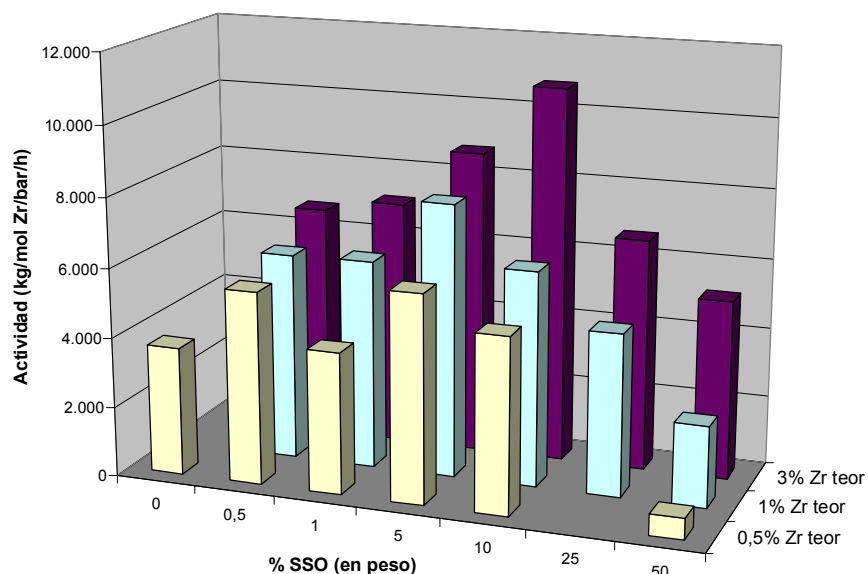


Figura 4.34: Variación de la actividad catalítica en la polimerización de etileno con el contenido de catalizador y de silsesquioxano.

4.2.4. Polimerización de Propileno

4.2.4.1. Homopolímeros

Se preparó catalizadores soportados para polimerización de propileno, por un método análogo al descrito para etileno. El metalloceno utilizado fue $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, cuyo desempeño en la polimerización homogénea ya se ha estudiado. La sílica fue modificada con SSO y luego impregnada con el metalloceno.

Contrario a lo que se esperaba, esta técnica no dio buenos resultados. Si bien la impregnación de catalizador fue exitosa (aproximadamente la mitad del Zr presente en la solución fue efectivamente ligado al soporte), estos catalizadores no resultaron activos para polimerización de propileno en las condiciones de reacción utilizadas (Muestra DM-D-1 en Tabla 4.14): $2,5 \times 10^{-6}$ moles de catalizador, $\text{Al/Zr} = 1.000$, 45°C , 2 bar.

Se decidió entonces hacer un estudio análogo a aquel realizado para etileno, (Tabla 4.12), impregnando el catalizador primero directamente sobre la sílica, para luego hacerlo sobre la sílica modificada con SSO, en las condiciones más adecuadas.

La Tabla 4.14 muestra un resumen de los métodos empleados para la síntesis de catalizadores soportados utilizados en polimerización de propileno.

Tabla 4.14: Resultados de polimerización de propileno para los distintos catalizadores soportados y no soportado

Muestra	SSO (%)	MAO modificación (ml)	MAO impregnación (ml)	Zr teórico (%)	Zr experimental (%)	Actividad (kg/mol Zr/ bar /h)
Homogéneo	-	-	-	-	-	12.800
DM-D-1	0,85	-	-	0,50	0,25	0
DM-1-5	-	-	0,2	1,00	0,53	0
DM-1-1	-	0,9 *	-	1,00	0,42	0
DM-1-3	-	0,9	-	1,00	0,76	122
DM-1-2	-	0,9 *	0,2	1,00	0,58	207
DM-1-4	-	0,9	0,2	1,00	0,56	62
DM-1-7a	1	0,9 *	0,2	1,00	0,68	217

* : el proceso fue realizado a 25 °C; el resto se realizó a 60 °C.

En las pruebas recién descritas, sin embargo, no se utilizó MAO durante la impregnación del catalizador. En nuestro grupo de trabajo se ha encontrado que la adición de una pequeña cantidad de MAO a la solución del catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ permite una “preactivación” de éste, facilitando su disolución en el solvente. Por esta razón se impregnó $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ directamente sobre la sílica sin modificar, adicionando 0,2 ml de MAO (muestra DM-1-5 en Tabla 4.14). Este catalizador tampoco resultó activo en la polimerización.

Ribeiro et al.⁹³, quienes han analizado el desempeño de catalizadores metallocenos soportados en la polimerización de etileno y propileno, reportan que la impregnación directa del metalloceno sobre la sílica no presenta actividad en la polimerización de propileno. Sin embargo, también reportan polimerización exitosa con altas actividades cuando la sílica se trata previamente con MAO u otro cocatalizador, como TMA (trimetilaluminio)⁴⁹. Por esta razón se optó por utilizar MAO en la modificación de la sílica, ya sea en presencia o no de SSO.

Otras pruebas revelaron la importancia de la temperatura en el proceso de modificación de la sílica con MAO. Cuando se trató 1 gramo de sílica con 0,9 ml de MAO, y posteriormente con 1% en peso de catalizador (DM-1-1), el circonio efectivamente impregnado (determinado por ICP) fue de 0,42% en la modificación a temperatura ambiente, y de 0,76% cuando ésta se realizó a 60 °C (DM-1-3). Adicionalmente, sólo en el segundo caso se obtuvo actividad catalítica.

En las pruebas siguientes se adicionó nuevamente 0,2 ml de MAO a la mezcla sílica modificada/ catalizador/ tolueno (DM-1-2 y DM-1-4). Si bien en ambos casos la cantidad de circonio, determinada por ICP, resultó similar (0,58 y 0,56%, respectivamente), la mayor actividad se obtuvo cuando la modificación fue realizada a 25 °C.

Con estas últimas características (modificación de la sílica con MAO a temperatura ambiente, impregnación a 60 °C con adición de 0,2 ml de MAO) se incorporó el SSO (DM-1-7A), obteniéndose en la polimerización una actividad levemente superior a la correspondiente a un método análogo, pero sin SSO.

Las actividades, en todos los casos, fueron del orden del 2% de la obtenida en sistemas de polimerización homogéneos (12.800 kg/mol Zr/bar/h).

Los polipropilenos y la sílica obtenidos fueron observados al microscopio electrónico de barrido. La sílica se presenta como polvo (Figura 4.35 (a)), con diferentes agregaciones; el tamaño de la partícula más pequeña distinguible es de unos 0,6 μm . El catalizador DM-1-2 (Figura 4.35 (b)) se presenta aglomerado en forma de trozos, difíciles de dimensionar.

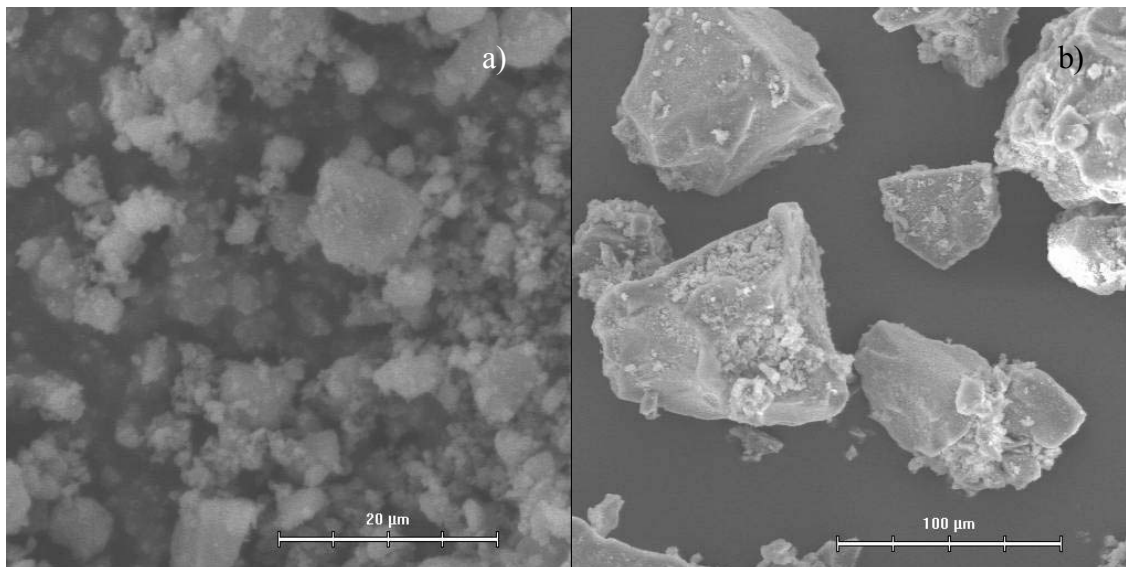


Figura 4.35: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) sílica, b) catalizador soportado DM-1-2.

En el polímero obtenido con el catalizador DM-1-2, las denominadas “micropartículas” no son visibles, pues están formando parte de aglomerados que hemos llamado “macropartículas”. En la Figura 4.36 se observa estos aglomerados, de forma pseudoesférica, para homopolímeros obtenidos con el catalizador DM-1-2. El tamaño de la macropartícula es de unos 50 μm transcurridos 30 minutos de reacción, y de 80 μm después de 60 minutos.

Los polímeros obtenidos con el catalizador DM-1-7A, después de 1 hora de reacción, forman aglomerados más compactos, como se observa en la Figura 4.37(a). En la imagen (b) se observa el crecimiento de la macropartícula mediante la unión de partículas menores, a través de delgados “filamentos” de polímero. No es posible mostrar esfericidad ni determinar tamaño de partícula.

Algo similar ocurre con los polímeros obtenidos con los catalizadores DM-1-3 y DM-1-4 (Figura 4.38). En el primero, el crecimiento de las partículas es irregular en su morfología, pues se observan partículas esféricas y material granular más amorfo; en el segundo, resulta difícil distinguir una partícula de otra.

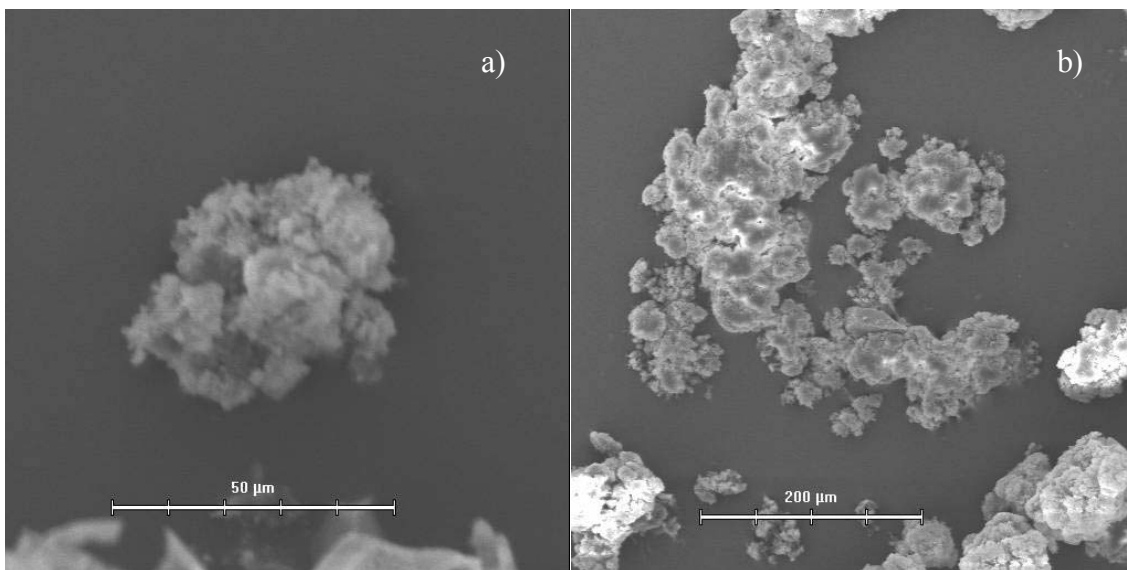


Figura 4.36: Homopolímero obtenido con catalizador DM-1-2: a) tras 0,5 h de reacción; b) tras 1 h de reacción (notar diferente amplificación).

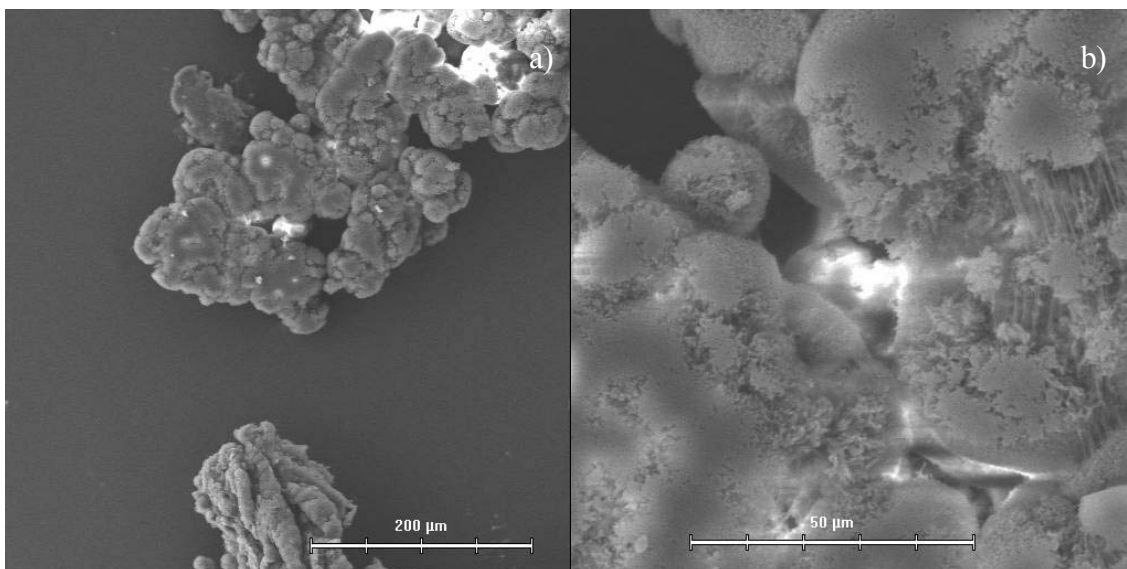


Figura 4.37: Homopolímero obtenido con catalizador DM-1-7a.

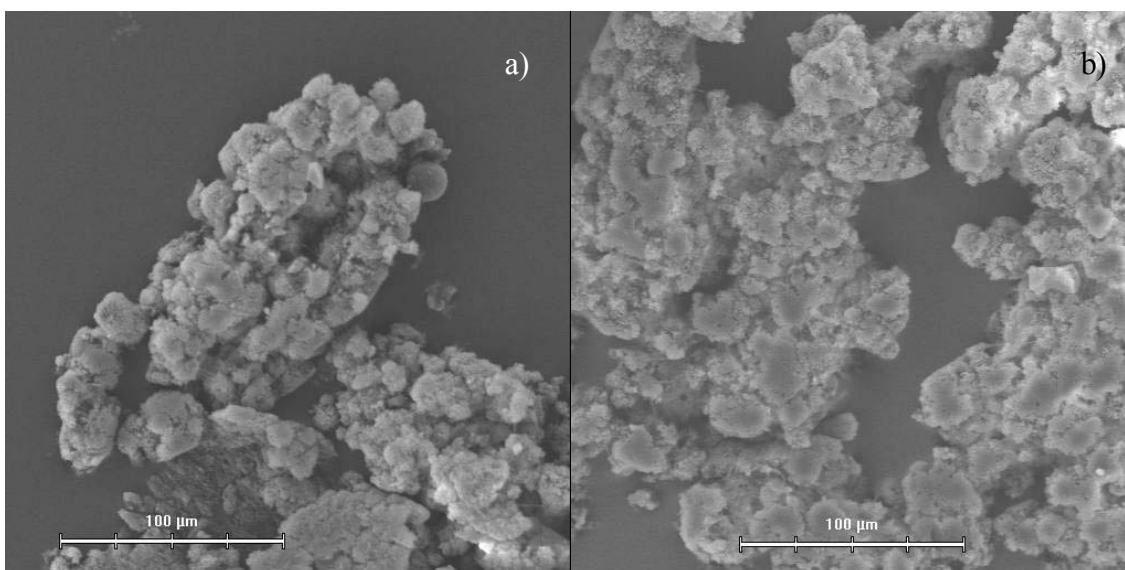


Figura 4.38: a) Homopolímero obtenido con el catalizador DM-1-3. Tiempo de reacción: 1 hora.
b) ídem con catalizador DM-1-4.

4.2.4.2. Copolímeros

Copolímeros de propileno con 1-hexeno fueron obtenidos con el catalizador DM-1-2 (preparado según el “Método 1” descrito en 3.2.4.). Este catalizador presentó una de las actividades más altas en la polimerización de propileno; la diferencia en actividad catalítica con respecto al catalizador DM-1-7a , que contiene SSO, es muy pequeña (del orden de 4%) y no justifica el paso adicional en la preparación.

Se utilizó una cantidad de catalizador soportado tal, que correspondiese a $2,5 \times 10^{-6}$ moles de Zr. Los resultados se resumen en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15: Propiedades de los copolímeros propileno/1-hexeno obtenidos usando el sistema catalítico $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{silica}$ (DM-1-2)

Muestra	Concentración 1-hexeno (mol/L)	tiempo reaccion (h)	Actividad (kg/mol Zr/bar/h)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Incorporación 1-hexeno (% molar)	Tm (°C)	ΔH (J/g)
Homopolímero	0	1	207	307	1,7	-	152	90
CoH-8-1	0,13	1	178	239	1,6	4,2	122	57
CoH-20-1	0,32	1	73	237	1,8	7,0	98	28

Se observa que, de la misma forma en que ocurre en el sistema homogéneo, la incorporación de comonomero en la cadena polimérica aumenta con la concentración de 1-hexeno en el reactor. Con la presencia de comonomero disminuye la actividad catalítica y el peso molecular del polímero, siendo siempre superior al del homopolímero homogéneo.

La temperatura de fusión del copolímero y la incorporación de 1-hexeno siguen una relación lineal, como se vio en el caso de los copolímeros homogéneos; la ecuación para esta recta coincide con la ecuación 4.5 (página 72), vista en el caso de copolimerización homogénea de propileno con 1-hexeno.

Análisis SEM de copolímeros con 7% de incorporación de 1-hexeno muestran partículas de forma esférica, con diámetros de alrededor de 3 μm (Figura 4.39) tras 1 hora de reacción. Estas corresponderían a las micropartículas, originadas a partir de partículas individuales de catalizador soportado. El mismo sistema, después de 2 horas de reacción, genera macropartículas como las de la Figura 4.40, de unos 40 μm de diámetro, con formación de “piel”, una capa lisa de polímero que recubre las partículas individuales.

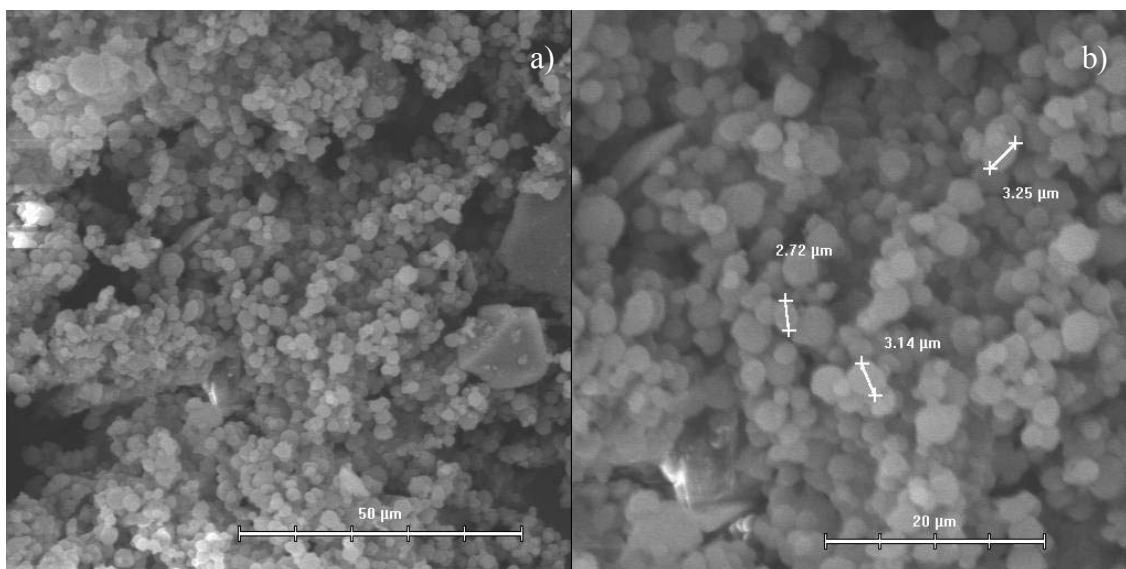


Figura 4.39: Copolímero propileno/1-hexeno con 7% de incorporación (CoH-20-1), 1 h de reacción: a) morfología; b) se puede medir el tamaño de partícula.

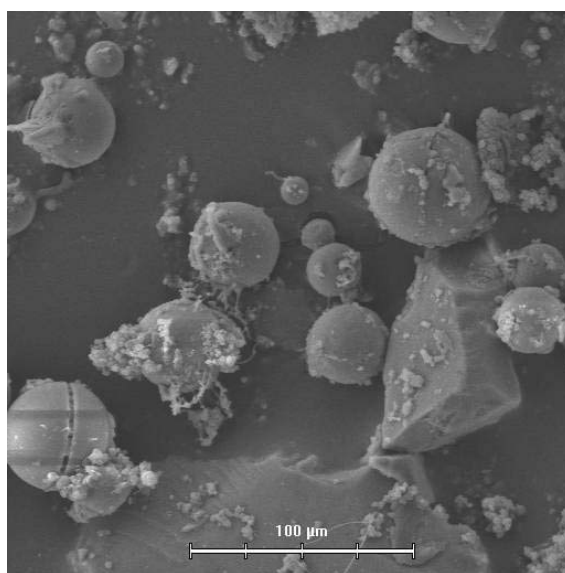


Figura 4.40: Copolímero propileno/1-hexeno con 7% de incorporación (CoH-20-2), 2 horas de reacción.

4.2.4.3. Adición de Sílica como Carga a Polimerización Homogénea de Propileno

En vista de la baja actividad obtenida en reacciones de polimerización de propileno utilizando catalizadores soportados, se utilizó la misma sílica como carga, adicionándola al reactor de polimerización. Las condiciones de reacción fueron las mismas reportadas para polimerización heterogénea de propileno, pero se adicionó 0,48 gramos de sílica (la cantidad que correspondería si se hubiera impregnado 0,15% de Zr).

Tres métodos fueron utilizados: adición de sílica suspendida en 10 ml de tolueno, seguida por el MAO y el metaloceno; precontacto en tolueno de sílica con MAO, adición de esta mezcla al reactor seguida por el metaloceno; precontacto de sílica con el metaloceno, adición de MAO al reactor seguida por la mezcla de sílica y metaloceno. La actividad y el peso molecular de los polímeros obtenidos se resumen en la Tabla 4.16.

La morfología de los polímeros, como se observa en la imagen de microscopía electrónica de barrido de la Figura 4.41, es de aglomerados pseudoesféricos.

Tabla 4.16: Resultados de polimerización de propileno con sílica como carga

Muestra	Método	Actividad (kg/mol Zr/bar/h)	Mw (kg/mol Zr/bar/h)	Mw/Mn
Homogéneo		12.800	201	2,0
PPI-S0-4	sílica-MAO-catalizador	23.400	287	2,0
PPI-S0-5	Precontacto sílica+MAO	17.720	285	1,9
PPI-S0-6	Precontacto sílica+catalizador	19.800	262	1,8

Condiciones de reacción: moles Zr en catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2 = 2,5 \times 10^{-6}$; $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$; presión monómero (relativa) = 2 bar; Al/Zr = 1.000; tiempo de reacción 30 minutos.

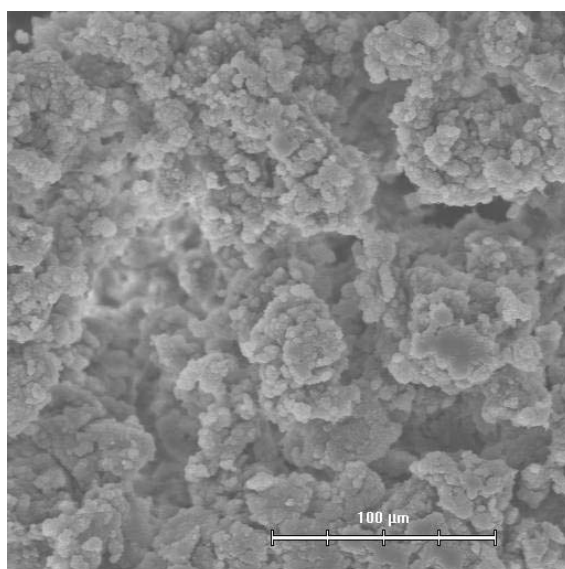


Figura 4.41: Polipropileno con sílica como carga.

A diferencia de lo que ocurre con el catalizador soportado, cuando se utiliza sílica como carga la actividad aumenta casi al doble, respecto de la polimerización homogénea, y el peso molecular también aumenta. Cada partícula de sílica se coordinaría con algunas moléculas de catalizador, pero al estar dispersa en el medio de reacción, la probabilidad de que dos átomos de circonio se enlacen con silanoles vecinales es baja; esto prevendría la desactivación bimolecular del catalizador, explicando el aumento de actividad.

4.2.4.4. Aplicación del Modelo de Flujo de Polímero

Se aplicó el modelo de Flujo de Polímero, descrito por las ecuaciones 2.13 a 2.17 (página 45), a la homopolimerización de propileno utilizando el catalizador soportado DM-1-2. Se escogió este modelo porque es relativamente simple y las ecuaciones que lo describen pueden adaptarse para ser resueltas con una herramienta de cálculo computacional.

A partir de datos medibles del sistema de polimerización (como el radio de partícula y la concentración del catalizador) se resolvió el sistema de ecuaciones 2.13 a 2.17 para obtener gráficamente el perfil de concentración de propileno y la velocidad del polímero, en función del radio de partícula. Con estos resultados se estimó el valor de la constante cinética de polimerización.

El radio inicial de la partícula (R_0) se obtuvo de fotografías de microscopio electrónico, en las que se dimensionó la partícula de sílica, con un “radio” de $0,3 \mu\text{m}$. La partícula de catalizador soportado DM-1-2, cuyo tamaño en rigor debería utilizarse, fue imposible de medir. El tamaño final de la partícula, es de $50 \mu\text{m}$ después de 30 minutos de reacción, y de $80 \mu\text{m}$ después de 1 hora de reacción.

La concentración inicial del catalizador (A_0) se calculó en base a la concentración de circonio impregnada en el soporte, que corresponde a $0,58\%$ (en peso). Dividiendo este valor por el peso atómico del Zr ($91,22 \text{ kg/k-mol}$) y multiplicando por la densidad del catalizador, considerada como $2,84 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (valor sugerido por Sau et al.⁹⁴), se obtiene un valor de $0,18 \text{ kg-mol Zr/m}^3$ catalizador. El coeficiente de difusión de comonomero a nivel de macropartícula se obtiene de Sarkar et al.⁹⁵: $3,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$.

La concentración inicial de monómero (M_0) se considera que es la de equilibrio con el medio de reacción, determinada por la solubilidad del monómero en tolueno; se obtiene de Saavedra⁶², que estudia el efecto de la temperatura y la presión sobre la solubilidad de propileno en tolueno, para $45 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2 bar de presión relativa. Para la concentración de monómero en la superficie de la partícula (M_m) se utilizó el valor recomendado por Parasu Veera²⁷.

Para la densidad del polímero se consideró el valor estándar de PP: $0,9 \text{ gr/cm}^3$, pero por unidad molar de monómero.

Los datos utilizados en el programa son:

$$R_0 = 0,3 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$A_0 = 0,18 \text{ kg-mol Zr/m}^3 \text{ catalizador}$$

$$D = 3,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$R = 4 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$M_0 = 1,4 \text{ k-mol/m}^3$$

$$M_m = 4 \text{ k-mol/m}^3$$

$$\rho = 19,6 \text{ k.mol/m}^3$$

El sistema de ecuaciones 2.13 a 2.17 fue resuelto utilizando un programa en MATLAB, con aplicación del comando “pdepe”, que permite la resolución de ecuaciones diferenciales parciales en una variable espacial y el tiempo; se utilizó geometría esférica y el radio de la partícula como variable espacial. Las variables independientes del sistema son por lo tanto el radio de partícula (r) y el tiempo (t), mientras que las dependientes son la velocidad de flujo del polímero (u) y la concentración de monómero (M).

Se ha considerado que el número total de sitios catalíticos en la partícula ($A(t)$) es constante, según lo encontrado por Parasu Veera²⁷.

Se ha trabajado con los siguientes valores adimensionales:

- factor de crecimiento radial de la partícula r/R
- concentración de monómero adimensional M/M_m .

La variación del tamaño de partícula con el tiempo de polimerización es la variable de ajuste del modelo. Se debe hacer coincidir con la mayor exactitud posible la predicción del modelo con los datos medidos experimentalmente. Para lograr esta concordancia, fue necesario ajustar la constante cinética de propagación, k_p , obteniéndose un valor de:

$$k_p = 9,9 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{k-mol h}$$

Este valor se compara con la constante cinética de propagación reportada por Palza⁹⁶ para polimerización homogénea de propileno, en condiciones similares a las utilizadas en esta síntesis, de $0,44 \text{ m}^3/\text{mol s}$ ó $1,6 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{k-mol h}$. Si bien los valores parecen cercanos, hay una diferencia de 37%, es decir, en la polimerización heterogénea se produce un descenso de k_p de 37% respecto al valor de referencia para polimerización homogénea. Este descenso, que está de acuerdo con Hlatky¹⁶, se explica por dos razones: la limitación que impone la presencia del soporte a la difusión de monómero hacia los sitios catalíticos; y la influencia que ejerce el soporte en la variación de la densidad electrónica del átomo de circonio, ya que éste se fija a la sílica a través de los grupos silanol, con la probable formación de enlaces Si-O-Zr.

La variación del tamaño de partícula con el tiempo de polimerización se muestra en la Figura 4.42. Los puntos indican los valores medidos experimentalmente, y la línea azul, el ajuste entregado por el modelo.

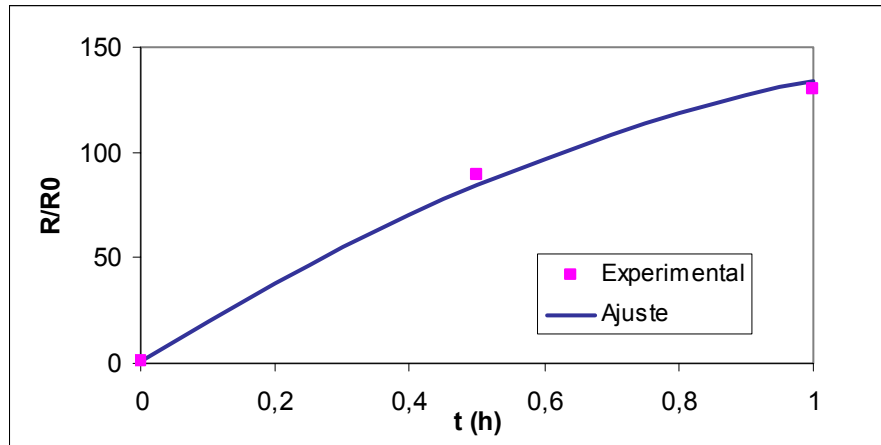


Figura 4.42: Variación del tamaño de partícula en el tiempo.

Cuando se grafica la concentración de monómero adimensional (M/M_m) en función del factor de crecimiento de la partícula (Figura 4.43), se encuentra que al inicio del proceso de polimerización ($t = 0,01$ h) ésta corresponde a una función escalón, ya que la concentración de monómero será la de equilibrio en el solvente. Rápidamente la concentración de monómero se transforma en una función exponencial de r/R , y se mantiene prácticamente constante en el tiempo; esto indica que las limitaciones difusionales se producen durante todo el proceso de polimerización (de lo contrario, M/M_m tendería a la unidad para todo valor de r/R), siendo mayores, sin embargo, durante la primera etapa de la polimerización.

La velocidad del polímero (v) que predice el modelo, y que se muestra en la Figura 4.44, presenta el comportamiento esperado: tiende a cero en el centro de la partícula y crece hacia el exterior, llegando a un valor de 0,16 m/h al final de la polimerización.

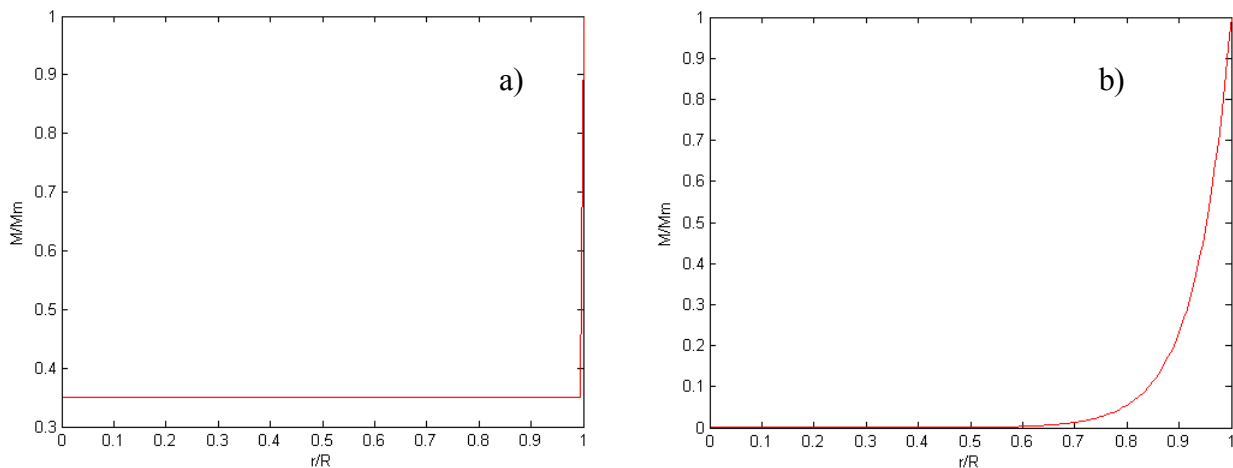


Figura 4.43: Variación de la concentración adimensional de comonómero con el radio de partícula: a) al inicio del proceso de polimerización; b) en cualquier tiempo.

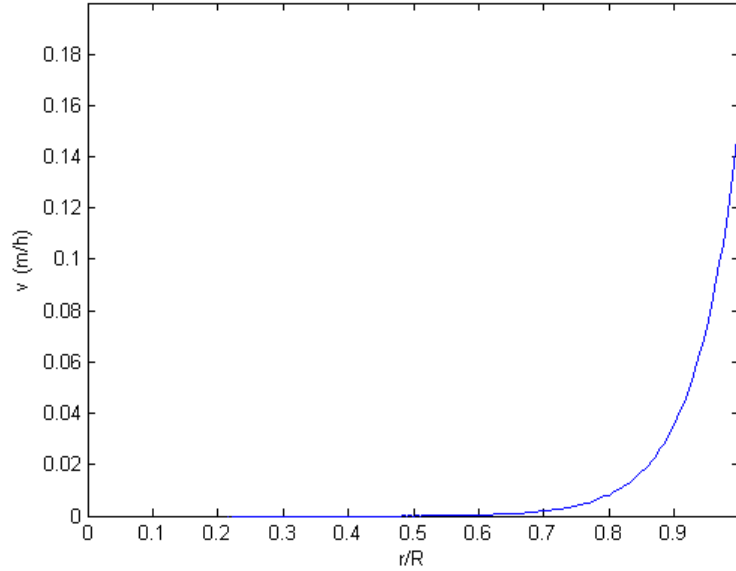


Figura 4.44: Velocidad del polímero a $t = 1$ h.

Una limitación del modelo es que por su formulación, no permite separar los efectos difusionales en micro y macropartícula. Además, presenta poca sensibilidad a las variaciones en el valor de difusividad a nivel de macropartícula, como se observa en la figura 4.45.

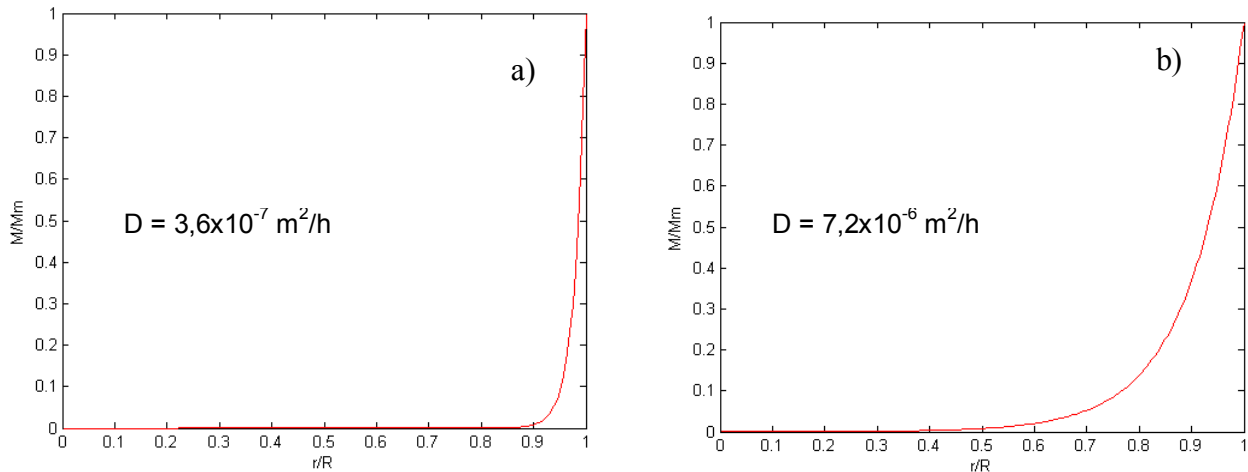


Figura 4.45: Variación del perfil de concentración de monómero considerando un valor de difusividad: a) inferior en un orden de magnitud; b) dos veces superior.

Otra limitación es que, como los datos experimentales son limitados, la validez del modelo está restringida al rango de tiempo y de tamaño de partícula estudiados, y no puede extrapolarse con confiabilidad fuera de este rango.

5. CONCLUSIONES

5.1. Sistema Catalítico Homogéneo

En la copolimerización de propileno con diferentes 1-olefinas, todos los comonómeros se incorporaron a la cadena de polímero en forma proporcional a su concentración en el reactor, para los dos catalizadores estudiados.

El catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ presenta mayor actividad que $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ en similares condiciones, debido a que posee un mayor ángulo ligando – metal – ligando.

Los ligandos voluminosos del catalizador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ dificultan las reacciones de terminación por transferencia de hidrógeno β , produciendo homo y copolímeros de mayor peso molecular que el catalizador $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

La presencia de α -olefina favorece las reacciones de terminación de cadena, lo que se evidencia por la disminución del peso molecular con la incorporación de comonómero, independientemente del catalizador y de la longitud de cadena del comonómero.

Los copolímeros sindiotácticos muestran una cristalinidad muy baja, y muy inferior a la que presentan los copolímeros isotácticos, resultando prácticamente amorfos cuando el comonómero es 1-deceno o más largo. La incorporación de cadenas laterales causa un descenso sostenido de la temperatura de fusión y la cristalinidad de copolímeros isotácticos.

La temperatura de transición vítrea disminuye notoriamente en los copolímeros sindiotácticos al incrementarse la presencia de comonómero (desciende aproximadamente 10 °C cuando la incorporación de 1-octeno crece de 0 a 12,6% molar).

El módulo de Young y el esfuerzo de fluencia de los polímeros, medidos en ensayos de tracción, decrecen al aumentar la incorporación de comonómero, y el mecanismo de deformación cambia de deformación en frío a deformación homogénea. Este efecto es más pronunciado al crecer la longitud de cadena del comonómero. Copolímeros sindiotácticos presentan un valor del módulo de Young aproximadamente un 60% inferior al valor para copolímeros isotácticos con similar incorporación y muestran comportamiento elastomérico cuando la incorporación de comonómero es alta.

5.2. Sistema Catalítico Heterogéneo

Polietileno

Los catalizadores $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SSO}/\text{sílica}$ resultaron activos para la polimerización de etileno, con una alta actividad (correspondiente al 87% de aquella obtenida en la polimerización homogénea, y tres veces superior a la del catalizador metaloceno/sílica).

El peso molecular del PE obtenido usando $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SSO}/\text{sílica}$ duplica al del polietileno obtenido en catálisis homogénea.

El silsesquioxano queda retenido sobre la sílica a través de grupos Si-OH, y resultó efectivo como espaciador de las moléculas de catalizador metaloceno sobre la sílica. La retención del metaloceno en el sistema SSO/sílica resultó dependiente de la cantidad de SSO previamente fijado. Análisis indican la presencia de dos sitios catalíticos diferentes.

Polipropileno

El comportamiento del propileno, en reacciones de polimerización con catalizadores soportados, es diferente al del etileno. La actividad de catalizadores metaloceno/ SSO/ sílica en homopolimerización de propileno resultó ser muy baja, del orden de 2% de la actividad en polimerización homogénea.

El peso molecular del polipropileno obtenido vía catalizador metaloceno soportado duplica al del polímero obtenido vía catálisis homogénea. La adición de sílica *in situ* al reactor permite duplicar la producción de polímero respecto de la polimerización homogénea. La morfología de estos polímeros es de aglomerados de granos pseudoesféricos y se observa el fenómeno de “réplica”.

Mediante la aplicación del modelo de flujo de polímero a la polimerización de propileno con catalizadores metaloceno/ sílica, se ajustó un valor para la constante cinética de propagación: $k_p = 9,9 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{k-mol h}$, que resultó un 37% inferior al valor de referencia para polimerización homogénea.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Pasquini, N. (Ed.). Polypropylene Handbook. Hanser Verlag, Munich, 2005.
2. Arlie, J. P. Commodity Thermoplastics. Technical and Economic Characteristics. Paris, Francia. Éditions Technip, 1990.
3. Mülhaupt, R. Macromol. Chem. Phys., 2003, vol. 204, p. 289-327.
4. Busico, V, Cipullo, R. Prog. Polym. Sci., 2001, vol. 26, N° 3, p. 443-533.
5. Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F. Chem. Rev., 2000, vol. 100, N° 4, p. 1253-1345.
6. Coates, G. W. Chem. Rev., 2000, vol. 100, N° 4, p. 1223-1252.
7. Pan, L., Liu, Y., Zhang, K., Bo, S., Li, Y. Polymer, 2006, vol. 47, p. 1465–1472.
8. Bubeck, R. A. Materials Science and Engineering, 2002, vol. 39, p. 1–28.
9. Shan, C. L. P., Soares, J. B. P., Penlidis, A. Polymer, 2002, vol. 43, p. 767-773.
10. Starck, P., Löfgren, B. European Polymer Journal, 2002, vol. 38, p. 97-107.
11. Starck, P., Rajanen, K., Löfgren, B. Thermochimica Acta, 2003, vol. 395, p. 169–181.
12. Villar, M. A., Failla, M. D., Quijada, R., Santos Mauler, R, Vallés, E. M., Barrera Galland, G., Quinzani, L. M. Polymer, 2001, vol. 42, p. 9269-9279.
13. Lovisi, H., Tavares, M. I. B., da Silva, N. M., de Menezes, S. M. C., de Santa María, L. C., Coutinho, F. M. B. Polymer, 2001, vol. 42, p. 9791-9799.
14. Hosoda, S., Hori, H., Yada, K., Nakahara, S., Tsuji, M. Polymer, 2002, vol. 43, N° 26, p. 7451-7460.
15. Tosta Simplício, L. M., Gomes Costa, F., Soares Boaventura, J., Andrade Sales, E., Teixeira Brandao, S. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, vol. 216, N° 1, p. 45-50.
16. Hlatky, G. G. Chem. Rev., 2000, vol. 100, N° 4, p. 1347-1376.
17. dos Santos, J. H. Z., Palmeira Greco, P., Chiarello Stedile, F., Dupont, J. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, vol. 154, p. 103-113.
18. Quijada, R., Rojas, R., Mauler, R. S., Galland, G. B., Scipioni, R. B. J. Appl. Polym. Sci., 1997, vol. 64, p. 2567-2574.

19. Razavi, A. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Series IIC - Chemistry*, 2000, vol. 3, N° 7, p. 615-625.
20. Bianchini, D., Messias Bichinho, K., dos Santos, J. H. Z. *Polymer*, 2002, vol. 43, N° 10, p. 2937-2943.
21. Jongsomjit, B., Kaewkrajang, P., Praserttham, P. *European Polymer Journal*, 2004, vol. 40, p. 2813-2817.
22. Duchateau, R. *Chem. Rev.*, 2002, vol. 102, p. 3525-3542.
23. Duchateau, R., van Santen, R. A., Yap, G. P. A. *Organometallics*, 2000, vol. 19, p. 809-816.
24. Duchateau, R., Abbenhuis, H. C. L., van Santen, R. A., Thiele, S. K. H., van Tol, F. H. *Organometallics*, 1998, vol. 17, p. 5222-5224.
25. Knoke, S, Korber, F., Fink, G., Tesche, B. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, vol. 204, N° 4, p. 607-617.
26. Mackenna, T. F., Soares, J. B. P. *Chemical Engineering Science*, 2001, vol. 56, N° 13, p. 3931-3949.
27. Parasu Veera, U., Weickert, G., Agarwal, U. S. *AIChE Journal*, 2002, vol. 48, N° 5, p. 1062-1070.
28. Mano, E. B., Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*. 2ª edição. Brazil, Editora Edgard Blücher, 1999.
29. Billmeyer, F. W. *Ciencia de los Polímeros*. España, Ed. Reverté. 1975.
30. Galli, P., Vecellio, G. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, vol. 42, p. 396-415.
31. Galli, P., Vecellio, G. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, vol. 26, N° 8, p. 1287-1336.
32. Brydson, J. A. *Plastics Materials*. 7ª edición, Inglaterra, Butterworth-Heinemann, 1999.
33. Howe, D. V. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press. 1999.
34. Zacca, J. J. *Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors*. University of Wisconsin, Madison. Tesis (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering). Estados Unidos, 1995.
35. Kaminsky, W. *Advances in Catalysis*, 2001, vol. 46, p. 89-159.
36. Zurek, E., Ziegler, T. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, vol. 29, N° 2, p. 107-148.
37. Chen, E. Y., Marks, T. J. *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, N° 4, p. 1391-1434.

38. Kaminsky, W. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, vol. 42, p. 3911 – 3921.
39. Soares, J. B. P. *Chemical Engineering Science*, 2001, vol. 56, N° 13, p. 4131-4153.
40. Ochoteco, E., Vecino, M., Montes, M., de la Cal, J. C. *Chemical Engineering Science*, 2001, vol. 56, N° 13, p. 4169-4179.
41. Kashiwa, N. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, vol. 42, p. 1-8.
42. Thayer, A. M. *Chemical & Engineering News*, 1995, vol. 11, p. 15–20.
43. Sinclair, K. B. *Hydrocarbon Processing*, 2004, vol. 83, N° 4, p. 39-42.
44. Blanco, A. *Plastics Engineering*, 2003, vol. 59, N° 4, p. 107-108.
45. Arrowsmith, D., Kaminsky, W., Laban, A., Weingarten, U. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, vol. 202, N° 11, p. 2161-2167.
46. Fink, G., Steinmetz, B., Zechlin, J., Przybyla, C., Tesche, B. *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, N° 4, p. 1377-1390.
47. dos Santos, J. H. Z., Krug, C., Barbosa da Rosa, M., Chiarello Stedile, F., Dupont, J., de Camargo Forte, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, vol. 139, N° 2 p. 199–207.
48. Bianchini, D., Chiarello Stedile, F., dos Santos, J. H. Z. *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol. 261, N° 1, p. 57-67.
49. Collins, S., Kelly, W., Holde, D. A. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, N° 6, p. 1780-1785.
50. Alonso, C., Antiñolo, A., Carrillo-Hermosilla, F., Carrión, P., Otero, A., Sancho, J., Villaseñor, E. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, vol. 220, N° 2, p. 285-295.
51. Britcher, L., Rahiala, H., Hakala, K., Mikkola, P., Rosenholm, J. B. *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, p. 5713-5720.
52. Fasce, D. P., Williams, R. J. J., Méchin, F., Pascault, J. P., Llauro, M. F., Pétiard, R. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, N° 15, p. 4757-4763.
53. dell'Erba, I. E., Fasce, D. P., Williams, R. J. J., Erra-Balsells, R., Fukuyama, Y., Nonami, H. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, vol. 686, p. 42-51.
54. Waddon, A. J., Zheng, L., Farris, R. J., Bryan Coughlin, E. *Nano Letters*, 2002, vol. 2, N° 10, p. 1149-1155.
55. Phillips, S. H., Haddad, T. S., Tomczak, S. J. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, vol. 8, p. 21-19.

56. Fina, A., Abbenhuis, H. C. L., Tabuani, D., Frache, A., Camino, G. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, N° 5, p. 1064-1070.
57. Fasce, D. P., Williams, R. J. J., Erra-Balsells, R., Ishikawa, Y., Nonami, H. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, N° 11, p. 3534-3539.
58. Bianchini, D., Barrera Galland, G., dos Santos, J. H. Z., Williams, R. J. J., Fasce, D. P., Dell'Erba, I. E., Quijada, R., Pérez, M. J. *Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005, vol. 43, p. 5465-5476.
59. Estenoz, D. A., Chiovetta, M. G. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, p. 285-311.
60. Soares, J. B. P., Simon, L. C. *Coordination Polymerization*. En: Meyer, T., Keurentjes, J. (Ed.). *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Wiley, Alemania, 2005. p. 365-430.
61. Parasu Vera, U. *Chemical Engineering Science*, 2003, vol. 58, p. 1765-1775.
62. Saavedra, P. Optimización de las variables de Proceso en la Polimerización y Copolimerización de Propeno (vía Catalizadores Metalocenos). Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Química. Tesis (Ingeniero Civil Químico y Magister en Ciencias de la Ingeniería, mención Ingeniería Química). Santiago, Chile. 2003.
63. Cortat, F. The Kubelka-Munk theory, applications and modifications [en línea] <http://staffwww.itn.liu.se/~frecu/Publications/Courses/Paper_optics_report.pdf> [consulta octubre 2006]
64. Park, D., Kim, I., Han, Y., Seul, S., Kim, B., Ha, C. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 95, p. 231-237.
65. Franceschini, F. C., Tavares, T. T., Greco, P. P., Bianchini, D., Chiarello Stedile, F., Galland, G. B., dos Santos, J. H. Z., Soares, J. B. P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, vol. 202, p. 127-134.
66. Franceschini, F. C., Tavares, T. T., Greco, P. P., Galland, G. B., dos Santos, J. H. Z., Soares, J. B. P. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 95, p. 1050-1055.
67. Galland, G.B., Seferin, M., Guimarães, R., Rohrmann, J.A., Stedile, F.C., dos Santos, J.H.Z. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, vol. 189, N° 2, p. 233-240.
68. Kumkaewa, P., Wua, L., Prasertdamb, P., Wankea, S. E. *Polymer*, 2003, vol. 44, p. 4791-4803.
69. Silveira, F., Pires, G. P., Petry, C. F., Pozebon, D., Stedile, F. C., dos Santos, J. H. Z., Rigacci, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, vol. 265, p. 167-176.
70. Ikenaga, K., Chen, S., Ohshima, M., Kurokawa, H., Miura, H. *Catalysis Communications*, 2007, vol. 8, p. 36-38.

71. Valle, M. Estudio de la Copolimerización de Etileno con α -olefinas. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Química. Tesis (Ingeniero Civil Químico). Santiago, Chile. 2003.
72. Chaves, E. G., Marques, M. F. V. *European Polymer Journal*, 2001, vol. 37, p. 1175-1180.
73. Guevara, J. L., Quijada, R., Saavedra, P., Palza, H., Galland, G. B. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 2002, vol. 47, p. 081-090.
74. Zhang, Y. *Polymer*, 2004, vol. 45, p. 2651-2656.
75. Usami, T., Takayama, S. *Macromolecules*, 1984, vol. 17, p. 1756-1761.
76. Słomkiewicz, P. M. *Applied Catalysis A: General*, 2006, vol. 301, p. 232-240.
77. Morrison, R. T., Boyd, R. N. *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano. Estados Unidos. 1976.
78. Koivumäki, J., Fink, G., Sépala, J. V. *Macromolecules*, 1994, vol. 27, p. 6254-6258.
79. Wang, W., Fan, Z., Feng, L., Li, C. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, p.83-89.
80. Quijada, R., Guevara, J. L., Rojas, R., Rabagliati, F. M. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2000, Vol. 18, N° 3, p. 249-254.
81. Huang, J., Rempel, G. L. *Prog. Polym. Sci.*, 1995, vol. 20, p. 459-526.
82. Alt, H. G., Köppl, A. *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, N° 1, p. 1205-1221.
83. Hosiera, I. L., Alamo, R. G., Lin, J. S. *Polymer*, 2004, vol. 45, p. 3441-3455.
84. Galland, G. B., Tavares, M. I. B. Ressonância magnética nuclear. *En: Canevarolo Jr., S. V. (Ed.). Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber, Brasil, 2004. p. 61-82.
85. Quijada, R., Guevara, J. L., Galland, G. B., Rabagliati, F. M., López-Majada, J. M. *Polymer*, 2005, vol. 46, N° 5, p. 1567-1574.
86. Shan, C. L. P., Soares, J. B. P., Penlidis, A. *Polymer*, 2002, vol. 43, p. 767-773.
87. Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F. *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, p. 1253-1345.
88. Graef, S. M., Wahner, U. M., Van Reenen, A. J., Brüll, R., Sanderson, R. D., Pasch, H. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2002, vol. 40, p. 128-140.
89. Corradini, P., Guerra, G., Cavallo, L. *Acc. Chem. Res.*, 2004, vol. 37, p. 231-241.
90. Galland, G. B., dos Santos, J. H. Z., Stedile, F. C., Greco, P. P., Campani, A. D. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004, vol. 210, p. 149-156.

91. Panchenko, V. N., Zakharov, V. A., Paukshtis, E. A. *Applied Catalysis A: General*, 2006, vol. 313, p. 130–136.
92. Zhuravlev, L. T. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, vol. 173, p. 1–38.
93. Ribeiro, M. R., Deffieux, A., Portela, M. F. *Ind. Eng. Res.*, 1997, vol. 36, p. 1224–1237.
94. Sau, M., Gupta, S. K. *Polymer*, 1993, vol. 34, N° 21, p. 4417–4426.
95. Sarkar, P., Gupta, S. K. *Polymer*, 1992, vol. 33, N° 7, p. 1477–1485.
96. Palza, H. *Simulación de la Homo y Copolimerización de Olefinas vía Catalizadores Metalocénicos y Caracterización de sus Productos*. Universidad de Chile, Departamento de Ciencias de los Materiales. Tesis (Doctor en Ciencias de la Ingeniería, mención Ciencias de los Materiales). Santiago, Chile. 2006.

ANEXO A

PROGRAMA EN MATLAB PARA MODELO DE FLUJO DE POLIMERO

```
function tere2

m = 2;

global A dif R0 R t0 tf M0 Mm ro kp h
A=0.18; % (k-mol/m3) Se supone constante
dif=3.6e-6; %coef. difusion a nivel macropartícula (m2/h)
R0=0.3e-6; %radio inicial partícula (m)
R=4e-5; %radio final partícula (m)
t0=0; %tiempo inicial
tf=1; %tiempo final (h)
M0=1.4; %concentracion inicial de monomero (mol/l)=(k-mol/m3)
Mm=4; %concentracion monomero en superficie partícula
ro=19.6; %densidad polimero ovillado (kmol/m3)
kp=9.99e5; %HAY QUE AJUSTARLA
h=3e-5;

x=linspace(R0,R,200); %ajusta intervalo de r
t=linspace(t0,tf,100); %ajusta intervalo de t

sol = pdepe(m,@tere2pde,@tere2ic,@tere2bc,x,t);
u1 = sol(:,:,1);
u2 = sol(:,:,2);

u3=sol(50,:,1); %tomo al tiempo medio M
u4=sol(50,:,2) %tomo al tiempo medio v

figure;
X=x/R;
U3=u3/Mm;
plot(X,U3,'r'); %grafico en rojo
title('M(r,t)');
xlabel('r/R');
ylabel('M/Mm');

figure;
plot(X,u4,'b'); %grafico en azul
title('velocidad(r,t)');
xlabel('r/R');
ylabel('v');

% -----
```

```

function [c,f,s] = tere2pde(x,t,u,DuDx)
c = [1; 0];
global A dif R0 R t0 tf M0 Mm ro kp h
f = [dif;0].*DuDx+[0;1].*u;
y=u(1);
F=-kp*A*y;
G=F/ro;
s=[F; G];

% -----

function u0 = tere2ic(x);
global A dif R0 R t0 tf M0 Mm ro kp h
u0 = [M0; 0];

% -----

function [pl,ql,pr,qr] = tere2bc(xl,ul,xr,ur,t)
global A dif R0 R t0 tf M0 Mm ro kp h
pl = [0; 0];
ql = [1/dif; 1];
pr = [ur(1)-Mm; -h];
qr = [0; 1];

```