

UCH-FC
DOC-w
G939
c.1

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALITICO DE
DIFERENTES METALOCENOS EN LA HOMO Y
COPOLIMERIZACIÓN DE PROPENO**

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile,

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado académico de

Doctor en Química.

Facultad de Ciencias

Por

JUAN LUIS GUEVARA GONZALEZ

MARZO 2004

Director de Tesis: Dr. RAUL QUIJADA A.

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS**

**INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO**

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

JUAN LUIS GUEVARA GONZALEZ

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 29 de Enero de 2004.

Director de Tesis

Dr. Raúl Quijada Abarca

Comisión de Evaluación de Tesis

Dr. Carlos Díaz

Dr. Fernando Díaz

Dr. Jorge Manzur

Dr. Boris Weiss

Dr. Ramiro Araya

PUBLICACIONES GENERADAS EN ESTA TESIS

1. Metallocene catalysts supported on porous oxides prepared by Sol-Gel technique for polymerization of olefins, Raúl Quijada, **Juan Luis Guevara**, Jaime Retuert, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, 3, (2003)
2. Study of the polymerization of 1-octadecene with different metallocene catalysts, Raúl Quijada, **Juan Luis Guevara**, Mehrdad Yazdani-Pedram, Griselda B. Galland, Daniel Ribeiro, *Polymer Bulletin*, 49, 273 (2002)
3. Result obtained with homogeneous and Supported Metallocene Catalysts in the homo and copolymerization of olefins, Raul Quijada, Jaime Retuert, **Juan Luis Guevara**, René Rojas, Marcela Valle, Pilar Saavedra, Humberto Palza, Griselda Galland, *Macromolecular Symposia*, 189, 111 (2002)
4. Estudio de la polimerización de propeno utilizando diferentes catalizadores metalocenos, Raúl Quijada, **Juan Luis Guevara**, Pilar Saavedra, Humberto Palza, Griselda B. Galland, *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 47, 81 (2002).
5. Synthesis and properties of homopolymer and copolymers obtained from 1-octadecene with zirconocene catalysts, Raúl Quijada, **Juan L. Guevara**, René Rojas, Franco Rabagliati, *Chinese Journal of Polymer Science*, 18, 249 (2000)
6. Studies on Homo and Copolymerizations of long chain α -olefins over metallocene catalyst, R. Quijada, R. Rojas, **J. L. Guevara**, A. Narvaez, D. Delfin, G. B. Galland. *Polimery*, 45, 339 (2000)
7. Estudio del Comportamiento Catalítico de la Homo y Copolimerización de 1-Octadeceno con Catalizadores Racemicos $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, **J. L. Guevara**, R. Rojas, A. Narvaez, R. Quijada. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 44, 497(1999).

Dedicado a Elizabeth e Isidora, mis dos grandes amores

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a toda mi familia por su constante apoyo, en especial a mi esposa e hija que son la fuente de mi fuerza e inspiración para ser mejor cada día. Gracias también, a mis queridos amigos Carlos y Fabiola.

A mi Director de Tesis, Dr. Raúl Quijada, por todo el apoyo prestado en la realización de esta Tesis.

A los profesores: Carlos Díaz, Boris Weiss, Fernando Díaz, Jorge Manzur y Ramiro Araya, miembros de la Comisión Examinadora de esta Tesis, les quiero expresar mi agradecimiento por sus comentarios y correcciones durante el trabajo de Tesis.

También, quisiera agradecer y reconocer a mis amigos que formaron o forman parte del laboratorio de Polímeros: René Rojas, Ana Narváez, Diana Delfín, Marcela Valle, Juan Benavides, Ana Maria Domínguez, Humberto Palza, Rodrigo Sapunar, Julio Bruna, Edwin Moncada, Wilfredo Yave, Teresa Velilla, Lorena Guajardo, Sergio Quinteros, Verónica Arias. También, quisiera agradecer a los profesores Mehrdad Yazdani Pedram, Jaime Retuert y Paulo Araya quienes han estado siempre presentes.

De manera muy especial, deseo manifestar mis agradecimientos a las Profesoras Griselda Barrera, Raquel S. Mauler y al Profesor João Henrique del Instituto de Química de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, por su ayuda en la caracterización de los polímeros y particularmente a la Dra. Griselda Barrera por la discusión de los resultados. Así también, deseo hacer extensivo estos agradecimientos a los Investigadores del CSIC-Madrid, Dra. Rosario Benavente, Dr. Ernesto Pérez y a la Dra. Maria Luisa Cerrada.

A mis amigos del programa de Doctorado Domingo Ruiz, Patricia Barahona, Antonio Galdamez, Andrés Leiva y Marcia Saavedra.

Debo agradecer el financiamiento de mis estudios a Conicyt por la Beca de Postgrado, al proyecto Fondecyt 2000107 y al proyecto Fondap 11980002 por el financiamiento de esta Tesis.

INDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE TABLAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS	xviii
RESUMEN	xix
SUMMARY	xxi
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.2 Revisión Bibliográfica	6
1.2.1 Metalocenos como Catalizadores de polimerización.	6
1.2.2 Formación de la especie activa	8
1.2.3 Mecanismos de polimerización.	13
1.2.4 Terminaciones de cadena	18
1.2.4.1 Transferencia intramolecular de hidrógeno β al metal.	18
1.2.4.2 Transferencia intermolecular de hidrógeno β al monómero o comonómero.	19
1.2.4.3 Transferencia intramolecular del grupo metilo ubicado en la posición β de la cadena en crecimiento	19
1.2.4.4 Transferencia de cadena por el MAO	19
1.2.4.5 Transferencia por hidrógeno	20
1.2.5 Cinética de polimerización	20
1.2.6 Mecanismos de control estereoquímico	23
1.2.7 Reacciones de copolimerización	27
1.2.7.1 Ecuación de copolimerización	28
1.2.8 Sistemas soportados	31
1.2.9 Técnicas de caracterización	36

1.2.9.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 como herramienta para el estudio de la microestructura de polímeros	36
1.2.9.1.1 Análisis de tacticidad	39
1.2.9.1.2 Análisis de copolímeros	42
1.2.9.2 Propiedades mecánicas	45
1.2.9.2.1 Conceptos básicos	45
1.2.9.2.2 Curva de esfuerzo - deformación	46
1.3 Hipótesis de Trabajo	49
1.3.1 Sistemas homogéneos	49
1.3.2 Sistemas heterogéneos	49
1.4 Objetivos	50
Capítulo 2 PARTE EXPERIMENTAL	51
2.1 Métodos Generales de Síntesis	51
2.2 Reactivos, Materiales y Equipamiento	52
2.3 Homopolimerización de propeno y 1-octadeceno	54
2.3.1 Diseño estadístico fraccionario para el diseño de experiencias	54
2.3.2 Síntesis de homopolímeros de propeno y 1-octadeceno	57
2.4 Síntesis de Copolímeros de Propeno con α -olefinas	59
2.5 Catálisis Heterogénea	59
2.5.1 Síntesis de catalizadores metallocenos soportados	60
2.5.1.1 Modificación del soporte con MAO	60
2.5.1.2 Impregnación del complejo metalocénico en el soporte modificado con MAO	60
2.5.2 Síntesis de polímeros utilizando catalizadores metallocenos soportados	61
2.6 Caracterización de Soportes y Catalizadores.	61
2.6.1 Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP)	61
2.6.2 Espectroscopia de Fotoelectrones (XPS)	61

2.6.3 BET	62
2.6.4 Microscopía de Electrones	62
2.7 Caracterización de los Polímeros Obtenidos.	62
2.7.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	62
2.7.2 Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)	63
2.7.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN - ¹³ C)	64
2.7.4 Ensayos de tracción-deformación	65
2.7.4.1 Preparación de probetas	65
2.7.4.2 Ensayos de tracción	66
2.7.4.3 Propiedades mecanodinámicas	66
Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
3.1 Catálisis Homogénea	69
3.1.1 Homopolimerización de propeno	69
3.1.1.1 Rendimiento y Actividad Catalítica	71
3.1.1.1.1 Concentración de catalizador	73
3.1.1.1.2 Concentración de Propeno	77
3.1.1.1.3 Temperatura de reacción	80
3.1.1.1.4 Razón Al/Zr	82
3.1.1.2 Peso molecular y Distribución de peso molecular	84
3.1.1.2.1 Concentración de catalizador	86
3.1.1.2.2 Concentración de Propeno	87
3.1.1.2.3 Temperatura de reacción	91
3.1.1.2.4 Distribución de peso molecular	93
3.1.1.3 Tacticidad y Temperatura de fusión	94
3.1.1.3.1 Tacticidad	94
3.1.1.3.2 Cristalinidad y Temperatura de fusión	101
3.1.2 Homopolimerizaciones de 1-octadeceno	104
3.1.2.1 Actividad Catalítica	104
3.1.2.2 Pesos moleculares	107

3.1.2.3 Tacticidad	108
3.1.2.4 Propiedades térmicas	116
3.1.3 Copolímeros de propeno con α -olefinas	119
3.1.3.1 Actividad Catalítica.	119
3.1.3.2 Peso molecular	122
3.1.3.3 Incorporación de α -olefina.	124
3.1.3.4 Tacticidad y Propiedades térmicas	133
3.2 Catálisis Heterogénea	136
3.2.1 Homopolimerización de propeno	136
3.2.2 Copolimerización de propeno	140
3.3 Propiedades mecánicas	142
3.3.1 Ensayos Esfuerzo-deformación	142
3.3.2 Análisis Mecánico dinámicos	146
Capítulo 4 CONCLUSIONES	150
4.1 Catálisis Homogénea	150
4.1.1 Homopolímeros	150
4.1.2 Copolímeros	151
4.2 Catálisis Heterogénea	152
Capítulo 5 REFERENCIAS	154
ANEXO A	163
ANEXO B	166
ANEXO C	167
ANEXO D	169

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Complejos metallocénicos $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ en su forma meso (a) y racémica (b)	4
Figura 2.- Diversas estereoregularidades obtenidas en polipropileno utilizando catalizadores metallocenos.	5
Figura 3.- Principales ángulos de los metallocenos.	6
Figura 4.- Diversas sustituciones en el esqueleto aromático y el cambio en los ángulos que estas producen.	7
Figura 5.- Estructuras tipo jaulas propuestas por Barron para el MAO.	9
Figura 6.- Estructuras propuestas por Ziegler y col. para el MAO.	9
Figura 7.- Representación de los sitios existentes en el centro metálico.	11
Figura 8.- (a): Tetraaluminoxano, $[(\text{ter-Bu})_2\text{Al}\{\mu\text{-O}(\text{ter-Bu})_2\}]_2$, inactivo como cocatalizador, (b): $[(\text{ter-Bu})\text{Al}\{\mu_3\text{-O}\}]_6$, especie coordinativamente saturado activo como cocatalizador. (c): Estructura propuesta por Barron para el producto de la reacción entre el metalloceno y el $[(\text{ter-Bu})\text{Al}\{\mu_3\text{-O}\}]_6$.	12
Figura 9 .- . Interacción y agóstica.	14
Figura 10 .- Diagrama de orbitales moleculares, donde se representan los orbitales mas importantes que están involucrados en la coordinación de la olefina con el sistema Cl_2TiCH_3 .	15
Figura 11.- Diagrama de OM del proceso de inserción	16
Figura 12.- Representación de las inserciones primarias (1,2) y secundarias (2,1)	17
Figura 13.- Estructuras obtenidas por Morokuma utilizando cálculos <i>ab-initio</i> , para la coordinación de propeno en el sistema $[\text{Cl}_2\text{TiCH}_3]^+$	18

Figura 14.- Efecto de la estructura del catalizador en la tacticidad del polímero.	24
Figura 15.- Coordinación del propeno en el centro metálico a través de su cara <i>re</i> o <i>si</i> .	25
Figura 16.- Centros quirales existentes en los metallocenos	25
Figura 17.- Representación esquemática de los dos mecanismos de control estereoquímico y el tipo de estereoerror que originan	26
Figura 18.- Geometría de mínima energía que corresponde a un resultado de cálculos de mecánica molecular donde se muestra la posición que adoptan la cadena y el monómero proquiral.	27
Figura 19.- Efecto de la temperatura en la estructura superficial de la sílica.	33
Figura 20.- Interacción propuesta por Chien y col entre la especie catiónica del metalloceno y el MAO que se encuentra en la superficie de la sílica.	35
Figura 21.- Etapas de crecimiento de polipropileno sobre la superficie de la sílica.	35
Figura 22.- Relación determinada por Traficante entre la razón señal/ruido (S/N) y la precisión de la integral de las señales.	37
Figura 23.- Relación entre los ángulos de pulso (α) y la precisión de la integral.	39
Figura 24.- Configuraciones <i>meso</i> (m) y <i>racémica</i> (r).	39
Figura 25.- Representación esquemática de triadas y pentadas.	40
Figura 26.- Representación esquemática de una curva de tensión deformación	47
Figura 27.- Modelo de mecanismo de deformación	47
Figura 28.- Flowsheet de la línea de polimerización de propeno.	57

Figura 29.- Tubo Schlenk para incorporación del catalizador en el reactor.	58
Figura 30.- Probeta utilizada para ensayos de tracción	66
Figura 31.- Rendimiento obtenido con el modelo estadístico variando los moles de catalizador	74
Figura 32.- Valores de Actividad calculadas con los gramos obtenidos utilizando el modelo estadístico para la variación de los moles de catalizador.	74
Figura 33.- Efecto en la Actividad al variar los moles del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$. Otras condiciones experimentales: 40 °C, 1 bar y razones Al/Zr de 500	76
Figura 34.- Valores de actividad experimentales y calculados en función de los moles del catalizador II.	77
Figura 35.- Rendimiento obtenido con el modelo estadístico variando la presión de propeno.	78
Figura 36.- Valores de Actividad calculadas con los gramos obtenidos utilizando el modelo estadístico para la presión de propeno	78
Figura 37.- Efecto en la Actividad del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ al variar la presión de propeno.	79
Figura 38.- Valores de actividad experimentales y calculados en función de la concentración de propeno (expresada como presión), utilizando el catalizador II	80
Figura 39.- Rendimiento obtenido con el modelo estadístico variando la temperatura de reacción	81
Figura 40.- Valores de Actividad calculadas con los gramos obtenidos utilizando el modelo estadístico para la variación de temperatura de reacción	81
Figura 41.- . Efecto en la Actividad del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ al variar la temperatura de reacción	82

Figura 42.- Rendimiento obtenido con el modelo estadístico variando razón Al/Zr	83
Figura 43.- Valores de Actividad calculadas con los gramos obtenidos utilizando el modelo estadístico para la variación de la razón molar de Al/Zr.	83
Figura 44.- Efecto en la Actividad del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ al variar la razón Al/Zr	84
Figura 45.- Peso molecular viscosimétrico obtenido con el modelo estadístico variando los moles de catalizador	86
Figura 46.- Peso molecular viscosimétrico obtenido con el modelo estadístico variando los moles del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$.	87
Figura 47.- Peso molecular viscosimétrico obtenido con el modelo estadístico variando la presión de propeno.	87
Figura 48.- Peso molecular viscosimétrico obtenido con el modelo estadístico, para el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, variando la presión de propeno	88
Figura 49.- Inverso del grado de polimerización en función de la concentración de propeno; catalizador $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$.	89
Figura 50.- Inverso del grado de polimerización en función de la concentración de propeno; catalizador $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$	90
Figura 51.- Efecto en el peso molecular de la sustitución en las posiciones 2 y 2' del anillo indenilo	91
Figura 52.- Peso molecular obtenido con el modelo estadístico variando la temperatura de reacción.	92
Figura 53.- Peso molecular obtenido con el modelo estadístico variando la temperatura de reacción para el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	92
Figura 54.- Espectros ^{13}C -RMN de polipropilenos obtenidos con los catalizadores a) II y d) IV	94

Figura 55.- Termograma de los polipropilenos obtenidos con el catalizador $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$	101
Figura 56.- Termograma de los polipropilenos obtenidos con el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	102
Figura 57.- Relación entre el porcentaje de pentada <i>mmmm</i> y la temperatura de fusión de los polímeros isotácticos	103
Figura 58.- Conversión de 1-Octadeceno a polímero respecto al tiempo de reacción $[\text{C}_{18}] = 0.5 \text{ mol/l}$, $[\text{Zr}] = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Temperatura de reacción = 70 °C, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$	104
Figura 59.- Variación de la Actividad Catalítica respecto al tiempo de reacción en polimerizaciones de 1-octadeceno $[\text{C}_{18}] = 0.5 \text{ mol/l}$, $[\text{Zr}] = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Temperatura de reacción = 70 °C, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$	105
Figura 60.- Variación de la concentración de 1-octadeceno respecto al tiempo de reacción; $[\text{C}_{18}]_0 = 0.5 \text{ mol/l}$, $[\text{Zr}] = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Temperatura de reacción = 70 °C, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$	106
Figura 61.- Espectro de ^{13}C -RMN de poli-1-octadecenos, obtenidos con distintos catalizadores metallocenos a 70 y 30 °C.	110
Figura 62.- Espectros de ^{13}C -RMN de poli-1-octadecenos. a) $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$, 30 °C; b) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 30 °C; c) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 70 °C; d) Cp_2ZrCl_2 ,	111
Figura 63.- Ampliación de los espectros de ^{13}C -RMN de poli-1-octadecenos. a) $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$, 30 °C; b) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 30 °C; c) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 70 °C	113
Figura 64.- Termogramas de poli-1-octadeceno obtenidos a 70 y 30 °C con el catalizador $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$	116
Figura 65.- Termogramas de poli-1-octadeceno obtenidos a 70 y 30 °C con el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	117

Figura 66.- Ajuste numérico (Lorentz) del termograma proveniente del polímero sintetizado a 30 °C con el catalizador isoselectivo EtInd ₂ ZrCl ₂ .	117
Figura 67.- Efecto de la concentración inicial de 1-hexeno en la Actividad	120
Figura 68.- Efecto de la concentración inicial de 1-octadeceno en la Actividad	121
Figura 69.- Efecto comparativo de la concentración inicial de comonomero en la Actividad de las polimerizaciones realizadas con el catalizador EtInd ₂ ZrCl ₂ .	121
Figura 70.- Espectros de ¹³ C-RMN de copolímeros de propeno 1-octadeceno	124
Figura 71.- Espectros de ¹³ C-RMN de copolímeros de propeno 1-hexeno	125
Figura 72.- Nomenclatura utilizada, de acuerdo a Usami, para identificar los distintos tipos de carbonos	126
Figura 73.- Incorporación de comonomero en función a la concentración inicial de α-olefina	130
Figura 74.- Promedios de las razones de reactividad del propeno en las copolimerizaciones con 1-Hexeno (C ₆) y 1-octadeceno (C ₁₈)	133
Figura 75.- Actividad catalítica en función del diámetro de poro del soporte	138
Figura 76.- Curvas de GPC del polímero homogéneo y heterogéneo (SiO ₂ -Witco)	139
Figura 77.- Micrografías de polímero homogéneo (A), catalizador soportado (B), polímero heterogéneo (C)	140
Figura 78.- Copolimerizaciones en fase heterogeneas utilizando el sistema 5/EtInd ₂ ZrCl ₂ /MAO	141

Figura 79.- Curvas de tracción deformación de los copolímeros obtenidos con el catalizador $\text{Et}(\text{2Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$	143
Figura 80.- Curvas de tracción deformación de los copolímeros obtenidos con el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	143
Figura 81.- Curvas de tracción deformación de los copolímeros obtenidos a una concentración de 1-octadeceno de 0.12 M	145
Figura 82.- Curvas de tracción deformación de los copolímeros obtenidos a una concentración de 1-octadeceno de 0.32 M	145
Figura 83.- Módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura para un copolímero propeno/1-octadeceno con un 2.5% de incorporación	148
Figura 84.- Módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura para un copolímero propeno/1-octadeceno con un 4.3% de incorporación	148
Figura 85.- Módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura para los copolímeros obtenidos con el catalizador $\text{Et}(\text{2Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$	149

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Corrimientos químicos de las distintas pentadas en el polipropileno atáctico.	42
Tabla 2.- Rango de valores escogidos para el diseño experimental	70
Tabla 3.- Matriz de experimentos considerada para la homopolimerización de propeno	70
Tabla 4.- Gramos de polipropileno obtenidos experimentalmente de acuerdo a las condiciones de Tabla 3.	71
Tabla 5.- Peso molecular viscosimétrico de los polipropileno obtenidos experimentalmente utilizando las condiciones de la Tabla 3.	85
Tabla 6.- Valores de M_v y P_n a distintas concentraciones de propeno, obtenidos a través del modelo.	89
Tabla 7.- Peso molecular promedio en peso (M_w) y polidispersidad (M_w/M_n) de polipropilenos obtenidos en las condiciones de reacción mínima, media y máxima dadas en la Tabla 2.	93
Tabla 8.- Distribución de pentadas de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores en estudio y sintetizados en las condiciones experimentales mínimas, dadas en la Tabla 2	95
Tabla 9.- Distribución de pentadas de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores en estudio y sintetizados en las condiciones experimentales medias, dadas en la Tabla 2	95
Tabla 10.- Distribución de pentadas de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores en estudio y sintetizados en las condiciones experimentales máximas, dadas en la Tabla 2.	96
Tabla 11.- Valores de a y c de polipropilenos sindiotácticos derivados desde simulaciones utilizando la distribución de pentadas obtenidas experimentales	100

Tabla 12.- Valores de α de polipropilenos isotácticos derivados desde simulaciones utilizando la distribución de pentadas obtenidas experimentales.	100
Tabla 13.- Temperaturas de fusión (T_f), entalpías de fusión (ΔH_f) y porcentajes de cristalinidad (X_c) de los polipropilenos obtenidos en las condiciones mínima, media y máxima del modelo	102
Tabla 14.- Valores de k_p , obtenidos para las polimerizaciones de 1-octadeceno realizadas con los catalizadores $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(2\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$.	107
Tabla 15.- Peso molecular y su distribución, de los poli-1-octadecenos obtenidos	107
Tabla 16.- Corrimientos químicos calculados y experimentales de los espectros de poli-1-octadeceno obtenidos con los catalizadores III y IV	109
Tabla 17.- Asignación de tacticidad de los espectros de poli-1-octadeceno	111
Tabla 18.- Valores de tacticidad calculados para los poli-1-octadecenos.	113
Tabla 19.- Parámetro α de los catalizadores isoselectivos, calculado con el metodo de Farina.	115
Tabla 20.- Parámetro α y c del catalizador sindioselectivo, calculado con el método de Farina.	115
Tabla 21.- Temperaturas de fusión de los poli-1-octadecenos.	116
Tabla 22.- Efecto del comonómero en el peso molecular de los copolímeros.	123
Tabla 23.- Corrimientos químicos calculados de los espectros de copolímeros de propeno-1-octadeceno	127
Tabla 24.- Corrimientos químicos calculados de los espectros de copolímeros de propeno-1-hexeno	128

Tabla 25.- Relaciones entre triadas e integrales de los espectros de RMN- ¹³ C para los diferentes copolímeros	128
Tabla 26.- Relaciones para el cálculo de la incorporación de comonomero	129
Tabla 27.- Valores de triadas obtenidos de los espectros de RMN- ¹³ C de copolímeros de propeno-1-hexeno	129
Tabla 28.- Valores de triadas obtenidos de los espectros de RMN- ¹³ C de copolímeros de propeno-1-octadeceno	129
Tabla 29.- Porcentaje de incorporación de comonomero y número medio de unidades consecutivas de propeno (n_p) en función de la concentración inicial de α -olefina	131
Tabla 30.- Razones de reactividad del monómero y comonomeros	132
Tabla 31.- Tacticidad de los copolímeros de propeno 1-hexeno	134
Tabla 32.- Tacticidad de los copolímeros de propeno 1-octadeceno	134
Tabla 33.- Efecto de la incorporación de comonomero en la temperatura de fusión de los copolímeros	135
Tabla 34.- Soportes utilizados y su caracterización	137
Tabla 35.- Resultados de homopolimerizaciones de propeno en sistemas heterogéneos	137
Tabla 36.- Distribución de pentadas en un polímero homogéneo y heterogéneo	139
Tabla 37.- Caracterización de copolímeros de propeno- α -olefinas en sistemas heterogéneos	141
Tabla 38.- Valores calculados del Módulo de Young, de los diferentes copolímeros	146

LISTA DE ABREVIATURAS

Al = aluminio
atm = atmósfera
Ar = arilo
Cp = ciclopentadienilo
DSC = Calorimetría Diferencial de Barrido
Flu = fluorenil
GPC = Cromatografía de Permeación de Geles
ICP = Plasma de Acoplamiento Inductivo
Ind = Indenilo
iPr = isopropilo
L_n = ligando
M = metal de transición
MAO = metilaluminoxano
Me = metilo
 \bar{M}_n = Peso molecular promedio en número
 \bar{M}_w = Peso molecular promedio en peso
 \bar{M}_w/\bar{M}_n = Índice de Polidispersidad
PM = peso molecular
PP = polipropileno
R = radical alquilo
¹³C-RMN = Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
DRX = Difracción de rayos X
SEM = Microscopía Electrónica de Barrido
TMA = trimetilaluminio
X = halógeno
X_c = porcentaje de cristalinidad
XPS = Espectroscopía de Fotoelectrones
 ΔH_f = calor de fusión

RESUMEN

Diferentes catalizadores metallocénicos fueron empleados para estudiar el comportamiento catalítico en la homo y copolimerización de propeno. Así también, estos fueron empleados en la homopolimerizaciones de 1-octadeceno. Fueron utilizados catalizadores que en presencia de una olefina proquiral, se caracterizan por ser estereoselectivos, siendo el $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (I), $\text{Et}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (II) y $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (III) catalizadores isoselectivos y $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (IV) y $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (V), sindioselectivos.

El estudio fue realizado tanto en un sistema homogéneo como heterogéneo. Este último se logra soportando al complejo organometálico en un sustrato inorgánico como óxido de silicio y óxido de titanio.

En las homopolimerizaciones se observó que, el comportamiento de los complejos metallocenos es influenciado por parámetros de reacción tales como, la temperatura de reacción y la razón molar de cocatalizador/catalizador. Los catalizadores $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$, presentaron las mayores actividades que a su vez fueron muy similares

Propiedades tales como el peso molecular y la estéreoregularidad son inversamente afectados por la temperatura. Por otro lado, las sustituciones en las posiciones 2 y 2' de los anillos indenilos permiten aumentar el peso molecular del polímero.

Se encontró que el tamaño de la ramificación de la α -olefina tiene un fuerte impacto en la cinética, así como también en la estéreoregularidad. Se observó que las actividades de las reacciones de 1-octadeceno poseen bajos valores comparadas con las de propeno y los polímeros producidos muestran menos estéreoregularidad.

La incorporación de un segundo monómero dentro de la cadena principal, permite controlar las propiedades del material formado. Variando la cantidad de

comonómero, es posible obtener polímeros con características que van desde termoplásticas hasta elastoméricas.

La utilización de un sustrato inorgánico permitió aumentar el peso molecular y la estéreo regularidad del polímero formado, como también controlar la morfología de las partículas.

SUMMARY

Metallocene catalysts were used to study the catalytic behavior in homo and copolymerization of propene and in the homopolymerizations of 1-octadecene. These catalysts in the presence of a proquiral olefin, are stereoselectives, being the $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (I), $\text{Et(2-Me-Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (II) and $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (III) isoselectives catalyst and $\text{Ph}_2\text{C(Cp)(Flu)ZrCl}_2$ (IV) and $\text{Me}_2\text{C(Cp)(Flu)ZrCl}_2$ (V), syndioselectives.

The study was made in a homogenous and heterogeneous phase. The later was obtained supporting the organometallic complex in an inorganic substrate like silicon oxide and titanium oxide. In the homopolymerizations it was observed that the behavior of the metallocenes complexes, were influenced by reaction parameters such as temperature and molar ratio of cocatalysts/catalysts. The $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ and $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$, catalysts shown the greatest activities and they were very similar.

Properties such as molecular weight and the stereoregularity, were inversely affected by the temperature. On the other hand, substitution in positions 2 and 2' of the indenyl ring allowed a molecular weight increment.

The branching size of the co-olefin, had a important impact in the kinetic as well as in the estereoregularity. It was observed, that the activities of the 1-octadecene reactions had activity drops that those of propene. Also, the poly-1-octadecene produced was less stereoregular.

The incorporation of a second monomer within the main chain, allows to control the properties of the formed material. Varying the amount of comonomer, it was possible to obtain polymers with characteristics that goes from thermoplastic to elastomeric.

The use of an inorganic substrate allowed to increase to the molecular weight and the stereoregularity of the synthesized polymer, like also controlling the morphology of particles.

CAPITULO 1 INTRODUCCION

1.1 Antecedentes Generales

Las poliolefinas se sitúan como los materiales más importantes dentro de la industria del plástico, mostrando una de las mayores tasas de crecimiento, cercana al 10 %. Este gran aumento, está asociado al desarrollo de nuevas tecnologías tanto de procesos como de síntesis de catalizadores, los cuales son capaces de modelar la estructura del polímero y, por tanto, sus propiedades físicas¹. Estos nuevos materiales ya han desplazado a algunos plásticos tradicionales más complicados de manufacturar o que poseen mayores problemas de reciclamiento o eliminación².

El inicio de la producción de poliolefinas ocurrió en 1936, cuando investigadores del Imperial Chemical Industry Ltda descubrieron que el etileno podía ser polimerizado radicalariamente en condiciones de alta presión (1000 a 3000 bar) y alta temperatura (150 a 350 °C), caracterizado por la obtención de un polietileno altamente ramificado, llamado PEBD¹.

A partir del año 1953, el campo de la química de polímeros sintéticos, tuvo un gran avance cuando accidentalmente Karl Ziegler y su grupo de investigación³ observaron que los haluros de metales de transición (TiCl_4 , ZrCl_4 , etc) asociados a alquil aluminios (AlR_3), podían polimerizar etileno a bajas presiones y temperaturas, produciendo Polietileno Lineal de Alta Densidad (PEAD). En la misma época, Giulio Natta y colaboradores, estudiando este tipo de catalizadores en reacciones de polimerización con α -olefinas, verificaron la posibilidad de producir polímeros estereoregulares^{4,5}.

Estos descubrimientos despertaron gran interés tanto en el ámbito científico como tecnológico, ya que gracias a estos catalizadores fueron producidos a nivel

industrial, polietilenos lineales de alta densidad, polipropilenos isotácticos y sus copolímeros.

En reconocimiento a sus investigaciones y al aporte realizado en el área de las macromoléculas, Ziegler y Natta recibieron el Premio Nobel de Química en el año 1963.

El desarrollo de los catalizadores Ziegler-Natta ha sufrido una constante evolución. Los primeros catalizadores a base de $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ (Ziegler) y a base de $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$ (Natta), llamados catalizadores convencionales o de 1^{ra} generación, presentan bajas actividades catalíticas (1000g de polímero/g de Ti). En el caso de polimerizaciones de α -olefinas, se obtiene un polímero isotáctico y una gran proporción de polímero atáctico como producto secundario. Estos no permiten un control real del peso molecular y su distribución puede variar ampliamente ($M_w/M_n = 3-10$).

Los catalizadores llamados de 2^{da} generación son el resultado de una modificación mediante tratamiento físico o químico; lavado o extracción en el primer caso o por adición de MgCl_2 (u otros compuestos a base de magnesio) en el segundo. Con estos catalizadores se aumenta 5 a 6 veces la actividad catalítica en relación a los de 1^{ra} generación, aumenta también, la estereoregularidad de las poliolefinas y se controla mejor el peso molecular.

La 3^{ra} generación consiste en catalizadores soportados sobre un material inorgánico (inerte), como sílica, alúmina, óxidos de calcio o compuestos de magnesio. Estos catalizadores presentan una altísima actividad catalítica y un control casi completo de estereoregularidad y linealidad del Polietileno.

En la década de los 70, aparecen los llamados catalizadores Ziegler-Natta de 4^{ta} generación, los cuales, están formados por TiCl_4 soportado sobre partículas esféricas de MgCl_2 y bases de Lewis incorporadas durante el proceso de preparación del catalizador (donor interno) y posteriormente durante la reacción de polimerización (donor externo)⁶. De esta forma, la actividad del catalizador aumenta a 500.000 g de polímero/g de catalizador. Junto con la obtención de excelentes actividades, estos sistemas permiten el control morfológico del polímero gracias al fenómeno de réplica, por el cual, las características morfológicas del catalizador son reproducidas en la partícula del polímero formada. Otra característica muy importante, corresponde al alto grado de

estereoselectividad con α -olefinas. Produciendo por ejemplo, polipropileno altamente isotáctico[†].

Poco después del descubrimiento de los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta, numerosos investigadores dirigieron sus esfuerzos hacia el desarrollo de catalizadores homogéneos que sirvieran como modelos más definidos químicamente para lograr un mejor entendimiento de las reacciones que ocurrían con los sistemas heterogéneos (multisitios).

Los primeros catalizadores homogéneos utilizados fueron los metallocenos Cp_2MtX_2 (Cp = ciclopentadienil, Mt = metal, X = haluro) activados con alquilaluminios, los que en conjunto forman el sistema catalítico. Estos mostraron bajas actividades en polimerizaciones de etileno y ninguna con propileno. En 1973, se descubre que pequeñas cantidades de agua en estos sistemas mejoraban la actividad catalítica en polimerizaciones con etileno⁷. Breslow y Long postularon que este fenómeno era producido por la formación de aluminoxano, resultante de la hidrólisis parcial de los alquilaluminios⁸. Posteriormente, Sinn y Kaminsky lograron sintetizar metilaluminoxano de forma controlada, con lo cual surgió una nueva clase de cocatalizadores a base de alquilaluminios, capaces de activar a metallocenos del grupo 4⁹.

En 1984, Ewen reportó por primera vez la síntesis de polipropileno parcialmente isotáctico, utilizando $CpTiPh_2$ a $-45\text{ }^\circ\text{C}$ y una mezcla de los isómeros *meso* y *racémico* del complejo $C_2H_4(Ind)_2TiCl_2$ (Ind = Indenilo), los que son mostrados en la Figura 1¹⁰. Fue propuesto que el isómero quiral (metaloceno racémico) era el responsable de la formación de polipropileno isotáctico. Posteriormente, Kaminsky y Brintzinger¹¹ confirmaron esta hipótesis al utilizar el isómero quiral puro de $C_2H_4(THI)_2TiCl_2$ (THI = tetrahidroindenilo) y obtener sólo polipropileno isotáctico.

[†] Este término fue acuñado por Natta para hacer referencia a los encadenamientos de polímeros con una estructura excepcionalmente regular que contienen una serie de átomos de carbono con la misma configuración asimétrica

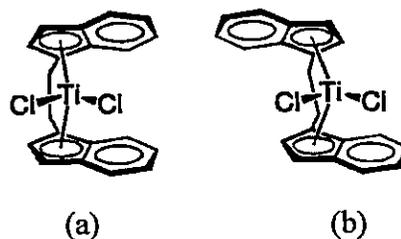


Figura 1. Complejos metalocénicos $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ en su forma meso (a) y racémica (b)

Los catalizadores metalocenos, a diferencia de los sistemas Ziegler-Natta, muestran un solo tipo de sitio activo y producen polímeros con distribuciones de peso molecular estrechas ($M_w/M_n \approx 2$).

Desde los primeros estudios realizados con los catalizadores metalocenos hasta la fecha, se han desarrollado numerosas modificaciones en los sustituyentes aromáticos, obteniendo así una serie de nuevos complejos, que al ser utilizados en polimerizaciones de olefinas controlan: el peso molecular; permitiendo obtener desde oligómeros hasta polímeros con un muy alto peso molecular, la incorporación de comonómeros y estereoregularidad del polímero (isotáctica, atáctica, sindiotáctica, hemiisotáctica y estereobloques), como se aprecia en la Figura 2. Todo esto ha permitido la síntesis de nuevos materiales poliolefinicos hechos a medida.

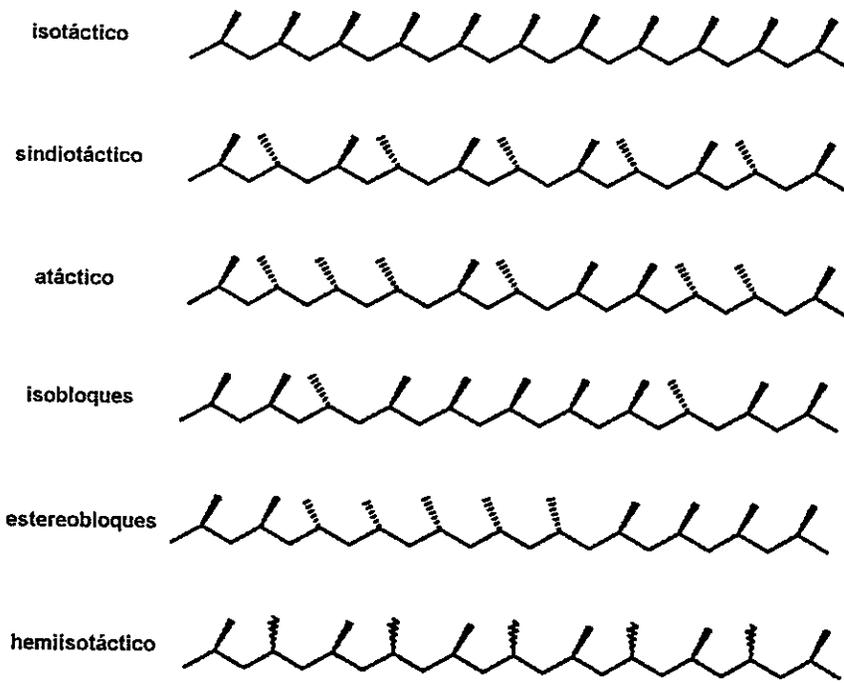


Figura 2. Diversas estereoregularidades obtenidas en polipropileno utilizando catalizadores metallocenos

1.2 Revisión Bibliográfica

1.2.1 Metalocenos como catalizadores de polimerización

Los metalocenos son conocidos desde mucho tiempo, siendo el ferroceno el más famoso y el primero en ser descubierto¹². Los más estudiados en reacciones de polimerización de olefinas, corresponden a los complejos angulares L_2MCl_2 , donde, M corresponde a metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) y Los anillos aromáticos tipo ciclopentadienilos, como por ejemplo, ciclopentadienilo ($C_5H_5^-$ o Cp), indenilo ($C_9H_7^-$ o Ind) y fluorenilo ($C_{13}H_9^-$ o Flu).

Los complejos metalocenos del grupo 4, son típicamente especies de $16e^-$ de valencia siendo entonces, insaturados electrónicamente y no oxidables ya que el metal esta en estado de oxidación IV (configuración d^0). El centro metálico se coordina con ligandos π (ciclopentadienilos y derivados), que aportan $6e^-$ cada uno. Los otros cuatro electrones provienen de enlaces con dos ligandos adicionales. La estructura resultante es inclinada y el ángulo entre los anillos depende del tamaño de los grupos sustituyentes que pueden estar presentes en ellos, tal como se aprecia en la Figura 3. La naturaleza y tamaño de las sustituciones en el esqueleto aromático afecta las propiedades electrónicas, geométricas y quirales en el complejo¹³.

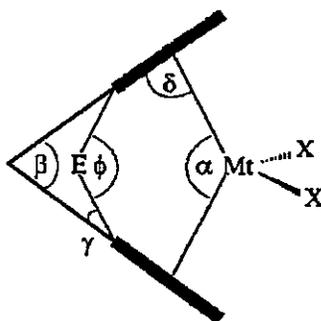


Figura 3. Principales ángulos de los metalocenos

Los átomos de hidrógeno de los ligandos aromáticos pueden ser sustituidos por grupos alquilo, arilo, etc., de esta forma, diez o más sustituciones pueden ser llevadas a

cabo. Esta gran diversidad estructural permite modelar el tamaño y forma de los anillos Cp y así también, la distancia y ángulos del complejo Cp-Mt-Cp. La Figura 4 muestra una serie de sustituciones en el esqueleto aromático y el cambio en los ángulos que estas producen, los ángulos son definidos en la Figura 3.

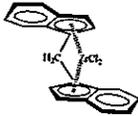
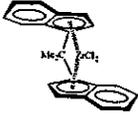
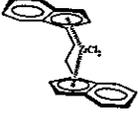
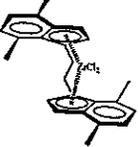
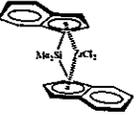
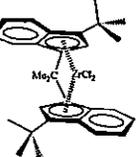
Circonoceno	ϕ	α	γ	β	δ
		129.0		53.5	88.8
	99.8	116.6	14.2	71.4	86.0
	101.4	117.4	14.5	72.4	84.8
	99.7	118.1	14.4	70.9	85.0
		126.9		62.1	84.6
		125.3		59.9	85.8
	94.6	127.8	16.3	61.8	84.8
	100.1	118.3	12.5	75.1	83.0

Figura 4. Diversas sustituciones en el esqueleto aromático y el cambio en los ángulos que estas producen, los ángulos son definidos en la Figura 3. Los valores fueron sacados de la ref. 44.

1.2.2 Formación de la especie activa

Los complejos metallocenos son catalíticamente inactivos en reacciones de polimerización. La formación de la especie activa necesita la ayuda de un ácido de Lewis que actúe como cocatalizador, y sea capaz de formar un centro metálico catiónico. Kaminsky y Sinn descubrieron que la hidrólisis controlada de trimetilaluminio produce un ácido de Lewis denominado Metilaluminoxano (MAO), el cual en presencia del metalloceno genera un sistema catalítico 10.000 veces más activo a los que se forman con otros alquilaluminios¹⁴.

A pesar de que el MAO es el activador más importante para catalizadores metallocenos, su estructura aún no está completamente dilucidada, ya que su caracterización por espectroscopía RMN ha sido impedida por reacciones de desproporción y asociaciones en solución, que producen mezclas de diferentes oligómeros que participan en distintos equilibrios junto con el trimetilaluminio (TMA) residual^{15,16}. La difracción de rayos X (DRX) no ha logrado ser utilizada ya que no se ha conseguido aislar muestras cristalinas^{16,17}.

De acuerdo a investigaciones realizadas por Sinn¹⁵, el MAO consiste principalmente de unidades cuya estructura básica contiene cuatro aluminios, tres átomos de oxígeno y seis grupos metilos $[Al_4O_2Me_6]$. Como los átomos de aluminio en esta estructura tienen insaturaciones coordinativas, ellas se juntan, preferentemente tres o cuatro, formando clusters y jaulas (solubles en hidrocarburos) de masas molares entre 1200 a 1600.

Por otro lado, Barron y col. han reportado que la hidrólisis de alquilaluminios (AlR_3) produce alquilaluminoxanos de fórmula general $(RAIO)_n$ ^{16,18}. En base a determinaciones estructurales cristalográficas utilizando DRX del *ter*-butilaluminoxano $[(ter-Bu)Al(\mu_3-O)]_6$, $[(ter-Bu)Al(\mu_3-O)]_8$ y $[(ter-Bu)Al(\mu_3-O)]_9$, ellos demostraron que estos compuestos poseen una estructura tridimensional tipo jaula, Figura 5¹⁹⁻²¹.

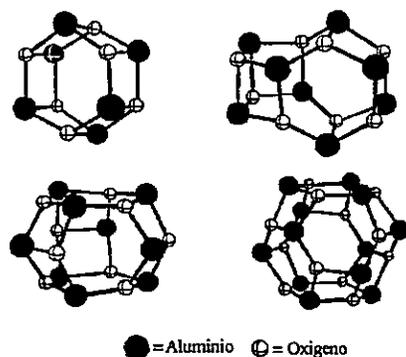


Figura 5. Estructuras tipo jaulas propuestas por Barron¹⁶ para el MAO. Los grupos metilos, unidos a los átomos de aluminio, fueron omitidos para mayor claridad de la figura.

Modelamientos de diferentes estructuras de MAO (ciclicas, jaulas, jaulas fusionadas) utilizando teoría del funcional de la densidad (DFT), demostraron que las estructuras mas estables son las tipo jaula, las cuales consisten de oxígenos tricoordinados y de aluminios tetracoordinados¹⁷. Ejemplos de estas estructuras se presentan en la Figura 6.

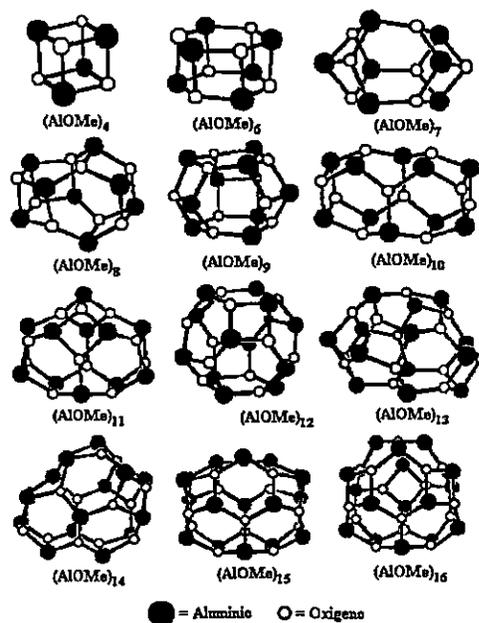


Figura 6. Estructuras propuestas por Ziegler y col. para el MAO (ref. 17). Los grupos metilos, unidos a los átomos de aluminio, fueron omitidos para mayor claridad de la figura

Diversas investigaciones de sistemas Metaloceno/MAO utilizando resonancia magnética nuclear tanto de ^1H y ^{13}C , espectroscopia U.V./Visible y medidas conductométricas han sido llevadas a cabo con el objetivo de identificar el mecanismo de formación de la especie activa y su naturaleza^{22,23}. En general, todos los estudios concuerdan en que se forma un par iónico del tipo $[\text{L}_2\text{MtX}]^+[\text{MAOCI}]^-$. Tritto y col. concluyeron, basados en estudios de RMN del sistema $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3/\text{MAO}$, que el MAO es el activador en vez de TMA residual²⁴⁻²⁷. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos por Resconi y col. el TMA residual puede participar en la primera etapa de la metilación²⁸. Recientes estudios espectroscópicos con ^{13}C -RMN *in situ* de polimerizaciones de etileno enriquecido con ^{13}C y el sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{}^{13}\text{CH}_3)_2/\text{MAO}$, mostraron una directa evidencia de la formación de diferentes especies del tipo: $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+\text{MeMAO}^-$, $(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2(\mu\text{-Me})_2^+\text{MeMAO}^-$ y $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2^+\text{MeMAO}^-$ ^{29,30}.

Es importante hacer la distinción entre centro activo y sitio activo. El primero hace referencia a la especie activa, es decir, al catión metaloceno el cual es capaz de coordinar e insertar al monómero, en tanto el segundo término se refiere a las posiciones espaciales donde la cadena crece. Un centro activo tiene un mínimo de dos sitios activos, cuya naturaleza está determinada por el tipo de metal, los ligandos aromáticos y las características estructurales del final de la cadena, es decir aquella parte que se encuentra enlazada al metal. En la Figura 7 se muestran los sitios activos de catalizadores iso y sindioselectivos. En el primero a causa de su simetría (C_2) los sitios son equivalentes u homotópicos. Como el catalizador sindioselectivo posee simetría C_s , los sitios son imágenes especulares entre si y se denominan enantiotópicos

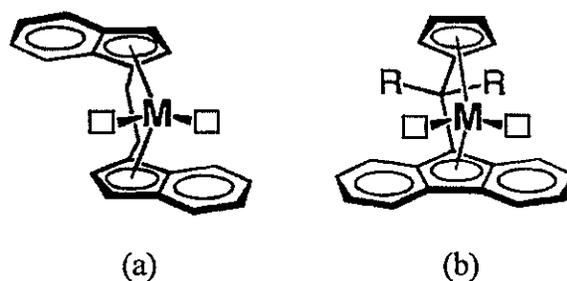
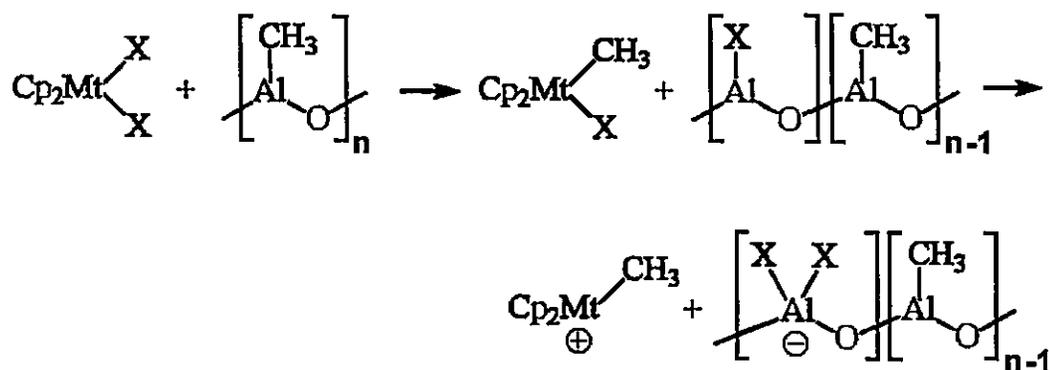


Figura 7. Representación de los sitios existentes en el centro metálico. En (a) ambos sitios son idénticos (homotópicos), mientras que en (b) los sitios son imágenes especulares (enantiotópicos)

En el Esquema 1, es mostrado el mecanismo más aceptado para la activación del metaloceno

Esquema 1. (ref 44)



Por otro lado, para que la activación con MAO sea efectiva, son necesarias altas concentraciones de este compuesto, típicamente son usadas razones Al/Zr en el rango de 10^3 - 10^4 . Lo anterior implica necesariamente que no todas las especies presentes en el MAO tienen la acidez necesaria para generar a la especie activa. En principio, es aceptable pensar que átomos de aluminio tricoordinados son especies mucho más ácidas que los tetracoordinados y de tal forma, ser los centros capaces de formar la especie activa. Sin embargo, Barron y col.^{20,21} observaron que el tetraaluminoxano,

$[(\text{ter-Bu})_2\text{Al}\{\mu\text{-O}(\text{ter-Bu})_2\}]_2$, mostrado en la Figura 8a, el cual contiene dos átomos de aluminio tricoordinados, fue inactivo como cocatalizador al ser utilizado con Cp_2ZrMe_2 . A diferencia del aluminoxano anterior, el $[(\text{ter-Bu})\text{Al}\{\mu_3\text{-O}\}]_6$, Figura 8b el cual es un compuesto coordinativamente saturado, reaccionó inmediatamente y de forma exotérmica con el complejo metalocénico. Los autores proponen la siguiente estructura para el producto formado, Figura 8c.

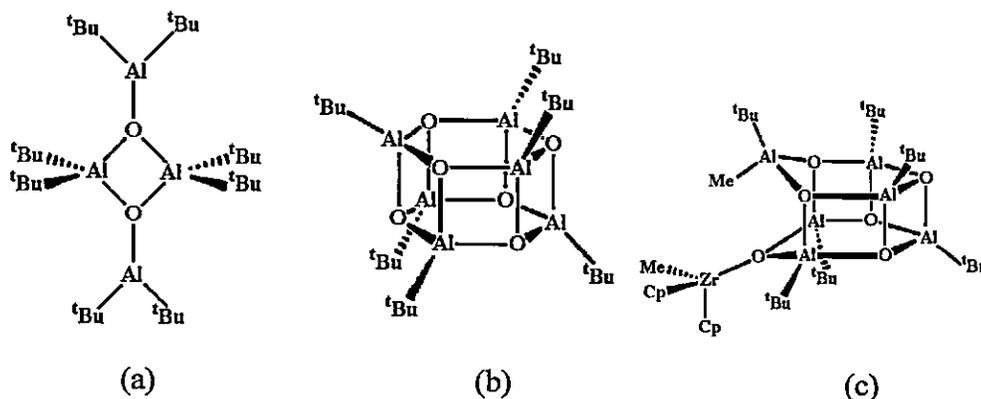


Figura 8. (a): Tetraaluminoxano, $[(\text{ter-Bu})_2\text{Al}\{\mu\text{-O}(\text{ter-Bu})_2\}]_2$, inactivo como cocatalizador, (b): $[(\text{ter-Bu})\text{Al}\{\mu_3\text{-O}\}]_6$, especie coordinativamente saturado activo como cocatalizador. (c): Estructura propuesta por Barron^{20,21} para el producto de la reacción entre el metaloceno y el $[(\text{ter-Bu})\text{Al}\{\mu_3\text{-O}\}]_6$

Para explicar estos resultados, Barron y col. desarrollaron el concepto de Acidez Latente de Lewis (ALL). Según este concepto, las jaulas de aluminoxano no son intrínsecamente ácidos de Lewis, sino que ellas poseen una ALL como consecuencia de las tensiones que existen en los ciclos dentro de la jaula.

Ziegler y col.¹⁷, calcularon la energía, utilizando DFT, de diferentes cajas de MAO como las mostradas en la Figura 6. Los resultados indican que las caras cuadradas de las jaulas de MAO son muy tensionadas, lo que desestabiliza la estructura. De tal manera que las estructuras con el menor número de caras cuadradas son más estables y por lo tanto mas abundantes. Estos ciclos altamente tensionados, deberían poseer la mayor acidez latente de Lewis. El reducido porcentaje de abundancia, asociado a su inestabilidad energética, explicaría las altas concentraciones necesarias para que ocurra la activación.

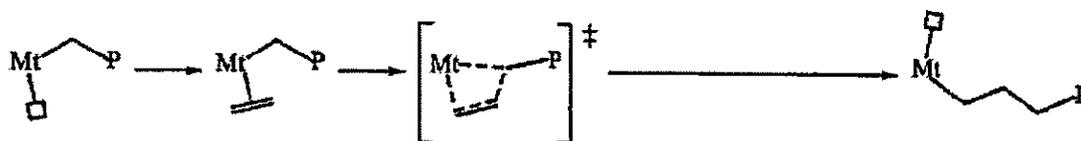
1.2.3 Mecanismos de Polimerización

En el Esquema 2a se muestra el mecanismo de polimerización más aceptado para la inserción de la olefina en el centro metálico, el cual fue propuesto por Cossee³¹. La inserción de la olefina ocurre en dos etapas: coordinación del alqueno e inserción. En este último paso ocurre una migración de la cadena a la posición previamente ocupada por el monómero.

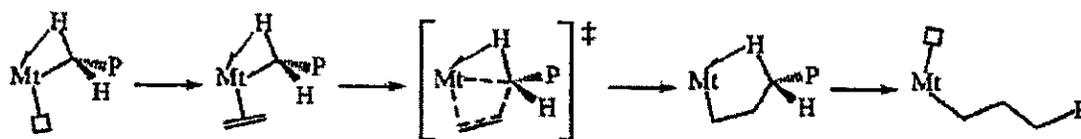
Existen dos modificaciones a este mecanismo, las cuales introducen la asistencia de interacciones α -agósticas tanto en el estado de transición como en el estado basal³²⁻³⁵, Esquema 2b-c.

Esquema 2. (ref. 35)

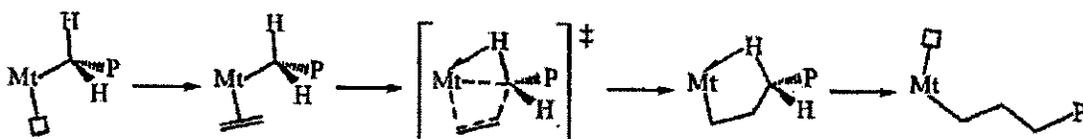
a) Mecanismo de Cossee



b) Mecanismo con interacción α -agóstica tanto en el estado basal como en el de transición



c) Mecanismo con interacción α -agóstica en el estado de transición



Una interacción agóstica consiste en una deslocalización de la densidad electrónica desde el enlace σ C—H al orbital d vacío del metal, según se muestra en la Figura 9. Optimizaciones de geometría, utilizando métodos ab-initio y DFT³⁶ indican que en el estado de transición, uno de los hidrógenos del grupo metileno (H_α) se

encuentra muy próximo al metal lo que indicaría una interacción agóstica. Investigaciones utilizando monómeros deuterados también han confirmado la existencia de este tipo de interacciones^{35,37,38}.

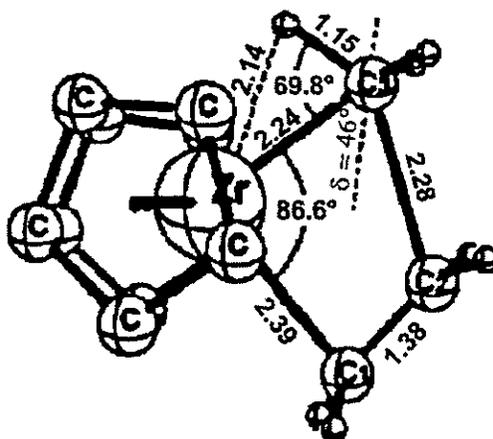


Figura 9. Estructura optimizada del estado de transición (obtenido por DFT) de la inserción de etileno en el enlace Zr-CH₃ del sistema CpZrCH₃⁺. Se observa la presencia de una interacción γ -agóstica (ref. 36).

Desde un punto de vista electrónico, estudios teóricos muestran que la coordinación de la olefina está dada principalmente por una interacción en fase entre el orbital π de la olefina con los orbitales d del metal. Como los cationes de metales del grupo 4 no poseen electrones en estos orbitales, no existe retrodonación desde el metal a la olefina^{39,40}. La Figura 10 muestra un diagrama de orbitales moleculares, obtenido por métodos ab-initio, donde se representan los orbitales más importantes que están involucrados en la coordinación de la olefina con el sistema Cl₂TiCH₃⁺, el cual fue utilizado como sistema modelo de un catalizador metalloceno³⁹.

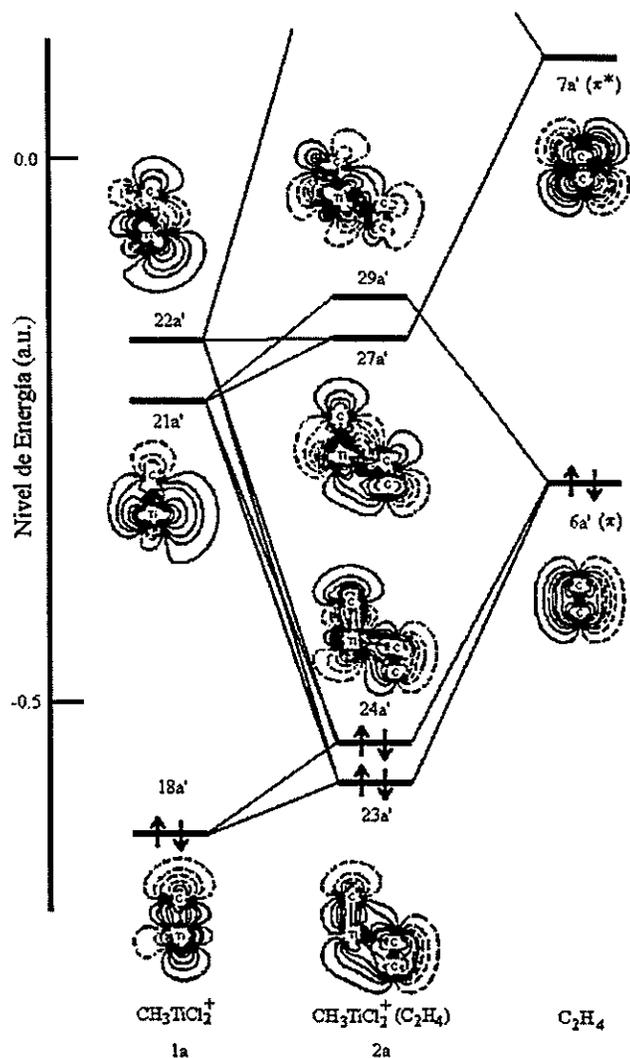


Figura 10. Diagrama de orbitales moleculares, donde se representan los orbitales más importantes que están involucrados en la coordinación de la olefina con el sistema $\text{Cl}_2\text{TiCH}_3^+$, el cual fue utilizado como sistema modelo de un catalizador metalloceno³⁹

Diversos autores concuerdan que la etapa de inserción ocurre a través de un desplazamiento de la olefina hacia el primer carbono de la cadena de polímero en crecimiento. El estado de transición, de cuatro centros, adopta una geometría casi planar, según se muestra en la Figura 9^{36,41}.

Modelamientos utilizando tanto Hückel extendido⁴² como DFT⁴³, indican que para sistemas d^0 , tales como $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}^+$, la etapa de inserción puede ser racionalizada utilizando un modelo de tres orbitales y cuatro electrones. La Figura 11

muestra el diagrama de OM del proceso de inserción. En el complejo π el LUMO es principalmente producto de las contribuciones de los orbitales d enlazantes y del orbital π^* . El orbital sp^3 del C_α (del grupo alquilo unido al metal) así como el orbital π del etileno son de baja energía y están ocupados por dos electrones cada uno. En el estado de transición, el lóbulo del orbital sp^3 del grupo etilo y el orbital π de la olefina forman una combinación enlazante – antienlazante, lo cual genera una interacción de dos orbitales y cuatro electrones, la que es desfavorable en términos de energía. Como una forma de aliviar energéticamente al par electrónico ubicado en el orbital antienlazante, el orbital desocupado π^* se mezcla con el orbital π creando un HOMO y LUMO nuevos no enlazante de mayor estabilidad. Aun cuando el nuevo LUMO creado aumenta su energía; para el caso de sistemas d^0 este orbital no contribuye a la energía total ya que no existen electrones ubicados allí. De esta manera la barrera de energía para los sistemas d^0 son más bajas con respecto a sistemas d^n ($n \geq 1$).

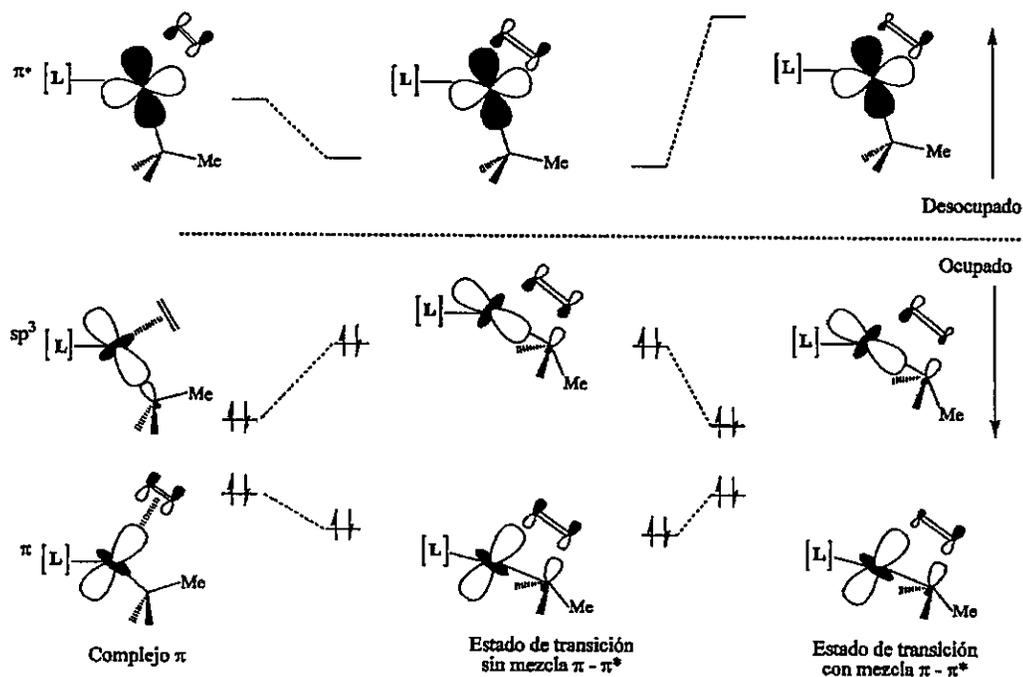


Figura 11. Diagrama de OM del proceso de mezcla, envuelto en la inserción en el enlace metal-carbono, obtenido para un complejo d^0 utilizando cálculos DFT.⁴³

Para el caso de α -olefinas, las inserciones son regioselectivas, preferenciando los encadenamientos 1,2 por sobre los 2,1. En la Figura 12 se representan estos dos tipos de inserciones. Cálculos *ab initio* de Morokuma y col.³⁹, utilizando el sistema $[\text{Cl}_2\text{TiCH}_3]^+$ como modelo de catalizador, indican que en el estado de transición de la inserción 1,2 es 4.6 kcal/mol más estable que la 2,1.

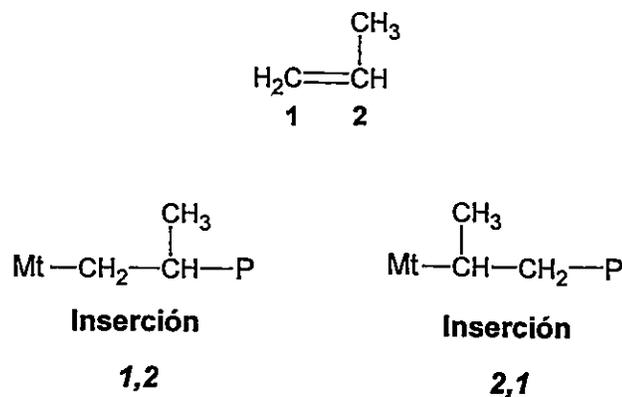


Figura 12. Representación de las inserciones primarias (1,2) y secundarias (2,1)

Esta estabilización es provocada por atracciones electrostáticas favorables y menores efectos estéricos entre el grupo metilo de la olefina y los voluminosos ligandos cloruros. De acuerdo a análisis poblacionales de Mülliken realizados por estos investigadores, se desprende que en el estado de transición el propileno desarrolla una carga negativa de $0,2 e^-$ en el carbono 1. El carbono 2 pierde $0,2 e^-$. La resultante, es una mayor atracción electrostática para la inserción primaria con respecto a la secundaria, Las estructuras obtenidas a través de la modelaciones se presentan en la Figura 13.

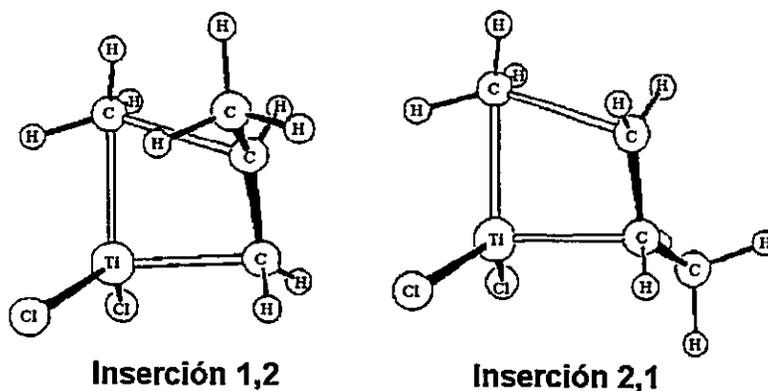


Figura 13. Estructuras obtenidas por Morokuma y col.³⁹, utilizando cálculos *ab-initio*, para la coordinación de propeno en el sistema $[\text{Cl}_2\text{TiCH}_3]^+$

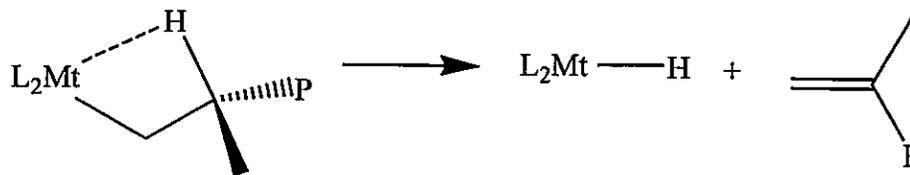
1.2.4 Terminaciones de Cadena

El crecimiento de las cadenas de polímero pueden ser interrumpidas por reacciones de transferencia de cadena tales como:

1.2.4.1 Transferencia intramolecular de hidrógeno β al metal.

Esta mecanismo unimolecular, ocurre cuando un hidrógeno enlazado a un carbono β de la cadena en crecimiento es transferido hacia el metal (como hidruro), dejando así un grupo terminal insaturado en el polímero. La especie Zr-H puede reaccionar con otra olefina para comenzar una nueva cadena, tal como se aprecia en el Esquema 3.

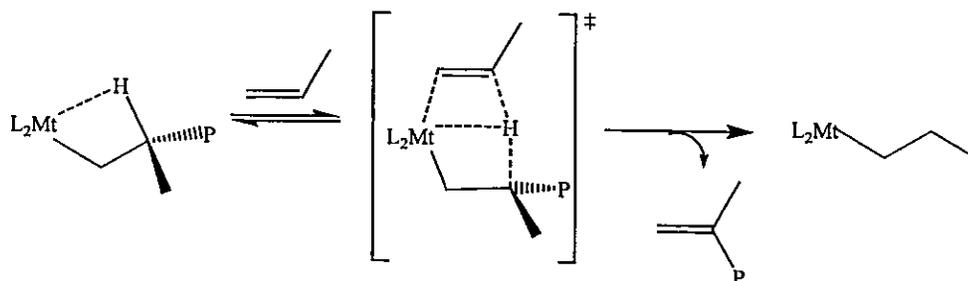
Esquema 3.



1.2.4.2 Transferencia intermolecular de hidrógeno β al monomero o comonomero.

A diferencia del mecanismo anterior, esta terminación de cadena es bimolecular ya que existe la participación de una molécula de monómero o comonomero. La transferencia de hidrógeno β de la cadena al monómero o comonomero, ocurre de forma concertada y sin formar un enlace Metal-H, según se muestra en el Esquema 4.

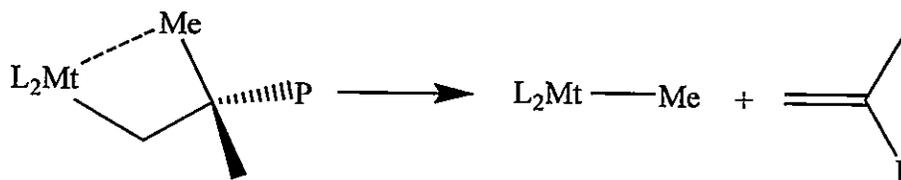
Esquema 4



1.2.4.3 Transferencia intramolecular del grupo metilo ubicado en la posición β de la cadena en crecimiento.

Este tipo de terminación de cadena se encuentra en polimerizaciones de propeno. En ella, un grupo metilo ubicado en la posición β de la cadena en crecimiento es transferido al centro metálico, dejando al grupo terminal del polímero insaturado, tal como se muestra en el Esquema 5.

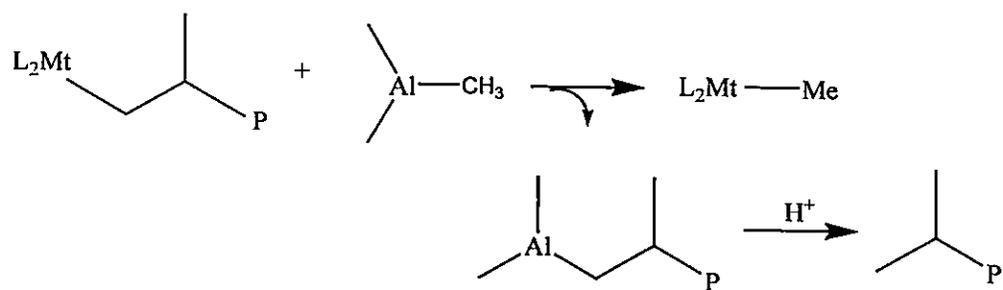
Esquema 5



1.2.4.4 Transferencia de cadena por el MAO

En el Esquema 6, se representa este tipo de terminación. La cadena en crecimiento recibe un grupo metilo proveniente del TMA presente en el MAO, formando una especie $M-CH_3$, el polímero queda enlazado con un átomo de aluminio.

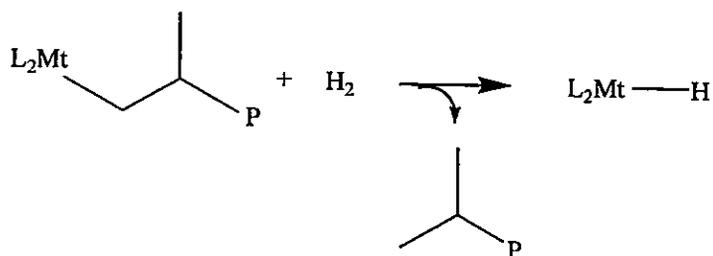
Esquema 6



1.2.4.5 Transferencia por Hidrógeno

La transferencia de cadena utilizando hidrógeno se emplea en el control del peso molecular. En ella, un átomo de hidrógeno se transfiere al centro metálico y el otro a la cadena en crecimiento, dejando al grupo terminal del polímero saturado, tal como se muestra en el Esquema 7.

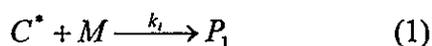
Esquema 7



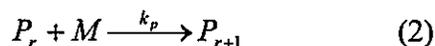
1.2.5 Cinética de polimerización

El mecanismo generalmente aceptado para homopolimerizaciones por coordinación con catalizadores Ziegler-Natta y metallocenos es:

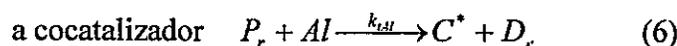
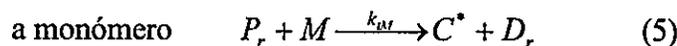
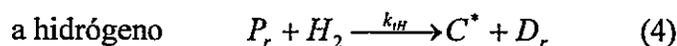
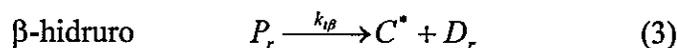
Iniciación:



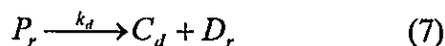
Propagación:



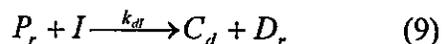
Transferencia:



Desactivación



Envenenamiento



donde C^* es un centro activo, C_d es un centro desactivado, D_r es un cadena "muerta" de largo r , H_2 es hidrógeno, M es monómero, Al representa al cocatalizador, I es una impureza y P_r es una cadena de polímero viva de largo r .

En analogía a los catalizadores Ziegler-Natta, se supone que la velocidad de propagación, es decir, la actividad catalítica en polimerizaciones con metallocenos obedece a una ecuación del tipo⁴⁴.

$$V_p = k_p [C][M] \quad (10)$$

Donde, k_p es la constante cinética de propagación, $[C]$ es la concentración de centros activos y $[M]$ es la concentración de monómero.

Ordenes mayores a la unidad con respecto al monómero han sido reportadas para polimerizaciones con propeno⁴⁵⁻⁴⁸, etileno⁴⁸ y estireno⁴⁹.

La inconsistencia entre la ecuación 10 y la dependencia experimental de la actividad con la concentración de monómero (aparentemente no lineal) ha intentado ser explicada utilizando diversos argumentos.

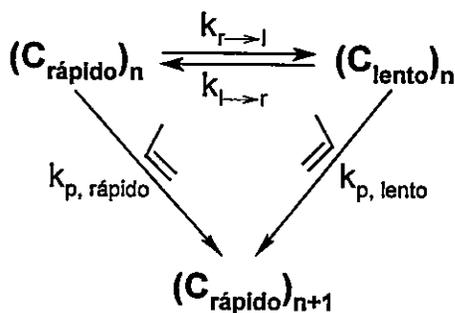
Chien y col.⁴⁸ proponen que el sitio activo puede coordinar dos moléculas de monómero. Por otra parte, Ystenes⁵⁰ desarrolló un modelo, denominado de gatillo o "Trigger", donde la inserción es promovida por otra unidad monomérica. Ystenes supone que la propagación requiere de la presencia de dos monómeros, en caso contrario, ésta se detiene o es muy lenta. De acuerdo a lo anterior, la etapa de propagación es de primer orden con respecto a la concentración de monómero, sin embargo, el número de centros activos depende de ella.

Recientemente, Resconi y col.⁵¹ propusieron un modelo donde en el estado estacionario los centros activos se encuentran en dos estados con diferentes constantes de propagación. La ley de velocidad será entonces, ecuación 11

$$V_p = k_{p,rapido}[C_{rapido}][M] + k_{p,lento}[C_{lento}][M] \quad (11)$$

La interconversión entre los estados rápido y lento es independiente de la concentración de monómero, pero la inserción de este transforma un estado lento en uno rápido, de acuerdo al Esquema 8

Esquema 8



De acuerdo a los autores los órdenes de reacción mayores a 1 ocurren cuando el estado lento (C_{lento}) es de baja energía con respecto al rápido ($C_{\text{rápido}}$) y la velocidad de conversión del estado rápido al lento ($k_{r \rightarrow l}$) es intermedia a las velocidades de propagación de los estados rápidos y lentos ($k_{p,\text{rápido}}$ y $k_{p,\text{lento}}$) respectivamente.

Argumentos similares al anterior, es decir, la presencia de dos estados cinéticos, han sido propuestos por otros autores para explicar ordenes superiores a la unidad con respecto a la concentración del monómero^{52,53}.

1.2.6 Mecanismos de control Estereoquímico

Como ya fue mencionado, los catalizadores metallocenos quirales polimerizan estereoregularmente monómeros proquirales. El tipo de tacticidad inducida dependerá de la estructura del catalizador utilizado, como se muestra en la Figura 14. Lo anterior está ligado a la capacidad del sistema catalítico para discriminar entre las dos caras proquirales *re* y *si* de la olefina⁴⁴. La coordinación del propeno en el centro metálico a través de su cara *re* o *si* se presenta en la Figura 15. De acuerdo a esto, un polímero isotáctico es formado cuando el monómero se inserta mayoritariamente a través de una sola de sus caras. Si existe alternancia, se produce un material sindiotáctico. Si no existe preferencia alguna, el polímero es atáctico⁴⁴.

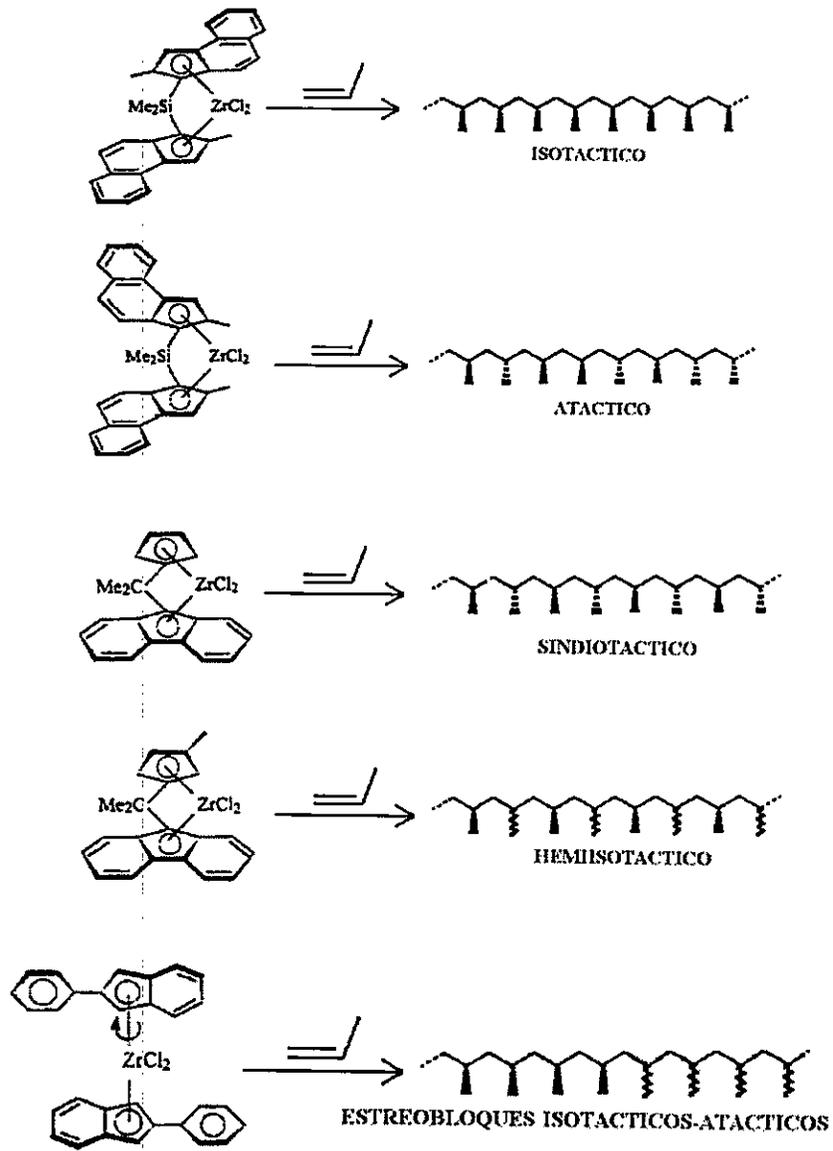


Figura 14. Efecto de la estructura del catalizador en la tacticidad del polímero

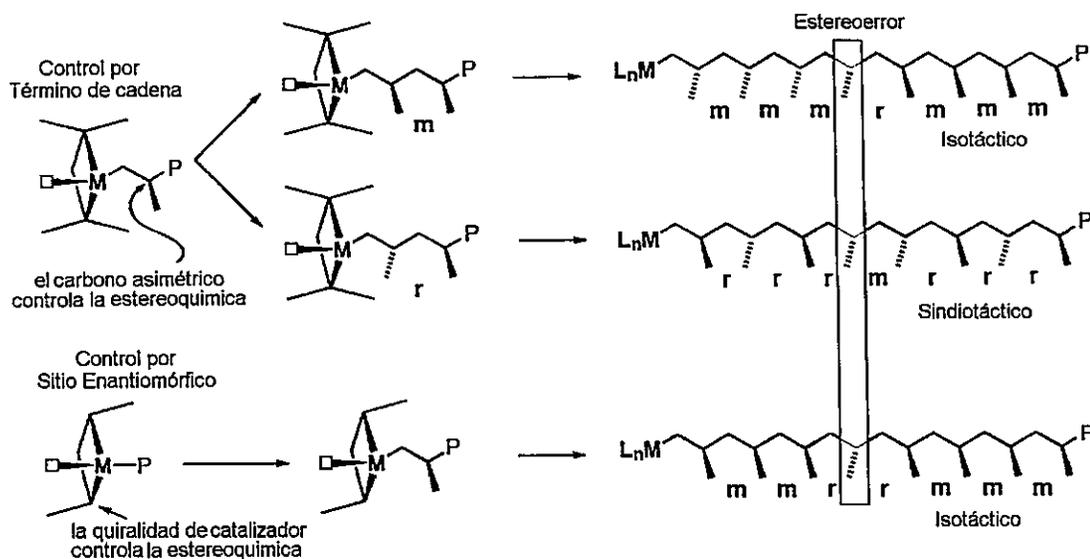


Figura 17. Representación esquemática de los dos mecanismos de control esteoquímico y el tipo de esteoerror que originan (ref. 54)

El segundo mecanismo (control de sitio enantiomórfico)^{44,54}, opera con metalocenos quirales. La discriminación entre las caras proquirales no es directamente realizada por el catalizador. La estructura del metaloceno orienta la cadena en crecimiento hacia el sector mas abierto del catalizador de tal manera de minimizar interacciones repulsivas. La α -olefina entrante, con el fin de disminuir efectos estéricos, es forzada a hacerlo de una manera enantiomérica, en la cual su sustituyente se posiciona en forma *trans* al carbono β de la cadena, según se observa en la Figura 18. Una característica en este mecanismo es que los esteoerrores son corregidos por acción de la quiralidad del sitio de reacción (ver Figura 17).

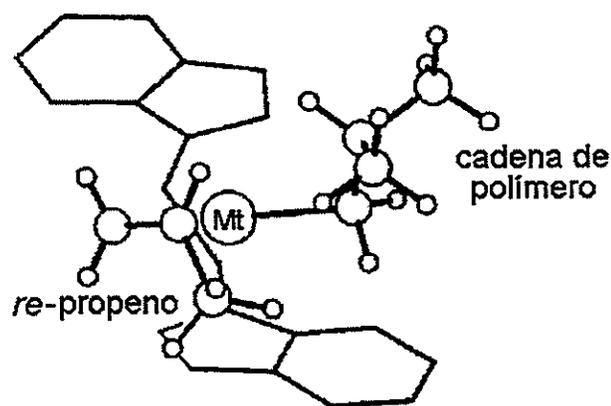


Figura 18. Geometría de mínima energía que corresponde a un resultado de cálculos de mecánica molecular donde se muestra la posición que adoptan la cadena y el monómero proquiral (propeno). Se puede observar como la cadena se ubica en la posición más abierta del esqueleto carbonado del catalizador y el grupo metilo del propeno se encuentra *anti* con respecto al carbono β de la cadena en crecimiento de tal manera de evitar interacciones estéricas con ella

Tomando en cuenta el mecanismo de inserción y migración de cadena y el mecanismo de control de sitio enantiomórfico, la obtención de polímeros isotácticos requiere la equivalencia de los dos sitios de coordinación, es decir, que sean homotópicos (catalizadores con simetría C_2). Si los sitios son enantiotópicos (enantiómeros) el polímero formado será sindiotáctico (catalizadores con simetría C_s). En el caso de catalizadores con simetría C_1 los sitios son diastereómeros (no equivalentes) se pueden producir encadenamientos hemiisotácticos o isotácticos (ver Figura 14) dependiendo de las diferencias energéticas entre los dos sitios ⁵⁵.

1.2.7 Reacciones de Copolimerización

Este tipo de reacciones se caracterizan por la síntesis de polímeros utilizando dos monómeros de diferentes estructuras. Las copolimerizaciones han mostrado ser una vía eficiente para sintetizar nuevos materiales poliméricos. Por ejemplo, la polimerización de etileno con 1-octeno permite obtener materiales con un amplio espectro de propiedades de acuerdo al grado de incorporación del comonómero (para este caso 1-octeno). A bajos contenidos de 1-octeno, los polímeros se comportan como típicos

termoplásticos semicristalinos, mientras que se obtienen materiales elastoméricos con altos contenidos de comonomero⁵⁶.

Los catalizadores metallocenos permiten copolimerizar etileno con una serie de monómeros tales como α -olefinas⁵⁷⁻⁶², cicloolefinas^{63,64}, monómeros polares⁶⁵, dienos⁶⁶. A diferencia de los copolímeros obtenidos con los catalizadores Ziegler Natta, los producidos con metallocenos permiten incorporaciones homogéneas de comonomero en la cadena principal.

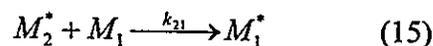
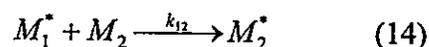
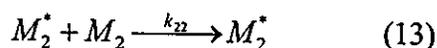
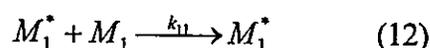
Los copolímeros de etileno y α -olefinas han sido ampliamente estudiados. Sin embargo, los análogos de propeno han recibido menos atención.

Henschke y col.⁶⁷ estudiaron la copolimerización de propeno con diferentes α -olefinas (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno y 1-hexadeceno) utilizando el catalizador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$. Sus resultados indican que existe sólo una leve disminución en la reactividad de los comonomeros al aumentar el largo de la cadena lateral. Por otro lado, la cristalinidad del material es notoriamente afectada por el porcentaje de ramificaciones introducidas en la cadena. Lo anterior tiene un efecto directo en la temperatura de fusión, la cual decrece al pasar de un material cristalino a uno más amorfo. No obstante, el tamaño no afecta este proceso sino mas bien el grado de incorporación⁶⁸⁻⁷⁰.

El tipo de catalizador utilizado y la polaridad del solvente afectan el contenido de comonomero insertado en la cadena de polímero. Mülhaupt y Schneider⁷¹ demostraron que la incorporación de un anillo bencénico en el grupo indenilo aumenta la incorporación de 1-octeno en copolimerizaciones con propeno. Por otro lado, Sacchi y col.⁷² utilizando el sistema $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ en copolimerizaciones de propeno y 1-hexeno observaron que un incremento gradual de CH_2Cl_2 en la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Tolueno}$ utilizada como solvente, aumenta la actividad catalítica y la incorporación de 1-hexeno.

1.2.7.1 Ecuación de Copolimerización

En una reacción de copolimerización dos monómeros diferentes son competitivamente insertados en la cadena en crecimiento. Sean M_1 y M_2 los monómeros que copolimerizan, entonces, definiendo cuatro reacciones de crecimiento de cadena⁷³



donde M_i^* es un centro activo genérico que representa a una cadena en crecimiento cuyo último monómero es M_1 ó M_2

Las dos primeras ecuaciones representan el proceso de homopolimerización cuyas constantes cinéticas son k_{11} y k_{22} . Las otras dos reacciones simbolizan los procesos cruzados con constantes de velocidad k_{12} y k_{21} . Los valores de las cuatro constantes son diferentes lo cual implica que la velocidad de la inserción de un monómero particular no depende únicamente de su estructura sino también de la estructura del último monómero insertado

Las velocidades de consumo de los monómeros 1 y 2 son respectivamente:

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (16)$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (17)$$

Dividiendo la ecuación 16 por la 17, se obtiene:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (18)$$

Asumiendo que el estado estacionario es alcanzado rápidamente y que las velocidades de las ecuaciones 14 y 15 son iguales⁷³

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (19)$$

Se obtiene:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{\frac{k_{11}[M_1] + [M_2]}{k_{12}}}{\frac{k_{22}[M_2] + [M_1]}{k_{21}}} \right\} \quad (20)$$

Definiendo

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ y } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

la ecuación 18 puede ser escrita como:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right\} \quad (21)$$

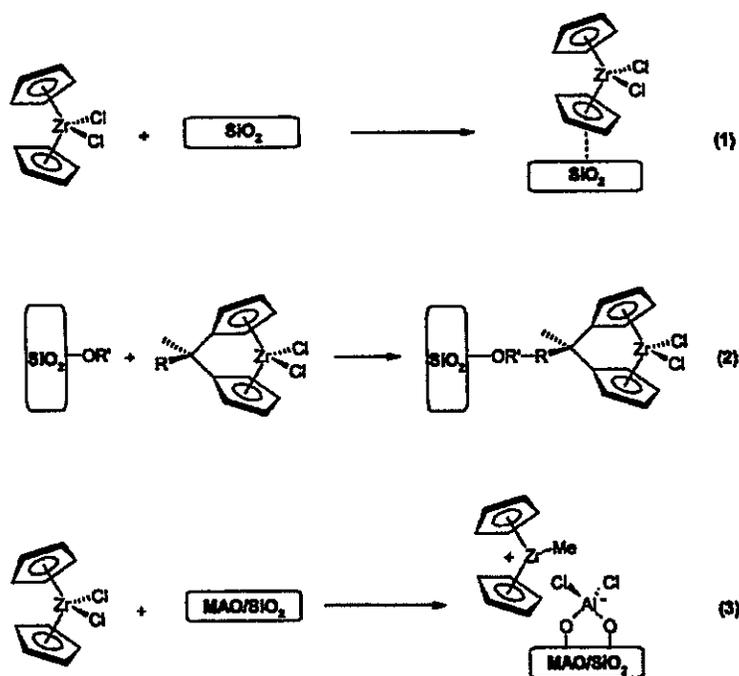
La ecuación 21 es denominada ecuación de composición del copolímero, donde dM_1/dM_2 es la razón molar de los monómeros en el polímero y $[M_1]$ y $[M_2]$ corresponden a las concentraciones de los monómeros en la alimentación. r_1 y r_2 representan una conveniente medida de la reactividad de un monómero determinado. En otras palabras, expresan la rapidez con que un centro activo adiciona su propio monómero con respecto al otro⁷⁴.

1.2.8 Sistemas Soportados

Los catalizadores metallocenos en solución (sistemas homogéneos) presentan ciertos inconvenientes como son: no permiten controlar la morfología de la partícula de polímero que se forma; haciendo que la densidad del producto sea baja. Difícil control cinético, adherencia del polímero en las paredes del reactor, además, son inadecuados para la producción de polietileno y polipropileno a mayor escala. Para poder utilizarlos dentro de los procesos tecnológicos existentes, deben ser soportados en algún sustrato insoluble, que posea alta área superficial. Materiales inorgánicos, tales como, alúmina⁷⁵, zeolitas⁷⁶, cloruro de magnesio⁷⁷ y en especial óxido de silicio⁷⁸ han sido intensamente estudiados. También, se han explorado otros sustratos, tales como, ciclodextrinas⁷⁹, polímeros entrecruzados⁸⁰, polisiloxanos⁸¹, poliestirenos⁸².

Para heterogeneizar estos catalizadores existen tres métodos que son presentados en el Esquema 8¹⁴:

Esquema 8



1. El método directo, consiste en que el metaloceno es anclado directamente a través de fisisorción o quimisorción en el soporte⁸³.
2. Otro método consiste en que el metaloceno puede ser soportado a través de la formación de un enlace formal entre los ligandos y el soporte⁸⁴. La formación del enlace puede ser realizada por la interacción del metaloceno con el soporte o por la síntesis gradual del complejo en el soporte.
3. El tercer método es la impregnación de MAO sobre el soporte seguido de la adsorción del metaloceno o la mezcla complejo/MAO⁸⁵. En este caso, el tipo de interacción entre el complejo y el soporte es iónica.

Metalocenos soportados utilizando el método de heterogeneización directa (1) producen polímero de mayor peso molecular que aquellos obtenidos en sistemas solubles⁸⁶. La formación de enlaces covalentes entre el soporte y el metaloceno (método 2) cambia las características de polimerización del complejo⁸⁷. La presencia de grupos de anclaje (grupos silanoles, vecinales, geminales o aislados, ver Figura 19) químicamente no equivalentes puede llevar a una mezcla de diferentes especies activas^{84a}.

El método más promisorio es la heterogeneización indirecta (método 3)¹⁴. Los polímeros obtenidos por este método son muy similares a aquellos resultantes de la catálisis homogénea ya que la naturaleza química de los metalocenos es cambiada sólo en un pequeño grado.

La sílica amorfa como soporte puede ser descrita como un arreglo tetraédrico de SiO_4 , con una variedad de propiedades fisicoquímicas que van desde sílices no porosas, hasta micro y macroporosas de diversas formas y distribuciones de poro. Así, es posible diseñar el tamaño de partícula y su morfología⁸⁸.

Las propiedades químicas de la sílice amorfa están gobernadas principalmente por la química de su superficie, especialmente por la presencia de grupos silanoles. La composición de estos ha sido analizada por espectroscopía infrarroja⁸⁹ y titulación^{90, 91}.

Tratamientos térmicos cambian la estructura de la sílica alterando sus propiedades superficiales⁹². La sílica pura que no ha sido tratada térmicamente, está formada

principalmente por grupos silanoles geminales o aislados (8 grupos OH por nm^2), la hidrofiliidad de esta superficie permite la fácil adsorción de humedad ambiental, la cual es retirada calentando el material a 100-200 °C. Este tratamiento reduce la cantidad de grupos OH a aproximadamente 5.5 nm^2 , donde, la mitad de ellos son geminales y la otra vecinales. La completa deshidroxilación (1 grupo OH por nm^2) es alcanzada a temperaturas de 600-800 °C. En este punto la superficie de la sílica es hidrofóbica, como se muestra en la Figura 19.

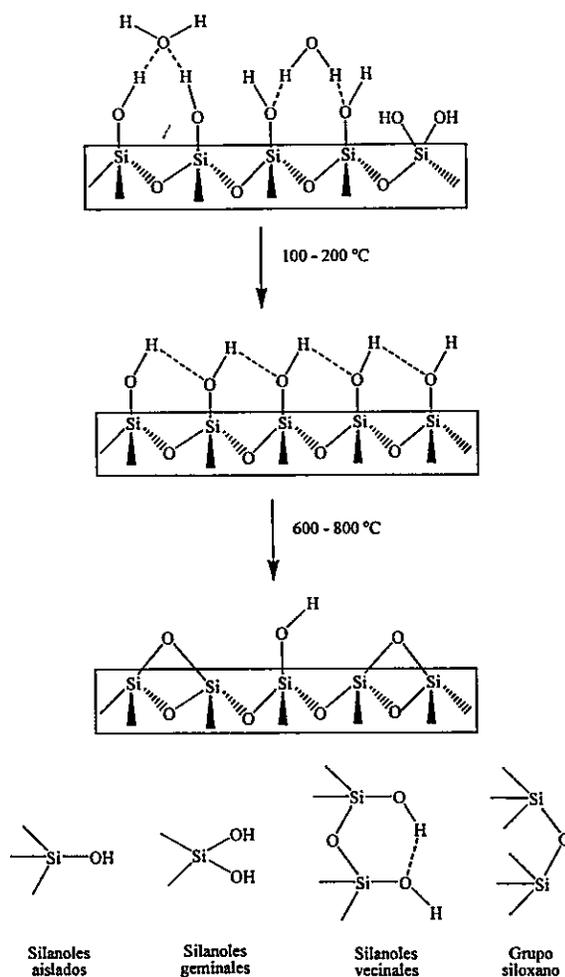
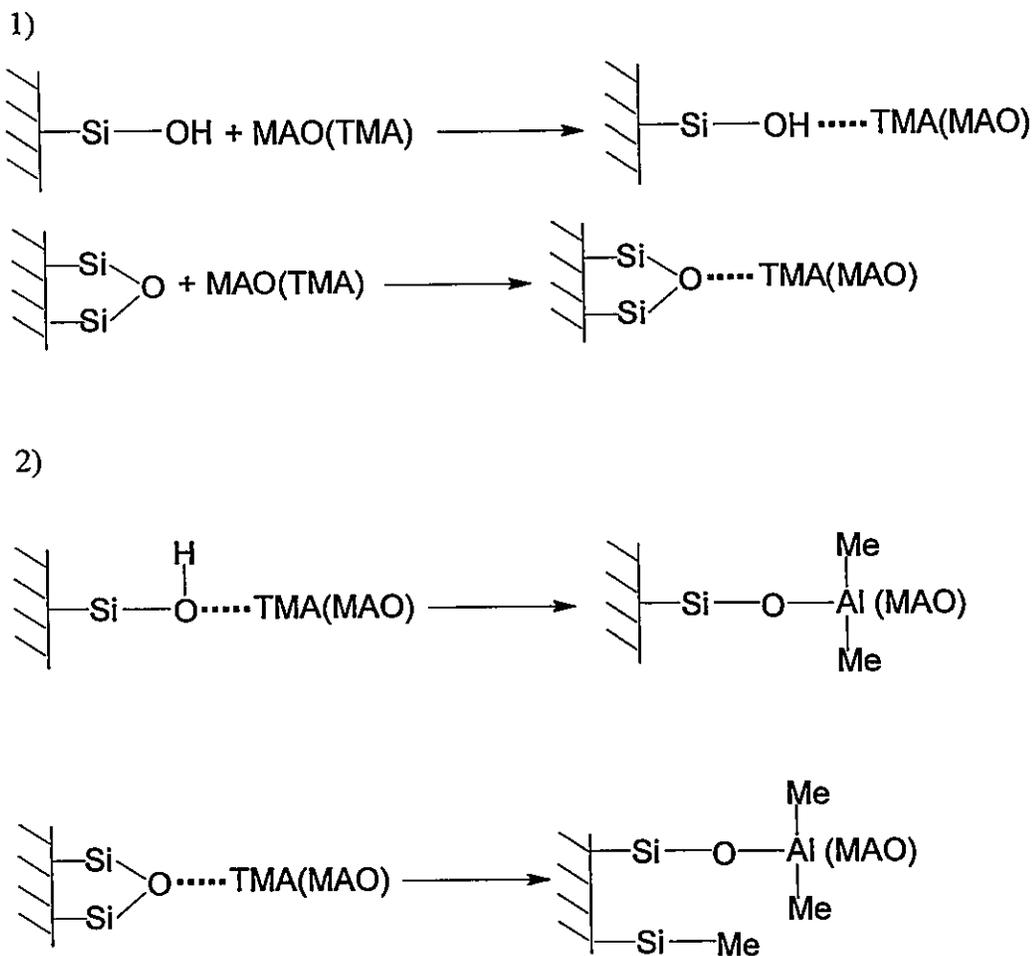


Figura 19. Efecto de la temperatura en la estructura superficial de la sílica (ref. 92)

La interacción del MAO con la superficie de la sílica puede ser considerada como una reacción en dos etapas⁹³, según se observa en el Esquema 9. En primer lugar, la

adsorción del MAO sobre los grupos silanoles y siloxanos. Posteriormente la reacción del trimetilaluminio, remanente en el MAO [TMA (MAO)], con los grupos silanoles y siloxanos.

Esquema 9



Chien y col.⁹⁴ proponen que las especies catiónicas del circonoceno interactúan y son estabilizadas por “coronas” multicoordinantes de aluminosiloxanos, tal como se representa en la Figura 20.

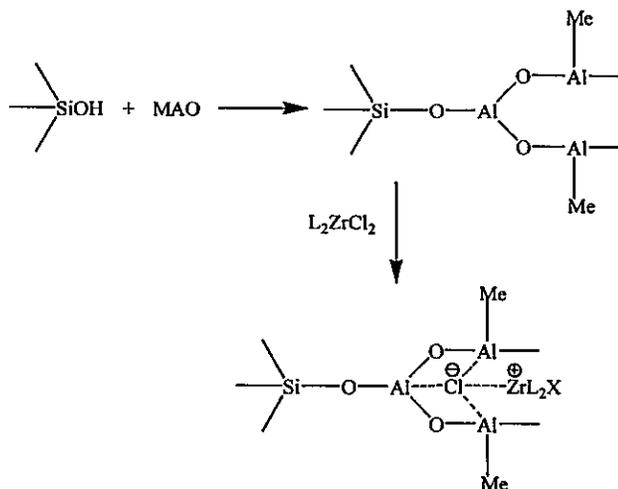


Figura 20. Interacción propuesta por Chien y col.⁹⁴ entre la especie catiónica del metaloceno y el MAO que se encuentra en la superficie de la sílica

Puesto que la superficie de la sílica está esencialmente cubierta por MAO, los autores postulan que las moléculas de catalizador flotan sobre ésta, tal como si estuvieran en solución. Las especies que se encuentran débilmente unidas con el soporte son lixiviadas por la acción del MAO que se encuentra en el solvente⁹³.

Fink y col.⁹² han estudiado la polimerización de propeno utilizando sílica como soporte. De acuerdo con sus investigaciones, el crecimiento del polipropileno en la partícula de óxido de silicio, puede ser dividido en 4 etapas, como se muestra en la Figura 21

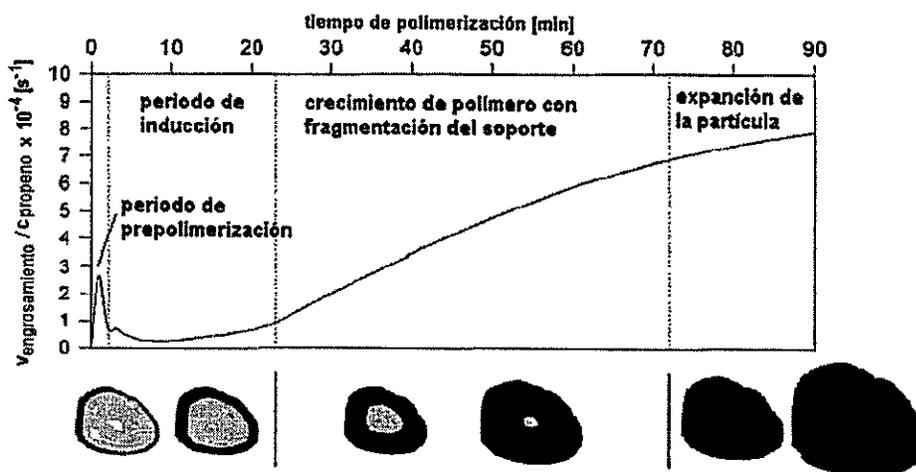


Figura 21. Etapas de crecimiento de polipropileno sobre la superficie de la sílica

1. Periodo de pre-polimerización: la reacción comienza con un corto incremento de actividad seguido de una importante disminución de la velocidad. El polímero forma una delgada capa alrededor de la partícula. El polipropileno formado es altamente cristalino, sobre un 75 % y actúa como barrera de difusión para el monómero.
2. Periodo de inducción: En esta etapa se observa una velocidad de reacción muy baja, causada por la poca difusión que existe del monómero hacia los centros activos.
3. Crecimiento del polímero con fragmentación del soporte: a medida que transcurre el tiempo de reacción el polímero crece lentamente en los poros del soporte. Las continuas fragmentaciones de la partícula, causada por la acción de fuerzas mecánicas, deja expuestos nuevos centros activos provocando un incremento en la velocidad de polimerización.
4. Expansión de la partícula: en esta etapa se alcanza la máxima actividad. Las partículas de soporte se encuentran completamente fragmentadas y homogéneamente distribuidas sobre la matriz de polímero. Los tamaños de tales fragmentos varían entre los 30 y 200 nm y están formados por aglomeraciones de pequeñas partículas esféricas de aproximadamente 10 nm.

1.2.9 Técnicas de caracterización

En esta sección se presentan dos técnicas de caracterización, que son de gran importancia en el estudio de homo y copolímeros. Estas son la Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 aplicada a polímeros y los Ensayos de Tracción -Deformación.

1.2.9.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono 13 como herramienta para el estudio de la microestructura de polímeros

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN-¹³C) es la técnica más utilizada para estudiar la microestructura de polímeros vinílicos. Con ella es posible determinar la tacticidad de homopolímeros de poli- α -olefinas. Para copolímeros se puede obtener el número medio de unidades consecutivas de los monómeros insertados y las razones de reactividad de ellos.

A diferencia de la resonancia de protones en RMN-¹³C las intensidades de las señales no son necesariamente proporcionales al número de núcleos presentes. Para un análisis cuantitativo, es necesario tomar en cuenta aspectos como: ángulo de pulso, tiempo de adquisición, tiempo de relajación de los átomos de carbono, el efecto NOE (NOE = Nuclear Overhauser Effect) y la concentración de la solución de polímero a analizar.

La resolución del espectro exige que los tiempos de adquisición deben obedecer la siguiente relación⁹⁵

$$T_{ad} = \frac{N}{2 \times SW} \quad (22)$$

donde N es la memoria del equipo y SW es la ventana espectral.

La sensibilidad es optimizada cuando el tiempo de adquisición es igual al tiempo de decaimiento de la FID. Sin embargo, este tiempo no necesariamente es igual al requerido para una mejor resolución. De tal manera que en ocasiones se debe llegar a un compromiso entre resolución y sensibilidad. Traficante⁹⁶ determinó una relación entre la razón señal/ruido (S/N) y la precisión de la integral de las señales, la que se presenta como el porcentaje de recuperación del vector de magnetización, tal como se observa en la Figura 22.

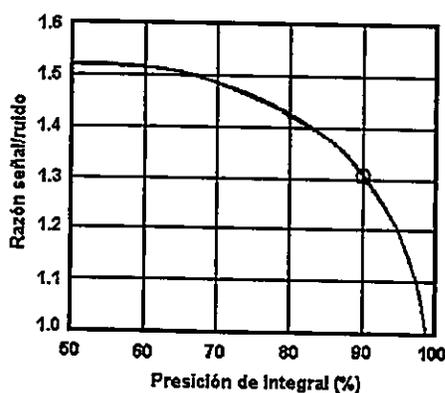


Figura 22. Relación determinada por Traficante⁹⁶ entre la razón señal/ruido (S/N) y la precisión de la integral de las señales.

En la Figura 22 el eje vertical representa el aumento de S/N comparado con el caso límite de 99 % de precisión, donde, la S/N fue ajustado en un valor de 1. En el ejemplo mostrado en la figura, se observa que la S/N puede ser mejorado en un 31 % aceptando una precisión del 90 %.

Las diferencias existentes en los tiempos de relajación entre los distintos carbonos (primario, secundario y terciario) es solucionado introduciendo un tiempo entre cada pulso (pulse delay) y así permitir que todos los núcleos retornen a su magnetización de equilibrio. Este tiempo debe ser de $5T_1$, donde T_1 es el tiempo de relajación longitudinal. La incorporación de compuestos paramagnéticos en la solución a analizar, como por ejemplo, Acetilacetato de Cromo III, permite un mecanismo alternativo de relajación más rápido.

El problema del efecto NOE, puede ser resuelto utilizando la técnica de "Gated Decoupling" que consiste en usar el desacoplador sólo durante el tiempo de adquisición, lo que permite obtener un espectro desacoplado y sin NOE

El ángulo de pulso puede ser determinado utilizando la ecuación de Ernst⁹⁵

$$\cos \alpha = \exp\left(-\frac{T_{ad}}{T_1}\right) \quad (23)$$

Traficante⁹⁶, ha relacionado los ángulos de pulso α con la precisión de la integración de las señales. En la Figura 23 se observa que para una precisión de integral del 90 % se debe utilizar un ángulo de pulso (α) de 74 ° y un tiempo entre pulsos equivalente a $2T_1$.

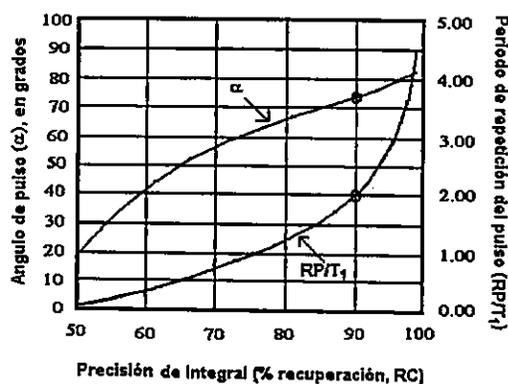


Figura 23. Relación entre los ángulos de pulso (α) y la precisión de la integral

Con respecto a la concentración de polímero en la solución, ésta debe ser menor al 15 % en peso para poder obtener señales finas⁹⁷.

1.2.9.1.1 Análisis de Tacticidad

En la Figura 24, se muestran las estructuras de homopolímeros de α -olefinas con configuraciones *meso* (m) y *racémica* (r), las que presentan diferentes corrimientos químicos⁹⁵.

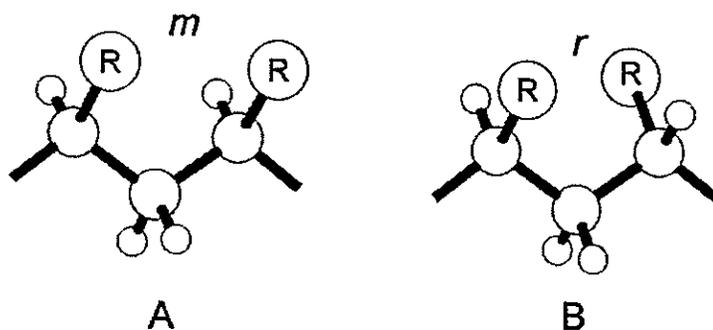


Figura 24. Configuraciones *meso* (m) y *racémica* (r)

El número de estereosecuencias observables, es decir, el número de tipos de secuencias que contienen “ n ” unidades de monómeros, obedece a las siguientes relaciones⁹⁸

$$2^{n-2} + 2^{\frac{n-2}{2}} \text{ para “}n\text{” par}$$

$$2^{n-2} + 2^{\frac{n-3}{2}} \text{ para “}n\text{” impar}$$

donde n es el número de unidades monoméricas

Así por ejemplo para $n = 3$ (triada) se obtienen 3 secuencias: mm, mr + rm y rr. Para el caso de 5 unidades (pentada) es posible observar 10 secuencias, según se observa en la Figura 25.

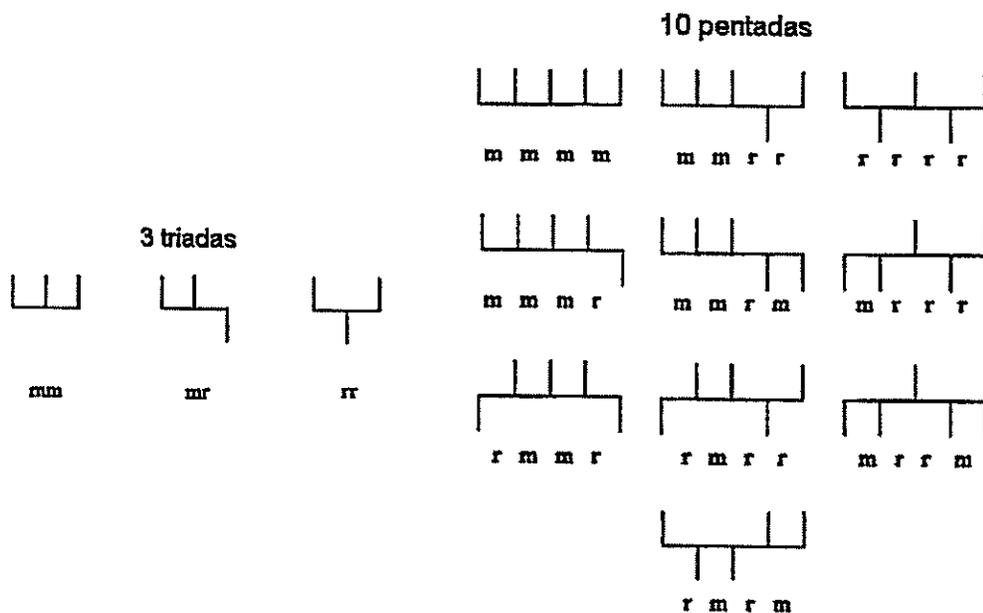


Figura 25. Representación esquemática de triadas y pentadas

Dependiendo de la fuerza del campo magnético del instrumento empleado en el análisis, se han identificado desde diadas (2 unidades) hasta nonadas (9 unidades). Este último es posible sólo en equipos de alta resolución (600 MHz)⁹⁹.

La asignación de una determinada *n*-ada ha sido fruto de un laborioso trabajo, que inicialmente comenzó utilizando compuestos modelos de bajo peso molecular como por ejemplo, 3,5,7, [9-¹³C],11,13,15-heptametil-heptadecano¹⁰⁰. Sin embargo, en ausencia de métodos predictivos estas asignaciones solo fueron tentativas. Tales métodos están basados en la dependencia que existe entre el corrimiento químico y las conformaciones que adopta la cadena.

Los carbonos que presentan sustituciones en la posición γ , son apantallados por estas. El grado de apantallamiento es afectado por las rotaciones alrededor del enlace C(α)-C(β)⁹⁹. Como las cadenas alifáticas son flexibles, en solución sufren continuos reestructuraciones conformacionales, con una velocidad mayor a la escala de tiempo del análisis de RMN, el efecto se traduce en que el corrimiento químico observado es un promedio de las distintas conformaciones presentes, los cuales a su vez, dependen de la configuración. La ecuación 24 muestra la dependencia del corrimiento químico con la conformación de la cadena⁹⁹.

$$\delta = \delta_o + \sum_i \gamma_i p_i \quad (24)$$

donde, δ es el corrimiento químico relativo del carbono analizado, δ_o es el corrimiento químico independiente de la conformación, $p_i = p_i^I + p_i^D$; p_i^I y p_i^D son las probabilidades de Boltzmann de que los enlaces a la derecha e izquierda del enlace C(α)-C(β) se encuentren en el estado rotacional *i*-ésimo el cual es caracterizado por el parámetro γ_i .

En la Tabla 1 se presentan los corrimientos químicos para las distintas pentadas de un polipropileno atáctico⁹⁵.

Tabla 1. Corrimientos químicos de las distintas pentadas en el polipropileno atáctico⁹⁵

Pentada	Corrimiento químico ¹³ C (ppm)
m m m m	21.8
m m m r	21.6
r m m r	21.4
m m r r	21.0
m r m m	20.8
r m r r	20.8
m r m r	20.6
r r r r	20.3
r r m m	20.2
m r r m	19.9

1.2.9.1.2 Análisis de copolímeros

Las propiedades de copolímeros no solo dependen de su composición sino también, de la secuencia de distribución de los monómeros constituyentes, los cuales pueden tener arreglos aleatorios, alternados o en bloque, según el Esquema 10.

Esquema 10

Aleatoreo: AABABAAABB

Alternado: ABABABABAB

Bloque: AAAAABBBBB

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear ha mostrado ser capaz de dar información sobre la concentración de cada monómero presente en el polímero y la distribución de secuencias de estos, las cuales pueden ser relacionadas con la reactividad de cada monómero.

Cualquier copolímero, como los descritos en el Esquema 10, puede ser dividido en combinaciones de 2, 3 ó mas secuencias de unidades. Para un copolímero A/B existen 3 tipos de secuencias de diadas: AA, BB y AB (BA). De forma similar, hay 6 posibles secuencias de triadas: AAA, AAB, BAB, ABA, ABB y BBB¹⁰¹.

A partir de estas distribuciones es posible conocer información estructural del copolímero, de acuerdo a las siguientes relaciones⁹⁷.

a) Concentración de cada monómero

$$[A] = [AAA] + [BAA] + [BAB] \quad (25)$$

$$[B] = [BBB] + [ABB] + [ABA] \quad (26)$$

En forma porcentual:

$$\%[A] = \frac{[A]}{[A] + [B]} \times 100 \quad (27)$$

b) Número medio de unidades consecutivas de monómero

$$n_A = \frac{[A]}{[N]} \quad (28)$$

$$n_B = \frac{[B]}{[N]} \quad (29)$$

donde $[N] = \frac{1}{2} [BA] = \frac{1}{2} [BAB] + \frac{1}{4} [BAA] + \frac{1}{2} [ABA] + \frac{1}{4} [ABB]$

c) Razones de reactividad

$$r_A = \frac{2[AA]}{[AB]X} \quad (30)$$

$$r_B = \frac{2[BB]X}{[AB]} \quad (31)$$

r_A y r_B corresponden a las razones de reactividad de los monómeros A y B respectivamente. $X = [A]/[B]$ es la razón de concentraciones de A y B en el reactor. $[AA]$, $[AB]$ y $[BB]$ son las concentraciones de diadas las cuales están relacionadas con las triadas de acuerdo a las siguientes ecuaciones¹⁰².

$$[AA] = [AAA] + \frac{1}{2} [BAA] \quad (32)$$

$$[AB] = [BAB] + \frac{1}{2} [BAA] + [ABA] + \frac{1}{2} [ABB] \quad (33)$$

$$[BB] = [BBB] + \frac{1}{2} [ABB] \quad (34)$$

El corrimiento químico de un carbono en particular es afectado por el ambiente químico que lo rodea. Es así como los átomos de carbono de un determinado monómero pueden ser identificados, ya que su ubicación en el espectro dependerá del tipo de grupo de átomos (monómero) que se encuentre a su alrededor.

En un copolímero, la asignación de señales de un espectro de RMN-¹³C, puede ser llevada a cabo por diferentes métodos, por ejemplo, el uso de reglas empíricas como las desarrolladas por Grant y Paul¹⁰³ o Linderman y Adams.¹⁰⁴ Así también, una buena aproximación es utilizar datos existentes en la literatura de algún copolímero similar al analizado. Métodos basados en secuencia de pulsos como el APT¹⁰⁵, INEPT¹⁰⁶ también pueden ser empleados para las asignaciones.

1.2.9.2 Propiedades Mecánicas

1.2.9.2.1 Conceptos Básicos

Las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos dependen, fundamentalmente, de su composición y estructura.

Al ser sometidos a la acción de una fuerza mecánica, presentan un comportamiento intermedio entre los materiales viscosos y los sólidos elásticos, es decir, se definen como materiales viscoelásticos. El comportamiento de los sólidos elásticos puede ser descrito por la ley de Hooke (ecuación 35). Al ser sometidos a una fuerza externa, asumen una nueva forma de equilibrio, proporcional a la deformación, almacenando la energía adquirida por el trabajo aplicado en el proceso. Cuando la fuerza externa cesa, retornan a su estado original de equilibrio.

$$\sigma = \varepsilon E \quad (35)$$

donde, σ es la tensión aplicada, ε es la deformación y E es una constante.

Los líquidos viscosos, al contrario de los sólidos elásticos, al ser sometidos a una fuerza externa fluyen irreversiblemente y su respuesta ya no depende de la deformación sino de su velocidad. El trabajo mecánico realizado para deformar el material es disipado instantáneamente. Su comportamiento puede ser descrito por la ley de Newton:

$$\sigma = \eta \, dy/dt \quad (36)$$

donde, σ es la tensión, η es la viscosidad y dy/dt es la velocidad de deformación.

Para el caso de los materiales poliméricos, la acción de una fuerza externa produce deformaciones graduales en el tiempo. Parte de la energía es almacenada, tal como ocurre en los sólidos elásticos y otra es disipada en forma de calor debido a las alteraciones conformacionales de la cadena polimérica causadas por el proceso de deformación.

1.2.9.2.2 Curva de esfuerzo - deformación

El estiramiento (deformación) uniaxial a velocidad constante, de un polímero, entrega valiosa información sobre el comportamiento mecánico del material y podemos representarlo según la Figura 26. La primera etapa corresponde a la deformación elástica (recuperable), en donde no existe deformación de los cristales y sólo interviene la fase amorfa. La pendiente de esta zona se denomina *módulo de elasticidad* o *módulo de Young*¹⁰⁷. Valores elevados de éste indican que el material es rígido y resistente a la deformación. El límite entre la deformación elástica (reversible) y la plástica (irreversible) recibe el nombre de *límite elástico* o *punto de fluencia*. En polímeros, no es fácil distinguir experimentalmente entre la deformación elástica (recuperable) y la deformación plástica (permanente). En este sentido, la definición del punto de fluencia resulta difícil de aplicar. Suele tomarse como una buena aproximación el punto máximo de la curva tensión v/s deformación (punto de fluencia intrínseco). Sin embargo, el punto de fluencia para materiales poliméricos no necesariamente coincide con este máximo, sino que puede encontrarse cercano a él.

Al superar los límites de elasticidad, las deformaciones dejan de ser recuperables, debido a que estas son consecuencia del deslizamiento de unas moléculas respecto a otras. Las moléculas que se han desplazado no pueden volver a su posición original, por lo que la deformación es irreversible. En este caso el material ya no se comporta como un cuerpo elástico sino como un sólido plástico¹⁰⁷. Como consecuencia de que el material se hace dúctil y fluye con un esfuerzo prácticamente constante, este tramo de la curva es aproximadamente horizontal. Después de esta zona, puede ocurrir que para seguir deformando el material haya que aplicar un esfuerzo algo mayor, debido a que el material puede haber sufrido una serie de deformaciones plásticas que hayan dado origen a una alteración de la estructura provocando un ligero reordenamiento. El punto final corresponde al momento en que el material rompe, con un esfuerzo de rotura σ_d que recibe el nombre de resistencia a la rotura y una deformación ϵ_d que en el caso de ensayos de tracción se llama alargamiento a la rotura.

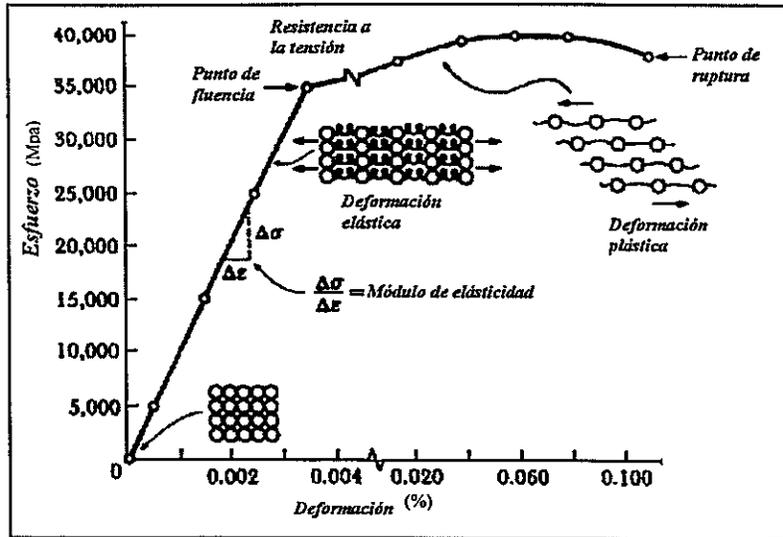


Figura 26. Representación esquemática de una curva de tensión deformación

Este proceso de deformación, a nivel molecular se representa en la Figura 27.

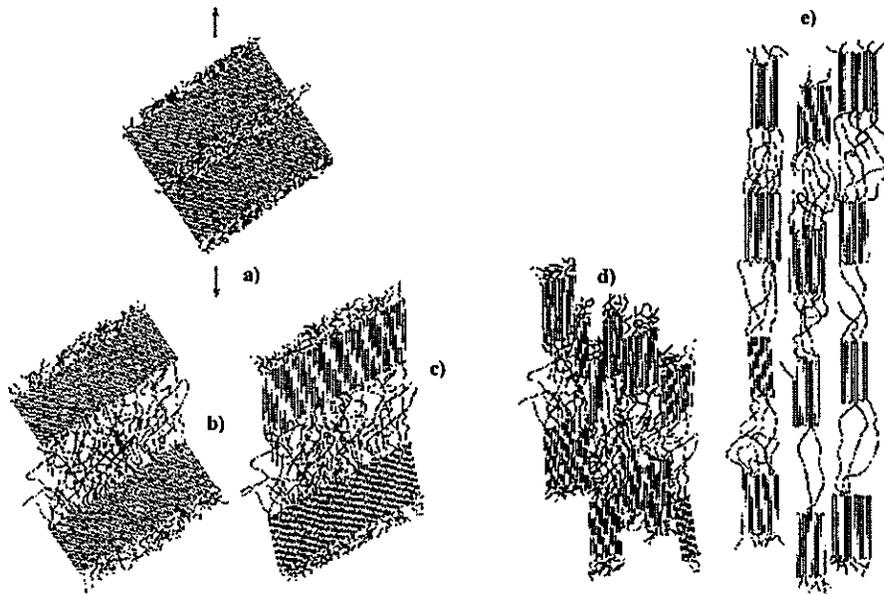


Figura 27: Modelo de mecanismo de deformación: a) Muestra sin deformar, b) desenrollamiento de zonas amorfas, c) orientación en dirección del esfuerzo, d) fragmentación y e) aparición de estructura fibrilar.

La deformación de cristales conduce al giro y ruptura de los mismos (B y C) y posterior formación de la estructura fibrilar (D). A partir de aquí, la deformación exige desplazamientos de unas estructuras fibrilares sobre otras (E). El esfuerzo se aplica sobre las fibras que son más difícilmente deformables y por lo tanto conducen a un incremento final en la resistencia del material.

1.3 Hipótesis de Trabajo

1.3.1 Sistemas Homogéneos

La apertura de los anillos en los catalizadores isoselectivos se verá aumentada al disminuir el número de átomos del puente. Asimismo el puente de silicio al inmovilizar más a los anillos que el de etilo, aumentará la isotacticidad tanto de los homo y copolímeros. Todo lo anterior puede implicar una mayor incorporación de comonómero en la cadena de polímero, con la consecuente variación de las propiedades mecánicas del nuevo material.

En los catalizadores sindioselectivos se espera que el puente sustituido con grupos metilos (-Me₂C-) presente un mayor ángulo de apertura en comparación al que porta los grupos fenilos (-Ph₂C-). Como consecuencia de lo anterior, el centro metálico del catalizador sindioselectivo con el puente -Me₂C- tendrá una mayor carga positiva. Estas diferencias se podrán ver reflejadas en la mayor incorporación de comonómero. Asimismo, lo anterior se acentuará conforme aumente el volumen del comonómero.

1.3.2 Sistemas Heterogéneos

Al heterogeneizar los catalizadores se espera que la interacción del soporte con el centro metálico afectará la reactividad del catalizador. Esto puede tener un efecto en la incorporación del monómero y/o comonómero y en el peso molecular del polímero.

La disposición espacial del soporte con respecto al centro metálico tendrá un efecto en la tácticidad del polímero.

Debido a que el centro metálico se encuentra ligado en toda la superficie del soporte se espera un fenómeno de réplica con lo que el polímero formado tomará la morfología del soporte.

1.4 Objetivos

Analizar la influencia tanto del tipo de catalizador como de las variables experimentales (concentración de metaloceno, concentración de propeno, temperatura de reacción, razón molar cocatalizador/catalizador) en el comportamiento catalítico y efecto en las propiedades del polímero (tacticidad, peso molecular). En los sistemas soportados se estudiará el efecto del tipo y características del soporte en la catálisis y su efecto en las propiedades del polímero.

Conocer la microestructura de los polímeros formados y correlacionarla con los catalizadores homogéneos y soportados. En los copolímeros se determinará el porcentaje de incorporación de comonómero.

Determinación de propiedades mecánicas y su correlación con el tipo y grado de incorporación de comonómero.

CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Métodos Generales de Síntesis

Todas las operaciones fueron realizadas en atmósfera de N₂ de alta pureza (99,95%), usando cámara seca y la técnica de Schlenk en la manipulación de todos los reactivos. Los materiales de vidrio fueron secados en estufa a 100 °C por un tiempo no inferior a 2 horas, y ambientados en atmósfera de N₂, sometiéndolos a varias secuencias de vacío-nitrógeno antes de ser utilizados. El reactor se calienta hasta una temperatura de 150 °C para eliminar la humedad antes de ser utilizado.

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

El tolueno (solvente) y los comonómeros, 1-hexeno y 1-octadeceno, fueron secados por reflujo sobre sodio metálico durante un período de 3 horas y luego recuperados por destilación. La destilación del 1-octadeceno fue realizado a presión reducida¹⁰⁸.

Tanto los complejos metalocénicos como el cocatalizador (metilaluminoxano), fueron utilizados sin previa purificación. Su manipulación requiere un especial cuidado y es necesario trabajar bajo una fuerte corriente de nitrógeno para evitar el contacto con el aire.

2.2.- Reactivos, Materiales y Equipamiento

- **Reactivos**

Solventes

Acetona, Acido Clorhídrico, Alcohol Etilico, Alcohol Metílico, Isobutanol, Isopropanol, grado de pureza técnico.

Tolueno, procedencia J. T. Baker (Xalostoc, Mexico), grado de pureza PA.

Gases

Propeno, procedencia Petroquim S.A. (Chile), grado petroquímico.

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

Comonómeros

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

Cocatalizador

Metilaluminoxano (MAO), procedencia Witco GmbH (Bergkamen, Germany), grado de pureza PA, concentración 1.66 mol/L (10 %) de aluminio en solución de tolueno.

Catalizadores

Complejos metallocenos: dicloruro de etilén bisindenil circonio (IV) racémico, rac-EtInd₂ZrCl₂ (I); dicloruro de etilén 2 metilbisindenil circonio (IV) racémico, rac-Et(2-MeInd₂ZrCl₂) (II); dicloruro de dimetilsilil bisindenil circonio (IV) racémico; rac-(CH₃)₂SiInd₂ZrCl₂ (III); dicloruro de difenilmetilindeno(ciclopentadienil)(9-fluorenil) circonio, Ph₂CFluCpZrCl₂ (IV) y dicloruro de isopropilindeno(ciclopentadienil)(9-fluorenil) circonio, (CH₃)₂CFluCpZrCl₂(V) todos comerciales y producidos por Boulder Scientific Company (Mead, USA). La estructura de estos catalizadores es mostrada en el Anexo A.

Soportes

Silicas comerciales

ES-70, procedencia Crossfield Catalysts (Warrington, England)

Sílica recubierta con MAO (SiO_2 -MAO), procedencia Witco GmbH (Bergkamen, Germany).

Soportes obtenidos utilizando la técnica Sol-Gel

SiO_2 , a partir de silicato de sodio

SiO_2 , a partir de silicato de sodio + gelatina

TiO_2 , a partir de Isopropoxido de titanio

Otros

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

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

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

1,2,4 triclorobenceno, procedencia Aldrich, grado pureza PA

1,2 diclorobenceno, procedencia Aldrich, grado de pureza PA

• **Materiales y Equipos utilizados en las polimerizaciones:**

Cámara Seca marca ATMOSPHBAG.

Balanza analítica PRECISA 100A-300M.

Balón de 2 cuellos de 250 mL.

Portacatalizador de vidrio.

Agitador magnético.

Tubo de Schlenk.

Reactores autoclaves: Büchi, 1 l, Parr 1 l y Parr 600 ml.

Flujómetro másico marca BROOKS, modelo 5860EA144UBA.

Baño termorregulado marca HAAKE.

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

Estufa de vacío HERAUS VTR5036.

2.3 Homopolimerización de Propeno y 1-Octadeceno

2.3.1. Diseño Estadístico Fraccionario para el Diseño de Experiencias

Con el objetivo de estudiar el efecto de las variables de operación en conjunto sobre la homopolimerización de propeno y no por separado como usualmente se realiza, se ha optado por utilizar un diseño estadístico multivariado¹⁰⁹. Este método además permite encontrar una ecuación empírica para cada variable

El primer paso de este método es seleccionar estratégicamente las variables relevantes, las cuales corresponden a las variables controlables del proceso y durante este trabajo se le denominarán factores. Después se deben seleccionar los intervalos adecuados de trabajo de forma que no sean demasiado grandes (lo cual no permitiría visualizar el desempeño de los otros factores del sistema) ni tan pequeños (que no produzcan un cambio sobre las variables de interés). Luego de seleccionar los intervalos para cada factor se realiza un plan factorial 2^K , donde K representa el número de factores del sistema en estudio.

Este método permite ajustar un polinomio lineal o cuadrático (con respecto a los factores). El objetivo de los experimentos es obtener los coeficientes del polinomio $B_0, B_1, B_2, \dots, B_K$. A continuación se presenta, sin perder generalidad, el desarrollo del método para una aproximación lineal.

El plan factorial 2^2 nos indica que existen dos factores los cuales se representan por X_1 y X_2 . Para estos dos factores se seleccionan dos niveles, uno alto y otro bajo. Este plan factorial, consta de 4 experiencias, las cuales permiten calcular los coeficientes del polinomio lineal:

$$Y = B_0 + B_1 * X_1 + B_2 * X_2 + B_{12} * X_1 * X_2 \quad (37)$$

Con el objetivo de simplificar los cálculos y aumentar la precisión, se acostumbra a codificar los factores de forma que tomen valores de +1 para el nivel alto que presente el correspondiente factor y el valor de -1 para el nivel bajo.

Debido que el objetivo principal de los planes factoriales es lograr esta precisión con el menor número de experiencias posibles se han determinado reglas que permiten señalar, en función del número de factores, el número de experiencias que se deben realizar y en que forma.

Para el caso de 2 factores (X_1 y X_2) se deben realizar 4 experiencias, las cuales vienen dadas por una matriz D de experimentos, la cual se muestra a continuación:

$$D = \begin{matrix} & X_1 & X_2 \\ \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ +1 & -1 \\ -1 & +1 \\ +1 & +1 \end{bmatrix} & & \end{matrix} \quad (38)$$

Las 4 filas determinan las 4 experiencias distintas que se deben realizar, es decir, la primera experiencia se debe realizar con el nivel más bajo de ambos factores, la segunda experiencia se debe realizar con el nivel más alto del factor X_1 y con el nivel más bajo del factor X_2 , de esta forma se continua hasta realizar las cuatro experiencias.

Las columnas de la matriz D de experimentos, se construyen con grupos alternados de 2^{j-1} de -1 y de $+1$ donde el valor de j representa el número de la columna de la matriz. Para este caso el número de las columnas es dos, o sea, para la primera columna el valor de j será de 1, luego se tendrá un resultado de $2^{1-1} = 2^0 = 1$, cuyo valor nos indica que la primera columna tendrá una alternación de uno en uno:

-1
+1
-1
+1

Para la segunda columna el valor de j será de 2, luego tendremos $2^{2-1} = 2^1 = 2$, por lo que la segunda columna tendrá una alternación de dos en dos, de la siguiente forma;

-1
 -1
 +1
 +1

y así, sucesivamente según sea el plan factorial.

En muchos casos no es posible, ni recomendable, ejecutar todas las experiencias de un plan factorial, sobre todo en el caso en el cual se tienen muchos factores o variables controlables.

Para este caso se recomienda utilizar el plan factorial fraccionario 2^{K-1} , donde K representa de igual forma el número de factores que se utilizan en el sistema.¹⁰⁹

El sistema presenta 4 factores. Para el caso de la homopolimerización de propeno se eligieron los 4 factores más relevantes en este sistema. Luego con el plan factorial 2^K se tendrían que realizar 16 experiencias pero si se sigue la recomendación anterior y se utiliza el plan factorial fraccionario 2^{K-1} se pueden realizar en forma más eficiente y con menor número de experimentos. Con el plan factorial fraccionario 2^{K-1} se sigue un modelo 2^3 que da como resultado 8 experiencias, donde a la matriz D se le agrega una columna más en la cual el valor de j será de 3. Luego se tendrá un valor de $2^{3-1} = 2^2 = 4$, luego la tercera columna presentará una alternación de cuatro en cuatro. La matriz D para el nuevo plan 2^3 se representa de la siguiente forma;

$$D = \begin{matrix} & X_1 & X_2 & X_3 & X_1X_2 & X_1X_3 & X_2X_3 & X_1X_2X_3 \\ \begin{matrix} -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \end{matrix} & \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (39)$$

Se empleará para este estudio estadístico el software StathGraphics Plus V. 5.0.

2.3.2. Síntesis de Homopolímeros de Propeno y 1-Octadeceno

Las polimerizaciones de propeno fueron realizadas en un reactor autoclave metálico Parr de 1 litro de capacidad. Las síntesis de poli-1-octadecenos se realizaron en un reactor de vidrio Parr de 600 mL. Ambos reactores cuentan con un manómetro, una termocupla y un sistema de agitación mecánica. Además, se encuentran conectados a un baño termostático, con el cual se controla la temperatura de reacción. El reactor Parr cuenta además de un medidor de flujo de propeno, con el que se monitorea el consumo del monómero instantáneo y total a través de un software de toma de datos.

La Figura 28, muestra un diagrama de la línea de polimerización de propeno

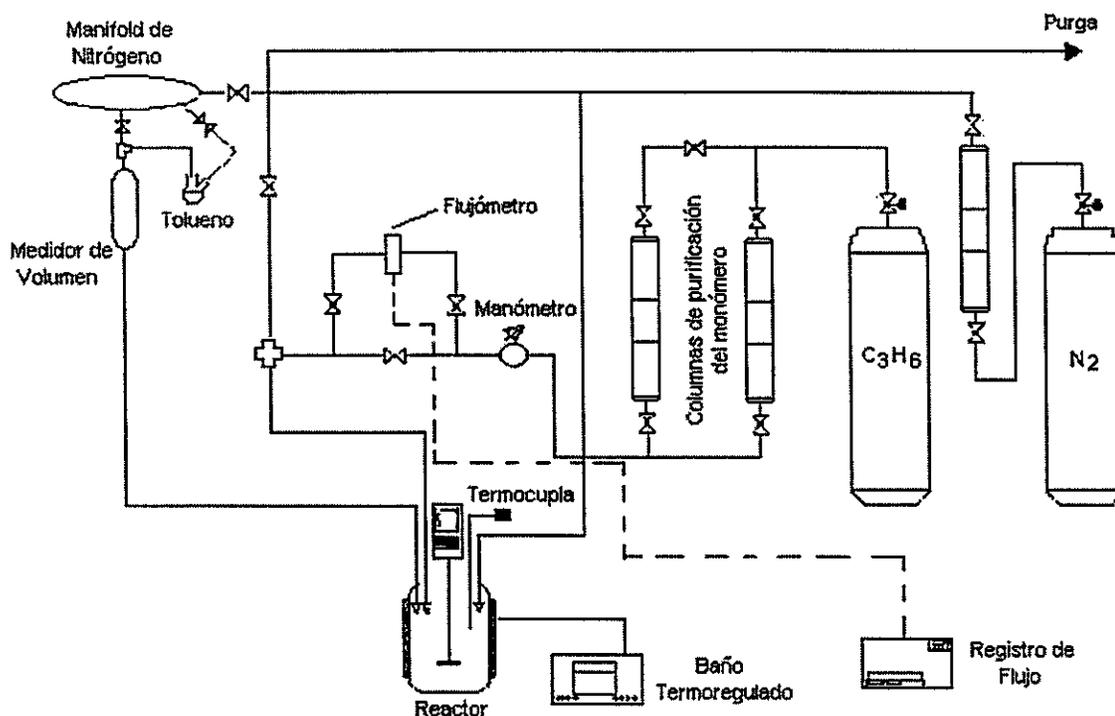


Figura 28.- Diagrama de flujo de la línea de polimerización de propeno.

Antes de cada polimerización, se instala el reactor y todo el material necesario para la reacción. Después que el reactor es colocado en la línea de polimerización, se le hace vacío por un espacio de 30 minutos, eliminando así la presencia de aire dentro del

reactor. Para las homopolimerizaciones de propeno, se agregan 280 ml de solvente, tolueno, en ambiente de nitrógeno. Se controla el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de operación requerida. Conjuntamente, se introduce propeno al reactor a la presión requerida.

Tanto los complejos metalocénicos como el metilaluminoxano, son mantenidos en la cámara seca para evitar su desactivación por contacto con la humedad y el oxígeno del ambiente. Los materiales necesarios para preparar las soluciones de catalizador y MAO, se introducen en la precámara, la que es sometida a un proceso de vacío y presurización con nitrógeno.

La cantidad deseada de catalizador, es pesada en una balanza analítica y disuelta en 10 ml de tolueno en un tubo de Schlenk provisto de un septum y una cánula de polietileno, tal como se observa en la Figura 29. El extremo que queda fuera del tubo, es sellado con cinta de teflón.

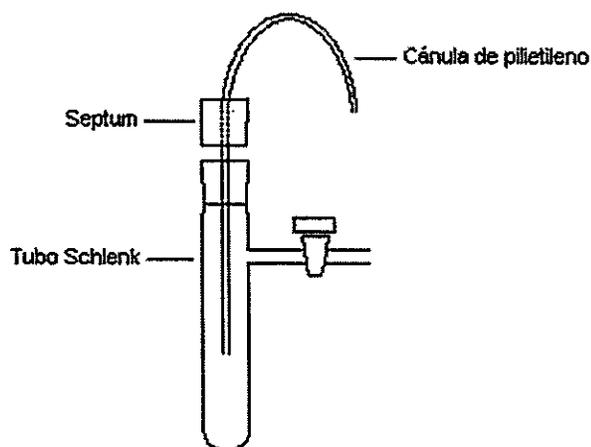


Figura 29. Tubo Schlenk para incorporación del catalizador en el reactor

El volumen de MAO requerido para obtener la razón Al/Zr deseada, es medido con jeringa y disuelto en tolueno (10 ml) en un tubo Schlenk. La mitad de esta solución es adicionada a la solución de catalizador para preactivarlo. La otra mitad, se agrega al reactor para eliminar posibles impurezas.

Posteriormente, la solución de catalizador se introduce al reactor, dando inicio a la reacción de polimerización. La agitación se ajusta a 1000 RPM. El consumo de propeno se monitorea con el flujómetro dispuesto en la línea de alimentación del monómero.

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

Los homopolímeros de 1-octadeceno, fueron realizadas utilizando el mismo procedimiento descrito para propeno. El volumen de tolueno fue ajustado de tal manera que el volumen total en el reactor fuera 60 ml. El polímero obtenido es lavado con acetona tres veces para remover el monómero que no haya reaccionado. Posteriormente es secado a temperatura ambiente.

2.4 Síntesis de Copolímeros de Propeno con α -olefinas

El procedimiento es análogo al descrito anteriormente para la homopolimerización de propeno, con excepción de la cantidad de tolueno agregada al reactor que va a depender del volumen de comonómero a utilizar, el volumen total fue de 500 ml. El comonómero es incorporado al reactor, antes de agregar el MAO.

Una vez desactivada la reacción, se utiliza acetona para favorecer la precipitación del copolímero. Posteriormente se filtra y se lava como en el caso de la homopolimerización de 1-octadeceno para eliminar el comonómero residual.

2.5 Catálisis Heterogénea

El estudio de heterogenizar al catalizador metaloceno se ha realizado, utilizando los siguientes soportes:

- Soportes de procedencia comercial. La primera corresponde a una sílica de morfología esférica, mesoporosa monomodal, con una superficie específica de 260

m²/g denominada ES-70. La segunda, es una sílica recubierta con MAO, también de morfología esférica monomodal de 340 m²/g de área superficial.

- Soportes preparados mediante la técnica sol-gel. Estos fueron preparados en el Laboratorio del Dr. Jaime Retuert. Los sustratos sintetizados fueron dos óxidos de silicio y uno de titanio. Uno de las sílicas fue preparada con silicato de sodio y gelatina, con un area superficial de 785 m²/g y de características microporosas. La otra se prepara sólo con silicato de sodio, el area es de 435 m²/g su morfología es irregular, mesoporosa monomodal. El óxido de titanio fue el tercer óxido preparado mediante isopropóxido de titanio y dietanolamina de acuerdo a la metodología presentada en la referencia 150.

2.5.1 Síntesis de Catalizadores Metalocenos Soportados

Se utilizó como método, la modificación del soporte con MAO y posterior reacción con el complejo metaloceno alquilado.

2.5.1.1 Modificación del soporte con MAO

Los soportes, fueron puestos en un balón de tres cuellos y mantenidas por 3 horas al vacío a una temperatura de 150 °C para eliminar la posible agua adsorbida. Posteriormente se reduce la temperatura a 70 °C y se le agrega 50 mL de tolueno y MAO (relación 2 - 3 mL de MAO 1,66 mol/L por 1 g de sílica) y se mantiene reaccionando por 3 horas en agitación. La suspensión resultante fue transportada a una frita, utilizando presión de N₂ donde es filtrada y cuidadosamente lavada con tolueno 5 veces con 50 mL de tolueno y por agitación con N₂ en contracorriente para eliminar fracciones de MAO que no esté ligado al soporte.

2.5.1.2 Impregnación del complejo metalocénico en el soporte modificado con MAO

Las cantidades de complejo metaloceno y de soporte utilizada en este método fue determinada a partir de la relación de δ_{OH} (mmol OH/g de SiO₂) tomado del modelo "Zhuravlev".¹¹⁰ Los cálculos realizados a partir de esta relación indican que la cantidad

teórica máxima del complejo metalloceno que podría ligarse a la superficie de la sílica por reacción con el total de grupos OH, correspondería a un 7 % Zr por gramo de sílica.

En esta síntesis, ambos componentes (metalloceno y sílica) fueron puestos en un balón de tres cuellos en 100 mL de tolueno en ambiente de nitrógeno. La mezcla fue refluada por 3 horas a 70 °C. La suspensión resultante fue transportada a una frita, utilizando presión de N₂ donde es filtrada y cuidadosamente lavada de acuerdo al método anterior.

2.5.2 Síntesis de Polímeros Utilizando Catalizadores Metallocenos Soportados

El procedimiento es análogo al descrito para la homopolimerización y copolimerización de propeno.

2.6 Caracterización de Soportes y Catalizadores

2.6.1 Plasma por Acoplamiento Inductivo, (ICP)

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

2.6.2 Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X, (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones (XPS) fue realizada a temperatura ambiente usando el sistema Physical Electronics 1257 con analizador hemisférico y radiación no monocromatizada, utilizando el ánodo de Al K α de 1486,6 eV el cual es bombardeado con un haz de electrones proveniente de un filamento de tungsteno alimentado con una potencia que varía entre 0 y 400 W. La energía de paso fue fijada en 50 eV y no se

utilizó ningún sistema de compensación de carga. Los factores de la sensibilidad usados para las estimaciones cuantitativas y los espectros patrones fueron tomados de datos disponibles en literatura¹¹. El análisis numérico de las líneas fue realizado usando el software MULTIPACK para el análisis de datos, de Physical Electronics Inc. La muestra fue colocada sobre una cinta adhesiva de cobre con pegamento conductor. El área de análisis sobre la muestra fue aproximadamente 0,4 cm². Estos análisis fueron realizados a temperatura ambiente, pero no es posible descartar un posible aumento de la temperatura debido al filamento de tungsteno que posee la fuente de rayos X.

Los efectos de carga superficiales fueron corregidos usando las líneas de Si2p (103.3 eV) o Ti2p (458.8 eV)¹¹.

2.6.3 BET

Las determinaciones del área superficial, volumen y tamaño de poros fueron realizadas en un equipo Micromeritics ASAP 2010 a -196 °C utilizando nitrógeno como gas de adsorción.

2.6.4 Microscopía de Electrones de barrido, (SEM)

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

2.7 Caracterización de los Polímeros Obtenidos

2.7.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis calorimétrico fue realizado en un calorímetro Perkin-Elmer DSC7, conectado a un sistema de enfriamiento, calibrado con diferentes estándares. La masa de

las muestras fluctuó entre 7 y 10 mg. Las curvas calorimétricas fueron registradas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y la cristalización del fundido también fue realizada a la misma velocidad.

La calorimetría diferencial de barrido permite obtener la temperatura de fusión de las muestras, el calor de fusión (ΔH_f) y a partir de éste el % de cristalinidad (% X_c).

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

$$X_c = \Delta H_f \cdot x \cdot 100 / \Delta H_f^\circ \quad (40)$$

donde,

X_c : porcentaje de cristalinidad

ΔH_f : calor de fusión

ΔH_f° : calor de fusión del polipropileno completamente cristalino (207 y 209 J/g para polipropileno iso y sindiotáctico, respectivamente)^{112, 113}.

2.7.2 Cromatografía de Permeación de Geles (GPC)

El peso molecular de los Homo y copolímeros fue determinado por cromatografía de permeación de geles (GPC) en un equipo Waters modelo 150C y Alliance 2000 respectivamente, provistos con un detector de índice de refracción diferencial. En el modelo 150C, fueron utilizadas tres columnas de separación de alta temperatura HT3, HT4 y HT6. Mientras que en el modelo Alliance 2000 fueron dos HT6E y una HT3. En ambos casos, las columnas fueron calibradas con estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular.

Como fase móvil se utilizó 1,2,4-triclorobenceno, al cual se le adicionó 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol (BHT) como antioxidante (0.1 %). El flujo de análisis fue de 1 ml/min y la temperatura fue de 140 °C para homopolímeros y 135 °C para copolímeros.

2.7.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN de ^{13}C)

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

El correcto análisis para determinar ramificaciones en poliolefinas es muy importante para correlacionar la estructura molecular con las propiedades físicas. La resonancia magnética nuclear de ^{13}C es, indudablemente, la mejor técnica para investigar la microestructura de materiales y ha sido extensamente empleada en la caracterización de copolímeros

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

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

El corrimiento químico fue referido internamente a la mayor resonancia de los carbonos metilénicos de la cadena principal, la cual fue tomada como 30,00 ppm con respecto a TMS. El espectro fue tomado con un ángulo de flip de 70 ° un tiempo de adquisición de 1,5 s, y un decaimiento de 4s. Bajo estas condiciones los espectros son 90% cuantitativos, solamente si los átomos de carbono que tienen un tiempo de relajación (T_1) inferior a 2 s son considerados en el conteo.

2.7.4. Ensayos de tracción deformación

El equipo utilizado para realizar los ensayos de tracción consta de un brazo fijo y uno móvil, ambos dotados con unas mordazas donde se sujetan las probetas. Los brazos se separan a una velocidad constante, para lo que las máquinas están provistas de un mecanismo de servo-control, con lo que se consiguen velocidades muy exactas. Las máquinas además constan de un mecanismo indicador de la carga y de otro indicador de la extensión.

Las probetas que se emplean en los ensayos de tracción normalmente se preparan mediante inyección o compresión, o también se pueden obtener recortándolas de zonas planas de las piezas ya transformadas.

Puesto que las propiedades mecánicas de muchos plásticos cambian rápidamente con pequeñas variaciones de la temperatura, es recomendable que los ensayos se realicen también en condiciones estandarizadas de temperatura y humedad.

La velocidad del ensayo es la velocidad a la que se separan las mordazas. Las mordazas deben sujetar firmemente a la muestra para evitar que se produzcan deslizamientos de la misma. La muestra debe estar completamente vertical. Cuando el ensayo comienza las mordazas se separan a velocidad constante, y la máquina determina la carga (kg) necesaria para mantener la velocidad, o lo que es lo mismo, la resistencia de la muestra a ser estirada. La velocidad a la que se realiza el ensayo también es muy importante. Al aumentar la velocidad el material aumenta su fragilidad y disminuye su elongación.

Las propiedades mecánicas, especialmente las de tracción, cambian mucho con la temperatura en muchos plásticos. Al aumentar la temperatura la resistencia a la tracción y el módulo disminuyen, mientras que la elongación aumenta.

2.7.4.1. Preparación de las probetas

El polímero obtenido fue colocado en un molde de acero inoxidable, como lo indica la Figura 30 y moldeado a una presión de 40 bar en una prensa HP a la temperatura de fusión del material por 5 minutos. La muestra fue enfriada con agua a una tasa de 15 °C / min.

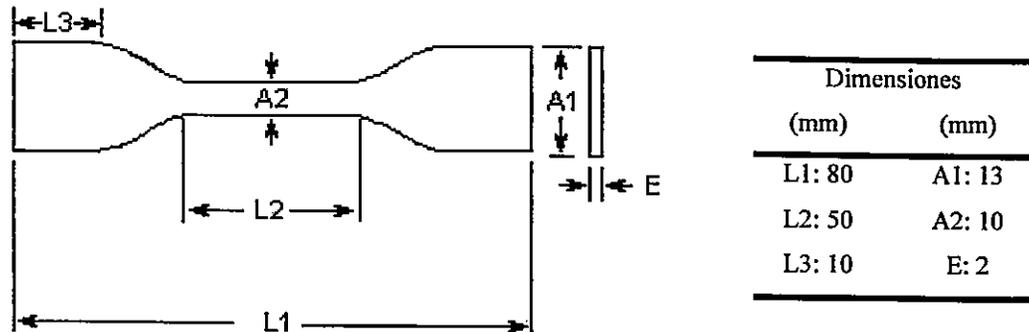


Figura 30: Probeta utilizada para ensayos de tracción.

2.7.4.2 Ensayos de tracción

Las probetas, luego de reposar y acondicionarse a la temperatura a la cual se realizará el ensayo por 24 horas, fueron ensayadas en un dinamómetro HP modelo D-500 a una velocidad de 10 cm/min a temperatura ambiente.

2.7.4.3 Propiedades mecanodinámicas

La determinación de las propiedades mecanodinámicas de los polímeros se ha llevado a cabo mediante un DMTA MK II, diseñado para la medida del módulo elástico complejo en función de la temperatura a varias temperaturas. El aparato consta de un cabezal para sujeción de la muestra y variación de su temperatura, consola electrónica de medidas, módulo de control de la temperatura y un computador para programar las operaciones y realizar los cálculos y las gráficas. La operación del instrumento se basa en el principio de medidas mecánicas mediante el método de oscilación sinusoidal forzada en tracción. La muestra de polímero se coloca en la cámara de calentamiento/enfriamiento del cabezal del equipo, mediante un sistema de mordazas cuya geometría puede cambiarse dependiendo del modo de deformación. Junto a la muestra se encuentra un termopar de platino que actúa como sensor de temperatura. El barrido de temperaturas puede realizarse desde -150 °C hasta 250 °C, estando controlado por debajo de la temperatura ambiente mediante una corriente de nitrógeno líquido. Se

ha trabajado con cuatro frecuencias (3, 10, 30 y 50 Hz), eligiendo la velocidad de calentamiento (1.5 °C/min) adecuada a las frecuencias de trabajo. Los filmes usados tenían un espesor de 0,2 mm y 15 mm de longitud.

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

Dentro de la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos capaces de polimerizar olefinas, los Metalocenos activados con metilaluminoxano (MAO) han mostrado ser altamente útiles y eficientes para este propósito. Sus principales características provienen del alto grado de pureza con que se pueden obtener y de que en solución, el entorno del centro metálico es idéntico a escala molecular

En la formulación de este proyecto, se ha propuesto realizar una investigación de catalizadores metalocenos de simetría: C_2 y C_s . Las investigaciones tanto de parámetros cinéticos, microestructura e incorporación del comonomero (para el caso de copolimerizaciones), serán correlacionadas con los efectos estéricos y electrónicos provenientes de la estructura de los metalocenos propuestos. Así también, se analizará el efecto que tiene un material inorgánico el que actuará como soporte donde el metaloceno es fijado en su superficie

Dentro de la sección de Catálisis Homogénea serán presentados y discutidos los resultados de homopolimerizaciones de propeno y 1-octadeceno, utilizando los catalizadores: $Et(Ind)_2ZrCl_2$ (I), $Et(2-Me-Ind)_2ZrCl_2$ (II) $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ (III), y $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ (IV). Se analizarán los efectos de los principales parámetros que pueden influir en las reacciones de polimerización. Posteriormente, se discutirá la caracterización estructural de estos homopolímeros, tanto de la tacticidad como de las propiedades térmicas. A continuación, se mostrarán los resultados de reacciones copolimerización de propeno con α -olefinas (1-hexeno, 1-octadeceno), haciendo énfasis del efecto de la estructura de los catalizadores y de la concentración de comonomero en la actividad e incorporación de la α -olefina en la cadena principal.

La siguiente sección está dedicada a la Catálisis Heterogénea. En particular, se analizará los resultados de heterogeneizar al catalizador $Et(Ind)_2ZrCl_2$ en soportes de diferentes características fisicoquímicas.

En la última sección, se presentarán los resultados de las propiedades mecánicas de los copolímeros, específicamente ensayos de tracción-deformación.

3.1 Catálisis Homogénea

3.1.1 Homopolimerización de Propeno

Es conocida la complejidad que envuelve a las reacciones de polimerización de olefinas, utilizando catalizadores Ziegler-Natta y Metalocenos, ya que diversos factores afectan la reactividad del sistema catalítico. Por otro lado, en la literatura se reporta una gran cantidad de trabajos sobre la polimerización de propeno, los cuales estudian el efecto de variables en la actividad y propiedades; la diversidad de catalizadores y condiciones de reacción utilizadas dificulta las comparaciones. Por esta razón, fue necesario realizar un estudio propio, que atendiera a los objetivos propuestos en esta tesis, utilizando como guía y fuente de discusión los resultados obtenidos por otros autores.

El estudio realizado contempló el análisis de la influencia de la naturaleza del catalizador y de las siguientes variables experimentales: concentración de metaloceno, concentración de propileno, temperatura de reacción, razón molar cocatalizador/catalizador (Al/Zr) en el comportamiento catalítico y en las propiedades del polímero obtenido (peso molecular, tacticidad, temperatura de fusión). Por cuanto un estudio de estas características requiere de un gran número de experimentos, se optó por utilizar un diseño estadístico fraccionario 2^{n-1} , donde "n" es el número de variables experimentales. De acuerdo al modelo, ya explicado en el Capítulo 2 Parte Experimental, se necesitan sólo 8 experimentos para determinar cuales de las variables experimentales estudiadas influyen más sobre las variables de interés (gramos de polímero obtenido, peso molecular). Es importante mencionar que estos resultados son válidos sólo dentro de los rangos escogidos para cada variable, los cuales se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Rango de valores escogidos para el diseño experimental

Valor	Zr x10 ⁶ (mol)	Presión C ₃ H ₆ (bar)	Temperatura de reacción (°C)	Al/Zr
Mínimo	2.5	1	40	500
Máximo	7.5	3	70	1500
Centro	5.0	2	55	1000

La Tabla 3 presenta la matriz de experimentos creada según el diseño estadístico fraccionario. Los experimentos consisten en ocho pruebas más tres reacciones correspondientes al centro del diseño, las que son mostradas en las reacciones 9, 10 y 11 de la Tabla 3. De estos centros se obtiene el error de las medidas experimentales.

Tabla 3. Matriz de experimentos considerada para la homopolimerización de propeno

Nº reacción	Zr x10 ⁶ (mol)	Presión C ₃ H ₆ (bar)	[C ₃ H ₆] (mol/l)	Temperatura de reacción (°C)	Al/Zr
1	2.5	1	0.75	40	500
2	7.5	1	0.75	40	1500
3	2.5	3	2.65	40	1500
4	7.5	3	2.65	40	500
5	2.5	1	0.32	70	1500
6	7.5	1	0.32	70	500
7	2.5	3	1.02	70	500
8	7.5	3	1.02	70	1500
9	5.0	2	0.97	55	1000
10	5.0	2	0.97	55	1000
11	5.0	2	0.97	55	1000

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la concentración de propeno son mostradas en el Anexo B.

3.1.1.1 Rendimiento y Actividad Catalítica

La Tabla 4, presenta los gramos obtenidos para los distintos sistemas utilizando las condiciones definidas en la Tabla 3.

Tabla 4. Gramos de polipropileno obtenidos experimentalmente de acuerdo a las condiciones de Tabla 3.

N° reacción	Zr $\times 10^6$ (mol)	Presión C ₃ H ₆ (bar)	Temperatura de reacción (°C)	Al/Zr	Gramos Polipropileno (g)			
					EtInd ₂ ZrCl ₂ (I)	Et(2-MeInd) ₂ ZrCl ₂ (II)	Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂ (III)	Ph ₂ CFluCpZrCl ₂ (IV)
1	2.5	1	40	500	11	9	10	6
2	7.5	1	40	1500	45	7	22	12
3	2.5	3	40	1500	27	17	39	10
4	7.5	3	40	500	62	13	39	35
5	2.5	1	70	1500	16	11	9	3
6	7.5	1	70	500	40	40	50	17
7	2.5	3	70	500	26	18	36	15
8	7.5	3	70	1500	142	162	142	57
9	5.0	2	55	1000	44	23	63	23
10	5.0	2	55	1000	47	20	60	20
11	5.0	2	55	1000	43	25	61	24

A continuación son presentadas las ecuaciones 41-44, las cuales corresponden a los polinomios que ajustan los resultados experimentales de la Tabla 4, para los catalizadores EtInd₂ZrCl₂, Et(2-MeInd)₂ZrCl₂, Me₂SiInd₂ZrCl₂ y Ph₂CFluCpZrCl₂ respectivamente. Con estas ecuaciones es posible analizar el efecto de una variable en particular manteniendo las otras constantes en los valores del centro del modelo (Tabla 2).

$$\text{gramos [EtInd}_2\text{ZrCl}_2] = -81.1629 + 9.55 \times 10^6 * \text{Zr} + 15.875 * \text{C}_3 + 0.508333 * \text{T}^\circ + 0.01825 * \text{Al/Zr} + 1.46753 \times 10^{-9} * \text{Zr} * \text{C}_3 + 5.3791 \times 10^{-9} * \text{Zr} * \text{T}^\circ + 1.06517 \times 10^{-9} * \text{Zr} * \text{Al/Zr} \quad (41)$$

$$\text{gramos [Et(2-MeInd)}_2\text{ZrCl}_2] = -160.087 + 8.35 \times 10^6 * \text{Zr} + 17.875 * \text{C}_3 + 1.54167 * \text{T}^\circ + 0.02925 * \text{Al/Zr} + 1.0936 \times 10^{-9} * \text{Zr} * \text{C}_3 + 2.02502 \times 10^{-9} * \text{Zr} * \text{T}^\circ + 1.36183 \times 10^{-10} * \text{Zr} * \text{Al/Zr} \quad (42)$$

$$\text{gramos } [\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2] = -109.731 + 7.95 \times 10^6 * \text{Zr} + 20.625 * \text{C}_3 + 1.05833 * \text{T}^\circ + 0.01925 * \text{Al/Zr} + 6.63121 \times 10^{-10} * \text{Zr} * \text{C}_3 - 1.29253 \times 10^{-9} * \text{Zr} * \text{T}^\circ + 5.06802 \times 10^{-10} * \text{Zr} * \text{Al/Zr} \quad (43)$$

$$\text{gramos } [\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2] = -36.1326 + 4.35 \times 10^6 * \text{Zr} + 9.875 * \text{C}_3 + 0.241667 * \text{T}^\circ + 0.00225 * \text{Al/Zr} + 4.79758 \times 10^{-10} * \text{Zr} * \text{C}_3 + 2.6218 \times 10^{-9} * \text{Zr} * \text{T}^\circ - 1.31216 \times 10^{-10} * \text{Zr} * \text{Al/Zr} \quad (44)$$

donde Zr y C₃ corresponden a los moles de catalizador y presión de propeno (bar) respectivamente; T°, es la temperatura de reacción en °C y Al/Zr es la razón molar de Al/Zr.

Por otro lado, si se desea expresar los valores en Actividad Catalítica, estas son calculadas utilizando los valores obtenidos con las ecuaciones 41-44, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\text{Actividad Catalítica} = \frac{m_{\text{Polimero}}}{\text{Zr} \times \text{C}_3\text{H}_6 \times t_r} \quad (45)$$

donde, m_{Polimero} corresponde a la masa obtenida de polímero expresada en kilogramos; Zr y C₃H₆ son los moles de catalizador y presión de monómero (bar) respectivamente; t_r es el tiempo de reacción en horas.

La Actividad es un parámetro que está relacionada con la velocidad de polimerización ya que corresponde a la masa de producto obtenida por unidad de tiempo. Además está normalizada con los moles y presión catalizador y monómero utilizados. De esta forma es posible comparar valores de actividad proveniente de reacciones realizadas a distintas condiciones de reacción. La utilidad del uso de este parámetro como forma de medida de la eficiencia de un catalizador se muestra en el siguiente ejemplo.

Supóngase que se realizan dos reacciones a distintas condiciones de reacción utilizando el catalizador A:

- i) reacción 1: moles de catalizador = 2.5×10^{-6} , presión de monómero = 1 bar, temperatura de reacción = 55 °C, razón molar Al/Zr = 1000, tiempo de reacción = 0.5 h. Gramos producidos: 20 g
- ii) reacción 2: moles de catalizador = 5.0×10^{-6} , presión de monómero = 3 bar, temperatura de reacción = 55 °C, razón molar Al/Zr = 1000, tiempo de reacción = 0.5 h. Gramos producidos: 60 g

Si se calcula la razón gramos/hora para cada reacción estas resultan ser de 40 g/h y 120 g/h para las reacciones 1 y 2 respectivamente. Ahora bien, determinando la actividad se obtienen valores de 8270 (kg Polímero/mol Zr x bar x h) y 8055 (kg Polímero/mol Zr x bar x h) para las reacciones 1 y 2 respectivamente. Resulta claro que para fines comparativos es más conveniente utilizar actividades en vez de gramos.

Luego de haber realizado esta aclaración, se discutirá el efecto de cada variable experimental estudiada en la actividad catalítica de los complejos EtInd₂ZrCl₂ (I), Et(2-MeInd)₂ZrCl₂ (II), Me₂SiInd₂ZrCl₂ (III) y Ph₂CFluZrCl₂ (IV), activados con MAO. Como fue mencionado en la sección experimental, las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor semibatch, es decir, con alimentación continua de propeno, de tal manera que la concentración de propeno se supone constante durante la reacción¹¹⁴.

3.1.1.1.1 Concentración de catalizador

En las Figuras 31 y 32 son mostrados los efectos de la concentración del metaloceno en los gramos y actividad catalítica respectivamente, para los sistemas estudiados, de acuerdo al análisis realizado con el modelo.

El catalizador I presenta incrementos proporcionales a la concentración de catalizador, como se muestra en la Figura 31, lo que es consistente a la ecuación de polimerización $R_p = k_p [Zr][C_3H_6]$, recuerdese que la concentración de propeno es

constante (reactor semibatch)¹¹⁴. Las actividades del complejo I fueron constantes con las distintas concentraciones de catalizador, de acuerdo a los valores de la Figura 32.

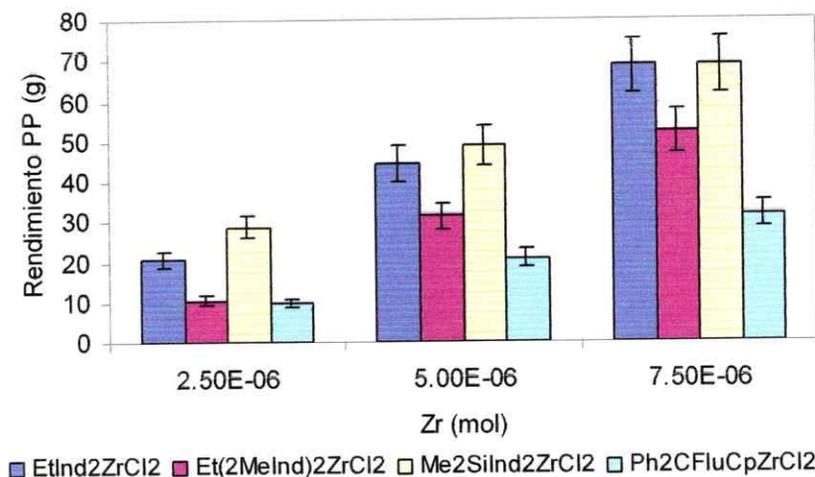


Figura 31. Rendimiento calculado con el modelo estadístico variando los moles de catalizador. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (presión propeno = 2 bar, Temperatura = 55 °C, Al/Zr = 1000)

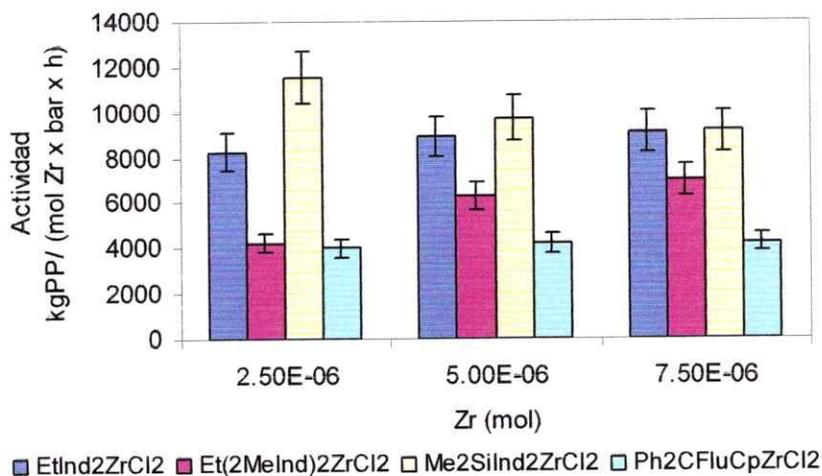


Figura 32. Valores de Actividad calculadas con los gramos obtenidos utilizando el modelo estadístico para la variación de los moles de catalizador

El catalizador II muestra un incremento de la actividad al aumentar la concentración de circonio de 2.5×10^{-6} a 5.0×10^{-6} , luego se mantiene aproximadamente constante. Esta conducta es distinta a la observada con el catalizador I. Aún cuando las

razones de este comportamiento no están totalmente claras es posible que la concentración de aluminio tenga relación en esta conducta. Diversos estudios indican que en el efecto del MAO sobre la actividad, es más importante la concentración de aluminio que la razón Al/Zr, no obstante cada sistema posee su propia dinámica y diversos efectos en la actividad son observados al variar la concentración de aluminio (ver sección 3.1.1.1.4). Para el caso de este estudio, las concentraciones de aluminio con respecto a los valores de moles de metaloceno de la Figura 32 son 8, 17 y 25 mmol/l respectivamente. Aún cuando todas las razones Al/Zr son iguales a 1000, es claro que desde un punto de vista de concentración tanto los moles de circonio como los de aluminio están siendo incrementados. Al parecer a 8 mmol/l de aluminio, un porcentaje muy bajo del catalizador II es activado.

El complejo metalocénico III presentó un comportamiento opuesto. La disminución de la actividad para este catalizador puede ser justificada argumentando problemas difusionales. Si se comparan los gramos producidos por los catalizadores I y III (Figura 31) se observa que este último produce cerca de un 50 % más de polímero con 2.5×10^{-6} moles de circonio. En la misma Figura se observa claramente que con el catalizador III, la tasa de producción de polímero con respecto a los moles de circonio, sufre una gran disminución, lo que no ocurre con el catalizador I.

Al igual que el catalizador I, el comportamiento del catalizador IV no muestra variaciones de actividad con el aumento de circonio en el medio de reacción. Por el alto peso molecular del polipropileno producido por este complejo, su conducta podría estar alterada, con lo cual el modelo no es confiable ya que los datos de entrada son incorrectos. Para verificar esta hipótesis se realizaron experiencias a 40 °C, 1 bar y razones Al/Zr de 500. Estas condiciones fueron elegidas para disminuir los efectos difusionales. Aún cuando a bajas temperaturas se favorecen los pesos moleculares altos esto se trató de minimizar empleando una presión de monómero baja. Los resultados de actividad con respecto a la variación de concentración de catalizador con estas nuevas condiciones son mostrados en la Figura 33

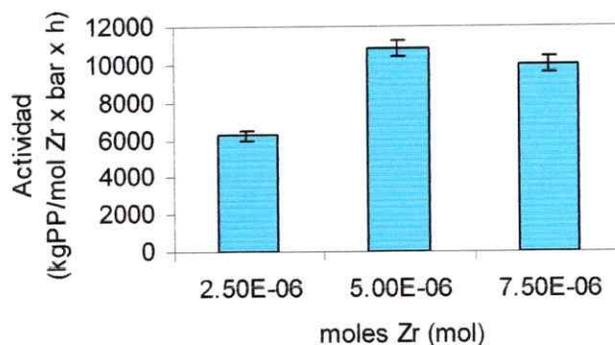


Figura 33. Efecto en la Actividad al variar los moles del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$. Otras condiciones experimentales: 40 °C, 1 bar y razones Al/Zr de 500.

La Figura 33 muestra un comportamiento muy similar al experimentado por el catalizador II (Figura 32). A bajas concentraciones de catalizador y Al/Zr (en este estudio se utilizó la razón Al/Zr en vez de la concentración de aluminio). Para este caso la concentración de aluminio en mmol/l en cada punto de la Figura 33 es : 4 (2.5×10^{-6} mol Zr), 8 (5.0×10^{-6} mol Zr), 13 (7.5×10^{-6} mol Zr). Los mismos argumentos presentados anteriormente pudieran explicar el comportamiento a bajas concentraciones de circonio.

Como el catalizador II también produce polímeros con pesos moleculares elevados se realizó un estudio experimental en iguales condiciones a las utilizadas para calcular los resultados presentados en la Figura 31. La Figura 34 muestra una comparación entre los resultados calculados utilizando el modelo y los obtenidos experimentalmente.

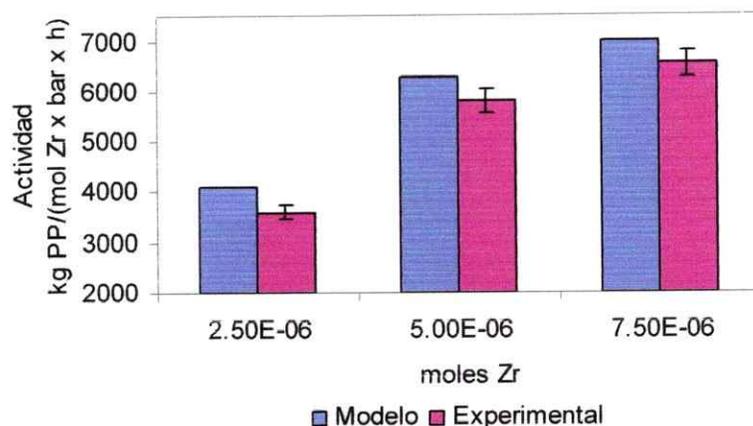


Figura 34. Valores de actividad experimentales y calculados en función de los moles del catalizador II. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (presión propeno = 2 bar, Temperatura = 55 °C, Al/Zr = 1000)

De acuerdo a la Figura 34, los valores del modelo ajustan con los encontrados experimentalmente. Como los polímeros obtenidos con el catalizador II son de mayor masa molar que los provenientes de I y III los modelos de estos catalizadores también deberían ser correctos.

3.1.1.1.2 Concentración de propeno

Los resultados del efecto en el rendimiento y la actividad con respecto a la concentración de propeno derivados del modelo estadístico se presentan en las Figuras 35 y 36.

A diferencia de la conducta encontrada con el catalizador I al modificar la concentración de catalizador, el incremento en la concentración de monómero produce una disminución de la actividad catalítica. El mismo efecto muestra el catalizador III. Nuevamente, los efectos difusionales pueden ser invocados para explicar este comportamiento. Al analizar los gramos producidos en ambos sistemas se aprecia que ya con 1 bar de monómero se producen 30 gramos de polímero, los posteriores incrementos en la concentración de monómero no producen rendimientos proporcionales en la masa de producto, según se observa en la Figura 35.

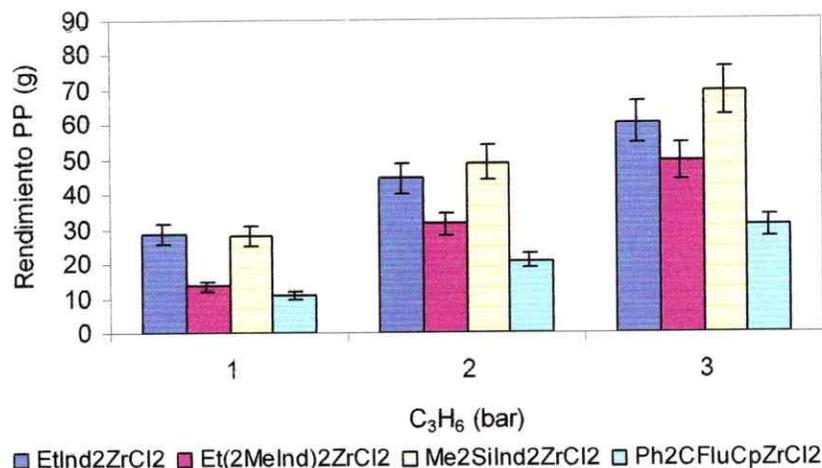


Figura 35. Rendimiento obtenido con el modelo estadístico variando la presión de propeno. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol Catalizador = 5.0×10^{-6} , Temperatura = 55 °C, Al/Zr = 1000)

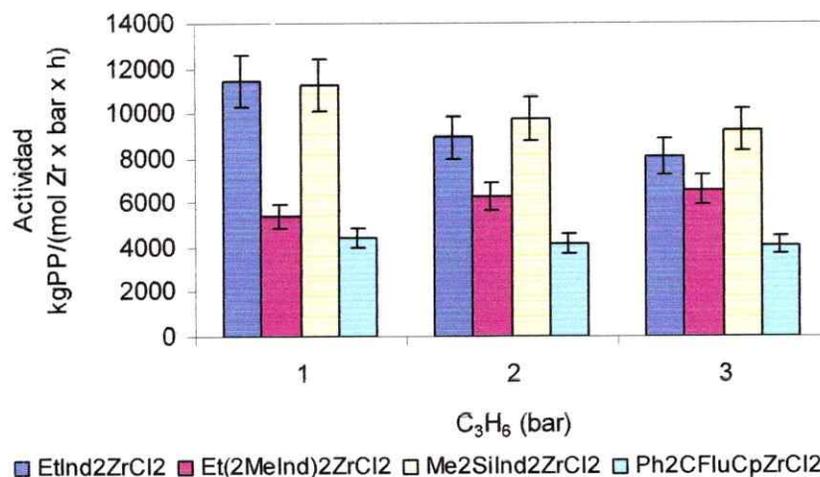


Figura 36. Valores de Actividad calculadas con los gramos obtenidos utilizando el modelo estadístico para la presión de propeno

La actividad del catalizador II no presenta cambios significativos al aumentar la presión de propeno. Los aumentos en la velocidad de polimerización son proporcionales al incremento de la presión. Lo anterior se traduce en actividades similares.

Según la Figura 36 el catalizador IV no presenta cambios en su actividad catalítica. Sin embargo, de acuerdo al nuevo estudio realizado, se aprecia que a baja concentración de propeno se obtienen actividades de 6.000 (kg PP/mol Zr x bar x h). Al

aumentar la presión de propeno en el sistema la actividad cae , llegando a un valor de 4.000 (kg PP/mol Zr x bar x h) a 3 bar, según se observa en la Figura 37. Es interesante notar que todas las actividades predichas por el modelo para este catalizador están cercanas a 4.000 (kg PP/mol Zr x bar x h). Por el contrario los resultados de actividad obtenidos en condiciones de menor: temperatura, moles de circonio, presión de propeno y razón Al/Zr son mucho más altos llegando incluso a valores de 10.000 (kg PP/mol Zr x bar x h) (ver Figura 33). Esto demuestra que este catalizador tiene una reactividad comparable a I y III. Kaminsky reporta valores de actividad de 1.700, 1.900 y 2.000 (kg PP/mol Zr x bar x h) para los catalizadores I, III y IV, respectivamente⁶³. Estos valores fueron obtenidos a 30°C, 2.5 bar, 6.25×10^{-6} mol Zr y razón de Al/Zr de 250.

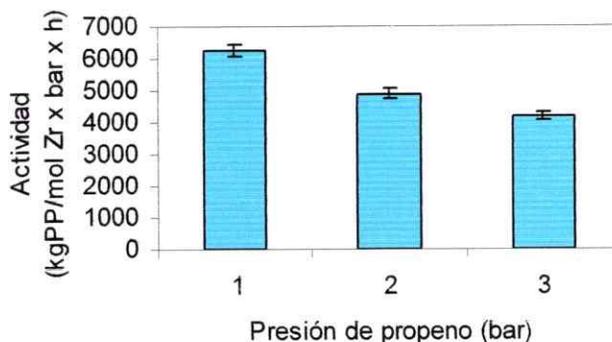


Figura 37. Efecto en la Actividad del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ al variar la presión de propeno. Otras condiciones experimentales: 40 °C, 2.5×10^{-6} mol Zr y razón Al/Zr de 500

La Figura 38, muestra la comparación entre los valores de actividad obtenidos mediante el modelo y experimentalmente. Se aprecia la misma tendencia entre los valores calculados por el modelo y los obtenidos experimentalmente .

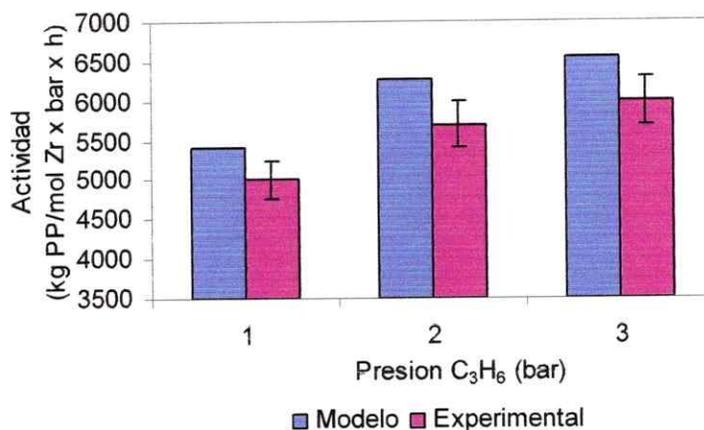


Figura 38. Valores de actividad experimentales y calculados en función de la concentración de propeno (expresada como presión), utilizando el catalizador II. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol Catalizador = 5.0×10^{-6} , Temperatura = 55 °C, Al/Zr = 1000)

3.1.1.1.3 Temperatura de reacción

En todos los sistemas se observó un aumento de la actividad con la temperatura de reacción, lo cual es esperable ya que la constante cinética depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. Las Figuras 39 y 40 presentan los resultados de rendimiento y actividad catalítica al variar la temperatura de reacción. La Figura 41, presenta los resultados del segundo estudio para el catalizador IV.

Es importante mencionar que el modelo muestra que el catalizador II sufre un fuerte incremento de la actividad con el aumento de la temperatura de reacción llegando a ser similar a la actividad del catalizador I a 70 °C. Mülhaupt y col.⁴⁷, estudiando los sistemas $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBencen[e]Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (MBI) y $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Bencen[e]Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (BI) a diferentes temperatura de reacción (desde 20 a 60 °C), observaron que entre 20 y 40 °C las actividades del catalizador MBI son menores que las del BI. Sin embargo, a 60 °C ocurre una inversión, siendo ahora el catalizador MBI más activo que el BI. Cálculos de energías de activación arrojan valores de 54 kJ/mol para MBI y 28 kJ/mol para BI. Según los autores, la mayor energía de activación es compensada por un factor de frecuencia mayor, 1.8×10^{17} (MBI) con respecto a 5.5×10^{12} (BI).

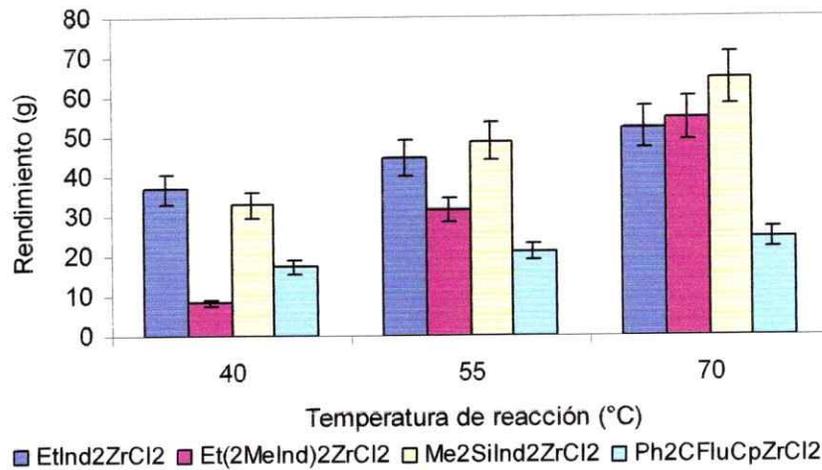


Figura 39. Rendimiento obtenido con el modelo estadístico variando la temperatura de reacción. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol Catalizador = 5.0×10^{-6} , presión propeno = 2 bar, Al/Zr = 1000)

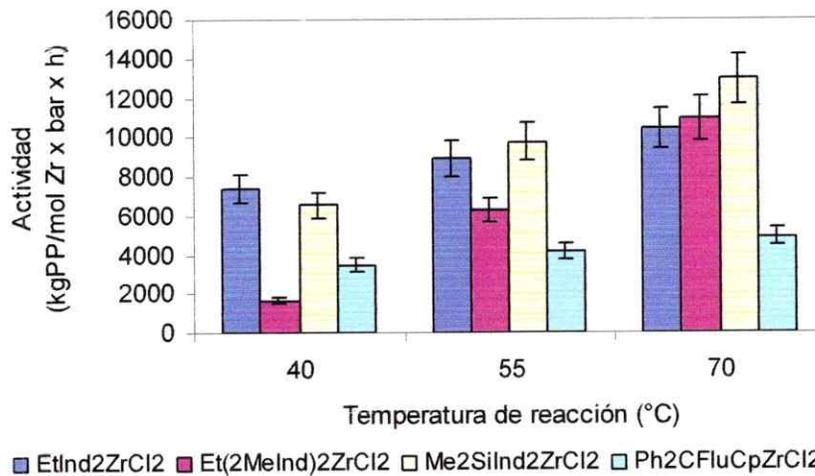


Figura 40. Valores de Actividad calculadas con los gramos obtenidos utilizando el modelo estadístico para la variación de temperatura de reacción

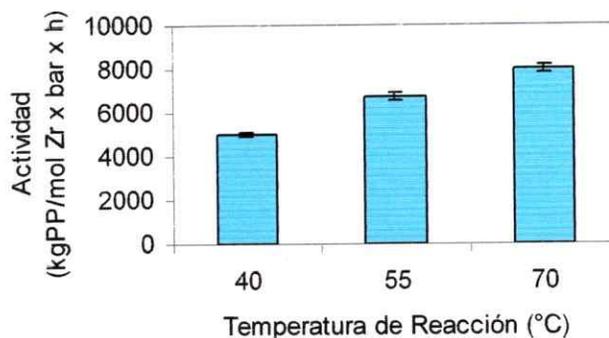


Figura 41. Efecto en la Actividad del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ al variar la temperatura de reacción. Otras condiciones experimentales: 1 bar, 2.5×10^{-6} mol Zr y razón Al/Zr de 500

3.1.1.1.4 Razón molar Al/Zr

Como ya fue discutido anteriormente, la función del metilaluminoxano (MAO), es generar la especie activa y la concentración óptima para activar la totalidad de los complejos varía de sistema en sistema. Así por ejemplo, para el catalizador $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind}_2)\text{ZrCl}_2$ (H_4Ind_2 = tetrahidro indenil), se reporta¹¹⁵ que a concentraciones de aluminio de 0.42 mol/l aún no se alcanza la máxima actividad del catalizador. Para los sistemas $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Me}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, Fink y Herfert¹¹⁶ observaron que a concentraciones mayores de 0.22 y 0.03 mol/l en aluminio respectivamente, la actividad de estos complejos decae.

Las Figuras 42-44 presentan los resultados del efecto de la razón molar Al/Zr en el rendimiento y la actividad catalítica para los sistemas I-IV. Las concentraciones de aluminio corresponden a 8 mmol/l (Al/Zr = 500), 17 mmol/l (Al/Zr = 1000) y 25 mmol/l (Al/Zr = 1500). Todos los sistemas muestran un incremento de la actividad al elevar la cantidad de aluminio en el medio, lo que indicaría que más centros activos se están formando.

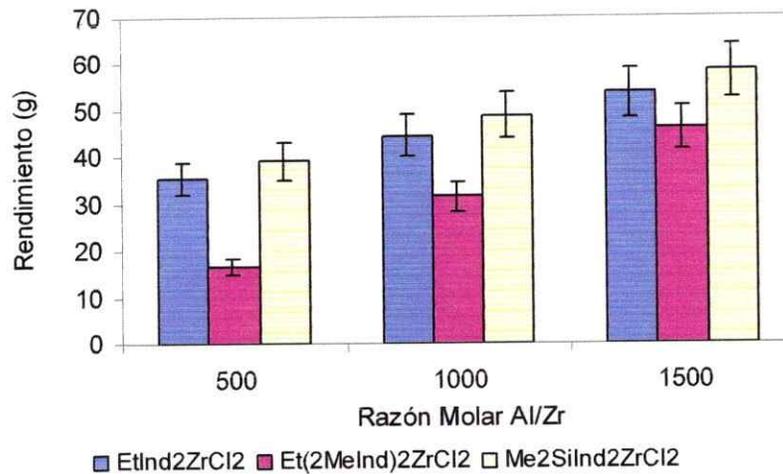


Figura 42. Rendimiento obtenido con el modelo estadístico variando razón Al/Zr. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol Catalizador = 5.0×10^{-6} , presión propeno = 2 bar, temperatura de reacción = 55 °C)

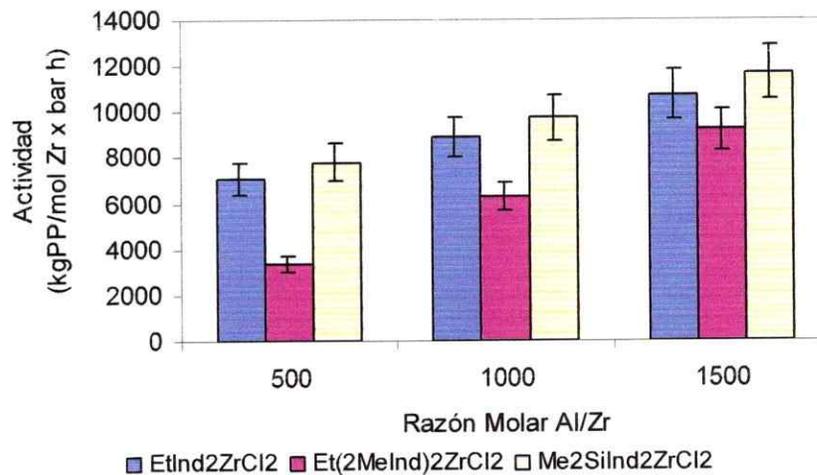


Figura 43. Valores de Actividad calculadas con los gramos obtenidos utilizando el modelo estadístico para la variación de la razón molar de Al/Zr

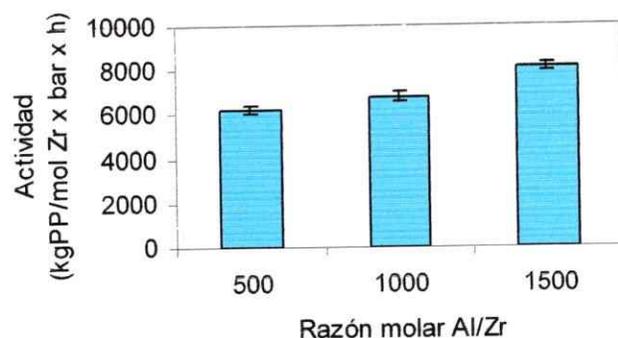


Figura 44. Efecto en la Actividad del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ al variar la razón Al/Zr. Otras condiciones experimentales: 1 bar, 2.5×10^{-6} mol Zr, Temperatura de reacción 40°C

3.1.1.2 Peso Molecular y Distribución de Peso Molecular

El peso molecular y su distribución están dentro de las propiedades más importantes de los polímeros, ya que ellos influyen en sus propiedades mecánicas.

La Tabla 5, presenta los pesos moleculares viscosimétricos (M_v) de los polímeros obtenidos en las condiciones experimentales dadas en la Tabla 3. De acuerdo a los resultados, los catalizadores presentan el siguiente orden de acuerdo a la masa molar de los polímeros que ellos producen $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2 \gg \text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2 > \text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2 > \text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$. Los polipropilenos sintetizados con el catalizador que tiene el grupo fluorenilo, poseen pesos moleculares de un orden de magnitud mayor con respecto a los obtenidos con los catalizadores con ligandos indenilos. Chien y col.¹¹⁷ postulan que estas diferencias son causadas por efectos electrónicos. De acuerdo a los autores, el grupo fluorenilo tendría una mayor capacidad de donación electrónica hacia el metal, de tal forma que la electrofilicidad de este disminuye. Lo anterior, tiene como consecuencia la reducción de las transferencias de hidrógeno β .

En las siguientes secciones se analizará el efecto de cada variable experimental de acuerdo a los resultados entregados por el análisis estadístico. Los resultados del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ se presentan separados de los otros por la gran diferencia de peso molecular que existe con el resto.

Tabla 5. Peso molecular viscosimétrico de los polipropileno obtenidos experimentalmente utilizando las condiciones de la Tabla 3

N° reacción	Zr x 10 ⁶ (mol)	Presión C ₃ H ₆ (bar)	Temperatura de reacción (°C)	Al/Zr	M _v (g/mol) x 10 ³			
					EtInd ₂ ZrCl ₂ (I)	Et(2-MeInd ₂)ZrCl ₂ (II)	Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂ (III)	Ph ₂ CFluCpZrCl ₂ (IV)
1	2.5	1	40	500	27	141	49	487
2	7.5	1	40	1500	25	73	28	307
3	2.5	3	40	1500	26	132	65	494
4	7.5	3	40	500	25	135	57	493
5	2.5	1	70	1500	16	40	56	64
6	7.5	1	70	500	2	44	45	117
7	2.5	3	70	500	7	57	23	189
8	7.5	3	70	1500	14	35	32	135
9	5.0	2	55	1000	18	73	25	374
10	5.0	2	55	1000	19	74	27	378
11	5.0	2	55	1000	17	76	24	376

Las ecuaciones 46-49, presentan el ajuste de los valores experimentales de peso molecular viscosimétrico dados en la Tabla 5. Con estas ecuaciones, es posible analizar el efecto de una variable en particular manteniendo las otras constantes en los valores del centro del modelo (Tabla 2).

$$M_v [\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2] = 44151.5 - 5.0 \times 10^8 * \text{Zr} + 250 * \text{C}_3 - 533.333 * \text{T}^\circ + 5.0 * \text{Al/Zr} - 4.38195 \times 10^{-8} * \text{Zr} * \text{C}_3 + 1.5807 \times 10^{-8} * \text{Zr} * \text{T}^\circ - 4.38195 \times 10^{-8} * \text{Zr} * \text{Al/Zr} \quad (46)$$

$$M_v [\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2] = 249360 - 4.15 \times 10^9 * \text{Zr} + 7625 * \text{C}_3 - 2541.67 * \text{T}^\circ - 24.25 * \text{Al/Zr} + 2.89045 \times 10^{-7} * \text{Zr} * \text{C}_3 + 7.65809 \times 10^{-7} * \text{Zr} * \text{T}^\circ + 2.8903 \times 10^{-7} * \text{Zr} * \text{Al/Zr} \quad (47)$$

$$M_v [\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2] = 65322 - 1.55 \times 10^9 * \text{Zr} - 125 * \text{C}_3 - 358.333 * \text{T}^\circ + 1.75 * \text{Al/Zr} - 8.95849 \times 10^{-7} * \text{Zr} * \text{C}_3 - 6.57514 \times 10^{-7} * \text{Zr} * \text{T}^\circ - 8.95849 \times 10^{-7} * \text{Zr} * \text{Al/Zr} \quad (49)$$

$$M_v [\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2] = 928015 - 9.1 \times 10^9 * \text{Zr} + 42000 * \text{C}_3 - 10633.3 * \text{T}^\circ - 71.5 * \text{Al/Zr} - 1.71916 \times 10^{-6} * \text{Zr} * \text{C}_3 - 3.6261 \times 10^{-6} * \text{Zr} * \text{T}^\circ - 1.71916 \times 10^{-6} * \text{Zr} * \text{Al/Zr} + 4.65661 \times 10^{-10} * \text{C}_3 * \text{T}^\circ + 1.74623 \times 10^{-10} * \text{C}_3 * \text{Al/Zr} + 4.65661 \times 10^{-10} * \text{T}^\circ * \text{Al/Zr} \quad (49)$$

donde Zr y C_3 corresponden a los moles de catalizador y presión de propeno (bar) respectivamente; T° , es la temperatura de reacción en $^\circ C$ y Al/Zr es la razón molar de Al/Zr .

3.1.1.2.1 Concentración de catalizador

En la literatura se reporta que el peso molecular es poco sensitivo al número de centros activos¹¹⁸. Este mismo comportamiento fue observado en este estudio tal como se muestra en las Figuras 45 y 46.

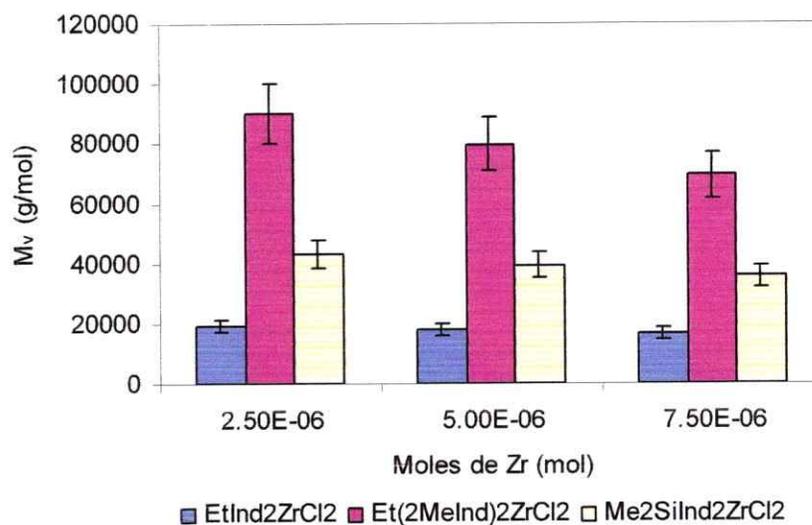


Figura 45. Peso molecular viscosimétrico obtenido con el modelo estadístico variando los moles de catalizador. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (presión propeno = 2 bar, $Al/Zr = 1000$, temperatura de reacción = $55^\circ C$)

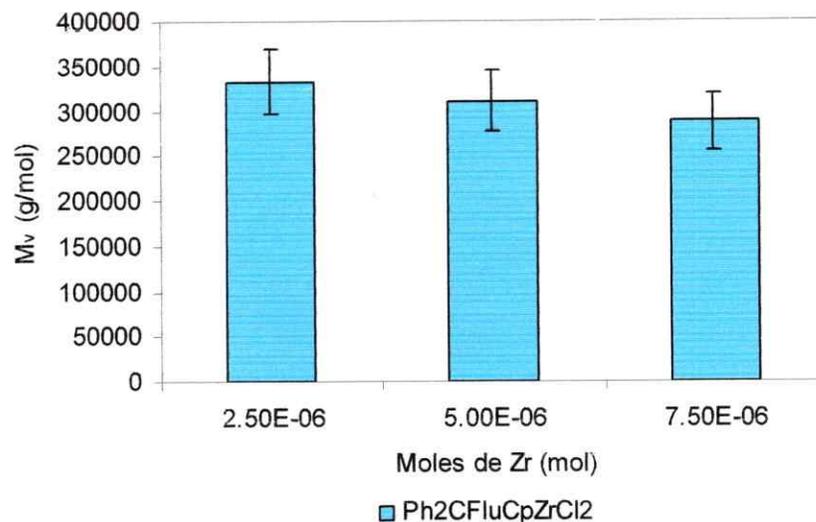


Figura 46. Peso molecular viscosimétrico obtenido con el modelo estadístico variando los moles del catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (presión propeno = 2 bar, $\text{Al/Zr} = 1000$, temperatura de reacción = $55\text{ }^\circ\text{C}$)

3.1.1.2.2 Concentración de propeno

La relación de M_v con la concentración de monómero es mostrada en las Figuras 47 y 48.

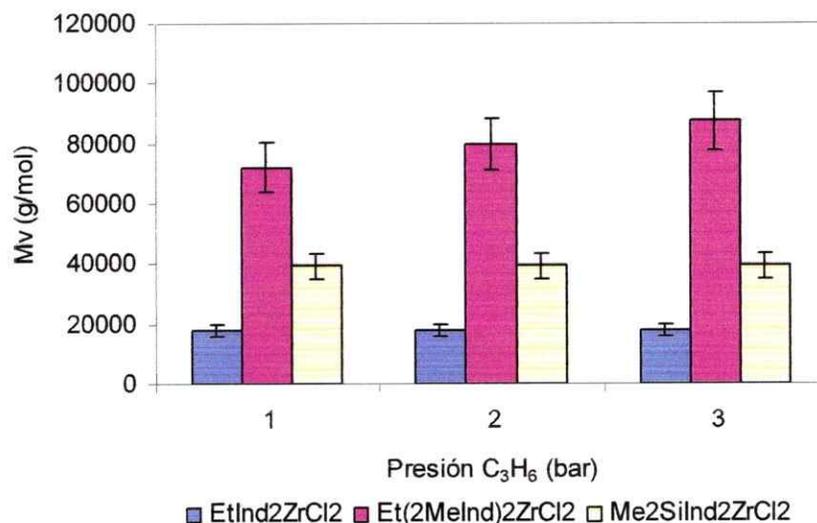


Figura 47. Peso molecular viscosimétrico obtenido con el modelo estadístico variando la presión de propeno. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol de catalizador = 5.0×10^{-6} , $\text{Al/Zr} = 1000$, temperatura de reacción = $55\text{ }^\circ\text{C}$)

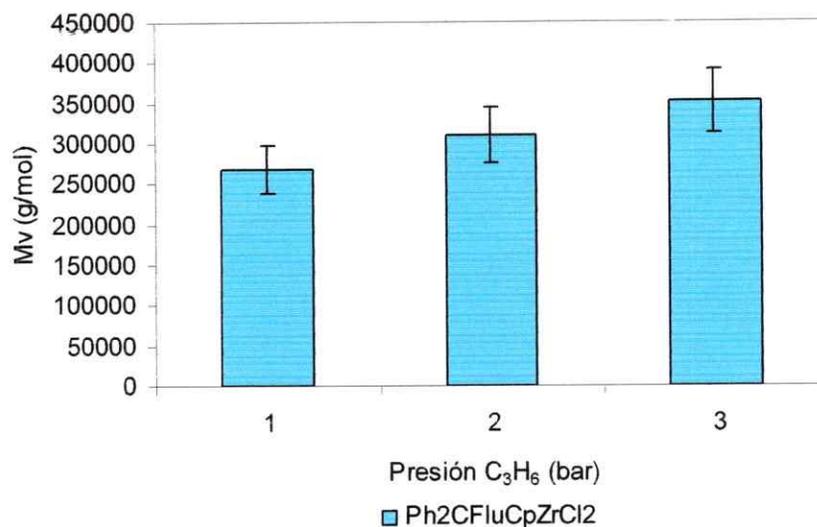


Figura 48. Peso molecular viscosimétrico obtenido con el modelo estadístico, para el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, variando la presión de propeno. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol de catalizador = 5.0×10^{-6} , Al/Zr = 1000, temperatura de reacción = 55°C)

Al comparar el efecto de la concentración de propeno en el peso molecular de los polímeros obtenidos con los catalizadores $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ se observa que en este último existe un aumento de M_v al incrementar la concentración de monómero mientras que para el primero su valor permanece aproximadamente constante. Similares resultados han sido encontrados en sistemas análogos^{47, 119}.

El grado de polimerización (P_n) está definido como el número de unidades monoméricas en una macromolécula ($P_n = M_n/\text{PM}$, donde M_n es el peso molecular en número del polímero y PM es el peso molecular del monómero)¹²⁰. Este parámetro, también está relacionado con la razón entre la velocidad de propagación y la velocidad de transferencia de cadena ($P_n = v_p/v_t$)¹²¹. Como en este caso particular, sólo la concentración de propeno es la variable modificada, las reacciones de transferencia donde esté involucrado el catalizador o el MAO contribuyen de forma constante en las variaciones de M_v . La velocidad de transferencia total será entonces la suma de la velocidad de transferencia β -H al metal ($v_{t,Zr} = k_{t,Zr}[\text{Zr}]$) más la velocidad de transferencia de β -H al monómero ($v_{t,M} = k_{t,M}[\text{C}][\text{M}]$). De acuerdo a lo anterior se puede deducir la siguiente expresión :

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_{t,M}}{k_p} + \frac{k_{t,Zr}}{k_p} \frac{1}{[M]} \quad (50)$$

En la Tabla 6 se encuentran los valores de M_v a distintas concentraciones de propeno, obtenidos utilizando las ecuaciones 46 y 47. El peso molecular en número se puede estimar utilizando la aproximación $M_v \approx M_w = 2M_n$ ¹²².

Tabla 6. Valores de M_v y P_n a distintas concentraciones de propeno, calculados utilizando el modelo. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol de catalizador = 5.0×10^{-6} , Al/Zr = 1000, temperatura de reacción = 55 °C).

$[C_3H_6]$ M	M_v I	M_v II	M_n I	M_n II	$(1/P_n) \times 10^3$ I	$(1/P_n) \times 10^3$ II
0.65	17568	72193	8784	36097	4.7928	1.1663
1.29	17850	80500	8925	40250	4.7171	1.0460
2.06	18068	87443	9034	43722	4.6601	0.9629

Realizando una gráfica de acuerdo a la ecuación 50 con los valores de la Tabla 6, es posible tener una estimación de las razones de k_t/k_p . En las Figuras 49 y 50 se muestra las curvas de $1/P_n$ en función del inverso de la concentración de monómero para los catalizadores EtInd₂ZrCl₂ (I) y Et(2-MeInd)₂ZrCl₂ (II).

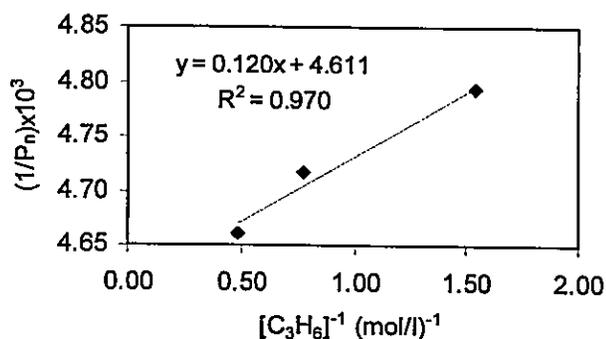


Figura 49. Inverso del grado de polimerización en función de la concentración de propeno; catalizador EtInd₂ZrCl₂

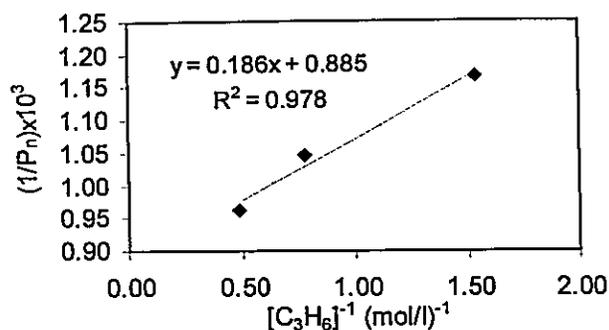


Figura 50. Inverso del grado de polimerización en función de la concentración de propeno; catalizador $Et(2-MeInd)_2ZrCl_2$

Para el catalizador I se obtuvieron los siguientes valores de las razones de constantes:

$$k_{t,Zr}/k_p = 1.2 \times 10^{-4}$$

$$k_{t,M}/k_p = 4.6 \times 10^{-3}$$

$$k_{t,Zr}/k_{t,M} = 0.026$$

y para el catalizador II

$$k_{t,Zr}/k_p = 1.9 \times 10^{-4}$$

$$k_{t,M}/k_p = 8.8 \times 10^{-4}$$

$$k_{t,Zr}/k_{t,M} = 0.22$$

De los valores se observa que para el catalizador II (comparado con I) existe una disminución en un orden de magnitud en la constante de transferencia de β -H al monómero. Esto indicaría que el proceso de termino de cadena dominante para el catalizador $Et(2-MeInd)_2ZrCl_2$ es la transferencia de β -H al metal y para $EtInd_2ZrCl_2$ es la eliminación de β -H bimolecular (transferencia de β -H al monómero). Los resultados anteriores, están en acuerdo a los encontrados por Brintzinger y col.¹¹⁹ quienes estudiando los sistemas $Me_2Si(Bencen[e]indenil)_2ZrCl_2$ y $Me_2Si(2-$

MeBencen[e]indenil)₂ZrCl₂ advirtieron que la transferencia de cadena a través del mecanismo de eliminación de β-H al monómero posee una constante de velocidad mayor al proceso intramolecular y que el primero es reducido ostensiblemente al sustituir las posiciones 2 y 2' del metaloceno. La introducción de grupos en estos puntos genera interacciones desfavorables entre el monomero y el sustituyente del anillo. La Figura 51 esquematiza este efecto.

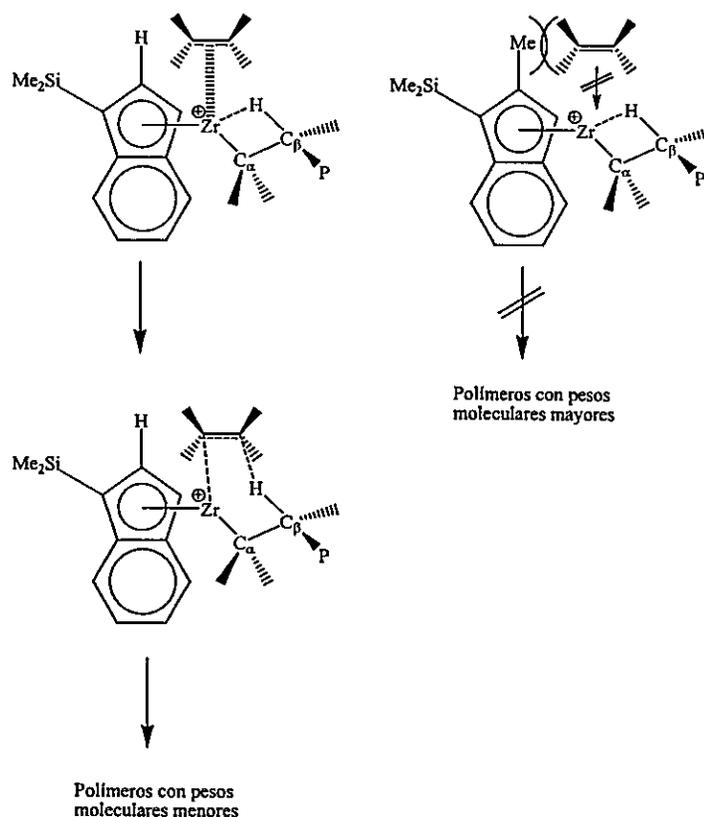


Figura 51. Efecto en el peso molecular de la sustitución en las posiciones 2 y 2' del anillo indenilo

3.1.1.2.3 Temperatura de reacción

En todos los sistemas se observa la disminución del Peso molecular al aumentar la temperatura de reacción (Figuras 52 y 53). Este efecto está asociado al aumento de las reacciones de transferencia de cadena.

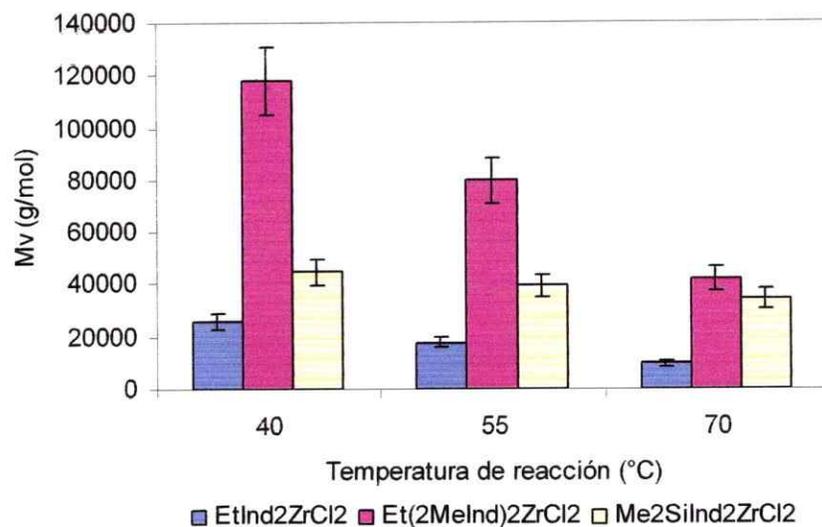


Figura 52. Peso molecular obtenido con el modelo estadístico variando la temperatura de reacción. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol de catalizador = 5.0×10^{-6} , Al/Zr = 1000, presión de propeno = 2 bar)

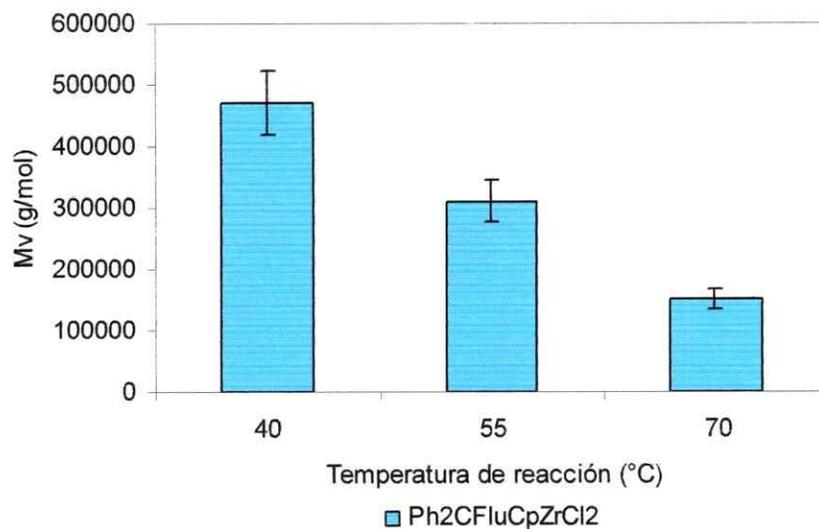


Figura 53. Peso molecular obtenido con el modelo estadístico variando la temperatura de reacción para el catalizador Ph₂CFluCpZrCl₂. Los valores de las otras variables fueron los del centro del modelo (mol de catalizador = 5.0×10^{-6} , Al/Zr = 1000, presión de propeno = 2 bar)

3.1.1.2.4 Distribución de Peso Molecular

En una reacción de polimerización, los tamaños moleculares son diversos, es decir, se obtiene una distribución de masas molares. El índice de polidispersidad ($IDP = M_w/M_n$), es un parámetro que da cuenta de la amplitud de esta distribución. Para el caso de polímeros sintetizados con catalizadores metallocenos el valor del IDP es cercano a 2. Esto implica que los largos de las cadenas producidas son semejantes. Lo anterior requiere, necesariamente, que las reactividades de los centros catalíticos sean similares. La Tabla 7, presenta los resultados de M_w y IDP determinados por GPC, para algunos de los polímeros sintetizados con los catalizadores en estudio. Los valores de IDP reportados son todos cercanos a dos (distribución estrecha) lo que es característico para este tipo de catalizadores.

Tabla 7. Peso molecular promedio en peso (M_w) y polidispersidad (M_w/M_n) de polipropilenos obtenidos en las condiciones de reacción mínima, media y máxima dadas en la Tabla 2

Catalizador		$M_w \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n
EtInd ₂ ZrCl ₂	Mínimo	31	2.0
	Medio	20	1.9
	Máximo	17	1.9
Et(2-MeInd) ₂ ZrCl ₂	Mínimo	150	2.1
	Medio	70	2.0
	Máximo	34	2.0
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	Mínimo	500	2.2
	Medio	354	2.2
	Máximo	148	2.1

3.1.1.3 Tacticidad y Temperatura de fusión

3.1.1.3.1 Tacticidad

La microestructura de polímeros sintetizados con metallocenos depende fundamentalmente de la estructura del catalizador, la temperatura y la concentración de monómero.

Los análisis de estereoregularidad (a nivel de pentadas) fueron realizados mediante resonancia magnética nuclear de ^{13}C . La Figura 54 muestra una ampliación de la región de los metilos de dos espectros característicos de polímeros isotácticos (a) y sindiotácticos (b). De la Figura, se puede observar que las señales principales de los polímeros isotácticos son: *mmmm*, *mmm*r, *mm*rr y *mrr*m, mientras que en los sindiotácticos corresponden a: *rmm*r, *mm*rr, (*mrmm* + *rmrr*), *rrrr* y *mrrr*.

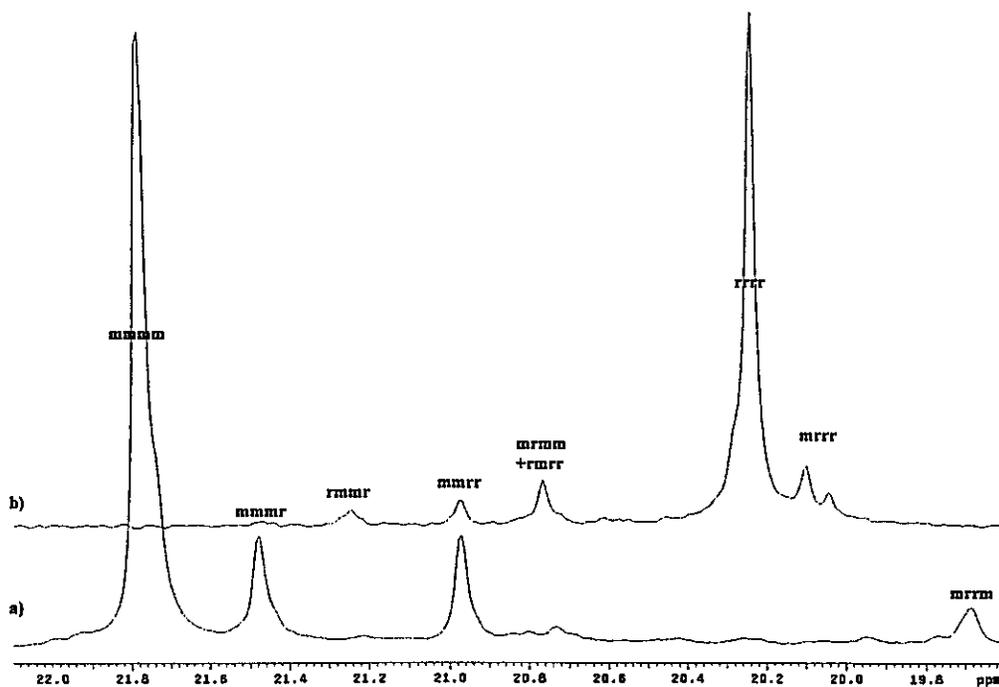


Figura 54. Espectros ^{13}C -RMN de polipropilenos obtenidos con los catalizadores a) II y d) IV. Las condiciones experimentales son las del centro del modelo (mol de catalizador = 5.0×10^{-6} , Al/Zr = 1000, presión de propeno = 2 bar, Temperatura de reacción = 55 °C). Se muestra la región de los metilos.

Las Tablas 8-10, muestran los resultados de la integración de las señales, normalizadas con respecto al área total de las señales de los metilos, de los polímeros obtenidos en las condiciones experimentales mínima, media y máxima del análisis estadístico (ver Tablas 2 y 3). El error de las integraciones es menor al 10 %.

Tabla 8. Distribución de pentadas de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores en estudio y sintetizados en las condiciones experimentales mínimas (mol de catalizador = 2.5×10^{-6} , Al/Zr = 500, presión de propeno = 1 bar, Temperatura de reacción = 40 °C)

Pentada	EtInd ₂ ZrCl ₂	Et(2Me-Ind) ₂ ZrCl ₂	Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	Ph ₂ CFluCpZrCl ₂
<i>mmmm</i>	0.81	0.81	0.83	0.00
<i>mmmr</i>	0.04	0.07	0.04	0.00
<i>rmmr</i>	0.01	0.01	0.02	0.02
<i>mmrr</i>	0.04	0.06	0.04	0.03
<i>mrmm+rmrr</i>	0.02	0.02	0.02	0.02
<i>mrmr</i>	0.02	0.00	0.01	0.01
<i>rrrr</i>	0.01	0.00	0.01	0.84
<i>rrrm</i>	0.01	0.00	0.01	0.07
<i>mrrm</i>	0.02	0.03	0.02	0.00

Tabla 9. Distribución de pentadas de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores en estudio y sintetizados en las condiciones experimentales medias (mol de catalizador = 5.0×10^{-6} , Al/Zr = 1000, presión de propeno = 2 bar, Temperatura de reacción = 55 °C)

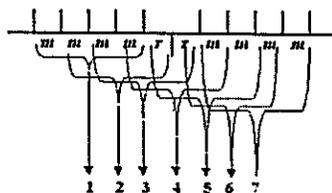
Pentada	EtInd ₂ ZrCl ₂	Et(2Me-Ind) ₂ ZrCl ₂	Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	Ph ₂ CFluCpZrCl ₂
<i>mmmm</i>	0.76	0.74	0.82	0.00
<i>mmmr</i>	0.08	0.08	0.03	0.00
<i>rmmr</i>	0.00	0.01	0.02	0.01
<i>mmrr</i>	0.06	0.08	0.05	0.02
<i>mrmm+rmrr</i>	0.03	0.02	0.02	0.03
<i>mrmr</i>	0.00	0.01	0.01	0.01
<i>rrrr</i>	0.01	0.01	0.01	0.78
<i>rrrm</i>	0.02	0.01	0.01	0.13
<i>mrrm</i>	0.04	0.04	0.03	0.01

Tabla 10. Distribución de pentadas de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores en estudio y sintetizados en las condiciones experimentales máximas (mol de catalizador = 7.5×10^{-6} , Al/Zr = 1500, presión de propeno = 3 bar, Temperatura de reacción = 70 °C)

Pentada	EtInd ₂ ZrCl ₂	Et(2Me-Ind) ₂ ZrCl ₂	Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	Ph ₂ CFluCpZrCl ₂
<i>mmmm</i>	0.63	0.71	0.77	0.03
<i>mmmr</i>	0.09	0.11	0.03	0.03
<i>rmmr</i>	0.03	0.00	0.04	0.04
<i>mmrr</i>	0.07	0.10	0.04	0.04
<i>mrmm+rmrr</i>	0.05	0.02	0.04	0.07
<i>mrrr</i>	0.02	0.00	0.03	0.03
<i>rrrr</i>	0.02	0.00	0.02	0.64
<i>rrrm</i>	0.02	0.00	0.00	0.13
<i>mrrm</i>	0.07	0.05	0.02	0.01

Una característica del control de sitio enantiomórfico, es que los errores de inserción son corregidos y por lo tanto la configuración errónea del carbono asimétrico no es replicada en las posteriores inserciones. Supongase que un determinado catalizador actúa isoselectivamente a través del mecanismo de control de sitio y que en un momento dado ocurre una inserción errónea (se descarta otro tipo de mecanismo que genere estereodefectos), la cual es corregida a través de la quiralidad del catalizador. La microestructura del polímero será (esquema 11):

Esquema 11

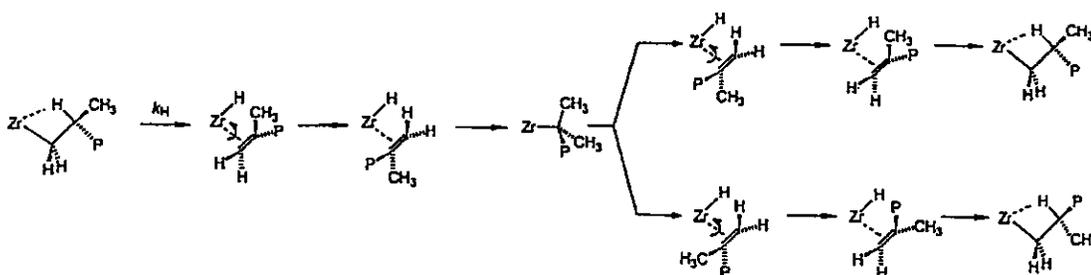


donde 1 y 7, corresponden a la pentada *mmmm*, 2 y 6 a la *mmmr*, 3 y 5 a *mmrr* y 4 a *mrrr*. Del análisis anterior, se desprende que para el mecanismo isoselectivo de control de sitio, la relación entre los errores de inserción es : $[mmmr] = [mmrr] = 2 [mrrr]$. La extensión al mecanismo sindioselectivo es similar, donde los estereodefectos son del tipo *mm* (*rrrrmmrrrr*) y da como resultado, $[rrrm] = [mmrr] = 2 [rmmr]$.

De acuerdo a los resultados mostrados en las Tablas 8-10, las condiciones dadas en el párrafo anterior se cumplen en los polímeros isotácticos, en acuerdo con la hipótesis de una propagación isotáctica bajo un control de sitio enantiomórfico.

Al aumentar la temperatura de reacción, se observa una pérdida de estereoregularidad que se refleja en los menores valores de la pentada *mmmm*. Esta disminución en la isotacticidad esta relacionada al aumento de errores provenientes de la inserción del monómero con la cara enantiotópica incorrecta más los estereerrores originados por un mecanismo alternativo denominado *mecanismo de epimerización*¹²³, el cual requiere la formación de un complejo olefínico $Zr-H(CH_2=CMeP)$ proveniente de una transferencia unimolecular de $\beta-H$. Como el doble enlace terminal rota libremente la posterior reinscripción puede generar un cambio en la configuración del carbono asimétrico. El mecanismo de epimerización es mostrado en el esquema 12.

Esquema 12



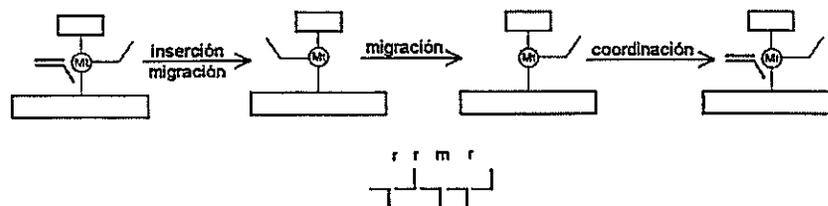
De acuerdo a los porcentajes de las pentadas *mmmm*, presentados en las Tablas 8-10, el catalizador $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ mostró ser el más estereoselectivo. El puente monoatómico permite tener un sistema más rígido evitando desviaciones de la simetría C_2 , mejorando de esa forma su isoselectividad. A diferencia del caso anterior, el catalizador $EtInd_2ZrCl_2$ es menos estereoselectivo. Se ha reportado la existencia de dos conformeros para este complejo (compuesto clorado) separados por una baja barrera de energía conformacional a temperatura ambiente. Es razonable asumir que esta energía en el complejo catalíticamente activo ($EtInd_2ZrP^+$, P = cadena de polímero en crecimiento)

aumenta por el volumen que ocupa la cadena de polímero, de tal manera que a bajas temperaturas de reacción el sistema debería ser más estereoselectivo ¹²⁴. Lo anterior es consistente con los resultados obtenidos a 40 y 70°C. El valor de *mmmm* a 40 °C es muy cercano al obtenido con el catalizador Me₂SiIndZrCl₂ y al aumentar la temperatura de reacción las diferencias son apreciables. Resulta obvio que con este catalizador ambos efectos, la epimerización y las desviaciones conformacionales, contribuyen a la disminución de su estereoselectividad sobre todo a altas temperaturas de reacción.

El comportamiento del catalizador Et(2-MeInd)₂ZrCl₂ a altas temperaturas es diferente que su homólogo EtInd₂ZrCl₂, exhibiendo una mejor estereoselectividad (70 % contra 60 % de *mmmm* respectivamente, Tabla 10). Se ha informado que grupos metilos en las posiciones 2 y 2' del esqueleto bisindenilo aumentan levemente la estereoselectividad¹²⁵⁻¹²⁷. Es posible también, que estos grupos ayuden a aumentar la barrera rotacional del complejo catalíticamente activo, rigidizando el sistema.

Los polímeros sindiotácticos son menos estereoregulares con el aumento de la temperatura de reacción. Los errores no sólo provienen de inserciones con la enantiocara incorrecta sino además existe un mecanismo adicional, el que es denominado mecanismo de *Back Skip* o también *Epimerización de Sitio*. Los estereodefectos observados son del tipo *m* (*rrrrmrrrr*). El mecanismo de Back Skip consiste en la migración de la cadena sin previa inserción de monómero, de tal manera que el próximo monomero se coordina en el mismo sitio de su antecesor, según se muestra en el esquema 13. Este mecanismo no tiene efectos en los catalizadores C₂, ya que los sitios de coordinación son homotópicos.

Esquema 13. Mecanismo de Back Skip



Farina y Di Silvestro¹²⁸, desarrollaron distintos métodos estadísticos que permiten modelar la distribución de pentadas. Estos análisis pueden ser utilizados para probar distintos modelos de estereocontrol y estimar la contribución relativa de variadas fuentes de estereerrores. En el modelo de Farina desarrollado para catalizadores C_s, que considera un control de sitio enantiomórfico y la ocurrencia de epimerización de sitio, las pentadas están descritas en términos de cuatro parámetros de probabilidad (*a*, *b*, *c* y *d*), los cuales, representan los eventos envueltos en las etapas de propagación. El parámetro *a* corresponde a la probabilidad de que en un determinado sitio de reacción, el carbon estereogénico del monómero entrante asuma cierta configuración; el parámetro *b* es la probabilidad de que en el sitio complementario, el carbón estereogénico del monómero entrante asuma la misma configuración. Lo anterior implica que *a* y *b* representan la estereoselectividad de los sitios. La probabilidad de sucesivas inserciones en los sitios relacionados con *a* y *b*, esta determinada por los parámetros *c* y *d* respectivamente. Por relaciones de simetría que existen en los catalizadores C_s, es posible simplificar el modelo asumiendo que: i) *a* = 1 - *b*, ii) la probabilidad de inserciones múltiples en cada sitio son iguales (*c* = *d*)¹²⁹. En el Anexo C, se detalla las distribuciones de pentadas desarrolladas por Farina y col.¹²⁸ para los modelos iso y sindioselectivos.

Los valores de *a* y *c* fueron derivados desde simulaciones utilizando los valores de la distribución de pentadas obtenidas experimentales (Tablas 8-10). Los resultados se presentan en la Tabla 11. Se reporta también el factor Af (Agreement factor), que es la función a minimizar y corresponde a una medida de las diferencias entre las intensidades experimentales y calculadas de las señales.

$$Af = \sqrt{\frac{\sum (I_{obs} - I_{calc})^2}{\sum (I_{obs})^2}}$$

Tabla 11. Valores de a y c de polipropilenos sindiotáticos derivados desde simulaciones utilizando la distribución de pentadas obtenidas experimentales

Tp (°C)	[C ₃ H ₆] (mol/l)	Ph ₂ CFluCpZrCl ₂		Af
		a	c	
40	0.8	0.980	0.017	0.02
55	1.0	0.976	0.031	0.07
70	1.0	0.957	0.053	0.09

La simulación sugiere que la estereoselectividad del catalizador es alta ($a > 0.95$) y que con el aumento de la temperatura de reacción existe un incremento de Back Skip el cual va desde un 1.7 a un 5.3 %. El parametro a en 40 y 55 °C tiene aproximadamente el mismo valor (≈ 0.98) y las pentadas *rmmr*, provenientes de los errores de inserción, también son similares (≈ 0.02). Sin embargo, a 70 °C el parametro a baja ($a = 0.96$) y la pentada *rmmr* aumenta (0.04). Lo anterior, sería indicativo que entre los 40 y 55 °C los estereodefectos provienen principalmente de las epimerizaciones de sitio. A los 70 °C, la disminución de la estereoregularidad del polímero se origina tanto de los errores por Back Skip y por las inserciones con la enantiocara incorrecta. Resultados similares han sido reportados en la literatura para otros catalizadores sindioselectivos de simetría C₁¹³⁰⁻¹³¹.

Utilizando el método estadístico desarrollado por Farina para catalizadores isoselectivos más las distribuciones de pentadas de las Tablas 8-10, fué posible calcular los valores de a de los metalocenos EtInd₂ZrCl₂, Et(2-MeInd)₂ZrCl₂ y Me₂SiInd₂ZrCl₂. Los resultados se exhiben en la Tabla 12.

Tabla 12. Valores de a de polipropilenos isotáticos derivados desde simulaciones utilizando la distribución de pentadas obtenidas experimentales

Tp (°C)	[C ₃ H ₆] (mol/l)	EtInd ₂ ZrCl ₂	Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂
		a	a	a
40	0.8	0.963	0.960	0.967
55	1.0	0.949	0.944	0.964
70	1.0	0.915	0.933	0.955

El catalizador $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$, muestra la mayor variación del parámetro asociado a la estereoselectividad del sitio con la temperatura (a varía de 0.96 a 0.92). Como fue mencionado anteriormente, este complejo existe en solución como un equilibrio de dos conformeros. Tal falta de rigidez en el esqueleto aromático, fundamental en la capacidad de estereoselectividad, permite un mayor número de inserciones con la cara enantiotópica incorrecta.

Los valores casi constantes del parámetro a (≈ 0.96), calculados para el catalizador $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ sugieren que la disminución de la estereoregularidad del polipropileno sintetizado con este metaloceno deberían estar asociadas principalmente a errores originados por el mecanismo de epimerización.

3.1.1.3.2 Cristalinidad y Temperatura de fusión

La Tabla 13, muestra las temperaturas de fusión (T_f), entalpías de fusión (ΔH_f) y los porcentajes de cristalinidad (X_c) de los polipropilenos obtenidos en las condiciones mínima, media y máxima del modelo (Tabla 2). Las Figuras 55 y 56 presentan los termogramas de polipropilenos iso y sindiotácticos respectivamente.

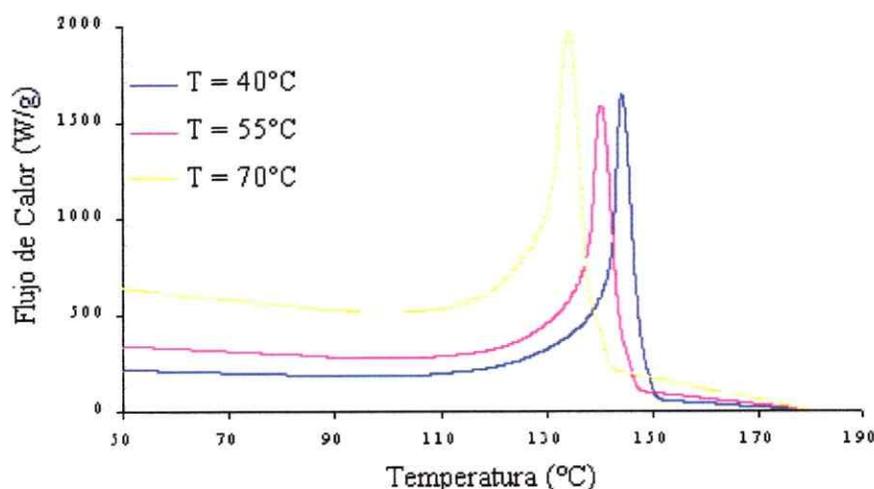


Figura 55. Termograma de los polipropilenos obtenidos con el catalizador $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ en las condiciones mínima (40 °C), media (55 °C) y máxima (70 °C) de la Tabla 2.

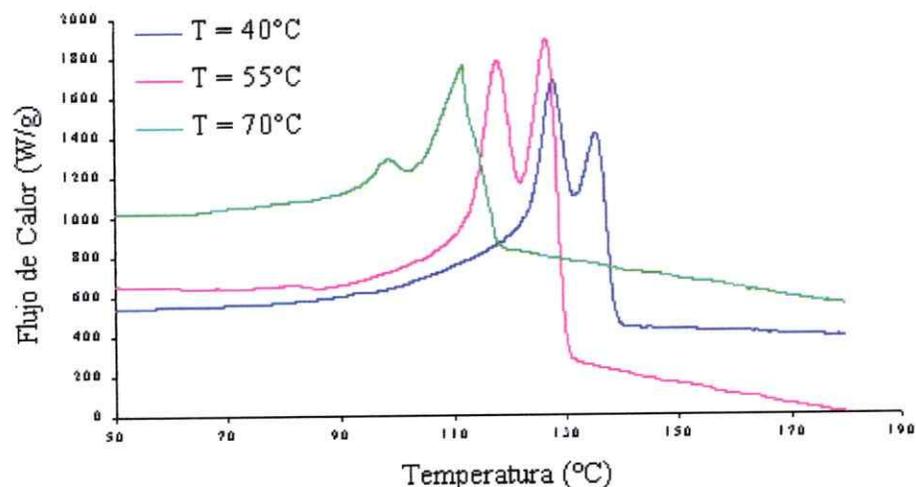


Figura 56. Termograma de los polipropilenos obtenidos con el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ en las condiciones mínima (40 °C), media (55 °C) y máxima (70 °C) de la Tabla 2.

Tabla 13. Temperaturas de fusión (T_f), entalpías de fusión (ΔH_f) y porcentajes de cristalinidad (X_c) de los polipropilenos obtenidos en las condiciones mínima, media y máxima del modelo (Tabla 2)

Catalizador	$[\text{C}_3\text{H}_6]$ (mol/L)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
$\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$	0.8	40	132	90	44
	1.0	55	127	85	41
	1.0	70	117	71	34
$\text{Et(2-MeInd)}_2\text{ZrCl}_2$	0.8	40	134	106	51
	1.0	55	126	95	46
	1.0	70	112	79	38
$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$	0.8	40	144	116	56
	1.0	55	140	113	55
	1.0	70	134	107	52
$\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	0.8	40	128-136	48	23
	1.0	55	118-126	45	22
	1.0	70	98-112	32	15

Las tendencias indican la disminución de las temperaturas de fusión y la cristalinidad con el aumento de la temperatura de reacción. Este comportamiento es esperable, ya que T_f depende de la estereoregularidad de los polímeros. Al aumentar el grado de regularidad en la cadena el empaquetamiento cristalino mejora por lo tanto, T_f aumenta. La Figura 57 muestra esta relación. Para el caso de los polipropilenos sindiotáticos, la presencia de dos picos de fusión está asociada a fenómenos de recristalización^{132, 133}.

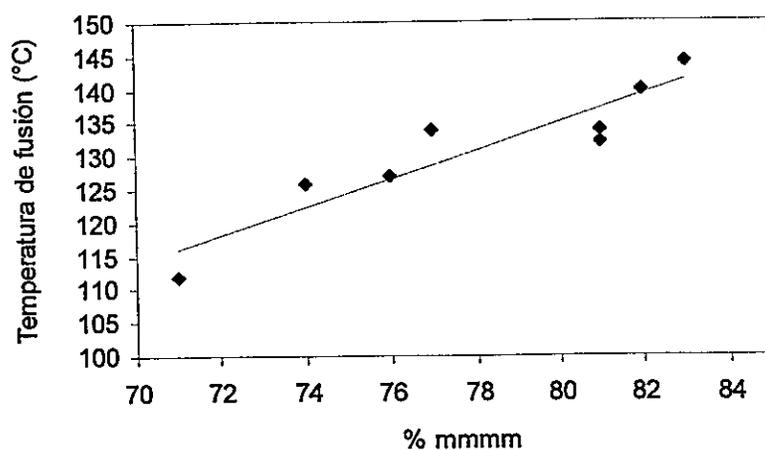


Figura 57. Relación entre el porcentaje de pentada *mmmm* y la temperatura de fusión de los polímeros isotácticos.

3.1.2 Homopolimerización de 1-Octadeceno

En trabajos anteriores^{61,150}, se realizaron pruebas exploratorias con el objetivo de analizar el comportamiento de esta α -olefina en copolimerizaciones con etileno.

Continuando con el estudio de esta α -olefinas, en las siguientes secciones se presentan los resultados encontrados en reacciones de polimerización con 1-octadeceno. Este estudio fue realizado con el objetivo de analizar el comportamiento de los catalizadores utilizados en las investigaciones de homopolimerización de propeno.

3.1.2.1 Actividad Catalítica

Las Figuras 58 y 59 presentan, respectivamente, los resultados de Conversión y Actividad catalítica con respecto al tiempo de reacción.

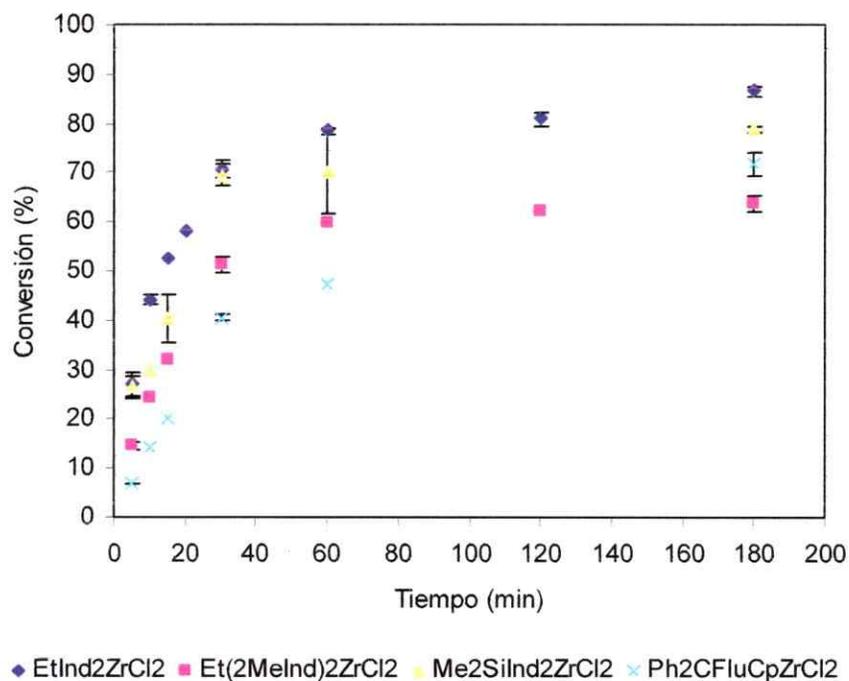


Figura 58. Conversión de 1-Octadeceno a polímero respecto al tiempo de reacción $[C_{18}] = 0.5$ mol/l, $[Zr] = 8.0 \times 10^{-5}$ mol/l. Temperatura de reacción = 70 °C, $[Al]/[Zr] = 1000$.

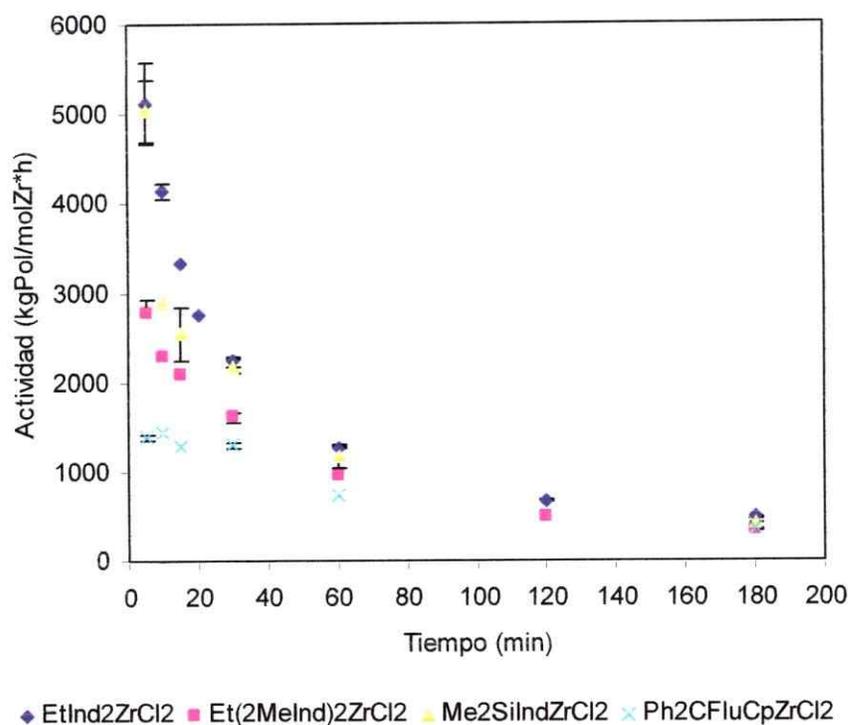


Figura 59. Variación de la Actividad Catalítica respecto al tiempo de reacción en polimerizaciones de 1-octadeceno $[C_{18}] = 0.5 \text{ mol/l}$, $[Zr] = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Temperatura de reacción = $70 \text{ }^\circ\text{C}$, $[Al]/[Zr] = 1000$.

Los resultados de la Figura 59 (a cinco minutos de reacción) indican que las actividades son mucho menores a las encontradas en las homopolimerizaciones con propeno. Efectos estéricos provenientes de la cadena lateral perjudicarían la libre inserción de la olefina en el sitio de reacción. Otros autores también han encontrado el mismo fenómeno al estudiar α -olefinas de cadena larga.^{134, 135}

El porcentaje de conversión (monómero a polímero) con respecto al tiempo de reacción de cada sistema catalítico se muestra en la Figura 58. La velocidad de reacción disminuye considerablemente a tiempos mayores de 30 minutos. Estos resultados difieren de los obtenidos por Deffieux y col. en polimerizaciones de 1-hexeno utilizando el catalizador $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ ¹³⁶, ellos reportan conversiones del 80-90 % con velocidades de reacción constantes, es decir, existe una relación lineal entre la conversión de monómero y el tiempo de reacción.

La desactivación de los centros activos, observadas en las polimerizaciones con 1-octadeceno, puede ser causada por el aumento de inserciones regioirregulares. De acuerdo con Jüngling,⁴⁷ las inserciones 2,1 pueden producir sitios “dormidos” los cuales no catalizan la propagación de la cadena pero si generan terminaciones de cadena a través de transferencias de hidrógeno β al metal o a un monómero.

La representación de la concentración de 1-octadeceno con respecto al tiempo (menores de 30 minutos), de las polimerizaciones realizadas con los distintos catalizadores, se muestra en la Figura 60.

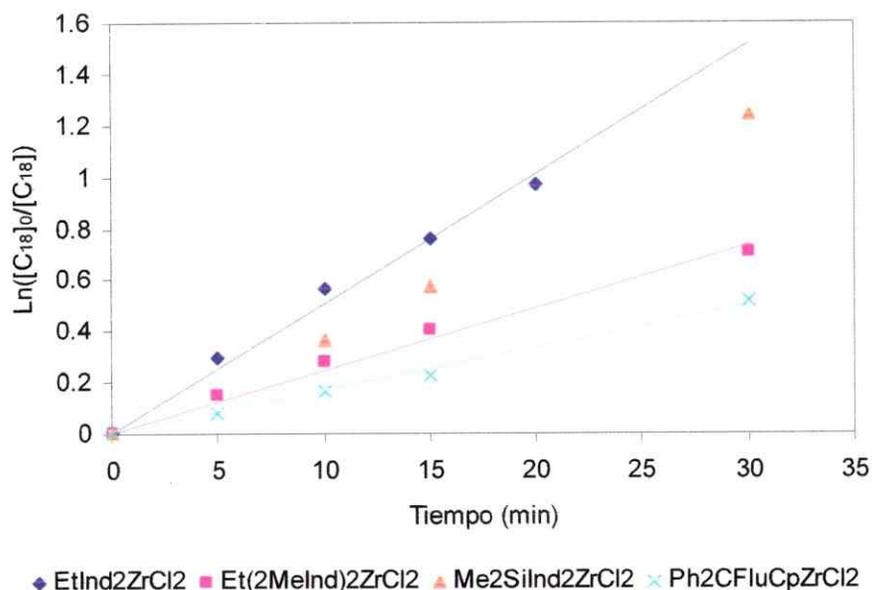


Figura 60. Variación de la concentración de 1-octadeceno respecto al tiempo de reacción; $[C_{18}]_0 = 0.5 \text{ mol/l}$, $[Zr] = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Temperatura de reacción = $70 \text{ }^\circ\text{C}$, $[Al]/[Zr] = 1000$.

De esta gráfica es posible obtener las constantes cinéticas de polimerización (k_p) para las reacciones realizadas con cada uno de los catalizadores utilizados, suponiendo un orden de reacción 1 con respecto al monómero. La Tabla 14, muestra los valores encontrados.

Tabla 14. Valores de k_p , obtenidos para las polimerizaciones de 1-octadeceno realizadas con los catalizadores $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et(2MeInd)}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$

Catalizador	$k_p \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
$\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$	5.0
$\text{Et(2MeInd)}_2\text{ZrCl}_2$	2.5
$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$	4.0
$\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	1.7

Las polimerizaciones con el catalizador $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ son mas lentas que con $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$. En cuanto a la estructura del catalizador, las sustituciones de hidrógenos por grupos metilos en las posiciones 2 y 2' de los grupos indenilos disminuyen la cinética de polimerización. En reacciones de polimerización de propeno, se ha argumentado que las interacciones no enlazantes desfavorables, entre estos sustituyentes y el monómero que se está coordinando, explicarían la disminución de la velocidad de propagación¹³⁷.

3.1.2.2 Pesos Moleculares

El peso molecular (M_w) y su polidispersidad (M_w/M_n), fueron determinados por GPC. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 15.

Tabla 15. Peso molecular y su distribución, de los poli-1-octadecenos obtenidos

Metaloceno	Temperatura (°C)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
$\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$	70	6,300	1.6
	30	22,700	1.8
$\text{Et(2MeInd)}_2\text{ZrCl}_2$	70	5,400	1.6
	30	22,100	1.7
$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$	70	9,900	1.5
	30	25,000	1.7
$\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	70	19,100	1.6
	30	37,700	2.2

$[\text{C}_{18}] = 0.5 \text{ mol/l}$, $[\text{Zr}] = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Temperatura de reacción = 70 °C, Tiempo de reacción = 60 min; $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$

El resultado más inesperado, corresponde al bajo peso molecular obtenido con el catalizador $\text{Et}(\text{2MeInd})_2\text{ZrCl}_2$. En polimerizaciones con propeno, este catalizador produce polimeros de mayor peso molecular que los obtenidos con $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$. Como fué mencionado en la sección 3.1.1.2.2, las sustituciones en las posiciones 2 y 2' de los anillos indenilos impiden las transferencias del hidrógeno β a otro monómero. Es claro que el efecto de los grupos metilos no está operando en polimerizaciones de 1-octadeceno. De acuerdo a Kim y col.¹³⁸ la cadena en crecimiento, en homopolimeros de α olefinas, produce una apertura de los ligandos π . Esta se incrementa al aumentar el largo de la ramificación del monómero. De acuerdo a lo anterior, es esperable que en polimerizaciones con 1-octadeceno el gran volumen de la cadena unida al centro metálico produzca una gran apertura entre los anillos aromático, de tal manera que las reacciones de término de cadena asociadas a transferencias de β hidrógeno a otro monómero son más probables.

El peso molecular del poli-1-octadeceno obtenido con el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ no es apreciablemente alto como en el caso del polipropileno. Como fue mencionado en la sección 3.1.1.2, la donación electrónica del anillo fluorenilo hacia el metal disminuye la electrofilicidad de éste lo que inhibe las transferencia de β hidrógeno. El aumento en el ángulo entre los anillos aromáticos producido por la cadena de poli-1-octadeceno unida al circonio, disminuye el solapamiento entre los orbitales π de los ligandos aromáticos y los orbitales d del metal, con lo cual, la inducción electrónica es menor, favoreciendo las reacciones de transferencia.

3.1.2.3 Tacticidad

Los espectros de RMN-¹³C de los polímeros obtenidos a 70 y 30 °C son mostrados en la Figura 61. El cálculo de los corrimientos químicos para los diferentes carbonos fueron realizados siguiendo las reglas de Linderman y Adams¹⁰⁴ y se reportan en la Tabla 16. Para las asignaciones de los distintos carbonos se utilizó la nomenclatura de Usami.¹³⁹

Tabla 16. Corrimientos químicos calculados y experimentales de los espectros de poli-1-octadeceno obtenidos con los catalizadores III y IV

Señal n°	Corrimiento químico calculado ^a (ppm)	Corrimiento químico (Cat. III) ^b (ppm)	Corrimiento químico (Cat. IV) ^c (ppm)	Asignación ^d
1	13.86	14.09	14.09	1B ₁₆
2	22.65	22.85	22.85	2B ₁₆
3	27.52	27.02	26.3-27.5	15B ₁₆
4	29.71	29.58	29.58	4B ₁₆
5	29.96	29.93-30.23	29.93-30.23	-(CH ₂) ₉ -
6	30.21	30.74	30.77	14B ₁₆
7	32.4	32.14	32.14	3B ₁₆
8	32.91	33.13	32.9-33.8	brB ₁₆
9	34.97	35.56	34.2-35.8	16B ₁₆
10	39.48	40.99	40.3-42.0	ααB ₁₆

^a Calculado por las reglas de Linderman y Adams (ref 104); ^b Poli-1-octadeceno obtenido a 70 °C, con el catalizador Me₂SiInd₂ZrCl₂; ^c Poli-1-octadeceno obtenido a 70 °C, con el catalizador Ph₂CFluCpZrCl₂; ^d

Como es mostrado en la Figura 61, las diferencias en el corrimiento químico de los poli-1-octadecenos aparecen en las señales 3, 8, 9 y 10, los cuales corresponden a los carbonos 15B₁₆, brB₁₆, 16B₁₆ y ααB₁₆, los que son afectados por la tacticidad. La señal alrededor de 35 ppm fue utilizada para estimar el grado de estereoregularidad de los polímeros. Esta señal también ha sido utilizada por otros autores que han estudiado poli-α-olefinas de cadena larga¹⁴⁰⁻¹⁴¹.

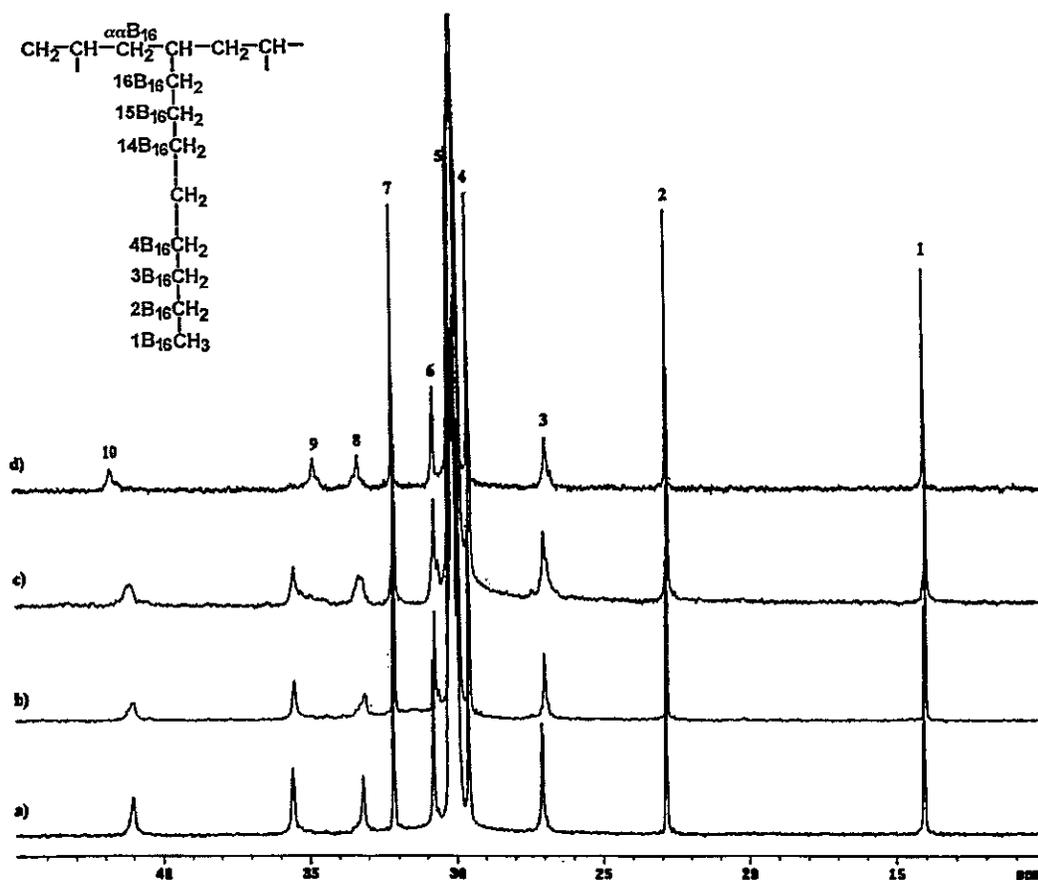


Figura 61. Espectro de ^{13}C -RMN de poli-1-octadecenos, obtenidos con distintos catalizadores metallocenos a 70 y 30 °C. a) $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$, 30 °C; b) $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$, 70 °C, c) $\text{Et}(\text{2MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, 70 °C; d) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 30 °C

Asakura y col.¹⁴² reportaron la asignación de tacticidad, es decir, la identificación de una señal proveniente del espectro de RMN- ^{13}C con una *m*-ada (diada, triada, tetraada, pentada, etc), de una serie de poli- α -olefinas desde poli-1-penteno hasta poli-1-noneno. La determinación fue realizada utilizando cálculos de corrimientos químicos basados en el efecto γ de RMN- ^{13}C y aplicando el modelo de Estado Rotacional Isomérico (RIS). Basados en estos datos, y utilizando el espectro de un poli-1-octadeceno atáctico, obtenido con el catalizador aespecífico Cp_2ZrCl_2 (Figura 62d), se

realizaron las asignaciones de tacticidad de las señales del espectro que se encuentran en el rango de 34.2 – 35.8 ppm. La Tabla 17 muestra estos resultados.

Tabla 17. Asignación de tacticidad de los espectros de poli-1-octadeceno

Pentada	Corrimiento Químico (ppm)
mmmm	35.8 – 35.4
mmmr + rmmr + mmrr	35.4 - 35.2
mmrm + rmrr	35.2 - 35.00
mrrr	35.00 - 34.88
rrrr	34.88 - 34.62
mrrr	34.62 – 34.38
mrrm	34.38 – 34.20

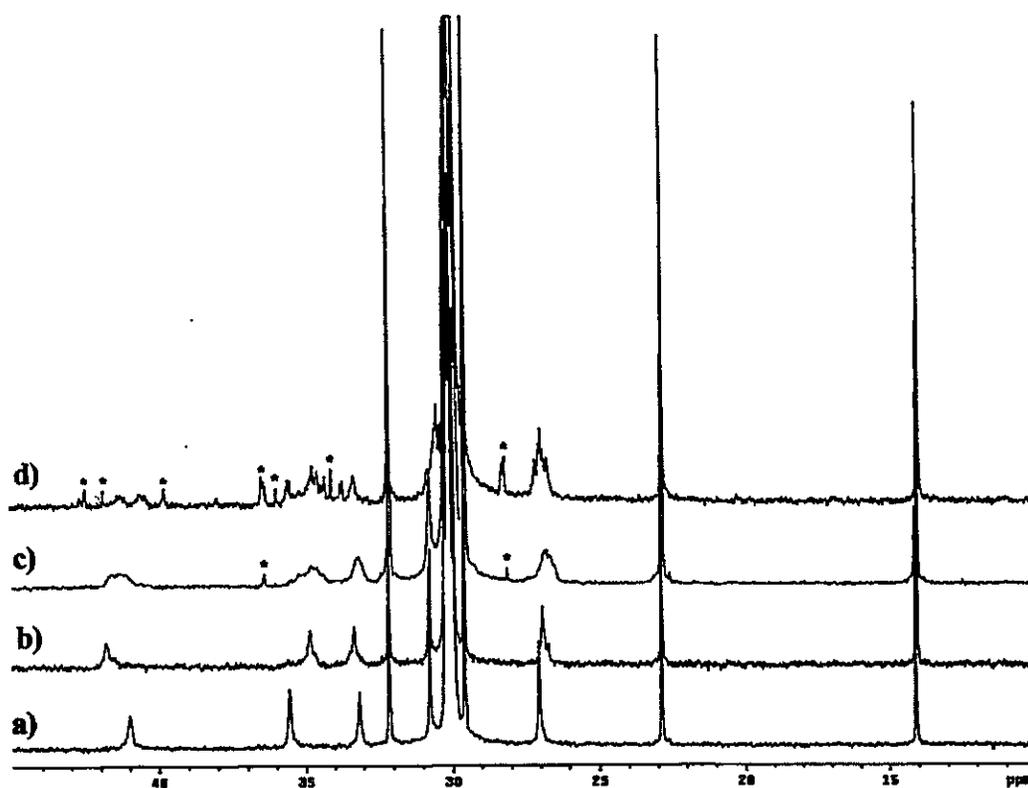


Figura 62. Espectros de ^{13}C -RMN de poli-1-octadecenos. a) $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$, 30 °C; b) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 30 °C; c) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 70 °C; d) Cp_2ZrCl_2 , (*) carbonos terminales

La Figura 62 muestra el espectro de un poli-1-octadeceno isotáctico (espectro a) sintetizado con el catalizador $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ a 30 °C, de dos polímeros sindiotácticos (catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$) obtenidos a 30 °C (espectro b) y 70 °C (espectro c). El espectro del polímero atáctico (espectro d) es complejo debido a las señales de carbonos terminales (por el bajo peso molecular que presenta) y monómero. La purificación del material atáctico es complicada por su consistencia aceitosa. El polímero del espectro c también presenta algo de monómero.

La Figura 63 muestra una amplificación de los espectros mostrados en la Figura 62. La señal principal en el polímero isotáctico corresponde a la pentada *mmmm* (espectro a) y la señal principal del espectro b fue asignada a la pentada *rrrr*. La correcta asignación de las otras señales es ambigua debido a la baja cantidad de pentadas que ellos representan. Para hacer comparativo este estudio de tacticidad el análisis se realizó a nivel de triadas y diadas. La integral normalizada de la región comprendida entre los 35.8 y 35.2 ppm fue tomada como la triada isotáctica *mm*, aún cuando es posible que pueda existir alguna contribución de la pentada atáctica *mmrr* (Tabla 17). La región entre 35.2 y 34.88 ppm fue asignada a la triada *mr*. La triada *rr* fue asignada a la región entre los 34.88 y 34.20 ppm. La Tabla 18 resume los datos de tacticidad obtenidos para los polímeros.

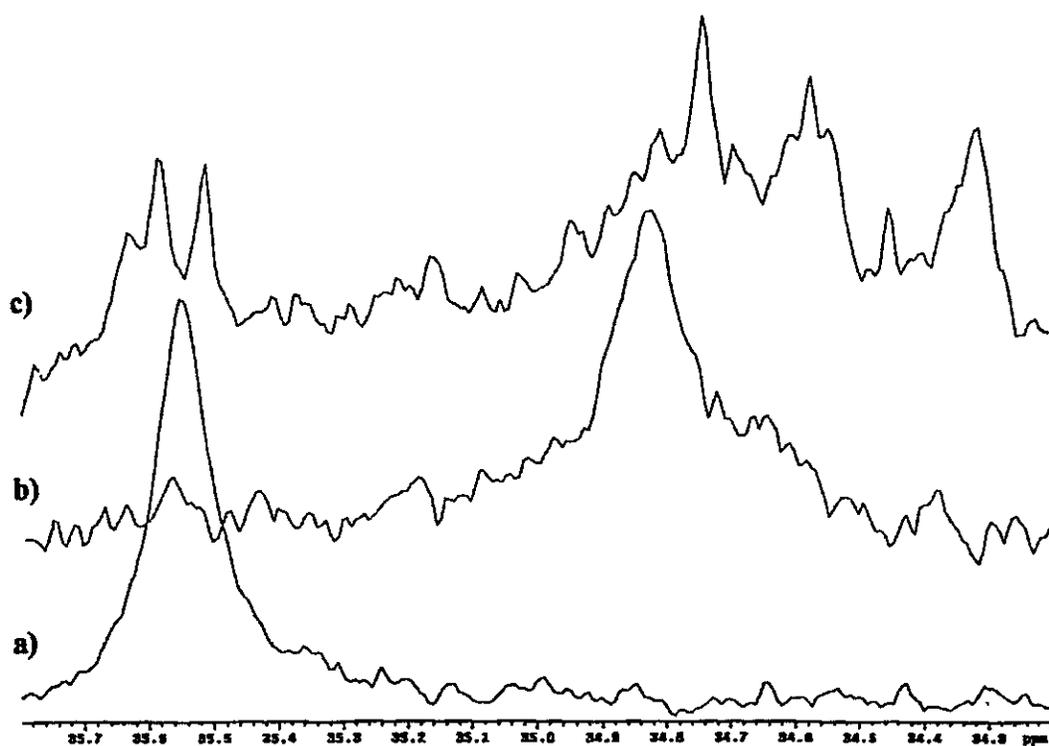


Figura 63. Ampliación de los espectros de ^{13}C -RMN de poli-1-octadecenos. a) $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$, 30 °C; b) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 30 °C; c) $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, 70 °C

Tabla 18. Valores de tacticidad calculados para los poli-1-octadecenos

Metaloceno	T_p (°C)	mm	mr	rr	m (%)	r (%)
$\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$	70	0.71	0.13	0.16	78	22
	30	0.91	0.05	0.03	94	6
$\text{Et}(2\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$	70	0.67	0.16	0.17	75	25
	30	0.86	0.08	0.06	90	10
$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$	70	0.81	0.09	0.10	86	14
	30	0.92	0.05	0.03	95	5
$\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	70	0.14	0.25	0.60	27	73
	30	0.08	0.17	0.75	17	83

mm: 35.80 – 35.20 ppm, mr: 35.20 – 34.88 ppm, rr: 34.88 – 34.20 ppm

Sin lugar a dudas, la polimerización de 1-octadeceno es mucho menos estereoselectiva que la de propeno. Estudios de microestructura de poli- α -olefinas muestran que la isotacticidad decrece en el siguiente orden: polipropileno > poli-1-penteno > poli-1-hexeno > poli-1-octeno > poli-1-deceno. La disminución de la estereoregularidad ha sido atribuida a que al aumentar el tamaño de la ramificación del monómero, se dificultan los rearrreglos en la cadena posterior a la inserción.¹³⁸ La orientación enantiofacial, necesaria para una inserción estereoregular, es controlada, como ha sido establecido por Zambelli y col¹⁴³ y Corradini, Guerra y col,¹⁴⁴⁻¹⁴⁵ por el requerimiento de posicionar el sustituyente de la olefina en forma *trans* al segmento C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ de la cadena en crecimiento, la cual se sitúa en el sector más abierto del esqueleto aromático. Como en cada inserción ocurre una migración de la cadena al sitio donde se encontraba coordinado el monómero, es probable que en sistemas voluminosos, como por ejemplo la cadena de poli-1-octadeceno unida al centro metálico, este movimiento sea más forzado impidiendo que la cadena tome la adecuada orientación antes de la próxima inserción. En acuerdo con el argumento anterior, el parámetro estadístico a , obtenido del modelo desarrollado por Farina (ver sección 3.1.1.3), indica que en los catalizadores isoselectivos existe una importante disminución de la estereoselectividad de los sitios (*vide infra*).

Los modelos estadísticos desarrollados por Farina fueron utilizados con los resultados de estereoregularidad de la Tabla 18. Los valores calculados de a para los catalizadores iso y sindioselectivos se presentan en las Tablas 19 y 20 respectivamente.

El parámetro a de los catalizadores isoselectivos, es bastante bajo en comparación a los reportados en la Tabla 12 para propeno, lo que está en acuerdo con la menor capacidad de transposición que tiene la cadena de poli-1-octadeceno dentro del marco del mecanismo de inserción-migración. Esto también se refleja en los pequeños valores de las pentadas *mmmm*. La diferencia entre los catalizadores con puente CH₂-CH₂, a 30 y 70 °C, al igual que en propeno, debe estar asociada a la velocidad de interconversión conformacional analizada anteriormente.

Tabla 19. Parámetro *a* de los catalizadores isoselectivos, calculado con el metodo de Farina

Parámetro	T _p 70 (°C)			T _p 30 (°C)		
	I ^a	II ^b	III ^c	I ^a	II ^b	III ^c
<i>a</i>	0.814	0.791	0.869	0.935	0.899	0.939
Af	0.016	0.009	0.023	0.046	0.050	0.044

A diferencia de los catalizadores anteriores, la disminución del parámetro *a* para el complejo Ph₂CFluCpZrCl₂ es menor. Esto debe estar relacionado a una mejor movilidad de la cadena en crecimiento. Con el objetivo de comparar los ángulos cnt-Zr-cnt (cnt = centroide de carga del anillo ciclopentadienilo) que corresponde al ángulo α de la Figura 3, se realizaron optimizaciones de geometría de los complejos EtInd₂ZrCl₂, Me₂SiInd₂ZrCl₂ y Ph₂CFluCpZrCl₂ utilizando mecánica molecular (opción disponible en el programa computacional Hyperchem 6.0). Los angulos calculados son: 125.1 ° (126.9 °), 126.1 ° (127.8°), 105.7° respectivamente, los valores entre paréntesis son los reportados en la Figura 4. Como se puede apreciar, el complejo Ph₂CFluCpZrCl₂ presenta el menor ángulo α , lo que implica, de acuerdo a la Figura 3, que la apertura entre los anillos es mayor. El mayor espacio disponible en el centro de reacción de este catalizador, permite que la cadena de polímero en crecimiento pueda moverse con mayor facilidad comparado con los otros complejos.

Tabla 20. Parámetro *a* y *c* del catalizador sindioselectivo, calculado con el método de Farina

Parámetro	T _p 70 (°C)	T _p 30 (°C)
<i>a</i>	0.957	0.976
<i>c</i>	0.177	0.105
Af	0.019	0.002

Los valores del parámetro *c* son mayores que los calculados para propeno, indicando que una gran proporción de estereorroros en la cadena de polímero están asociados al mecanismo de epimerización de sitio.

3.1.2.4 Propiedades Térmicas

La Tabla 21 presenta las temperaturas de fusión de los poli-1-octadecenos. Los polímeros obtenidos con los catalizadores isoselectivos, presentan dos endotermas, cuya posición varía dependiendo de la temperatura de reacción. Sin embargo, el polímero sintetizado con el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ mostró solo una endoterma centrada a 40 °C, independientemente de la temperatura de trabajo. Las Figuras 64 y 65 muestran, respectivamente, los termogramas de poli-1-octadeceno obtenidos con los catalizadores $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ y la Figura 66 presenta el ajuste numérico (Lorentz) del termograma proveniente del polímero sintetizado a 30 °C con el catalizador isoselectivo.

Tabla 21. Temperaturas de fusión de los poli-1-octadecenos

Catalizador	T_p 70 (°C)		T_p 30 (°C)	
	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)
$\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$	42	54	43	67
$\text{Et}(2\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$	40	52	44	65
$\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$	39	58	45	69
$\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$	40	—	40	—

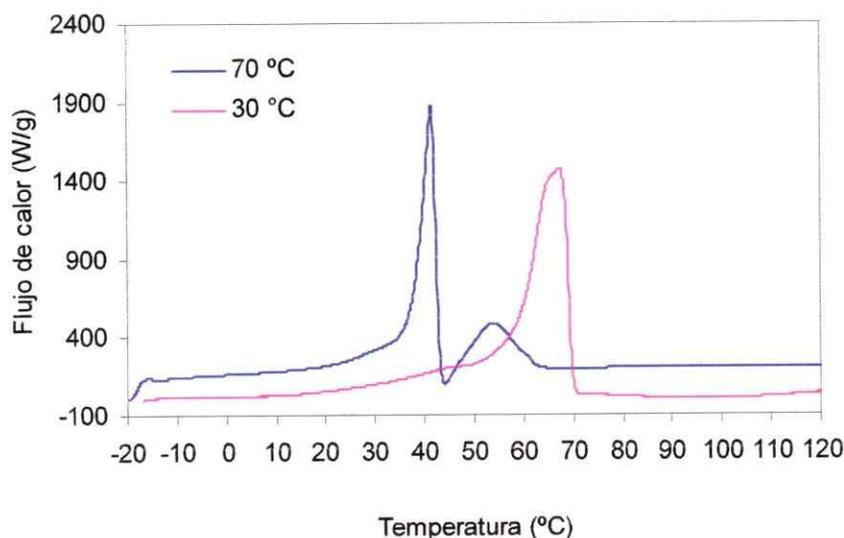


Figura 64. Termogramas de poli-1-octadeceno obtenidos a 70 y 30 °C con el catalizador $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$

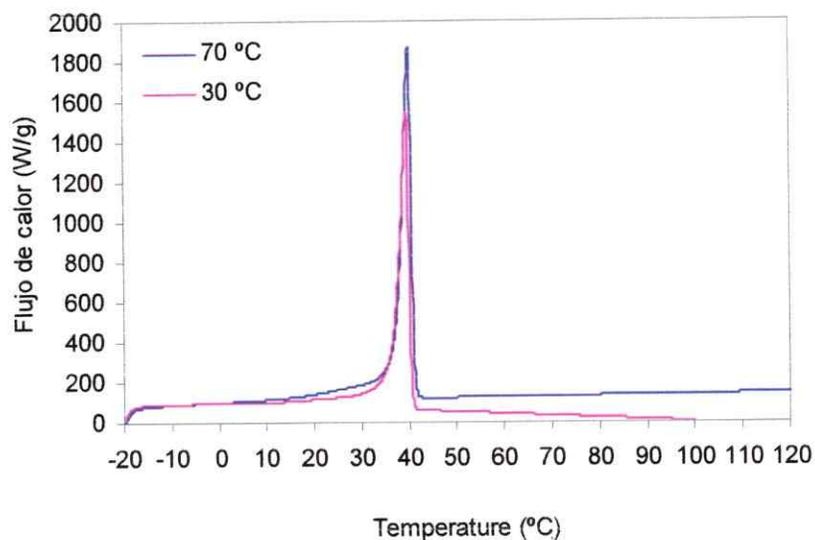


Figura 65. Termogramas de poli-1-octadeceno obtenidos a 70 y 30 °C con el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$

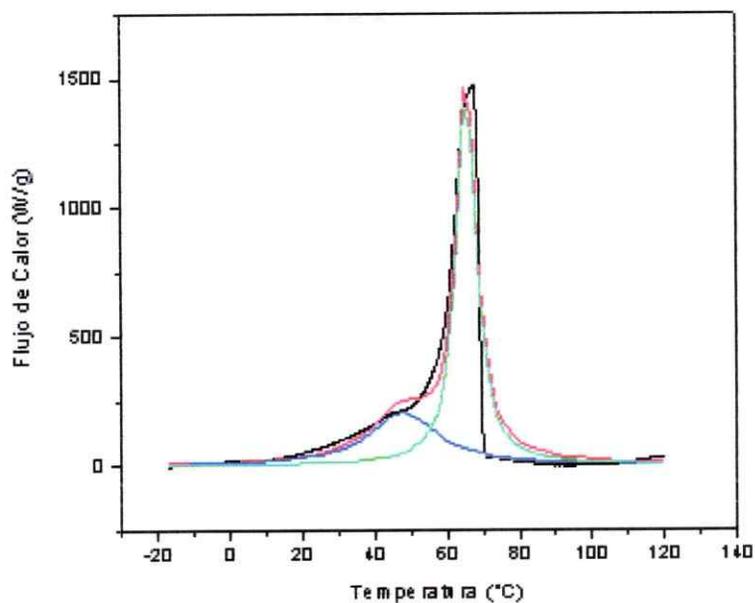


Figura 66. Ajuste numérico (Lorentz) del termograma proveniente del polímero sintetizado a 30 °C con el catalizador isoselectivo $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$. En negro se presenta el DSC original y en rojo el resultado del ajuste con dos Lorentzianas (curvas en azul y verde).

Se ha reportado en la literatura, que las fracciones de poli-1-octadecenos extraídas con hexano provenientes de catalizadores convencionales $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, presentan termogramas diferentes. La fracción soluble (atáctica) manifiesta solo un pico a $41.5\text{ }^\circ\text{C}$ el cual es asociado a la cristalización de las cadenas laterales, mientras que en la fracción insoluble (isotáctica), existe adicionalmente otro a $68\text{ }^\circ\text{C}$, el cual, proviene de la cristalización de la cadena principal¹⁴⁶.

Comparando los resultados de la Tabla 21, con los obtenidos por Aubrey y Barnatt (párrafo anterior), es posible concluir que el segundo pico de los poli-1-octadecenos isotácticos, proviene de la cristalización de la cadena principal. Esta afirmación se basa también, en la correlación que existe entre la posición de la endoterma y el grado de estereorregularidad del polímero. Así por ejemplo, los que fueron obtenidos con el catalizador $\text{Me}_2\text{SiIndZrCl}_2$, presentan temperaturas de fusión (T_f 2) más altas con respecto a los otros catalizadores, en correspondencia con su mayor grado de regularidad. Al disminuir la temperatura de reacción se favorece la isotacticidad, T_f 2 aumento $10\text{ }^\circ\text{C}$. De lo anterior, se desprende que el pico a $40\text{ }^\circ\text{C}$, debe estar asociado a las cristalizaciones de la cadena lateral. Aún no está claro, por qué los polímeros sindiotácticos sólo presentan este último tipo de cristalización, aunque los resultados aquí presentados sugieren que el empaquetamiento de la cadena principal es muy impedido en este tipo de polímeros.

3.1.3 Copolímeros de propeno con α -olefinas

Como fue mencionado en el capítulo de Introducción, una de las vías eficientes para modificar las propiedades de un polímero es la introducción de un segundo monómero dentro de la cadena principal. En esta área, copolímeros de etileno con α -olefinas obtenidos con catalizadores metallocenos han sido ampliamente estudiados por el grupo del Dr. Quijada⁵⁹⁻⁶². Sin embargo, los copolímeros de propeno y α -olefinas han recibido menos atención.

Con el propósito de analizar el efecto del largo de la ramificación de una α -olefina en la actividad catalítica y en las propiedades de los polímeros formados, se realizaron reacciones de copolimerización utilizando 1-hexeno y 1-octadeceno como monómeros adicionales.

3.1.3.1 Actividad Catalítica

Como fue visto en la homopolimerización de propeno, la cantidad de variables que pueden afectar la actividad catalítica son significativas. Por esta razón, en las copolimerizaciones de propeno con α -olefinas, sólo se varió la concentración de comonómero y el tipo de catalizador, manteniendo constantes las otras variables experimentales (moles de catalizador, presión de propeno, temperatura de reacción y razón cocatalizador/catalizador) en los valores del centro del modelo estadístico, dados en la Tabla 2. Ya que el complejo sindioselectivo $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ presenta altos pesos moleculares, se utilizaron 2.5×10^{-6} moles de catalizador, con el fin de evitar problemas difusionales. Para una mejor comparación, el otro catalizador sindioselectivo utilizado en este estudio ($\text{Me}_2\text{CFluCpZrCl}_2$), también fue usado en bajas concentraciones.

Las Figuras 67 y 68 presentan los resultados de actividad catalítica en función de la concentración inicial de 1-hexeno y 1-octadeceno, respectivamente, para los diferentes complejos metallocenos utilizados. En general, se aprecia la disminución de la actividad catalítica al aumentar la concentración de comonómero en el medio de reacción. Los valores de actividad de las copolimerizaciones de propeno y 1-hexeno son

ligeramente mayores que con 1-octadeceno, como puede ser apreciado en la Figura 69. La razón a este comportamiento puede ser atribuido a impedimentos estéricos provenientes del mayor tamaño de la ramificación del 1-octadeceno.

La excepción a este comportamiento general, lo tiene el sistema $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ que presenta un aumento en la velocidad de polimerización. Este efecto sinérgico, ha sido reportado para otros sistemas, en copolimerizaciones etileno y propileno con α -olefinas.^{72,147-150} Así también, estudios teóricos, utilizando el catalizador sin puente $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$ y los monómeros etileno y 1-hexeno, demuestran que la inserción de una molécula de etileno posterior a la entrada de 1-hexeno es un proceso mas favorecido comparado con la inserción consecutiva de dos moléculas de etileno¹⁵¹.

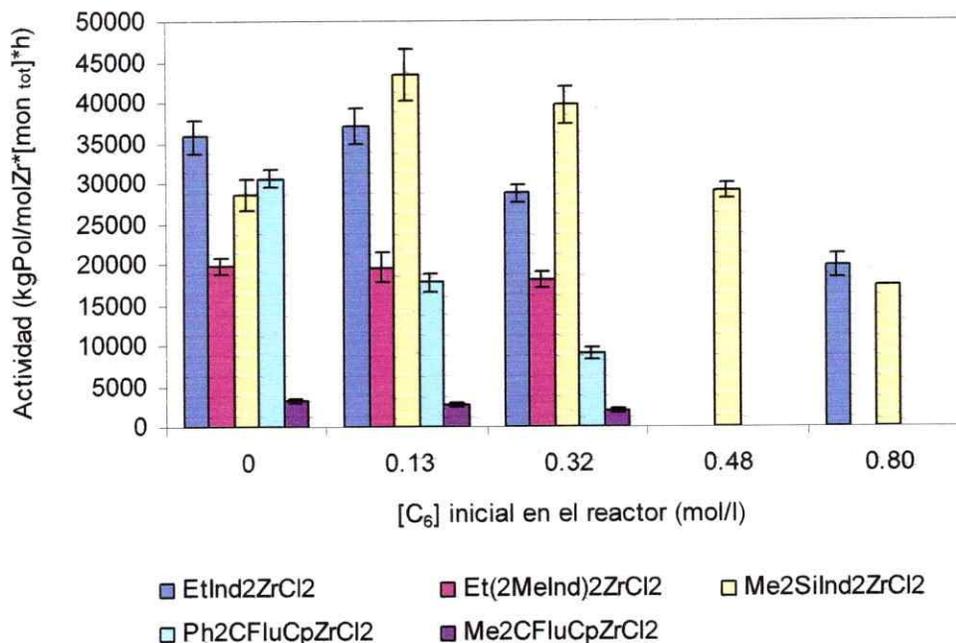


Figura 67. Efecto de la concentración inicial de 1-hexeno en la Actividad.

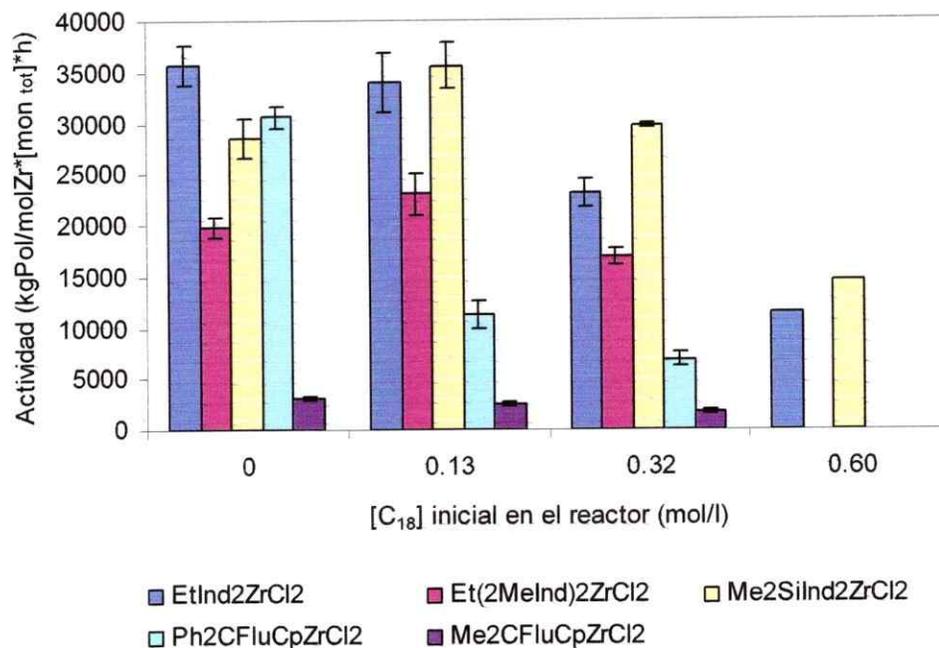


Figura 68. Efecto de la concentración inicial de 1-octadeceno en la Actividad.

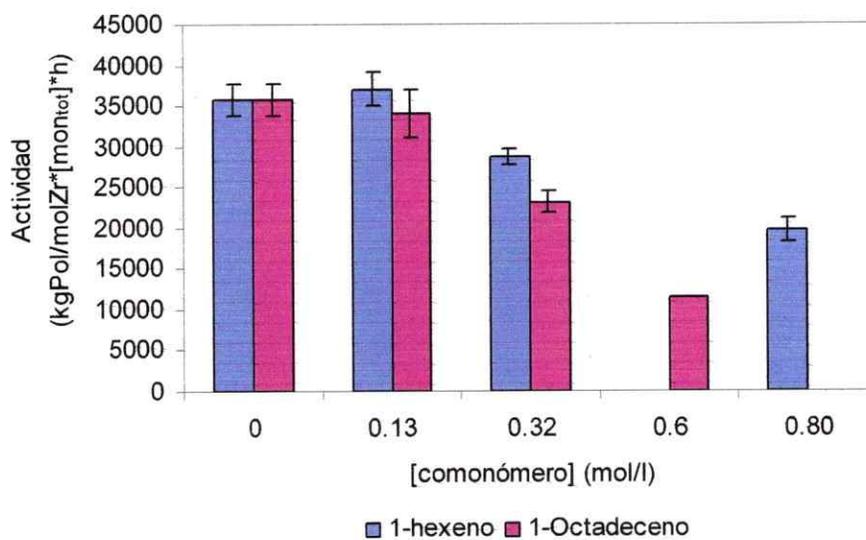


Figura 69. Efecto comparativo de la concentración inicial de comonómero en la Actividad de las polymerizaciones realizadas con el catalizador EtInd₂ZrCl₂.

La razón para el aumento experimentado en el sistema $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, puede estar relacionado con la disminución de “centros dormidos” de menor reactividad, los cuales se forman posterior a una inserción *2,1*. De acuerdo a Corradini y col.¹⁵², en general, los catalizadores más estereoselectivos son menos regioselectivos. La misma tendencia fue observada recientemente en catalizadores oscilantes¹⁵³. Por otro lado, Fan y col.¹⁴⁹, reportan la disminución de regioinversiones en copolimerizaciones de propeno y 1-octeno con el sistema $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. La incorporación de la α -olefina en la cadena, reduce su capacidad de cristalización e incrementa la movilidad. Esta mayor posibilidad de movimiento, podría asistir la deformación del centro activo, ayudando de esta manera a la recuperación del estado estéricamente congestionado, generado después de una inserción secundaria.

Las copolimerizaciones con los catalizadores sindioselectivos presentan una mayor disminución de actividad al incrementarse la incorporación de α -olefina. El análisis de tacticidad (ver sección 3.1.3.3), indica que la triada *mr* (proveniente de backskip) aumenta dramáticamente con la adición de comonómero, lo que sugiere que la epimerización de sitio se transforma en un mecanismo competitivo a la inserción. Un reciente trabajo de Waymouth y col.¹³⁰, en síntesis de polipropilenos sindiotácticos utilizando catalizadores de simetría C_1 del tipo $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(3\text{-CH}_2\text{X-2R-Ind})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$; $\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{X} = \text{Me, SiMe}_3$), también mostró que el aumento de Backskip disminuye la actividad. Aún cuando la regioselectividad de este tipo de catalizadores (C_s) en general es mayor que los C_2 ¹⁵⁴, no puede ser descartada la ocurrencia de inserciones *2,1* promovidas por el comonómero. La baja actividad mostrada por el catalizador $\text{Me}_2\text{CFluCpZrCl}_2$, pueden ser atribuidas a desactivaciones de centros activos, causada por la alta electrofilicidad de este complejo¹⁵⁵.

3.1.3.2 Peso molecular

De acuerdo a los resultados de la Tabla 22, no se observa una influencia significativa del comonómero en el peso molecular cuando las polimerizaciones se llevan a cabo con los catalizadores isoselectivos. Por el contrario, el peso molecular de

los copolímeros provenientes de catalizadores sindioselectivos, disminuyen al aumentar la concentración de comonomero. La mayor apertura entre los anillos de este tipo de sistemas, permite un mejor acercamiento de la α -olefina de cadena larga generando transferencias de cadena al comonomero, este proceso es ayudado por la menor inserción de propeno. Lo anterior se apoya en que los pesos moleculares de los copolímeros con 1-hexeno son menores a los de 1-octadeceno. El menor tamaño del primero, permite un mejor acercamiento al centro activo.

Las polidispersidades (M_w/M_n) en todos los casos están alrededor de 2, valor característico de los sistemas metalocénicos.

Tabla 22. Efecto del comonomero en el peso molecular de los copolímeros

Catalizador	[α -Olefina] reactor (mol/L)	$M_w \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n	
		C ₆	C ₁₈	C ₆	C ₁₈
EtInd ₂ ZrCl ₂	0	30	30	2.0	2.0
	0.13	29	28	2.0	1.9
	0.32	29	30	2.0	1.8
	0.6	—	32	—	1.8
	0.8	32	—	1.8	—
Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	0	58	58	2.0	2.0
	0.13	56	56	2.1	2.0
	0.32	54	54	2.1	2.0
	0.6	—	52	—	1.8
	0.8	49	—	1.8	—
Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	0	63	63	1.9	1.9
	0.13	68	66	2.1	2.1
	0.32	67	67	2.0	1.9
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	0	440	440	1.8	1.8
	0.13	358	388	2.0	1.8
	0.32	322	374	1.9	1.7
(CH ₃) ₂ CFluCpZrCl ₂	0	—	135	—	2.1
	0.13	—	120	—	2.0
	0.32	—	117	—	1.8

3.1.3.3 Incorporación de α -olefina

La determinación de la cantidad de comonómero incorporado en el copolímero fue realizado por RMN- ^{13}C . En las Figuras 70 y 71, se presentan los espectros de copolímeros de propeno con 1-octadeceno y 1-hexeno respectivamente, obtenidos a distintas concentraciones iniciales de comonómero.

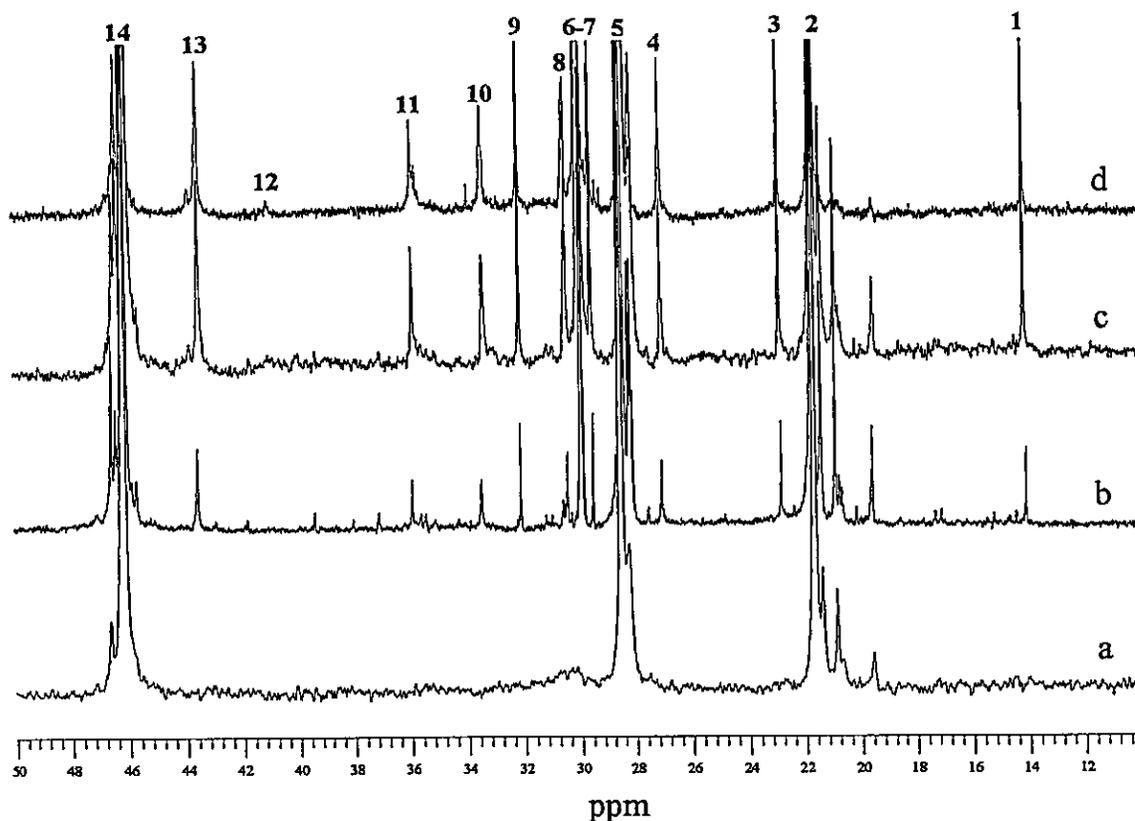


Figura 70. Espectros de RMN- ^{13}C de copolímeros de propeno-1-octadeceno. a) homopolímero de propeno; b) 0.12 M de 1-Octadeceno; c) 0.32 M, d) 0.6 M

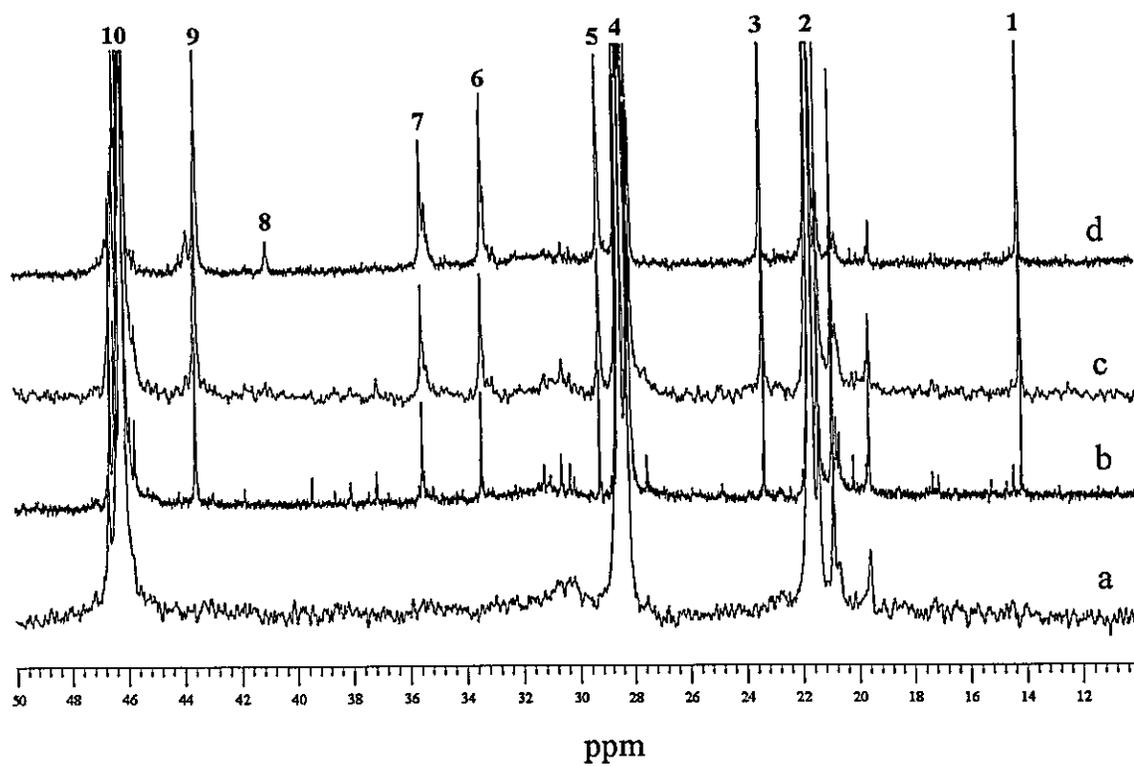


Figura 71. Espectros de RMN- ^{13}C de copolímeros de propeno-1-hexeno. a) homopolímero de propeno; b) 0.12 M de 1-hexeno; c) 0.32 M, d) 0.8 M

Tabla 23. Corrimientos químicos calculados (utilizando las reglas de Linderman y Adams¹⁰⁴) de los espectros de copolímeros de propeno-1-octadeceno

Señal (Nº.)	Carbón	Corr. Quim. (ppm)
1	1B ₁₆	13.86
2	1B ₁	20.61
3	2B ₁₆	22.65
4	15B ₁₆	27.52
5	brB ₁	28.38
6	4B ₁₆	29.71
7	5-13B ₁₆	29.96
8	14B ₁₆	30.21
9	3B ₁₆	32.40
10	brB ₁₆	32.91
11	16B ₁₆	34.97
12	ααB ₁₆ B ₁₆	39.48
13	ααB ₁ B ₁₆	41.92
14	ααB ₁	44.36

Tabla 24. Corrimientos químicos calculados (utilizando las reglas de Linderman y Adams¹⁰⁴) de los espectros de copolímeros de propeno-1-hexeno

Señal (Nº.)	Carbón	Corr. Quim. (ppm)
1	1B ₄	13.86
2	1B ₁	20.61
3	2B ₄	22.90
4	brB ₁	28.38
5	3B ₄	29.96
6	brB ₄	32.91
7	4B ₄	34.72
8	ααB ₄ B ₄	39.48
9	ααB ₁ B ₄	41.92
10	ααB ₁	44.36

Para conectar las triadas de los copolímeros con las diferentes resonancias de los espectros fueron utilizadas las relaciones dadas en la Tabla 25.

Tabla 25. Relaciones entre triadas e integrales de las señales de los espectros de RMN-¹³C para los diferentes copolímeros

Copolímero propeno-1-octadeceno	Copolímero propeno-1-hexeno
[OOO]+[OOP]=I ₁₂	[HHH] + ½[PHH+HHP]=I ₈
[POP]+[POO]=((I ₁₀ +I ₁₁)/2)-I ₁₂	[PHP]=(I ₈ +I ₉)/2
[PPP]+[PPO]=I ₁₄	[PPP]=2I ₆ -I ₁₂
[OPO]+[OPP]=I ₁₃ +I ₁₂ -(I ₁₀ +I ₁₁)/2	[HPP]+[PPH]=2(I ₆ -I ₁₂)

Con estas relaciones, es posible calcular la cantidad de comonomero incorporado de acuerdo a las ecuaciones que se presentan en la Tabla 26 para cada sistema monómero/comonomero.

Tabla 26. Relaciones para el cálculo de la incorporación de comonomero

Copolímero propeno-1-octadeceno	Copolímero propeno-1-hexeno
$[O] = (I_{10} + I_{11})/2$	$[H] = (I_6 + I_7)/2$
$[P] = I_{14} + I_{13} + I_{12} - (I_{10} + I_{11})/2$	$[P] = I_4$

En las Tablas 27 y 28, se presentan los valores de las triadas calculadas, a partir de los espectros de RMN-¹³C de los copolímeros, utilizando las relaciones dadas en la Tabla 25.

Tabla 27. Valores de triadas obtenidos de los espectros de RMN-¹³C de copolímeros de propeno-1-hexeno

Triadas	EtInd ₂ ZrCl ₂		Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂		Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂		Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	
	0.12 M	0.32 M	0.12 M	0.32 M	0.12 M	0.32 M	0.12 M	0.32 M
[HHH]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[HHP+PHH]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[PHP]	0.02	0.05	0.02	0.06	0.02	0.04	0.03	0.08
[PPP]	0.94	0.89	0.94	0.85	0.98	0.88	0.96	0.78
[HPP+PPH]	0.04	0.06	0.04	0.09	0.00	0.08	0.01	0.14
[HPH]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

P=propeno; H=1-hexeno

Tabla 28. Valores de triadas obtenidos de los espectros de RMN-¹³C de copolímeros de propeno-1-octadeceno

Triadas	EtInd ₂ ZrCl ₂		Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂		Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂		Ph ₂ CFluCpZrCl ₂		Me ₂ CFluCpZrCl ₂	
	0.12 M	0.32 M	0.12 M	0.32 M	0.12 M	0.32 M	0.12 M	0.32 M	0.12 M	0.32 M
[OOO]+[OOP]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
[POP]+[POO]	0.02	0.04	0.02	0.05	0.02	0.04	0.02	0.07	0.03	0.10
[PPP]+[PPO]	0.97	0.90	0.97	0.91	0.97	0.91	0.95	0.87	0.94	0.86
[OPO]+[OPP]	0.01	0.06	0.02	0.04	0.01	0.04	0.03	0.06	0.03	0.05

P=propeno; O=1-octadeceno

Los porcentajes de incorporación de comonómero, obtenidas utilizando las ecuaciones de la Tabla 26, son presentados en la Tabla 29. Los copolímeros isotácticos poseen similares porcentajes de comonómero insertados en la cadena. No se observan diferencias importantes en las incorporaciones de 1-hexeno y 1-octadeceno. Se observa que ni el grupo metilo ubicado en la posición 2 del anillo aromático, ni el tipo de puente afectan la incorporación del comonómero. Los copolímeros sindiotácticos presentan mayores incorporaciones de α -olefina que sus homólogos isotácticos. Esto se explica, como fue mencionado anteriormente, por el mayor ángulo de apertura entre los anillos aromáticos que poseen los catalizadores sindioselectivos, lo cual facilita la inserción de la α -olefina.

Al aumentar la concentración de comonómero en el medio de reacción se incrementa el porcentaje de incorporación en la cadena de polímero, según se aprecia en la Figura 73.

El número medio de unidades consecutivas de propeno (n_p) (calculado utilizando la ecuación 29 y los valores de triadas de las Tablas 27 y 28) decrece con el aumento de α -olefina incorporado como es esperado. El número medio de unidades consecutivas de comonómero es 1 en todos los casos. Todos estos valores indican una tendencia de la α -olefina a formar unidades aisladas entre bloques de propeno.

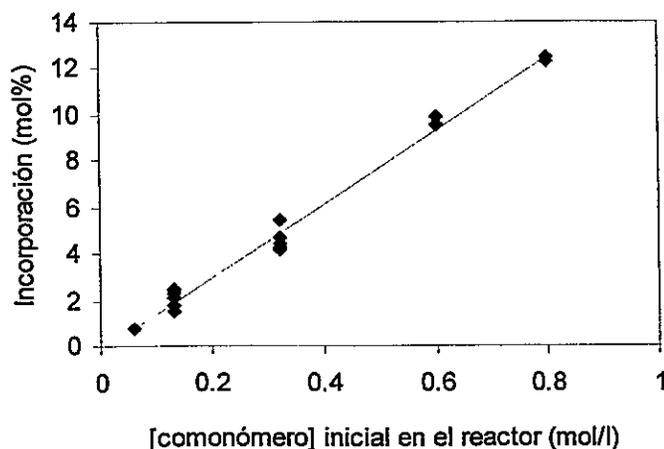


Figura 73. Incorporación de comonómero en función a la concentración inicial de α -olefina

Tabla 29. Porcentaje de incorporación de comonómero y número medio de unidades consecutivas de propeno (n_p) en función de la concentración inicial de α -olefina

Catalizador	[α -Olefina] reactor (mol/L)	[α -Olefina] reactor (mol %)	Incorporación (mol %)		n_p	
			C ₆	C ₁₈	C ₆	C ₁₈
EtInd ₂ ZrCl ₂	0.13	12	2.1	2.3	65	70
	0.32	25	4.7	4.3	30	25
	0.6	38	--	9.9		4
	0.8	45	12.3	--	8	
Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	0.13	12	1.8	2.5	106	70
	0.32	25	4.2	4.3	30	28
	0.6	38	--	9.6		9
	0.8	45	12.5	--	8	
Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	0.13	12	2.1	1.5	61	80
	0.32	25	5.5	4.7	23	27
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	0.13	12	2.9	2.2	61	50
	0.32	25	8	6.3	15	18
(Me) ₂ CFluCpZrCl ₂	0.13	12	3.1	3.2		39
	0.32	25		9.5		15

Las razones de reactividad del monómero fueron calculadas en base a los resultados de triadas presentadas en las Tablas 27 y 28 y utilizando las ecuaciones 21-25, descritas en la Introducción. Sin embargo, como algunas triadas necesarias para el cálculo se encuentran mezcladas con otras se realizaron las siguientes suposiciones:

$$\text{HHP} = \text{PHH}$$

$$\text{PPH} = \text{HPP}$$

$$\text{OPP} = \text{POO}$$

Como la suma de las triadas OOO+OOP es cero en todos los casos y las unidades de 1-octadeceno están aisladas, se puede suponer que $\text{POO} = \text{OPO} = 0$

Al no existir, de acuerdo a los valores encontrados, tres unidades consecutivas de comonómero ($\text{HHH} = \text{OOO} = 0$) no es posible calcular directamente las razones de reactividad de los comonómeros. Como las unidades de comonómero se encuentran aisladas y probablemente en forma aleatoria dentro de la cadena principal, característica de los copolímeros obtenidos con catalizadores metallocénicos, se puede hacer una

estimación de la reactividad del comonomero suponiendo que $r_1 r_2 = 1$ (copolímero aleatorio ¹⁰¹). Los resultados se resumen en la Tabla 30.

Tabla 30. Razones de reactividad del monómero y comonomeros

Catalizador	[α -Olefina] reactor (mol/L)	Incorporación (mol %)		Razón de reactividad			
		C ₆	C ₁₈	C ₆	r _H	r _p	r _O
EtInd ₂ ZrCl ₂	0.13	2.1	2.3	8.0	0.1	8.5	0.1
	0.32	4.7	4.3	9.4	0.1	8.0	0.1
	0.6	--	9.9			2.0	0.5
	0.8	12.3	--	5.8	0.2		
Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	0.13	1.8	2.5	13.0	0.1	8.5	0.1
	0.32	4.2	4.3	9.5	0.1	9.0	0.1
	0.6	--	9.6			4.7	0.2
	0.8	12.5	--	6.0	0.2		
Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	0.13	2.1	1.5	7.5	0.1	9.2	0.1
	0.32	5.5	4.7	7.3	0.1	3.0	0.3
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	0.13	2.9	2.2	7.5	0.1	5.7	0.2
	0.32	8	6.3	4.6	0.2	2.0	0.5
(Me) ₂ CFluCpZrCl ₂	0.13	3.1	3.2			4.5	0.2
	0.32		9.5			1.7	0.6

En los copolímeros obtenidos con los catalizadores EtInd₂ZrCl₂ y Me₂SiInd₂ZrCl₂, las razones de reactividad de propeno a concentraciones de 0.6 y 0.8 mol/L de comonomero son menores comparadas con 0.13 y 0.32 mol/L, indicando una mayor facilidad de incorporación de la α -olefina de cadena larga cuando su concentración es mayor a 0.32 mol/L. En los copolímeros sindiotácticos, se produce una brusca disminución de r_p al aumentar la concentración de comonomero de 0.13 a 0.32 mol/l.

En la Figura 74, se presentan los valores promedios de r_p para las copolimerizaciones con 1-hexeno y 1-octadeceno utilizando los distintos sistemas catalíticos. Según se puede observar, con el catalizador III el propeno posee la mayor reactividad, lo que es consistente con los valores de actividad presentados en las Figuras 67 y 68.

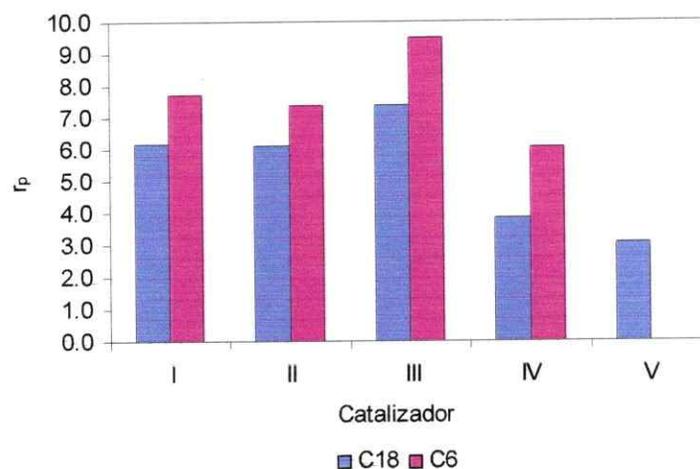


Figura 74. Promedios de las razones de reactividad del propeno en las copolimerizaciones con 1-Hexeno (C6) y 1-octadeceno (C18)

3.1.3.4 Tacticidad y Propiedades Térmicas

La tacticidad de los copolímeros, a nivel de triadas, se muestra en las Tablas 31 y 32. La isotacticidad de los copolímeros obtenidos con los catalizadores isoselectivos se ve aumentada a incrementar el porcentaje comonomero incorporado. Esto sugiere que la rotación que experimenta la cadena en el mecanismo de epimerización se ve dificultada por la ramificación.

Los copolímeros sindiotácticos, en cambio, presentan un dramático incremento de estereerrores. Los valores constantes de la triada *mm*, permiten afirmar que el mecanismo de backskip es el responsable de la pérdida de estereoregularidad.

Tabla 31. Tacticidad de los copolímeros de propeno 1-hexeno

Catalizador	[α -olefina]	[α -olefina]	Tacticidad		
	reactor (mol/L)	polímero (mol %)	C_6	<i>mm</i>	<i>mr</i>
EtInd ₂ ZrCl ₂	0	0	0.85	0.11	0.06
	0.13	2.1	0.87	0.10	0.04
	0.32	4.7	0.89	0.08	0.03
	0.8	12.3	0.90	0.08	0.03
Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	0	0	0.87	0.09	0.05
	0.13	1.8	0.94	0.05	0.01
	0.32	4.2	0.93	0.06	0.02
	0.8	12.5	0.92	0.06	0.02
Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	0	0	0.84	0.12	0.05
	0.13	2.1	0.86	0.10	0.04
	0.32	5.5	0.85	0.11	0.04
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	0	0	0.02	0.04	0.93
	0.13	2.9	0.02	0.13	0.85
	0.32	8	0.02	0.22	0.76

Tabla 32. Tacticidad de los copolímeros de propeno 1-octadeceno

Catalizador	[α -olefina]	[α -olefina]	Tacticidad		
	reactor (mol/L)	polímero (mol %)	C_{18}	<i>mm</i>	<i>mr</i>
EtInd ₂ ZrCl ₂	0	0	0.85	0.11	0.06
	0.13	2.3	0.84	0.11	0.05
	0.32	4.3	0.89	0.08	0.03
	0.6	9.9	0.88	0.10	0.03
Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	0	0	0.87	0.09	0.05
	0.13	2.5	0.92	0.06	0.02
	0.32	4.3	0.92	0.06	0.03
	0.6	9.6	0.90	0.07	0.04
Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	0	0	0.84	0.12	0.05
	0.13	1.5	0.85	0.10	0.05
	0.32	4.7	0.87	0.09	0.05
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	0	0	0.02	0.04	0.93
	0.13	2.2	0.02	0.13	0.85
	0.32	6.3	0.02	0.23	0.75
(Me) ₂ CFluCpZrCl ₂	0.13	3.2	0.02	0.16	0.81
	0.32	9.5	0.03	0.22	0.75

Las temperaturas de fusión disminuyen al aumentar la incorporación de comonomero, tal como se muestra en la Tabla 33. Al aumentar el contenido de α -olefina, la cadena de polímero pierde su capacidad de cristalizar lo que se refleja en la disminución de la temperatura de fusión. Los copolímeros con 1-octadeceno presentan temperaturas de fusión menores a los de 1-hexeno. Para los copolímeros sindiotácticos el aumento de estereerrores también contribuye al enriquecimiento de la fase amorfa.

Tabla 33. Efecto de la incorporación de comonomero en la temperatura de fusión de los copolímeros

Catalizador	Incorporación (mol %)		Temperatura Fusión (°C)	
	C6	C18	C6	C18
EtInd ₂ ZrCl ₂	0	0	127	127
	2.1	2.3	111	108
	4.7	4.3	97	87
	--	9.9	--	np
	12.3	--	66-40	--
Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	0	0	140	140
	1.8	2.5	129	120
	4.2	4.3	117	96
	--	9.6	--	52
	12.5	--	87	--
Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	0	0	126	126
	2.1	1.5	108	105
	5.5	4.7	88	82
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	0	0	118-126	118-126
	2.9	2.2	103	98
	8	6.3	52-84	np
(Me) ₂ CFluCpZrCl ₂	0	0	115-129	115-129
	3.1	3.2	97	94
		9.5	np	np

3.2 Catálisis Heterogénea

La posibilidad de obtener nuevos materiales a partir de olefinas, utilizando la versatilidad que ofrecen los metallocenos depende, de que si estos pueden ser introducidos en los procesos que actualmente se emplean para la producción de poliolefinas, los cuales, han sido desarrollados para sistemas heterogeneos Ziegler-Natta. De esta forma, sería posible combinar las características impresas por los catalizadores heterogeneos, es decir, control de la morfología, alta densidad de la partícula de polímero, control de la polimerización sumado a la de los sistemas metalocénicos que son: alta actividad, posibilidad de controlar la microestructura del polímero y distribución de pesos moleculares.

3.2.1 Homopolimerización de Propeno

Con el objetivo de estudiar el efecto de un sustrato de tipo inorgánico, se llevaron a cabo polimerizaciones de propeno utilizando el catalizador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ soportado en su superficie. Los soportes utilizados son mostrados en la Tabla 34. Estos materiales corresponden a un óxido de titanio y silicas caracterizadas por poseer diferentes áreas, volúmenes y diámetros de poro. Los soportes 1 (sílica Witco) y 2 sílica ES70 son comerciales, donde la sílica Witco esta modificada con MAO. A los otros soportes se les realizó la modificación en nuestro laboratorio. Los soportes 3 (sílica de silicato de sodio), 4 (sílica de silicato de sodio y gelatina) y 5 (TiO_2) son obtenidos mediante la técnica Sol-Gel¹⁵⁷ en el laboratorio dirigido por Profesor Jaime Retuert.

La sílica ES70 fue tomada como referencia ya que esta ha sido utilizada en investigaciones pasadas¹⁵⁰.

En la Tabla 34 se presentan también, los resultados de los análisis de porcentaje de Zr y Al, y las características fisico-químicas de los soportes como son: valores de área, volumen y diámetro de poro de los soportes modificados con MAO que fueron utilizados. La sílica Witco es la que posee el mayor porcentaje de Al con un 22 %

comparado con aproximadamente 11 % de las otras. Los porcentajes de Zr están alrededor de 0.15 % en todos los casos.

Tabla 34. Soportes utilizados y su caracterización

SOPORTE	Zr (%)	Al (%)	S _{BET} (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Diametro Poro (Å)
SiO ₂ -MAO (Witco) (1)	0.15	22	328	0.51	75
ES70-MAO (2)	0.18	11	206	1.02	156
SiO ₂ -MAO (Silicato de Sodio) (3)	0.13	10	436	0.36	40
SiO ₂ -MAO (Silicato de Sodio + gelatina) (4)	0.16	11	785	0.12	28
TiO ₂ -MAO (5)	0.14	11	153	0.16	51

La Tabla 35 presenta los resultados de las reacciones de polimerización de los sistemas heterogéneos. Al igual que lo reportado en la literatura, las reacciones de los metallocenos soportados muestran una gran disminución en la actividad catalítica comparada con su homólogo en solución en iguales condiciones de reacción. En solución, cada molécula de catalizador es potencialmente un centro catalítico de fácil acceso para el monómero. El fenómeno contrario ocurre, si esta molécula es colocada sobre la superficie de un soporte, donde éste actúa como un ligando extremadamente voluminoso que restringe la accesibilidad de los monómeros al centro activo.

Tabla 35. Resultados de homopolimerizaciones de propeno en sistemas heterogéneos

Soporte	Rendimiento (g)	Actividad ^a	Tf (°C)	Mn x10 ⁻³ (g/mol)	Mw x10 ⁻³ (g/mol)	Mw/Mn
EtInd ₂ ZrCl ₂ homog.	86	17300	127	9.6	19	2.0
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂ homog.	22	4400	118-126	161	354	2.2
1/EtIndZrCl/MAO	2.7	268	129	13	33	2.6
2/EtIndZrCl/MAO	3.2	314	130	12	24	2.0
3/EtIndZrCl/MAO	2.3	228	129	12	26	2.1
4/EtIndZrCl/MAO	1.7	164	nd	nd	nd	nd
5/ EtIndZrCl/MAO	10.7	700	129	12	31	2.6
1/ Ph ₂ CFluCpZrCl ₂ /MAO	5.0	290	nd	170	426	2.5

nd: no determinado, ^a Actividad=kgPol/(molZr*bar*h). Condiciones de reacción: mol Zr = 5.0x10⁻⁶, Temperatura reacción = 55 °C, presión de propeno = 2 bar, Al/Zr = 1000.

En la Figura 75, se presenta una gráfica de la actividad en función del diámetro de poro de las sílicas utilizadas. La tendencia observada es que al aumentar el diámetro de poro, la actividad del catalizador también se incrementa. Este resultado puede ser interpretado por la facilidad de difusión de monómero en los soportes con poros grandes. El diámetro de los poros de las sílicas que fueron utilizadas en este estudio, permite que el $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ se deposite en estos. Las cadenas que en ellos se forman tendrán, en un determinado momento, el tamaño necesario para bloquear el poro, de tal manera que la difusión del monómero hasta el centro catalítico se vera dificultada, produciéndose una disminución en la cinética de polimerización de esos centros. Evidentemente, un mayor diámetro permite que el centro activo esté por más tiempo accesible a los monómeros, con la resultante final de tener un sistema catalítico más activo.

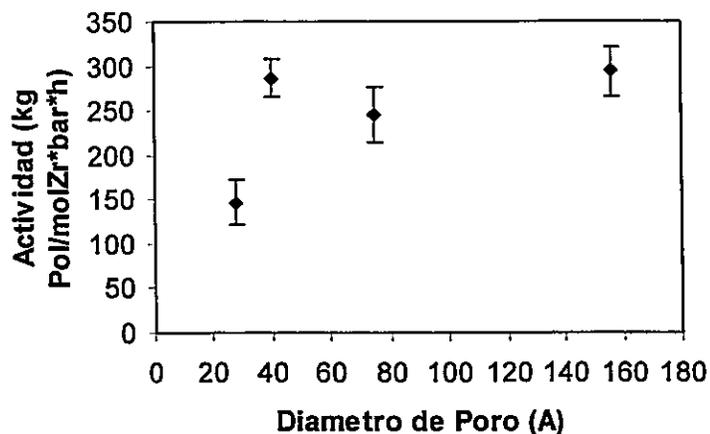


Figura 75. Actividad catalítica en función del diámetro de poro del soporte. Fueron incluidas solamente las sílicas.

El sistema heterogéneo más activo fue el que utilizó TiO_2 como soporte. Análisis de XPS indican que la energía de ligadura de los electrones 3d de los circonios unidos a este soporte es menor (182.7 eV) a los que se encuentran en la sílica ES70 (183.3 eV). Esto significa que en el primer caso, el centro metálico posee mayor densidad electrónica que en el segundo. Diversos autores han relacionado el incremento de la actividad con la disminución de la energía de ligadura de los electrones 3d^{158, 159}.

En la Tabla 36, se presenta la distribución de pentadas de un polímero sintetizado con el catalizador homogéneo $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ y otro hecho con el sistema heterogéneo $\text{TiO}_2/\text{MAO}/\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Los valores indican, que el polímero preparado con el sistema heterogéneo es levemente más estereoregular que su contraparte homogéneo, tal como se desprende por el ligero aumento en la pentada *mmmm* y temperatura de fusión (Tabla 35)

Tabla 36. Distribución de pentadas en un polímero homogéneo y heterogéneo

Pentada	Homogeneo	Heterogeneo
mmmm	0.76	0.78
mmmr	0.08	0.07
rmmr	0.00	0.00
mmrr	0.06	0.07
mrmm+rmrr	0.03	0.01
mrrr	0.00	0.01
rrrr	0.01	0.01
rrrm	0.02	0.01
mrrm	0.04	0.03

Los pesos moleculares obtenidos en los sistemas soportados son mayores si se comparan con el del polímero homogéneo, según se observa en la Tabla 35 y la Figura 76. Esto es indicativo de que el soporte tiene el efecto de disminuir las reacciones de transferencia de cadena.

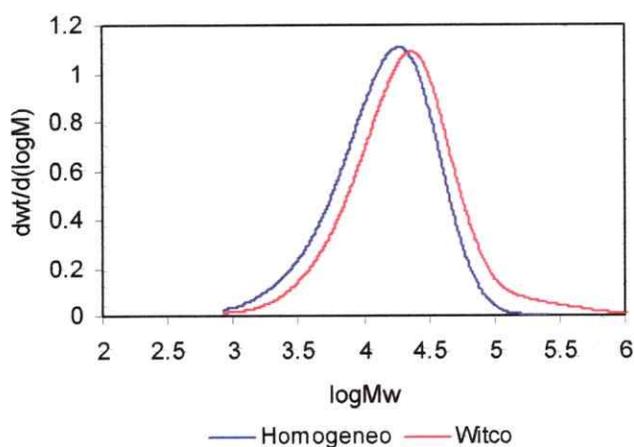


Figura 76. Curvas de GPC del polímero homogéneo y heterogéneo (SiO_2 -Witco)

La morfología del polímero obtenido con un sistema heterogéneo (1/EtIndZrCl/MAO) se muestra en la Figura 77. Con propósitos comparativos, se incluyo también las micrografías del polímero homogéneo y del catalizador soportado.

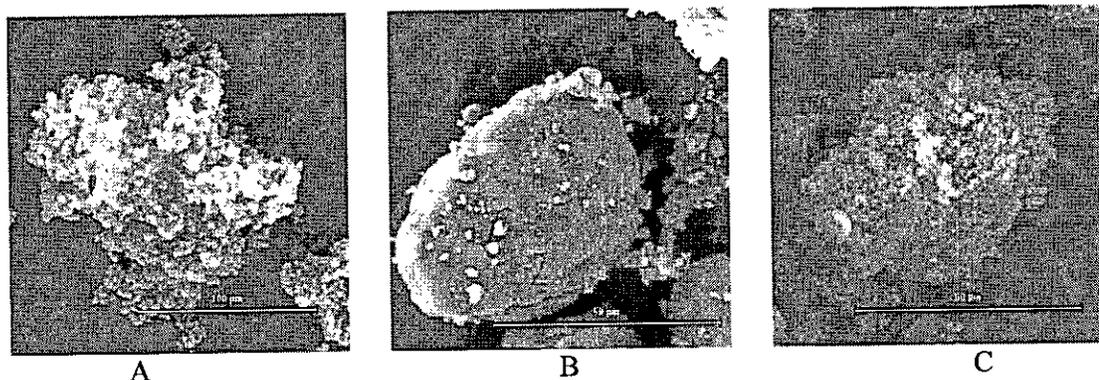


Figura 77. Micrografías de polímero homogéneo (A), catalizador soportado (B), polímero heterogéneo (C)

Se observa que la forma del polímero heterogéneo (C) guarda semejanza con el catalizador (B), es decir el polímero replica la forma del catalizador. Este es uno de los objetivos buscados al utilizar sistemas soportados. El polímero homogéneo tiene aspecto de ser un grupo de partículas aglomeradas sin una forma definida.

3.2.2 Copolimerización de Propeno

Las copolimerizaciones en fase heterogenea, fueron realizadas utilizando el catalizador $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ soportado en TiO_2 . Los resultados se muestran en la Figura 78. Tanto en las copolimerizaciones homogéneas como en las heterogeneas, se observa una disminución de la actividad al incrementar la concentración de comonómero, siendo este efecto más marcado en el sistema soportado .

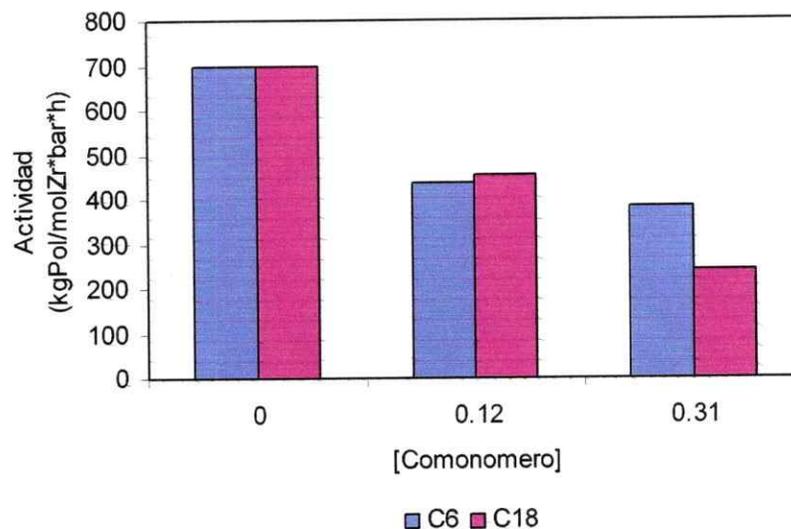


Figura 78. Copolimerizaciones en fase heterogeneas utilizando el sistema $5/EtInd_2ZrCl_2/MAO$. Condiciones de reacción: mol Zr = 5.0×10^{-6} , Temperatura reacción = $55^\circ C$, presión de propeno = 2 bar, Al/Zr = 1000

De acuerdo a los datos de la Tabla 37, las incorporaciones de comonomero se incrementa enormemente al aumentar la concentración de α -olefina en el medio, lo cual sugiere que el comonomero está siendo adsorbido en la superficie del soporte produciendo una mayor concentración local.

Los pesos moleculares disminuyen al incorporar un comonomero en el medio de reacción probablemente por el aumento de las reacciones de transferencias al comonomero.

Tabla 37. Caracterización de copolímeros de propeno- α -olefinas en sistemas heterogeneos

[α -olefina] inicial (mol/l)	Incorporación (mol %)		Mw (g/mol)		Mw/Mn	
	C6	C18	C6	C18	C6	C18
0	0	0	46010	46010	2.4	2.4
0.12	3.0	2.3	34620	35710	1.9	1.9
0.32	8.1	7.9	35720	36740	1.9	1.9

3.3 Propiedades Mecánicas

3.3.1 Ensayos Esfuerzo-Deformación

Para complementar el trabajo realizado en esta tesis, se creyó necesario realizar ensayos de Esfuerzo-Deformación en los copolímeros de propeno - α -olefinas, con el propósito de estudiar la influencia del tipo y porcentaje de comonomero en el comportamiento mecánico de los mismos.

Con el propósito de eliminar la influencia del método de cristalización y de las condiciones de ensayo, todas las muestras fueron preparadas de la misma manera y las condiciones de ensayo fueron iguales en todos los análisis.

Las Figuras 79 y 80 presentan las curvas de tensión versus deformación (T-D) de copolímeros de propeno - α -olefinas de mayor peso molecular, que presentan diferentes porcentajes de incorporación de comonomero. Los valores de tensión presentados son calculados en base a las dimensiones iniciales de la probeta de prueba (ver capítulo 2, Experimental).

Analizando las curvas T-D obtenidas para cada copolímero es posible observar que, al aumentar el porcentaje de incorporación existe una reducción del esfuerzo necesario para la deformación del material, así como también de los puntos de fluencia menos definidos, indicando que la respuesta de los materiales esta influenciada por su cristalinidad. Como fue presentado en la sección 3.1.3.3, el aumento de co-unidades en la cadena produce una disminución del porcentaje de cristalinidad.

Actualmente es aceptado que el modo característico de cristalización de los polímeros (a partir del fundido) es del tipo lamelar¹⁶⁰. La introducción aleatoria de co-unidades no cristalizables en la cadena, causa un deterioro gradual de la estructura lamelar al restringir la incorporación de segmentos de cadena dentro del cristal,¹⁶¹ provocando la formación de cristales cada vez menos perfectos y de menor tamaño, lo que se refleja en porcentajes de cristalinidad y temperaturas de fusión más bajos.

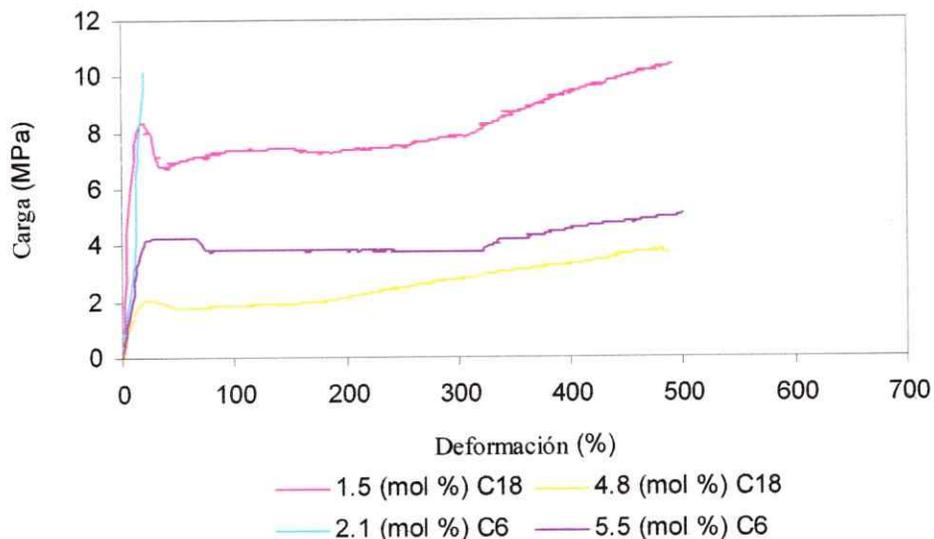


Figura 79. Curvas de tracción deformación de los copolímeros obtenidos con el catalizador $\text{Et}(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$

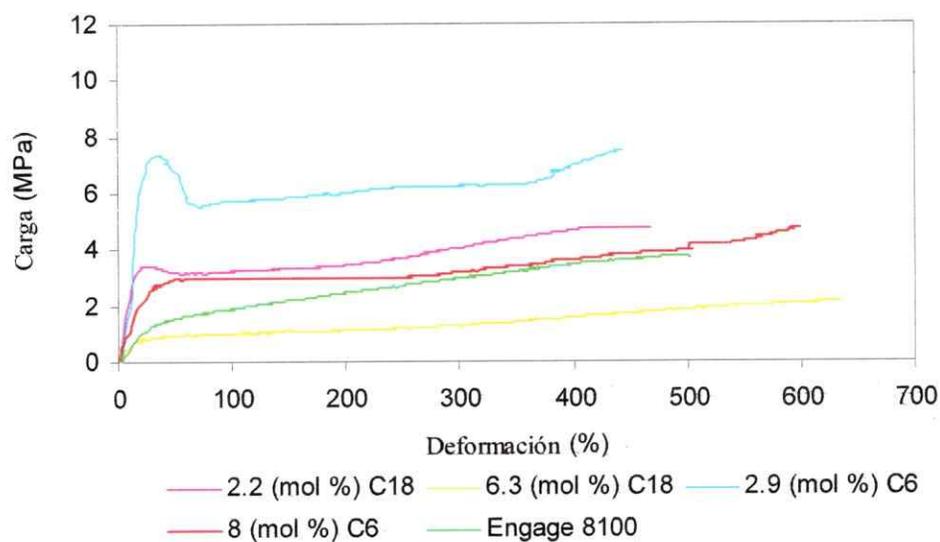


Figura 80. Curvas de tracción deformación de los copolímeros obtenidos con el catalizador $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$

Se observa que el largo de la ramificación también influye en los valores de tensión, así los copolímeros con 1-octadeceno muestran menores valores que los de 1-hexeno a incorporaciones similares. Esta característica debe estar relacionada con la

mayor distorsión de la celdilla cristalina que imponen las unidades de 1-octadeceno, de mayor tamaño longitud, como se deduce de los menores valores en la temperatura de fusión encontrados para contenidos similares de ambos comonómeros (ver Tabla 33).

El copolímero sindiotáctico con un 8.8 y 6.3 mol % de incorporación de 1-hexeno y 1-octadeceno respectivamente mostraron un comportamiento elastomérico, ya que presentan una alta elongación última y el proceso de deformación transcurre homogéneamente, es decir, con ausencia de fluencia. El copolímero de 1-octadeceno presentó mejores propiedades de deformación que un producto comercial, Engage 8100, material de reconocidas características elastoméricas.

En general ha sido postulado que las deformaciones anteriores al punto de fluencia el comportamiento (o las propiedades) de los polímeros es gobernado fundamentalmente por la región cristalina. Posteriormente (deformación plástica), el factor preponderante es el peso molecular. Cuanto mayor el peso molecular, existen más entrelazamientos de cadena (entanglements) y consecuentemente la resistencia a la tracción aumenta.

El efecto del peso molecular en las curvas T-D, es presentado en las Figuras 81 y 82. Los polímeros de bajo peso molecular, provenientes de los catalizadores $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Me}_2\text{SiIndZrCl}_2$, son materiales que presentan muy bajas deformaciones comparados con los obtenidos de los catalizadores $\text{Et}(2\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$. Es interesante notar que los copolímeros de bajo peso molecular y con incorporaciones en torno al 2 %, deforman a valores menores del 10 %. Sin embargo, al aumentar la cantidad de comonómero en la cadena, se incrementa notablemente la capacidad de estiramiento, llegando a deformar en la zona plástica. De acuerdo a los valores reportados en la Tabla 24, el peso molecular de estos copolímeros no varía significativamente con el porcentaje de incorporación. Por lo tanto, el incremento en la deformación, debe estar asociado al número de co-unidades insertadas en la cadena (disminuyendo la región cristalina) y la capacidad que ellas tienen de generar entrelazamientos entre la zona amorfa¹⁶².

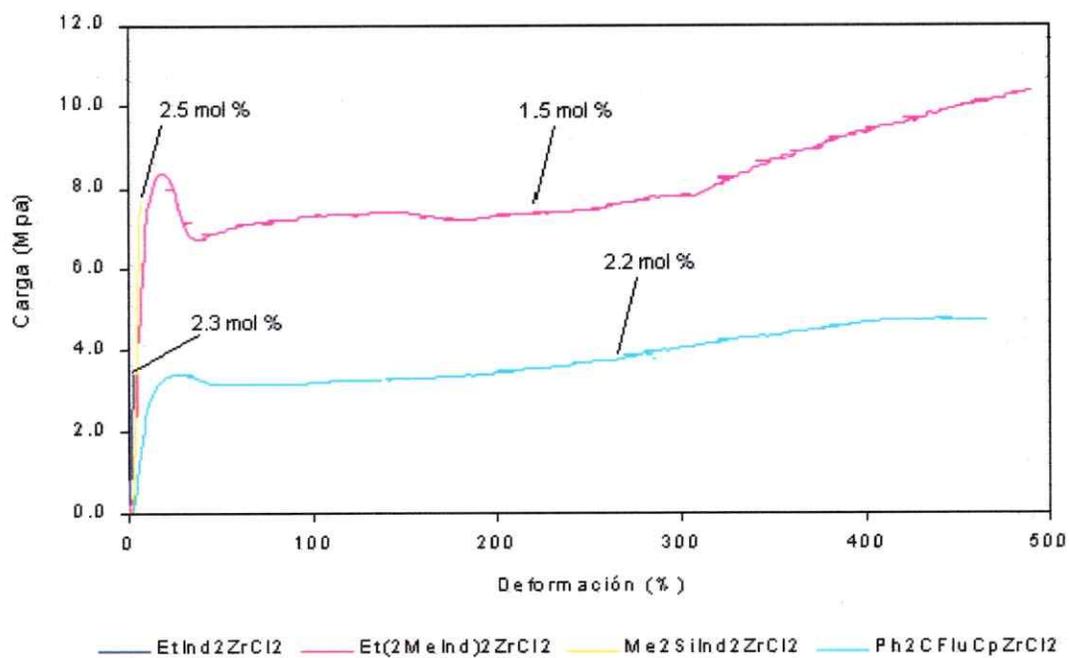


Figura 81. Curvas de tracción deformación de los copolímeros obtenidos a una concentración de 1-octadeceno de 0.12 M

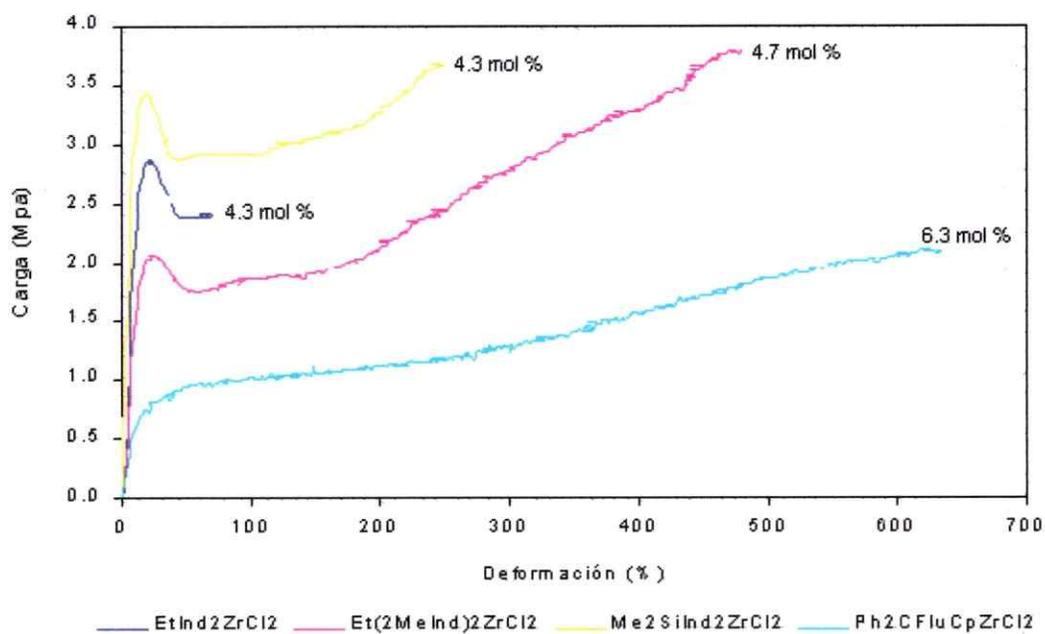


Figura 82. Curvas de tracción deformación de los copolímeros obtenidos a una concentración de 1-octadeceno de 0.32 M

La Tabla 38, presenta los valores calculados del Módulo de Young, de los diferentes copolímeros. En términos generales, éstos disminuyen con el aumento del porcentaje de incorporación de comonomero. El descenso del módulo significa que el material se hace menos rígido. Como fue comentado anteriormente, este efecto está relacionado con la disminución de la cristalinidad. Como era esperable del comportamiento de las curvas T-D, los copolímeros sindiotácticos con incorporaciones de 8.8 y 6.3 mol % de 1-hexeno y 1-octadeceno, mostraron valores muy bajos de módulo, característico de elastómeros.

Tabla 38. Valores calculados del Módulo de Young, de los diferentes copolímeros

Catalizador	C ₆		C ₁₈	
	Incorporación (mol%)	Modulo Young (MPa)	Incorporación (mol%)	Modulo Young (MPa)
EtInd ₂ ZrCl ₂	—	—	2.3	1.71
	—	—	4.3	0.23
Et(2MeInd) ₂ ZrCl ₂	2.1	0.33	1.5	0.82
	5.5	0.25	4.7	0.15
Me ₂ SiInd ₂ ZrCl ₂	—	—	2.5	1.27
	—	—	4.3	0.34
Ph ₂ CFluCpZrCl ₂	2.9	0.38	2.2	0.26
	8	0.10	6.3	0.07

3.3.2 Análisis Mecánico Dinámicos

El Análisis Mecánico Dinámicos (DMA) es una excelente técnica para estudiar las diversas relajaciones viscoelásticas en materiales poliméricos.

En las Figuras 83 y 84 se presentan el modulo de perdida (E'') en función de la temperatura de analisis, de copolímeros de propeno/1-octadeceno con incorporaciones de 2.5 y 4.3 mol %, respectivamente. Como se observa en la Figura 83, el copolimero presenta tres relajaciones viscoelásticas. La relajación α , relacionada con movimientos

de los cristalitos, es fuertemente afectada por la frecuencia utilizada en el análisis. Se observa que a bajas frecuencias (3 Hz) la señal desaparece ya que el sistema tiene tiempo suficiente para reordenar las cadenas. Por el contrario, a frecuencias de 50 Hz la cinética de excitación del sistema es mucho mayor que la de relajación, de tal forma que las cadenas no pueden reacomodarse. El aumento de unidades de comonomero en la cadena (Figura 84) hace que esta señal desaparezca. Este fenómeno está asociado a la pérdida de cristalinidad que existe al aumentar la incorporación.

La relajación principal observada en ambas Figuras es la β . Está asociada con los movimientos cooperativos de la región amorfa, y por lo tanto, se relaciona con la transición vítrea del polímero (T_g). Comparando ambas Figuras, se aprecia como el mayor contenido amorfo del copolímero con 4.5 % de incorporación produce un desplazamiento a menores temperaturas (~ 20 °C) de la señal y un incremento en su intensidad.

La relajación γ asociada al movimiento en forma de manivela de la ramificación, es afectada por el contenido de comonomero. Al aumentar el número de unidades se produce un incremento de la intensidad de la señal, ya que existe mayor cantidad de ramificaciones relajándose.

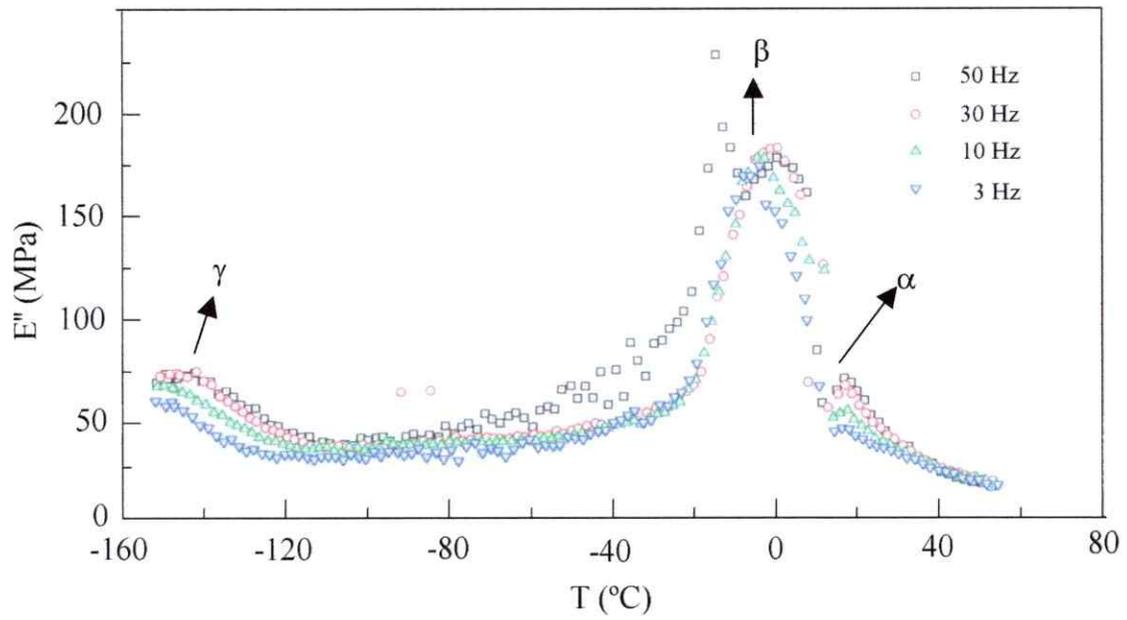


Figura 83. Módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura para un copolímero propeno/1-octadeceno con un 2.5% de incorporación.

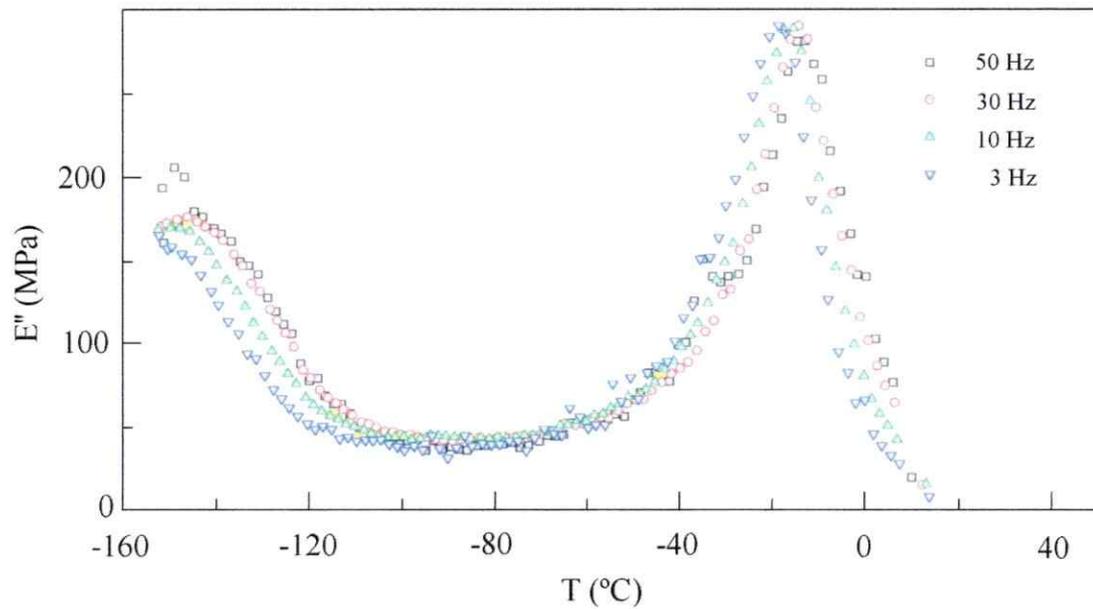


Figura 84. Módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura para un copolímero propeno/1-octadeceno con un 4.3% de incorporación.

La Figura 85, compara el efecto del largo de la ramificación y el contenido de esta en la cadena. En general se observa que a similar incorporación, las ramificaciones de mayor tamaño, tienen un efecto más marcado en las temperaturas de transición vítrea (relajación β). Como fue discutido anteriormente, las T_g disminuyen a medida que la incorporación de comonomero aumenta, lo que está de acuerdo con el aumento de la fase amorfa en el polímero.

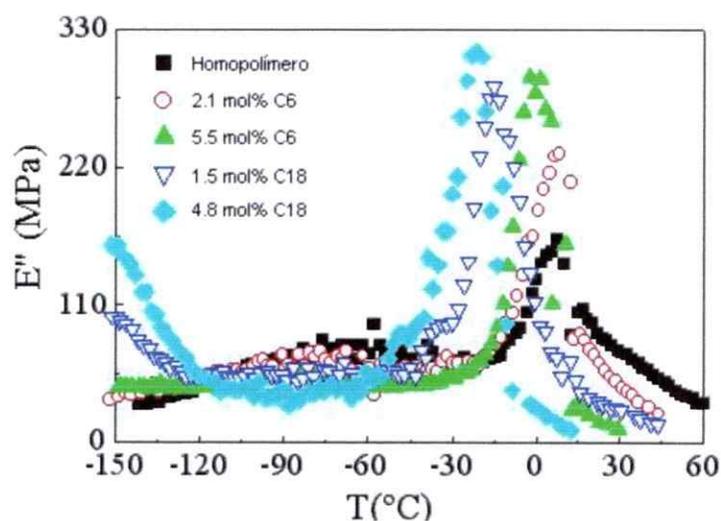


Figura 85. Módulo de pérdida (E'') en función de la temperatura para los copolímeros obtenidos con el catalizador $\text{Et}(2\text{Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

CAPITULO 4 CONCLUSIONES

4.1 Catálisis Homogénea

4.1.1 Homopolímeros

Al igual que en etileno, con polipropileno el comportamiento de los complejos metallocenos es fuertemente influenciado por la temperatura de reacción y por la razón molar de cocatalizador/catalizador. Los catalizadores $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$, mostraron actividades similares y además fueron las de mayor valor. Las sustituciones de un hidrógeno por un grupo metilo en las posiciones 2 y 2' en el anillo indenilo disminuye la inserción de propeno por efectos estéricos. El tamaño de la ramificación de la α -olefina tiene un fuerte impacto en la cinética, observándose que las actividades de las reacciones de 1-octadeceno tienen bajos valores comparadas con las de propeno.

El peso molecular, es afectado principalmente por la temperatura de reacción, existiendo una relación inversa entre ellos. Sustituciones en las posiciones 2 y 2' de los anillos permiten aumentar el peso molecular del polímero, al disminuir las reacciones de transferencia de cadena al monómero. Sin embargo este efecto positivo se pierde al utilizar 1-octadeceno como monómero. La distribución de peso molecular no se ve afectada con ninguno de estos parámetros.

La tacticidad es inversamente dependiente de la temperatura. Los estereorrorros provienen en mayor parte de mecanismos alternativos a la inserción (epimerización y backskip), los cuales se favorecen con el aumento de la temperatura de reacción. El tamaño de la ramificación de la α -olefina tiene un fuerte impacto en la estereoregularidad. La regularidad de la cadena decrece con el aumento del largo de la

ramificación. La cristalinidad y consecuentemente la temperatura de fusión dependen fundamentalmente de la tacticidad de la cadena. Disminuciones de esta, provocan bajas cristalinidades y temperaturas de fusión. De acuerdo a los resultados de análisis térmicos, la ramificación tiene la capacidad de cristalizar independientemente de la cadena principal.

4.1.2 Copolímeros

La utilización, en bajas concentraciones, de una α -olefina de cadena larga, como monómero adicional, produce un aumento de la actividad catalítica en sistemas que sean menos regioselectivos. El tipo y la cantidad de comonómero tiene un efecto en la actividad catalítica. El aumento de la concentración de comonómero (> 0.32 M) en el medio de reacción producen la disminución de la actividad catalítica. Así también, bajas en la actividad se observan con el comonómero de mayor tamaño, debido a efectos estéricos entre la ramificación y el esqueleto aromático del catalizador.

En general el peso molecular de los copolímeros, provenientes de los catalizadores isoselectivos, no es afectado por la presencia de comonómero. A diferencia de lo anterior, los copolímeros sindiotácticos, el monómero adicional disminuye la masa molar. Este efecto se intensifica al disminuir el largo de la ramificación del comonómero.

Es posible controlar el grado de ramificación de la cadena de polímero variando la concentración inicial de comonómero. La incorporación de comonómero en la cadena no es afectado significativamente cuando se utilizan catalizador isoselectivo. Por el contrario, los metallocenos sindioselectivos, permiten mayores incorporaciones de comonómero. Así también, con este tipo de catalizadores, el cambio del puente Ph_2C por Me_2C favorece la incorporación de comonómero.

La tacticidad de los copolímeros isotácticos es mejorada con la presencia de comonómero. La situación opuesta es observada en los polímeros sindiotácticos.

Aún cuando, la tacticidad mejora en los polímeros isotácticos, las temperaturas de fusión disminuyen ya que la ramificación dificulta la formación de regiones cristalinas. El tamaño de la α -olefina también afecta la cristalinidad, al disminuir el número de carbonos de la ramificación aumenta la temperatura de fusión. Es posible variar la temperatura de transición vítrea, manipulando el tipo y cantidad de comonomero.

Las propiedades mecánicas de los copolímeros dependen de su peso molecular y del porcentaje de incorporación de comonomero. Las variaciones del grado de ramificación, permite obtener desde termoplásticos hasta elastómeros.

4.2 Catálisis Heterogénea

Las características fisicoquímicas como la naturaleza química de los soportes afectan la actividad catalítica de los sistemas. El aumento del diámetro de poro, disminuye los problemas difusionales permitiendo que el catalizador aumente su rendimiento. La menor electrofilicidad que posee el metalloceno soportado en TiO_2 , comparada con SiO_2 , aumenta la actividad del sistema catalítico.

La utilización de un catalizador soportado, permite obtener homopolímeros ligeramente más estereoregulares. Por lo anterior, las temperaturas de fusión aumentan levemente.

El soporte afecta positivamente al peso molecular. Probablemente la matriz inorgánica impida reacciones de terminaciones de cadena. La distribución de peso molecular también tiende a aumentar.

La utilización de sistemas soportados, permite controlar la morfología de la partícula de polímero al observarse el fenómeno de réplica.

Las copolimerizaciones realizadas utilizando sistemas soportados, proceden con la disminución de la actividad al aumentar la concentración de comonomero en el medio de reacción.

A diferencia de los sistemas homogéneos, en los soportados se produce gran incorporación de comonomero, alrededor de 8 %, a concentraciones de 0.32 M de α -olefina. Esto sugiere que en la superficie del catalizador existe una concentración mayor de comonomero que en el seno de la solución.

CAPITULO 5 REFERENCIAS

1. W. Kaminsky, *Catalisis Today*, *62*, 33 (2000)
2. A. Razavi, *C.R.Acad. Sci. Paris, Série Iic, Chimie/Chemistry*, *3*, 615 (2000)
3. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Brell, H. Martin, *Angew. Chem.* *67*, 541 (1955)
4. G. Natta, *Angew. Chem.* *68*, 393 (1956)
5. G. Natta, *Angew. Chem.* *76*, 553 (1964)
6. J. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Camurati, J. Heere, I. Mingozi, F. Testoni, *Macromol. Chem. Phys.* *202*, 1995 (2001)
7. K.H. Reichert, K.R. Meyer, *Makromol. Chem.* *169*, 163 (1973)
8. W.P. Long, D.S. Breslow, *Liebigs. Ann. Chem.* 463 (1975)
9. a) A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer, *Angew. Chem.* *88*, 689 (1976). b) A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *15*, 630 (1976)
10. J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, *106*, 6355 (1984)
11. W. Kaminsky, K. Küber, H.H. Brintzinger, F.R. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *24*, 507 (1985)
12. a) T.J. Kealy, P.L. Pauson. *Nature*, *168*, 1039 (1951). b) S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J.Chem. Soc.* 632 (1952)
13. M.L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* *40*, 117 (1996)
14. Kaminsky W., Laban A., *Applied Catalysis A: General*, *222*, 47 (2001)
15. H. Sinn, *Macromol. Symp.* *97*, 27 (1995)
16. M.R. Mason, J.M. Smith, S.G. Bott, A.R. Barron, *J.Am.Chem.Soc.* *115*, 4971 (1993)
17. E. Zurek, T.K. Woo, T.K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* *40*, 361 (2001)
18. C.J. Harlan, M.R. Mason, A.R. Barron, *Organometallic*, *13*, 2957 (1994)

19. Y. Koide, S.G. Bott, A.R. Barron, *Organometallic*, *15*, 2213 (1996)
20. C.J. Harlan, G.B. Simon, A.R. Barron, *J.Am.Chem.Soc.*, *117* 6465 (1995)
21. A.R. Barron. *Macromol. Symp*, *97*, 17 (1995)
22. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macomol. Chem. Phys.* *199*, 1451 (1998)
23. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macomol. Chem. Phys.* *199*, 1459 (1998)
24. I. Tritto, S.X. Li, M.C. Sacchi, G. Zannoni, *Macromolecules* *26*, 7111 (1993)
25. I. Tritto, M.C, Sacchi, S. Li, *Macromol. Rapid. Commun.* *15*, 217 (1994)
26. I. Tritto, M.C.Sacchi, P. Locatelli, S. Li, *Macromol. Symp.* *97*, 101 (1995)
27. I. Tritto, S.X. Li, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* *28*, 5358 (1995)
28. L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* *23*, 4489 (1990)
29. I. Tritto, R. Donnetti, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* *30*, 1247 (1997)
30. I. Tritto, R. Donnetti, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* *32*, 264 (1999)
31. a) P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* *17*, 12 (1960). b) E. Arlam, P. Cossee, *J.Catal.* *3*, 99 (1964). c) P. Cossee, *J.Catal.* *3*, 80 (1964).
32. Z. Dawoodi, M.L.H.Green, V.S.B.Mtetwa, K.Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1410 (1982)
33. D.T.Laverty, J.J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* *79*, 869 (1983)
34. M. Brookhart, M. Green, *J. Organomet. Chem.* *250*, 395 (1983)
35. R. Grubbs, G. Coates, *Acc. Chem. Res.* *29*, 85 (1996)
36. T.K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics*, *13*, 2252 (1994)
37. H. Krauledat, H.H. Brintzinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *29*, 1412 (1990)
38. M.K. Leclerc, H.H. Brintzinger, *J.Am.Chem.Soc.*, *117* 1651 (1995)
39. H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* *114*, 2359 (1992)
40. C. Jolly, D. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* *111*, 7968 (1989)
41. T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics* *14*, 746 (1995)
42. J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am.Chem.Soc* *98*, 1729 (1976)

43. P.Margl, L.Deng, T. Ziegler, *J.Am.Chem.Soc* 120, 5517 (1998)
44. L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 100, 1253 (2000)
45. L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, R. Ziegler, *Macromolecules*, 28, 6667 (1995)
46. N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 66, 157 (1993)
47. S. Jüngling, R. Mülhaupt, U. Stehling, H.H. Brintzinger, D. Fischer, F. Langhauser, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 33, 1305 (1995)
48. J. Chien, Z. Yu, M. Marques, J. Flores, M. Rausch. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 36, 319 (1998)
49. L. Oliva, C. Pellicchia, P. Liguina, A. Zambelli, *Macromolecules*, 22, 1642 (1998)
50. M. Ystenes, *J. Catal.* 129, 383 (1991)
51. A. Fait, L. Resconi, G. Guerra, P. Corradini, *Macromolecules*, 32, 2104 (1999)
52. V. Busico, R. Cipullo, F. Cutillo, M. Vacatello, *Macromolecules*, 35, 349 (2002)
53. D. Richardson, M. Alamedin, M. Ryan, T. Hayes, J. Eyler, A. Siedler, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11244 (1996)
54. G. Coates, *Chem. Rev.* 100, 1223 (2000)
55. M. Farina, *Macromol. Symp.* 89, 489 (1995)
56. S. Besason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, *J Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 34, 1301 (1996)
57. J. Koivumäki, *Polymer Bulletin*, 34, 413 (1995)
58. J.V. Seppälä, P. Lehmus, O. Härkki, R. Leino, H.J.G. Luttikhedde, J.H. Näsman, *Macromol. Chem. Phys.* 199, 1965 (1998)
59. R. Quijada, R.B. Scipioni, R.S. Mauler, G.B. Galland, M.L. Miranda, *Polymer Bulletin*, 35 299 (1995)
60. R. Quijada, J. Dupont, M.S. Lacerda, R.B. Scipioni, G.B. Galland, *Macromol. Chem. Phys.* 196, 3991 (1995)
61. J.L. Guevara, R. Rojas, A. Narvaez, R. Qujada, *Bol. Soc. Chil. Quím.* 44, 497 (1999)

62. R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z.J. Komon, R.S. Mauler, G.B. Galland, *Macromolecules*, *34* 2411 (2001)
63. W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1413 (1998)
64. S. Collins, W.M. Kelly, *Macromolecules*, *25*, 233 (1992)
65. D.H. Lee, K.B. Yoon, J.R. Park, G.H. Lee, *Eur. Polym. J.* *33*, 447 (1997)
66. P. Aalton, G. Fink, B. Löfgren, J. Seppälä, *Macromolecules*, *29*, 5255 (1996)
67. a) M. Arnold, O. Henschke, J. Knorr, *Macromol. Chem. Phys.* *197*, 563 (1996).
b) O. Henschke, J. Knorr, M. Arnold, *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, *435*, 473 (1998)
68. A.J. Van Reenen, R. Brull, U.M. Wahner, H.G. Raubenheimer, R. Sanderson, H. Pasch. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry* *38*, 4110 (2000)
69. S.M. Graef, U. M. Wahner, A.J. Van Reenen, R. Brüll, R. Sanderson. H. Pasch. *J. Polym. Sci.* *40*, 128 (2002)
70. M. Arnold, S. Bornemann, F. Köller, T.J. Menke, J. Kressler. *Macromol. Chem Phys.*, *199*, 2647 (1998)
71. M. Schneider, R. Mühlaupt, *Macromol. Chem. Phys.* *198*, 1121 (1997)
72. F. Forlini, Z. Fan, I. Tritto, P. Locatelli, M.C. Sacchi, *Macromol. Chem. Phys.* *198*, 2397 (1997)
73. F. Mayo, F. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, *66*, 1594 (1944)
74. A. Horta Zubiaga, *Macromoleculas. Ed Universidad Nacional de educación a distancia, Madrid, 1991. Capítulo VII*
75. S. Collins, W. Kelly, D. Holden, *Macromolecules* *25*, 1780 (1992)
76. S. I. Woo, Y. S. Koo, T. K. Han, *Macromol. Rapid Commun.* *16*, 489 (1995)
77. G. Satyanarayana, S. Sivaram, *Macromolecules*, *26*, 4712 (1993)
78. a) J. Zechlin, K. Hauschild, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* *201*, 597 (2000). b) K. Soga, *Macromol. Symp.* *89*, 249 (1995)
79. D. Lee, K. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.* *15*, 841, 1994
80. F. Meng, G. Yu, B. Huang, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry* *37*, 37 (1999)
81. T. Arai, H. T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* *198*, 229 (1997)

82. M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, *Macromolecules*, **33**, 7713 (2000)
83. W. Kamisky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **14**, 239 (1993)
84. a) K. Soga, H. J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3347 (1994). b) J. Jin, T. Uosumi, K. Soga, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **16**, 317 (1995)
85. M. Ribeiro, A. Deffieux, M. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1224 (1997)
86. W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **14**, 239 (1993)
87. K. Soga, R. Kiode, T. Uosumi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **14**, 511 (1993)
88. R. Quijada, J. L. Guevara, J. Retuert, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, **3**, (2003)
89. V. N. Pachenko, N.V. Semikolenova, I. G. Danilova, E. A. Paukshtis, V. A. Zakharov, *J. Mol. Cat. A Chem.* **142**, 27 (1999)
90. J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4675 (1971)
91. M.J.D. Low, A.G. Severdia, J. Chan, *J. Catal.* **69**, 384 (1981)
92. G. Fink, G. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **100**, 1377 (2000)
93. P. Tait, M. Montero, M. Yang, J. Richardson, R. Ediaty, *Polimery* **45**, 314 (2000)
94. a) J.C. Chien, D. He. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **29**, 1603 (1991). b) Y.X. Chem, M.D. Rausch, J.C. Chien. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **33**, 2093 (1995)
95. *Modern Methods of Polymer Characterization*, Editor H. Barth, J. Mays. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1991 Cap. 11
96. D. Traficante, *Concepts in Magnetic Resonance*, **6**, 131 (1994)
97. J.C. Randall, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29** (2&3), 201 (1989)
98. F. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*, Academic Press, New York, London, 1972, pag 79
99. V. Busico, R. Cipullo, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 443 (2001)
100. A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F.A. Bovey, *Macromolecules*, **8**, 687 (1975)

101. NMR Spectroscopy of Polymers, Editado por R. Ibbett, Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1993
102. G.B. Galland, Tese de Doutorado, PG-CIMAT, UFRGS (1996)
103. D. M. Grant, E.G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* *86*, 2984 (1964)
104. L.P. Linderman, J.Q. Adams, *Anal. Chem.* *43*, 1245 (1971)
105. S.L. Patt, J.N. Shoolery, *J. Magn. Res.*, *46*, 535 (1982)
106. G.A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, *101*, 760 (1979)
107. J. Ward, D.W. Hadley, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Son, U.K. 1993
108. D.D. Perrin, W.L. Armarengo, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, 1988
109. D.W. Bacon, T.C. Henson, *Statistical Design and model building*, Queen's University, Ontario Canada, 1971
110. L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, *3*, 316 (1987)
111. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1992
112. W. Wang, Z. Fan, Y. Zhu, Y. Zhang, L. Feng, *Eur. Polym. J.* *38*, 1551 (2002)
113. M. Antberg, V. Dolle, S. Haftka, J. Rohrmann, W. Spaleck, A. Winter, H.J. Zimmermann, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* *48/49*, 333 (1991)
114. Dr. Paulo Araya, comunicación personal
115. J. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, *29*, 459 (1991)
116. N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem.* *193*, 1359 (1992).
117. Y. Chen, M. Rausch, J. Chien, *J. Organomet. Chem.*, *497*, 1 (1995)
118. L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, O. Sudmeijer, I. Nifant'ev, P. Ivchenko, L. Kuz'mina. *J. Am. Chem. Soc.*, *120*, 2308 (1998)
119. U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H.H. Brintzinger, *Organometallics*, *13*, 964 (1994)
120. S. Penczek, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, *40*, 1665 (2002)

121. F. Billmeyer, *Ciencia de los Polímeros*, Editorial Reverté, S.A., Barcelona, Bogotá, Buenos Aires, Caracas, México, 1975, pag. 300
122. L. Resconi, D. Balboni, G. Baruzzi, C. Fiori, S. Guidotti, P. Mercandelli, A. Sironi, *Organometallics*, *19*, 420 (2000)
123. V. Busico, D. Brita, L. Caporaso, R. Cipullo, M. Vacatello, *Macromolecules*, *30*, 3971 (1997)
124. F. Piemontesi, I. Camurati, L. Resconi, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, R. Ziegler, N. Piccolrovazzi, *Organometallics*, *14*, 1256 (1995)
125. M. Toto, L. Cavallo, P. Corradini, G. Moscardi, L. Resconi, G. Guerra, *Macromolecules*, *31*, 3431 (1998)
126. J. Hart, K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, 6159 (1993)
127. T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics*, *15*, 766 (1996)
128. a) M. Farina, G. Di Silvestro, A. Terragni, *Macromol. Chem. Phys.*, *196*, 353 (1995); b) G. Di Silvestro, P. Sozzani, A. Terragni, *Macromol. Chem. Phys.*, *197*, 3209 (1996)
129. M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Macromolecules*, *26*, 946 (1993)
130. R. Leino, F. Gomez, A. Cole, R. Waymouth, *Macromolecules*, *34*, 2072 (2001)
131. F. Gomez, R. Waymouth, *Macromolecules*, *35*, 3358 (2002)
132. C. De Rosa, F. Auriemma, V. Vinti, M. Galimberti, *Macromolecules*, *31*, 6206 (1998)
133. Z. Wang, X. Wang, B. Hsiao, R. Phillips, F. Medellin-Rodriguez, S. Srinivas, H. Wang, C. Han, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, *39*, 2982 (2001)
134. K. Soga, D. Lee, T. Shiono, *Makromol. Chem.*, *190*, 2683 (1989)
135. N. Suzuki, Y. Masubuchi, Y. Yamaguchi, T. Kase, T. Miyamoto, A. Horiuchi, T. Mise, *Macromolecules*, *33*, 754 (2000)
136. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* *197*, 855 (1996)
137. W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. Herrmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* *31*, 1347 (1992)
138. I. Kim, J. Zhou, H. Chung, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, *38*, 1687 (2000)

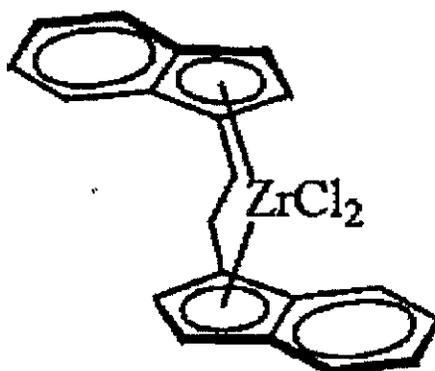
139. T. Usami, S. Takayama, *Macromolecules*, *17*, 1756 (1984)
140. R.Brüll, H. Pasch, H. Raubenheimer, R. Sanderson, U. Wahner, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* *38*, 2333 (2000)
141. B. Peña, J. Delgado, E. Perez, A. Bello, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* *13*, 447 (1992)
142. T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyama, *Macromolecules*, *24*, 2334 (1991)
143. P. Longo, A. Grassi, C. Pellechia, A. Zambelli, *Macromolecules*, *20*, 1015 (1987)
144. G. Guerra, L. Cavallo, V. Venditto, M. Vacatello, P. Corradini, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, *69*, 237 (1993)
145. G. Guerra, L. Cavallo, L. Moscardi, M. Vacatello, P. Corradini. *J. Am. Chem. Soc.* *116*, 2988 (1994)
146. a) D. W. Aubrey, A. Barnatt, *J. Polym. Sci., Part A-2*, *6*, 241 (1968), b) N. Platé, P. Shibaev, *J. Polymer Sci.: Macromolecular Reviews*, *8*, 117 (1974)
147. J. Koivumäki, G. Fink, *Macromolecules*, *27*, 6254 (1994)
148. J. Koivumäki, J.V., Seppälä, *Macromolecules*, *26*, 5535 (1993)
149. Z.Q. Fan, T. Yasin, L.X. Feng, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, *38*, 4299 (2000)
150. R. Rojas, Tesis Doctorado. U. De Chile, 2001
151. V. L. Cruz, A. Muñoz-Escalona, J. Martinez-Salazar, *J. Polym. Sci. Part A*, *36*, 1157 (1998)
152. G. Guerra, P. Longo, L. Cavallo, P. Corradini, L. Resconi, *J. Am. Chem. Soc.*, *119*, 4394 (1997)
153. S. Lin, R. Waymouth, *Macromolecules*, *32*, 8283 (1999)
154. V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, L. Caporaso, *Macromolecules*, *31*, 2387 (1998)
155. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* *200*, 1208 (1999)
156. F. Forlini, I. Tritto, P. Locatelli, M.C. Sacchi, F. Piemontesi, *Macromol. Chem. Phys.* *201*, 401 (2000)
157. J. Retuert, R. Quijada, V. Arias, *Chem. Mat.* *10*, 3923 (1998)

158. M Haag, C. Krug, J. Dupont, G.B. de Galland, J.H.Z. dos Santos, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. A Chem.* *169*, 275 (2001)
159. L. Gila, A. Proto, *J. Mol. Catal A: Chem.* *101*, 199 (1995)
160. L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, *75*, 3909 (1971)
161. a) I.G. Voigt-Martin, R. Alamo, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer. Physics.* *24*, 1283 (1986); b) S. J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer. Physics.* *34*, 1301 (1996)
162. C. Li Pi Shan, J.B.P Soares, A. Penlidis, *Polymer*, *43*, 767 (2002)

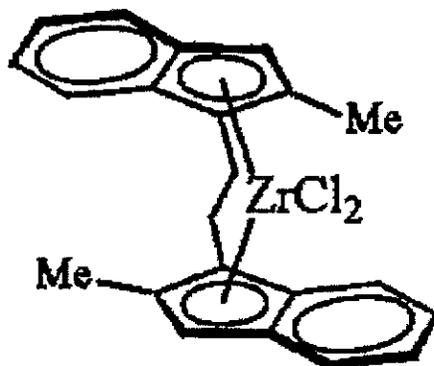
ANEXO A

Estructura de los catalizadores metallocenos utilizados en esta Tesis:

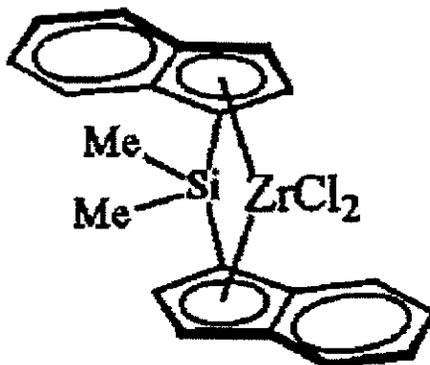
1.- Dicloruro de etilén bisindenil circonio (IV) racémico; $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ (I)



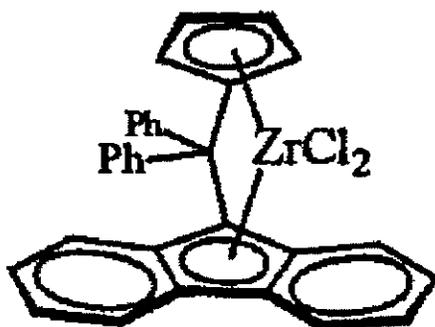
2.- Dicloruro de etilén-2-metilbisindenil circonio (IV) racémico; $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrCl}_2$ (II)



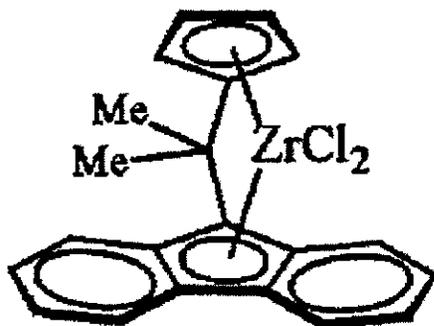
3.- Dicloruro de dimetilsilil bisindenil circonio (IV) racémico; $\text{rac}-(\text{CH}_3)_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$
(III)



4.-Dicloruro de difenilmetilindeno(ciclopentadienil)(9-fluorenil) circonio (IV),
 $\text{Ph}_2\text{CFluCpZrCl}_2$ (IV)



5.-Dicloruro de isopropilindeno(ciclopentadienil)(9-fluorenil) circonio (IV),
(CH₃)₂CFluCpZrCl₂. (V)



ANEXO B

El cálculo de la concentración de propeno, se realizó determinando la fracción molar de propeno a una determinada presión (bar) y temperatura (°C) de acuerdo a las siguientes ecuaciones 1-3.

$$1 \text{ bar } X_{(C_3)} = 0.179 - (3.37 \times 10^{-3})T + (1.83 \times 10^{-5})T^2 \quad (1)$$

$$2 \text{ bar } X_{(C_3)} = 0.354 - (6.75 \times 10^{-3})T + (3.66 \times 10^{-5})T^2 \quad (2)$$

$$3 \text{ bar } X_{(C_3)} = 0.536 - (1.01 \times 10^{-2})T + (5.49 \times 10^{-5})T^2 \quad (3)$$

Estas ecuaciones fueron obtenidas de la literatura:

A.M. Bravakis, L.E. Bailey, M. Pigeon, S. Collins. *Macromolecules*. **31**, 1000 (1998)

ANEXO C

La distribución de pentadas para los modelos isoespecífico y sindioespecífico desarrollado por Farina¹²⁸, se presentan en las Tablas 1 y 2, respectivamente:

Tabla 1. Distribución de pentadas para el modelo isoespecífico

Pentada	Isoespecífico
<i>mmmm</i>	$a^5 + b^5$
<i>mmmr</i>	$2ab(a^3 + b^3)$
<i>rmmr</i>	a^2b^2
<i>mrmr</i>	$2a^2b^2$
<i>mmrr</i>	$2ab(a^3 + b^3)$
<i>rmrm</i>	$2a^2b^2$
<i>rmrr</i>	$2a^2b^2$
<i>mrrm</i>	$ab(a^3 + b^3)$
<i>mrrr</i>	$2a^2b^2$
<i>rrrr</i>	a^2b^2

Tabla 2. Distribución de pentadas para el modelo sindioespecífico

Pentada	Sindioespecífico
<i>mmmm</i>	$a^2(ac+bg)^2(ac^2+bg^2)+b^2(ag+bc)^2(ag^2+ac^2)+2abcg(ac+bg)(ag+bc)$
<i>mmmr</i>	$2(ac+bg)(ag+bc)[a^2(ac^2+bg^2)+b^2(ag^2+bc^2)]+2abcg[(ac+bg)^2+(ag+bc)^2]$
<i>rmmr</i>	$a^2(ag+bc)^2(ac^2+bg^2)+b^2(ac+bg)^2(ag^2+bc^2)+2abcg(ac+bg)(ag+bc)$
<i>mmrm</i>	$2ab(ac+bg)(ag+bg)(c^2+g^2)+2cg[a^2(ac+bg)^2+b^2(ag+bc)^2]$
<i>mmrr</i>	$2ab[(ac^2+bg^2)(ag+bc)^2+(ag^2+bc^2)(ag+bc)^2]+2cg(a^2+b^2)(ac+bg)(ag+bc)$
<i>rmrm</i>	$2ab[(ac^2+bg^2)(ag+bc)^2+(ag^2+bc^2)(ag+bc)^2]+2cg(a^2+b^2)(ac+bg)(ag+bc)$
<i>rmrr</i>	$2ab(ac+bg)(ag+bc)(c^2+g^2)+2cg[a^2(ag+bc)^2+a^2(ac+bg)^2]$
<i>mrrm</i>	$a^2(ac+bg)^2(ag^2+bc^2)+b^2(ag+bc)^2(ac^2+bg^2)+2abcg(ac+bg)(ag+bc)$
<i>mrrr</i>	$2(ac+bg)(ag+bc)[a^2(ag^2+bc^2)+b^2(ac^2+bg^2)]+2abcg[(ac+bg)^2+(ag+bc)^2]$
<i>rrrr</i>	$a^2(ag+bc)^2(ag^2+bc^2)+b^2(ac+bg)^2(ac^2+bg^2)+2abcg(ac+bg)(ag+bc)$

$$b = 1-a; g = 1-c$$

ANEXO D

La relación entre las diferentes triadas y las señales del espectro fue obtenida, calculando el desplazamiento químico de los carbonos del monómero central de cada posible triada. Para este propósito se utilizaron las reglas de Linderman y Adams¹⁰⁴. En las Tablas 3 y 4, se resume los resultados encontrados para los copolímeros de propeno-1-hexeno y propeno-1-octadeceno.

Tabla 3. Desplazamiento Químico y su relación con las posibles triadas de un copolímero propeno-1-hexeno

Señal (N°.)	Carbón	Corr. Quim. (ppm)	Triadas
1	1B ₄	13.86	HHH + PHH + HHP + PHP
2	1B ₁	20.61	PPP + PPH + HPP + HPH
3	2B ₄	22.90	HHH + PHH + HHP + PHP
4	brB ₁	28.38	PPP + PPH + HPP + HPH
5	3B ₄	29.96	HHH + PHH + HHP + PHP
6	brB ₄	32.91	HHH + PHH + HHP + PHP
7	4B ₄	34.72	HHH + PHH + HHP + PHP
8	ααB ₄ B ₄	39.48	HHH + PHH + HHP
9	ααB ₁ B ₄	41.92	PHP + PHH + HHP + HPH + PPH + HPP
10	ααB ₁	44.36	PPP + PPH + HPP

P=propeno; H=1-hexeno

Tabla 4. Desplazamiento Químico y su relación con las posibles triadas de un copolímero propeno-1-octadeceno

Señal (Nº.)	Carbón	Corr. Quim. (ppm)	Triadas
1	1B ₁₆	13.86	POP+ OOP+POO+OOO
2	1B ₁	20.61	PPP+OPP+PPO+OPO
3	2B ₁₆	22.65	POP+OOP+POO+OOO
4	15B ₁₆	27.52	POP+OOP+POO+OOO
5	brB ₁	28.38	PPP+OPP+PPO+OPO
6	4B ₁₆	29.71	POP+OOP+POO+OOO
7	5-13B ₁₆	29.96	POP+OOP+POO+OOO
8	14B ₁₆	30.21	POP+OOP+POO+OOO
9	3B ₁₆	32.40	POP+OOP+POO+OOO
10	brB ₁₆	32.91	POP+OOP+POO+OOO
11	16B ₁₆	34.97	POP+OOP+POO+OOO
12	ααB ₁₆ B ₁₆	39.48	OOP+OOO
13	ααB ₁ B ₁₆	41.92	OPO+POP+OPP+POO
14	ααB ₁	44.36	PPP+PPO

P=propeno; O=1-octadeceno