

TESIS

**Estabilización de metallocenos en sistemas
poli(alquilmacrilatos)/MAO para la polimerización de etileno.**

Presenta

Ing. Carolina Ventura Hunter

Para obtener el grado de:
Maestra en Tecnología de Polímeros

Asesor: Dra. Odilia Pérez Camacho, Depto. de Síntesis de Polímeros, CIQA
Co-asesor: Dr. Carlos Guerrero Sánchez, Friedrich-Schiller-Universität Jena
(FSUJ) en Jena, Alemania



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Saltillo, Coahuila a 28 de noviembre de 2017

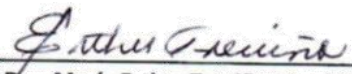
Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **CAROLINA VENTURA HUNTER** titulado **Estabilización de metalocenos en sistemas poli (alquilmacrilatos) / MAO para la polimerización de etileno** el cual fue presentado el día **23 de noviembre de 2017**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

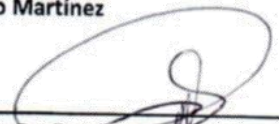
Sinodales



Dra. María Esther Treviño Martínez
Presidente



Dr. Enrique Saldivar Guerra
Secretario



Dr. Ramiro Guerrero Santos
Vocal

Vo. Bo. De los Asesores



Dra. Odilia Pérez Camacho



Dr. Carlos Guerrero Sánchez

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: CAROLINA VENTURA HUNTER FIRMA 

TITULO: Estabilización de metallocenos en sistemas poli (alquilmecrilatos) / MAO para la polimerización de etileno.

ASESORES: Dra. Odilia Pérez Camacho FIRMA 

Dr. Carlos Guerrero Sánchez FIRMA _____

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 23 de Noviembre de 2017



Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Estabilización de metallocenos en sistemas poli(alquilmacrilatos)/MAO
para la polimerización de etileno**

Presentada por:

CAROLINA VENTURA HUNTER

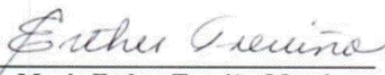
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dra. Odilia Pérez Camacho
Dr. Carlos Guerrero Sánchez**

SINODALES



Dra. María Esther Treviño Martínez
Presidente



Dr. Enrique Saldívar Guerra
Secretario



Dr. Ramiro Guerrero Santos
Vocal

Saltillo, Coahuila

Noviembre, 2017

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Estabilización de metalocenos en sistemas poli(alquilmecrilatos)/MAO
para la polimerización de etileno**

Presentada por:

CAROLINA VENTURA HUNTER

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Odilia Pérez Camacho
Dr. Carlos Guerrero Sánchez

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 23 de noviembre de 2017



CAROLINA VENTURA HUNTER

Nombre y Firma

Dedicatoria

Al autor de maravillas, Jehová.
A mi familia por ser mi soporte y motor.

Ángel A. Ventura V.

Catalina Hunter

Cristian Ventura H.

Argelia E. Ventura R.

Víctor H. Ventura R.

Marco V. Ventura R.

Erving S. Ventura R.

Antonia Ramírez & Felipe Acosta S.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento para este trabajo mediante el proyecto 167901 de ciencia básica.

Se agradece al proyecto Conacyt del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos por su apoyo en este trabajo.

Un sincero agradecimiento a mis asesores la Dra. Odilia Pérez Camacho y el Dr. Carlos Guerrero Sánchez, por la confianza y el apoyo incondicional otorgado para realizar este trabajo de investigación.

A la Lic. Maricela García Zamora por su apoyo y su amistad cada día en el laboratorio y fuera de él. Así como al Dr. Victor Comparan Padilla por su valioso apoyo en el laboratorio.

Un agradecimiento al Dr. Enrique Diaz Barriga-Castro por su valioso apoyo en el equipo de microscopia electrónica de transmisión (TEM). Un especial agradecimiento a la M.C. Mónica Aimee Cenicerros Reyes por todo su gran apoyo en el equipo de SEM, también un extenso agradecimiento a la Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales, Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza, Lic. Miriam Lozano Estrada & IBT. Liliana Naranjo Naranjo por su apoyo en caracterización Microscópica.

Así como un agradecimiento a Mtra Ma. Teresa Rodríguez Hernández por su apoyo en el análisis de GPC, al igual que M.C. María Guadalupe Méndez-Padilla por el análisis de DSC.

Un agradecimiento especial al Dr. Jürgen Vitz, Jens Ulbrich, Alexander Meier & Maximilian Kleinsteuber por su apoyo en la Friedrich-Schiller-Universität Jena.

A mis sinodales gracias por fortalecer y enriquecer este trabajo, Dr. Enrique Saldívar Guerra, Dra. Ma. Esther Treviño Martínez y Dr. Ramiro Guerrero Santos.

¡A mis amigos incondicionales, gracias por ser parte fundamental de este trabajo, sus comentarios y apoyo fueron vitales para la culminación de esta investigación, de corazón Gracias!

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	VII
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES.....	2
2.1 Polietileno y tipos de polietilenos.....	2
2.1.1 Polietileno de baja densidad	2
2.1.2 Polietileno lineal de baja densidad	3
2.1.3 Polietileno de alta densidad.....	3
2.2 Catalizadores Phillips	4
2.3 Catalizadores Ziegler-Natta.....	4
2.4 Catalizadores de sitio único o metallocenos.....	5
2.5 Uso del metilaluminoxano (MAO) como co-catalizador	7
2.6 Mecanismo Cossee-Arlman	9
2.7 Polimerización por coordinación con metallocenos en fase homogénea	10
2.8 Metallocenos en sistemas heterogéneos	11
2.8.1 Metallocenos soportados en sílice, zeolitas y alúminas.	11
2.8.2 Soportes poliméricos de sistemas metallocenos	14
2.8.3 Micelas poliméricas como soporte de catalizadores de coordinación.....	17
2.9 Polimerización RAFT.....	18
2.9.1 Generalidades de la técnica RAFT	18
2.9.2 Mecanismo de polimerización RAFT	19
2.9.3 Agente RAFT.....	20
3 JUSTIFICACIÓN.....	21
4 HIPÓTESIS	21
5 OBJETIVOS	22
5.1 Objetivo general.....	22
5.2 Objetivos particulares	22
6 PARTE EXPERIMENTAL.....	23
6.1 Reactivos y equipos.....	23
6.1.1 Reactivos	23
6.1.2 Equipos.....	23
6.2 Purificación de disolventes	23
6.3 Síntesis de poli(alquilmacrilatos) vía RAFT.	24
6.4 Preparación de las soluciones de poli(alquilmacrilatos) y estabilización del MAO	24
6.5 Estabilización del MAO en soluciones de poli(alquilmacrilato) en reactor de polimerización ...	25

6.6	Activación del metaloceno en el schlenk.....	25
6.7	Activación del metaloceno en el reactor	25
6.8	Descripción del equipo de química combinatoria hemspeed y del reactor de polimerización de etileno	26
6.9	Polimerización de etileno.....	27
6.10	Técnicas de caracterización química y fisicoquímica de los homopolímeros y los polietilenos	28
6.10.1	Resonancia magnética nuclear (RMN).	28
6.10.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	28
6.10.3	Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).	29
6.10.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	29
6.10.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	30
7	RESULTADOS Y DISCUSIONES	31
7.1	Síntesis y caracterización de poli(alquilmacrilatos)	31
7.2	Estudio de las soluciones de poli(alquilmacrilatos) con y sin metilaluminoxano (MAO) por DLS y TEM.	32
7.2.1	Caracterización de las soluciones de PSMA y estabilización del MAO.	35
7.2.2	Caracterización de las soluciones de PLMA y estabilización de MAO	40
7.2.3	Caracterización de las soluciones de PHMA y estabilización del MAO	43
7.3	Análisis de los sistemas Poli(alquilmacrilatos)/MAO/Zirconoceno por RMN de ¹ H	48
7.3.1	Análisis de RMN de ¹ H del Zirconoceno (nBu-Cp ₂ ZrCl ₂)	49
7.3.2	Análisis de RMN de ¹ H del poli(hexilmacrilato) (PHMA), PHMA/MAO, y el sistema PHMA/MAO/Zirconoceno.....	49
7.4	Poli(alquilmacrilatos) como estabilizadores del nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO en la polimerización de etileno	53
7.5	Caracterización física de los polietilenos obtenidos con el sistema nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO estabilizado con los diferentes poli(alquilmacrilatos)/MAO.....	64
7.5.1	Masas molares y densidad de masa aparente de los polietilenos obtenidos	64
7.5.2	Morfología de los Polietilenos obtenidos con los sistemas nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO estabilizados con los diferentes poli(alquilmacrilatos)/MAO	71
7.5.3	Propiedades térmicas de los polietilenos obtenidos con el catalizador nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO estabilizado con poli(alquilmacrilatos)/MAO	76
8	CONCLUSIONES.....	78
9	TRABAJO A FUTURO.....	79
10	ANEXOS	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura general de un metaloceno. ¹⁰	6
Figura 2.2 Estructuras propuestas para el MAO. ¹⁷	8
Figura 2.3 Mecanismo de polimerización por coordinación con catalizadores metalocenos propuesto por Cossee-Arlman.....	10
Figura 2.4 Metaloceno soportado en arcilla. (M: Ti y Zr). ³¹	12
Figura 2.5 Activación del metaloceno en la superficie de una Zeolita. ³⁶	13
Figura 2.6 Ruta de síntesis del catalizador metaloceno obtenido in situ en el soporte polimérico. ³⁹	14
Figura 2.7 Representación esquemática del mecanismo de polimerización RAFT con las etapas de iniciación, propagación, transferencia de cadena reversible, reiniciación, equilibrio de la cadena y terminación. ⁴⁹	20
Figura 4.1 Representación esquemática de la estabilización de nanoestructuras poli(alquilmacrilato)/MAO/Zirconoceno.....	22
Figura 6.1 Equipo de Química combinatoria Chemspeed	26
Figura 6.2 Componentes del reactor de polimerización	27
Figura 7.1 Diámetros hidrodinámicos de las nanopartículas de poli(alquilmacrilatos) en hexanos a 25°C. 33	
Figura 7.2 Micrografía por TEM de PSMA6 sin MAO en Hexanos a 3 mg/mL.....	34
Figura 7.3 Representación esquemática del ordenamiento de la estabilización MAO/Zirconoceno empleando un poli(alquilmacrilato).....	35
Figura 7.4 Distribución de tamaños de partícula del PSMA6 y PSMA6/MAO en hexanos y heptano por DLS, * muestra filtrada.....	36
Figura 7.5 Distribución de tamaños de partícula del sistema PSMA6/MAO en Heptano, de la muestra antes** y después de filtrar* en la medición por DLS.	37
Figura 7.6 Distribución de tamaños de partícula del sistema PSMA6/MAO en Heptano y una prueba del tiempo de estabilización del MAO después de 9 días a una concentración de 3 mg/mL, por DLS.	38
Figura 7.7 Micrografías obtenidas por TEM de nanoestructuras PSMA6/MAO en 8 mg/mL a) Nanoestructuras PSMA6/MAO teñidas con OsO ₄ , b) partículas aglomeradas en sistemas PSMA6/MAO.	39
Figura 7.8 Microanálisis de EDS en la muestra PSMA6/MAO de la zona mostrada en la figura 7.7a	39
Figura 7.9 Distribución de tamaños de partícula del PLMA8 y PLMA8/MAO en hexanos y heptano por DLS, * muestras filtradas.....	40
Figura 7.10 Distribución de tamaños de partícula del sistema PLMA8/MAO en Heptano, de la muestra antes** y después de filtrar* por DLS.	41
Figura 7.11 Micrografías obtenidas por TEM de a) Nanoestructuras de PLMA8/MAO teñidas con OsO ₄ , b) Partículas aglomeradas en sistemas PLMA8/MAO, teñidas con OsO ₄	42
Figura 7.12 Microanálisis de EDS en la muestra PLMA8/MAO de la zona mostrada en la figura 7.11a	43
Figura 7.13 Distribución de tamaños de partícula del sistema PHMA6 y PHMA6/MAO en hexanos y heptano por DLS, * muestra filtrada.....	44

Figura 7.14 Distribución de tamaños de partícula del sistema PHMA6/MAO en heptano de las muestras antes** y después de filtrar * obtenidas por DLS.	45
Figura 7.15 Distribución de tamaños de partícula del sistema PHMA6/MAO en hexanos, a 2 y 7 días de preparada la solución.	46
Figura 7.16 Micrografías obtenidas por TEM de nanoestructuras PHMA6/MAO a) Nanoestructuras PHMA6/MAO teñidas con OsO ₄ , b) partículas aglomeradas en sistemas PHMA6/MAO.	47
Figura 7.17 Análisis de EDS en la muestra PHMA6/MAO correspondiente a la figura 7.16a.	47
Figura 7.18 Espectro de RMN de ¹ H del Zirconoceno ((nBu-Cp) ₂ ZrCl ₂) en Tolueno deuterado.	49
Figura 7.19 Espectro de RMN de ¹ H del PHMA6 en tolueno deuterado.	50
Figura 7.20 Espectro de ¹ H del PHMA6/MAO en tolueno deuterado.	51
Figura 7.21 Espectro de RMN de ¹ H del sistema PHMA6/MAO/nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ en tolueno deuterado.	52
Figura 7.22 Consumo de etileno durante la polimerización utilizando los sistemas PSMA6/MAO/(nBu-Cp) ₂ ZrCl ₂ , estabilizados en el reactor de polimerización.	56
Figura 7.23 Consumo de etileno durante la polimerización utilizando los sistemas PLMA8/MAO/(nBu-Cp) ₂ ZrCl ₂ , estabilizados en el reactor de polimerización.	58
Figura 7.24 Consumo de etileno durante la polimerización utilizando los sistemas PHMA6/MAO/(nBu-Cp) ₂ ZrCl ₂ , estabilizados en el reactor de polimerización. Condiciones: 42 psi de etileno en hexanos a 70°C por 1 hr (17 y 18) y 1.5 hr (16).	60
Figura 7.25 Consumo de etileno durante la polimerización utilizando los sistemas P(alquilmacrilatos)/MAO/(nBu-Cp) ₂ ZrCl ₂ , estabilizados en el reactor de polimerización.	62
Figura 7.26 Distribuciones de peso molecular de los polietilenos obtenidos con los sistemas PSMA/MAO nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO.	65
Figura 7.27 Distribuciones De peso molecular de los polietilenos obtenidos con los sistemas PLMA/MAO nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO.	67
Figura 7.28 Distribuciones de peso molecular de los polietilenos obtenidos con los sistemas PHMA/MAO nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO.	69
Figura 7.29 Polietilenos obtenidos con: a) PSMA/MAO/nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ con: a) PSMA/MAO/nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ 5000x b) PSMA/MAO/nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ 2000x c) nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO 2500x d) nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO 5000x.	72
Figura 7.30 Micrografías de PE obtenidos con a) PSMA/MAO/nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO (41.8 x10 ⁻⁶ mol) 5000x y b) PSMA/MAO/nBu-Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO (22 x10 ⁻⁶ mol) 5000x.	73
Figura 7.31 Micrografías de los polietilenos obtenidos con 10.88x10 ⁻⁶ mol de catalizador y 2.5 mg/mL de PLMA8 a) Zirconoceno/MAO/PLMA 10000x b) Zirconoceno/MAO/PLMA 5000x.	74
Figura 7.32 Micrografías de PE obtenidos con Zirconoceno/MAO/PHMA a) 2.5 mg/mL de PHMA6, 2.47x10 ⁻⁶ mol de catalizador, 5000x. b) 2.5 mg/mL de PHMA6, 2.47 x10 ⁻⁶ mol de catalizador y 350x. c) 5 mg/mL de PHMA6, 12.36 x10 ⁻⁶ mol, 8000x.	75

ANEXOS

Figura A1-1 Distribución de tamaños de partícula del sistema PSMA/MAO en n-hexanos, de la muestra antes** y después* de filtrar en la medición por DLS.....	81
Figura A1-2 Distribución de tamaños de partícula del sistema PLMA/MAO en n-hexanos, de la muestra antes y después de filtrar en la medición por DLS.....	82
Figura A1-3 Distribución de tamaños de partícula del sistema PLMA8/MAO después de 7 días, obtenida por DLS.....	82
Figura A1-4 Distribución de tamaños de partícula del sistema PHMA/MAO en n-hexanos, de la muestra antes y después de filtrar en la medición por DLS.....	83
Figura A2-1 Espectro de ^1H del PSMA en toluenodeuterado.....	84
Figura A2-2 Espectro de ^1H del PSMA/MAO en tolueno deuterado.....	84
Figura A2-3 Espectro de ^1H del PSMA/MAO/Zr en tolueno deuterado.....	85
Figura A2-4 Espectro de ^1H del PLMA en tolueno deuterado.....	85
Figura A2-5 Espectro de ^1H del PLMA/MAO en tolueno deuterado.....	86
Figura A2-6 Espectro de ^1H del PLMA/MAO en tolueno deuterado.....	86
Figura A3-1 Representación esquemática de la interacción de los poli(alquilmacrilatos) con el sistema catalítico Zirconoceno/MAO.....	87
Figura A3-2 Representación esquemática del crecimiento de polímero en las partículas del sistema catalítico estabilizado con los poli(alquilmacrilatos).....	87

RESUMEN

En este trabajo se estudió la estabilización del sistema catalítico *bis*-(*n*-butilciclopentadienil) zirconoceno con metilaluminoxano ($n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ /MAO) con poli(alquilmacrilatos) para la polimerización de etileno en fase heterogénea. Los poli(alquilmacrilatos) probados fueron el poliestearilmacrilato (PSMA), polilaurilmacrilato (PLMA) y polihexilmacrilato (PHMA) con sustituyentes alquílicos de 18, 12 y 6 carbonos respectivamente. La caracterización por dispersión de luz dinámica (DLS) y microscopia electrónica de transmisión (TEM) de los poli(alquilmacrilatos) antes y después de la adición de MAO permitió establecer las concentraciones adecuadas para, posteriormente, utilizar estos sistemas como soportes catalíticos en la polimerización de etileno. Mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) se estudió la interacción de los poli(alquilmacrilatos) con el sistema catalítico Zirconoceno/MAO. El empleo de los estabilizadores a base de poli(alquilmacrilatos)/MAO, permitió realizar la polimerización de etileno a concentraciones de catalizador muy bajas, las cuales sin la presencia de poli(alquilmacrilatos) mostraron baja actividad en fase homogénea. El PSMA6 de alta masa molar (M_n 56,100 g/mol) soportado con MAO, mostró mejores propiedades de estabilización del sistema catalítico, en comparación con los PSMA de menor masa molar y en comparación con los poli(alquilmacrilatos) PLMA y PHMA de diferente masa molar. Los polietilenos obtenidos utilizando el PSMA6 mostraron mayor densidad de masa aparente, (0.2 g/ml) similar a la obtenida en sistemas heterogenizados en soportes inorgánicos, y morfología pseudoesférica analizada por microscopia electrónica de barrido (SEM), asemejando la morfología del soporte micelar inicial. Las masas molares y dispersidades de los polietilenos obtenidos, en general fueron favorecidos con la adición de los poli(alquilmacrilatos).

Las micrografías obtenidas por SEM del polietileno sintetizado con PSMA6 confirmaron el encapsulamiento del MAO y del metaloceno de acuerdo a la morfología esférica en escala nanométrica observada en las partículas. La caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los polietilenos obtenidos mostró una ligera disminución en sus temperaturas de fusión (T_m), lo que indica una disminución en el empaquetamiento y ordenamiento de las cadenas del polietileno de alta densidad (HDPE) por la presencia de los poli(alquilmacrilatos).

1 INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de HDPE, debido a sus múltiples aplicaciones, tales como juguetes, utensilios de cocina, recubrimientos de cables, contenedores, empaques, entre muchas otras, ha generado un progresivo interés en la obtención de este material a menor costo y con propiedades superiores a las actuales. La producción actual de HDPE es llevada a cabo mediante polimerizaciones de coordinación, con diferentes sistemas catalíticos, tanto de multi-sitio o de sitio único. Entre los catalizadores multi-sitio destacan los de Phillips y los Ziegler Natta, mientras que los de sitio único corresponden a los metallocenos y post-metallocenos, estos últimos grupos son capaces de generar PE de distribuciones más estrechas con cadenas más uniformes y menor número de ramificaciones, que los catalizadores de multi-sitios. Actualmente el MAO es el co-catalizador más utilizado para la activación de los metallocenos, donde la interacción metalloceno/MAO forma el sistema catalítico. Este sistema catalítico puede ser empleado en fase homogénea o heterogénea es decir en presencia de un soporte, donde la polimerización heterogénea ha permitido la obtención de HDPE de mayor densidad de masa aparente y mayor control en la morfología. Diversos estudios han demostrado mayor eficiencia en los soportes de carácter inorgánico tales como sílice, zeolitas y alúminas. También es posible encontrar soportes de origen polimérico, el más investigado para este fin es el Poliestireno (PS) tratado con trimetil aluminio (TMA) y MAO. Recientemente Cramail y col. reportaron con éxito soportes de PS con terminaciones acrílicas, en solución de tolueno, las cuales resultaron activas en la polimerización de etileno, utilizando catalizadores de Fe.^{1,2} Basados en ese estudio, el presente trabajo tiene como fin el uso de poli(alquilmacrilatos) de diferente longitud de cadena alquílica como soportes del sistema $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ mediante su estabilización en arreglos nanométricos tipo micelas invertidas, formados entre los poli(alquilmacrilatos) y el MAO en disolventes no polares, utilizados en la polimerización de etileno en fase heterogénea.

2 ANTECEDENTES

2.1 Polietileno y tipos de polietilenos

Por su alto volumen de producción y su amplia gama de aplicaciones, el polietileno es el “*commodity*” más utilizado en el mundo, debido a su bajo costo y facilidad de procesado. Su composición química es la más simple entre todos los polímeros, y sin embargo, existen muchos grados de polietilenos, los cuales son obtenidos con diversos tipos de iniciadores o catalizadores, utilizados en función del tipo de polietileno que se desea producir. La naturaleza y propiedades físicas de este polímero dependen de su estructura ramificada o lineal, lo cual afecta directamente el ordenamiento y empaquetamiento de sus cadenas, generando materiales de diferente densidad. De tal forma que la clasificación más común de los polietilenos, ha sido de acuerdo a su densidad donde se relaciona en forma práctica la estructura lineal o ramificada, con las propiedades físico-mecánicas y cristalinas del material.³ Entre los polietilenos de estructura lineal de mayor demanda existen dos tipos principales, el polietileno lineal de alta densidad o “high density polyethylene” (HDPE), con densidad relativa mayor a 0.94 g/cc, y el polietileno lineal de baja densidad, o “linear low density polyethylene” (LLDPE), con valores de densidad entre 0.91 a 0.94 g/cc. El polietileno ramificado, presenta valores de densidad entre 0.90 y 0.93 g/cc y es conocido como polietileno de baja densidad o “low density polyethylene (LDPE). Existen otros tipos de polietilenos conocidos, como el de ultra baja densidad, “ultra low density polyethylene” (ULDPE) y el de ultra alto peso molecular o “ultra high molecular weight polyethylene” (UHMWPE) de estructura ramificada, y lineal respectivamente, sin embargo, estos son de menor consumo. A continuación, se presenta una breve descripción de los tres tipos principales de polietilenos.⁴

2.1.1 Polietileno de baja densidad

El polietileno de baja densidad contiene una importante cantidad de ramificaciones constituidas principalmente por grupos etilo o butilo, aunque también puede contener ramificaciones de cadenas más largas que impiden el proceso de cristalización del material y por ende generar una disminución en la densidad (0.90-0.93 g/cc). La obtención de este polietileno requiere de condiciones de operación extremas que exceden los 100°C y 1000

psi de presión de etileno, y se produce utilizando como iniciadores peróxidos orgánicos de alta temperatura de descomposición, como el peróxido de benzoilo, o mezcla de peróxidos y oxígeno. Los reactores utilizados incluyen autoclaves o reactores tubulares de alta presión. Sus principales aplicaciones son en empaques, juguetes, envolturas de alimentos, botellas, revestimientos, bolsas de transporte, etc.

2.1.2 Polietileno lineal de baja densidad

El polietileno lineal de baja densidad se produce de la reacción de copolimerización de etileno con alfa-olefinas o alquenos de diferentes masas molares, como el 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno etc. Este polietileno presenta ramificaciones de cadena controlada, en comparación con el polietileno de baja densidad, por lo que su densidad se encuentra entre 0.91-0.94 g/cc. La síntesis de este material es llevada a cabo con catalizadores Ziegler Natta y de sitio único o también llamados metallocenos, en procesos en fase gaseosa y en “slurry”. Sus principales aplicaciones son en películas debido a su alta resistencia, claridad y brillantez, entre otras aplicaciones destacan el envasado de alimentos, revestimientos, sacos de transporte para trabajos pesados. así como tapas, botellas etc.

2.1.3 Polietileno de alta densidad

El polietileno de alta densidad posee una estructura casi lineal con muy escasas ramificaciones lo que confiere un alto grado de cristalinidad (55 a 77 %) y su densidad oscila entre 0.94 y 0.97 g/cc. Dichas propiedades son útiles para múltiples aplicaciones de alta resistencia, tales como tuberías, contenedores, botellas, juguetes, etc. Este polímero es sintetizado con catalizadores de Phillips (Oxido de Cr/Mo), Ziegler Natta y metallocenos en fase homogénea y heterogénea en procesos en solución, fase gas y en slurry.

De los tres tipos principales de polietilenos, este trabajo hace énfasis en la síntesis de polietilenos lineales, específicamente el HDPE, obtenido mediante polimerizaciones por coordinación, mediante el uso de diferentes tipos de catalizadores metálicos basados en metales de transición, los cuales se describen a continuación.

2.2 Catalizadores Phillips

Los catalizadores de óxido de cromo descubiertos por Hogan y Banks para la compañía Phillips Petroleum son llamados catalizadores de Phillips. Estos catalizadores son preparados por la impregnación de sílice con un compuesto de cromo inorgánico como CrO_3 hidratado, o sales de $\text{Cr}^{(\text{III})}$, seguidos por su calcinación en oxígeno debido a lo cual es reducido a $\text{Cr}^{(\text{II})}$. La naturaleza amorfa de la sílice proporciona una amplia diversidad de sitios activos sobre el catalizador, por lo que se han detectado diferentes tipos de especies de $\text{Cr}^{(\text{II})}$, donde probablemente cada sitio está influenciado por el ambiente local y presenta diferente velocidad de propagación y terminación. El carácter multi sitio del catalizador permite la obtención de una amplia distribución de masas molares. Una de las ventajas de este catalizador es su bajo costo y versatilidad, ya que existe un gran número de catalizadores de cromo, a partir de los cuales se pueden obtener hasta 50 tipos diferentes de polietileno, es decir, se pueden controlar las propiedades del polímero variando las condiciones de polimerización.^{5,6}

2.3 Catalizadores Ziegler-Natta

Los catalizadores de Ziegler están constituidos por una sal de metal de transición ($\text{M}_\text{T}\text{X}_\text{n}$) la cual es activada con compuestos alquil-aluminio (AlR_3). Estos catalizadores fueron descubiertos en los años 50's por Ziegler en Alemania, y posteriormente fueron utilizados y estudiados por Natta, en Italia, quienes ganaron el premio nobel de química en 1963, por lo que comúnmente son conocidos como catalizadores de Ziegler-Natta. Los estudios fueron iniciados con TiCl_4 y un alquil-aluminio (AlEt_3) que hasta ahora siguen siendo de gran aplicación industrial. El uso de estos catalizadores permite la obtención de polímero estereoregular con distribuciones de masas molares bastante amplias. En contraste con los catalizadores de Phillips los Ziegler-Natta pueden producir polímero a condiciones de reacción más suaves. Con el tiempo los catalizadores Ziegler-Natta han sido modificados dando pauta a la creación de seis generaciones⁷, las cuales se describen brevemente a continuación:

- Primera generación. Sistemas formados por el catalizador (TiCl_4) y como cocatalizador un compuesto organoaluminio (AlEt_2Cl).

- Segunda generación. Sistemas formados por el catalizador (TiCl_4), el cocatalizador (AlEt_3) y una base de Lewis incorporada (PR_3 , NR_3 , R_2O , ésteres, etc.). Los sistemas TiCl_4 fueron sometidos a triturado para incrementar su área superficial.
- Tercera generación. Consiste en TiCl_4 soportado en MgCl_2 , como cocatalizador trietilaluminio y una base de Lewis externa ($\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$).
- Cuarta y quinta generación. Se incluyen soportes mixtos y la utilización de agentes donadores especiales del tipo silanos $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ /diésteres ó silanos/bases. Se destaca un mayor control morfológico de la síntesis de los soportes y un incremento en la actividad catalítica.
- Sexta generación. Catalizadores tipo metallocenos de metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr y Hf) utilizados para llevar a cabo la polimerización de olefinas en fase homogénea.

En los catalizadores de primera y segunda generación, la polimerización tiene lugar en los defectos de los cristales del TiCl_4 ó TiCl_3 , y los centros activos son variados y no idénticos, obteniéndose polímeros con amplia distribución de masas molares. La incorporación del soporte a los catalizadores de tercera generación provocó un aumento en la homogeneidad de los sitios activos, produciendo polímeros con menor dispersidad de masas molares, y mayor actividad.⁷

2.4 Catalizadores de sitio único o metallocenos

Los metallocenos son complejos organometálicos tipo “sandwich” formados por metales de transición (M_T) de los grupos 4 al 9 de la Tabla Periódica, donde el metal se encuentra enlazado a dos anillos ciclopentadienilo (Cp) y/o derivados de ciclopentadienilos, como indenilos o fluorenilos, los cuales pueden contener sustituyentes en diferentes posiciones del ciclopentadienilo, o contener ligantes unidos por distintos tipos de puentes⁸, como se representa en la figura 2.1. El estudio de los metallocenos comprende un tema de investigación bastante amplio y muy relevante en el área de catálisis polimérica, ya que a principios de la década de los 80’s se descubrió su utilidad como catalizadores en la síntesis de poliolefinas lineales de diferentes tipos, donde además fue posible controlar la microestructura de polímeros como el polipropileno, de acuerdo al tipo de catalizador

utilizado. Un aspecto sustancial de los metallocenos del grupo 4, es la estructura química de sus ligantes Cp, ya que el entorno químico del metalloceno influye en la microestructura del polímero que producen, como en el caso de los polipropilenos, o polímeros con sustituyentes donde es posible generar tacticidad en la cadena principal. En el caso de los polietilenos, donde no existen sustituyentes que orientar, la estructura de los metallocenos influye únicamente en la estabilidad del catalizador, lo cual se ve reflejado en la actividad catalítica y en la producción de polímeros de alta masa molar, en un amplio intervalo de temperaturas de polimerización.⁹ En la figura 2.1 se muestra la estructura general de los metallocenos, sin embargo, los metallocenos del grupo 4 (Ti, Zr y Hf) son hasta la fecha el tipo de metallocenos que ha mostrado mayor actividad en la síntesis de poliolefinas.

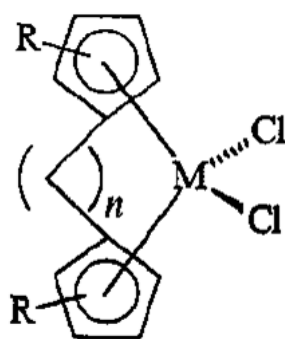


Figura 2.1 Estructura general de un metalloceno.¹⁰

M_T = Metal de transición (Grupos 4 a 9).

n = Unidad del puente, consistente de 1-3 átomos de C o Si.

R = Sustituyente alquílico o sistemas de anillos fusionados (indenilo, fluorenilo y derivados sustituidos).

A diferencia de otros tipos de catalizadores de coordinación como los catalizadores de Phillips y los Ziegler-Natta, descritos anteriormente, los metallocenos mostraron ser complejos de estructura discreta, con un solo tipo de sitio activo en la polimerización de olefinas, por lo que fueron llamados “catalizadores de sitio único”. Debido a que estos sistemas presentan homogeneidad de sus sitios activos, la polimerización por coordinación de etileno con catalizadores metallocenos, generó los polietilenos lineales de mayor homogeneidad, distribuciones de masas molares más estrechas y propiedades mejoradas,

en comparación con los polietilenos obtenidos con catalizadores de Ziegler clásicos, o los catalizadores de Phillips (óxidos metálicos).

Por otro lado, es necesario mencionar que el complejo metalloceno es en realidad un pre-catalizador, el cual tiene que ser ionizado con un activador potente capaz de formar el catión metallocenio. El catión metallocenio formado al reaccionar el metalloceno con el activador o co-catalizador, es conocido como “sistema catalítico”. El co-catalizador más empleado para la polimerización por coordinación con metallocenos, es el metilaluminoxano (MAO), el cual se describe en la siguiente sección.

2.5 Uso del metilaluminoxano (MAO) como co-catalizador

Desde principios de los 80's a partir del descubrimiento del Metilaluminoxano (MAO) como co-catalizador de complejos metallocenos, se han realizado numerosas investigaciones en torno a este compuesto difícil de caracterizar, debido a su estructura oligomérica compleja y a su tendencia a formar agregados moleculares en solución. Sinn y Kaminsky, sintetizaron por primera vez el MAO a partir de la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA), utilizando sales inorgánicas hidratadas, como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, sin embargo, una de las desventajas de este método es que la presencia de sales residuales de Cu o Al pueden inhibir la polimerización. Otro inconveniente de esta ruta de síntesis es la precipitación de las sales de Al como una porción insoluble. Lo anterior ha sido resuelto con el uso de sales de litio hidratadas ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) las cuales muestran mayores rendimientos en la obtención del MAO. Existen otras investigaciones en cuanto a la síntesis del MAO mediante rutas no hidrolíticas que implican el tratamiento térmico de TMA con compuestos orgánicos que contienen grupos carbonilo, tales como benzofenona, ácido benzoico o dióxido de carbono. El método con benzofenona, no requiere el manejo de la mezcla de reacción a baja temperatura durante las etapas iniciales de la reacción, contrariamente a los sistemas que utilizan agua directamente o sales hidratadas como fuente de agua. El MAO obtenido por esta vía no contiene TMA libre.¹¹ La importancia de obtener altos rendimientos en la síntesis de MAO, radica principalmente en que los altos contenidos residuales de TMA producen un decremento en la actividad catalítica y en la masa molar del polímero producido, es decir, altas concentraciones de TMA favorecen la generación de reacciones de transferencia hacia

el Al y en consecuencia disminuyen los pesos moleculares.¹²⁻¹⁶ La eficiencia del MAO también puede disminuir a altas relaciones Al/M_T por la formación de diferentes pares iónicos estéricamente impedidos que imposibilitan la inserción de la olefina.^{11,16} La estructura del MAO aún no ha sido determinada con exactitud, sin embargo, en la literatura^{17,18} es posible encontrar diversas propuestas, donde suponen que existe un equilibrio entre la mezcla de oligómeros presentes en el MAO, constituidos por especies lineales, cíclicas y en caja, como las que se representan en la figura 2.2. El MAO esta fundamentalmente compuesto por una mezcla de oligómeros cíclicos y lineales, que contienen la unidad repetitiva $[-O-Al(CH_3)-]$.

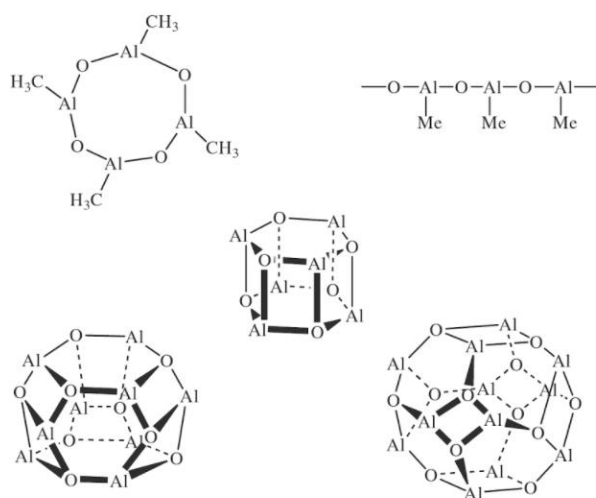


Figura 2.2 Estructuras propuestas para el MAO. ¹⁷

En el sistema catalítico, el MAO tiene la función de alquilar al metaloceno para formar enlaces M_T-C (Figura 2.3 (2) y (4)), y simultáneamente actúa como ácido de Lewis, ionizando el complejo para dar origen a un par iónico compuesto por un anión y la especie catiónica con un M_T de 14 electrones (Figura 2.3 (5)). El MAO además participa en la estabilización del catión metaloceno, al formar parte del contra-anión en el par iónico, evitando los procesos de desactivación bimolecular y por consiguiente aumentando el tiempo de vida del catalizador. El mecanismo de polimerización que sigue un sistema metaloceno/MAO, es similar al mecanismo propuesto para los sistemas Ziegler-Natta clásico, reportado por primera vez por Cossee, el cual hasta la fecha es el ciclo catalítico que ha explicado mejor las polimerizaciones por coordinación.

2.6 Mecanismo Cossee-Arlman

El mecanismo de polimerización de olefinas con catalizadores que involucran metales de transición (tipo Ziegler-Natta, catalizadores de Phillips, y metallocenos) fue propuesto por diversos autores, siendo el mecanismo de Cossee-Arlman¹⁹ reportado en 1964 el de mayor aceptación (Figura 2.3). Para iniciar una polimerización mediante un mecanismo por coordinación se requieren dos condiciones¹⁷, la primera es la formación de un enlace M_T-C o M_T-H en el complejo (2) ó (4) (Figura 2.3), y otra condición es la existencia de un sitio vacante en el centro metálico, disponible para la coordinación de la olefina o monómero, para iniciar el ciclo catalítico.

La etapa de iniciación del ciclo catalítico de la figura 2.3, corresponde a las reacciones llevadas a cabo en la formación de las especies (1) a (5), donde el metalloceno reacciona con el MAO (co-catalizador) llevando a cabo la alquilación del mismo, y posteriormente el MAO extrae uno de los ligantes (metilo) formando la especie activa deficiente en electrones (5) o catión metallocenio, con su respectivo contra-anión. Una vez formado el par iónico (5) la olefina se coordina al centro metálico (6) y posteriormente el monómero es insertado en el enlace Zr-CH₃ para iniciar el crecimiento de la cadena polimérica (7) regenerando nuevamente el sitio activo, y llevar a cabo adiciones sucesivas de monómero. La terminación de la cadena polimérica se lleva a cabo por reacciones de transferencia de diferente tipo, donde para el caso de las estructuras (8 y 9) corresponde a una terminación por eliminación β de hidrógeno, de la cadena en crecimiento, hacia el centro metálico de Zr, dando como resultado, el polímero con terminación insaturada (8), y la regeneración del sistema catalítico (9) con un enlace Zr-H, el cual puede iniciar el crecimiento de una nueva cadena polimérica.

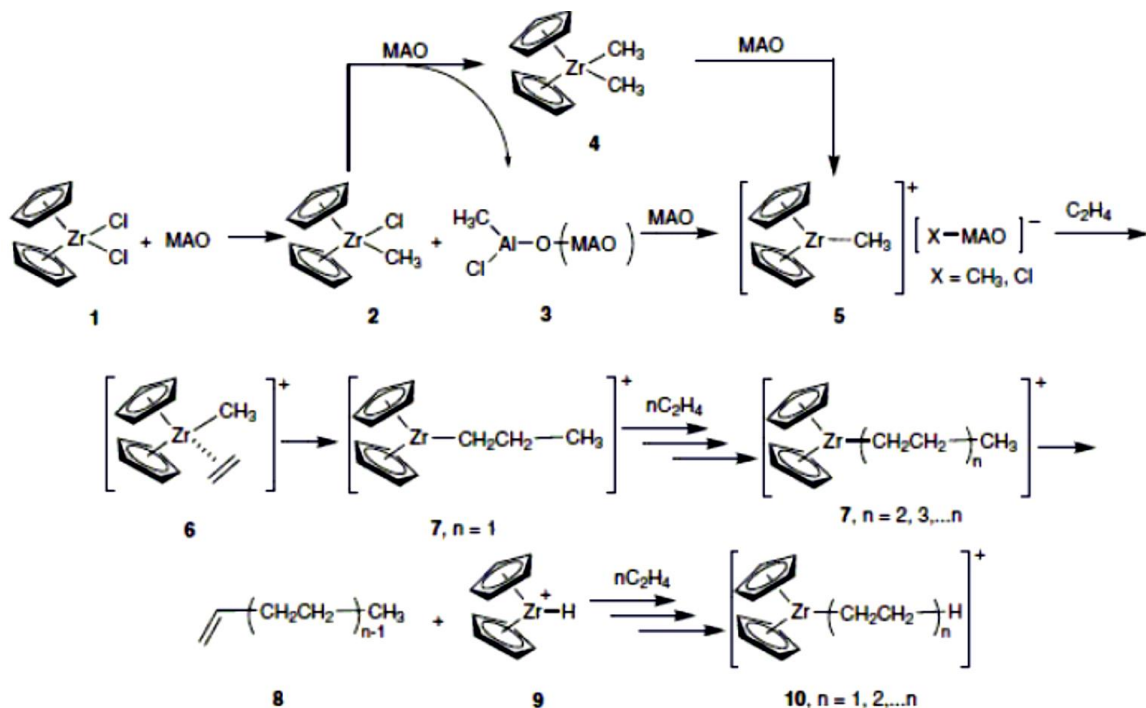


Figura 2.3 Mecanismo de polimerización por coordinación con catalizadores metallocenos propuesto por Cossee-Arlman.

2.7 Polimerización por coordinación con metallocenos en fase homogénea

Los metallocenos son complejos que presentan propiedades muy parecidas a los compuestos orgánicos, debido a la presencia de sus ligantes ciclopentadienilos, por lo que generalmente son solubles en los disolventes utilizados en las polimerizaciones (hexanos, tolueno, etc.). El uso de un catalizador soluble en el medio de reacción, forma sistemas de polimerización en fase homogénea, donde el polímero producido presenta características morfológicas específicas de este tipo de medio de reacción, como el tamaño de partícula muy fina o “finos” y baja densidad de masa aparente (< 0.1 g/ml).

La síntesis de polietileno en fase homogénea presenta diversas ventajas e inconvenientes en su proceso. La ventaja principal de las polimerizaciones en fase homogénea es la alta actividad catalítica que presentan los sistemas solubles, manteniendo estrechas distribuciones de masas molares. Por otro lado, el principal inconveniente de las polimerizaciones en fase homogénea es la presencia de “fouling” en el medio de reacción, el cual es una capa de polímero pegado en las paredes del reactor, formado de la aglomeración de partículas finas de polímero que se incrustan en las paredes del reactor

durante la polimerización. Lo anterior puede afectar la transferencia de calor en el reactor, y la transmisión de las señales de control durante la reacción, donde además otra desventaja importante es la dificultad en el manejo del polímero producido, ya que las partículas finas o “fouling” bloquean las líneas de producción de los procesos en continuo.

2.8 Metalocenos en sistemas heterogéneos

De acuerdo a las desventajas observadas en la morfología de los polímeros producidos en sistemas de polimerización en fases homogénea, desde el descubrimiento de los metalocenos como catalizadores altamente activos en la obtención de poliolefinas, se visualizó que los sistemas catalíticos requieren ser insolubles en el medio de polimerización (disolventes inertes), ya que la formación de partículas “finas” genera capas de consistencia gelatinosa en los reactores (“fouling”), lo cual es una gran desventaja para la aplicación de estos sistemas a nivel industrial.²⁰ Para evitar este tipo de inconvenientes, los metalocenos han sido heterogenizados o soportados en diferentes compuestos inorgánicos, porosos, de alta área superficial, como sílices, zeolitas o alúminas, polímeros y copolímeros entre muchos otros. A continuación, se presenta un breve resumen sobre trabajos enfocados a la heterogenización de metalocenos.

2.8.1 Metalocenos soportados en sílice, zeolitas y alúminas.

La sílice porosa, ha sido el material más empleado para soportar catalizadores basados en metalocenos debido a que las actividades catalíticas de los sistemas no se disminuyen en forma importante, como sucede con otros tipos de soportes, y la morfología del polímero es considerablemente mejorada, en comparación con lo observado en fase homogénea.²¹ En relación a la funcionalización y caracterización de la sílice utilizada como soporte, es posible encontrar diversos reportes sobre su funcionalización por el método sol-gel²² y su caracterización²³⁻²⁶, así como también nanopartículas de sílice modificadas lipofílicamente por reacción de una parte de los grupos silanol de la superficie con trietoxi(octil)silano.²⁷ Es importante mencionar que generalmente los soportes inorgánicos requieren de un tratamiento previo que elimine el exceso de grupos silanol, en el caso de la sílice porosa, o grupos hidrofílicos OH en alúminas o zeolitas, con el fin de que el sistema catalítico pueda ser heterogenizado a través de interacciones electrostáticas a través del MAO, y no sea

desactivado por hidrólisis del exceso de los grupos OH. Algunos soportes de sílice porosa fueron funcionalizados con compuestos de aluminio fluorados, injertados sobre la superficie de la sílice, utilizando AlEt_3 y AlEt_2F , donde el efecto del flúor mostró un incremento en la actividad catalítica, sin embargo, este aumento afectó la degradación del grano de sílice.²⁸

Otro tipo de soportes basados en sílice, son las mezclas de poliedros oligoméricos (POSS) de 8-10 átomos de Si unidos a grupos orgánicos voluminosos y ramificados funcionalizados con aminas (β -hidroxi)-terciarias absorbidos sobre sílice. La modificación de los POSS del soporte de sílice dio lugar a un aumento de aproximadamente el 50% en la actividad del catalizador resultante cuando se comparó con el uso del soporte no modificado.^{29,30}

Los minerales de arcillas tales como montmorillonita (MMT) y caolín, han sido usados para inmovilizar catalizadores metallocenos. Los grupos Si-OH sobre la superficie de arcilla reaccionan con ácidos de Lewis para producir un co-catalizador para la activación de metalloceno (Figura 2.4). Los catalizadores metallocenos soportados en arcilla formaron polímeros de alto peso molecular, sin embargo, los metallocenos soportados por MMT tienen una actividad mayor que los metallocenos soportados con caolín, comparable con actividades catalíticas obtenidas para la polimerización de etileno con sistemas homogéneos.³¹

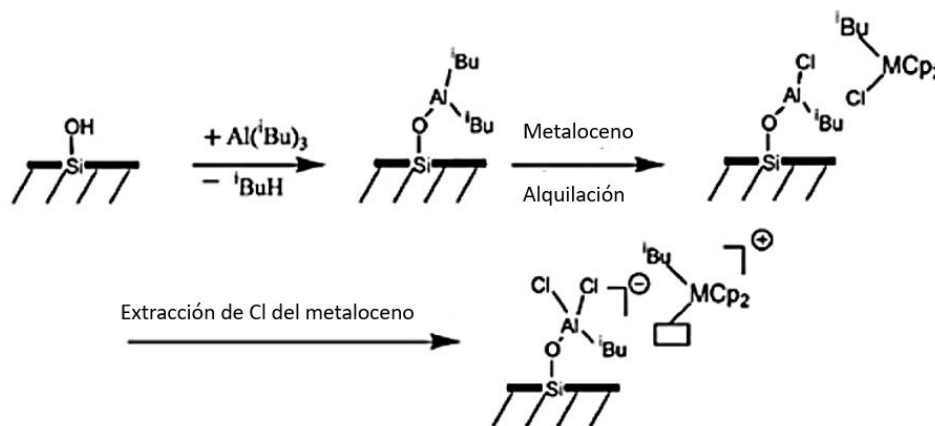


Figura 2.4 Metaloceno soportado en arcilla. (M: Ti y Zr).³¹

Carrero y colaboradores investigaron las polimerizaciones de etileno con catalizadores soportados en sílice y sílice-Alúmina a relaciones Al/Zr menores a 200. Los polietilenos

obtenidos mostraron mayor cristalinidad y actividades altas, lo que fue atribuido al carácter ácido de este soporte, lo cual genera mayor estabilidad de la especie activa en la polimerización.³² La alúmina modificada térmica y químicamente también ha sido objeto de estudio, mostrando rendimientos comparables a la sílice modificada con TMA y NaOH.^{33,34} Entre los estudios con zeolitas modificadas destacan los realizados por Favero y colaboradores quienes han obtenido partículas de buena morfología y altas actividades a relaciones relativamente bajas de Al/Zr = 1000.³⁵ Covarrubias y col.³⁶ reportaron catalizadores metallocenos sobre zeolitas modificadas, como se muestra en la figura 2.5. Estos catalizadores produjeron polietilenos con alta cristalinidad (67-79 %) y distribuciones de masas molares estrechas (1.76-1.96). Además, la fuerte acidez de Lewis del soporte de zeolita fue lo suficientemente capaz de activar el metalloceno con TMA en ausencia de MAO.

Las sílices, alúminas y zeolitas a pesar de ser materiales comercialmente disponibles presentan diversos inconvenientes, relacionados principalmente con la reactividad de su superficie, y la desactivación de los sistemas metallocenos/MAO, lo que muchas veces se soluciona con la adición de altas relaciones de activador y el tratamiento previo de los soportes, para remover el exceso de grupos OH de las superficies.³⁷

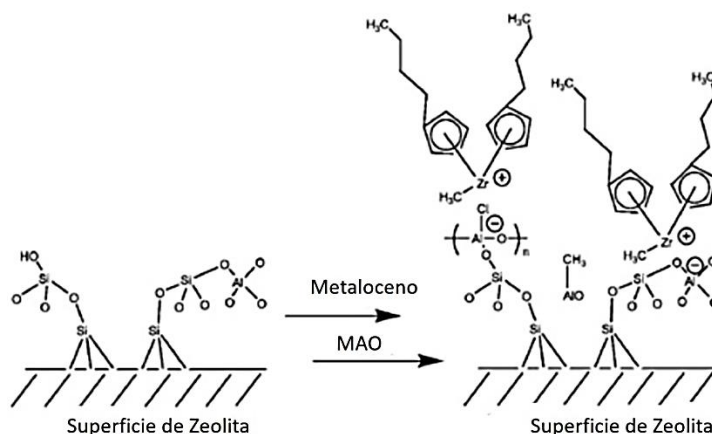


Figura 2.5 Activación del metalloceno en la superficie de una Zeolita.³⁶

2.8.2 Soportes poliméricos de sistemas metallocenos

El uso de polímeros como soportes para catalizadores de coordinación, es una línea de interés que ha sido estudiada principalmente con el poliestireno entrecruzado, la cual puede representar una alternativa al uso de soportes inorgánicos, donde además existen otros polímeros que han sido utilizados para este fin, a continuación, se detallan los principales ejemplos.

En 1976 Brubaker y colaboradores³⁸ reportaron catalizadores de hidrogenación a base de compuestos organometálicos soportados en polímeros. Estos soportes fueron elaborados uniendo ciclopentadienos al copolímero de poliestireno-divinilbenceno, que posteriormente fueron convertidos a aniones ciclopentadienilos con la finalidad de ser tratados con cloruros de titanio, zirconio y hafnio. El tricloruro de monociclopentadienil titanio unido al polímero, fue reducido con BuLi y utilizado con éxito en la hidrogenación de olefinas. A partir de la investigación de Brubaker, en julio de 1995, Kazuo Soga y colaboradores³⁹ reportaron por primera vez el uso del copolímero de poliestireno-co-divinilbenceno como soporte de metallocenos para la polimerización de etileno y propileno. En el trabajo reportaron también diversos tipos de soportes derivados de este copolímero, para el soporte del ligante *bis*(indenil)metilclorosilano, el cual al reaccionar con el ZrCl₂ en THF formó el correspondiente metalloceno in situ, enlazado químicamente al soporte polimérico. En la figura 2.6 se muestra una de las rutas de síntesis de los soportes mencionados, donde las actividades alcanzaron hasta los 3000 kg de polímero/(mol Zr*h), y la forma de las partículas de HDPE obtenidas muestran una réplica de la morfología esférica del soporte utilizado.

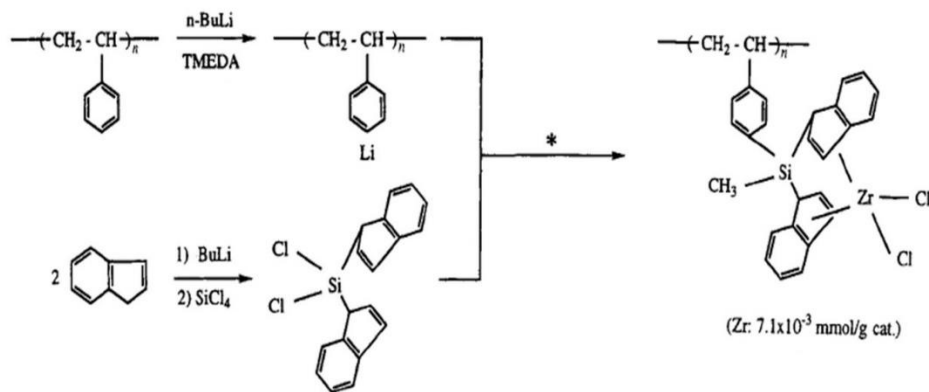


Figura 2.6 Ruta de síntesis del catalizador metalloceno obtenido in situ en el soporte polimérico.³⁹

En abril de 1998 Roscoe y su equipo⁴⁰ reportaron la funcionalización secuencial de perlas de poliestireno-co-divinilbenceno clorometilado con (i) una amina secundaria, (ii) una sal ácida del anión tetrakis(perfluorofenil)boro, y (iii) un dimetilmetaloceno, útiles para la copolimerización de etileno y 1-hexeno, los cuales mostraron actividades moderadas entre 2×10^5 a 4×10^5 g de polímero/(mol de metaloceno*atm*h). Los polímeros obtenidos mostraron una morfología similar a las perlas de poliestireno iniciales, pero de mayor tamaño, confirmando la réplica de la morfología del soporte inicial. En ese mismo año se reportaron otros trabajos donde se describe un nuevo soporte de Al, a partir de la hidrólisis in situ del TMA en mesoporos de malla molecular de sílice MCM-41, utilizados en la co-oligomerización de etileno y propileno con ansa-metalocenos mostrando actividades de hasta 4.45×10^6 g(por mol de Zr)h⁻¹ después de 75 min de reacción.⁴¹ La heterogenización de los catalizadores sintetizados in situ en el soporte polimérico resultó ser un método muy efectivo en relación a que el sistema catalítico se encuentra unido al soporte polimérico mediante enlaces covalentes, sin embargo, estos métodos de heterogenización involucran rutas de síntesis muy largas y difíciles de reproducir, lo cual las hace ser poco prácticas para este tipo de aplicaciones.

En el 1999 Mullen y Klapper también reportaron el uso de poliestireno (PS) entrecruzado con grupos ciclopentadienilos unidos a zirconocenos en la polimerización de etileno, el PS fue tratado con MAO durante 30 min, las actividades catalíticas obtenidas se encontraron en un rango de 500-6600 kg(PE)/(mol Zr*h*bar) con relaciones Al/Zr de 300-2000 y las dispersidades de 2.9-3.4.⁴² Estos mismos sistemas fueron usados posteriormente en la copolimerización de etileno con 1-hexeno.^{42,43} Consecutivamente estudiaron la inmovilización de metalocenos en soportes poliméricos sin uniones covalentes, donde lograron heterogenizar un metaloceno activado con MAO en un poliestireno entrecruzado tratado previamente con MAO. El sistema resultó ser útil en la polimerización de propileno, el cual generó actividades catalíticas por arriba de los 8,000 kg PP/(mol Zr h bar) similares a las mostradas con el catalizador empleando sílice como soporte.⁴³ Siguiendo esta vía Wang y col. reportan el uso de ciclopentadienos unidos a poliestireno en presencia de zirconoceno. Los resultados de la polimerización de olefinas mostraron que altos grados de entrecruzamiento del soporte en el sistema catalítico tenían efectos negativos en el comportamiento catalítico. Los perfiles de velocidad de polimerización

presentaron una iniciación lenta y un aumento estable en la actividad de polimerización.⁴⁴ En estudios recientes se reportó también la formación de fibras de polietileno usando soportes poliméricos obtenidos por electrospinning de una mezcla de alcohol polivinílico y nanopartículas de poliestireno funcionalizadas, donde las partículas poliméricas fueron obtenidas como fibras siguiendo la réplica de las partículas del catalizador soportado en nanofibras.⁴⁵

Consecutivamente en 2001 Klapper y colaboradores reportaron el uso de surfactantes anfifílicos con cadenas de Poli(óxido de etileno) (PEO) y grupos estirénicos, los grupos estirénicos fueron probados como grupos funcionales terminales y como PS en bloque. Ambos surfactantes fueron utilizados para formar nanoestructuras entrecruzadas con DVB mediante polimerización en emulsión, donde el sistema catalítico MAO/Metaloceno fue soportado en el látex obtenido vía emulsión para la polimerización de etileno. Los polietilenos sintetizados por este método, en ambos sistemas mostraron actividades catalíticas y densidades de masa aparente cercanas (370 y 380 g/L) no obstante, el sistema con PS generó polietilenos de menor dispersidad y masas molares ligeramente superiores a los obtenidos empleando solo estireno.⁴⁶

El Poli(estireno-co-divinilbenceno) de morfología esférica y el (N,N-dimetilamino)metilo-Poli(estireno-co-divinilbenceno) tipo gel, fueron utilizados para encapsular el sistema catalítico constituido por el metaloceno y N-Dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)borato como cocatalizador, a través de un proceso de hinchamiento-encogimiento. Los soportes basados en Poli(estireno-co-divinilbenceno) mostraron altas actividades en la polimerización de etileno y en la copolimerización de etileno/1-hexeno, comparables con los sistemas soportados en partículas inorgánicas como la sílice.⁴⁷

Las partículas provenientes del látex de Poli(estireno-acrilato de etilo-ácido acrílico) [P(St-EA-AA)], de morfología porosa, fueron usadas para inmovilizar metalocenos, donde los polietilenos obtenidos empleando este tipo de soportes mostraron bajas densidades de masa aparente, lo cual atribuyeron a la baja actividad del sistema soportado, causada por los grupos ácido acrílico los cuales en exceso, desactivan al metaloceno.⁴⁸

Posteriormente, Cramail y col. estudiaron poliestirenos de estructura tipo estrella, de ramificaciones funcionalizadas con ácido benzoico (BA) o benzofenona, los cuales en

presencia de trimetilaluminio (TMA) dieron lugar a la formación de MAO in situ, al reaccionar con el BA o benzofenona presentes. Las partículas de poliestireno funcionalizadas con MAO (producidas in situ) fueron evaluadas como soportes poliméricos, de catalizadores de coordinación en la polimerización de etileno, obteniendo nanopartículas de polietileno esféricas.¹

Por otra parte, y para finalizar este apartado se encontraron reportes del uso de microesferas de poliuretano poroso (PU) sintetizadas vía emulsión, que fueron evaluadas como soportes de metallocenos activados con MAO. Los valores de las actividades catalíticas y dispersidades obtenidas por GPC, demostraron que existe una correlación con el área superficial de las microesferas de PU, donde el aumento del área superficial generó mayor actividad catalítica pero dispersidades muy altas de 17, no obstante, también se observó que algunos los polietilenos sintetizados mostraron morfología esférica.⁴⁵

2.8.3 Micelas poliméricas como soporte de catalizadores de coordinación

Con base en los estudios anteriores, Cramail y col.² reportaron el uso de soluciones poliméricas micelares de PS alfa-funcionalizado con ácido benzoico, cuyos oligómeros anfifílicos de masa molar de 3500 g/mol, y dispersidad de masas de $\bar{D} = 1.1$, se auto-ensamblaron formando arreglos micelares en soluciones de tolueno. Las soluciones fueron tratadas con trimetilaluminio (TMA), formando MAO in situ, al ser hidrolizado con los grupos terminales de ácido benzoico del polímero. La formación in situ de MAO mediante esta reacción, se conoce como ruta no-hidrolítica, y ha sido reportada entre el TMA y su reacción con grupos ácidos o acrilatos. Las polimerizaciones de etileno estudiadas en este tipo de soportes, mostraron altas actividades catalíticas, del orden de 2500 kg PE/(mol Fe* h*bar), obteniendo partículas esféricas de polietileno de tamaño milimétrico.

En otras investigaciones, Cramail y colaboradores, reportaron el uso de esta misma metodología para auto-ensamblar partículas de poliisopreno funcionalizado con terminaciones benzofenona, a fin de lograr arreglos micelares impregnados con MAO en el núcleo de las micelas, con la finalidad de soportar los complejos MeDIP(2,6-iPrPh)₂FeCl₂, dibromuro de níquel(II) N,N'-bis(2,6-dietilfenil)-2,3-(naftaleno-1,8-dilo)-1,4-diazabuta-1,3-dieno), y el dicloruro bis(indenil)zirconoceno. Los compuestos fueron activados con el

MAO contenido en las micelas, y mostraron alta actividad catalítica en la polimerización de etileno, obteniendo partículas de 5 a 80 μm de tamaño y de morfología esférica.⁴⁹

De acuerdo a lo reportado sobre las soluciones micelares de polímeros anfifílicos, útiles como soportes poliméricos de sistemas catalíticos de coordinación, se ha considerado que este tipo de rearrreglos poliméricos forma nanopartículas en solución, capaces de encapsular los catalizadores, por lo que han sido llamados también “nanoreactores poliméricos”.

En el presente trabajo de tesis, se investigó el uso de diferentes poli(alquilmecrilatos) con sustituyentes alquilo de diferentes tamaños en la formación de estabilizaciones coloidales en presencia de MAO, capaces de formar nanoreactores para el soporte o encapsulamiento de sistemas catalíticos basados en zirconocenos. Los poli(alquilmecrilatos) que fueron probados como “nanoreactores”, son homopolímeros de masa molar y distribución de masas molares controladas, obtenidos mediante la técnica de polimerización controlada RAFT, en una estancia de investigación realizada en el Instituto de Química Orgánica y Macromolecular de la Universidad de Jena, en Jena Alemania.

La capacidad de autoensamblaje de los diferentes polímeros o copolímeros anfifílicos, depende principalmente de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes, y también del control de la masa molar y su distribución de masas molares. Los polímeros de este tipo son comúnmente obtenidos por diferentes técnicas de polimerización controlada, como la polimerización tipo RAFT (Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer) la cual se describe a continuación.

2.9 Polimerización RAFT

2.9.1 Generalidades de la técnica RAFT

La polimerización RAFT (Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer Polymerization), es una técnica que involucra la polimerización por radicales libres convencional de un monómero sustituido en presencia de un agente apropiado de transferencia de cadena (Agente RAFT o CTA). Mediante esta técnica se requiere la presencia de reactivos capaces de desactivar reversiblemente los radicales propagantes, los cuales, al igual que la mayoría de las cadenas vivientes, son mantenidos en forma

durmiente y en condiciones de reacción que soportan un rápido equilibrio entre las cadenas activas y durmientes. En el proceso RAFT este equilibrio se logra utilizando como agentes RAFT compuestos ditioéster. El radical de propagación se agrega al centro del tiocarbonil de azufre del ditioéster, para producir un radical intermedio en el carbono central.^{50,51}

2.9.2 Mecanismo de polimerización RAFT

En la figura 2.7 se presentan las etapas del mecanismo de polimerización RAFT.^{50,51} La iniciación procede cuando el iniciador en forma de radical ($I\bullet$), proveniente de una reacción de descomposición térmica, reacciona con el monómero (M) para generar el primer radical propagante ($P_n\bullet$). En este punto se inicia la transferencia de cadena reversible con un equilibrio entre la adición del $P_n\bullet$ al $C=X$, el cual es el doble enlace reactivo del agente RAFT. Z es un grupo elegido para dar al agente de transferencia 1 y 3 una reactividad apropiada con respecto a la del monómero(s) y estabilidad para el intermediario (2). R es el grupo saliente del agente RAFT inicial, que debe ser capaz de reiniciar la polimerización para que la transferencia de cadena sea eficaz, por lo que debe convertirse rápidamente en una especie de propagación $R\bullet$. Con el ataque al doble enlace (1) se forma un intermediario (2) con un carbono central en forma de radical, donde la formación de un enlace sigma entre el carbono central y A es inminente debido al débil enlace simple con el grupo R . Con la finalidad de que el producto de transferencia de cadena (3) también sea un agente RAFT, X y A por lo general son idénticos comúnmente son azufre o un metileno, aunque se han probado diferentes compuestos. El acoplamiento y disociación reversible entre las especies 2 y 3 es necesario para que permanezca el carácter viviente del sistema, por lo que las especies durmientes son mantenidas en alta concentración.

La reiniciación ocurre cuando el radical $R\bullet$ ataca el monómero M para formar la especie activa $R-M\bullet$ que se propaga hasta formar un polímero de longitud m ($P_m\bullet$). El equilibrio de la cadena permanece en función de la especie (4), y $P_m\bullet$ reacciona con el agente de transferencia generando un intermediario con dos cadenas de polímero de diferente longitud de cadena (5). Posteriormente, la cadena de polímero P_n es desprendida del agente RAFT para formar nuevamente la especie propagante $P_n\bullet$ (6), y la terminación por acoplamiento radical-radical ocurre por unión de dos cadenas de polímero $P_n\bullet$ y $P_m\bullet$.

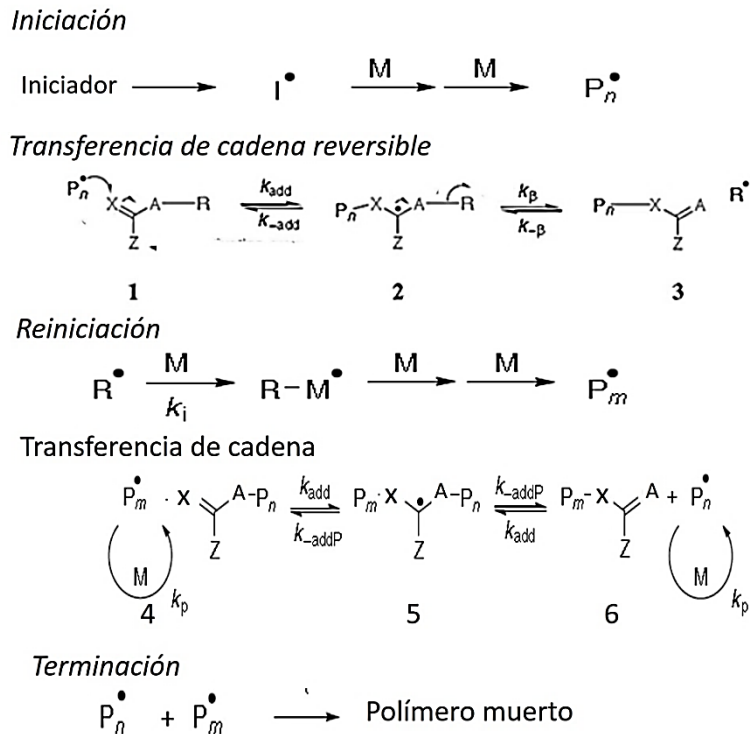


Figura 2.7 Representación esquemática del mecanismo de polimerización RAFT con las etapas de iniciación, propagación, transferencia de cadena reversible, reiniciación, equilibrio de la cadena y terminación.⁴⁹

2.9.3 Agente RAFT

El uso del agente RAFT adecuado, permite la síntesis de polímeros con alto grado de funcionalidad y masas molares controladas con distribuciones estrechas. La elección del agente RAFT dependerá del monómero a polimerizar y de los grupos R y Z (Figura 2.7). Es importante advertir que los agentes de RAFT más propensos a provocar retardos de velocidad y efectos de inhibición, son aquellos que llevan grupos Z que estabilizan más eficazmente los radicales del aducto. Además del grupo Z, el grupo R desempeña un papel importante en la determinación de la cinética de polimerización temprana (pre-equilibrio), ya que el grupo R co-determina la estabilidad del radical del aducto de pre-equilibrio y debe iniciar eficazmente el crecimiento macromolecular. Los compuestos tiocarbonilos [ZC(=S)SR] son ampliamente usados como agentes RAFT, de los cuales existe una amplia investigación sobre su uso para estos fines, donde los más comúnmente utilizados son los compuestos tritiocarbonatos, xantatos, y ditiocarbamatos, entre muchos otros.^{50,51}

3 JUSTIFICACIÓN

El estudio de sistemas catalíticos altamente activos en la polimerización de etileno es a la fecha un tema de constante estudio, ya que el polietileno es el termoplástico de mayor consumo en el mundo. El control de la morfología de este polímero sintetizado en “slurry” ha sido también ampliamente estudiado, ya que los catalizadores solubles, como los metallocenos, requieren ser heterogenizados o soportados para su aplicación a mayor escala.

Se han estudiado diferentes métodos para la heterogenización de metallocenos y sus derivados, siendo la heterogenización en soportes inorgánicos el más adecuado, aunque todavía se generan ciertas cantidades de partículas finas, por la lixiviación o desorción del catalizador durante la polimerización. El método de soporte en sílice es un proceso aún patentado por varias compañías, lo cual restringe su uso, debido a su alto costo por derecho de patentes. Debido a esto se han buscado nuevos métodos de heterogenización de los metallocenos, fuera del dominio de las patentes vigentes, que proporcionen morfología y densidad de masa aparente similar a la producida con los soportes inorgánicos, principalmente en la síntesis de polietilenos lineales. Por lo anterior en este trabajo se propone el uso de poli(alquilmacrilatos) como estabilizadores de sistemas zirconoceno/MAO para llevar a cabo la polimerización de etileno en fase heterogénea.

4 HIPÓTESIS

Poli(alquilmacrilatos) sintetizados mediante métodos de polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP), dispersos en un disolvente no polar (hexano), serán capaces de estabilizar un compuesto altamente electrofílico poco soluble en el medio, tal como el MAO, co-catalizador utilizado en la producción de HDPE. La parte polar del polímero constituida por grupos éster, será la que encapsule al MAO mediante interacciones electrostáticas, formando los núcleos de las partículas con arreglos tipo micelares. . El MAO presente en las nanoestructuras poli(alquilmacrilato)/MAO atraerá al metalloceno y formará el sistema catalítico zirconoceno/MAO soportado en un poli(alquilmacrilato). El sistema poli(alquilmacrilato)/MAO/Zirconoceno podrá ser

activo en la polimerización de etileno en fase heterogénea, formando “nanoreactores poliméricos” (Figura 4.1).

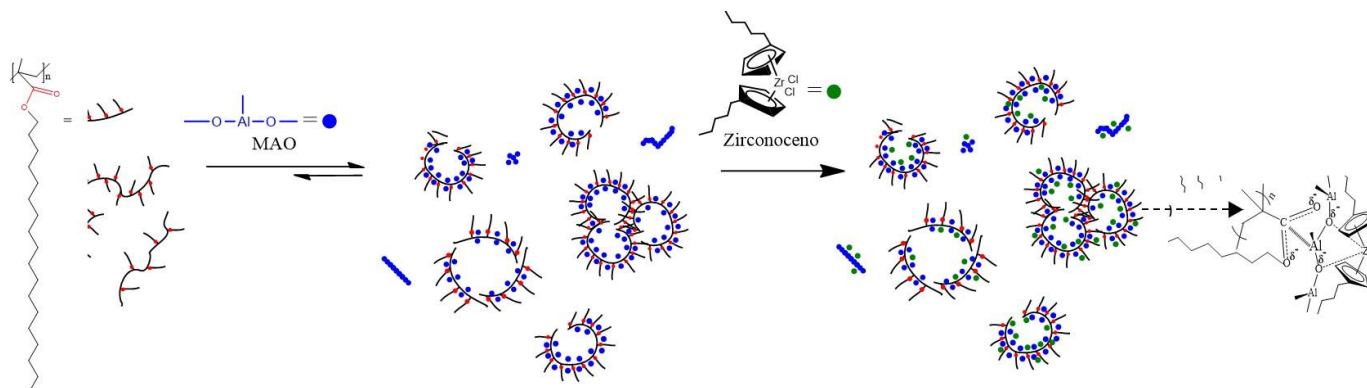


Figura 4.1 Representación esquemática de la estabilización de nanoestructuras poli(alquilmacrilato)/MAO/Zirconoceno.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Estabilización de metallocenos en sistemas poli(alquilmacrilatos)/MAO para la polimerización de etileno en fase heterogénea.

5.2 Objetivos particulares

- Determinación de la distribución y tamaños de partícula mediante DLS, de tres poli(alquilmacrilatos) con sustituyentes de cadena larga, de masa molar y dispersidad controlada $\mathcal{D} = 1.1-1.4$, en hexano a temperatura ambiente.
- Estabilización de MAO en los poli(alquilmacrilatos) y su caracterización por DLS y TEM.
- Estabilización de los sistemas catalíticos basados en Zirconoceno/MAO en los poli(alquilmacrilatos), utilizando el zirconoceno $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$ y su caracterización por RMN.
- Polimerizaciones de etileno en fase heterogénea con los sistemas catalíticos estabilizados, a condiciones de temperatura y presión de etileno determinadas.

- Caracterización de los polietilenos obtenidos con los soportes poli(alquilmecrilatos) por cromatografía por exclusión de tamaño (SEC), DSC y SEM, así como la determinación de su densidad de masa aparente.

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Reactivos y equipos

6.1.1 Reactivos

- Polihexilmetacrilato (librería de polímeros de la Universidad de Jena)
- Polilaurilmetacrilato (librería de polímeros de la Universidad de Jena)
- Poliesterilmetacrilato (librería de polímeros de la Universidad de Jena)
- Dicloruro de *bis*(n-butil-ciclopentadienil)zirconoceno (Strem)
- Metilaluminoxano MMAO 7 % peso en tolueno (Sigma-Aldrich)
- Tri-*isobutil*aluminio TIBA 25 % peso (Sigma-Aldrich)
- Hexano anhidro (Sigma-Aldrich)
- Heptano anhidro (Sigma-Aldrich)

6.1.2 Equipos

- Reactor Parr de 600 mL
- Baño de Ultrasonido Branson 2800 (240 W)
- SEC (Cromatógrafo de Permeación en Gel Alliance GPV 2000)
- DSC (TA Instrument 2920 modulated)
- SEM (Scanning Electron Microscopy) Quanta 200
- TEM (Transmission Electron Microscopy) TITÁN 80-300 kV
- DLS (Dynamic Light Scattering) Nanotracs Wave
- Chemspeed Accelerator VLT-100

6.2 Purificación de disolventes

La purificación de los disolventes grado anhidro, se llevó a cabo adicionando 100 g de malla molecular por litro de disolvente (previamente deshidratada a 300°C durante 6 hrs). Después de la adición de la malla, el disolvente se burbujeó con una corriente ligera de argón durante 12 hrs. El MAO, TIBA y el zirconoceno fueron usados tal y como se recibieron.

6.3 Síntesis de poli(alquilmacrilatos) vía RAFT.

Los poli(alquilmacrilatos) fueron sintetizados vía RAFT en masa, en un equipo de química combinatoria Chemspeed, dentro de un sistema de 4 reactores en serie de 75 ml mostrado en la figura 6.1 y descrito en la sección 6.8. En la síntesis de los poli(alquilmacrilatos) se empleó como iniciador el 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) conocido como VAZO 88 y como agente RAFT el 4-ciano-4 [(dodecilsulfoniltiocarbonil)sulfonil] ácido pentanoico. Los monómeros utilizados fueron el Estearil macrilato, Lauril macrilato y Hexil macrilato. En un experimento típico, se pesaron las cantidades establecidas del iniciador, agente RAFT y el monómero, posteriormente se desoxigenaron con N₂, y la reacción se llevó a cabo a 90°C por 10 hrs. Concluida la reacción los polímeros fueron precipitados en metanol a 0°C por tres veces y secados a vacío empleando un rotavapor.

6.4 Preparación de las soluciones de poli(alquilmacrilatos) y estabilización del MAO

Los poli(alquilmacrilatos) fueron disueltos en 15 mL de hexano o heptano según sea el caso, en un schlenk de 100 ml, variando la concentración de 2 a 12 mg/ml. Las soluciones se agitaron durante 4 horas con agitador magnético, y posteriormente fueron caracterizadas por DLS a temperatura ambiente. Para cada poli(alquilmacrilato), se seleccionó la concentración a la cual se forman dispersiones de partículas nanométricas entre 2.5 – 7 nm, las cuales posteriormente se utilizaron para las pruebas de estabilización del MAO, como se indica a continuación.

A 15 ml de la dispersión en hexanos o heptano, del correspondiente poli(alquilmacrilato), se adicionaron 0.15 mL de MAO al 7% en tolueno. La adición se llevó a cabo lentamente agregando una gota cada 10 minutos, a temperatura ambiente, y posteriormente la mezcla se agitó por 12 hrs. Después de este tiempo, las soluciones se pasaron a través de un filtro de membrana de teflón de 0.25 micras, y se analizaron por DLS, siguiendo el mismo procedimiento para el análisis de las soluciones iniciales en hexanos o heptano. Las dispersiones también se analizaron por TEM en muestras secas, mediante la tinción con OsO₄.

6.5 Estabilización del MAO en soluciones de poli(alquilmacrilato) en reactor de polimerización

Una vez curado el reactor (ver sección 6.9) bajo atmósfera de argón, se disminuyó la temperatura a 40°C y se cargó con hexano (142-145 mL). Posteriormente se adicionó la cantidad correspondiente del poli(alquilmacrilato) disuelto en 5-8 mL del mismo disolvente, con un volumen total de 150 mL en el reactor, obteniendo diferentes concentraciones de 2.5, 4, 5 y 8 mg/ml. La solución permaneció en agitación por 30 min, y posteriormente se adicionaron 2 mL de Triisobutilaluminio, TIBA (el cual funge como purificador del medio continuo, del poli(alquilmacrilato) y del monómero). La mezcla se agitó por 1 hr a 70 °C en atmósfera de etileno, y después de este tiempo se adicionaron 0.7 mL de MAO al 7% en tolueno, dejándose otra hora en agitación a 1000 rpm.

6.6 Activación del metaloceno en el schlenk

La cantidad correspondiente de dicloruro de *bis*(*n*-butil-ciclopentadienil)zirconoceno ($n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$) se disolvió en 6 mL de hexano y posteriormente a esta solución se adicionó la cantidad de MAO necesaria para obtener una relación Al/Zr de 550-600. La solución de metaloceno activado con MAO fue posteriormente transferida al Schlenk que contiene la solución de poli(alquilmacrilato)/MAO en hexanos, utilizando una jeringa de 10 ml con lock, y la mezcla se mantuvo en agitación por 10 min. Posteriormente, toda la mezcla se inyectó al reactor previamente curado (con 2 ml de TIBA), saturado de etileno, a 70°C y cargado con 150 mL de Hexano. Una vez adicionado el sistema catalítico, la polimerización inicia, abriendo la válvula de etileno, establecido a una presión de 42 psi, como se describe en la sección 6.9 (polimerización de etileno).

6.7 Activación del metaloceno en el reactor

Transcurrida la etapa de estabilización del MAO en el reactor, descrita en la sección 6.5, por separado, se realizó la activación del zirconoceno en un Schlenk de 100 ml, utilizando la cantidad correspondiente de Zirconoceno y MAO para obtener una relación de activación Al/Zr = 557-560. El sistema catalítico activado, fue dispersado por 10 min en ultrasonido, e inyectado al reactor para llevar a cabo la polimerización de etileno, como se describe en la sección 6.9.

6.8 Descripción del equipo de química combinatoria hemspeed y del reactor de polimerización de etileno

Los poli(alquilmecrilatos) fueron sintetizados en un equipo Chemspeed VLT-100 (ver figura 6.1) dentro de un sistema de 6 reactores en serie de 60 ml, el cual se describe a continuación.

Descripción

- La plataforma estándar y típica de Accelerator se compone de:
- Carro con campana autocontenida para atmósfera inerte
- X, Y, Z, α - robótica con interfaz de intercambio de herramientas
- Gabinete electrónico (parte inferior en la parte posterior del instrumento)
- Gabinete de instalación (parte inferior en la parte frontal del instrumento para SLT)
- IPC (PC industrial) en el armario electrónico
- Bandeja de recepción, de acero inoxidable (1.2006m x 0.372m)
- Inertización combinada con ventilación

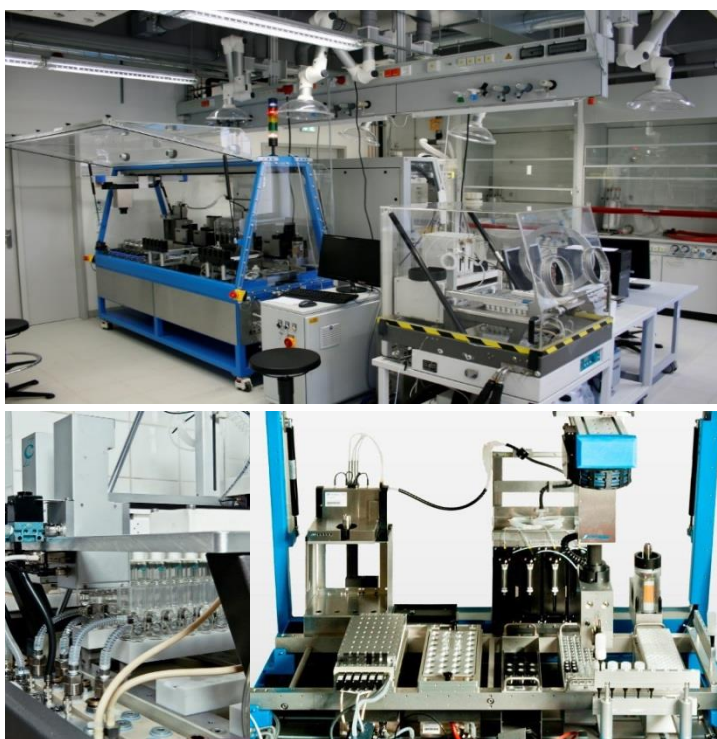


Figura 6.1 Equipo de Química combinatoria Chemspeed

Las reacciones de polimerización de etileno se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600 mL equipado con todos los aditamentos necesarios para trabajar en atmósfera inerte (Figura 6.2).

El reactor cuenta con:

- A. Un vaso de vidrio de 600 mL
- B. Baño de calentamiento.
- C. Sistema de agitación mecánica, con sello magnético.
- D. Columna de adición de disolventes y de “scavenger” o purificador del sistema (TIBA).
- E. Medidor de flujo digital.
- F. Manómetro para medir la presión dentro del reactor.
- G. Entradas de Ar/vacío al reactor como medida de protección para el sistema catalítico.
- H. Termopar
- I. Sistema de adquisición de datos con software Labview

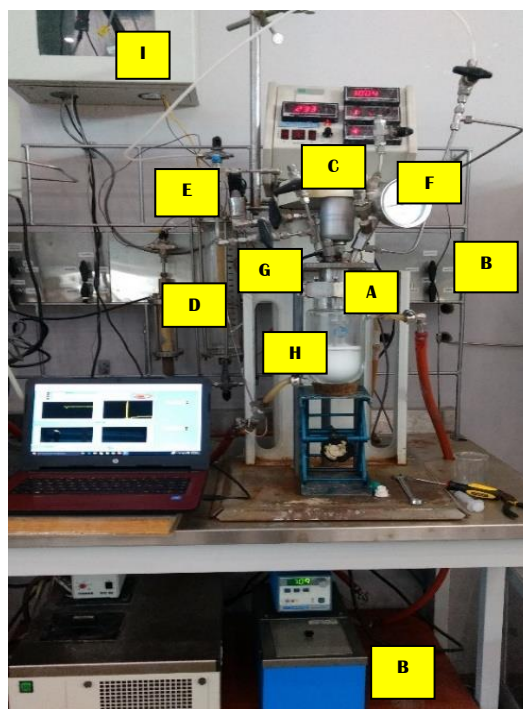


Figura 6.2 Componentes del reactor de polimerización

6.9 Polimerización de etileno

Para cada experimento de polimerización, se lleva a cabo primeramente el curado del reactor, sometiéndolo a vacío a una temperatura de 90°C (curado térmico) durante una hora a fin de eliminar las trazas de humedad, y posteriormente se enfría aplicando tres ciclos de vacío-Ar. Después el reactor se carga con la cantidad correspondiente de disolvente (150 ml de hexanos) y se adicionan 2 ml de TIBA, como “scavenger” purificador del medio de reacción. La temperatura se establece en 70°C, y la mezcla se agita a 500 rpm durante 30-40 min, saturando el disolvente con el monómero (etileno), a la presión que se utilizará en la polimerización (42 psi). Después de este procedimiento de purificación, se adiciona el catalizador previamente activado, como se describe en la sección 6.7

Una vez inyectado el sistema catalítico al reactor, este es saturado a 42 psi de etileno, y ajustado a una agitación de 1000 rpm y 70°C. En este punto se inicia la reacción manteniendo estas condiciones por una hora, donde el consumo de etileno es registrado con un medidor de flujo conectado a un sistema de adquisición de datos. El comportamiento cinético de la polimerización se obtiene graficando el consumo de etileno, con respecto al tiempo, obtenido del sistema de adquisición de datos mediante el software

Labview, donde además del consumo de etileno se registra la temperatura del reactor durante la polimerización.

Una vez concluida la polimerización se adicionan 20 ml de metanol acidificado (90% metanol- 10% ácido clorhídrico) al reactor, y se agita bajo atmósfera inerte, a fin de desactivar el catalizador que no reaccionó. Posteriormente el polímero se precipita en 400 ml de metanol y se coloca en un vaso de precipitados en agitación por 30 minutos, consecutivamente se filtra y se lava dos veces más con 200 ml de metanol, a fin de eliminar los residuos de ácido. Por último, el polietileno se seca en estufa de vacío a 60 °C por seis horas. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por GPC, DSC, SEM, y se determinó su densidad de masa aparente por gravimetría.

6.10 Técnicas de caracterización química y fisicoquímica de los homopolímeros y los polietilenos

6.10.1 Resonancia magnética nuclear (RMN).

El análisis por RMN de ^1H fue llevado a cabo en un espectrómetro modelo Ascend de 400 MHz marca Bruker. Para el análisis de los homopolímeros basados en acrilatos, se pesaron 50 mg de Poli(alquilmacrilato), y se disolvieron en 0.6 ml de tolueno deuterado, previamente desgasificado en vacío/Ar, posteriormente, la solución fue introducida bajo atmósfera de Ar en un tubo de resonancia con válvula. Para el estudio de la interacción del sistema catalítico con los poli(alquilmacrilatos), se utilizó el mismo tubo de RMN adicionando MAO y posteriormente el zirconoceno dentro de una caja de guantes, y en cada paso, la solución fue analizada por RMN de ^1H .

6.10.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Esta técnica (DSC por sus siglas en inglés: differential scanning calorimetry) permitió detectar los procesos como la fusión (T_m), y el porcentaje de cristalización. La medición se llevó a cabo con 8 ó 6 mg de muestra, bajo una rampa de calentamiento de 10 °C/min., desde 0 °C hasta 160°C. Las muestras se corrieron bajo atmósfera de Ar, en un equipo DSC TA Instrument 2920 modulated.

6.10.3 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

Mediante cromatografía de exclusión de tamaño, SEC (size exclusion chromatography) se determinaron las masas molares y dispersidades de los polímeros sintetizados en este trabajo.

Las masas molares de los poli(alquilmecrilatos) se determinaron a temperatura ambiente en un GPC equipado con un controlador de marca Shimadzu SCL-10, una bomba LC-10AD, un detector de índice de refracción RID-10A y una columna pre/lineal S de Estireno-divinilbenceno (SDV) de Polymer Standard Service GmbH Mainz (PSS) a 50 ° C [eluyente: cloroformo: trietilamina: iso-propanol (relación 94: 4: 2); caudal de 1 ml min⁻¹]; las masas molares fueron relativas a una curva de calibración lineal preparada a partir de una serie de estándares de poli(metil metacrilato) (PMMA) de baja dispersión (Đ).

Las masas molares de los polietilenos de alta densidad, se determinaron mediante GPC de alta temperatura en un cromatógrafo de permeación en gel Alliance GPV 2000 a 140°C a una velocidad de flujo de 1 mL/min. y un volumen de inyección de 200 μL. Los detectores usados fueron el índice de refracción (IR) y el detector viscosimétrico (VISC). Para la preparación de la muestra se pesaron 20 mg de muestra y se usó como eluyente 1,2,4-Triclorobenceno (TCB) posteriormente se procedió a calentar a 170°C por 1 hr. Al finalizar dicho tiempo la solución se pasó por un filtro de 0.450 nm para analizar la muestra en el equipo ya mencionado.

6.10.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido, SEM (scanning electronic microscopy), por sus siglas en inglés, es una técnica que permite obtener conocimiento preciso de la morfología superficial en sólidos. La muestra seca se barre mediante un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de este barrido se producen diversos tipos de señales en la superficie.

La muestra de polietileno fue suspendida en metanol por 30 min, concluido este tiempo, se tomó una alícuota de polímero y se colocó en un portaobjetos de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente. Posteriormente el polímero se recubrió con una fina capa de Au-Pd antes de ingresar al equipo. La medición fue llevada a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca TOPCON serie SM-510.

6.10.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopia electrónica de transmisión, TEM (transmission electron microscopy) por sus siglas en inglés, fue realizada en un microscopio FEITITAN operado a 300 Kv. Los elementos presentes en la muestra fueron analizados usando espectroscopia de energía dispersiva, EDS (energy dispersive spectroscopy) integrada al TEM. La muestra de poli(alquilmacrilato)/MAO fue preparada y agitada por 12 hrs en atmosfera inerte en heptano, al término de este periodo de tiempo se sumergió una celda de Ni con malla 200 de lacey carbon sobre la muestra, para posteriormente ser secada y teñida químicamente con vapores de OsO₄ por 36 min.

6.10.6 Dispersión dinámica de luz. (DLS).

La técnica de dispersión dinámica de luz, DLS (dynamic light scattering), por sus siglas en inglés, fue llevada a cabo en un Nanotracs Wave de Microtracs (ángulo de 180°, laser diodo con nominal de 3mW a 780 nm). Esta técnica permitió realizar la determinación de los diámetros hidrodinámicos y distribuciones de las partículas investigadas en este trabajo. Como ya ha sido reportado⁵², el fotodetector acoplado al equipo, se encuentra a una distancia R del origen, y detecta el campo disperso, produciendo fotopulsos a una velocidad de conteo (fluctuante) I (t), la intensidad I (t) obtenida está relacionada con el campo eléctrico incidente E_i, por el movimiento Browniano de las partículas en función del tiempo que permite el cálculo de los coeficientes de difusión de las partículas presentes en la muestra, estos son algunos aspectos que son involucrados en esta técnica de caracterización y que requieren de diversas operaciones matemáticas complejas. Por lo anterior es importante mencionar que la sensibilidad y confiabilidad de los valores obtenidos por esta técnica están sujetos a diversas limitaciones⁵³, entre ellas que las partículas grandes correspondientes a polvo o suciedad puedan ser contabilizadas durante el análisis y se inclusive se les otorgue mayor peso que las existentes en la muestra, la sedimentación de las partículas densas, la pérdida de resolución cuando la muestra cuenta con poblaciones muy espaciadas, y la dispersión de luz múltiple, la cual se produce cuando la luz dispersada de una partícula se dispersa por otra antes de llegar al detector, no obstante, con base en los diversos reportes ya citados en las secciones 2.8.2 y 2.8.3, los

cuales emplean esta técnica de caracterización se hizo uso de ella para la caracterización de la interacción de los poli(alquilmecrilatos) con y sin MAO.

7 RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados de este trabajo se presentan y se discuten iniciando con la síntesis vía RAFT de los poli(alquilmecrilatos), que fueron probados como soportes de los sistemas catalíticos basados en zirconoceno/MAO. El primer lote de poli(alquilmecrilatos) fue empleado para pruebas preliminares, los cuales fueron obtenidos de la librería de polímeros de la Universidad de Jena Alemania. La síntesis fue llevada a cabo por la estudiante de doctorado Alba Nidia Estrada Ramírez, en su estancia de investigación, bajo la dirección del Dr. Carlos Guerrero Sánchez, investigador del *Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie* (Instituto de Química Orgánica y Macromolecular, de la Universidad de Jena, Alemania). Una vez seleccionados los poli(alquilmecrilatos) que mostraron mejores resultados en la estabilización del MAO, y el sistema catalítico, se realizó otra estancia por cuatro meses en el mismo Instituto de Química Orgánica y Macromolecular, de la Universidad de Jena, para llevar a cabo la síntesis a mayor escala de los poli(alquilmecrilatos) requeridos para el presente estudio, también se llevó a cabo la síntesis de dos series de poli(alquilacrilatos) que serán postulados en el trabajo futuro. La etapa de estabilización del MAO y del sistema (zirconoceno/MAO), así como la determinación del método de activación y polimerización de etileno, se estudió en el CIQA, además del estudio químico por RMN de la interacción de los poli(alquilmecrilatos) con el MAO y el sistema zirconoceno/MAO.

7.1 Síntesis y caracterización de poli(aquilmecrilatos)

Las tres familias de poli(alquilmecrilatos), poli(hexilmecrilato), poli(laurilmecrilato) y poli(estearilmecrilato), con cadenas alquílicas de seis, doce y dieciocho carbonos, respectivamente, fueron sintetizados vía RAFT en masa, empleando como iniciador el 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) conocido como VAZO 88 y como agente RAFT el 4-ciano-4 [(dodecilsulfoniltiocarbonil)sulfonil] ácido pentanoico. Los monómeros usados fueron el hexil metacrilato, lauril metacrilato y estearil metacrilato, respectivamente, y las síntesis se llevaron a cabo de acuerdo a los parámetros ya establecidos por el grupo del Dr. Carlos Guerrero, para la obtención de diferentes grados de polimerización, utilizando el

equipo de química combinatoria *Chemspeed*, descrito en la parte experimental. Los poli(alquilmecrilatos) obtenidos fueron caracterizados por GPC y RMN, para verificar su pureza. En la tabla 7.1 se presentan los resultados de los polímeros sintetizados con sus correspondientes masas molares, dispersidades y grado de polimerización (\overline{X}_n) calculado de acuerdo con la masa molar correspondiente en relación al peso del monómero.

Tabla 7.1 Poli(alquilmecrilatos) empleados para la estabilización del sistema MAO/Zirconoceno

ID Polímero	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	D	\overline{X}_n
PSMA6	56,100	64,980	1.16	166
PSMA5	28,900	36,200	1.25	85
PSMA4	18,670	23,600	1.25	55
PSMA1	8,900	9,980	1.11	26
PLMA8	50,980	56,060	1.10	200
PHMA6	28,500	31,800	1.11	167
PHMA4	14,080	15,940	1.13	83
PHMA2	8,520	9,680	1.14	50

Como era de esperarse, de acuerdo con el método de síntesis (RAFT), la dispersidad de todos los polímeros es muy cerrada, y los grados de polimerización (\overline{X}_n) de cada tipo de poli(alquilmecrilato) trataron de igualarse (entre cada familia), con la finalidad de comparar su efecto en la estabilización del MAO y los metalocenos. (Sección 7.4). Los espectros de RMN de ^1H de los polímeros mostrados en la tabla 1, se muestran en la sección 7.3 y en el anexo A2.

7.2 Estudio de las soluciones de poli(alquilmecrilatos) con y sin metilaluminoxano (MAO) por DLS y TEM.

Las pruebas preliminares de estabilización de los poli(alquilmecrilatos) analizadas por DLS, fueron llevadas a cabo preparando soluciones a diferentes concentraciones en dos tipos de disolventes inertes (hexanos y heptano) a temperatura ambiente, con la finalidad de determinar la concentración a la cual se forma algún tipo de rearrreglo en solución. En la figura 7.1 se muestran los diámetros hidrodinámicos (D_H) de las partículas de las soluciones evaluadas por DLS en hexanos, partiendo de la concentración a la cual se detectó la formación de nanoestructuras, los tamaños obtenidos son muy pequeños, sus valores varían entre 2 y 7 nm, lo anterior denota la existencia de *random coils* o cadenas

individuales es decir de unímeros y no asociaciones organizadas y cerradas como las estructuras micelares.⁵⁴ Con relación a los tamaños de los poli(alquilmacrilatos) manteniendo el grado de polimerización \overline{X}_n constante, se puede observar que cuando se incrementa el tamaño de la cadena alquímica de estos, el tamaño de las partículas tiende a incrementarse, (ej. en el caso del PSMA, con sustituyente alquílico de 18 carbonos y el PHMA con solo 6 carbonos) sin embargo, el tamaño de partícula es todavía muy pequeño, por lo que se piensa que corresponden a unímeros. De acuerdo a los resultados obtenidos por DLS los poli(alquilmacrilatos) son polímeros que forman dispersiones nanométricas en solventes no polares como hexanos o heptano.

El análisis por TEM de las dispersiones nanométricas del PSMA se muestra en la figura 7.2, cuya micrografía muestra aglomerados de partículas, probablemente debido a que este tipo de polímeros, poli(alquilmacrilatos), no son lo suficientemente polares para mantenerse dispersos después de la evaporación del disolvente cuando se aplica la muestra diluida en la rejilla de Cu/Lacey carbon.

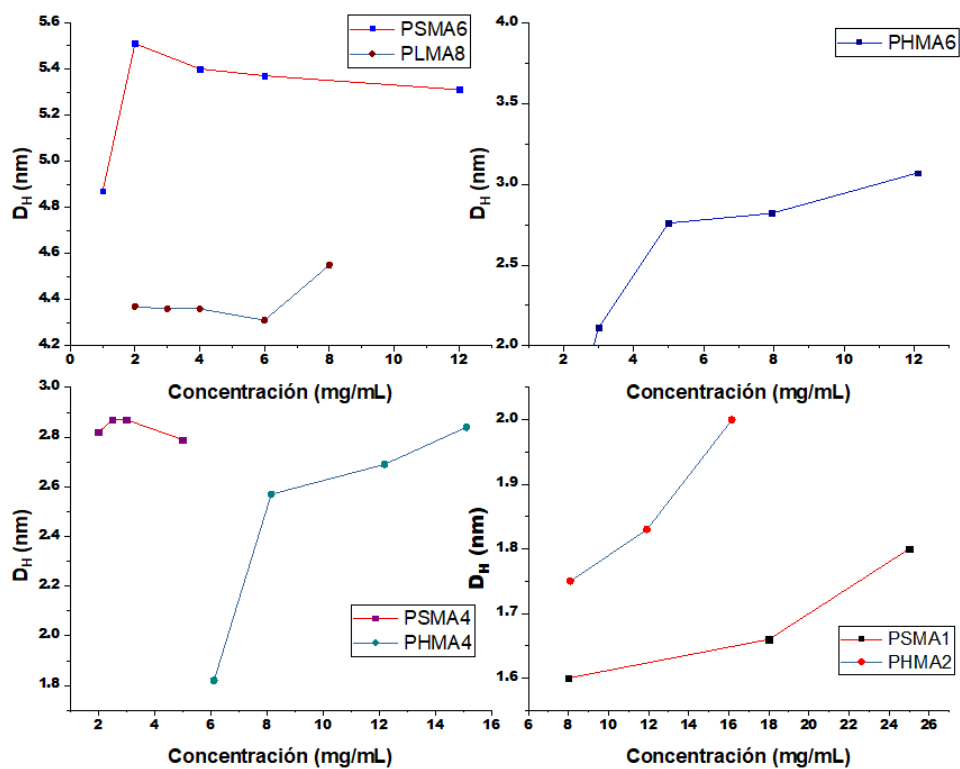


Figura 7.1 Crecimiento de los diámetros hidrodinámicos (D_H) de las nanopartículas de poli(alquilmacrilatos) en función de la concentración, en hexanos a 25°C.

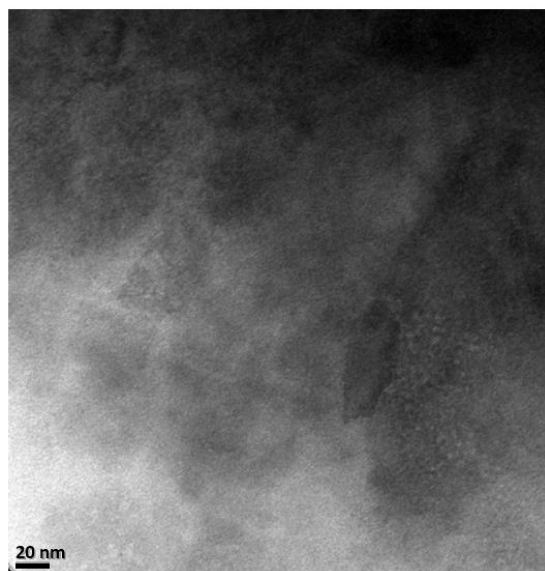


Figura 7.2 Micrografía por TEM de PSMA6 sin MAO en Hexanos a 3 mg/mL.

El estudio de la interacción de los poli(alquilmacrilatos) con MAO, se realizó con las dispersiones poliméricas de los poli(alquilmacrilatos) de mayor masa molar, el PSMA6 (\overline{M}_n 56,100 g/mol, \overline{D} 1.26 y \overline{X}_n 166), PLMA8 (\overline{M}_n 50,980 g/mol, \overline{D} 1.2 y \overline{X}_n 200) y el PHMA6 (\overline{M}_n 28,500 g/mol, \overline{D} 1.11 y \overline{X}_n 167) en hexanos y heptano, por separado. Las dispersiones fueron tratadas con una solución diluida de MAO en tolueno (7 % en peso), adicionado lentamente, en ligero exceso con respecto a los grupos ésteres. La solución se mezcló vigorosamente mediante agitación magnética, durante al menos 12 hrs, para promover la interacción del MAO con los grupos acrilatos del polímero. Después de este tiempo, las soluciones se analizaron por DLS y por TEM, mediante la impregnación de una rejilla de Ni /lacey carbon.

En general las soluciones de los poli(alquilmacrilatos) tratadas con MAO mostraron distribuciones de tamaño de partícula superiores a los mostrados sin la adición de MAO, por lo que se tiene la hipótesis de que la adición de un compuesto altamente electrofílico como el MAO con baja solubilidad en disolventes no polares, al interaccionar electrostáticamente con los grupos ésteres de los poli(alquilmacrilatos) induce al incremento en la polaridad del polímero y favorece un proceso de encapsulación, es decir la incorporación del MAO genera la agrupación de los elementos solvofóbicos, que es contrastada por la diferencia en polaridad con los grupos alquilo sustituidos en la cadena polimérica. Cabe señalar que el MAO presenta una solubilidad de 22.3% y 21.3 % en peso,

en hexanos y heptano⁵⁵, respectivamente. Las agrupaciones en hexanos o heptano podrían ser posibles arreglos micelares tipo micelas invertidas, con núcleos polares ésteres/MAO y corazas de grupos alquilos afines a los disolventes no polares (hexanos y heptano), como se representa en la figura 7.3.

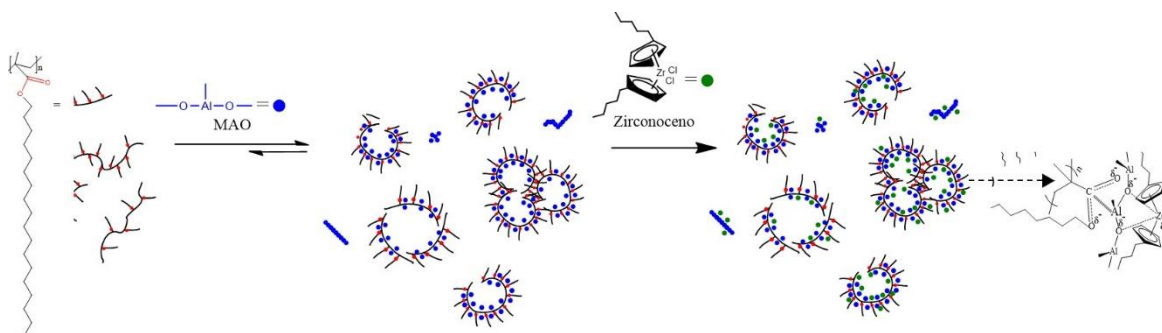


Figura 7.3 Representación esquemática del ordenamiento de la estabilización MAO/Zirconoceno empleando un poli(alquilmetacrilato)

A continuación, se discuten los resultados de los experimentos de DLS y micrografías de TEM probados en este estudio para la estabilización del MAO y el PSMA, PHMA y PLMA (de mayores masas molares). Con base en los siguientes resultados se seleccionaron los poli(alquilmetacrilatos) útiles para la estabilización o encapsulamiento del MAO y el sistema catalítico metaloceno/MAO, los cuales fueron probados en la polimerización de etileno. Los poli(alquilmetacrilatos) seleccionados se sintetizaron a mayor escala en el Departamento de Química Orgánica y Macromolecular, de la Universidad de Jena, en una estancia de investigación en Jena, Alemania, bajo la dirección del Dr. Carlos Guerrero Sánchez.

7.2.1 Caracterización de las soluciones de PSMA y estabilización del MAO.

Los resultados de los análisis por DLS del PSMA6 (\overline{M}_n 56,100 g/mol, D 1.26 y \overline{X}_n 166), a una concentración de 5 mg/ml en hexanos y heptano, se muestran en la figura 7.4. El PSMA6 en ambos disolventes presentó una distribución de partículas monomodal. En hexanos, la distribución de tamaño de partícula mostró mayor amplitud, y mayores tamaños (D_p), en comparación con las partículas de la dispersión analizada en heptano. En general los diámetros promedio de partícula, (6.8 nm en heptano y 10 nm en hexanos) no superan los 10 nm, lo que sugiere que las cadenas de polímero son *random coils* en ambos

disolventes, y que el aumento de los D_p 's en hexanos (Figura 7.4) puede ser causado por la aglomeración de las nanopartículas (unímeros) en el disolvente con menor polaridad.

Las dispersiones de PSMA6 en ambos disolventes, fueron tratadas con MAO a una concentración de 15.35 mmol/ml en tolueno (MAO comercial) adicionándolo lentamente y con agitación vigorosa, con la finalidad de estabilizar las partículas de MAO mediante la interacción con los grupos ésteres del PSMA. Las dispersiones de PSMA6 tratadas con MAO fueron analizadas por DLS en hexanos y heptano (ver figura 7.4), separando las partículas aglomeradas de MAO (que no lograron estabilizarse), filtrando las muestras en un filtro con membrana de teflón de 0.450 μ . Los tamaños y la distribución de la muestra sin filtración representan los diferentes arreglos que ocurren dentro del reactor de polimerización. Los resultados de DLS de las muestras filtradas y sin filtrar en heptano, se presentan en la figura 7.5 donde se pueden observar dos distribuciones de tamaños de partículas del sistema PSMA6/MAO. La distribución monomodal corresponde a la muestra filtrada antes del análisis, mientras que la muestra sin filtrar muestra dos poblaciones, una de mayor intensidad, donde la distribución de menor intensidad está orientada hacia mayores tamaños de partículas (400 nm).

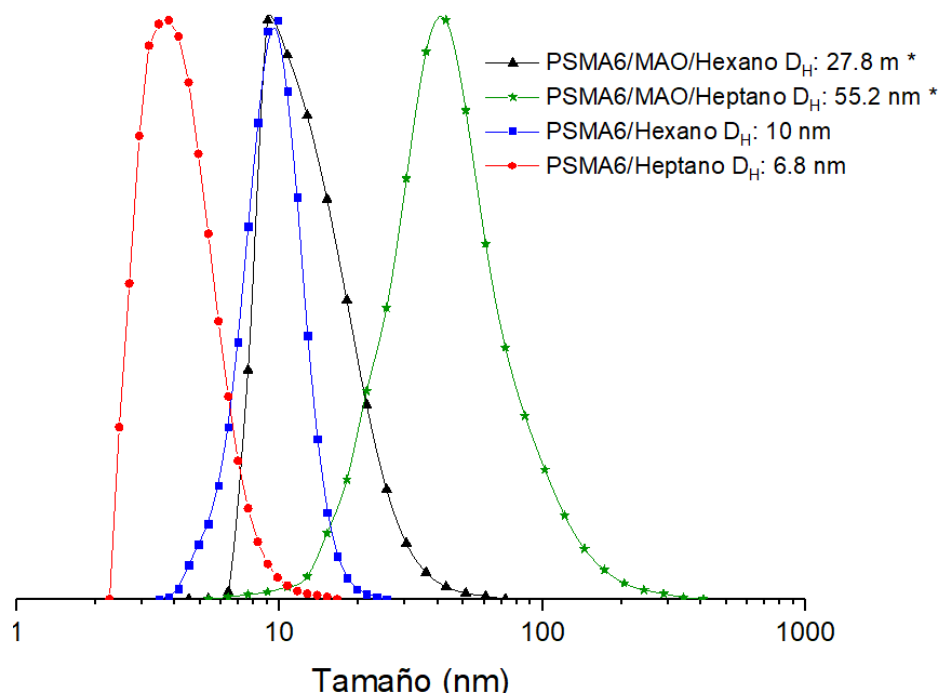


Figura 7.4 Distribución de tamaños de partícula del PSMA6 y PSMA6/MAO en hexanos y heptano por DLS, * muestra filtrada.

El sistema PSMA6/MAO en hexanos muestra un comportamiento similar al observado en heptano, donde la solución filtrada de la figura 7.4 denota una sola distribución de tamaños de partícula que se inclina hacia tamaños de partícula promedio de 27.8 nm, menores a los obtenidos en heptano de 55.2 nm, mientras que la distribución bimodal de la solución sin filtrar abarca un amplio rango entre dos poblaciones y presenta tamaños mayores a los obtenidos en heptano que llegan a las 2 micras (ver anexo A1) las cuales son atribuidas a la existencia de aglomerados de MAO. Como se puede ver en la figura 7.4 en ambos disolventes se observan partículas inferiores a los 20 nm, lo que indica que aún con la adición de MAO coexisten unímeros del PSMA6 que no interaccionan con el MAO, no obstante, las señales comprendidas entre 25 y 100 nm de las soluciones filtradas son consideradas nanoestructuras tipo micelares, las cuales permanecen estables por varios días.

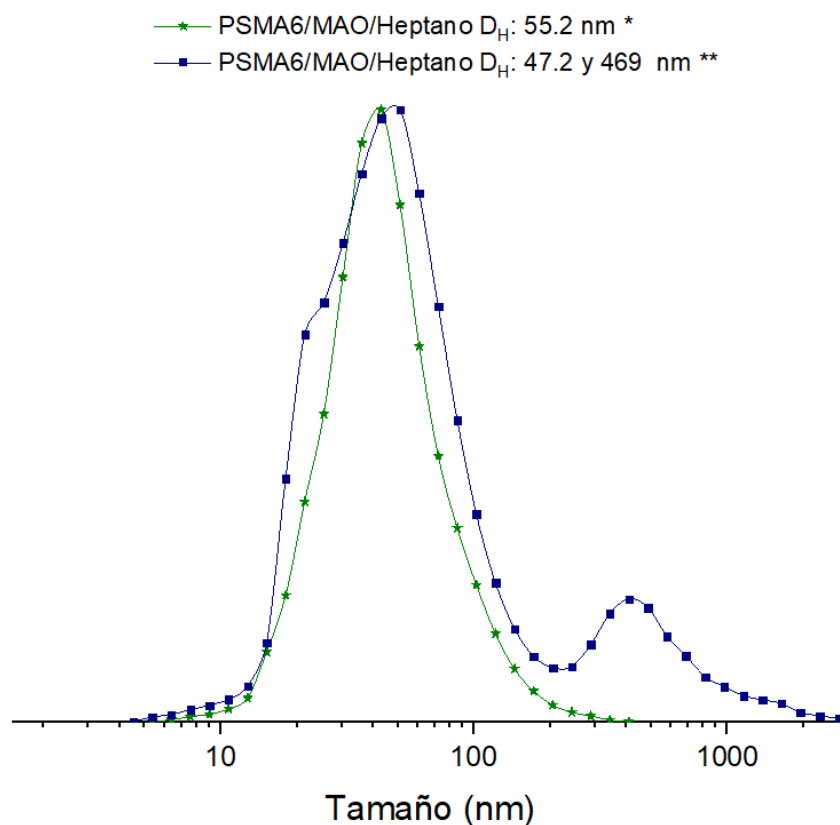


Figura 7.5 Distribución de tamaños de partícula del sistema PSMA6/MAO en Heptano, de la muestra antes** y después de filtrar* en la medición por DLS.

En la figura 7.6 se muestra una prueba del tiempo de estabilización del MAO en las partículas de PSMA6/MAO en heptano a una concentración de 3 mg/mL. La medición de

la muestra después de nueve días de preparada la solución, muestra un tamaño promedio muy similar a los resultados iniciales de DLS de 61 a 68 nm, incluso con una ligera disminución en su amplitud, lo que puede ser atribuido a que las partículas de MAO con el tiempo interaccionan en mayor proporción con los grupos ésteres, disminuyendo la amplitud de la dispersión de las nanopartículas (Figura 7.6).

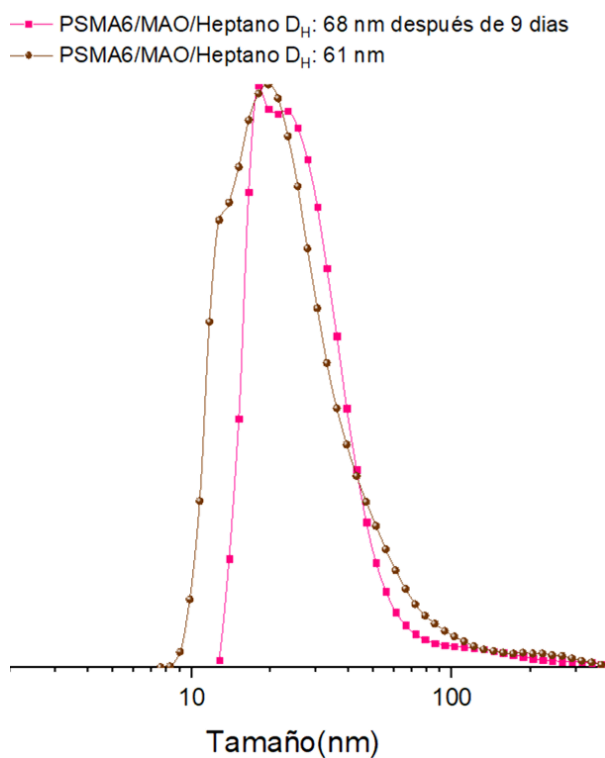


Figura 7.6 Distribución de tamaños de partícula del sistema PSMA6/MAO en Heptano y una prueba del tiempo de estabilización del MAO después de 9 días a una concentración de 3 mg/mL, por DLS.

La estabilización del MAO en el PSMA6 fue confirmada por TEM, así como su encapsulamiento mediante un análisis de EDS. La figura 7.7a muestra diversas morfologías en las que predominan partículas semiesféricas, donde también se observan aglomerados de MAO (Figura 7.7b). Los tamaños de las partículas presentadas en la figura 7.7a no exceden los 80 nm, lo cual coincide con los valores de tamaños promedio de partículas obtenidos vía DLS para el sistema PSMA6/MAO en heptano. El EDS (Figura 7.8) permite confirmar la presencia de Al dentro de las nanoestructuras PSMA6/MAO, con un contenido de Al de 3.69%. En el microanálisis por EDS también se observan señales de

Si los cuales provienen de la grasa de silicón empleada para recubrir el material en la preparación de la muestra.

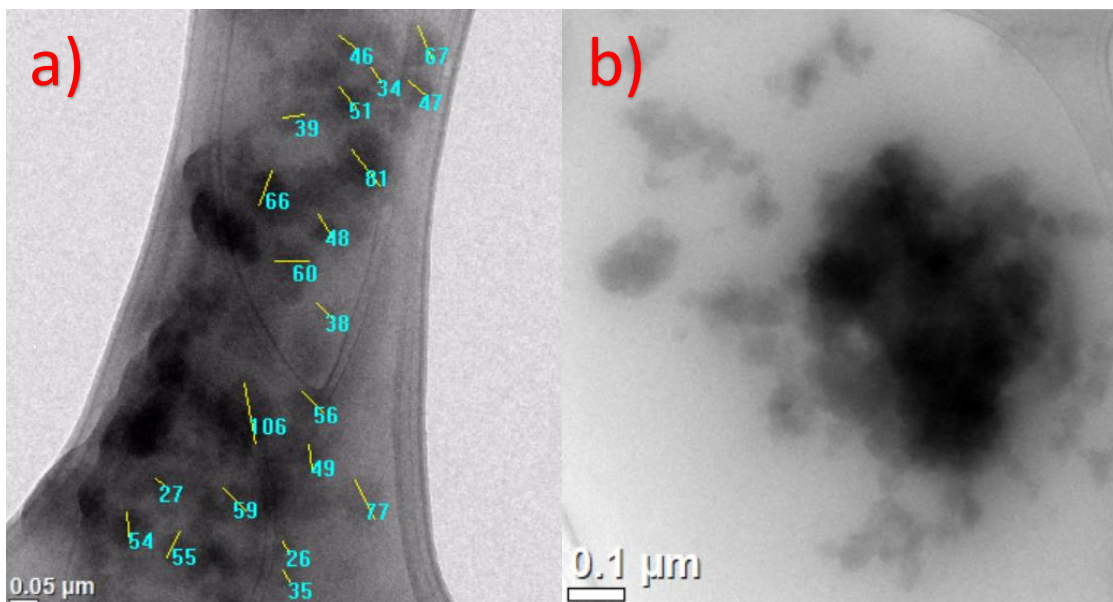


Figura 7.7 Micrografías obtenidas por TEM de nanoestructuras PSMA6/MAO en 8 mg/mL a) Nanoestructuras PSMA6/MAO teñidas con OsO₄, b) partículas aglomeradas en sistemas PSMA6/MAO.

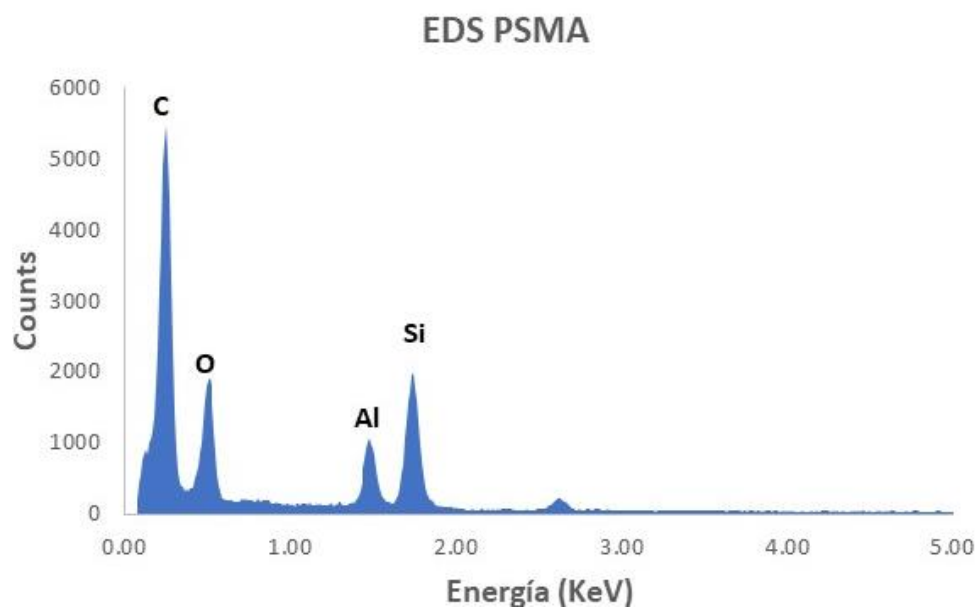


Figura 7.8 Microanálisis de EDS en la muestra PSMA6/MAO de la zona mostrada en la figura 7.7a

7.2.2 Caracterización de las soluciones de PLMA y estabilización de MAO

Los diámetros de las partículas del PLMA8 (\overline{M}_n 50,980 g/mol, \overline{D} 1.2 y \overline{X}_n 200), con y sin MAO fueron medidos por DLS en hexanos y heptano, y su morfología, tamaño y composición química también fueron analizados por TEM en éstas mismas soluciones. En la figura 7.9 se muestra la distribución de tamaños de partícula de la solución o dispersión de PLMA8 en heptano. La curva muestra una distribución bimodal, donde la población de mayor intensidad denota una distribución muy cerrada, con un pico promedio en 2 nm, los cuales podrían ser unimeros. En la segunda población se observa un pico promedio en 8 nm y una distribución muy amplia que llega hasta los 25 nm, la cual se estima podrían ser cadenas aglomeradas, en la misma figura también se observa una distribución tipo Gauss del PLMA8 en hexanos con un diámetro promedio de partícula de 3.2 nm, en la cual se piensa podrían ser unimeros. Al igual que en el PSMA6, la diferencia en estas distribuciones se atribuyen a la polaridad de los disolventes empleados, los cuales son considerados no polares, sin embargo, en hexanos es ligeramente más polar que en heptano cuyos valores de constantes dieléctricas^{56,57} son 1.8 y 1.2 respetivamente, este ligero cambio de polaridad podría dar lugar a la formación de cadenas aglomeradas del polímero en el medio y por ende diferentes distribuciones.

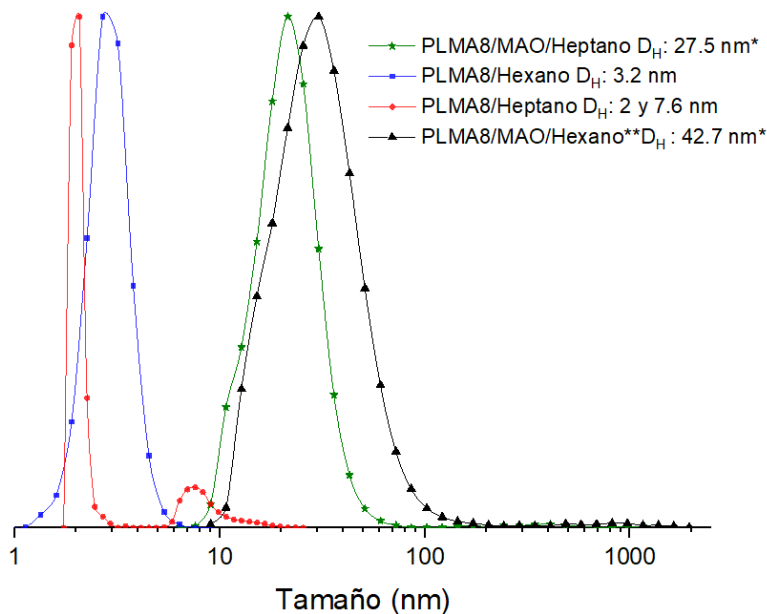


Figura 7.9 Distribución de tamaños de partícula del PLMA8 y PLMA8/MAO en hexanos y heptano por DLS,* muestras filtradas.

Los tamaños de partícula del PLMA8 determinados por DLS son considerados principalmente random coils o unímeros, debido a sus bajos tamaños, no obstante, con la adición de MAO se obtuvieron mayores tamaños de partícula, los cuales podrían ser debido a la introducción y estabilización del MAO en las partículas. En la figura 7.9 se observan distribuciones unimodales del sistema PLMA8/MAO en heptano y hexanos con diámetros promedios de partícula en 27.5 nm y 60 nm respectivamente, que podrían corresponder a la formación de nanoestructuras tipo micelares. En el caso de las soluciones en heptano la bimodalidad del PLMA8 desaparece con la adición de MAO. Cabe mencionar que las distribuciones presentadas corresponden a muestras filtradas, que, a diferencia de las muestras no filtradas, éstas no presentan una ligera población hacia altos tamaños de partícula, que oscilan entre los 150 y 2000 nm, como ya se discutió anteriormente, los cuales son originados por los aglomerados de MAO que no logran estabilizarse en las partículas del poli(alquilmecrilato) tal como se muestra en la figura 7.10 con las muestras de PLMA8/MAO en heptano y en el Anexo 2 se muestran las muestras en hexanos.

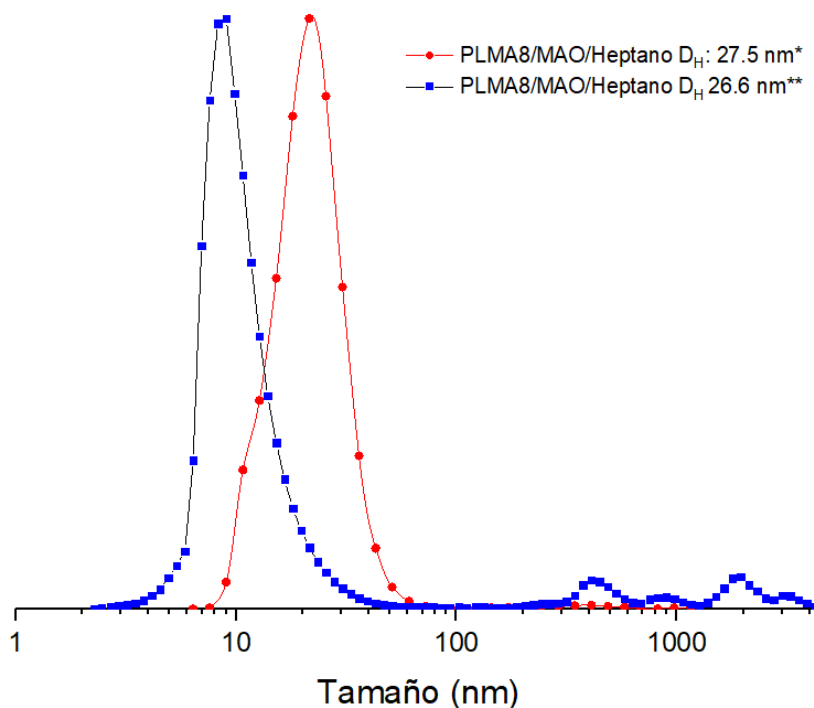


Figura 7.10 Distribución de tamaños de partícula del sistema PLMA8/MAO en Heptano, de la muestra antes** y después de filtrar* por DLS.

La estabilización o encapsulamiento del MAO en el PLMA8 se estudió por DLS, cuyos resultados se muestran en el Anexo 2. La curva de distribución de tamaños y el diámetro de partículas no mostró un cambio significativo (27.5 a 27 nm) después de 7 días. El encapsulamiento del MAO también fue confirmado por TEM tal como se muestra en las figuras 7.11 y 7.12. En las figuras 7.11a y 7.11b se pueden observar partículas esféricas de diversos tamaños. En la figura 7.11a se puede observar que los diámetros de las partículas comprenden un amplio intervalo, tal como se observó por DLS (Figura 7.9). Las estructuras circulares podrían tratarse de nanoestructuras tipo micelas invertidas, con diámetros inferiores a 100 nm y también por posibles aglomerados micelares (PLMA/MAO) que llegan hasta diámetros de 325 nm. Dentro de estos aglomerados micelares (poli(aluilmacrilatos)/MAO) se tiene la presencia de óxido de aluminio (Al_2O_3) ya que el MAO al ser expuesto al aire se oxida formando Al_2O_3 (Figura 7.10b), no obstante, estos aglomerados de partículas se distinguen de las aglomeraciones de MAO fuera de las nanoestructuras estabilizadas, el cual según estudios de TEM realizados por Sjoerd y colaboradores⁵⁸ al entrar en contacto con el aire forma cadenas tipo perla (pearl-chain) y pierden la morfología esférica. Por otro lado, el confinamiento del MAO en las nanoestructuras del PLMA8 fue corroborado con la presencia de Aluminio en las nanoestructuras circulares, con un contenido de Al de 0.35% en peso, tal como se observa en el EDS (Figura 7.12).

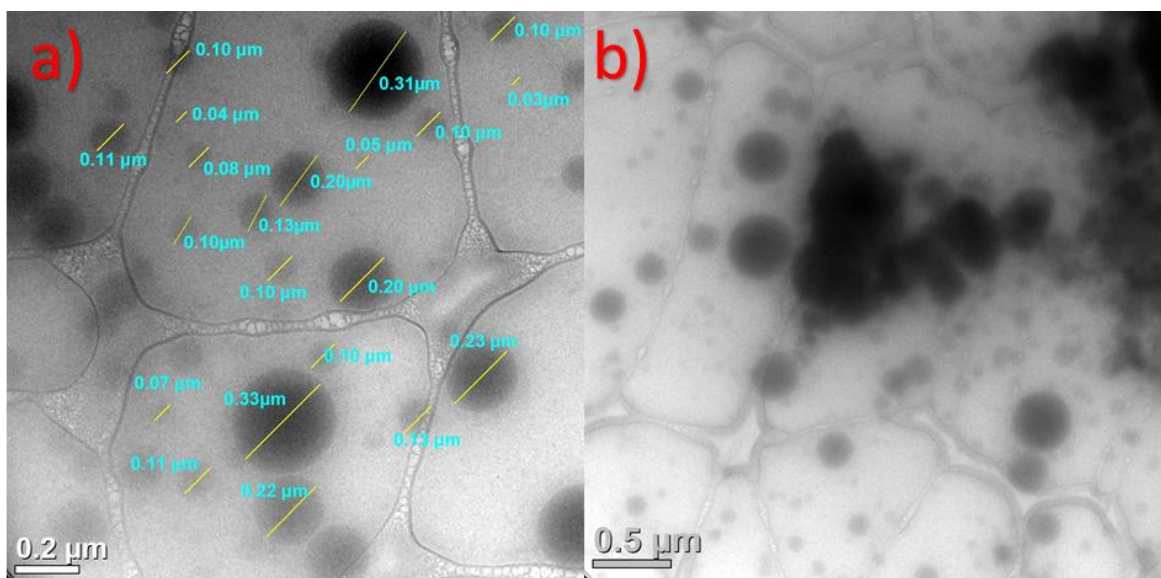


Figura 7.11 Micrografías obtenidas por TEM de a) Nanoestructuras de PLMA8/MAO teñidas con OsO_4 , b) Partículas aglomeradas en sistemas PLMA8/MAO, teñidas con OsO_4 .

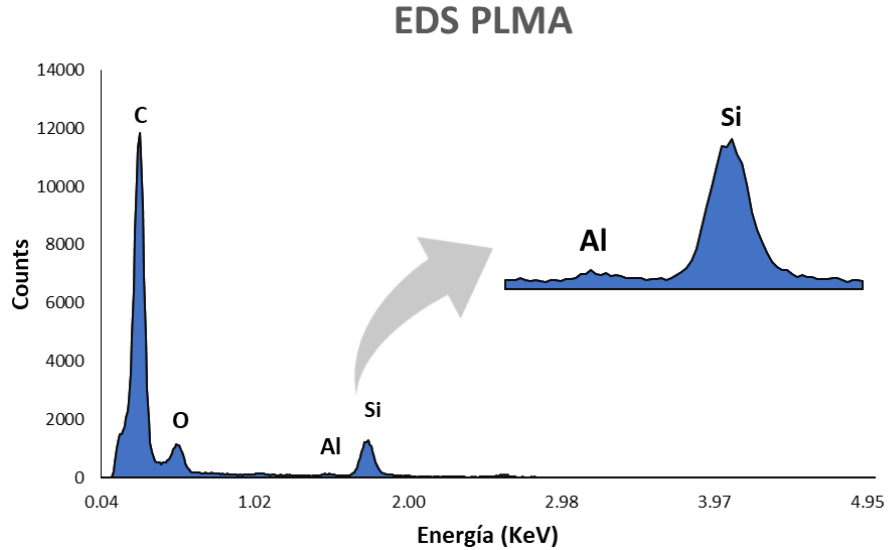


Figura 7.12 Microanálisis de EDS en la muestra PLMA8/MAO de la zona mostrada en la figura 7.11a

7.2.3 Caracterización de las soluciones de PHMA y estabilización del MAO

Las distribuciones expuestas en la figura 7.13 corresponden a las distribuciones de partículas obtenidas por DLS de las dispersiones de PHMA6 (\overline{M}_n 28,500 g/mol, \overline{D} 1.11 y \overline{X}_n 167) en heptano y hexanos, respectivamente. El PHMA6 en ambos disolventes no muestra distribuciones estrechas, en cuanto a los tamaños obtenidos. Los máximos de ambas poblaciones se encuentran por debajo de los 10 nm. En hexanos (Figura 7.13), la distribución del PHMA6 sin MAO se observa con un hombro, y con tamaños que no rebasan los 5 nm, los cuales son menores a los obtenidos en heptano. Como ya se mencionó anteriormente las bimodalidades observadas por el cambio de disolvente son adjudicadas al cambio en la polaridad del medio, induciendo a la agrupación de partículas, en el caso de observar valores mayores de tamaño de partícula; en cuanto a la disminución en los tamaños de partícula en el caso del PHMA6, puede ser debido a la notable disminución de la cadena alquílica del grupo alquilo pendiente conformada solo por 6 carbonos.

En el caso del estudio por DLS de las soluciones de PHMA6/MAO en hexanos y heptano (Figura 7.13), se puede ver cómo el tamaño de partícula promedio aumenta con la adición del MAO, en hexanos, cambia de 2 nm a 14 nm mostrando además una distribución amplia de la curva con señales bajas en altos tamaños. El bajo incremento en el diámetro de partícula puede ser atribuido a una menor estabilización sin encapsulamiento del MAO. Lo

contrario fue observado para la estabilización o encapsulamiento en heptano, donde, tiene un incremento, de 7.8 nm a 28.7 nm, y la amplitud de la curva es mucho más angosta, lo que podría atribuirse a una mejor estabilización del MAO en las dispersiones poliméricas de PHMA6 en heptano.

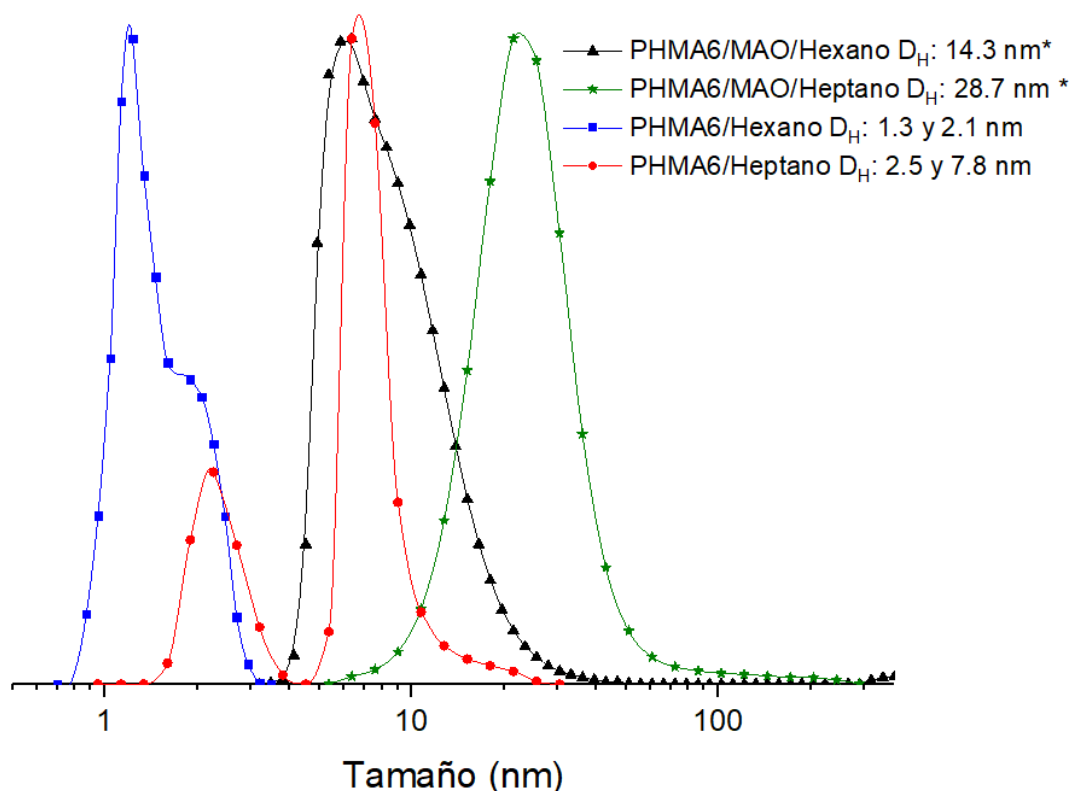


Figura 7.13 Distribución de tamaños de partícula del sistema PHMA6 y PHMA6/MAO en hexanos y heptano por DLS, *muestra filtrada.

En la figura 7.14 se presentan las distribuciones de las muestras de PHMA6/MAO en heptano con filtración y sin filtración previa, este análisis entre la muestras filtradas y no filtradas tiene como fin explicar los diferentes arreglos que pueden existir y que están presentes en las micrografías de TEM de las cuales se hablara al final de esta sección, las señales en ambas muestras coinciden hasta 120 nm observando un ligero desplazamiento de las poblaciones hacia tamaños de partículas más pequeños (en las soluciones filtradas), la distribución tipo Gauss de la muestra filtrada se inclina hacia tamaños de partícula menores a los 100 nm, revelando la formación de nanoestructuras tipo micelas inversas y la presencia de unímeros, que como ya es bien conocido coexisten durante la formación de

estructuras tipo micelares. El estudio por DLS de la muestra de PHMA6/MAO en hexanos (con filtración previa) mostrado en la figura 7.13 revela una distribución de menor simetría con respecto a la no filtrada (ver Anexo A1) en la que existe un rango extenso de tamaños de partícula, generado posiblemente por diversas aglomeraciones en el sistema y la falta de estabilidad del PHMA6 en este disolvente.

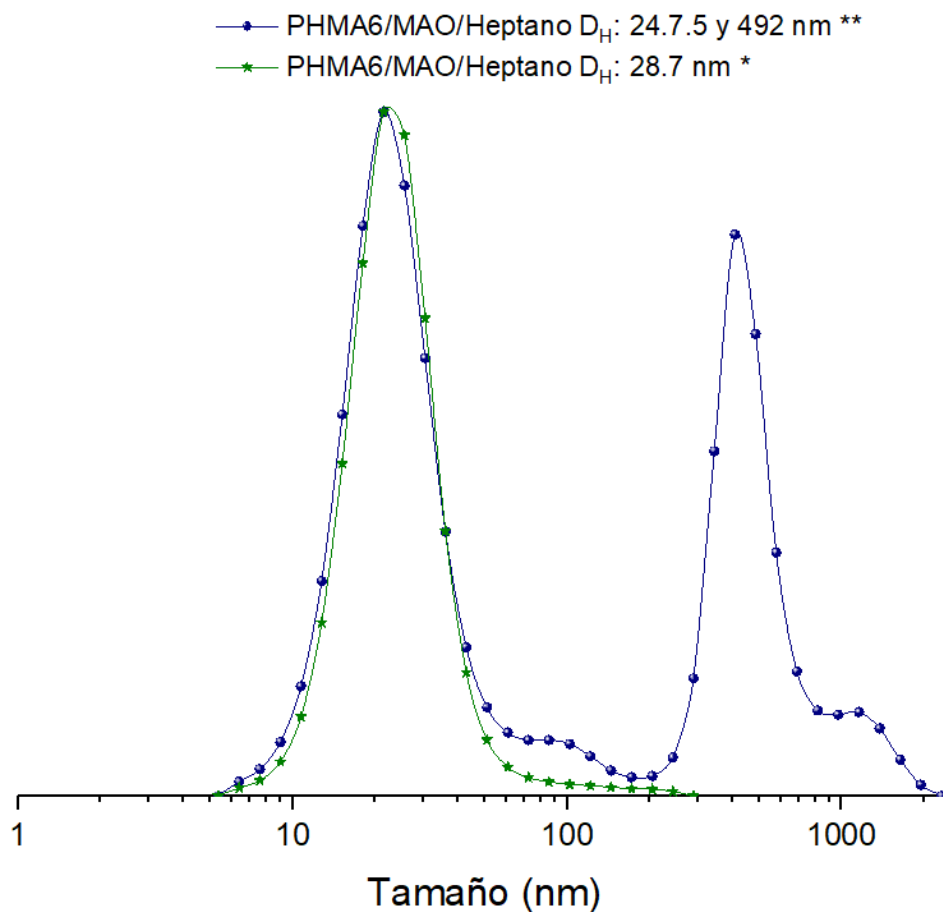


Figura 7.14 Distribución de tamaños de partícula del sistema PHMA6/MAO en heptano de las muestras antes** y después de filtrar * obtenidas por DLS.

En la figura 7.15 se observan las curvas de las distribuciones de partículas, determinadas en la solución de PHMA6/MAO a dos y siete días de preparación. En la primera medición (dos días) predominan las especies de unímeros y aglomerados, posteriormente en la segunda medición, a los siete días de haber sido preparada la solución, se observa una sola distribución de tamaños, de mayor concentración, cuya amplitud es grande (~ 30 a 600 nm), con un diámetro promedio alrededor de 128 nm. Este hecho indica que el sistema no

es estable, sin embargo, la encapsulación y la micelización entre el PHMA6 y el MAO se favorece a través del tiempo, donde al parecer todo tipo de partículas presentes (unímeros, micelas y aglomerados) en la solución o dispersión forman un solo tipo de distribución, la cual puede ser útil para la heterogenización de metalocenos. Sin embargo, el PSMA6 mostrado en la figura 7.6 es capaz de estabilizar o encapsular con mayor rapidez al MAO, comparado con los otros dos poli(alquilmecrilatos) PHMA6 y PLMA8 estudiados en este trabajo.

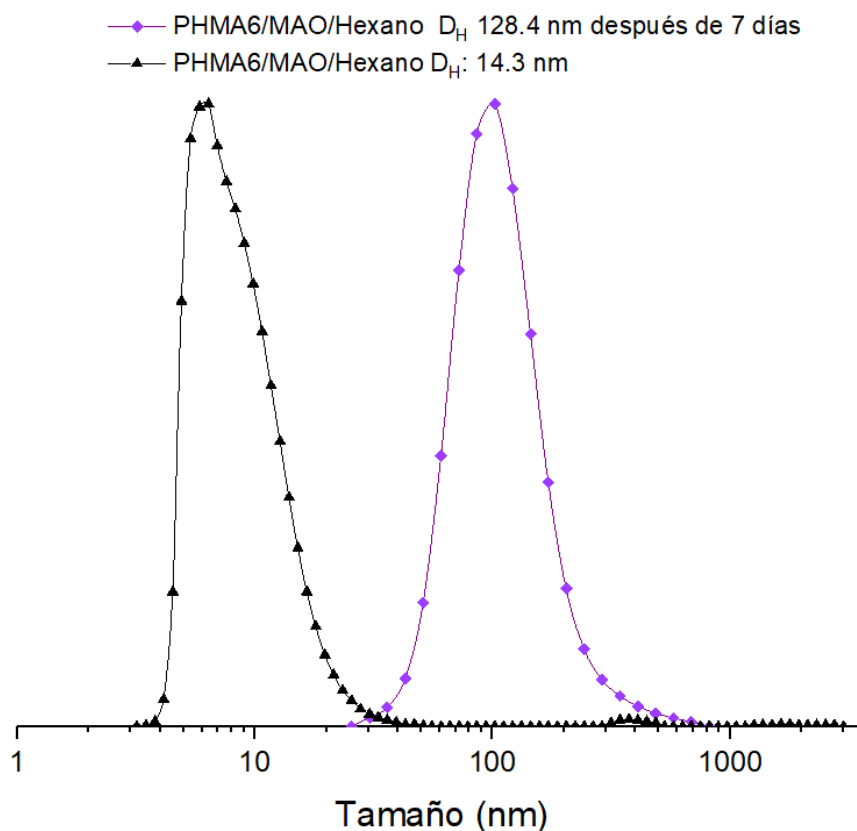


Figura 7.15 Distribución de tamaños de partícula del sistema PHMA6/MAO en hexanos, a 2 y 7 días de preparada la solución.

La solución de PHMA6/MAO fue estudiada por TEM, cuyo estudio reveló la presencia de estructuras con un amplio rango de tamaños (Figura 7.16a), en donde al igual que para el PLMA8/MAO, discutido en la sección anterior, los diferentes tipos de partículas observadas en la micrografía de TEM, pueden corresponder tanto a estructuras tipo micelares (PHMA6/MAO), aglomerados de las estructuras tipo micelares y aglomerados

de MAO sin estabilizar (Figura 7.16b). Las estructuras de PHMA6/MAO inferiores a 100 nm a diferencia del PLMA8 tienen menor definición, no obstante, poseen pequeñas cantidades de Al (0.26 % wt) provenientes del MAO tal como lo indica el análisis de EDS (Figura 7.17).

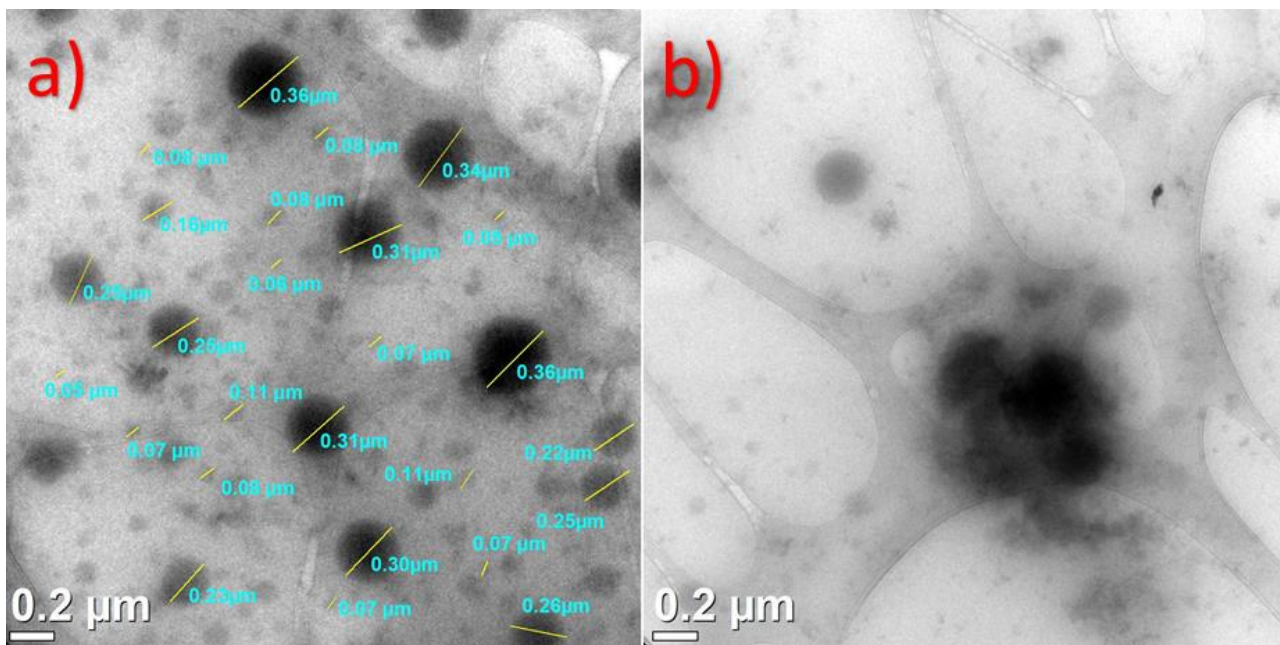


Figura 7.16 Micrografías obtenidas por TEM de nanoestructuras PHMA6/MAO a) Nanoestructuras PHMA6/MAO teñidas con OsO₄, b) partículas aglomeradas en sistemas PHMA6/MAO.

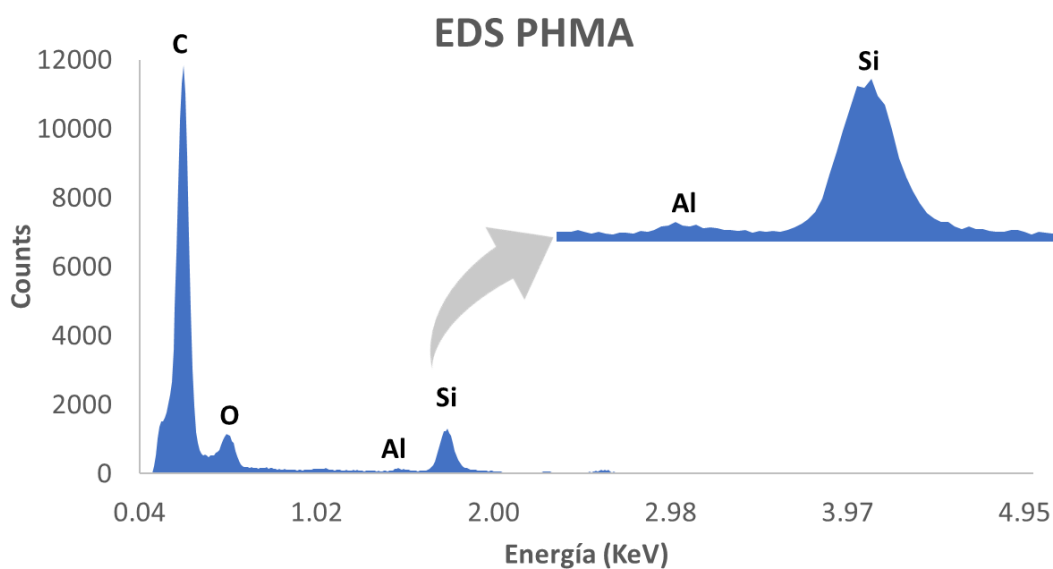


Figura 7.17 Análisis de EDS en la muestra PHMA6/MAO correspondiente a la figura 7.16a.

Los resultados obtenidos por DLS que comparan las soluciones o dispersiones poliméricas antes y después de ser tratadas con MAO, sugieren la estabilización o encapsulamiento de MAO en las partículas poliméricas basadas en poli(alquilmacrilatos) de cadenas alquílicas. El PSMA6 mostró mayores tamaños de partícula con la adición de MAO en comparación con el PLMA8 y el PHMA6, este comportamiento podría estar relacionado a que la parte afín al disolvente de este poli(alquilmacrilato) contiene un grupo alquilo pendiente de mayor longitud (18 C), lo cual podría generar mayor segregación de fases en las estructuras tipo micelares, presentes en el PSMA6. Lo anterior también podría explicar la disminución del diámetro de partículas en función de la disminución del grupo alquilo pendiente, ya que el decremento de la parte afín al disolvente favorece la interacción de la parte solvofóbica disminuyendo de esta manera el tamaño de las partículas.

El estudio por DLS de la estabilización de los poli(alquilmacrilatos) concluyó con la medición de la estabilización en un lapso de tiempo en los sistemas PSMA6/MAO, PLMA8/MAO y PHMA6/MAO los cuales en general mostraron un incremento en los diámetros promedio de partícula, no obstante la diferencia de las curvas antes y después de la estabilización es menor en el PSMA6 lo cual indica mayor estabilidad.

Con base en los resultados anteriores, los sistemas anteriormente expuestos fueron empleados para la estabilización del sistema $n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, cuya interacción con los poli(alquilmacrilatos) mencionados, fue estudiada por RMN de ^1H , en soluciones preparadas en tolueno deuterado.

7.3 Análisis de los sistemas Poli(alquilmacrilatos)/MAO/Zirconoceno por RMN de ^1H

Los sistemas poli(alquilmacrilatos)/MAO/Zirconoceno fueron caracterizados por RMN, comparando los espectros del poli(alquilmacrilato) en tolueno deuterado, con el correspondiente espectro con MAO, y posteriormente con el metaloceno. Los espectros fueron obtenidos bajo atmósfera inerte, utilizando la misma solución de tolueno deuterado. A continuación, se presentan los espectros de ^1H y la discusión de los resultados de su caracterización.

7.3.1 Análisis de RMN de ^1H del Zirconoceno ($\text{nBu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$)

El espectro de ^1H del Zirconoceno ($(\text{nBu-Cp})_2\text{ZrCl}_2$) empleado en este trabajo se muestra en la figura 7.18, el cual muestra los desplazamientos químicos esperados en δ (ppm) característicos del complejo. Dos tripletes en 5.77 ppm (e) y 5.9 ppm (f) correspondientes a los hidrógenos de los ligantes Cp son observados. La presencia del grupo n-butilo fue confirmado de las cuatro señales a campos altos, el triplete en 0.9 ppm corresponde al CH_3 (a), el sextuplete observado en δ 1.25 ppm se atribuye al CH_2 (b) adyacente al grupo metilo, mientras que el siguiente CH_2 (c) se observa como una señal quintuplete en δ 1.45 ppm. Por último, el metileno(d) adyacente al ligante Cp se encuentra a 2.6 ppm como una señal triple.⁵⁹

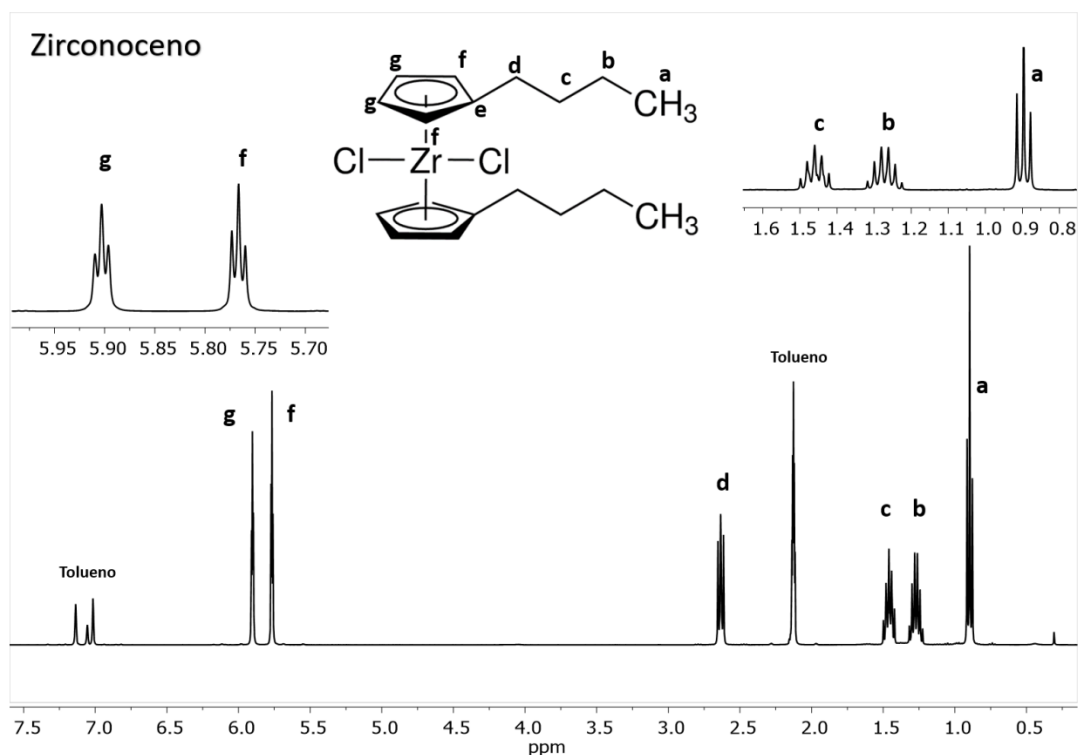


Figura 7.18 Espectro de RMN de ^1H del Zirconoceno ($(\text{nBu-Cp})_2\text{ZrCl}_2$) en Tolueno deuterado.

7.3.2 Análisis de RMN de ^1H del poli(hexilmetacrilato) (PHMA), PHMA/MAO, y el sistema PHMA/MAO/Zirconoceno

El análisis de RNM de protón del PHMA6 se presenta en la figura 7.19, donde se asignan sus señales características. Las señales de los metilenos (CH_2) de la cadena principal y los

metilenos del grupo pendiente hexilo (*b*, *e* al *g*) se traslapan en un intervalo de 1.2. a 1.5 ppm. Los CH₂ próximos al grupo éster se observan como señales anchas, entre 1.5-1.75 ppm (*d*) y 4.0-4.2 ppm (*c*), el CH₃ del sustituyente hexilo y el metilo terminal de la cadena principal, se encuentran entre 0.91-0.98 ppm. El espectro del PHMA6 mostró las señales correspondientes a este polímero, con base en lo reportado por Wiesner y col.⁶⁰ En la síntesis de copolímeros anfifílicos de poli(óxido de etileno)-*b*-poli(hexil metacrilato) así como en la síntesis de copolímeros de hexil acrilatos realizada por Hamimanti & Nikhil.⁶¹

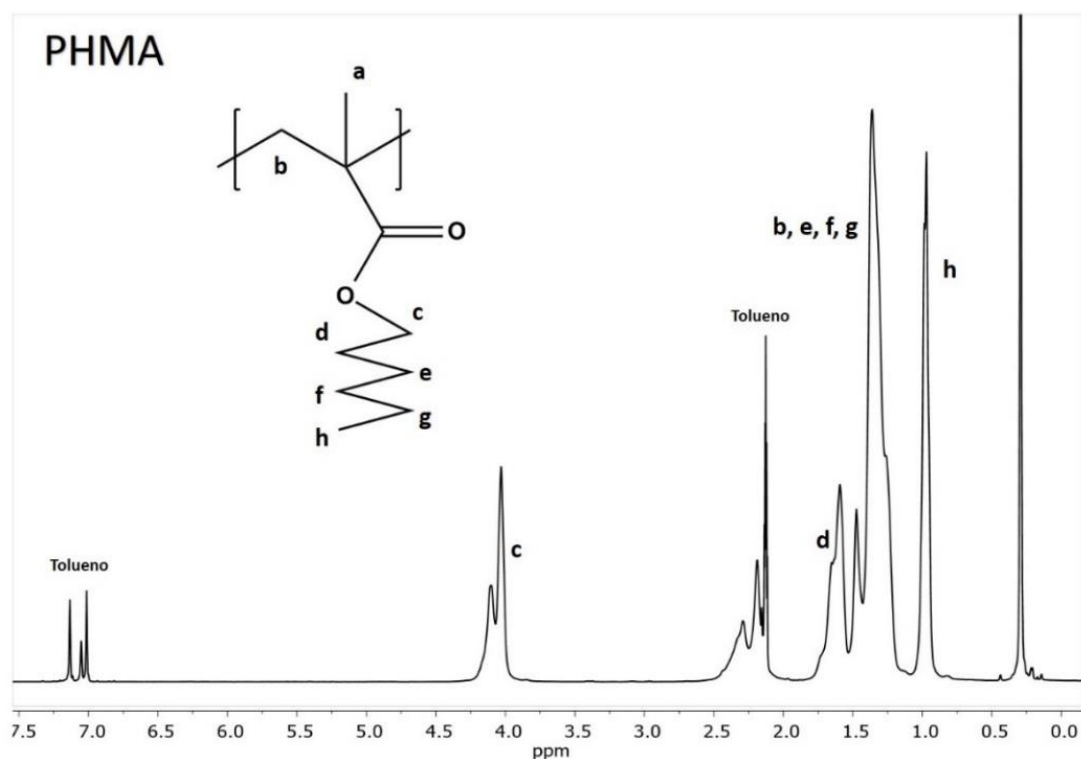


Figura 7.19 Espectro de RMN de ¹H del PHMA6 en tolueno deuterado.

Posteriormente, se analizó la solución de este polímero (PHMA6) en tolueno deuterado, con la adición de MAO (3 gotas de solución de MAO en tolueno al 7%). La solución se ultrasonificó por 5 minutos, y posteriormente se analizó por RMN de ¹H, bajo las mismas condiciones que el espectro anterior. El espectro se muestra en la figura 7.20, en donde se puede observar la señal ancha característica del MAO en 0.1 a -0.5 ppm (*b*) así como también se aprecia la presencia de la señal fina del TMA en -0.6 ppm. Cabe mencionar que el TMA es el precursor para la obtención del MAO, y se encuentra siempre presente en las soluciones de tolueno de este activador. En el espectro también se observa que, con la

adición del MAO, las señales del PHMA6 son ensanchadas, probablemente debido a la interacción electrostática que ejercen los complejos de Al, altamente electrofílicos (MAO y TMA).⁶²

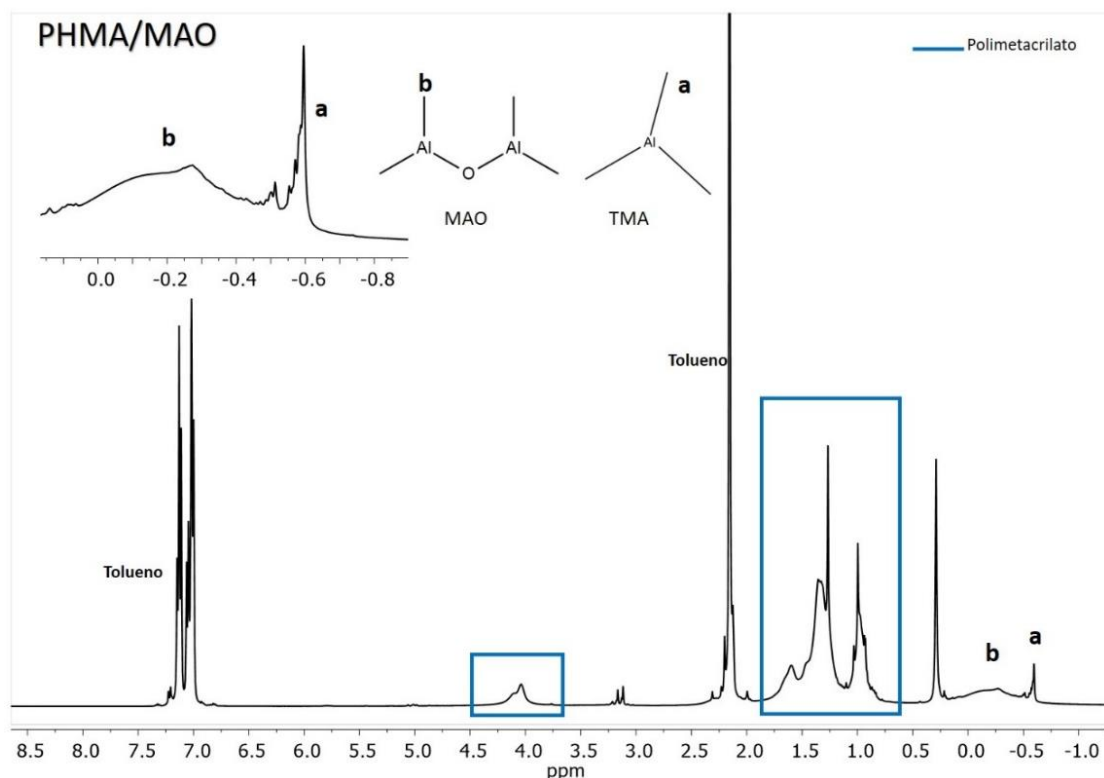


Figura 7.20 Espectro de ¹H del PHMA6/MAO en tolueno deuterado.

La figura 7.21 muestra el espectro de RMN de ¹H de la solución de PHMA6/MAO en tolueno deuterado, con la incorporación del zirconoceno (1 mg), adicionado bajo atmósfera inerte, en el tubo sellado con válvula de teflón. Debido a alta concentración de MAO en la muestra la punta del tubo de gelificó por lo que el tubo se calentó por 3 minutos a 70°C y posteriormente se ultrasonificó por 10 minutos. En el espectro se destacan las señales de los ligantes ciclopentadienilos en un rango de 5.4 a 6.0 ppm, como señales ensanchadas, las cuales corresponden a los dos tripletes característicos del Zirconoceno observados anteriormente en la figura 7.19. En general todas las señales del complejo metaloceno y el PHMA6 se observan ensanchadas, lo cual es atribuido a la presencia del MAO y el TMA que interactúan con el metaloceno, formando una especie catiónica y con el poli(alquilmacrilato) mediante interacciones electrostáticas tipo Van der Waals.

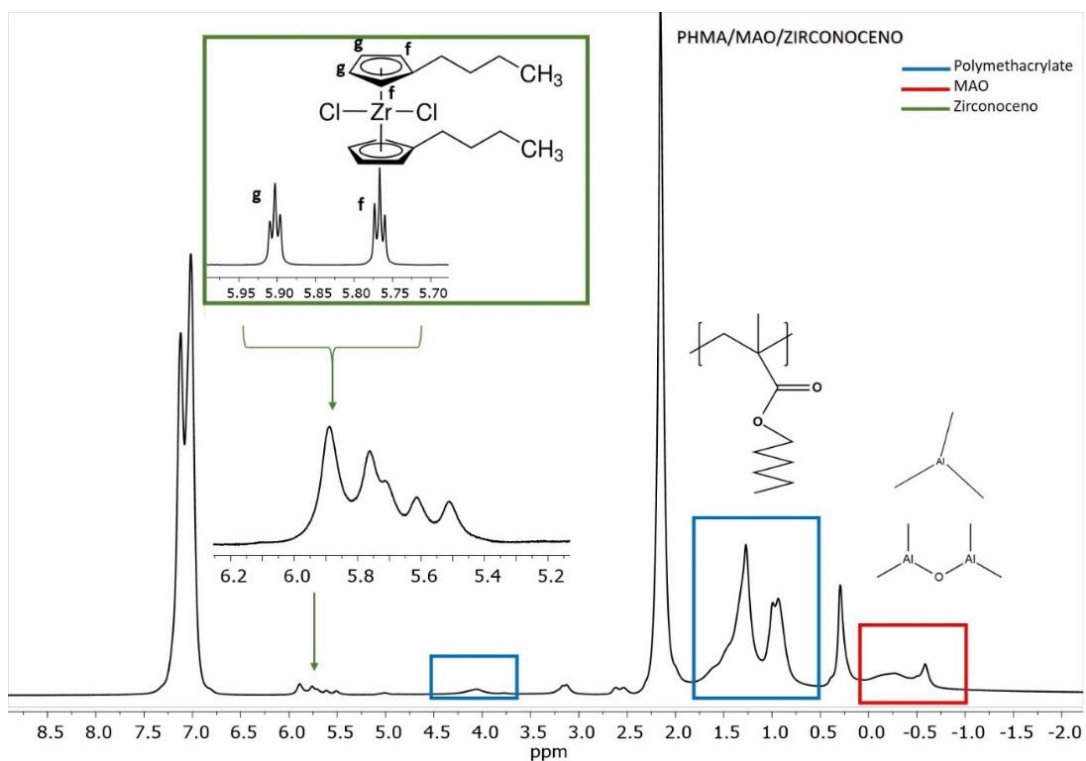


Figura 7.21 Espectro de RMN de ^1H del sistema PHMA6/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂ en tolueno deuterado.

Las series de espectros de RMN de ^1H del PSMA6, PSMA6/MAO, PSMA6/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂ y los correspondientes al PLMA8, PLMA8/MAO, y PLMA8/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂ en tolueno deuterado, se muestran en el anexo A2, ya que todos presentan señales muy similares a las mostradas para la serie del PHMA6 con MAO y MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂, con una mínima variación en los desplazamientos químicos. En los espectros del PSMA6 y PLMA10 es posible observar impurezas que corresponden a monómero residual en 5.5 y 6.2 ppm, respectivamente, y para el caso del PSMA existe una señal en 3.1 ppm que se puede atribuir a residuos de metanol empleado en la purificación del polímero. El MAO adicionado al PSMA6 y PLMA8 mostró las mismas señales y los mismos desplazamientos químicos que en el PHMA6.

Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H de los poli(alquilmacrilatos), poli(alquilmacrilatos)/MAO y los sistemas Poli(alquilmacrilatos)/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂ en tolueno, muestran ensanchamientos y

corrimientos atribuidos a las interacciones electrostáticas entre el Aluminio del MAO cocatalizador del nBu-Cp₂ZrCl₂ y los grupos ésteres de los poli(alquilmacrilatos).

7.4 Poli(alquilmacrilatos) como estabilizadores del nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO en la polimerización de etileno

Los sistemas poli(alquilmacrilatos)/MAO fueron probados en la estabilización del sistema catalítico nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO, aplicados a la polimerización de etileno en heterofase. En los resultados y discusión de las secciones 7.2.1 a 7.2.3 se demostró mediante DLS y TEM que las dispersiones de poli(alquilmacrilatos)/MAO forman estructuras que contienen el MAO encapsulado, el cual induce a la formación de centros solvofóbicos probablemente por la interacción electrostática con los grupos ésteres de los polímeros. Por lo anterior, al adicionar el sistema nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO, el complejo será atraído por el centro solvofóbico, induciendo a una polimerización en heterofase. Después de estabilizar cada sistema en el reactor de polimerización, utilizando la concentración correspondiente de poli(alquilmacrilato), se adicionó el zirconoceno activado (nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO) a una relación Al/Zr de 550 a 600 y las reacciones se llevaron a las condiciones de polimerización normalmente utilizadas con sistemas metalocenos (T = 70 °C, P_{C2}= 42 psi, en hexanos).

En las tablas 7.2 - 7.6 se presentan los resultados y condiciones de polimerización de cada reacción, donde se muestran el tipo de estabilizador, la concentración utilizada, la concentración del metaloceno y MAO, relacionadas con la actividad catalítica y densidad de masa aparente, como resultados. Cabe recordar que la actividad catalítica de un sistema es directamente proporcional el consumo de monómero de cada reacción, o área bajo la curva, donde la actividad catalítica es calculada a partir de la cantidad de polietileno obtenido por mol de catalizador en un tiempo determinado (Tablas 7.2-7.6), y la cinética de la reacción es adquirida a partir de un sistema de adquisición de datos vinculado al equipo, que registra el consumo de etileno durante la reacción en las gráficas mostradas (Figuras 7.23-7.24).

Las reacciones estabilizadas con los poli(alquilmacrilatos) también fueron comparadas con las polimerizaciones llevadas a cabo en fase homogénea, etiquetadas como

experimentos blancos, llevadas a cabo sin la adición de estabilizadores poli(alquilmacrilatos), experimentos 32-34. En la tabla 7.3 también se presenta el resultado de la polimerización del sistema catalítico estabilizado en el monómero estearilmacrilato, precursor del PSMA (Exp. 31), con la finalidad de comprobar indirectamente el efecto del posible rearrreglo macromolecular tipo micelas inversas que forman las especies poliméricas, comparadas con especies monoméricas, en las cuales, no se detectaron partículas de tamaños micelares mediante DLS.

Los polímeros utilizados como estabilizadores fueron las series de poli(alquilmacrilatos) estudiados en este trabajo como soportes, el polihexilmacrilato (PHMA6), polilaurilmacrilato (PLMA8) y poliesterilmacrilato (PSMA6).

Tabla 7.2 Polimerización de etileno con los sistemas Poli(alquilmacrilatos)/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂

	Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	MAO ^a (mol) x10 ⁻⁶	MAO ^b (mol/L) x10 ⁻⁵	Zr ^c (mol) x10 ⁻⁶	Zr ^d (mol/L) x10 ⁻⁵	Actividad catalítica $\frac{Kg PE}{mol de Zr \cdot hr}$
Método del Schlenk	1	PSMA6 (0.2)	14.83	9.88	12.36	8.24	Trazas
	2	PSMA6 (0.2)	2.22	1.48	12.36	8.24	Trazas
	3	PSMA6 (0.8)	2.22	1.48	41.78	27.85	142
	4	PSMA6 (0.8)	2.22	1.48	22.00	14.67	373
	5	PHMA6 (1.2)	2.22	1.48	21.01	14.01	57
	6	PHMA6 (0.8)	2.22	1.48	9.64	6.43	67
	32	BLANCO 1	0.00	0	22.00	14.67	520
	33	BLANCO 2	2.22	1.48	12.36	8.24	Trazas
	34	BLANCO 3	0.00	0	2.47	1.65	99

MAO adicionado en Poli(alquilmacrilatos)/Hexano, en a) moles absolutas de MAO b) Concentración molar de MAO. Cantidad de Zirconoceno empleado. c) moles absolutas de Zr d) Concentración molar de Zr.

Reacción con 42 psi de etileno, 70°C y 150 mL Hexanos. Relación Al/Zr entre 550-600 para la activación del Zirconoceno.

Las pruebas se iniciaron llevando a cabo la estabilización y activación de los sistemas en un schlenk (método del schlenk) con las reacciones 1 al 6 (Tabla 7.2) utilizando el PHMA6 y PSMA6 a diferentes concentraciones, desde 0.2 mg/ml, e incrementando la cantidad, a 0.8 y 1.2 mg/ml, con la finalidad de observar el efecto de la concentración en la actividad catalítica. Se observó que a mayor concentración del poli(alquilmacrilato) las actividades

catalíticas se incrementan, sin embargo, no superan los 400 (Kg PE/mol Zr hr), lo cual se considera muy baja para este tipo de sistemas de coordinación. No obstante, es posible observar que las polimerizaciones donde se empleó el PSMA6 (Exp. 3 y 4) mostraron actividades catalíticas superiores a las del PHMA6 (Exp. 5 y 6). De acuerdo con los resultados anteriores mostrados por el PHMA6 y el PSMA6, se puede predecir un comportamiento similar para el PLMA8, mediante su activación por el método del schlenk, por lo que se procedió al estudio de la estabilización por el siguiente método planeado en este trabajo.

Se continuó con el estudio de la estabilización y polimerización, mediante el método del reactor, es decir, preparando la solución de poli(alquilmacrilato) en el reactor, a las concentraciones mostradas en las tablas 7.3-7.5 donde en este caso se utilizaron concentraciones mayores, con base a lo observado por el método anterior (Schlenk), ya que la actividad se ve favorecida con el aumento en la concentración del poli(alquilmacrilato). La concentración de estabilizador se incrementó a 2.5, 5.0 y hasta 8.0 mg/ml, por el método del reactor.

Tabla 7.3 Polimerización de etileno con los sistemas PSMA6/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂ y SMA/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂

	Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	MAO ^a (mol) x10 ⁻⁶	MAO ^b (mol/L) x10 ⁻⁸	Zr ^c (mol) x10 ⁻⁶	Zr ^d (mol/L) x10 ⁻⁸	Actividad catalítica $\frac{Kg PE}{mol de Zr \cdot hr}$
Método del reactor	7	PSMA6 (5)	10.38	6.92	7.42	4.95	1255
	8	PSMA6 (5)	10.38	6.92	2.47	1.65	1003
	9	PSMA6 (2.5)	10.38	6.92	20.02	13.35	60
	10	PSMA6 (2.5)	10.38	6.92	2.47	1.65	56
	11	PSMA5 (5)	10.38	6.92	20.02	13.35	Trazas
	12	PSMA1 (8)	10.38	6.92	2.47	1.65	0
	13	PSMA4 (8)	10.38	6.92	2.47	1.65	0
	31	SMA (3)	10.38	6.92	2.47	1.65	0

MAO adicionado en PSMA6/Hexano y SMA/Hexano, en a) moles absolutas de MAO b) Concentración molar de MAO. Cantidad de Zirconoceno empleado. c) moles absolutas de Zr d) Concentración molar de Zr. Reacción con 42 psi de etileno, 70°C y 150 mL Hexanos. Relación Al/Zr entre 550-600 para la activación del Zirconoceno.

En la tabla 7.3 se muestran los experimentos 7-10 llevados a cabo con el PSMA6 de mayor masa molar (M_n : 56,100 g/mol). En dicha tabla, las actividades catalíticas de las reacciones 8 y 10 revelaron un incremento en función del aumento en la concentración de PSMA6 de 2.5 a 5 mg/mL, manteniendo la concentración de catalizador constante, este efecto fue confirmado con los consumos de monómero con respecto al tiempo de estas reacciones (Figura 7.22), que podría estar relacionado con la estabilización del sistema catalítico, por el incremento en la concentración de grupos ésteres y las interacciones electrostáticas con el sistema Zirconoceno/MAO. La diferencia entre las actividades catalíticas de la reacción 34 (Blanco 3) que se llevó a cabo en fase homogénea y la reacción 10 (PSMA6 en 5 mg/mL) con la misma concentración de catalizador, evidenció que la presencia del poli(alquilmecrilato) favorece la estabilidad del sistema.

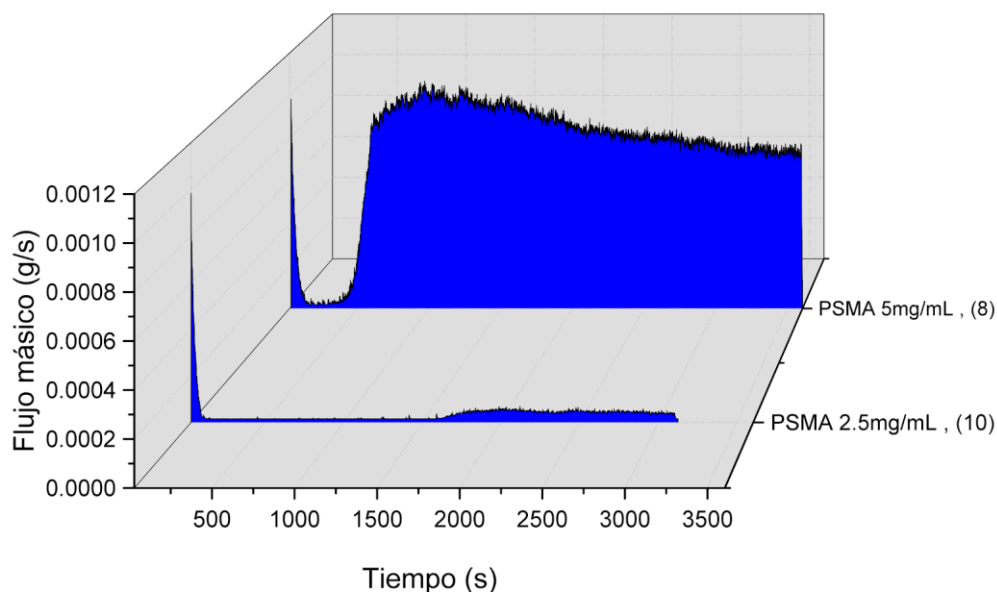


Figura 7.22 Consumo de etileno durante la polimerización utilizando los sistemas PSMA6/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂, estabilizados en el reactor de polimerización.

El aumento en la concentración de catalizador genera mayor cantidad de centros activos, lo que permite incrementar las especies propagantes y por consiguiente aumenta el consumo de monómero, sin embargo, es importante mencionar que el aumento en un orden de magnitud en la concentración de catalizador para este sistema PSMA6/MAO/Zirconoceno no resultó muy significativo, lo anterior se demuestra comparando las reacciones 9 y 10 en

las que se fijó la concentración de PSMA6 (2.5 mg/mL) y se varió la concentración de catalizador de 20.07×10^{-6} a 2.47×10^{-6} mol, donde el valor de la actividad catalítica solo incrementó un 7% en relación a un aumento de ocho veces la cantidad de catalizador.

Las actividades catalíticas en la síntesis de polietileno empleando el PSMA6 a una concentración de 5 mg/mL fueron mayores que las obtenidas en fase homogénea, sin la adición de estabilizador (reacciones 32-34), así como también superaron la actividad obtenida en presencia del monómero SMA (reacción 31), utilizado como estabilizador, en lugar del polímero, con la misma concentración de catalizador (2.47×10^{-6} mol). La heterogenización del sistema empleando este estabilizador será confirmada con las propiedades fisicoquímicas estudiadas en la sección 7.5. El periodo de inducción observado en la reacción 8 se discutirá al final de esta sección donde será comparado con las reacciones estabilizadas con el PLMA8 y PHMA6.

La serie de reacciones con este poli(alquilmacrilato) finalizó comparando la actividad catalítica del sistema estabilizado con los PSMA's de menor masa molar (M_n 28,900, 18,670 y 8,900 g/mol), los cuales resultaron ser inactivos en la polimerización de etileno (reacciones 11, 12 y 13), probablemente debido a que no son capaces de estabilizar efectivamente al sistema, e iniciar la polimerización, cabe destacar que estas reacciones se llevaron a cabo por duplicado a fin de comprobar la inactividad del sistema con estos polímeros. Con base en los resultados anteriores para PSMA's se estableció probar la estabilización del mismo metaloceno con las librerías de PLMA8 y PHMA6 a concentraciones de 2.5 mg/ml y 5.0 mg/ml.

Los resultados de las reacciones de polimerización de etileno con el PLMA8, poli(alquilmacrilato) de doce carbonos en su sustituyente alquílico, se presentan en la tabla 7.4.

Tabla 7.4 Polimerización de etileno con los sistemas PLMA8/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂.

Método del reactor	Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	MAO ^a (mol) x10 ⁻⁶	MAO ^b (mol/L) x10 ⁻⁵	Zr ^c (mol) x10 ⁻⁶	Zr ^d (mol/L) x10 ⁻⁵	Actividad catalítica
							$\frac{Kg PE}{mol de Zr \cdot hr}$
Método del reactor	23	PLMA8 (5)	10.38	6.92	21.51	14.34	411
	24	PLMA8 (5)	10.38	6.92	11.12	7.41	0
	25	PLMA8 (5)	10.38	6.92	2.47	1.65	0
	26	PLMA8 (2.5)	10.38	6.92	21.51	14.34	70
	27	PLMA8 (2.5)	10.38	6.92	10.88	7.25	149
	28	PLMA8 (2.5)	10.38	6.92	2.47	1.65	0
	29	PLMA8 (2.5)	14.83	9.89	24.23	16.15	269
	30	PLMA8 (2.5)	7.41	4.94	22.00	14.67	136

*MAO adicionado en PLMA8/Hexano, MAO adicionado en Poli(alquilmetacrilatos)/Hexano, en a) moles absolutas de MAO b) Concentración molar de MAO. Cantidad de Zirconoceno empleado. c) moles absolutas de Zr d) Concentración molar de Zr. Reacción con 42 psi de etileno, 70°C y 150 mL Hexanos. Relación Al/Zr entre 550-600 para la activación del Zirconoceno.

El sistema mostró bajas actividades catalíticas, sobre todo a 2.5 mg/ml del PLMA8, a diferentes concentraciones del metaloceno y MAO, lo cual se atribuyó a la baja estabilidad del sistema, al utilizar PLMA8 como soporte. La gráfica de consumo de etileno de esta reacción, así como del experimento 26 llevado a cabo con la misma cantidad de catalizador, pero a menor proporción de PLMA8 son presentados en la figura 7.23, en la cual se observa que el incremento de PLMA8 induce la estabilización de las partículas tal como se observó con el PSMA6.

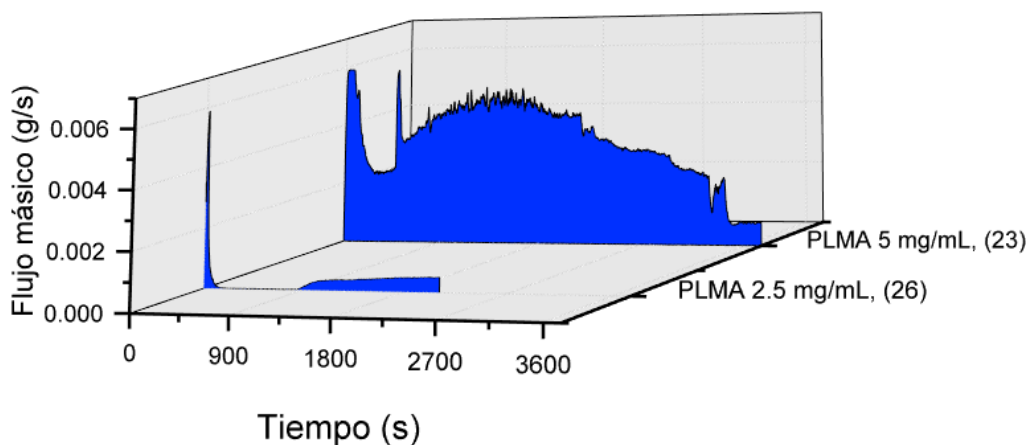


Figura 7.23 Consumo de etileno durante la polimerización utilizando los sistemas PLMA8/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂, estabilizados en el reactor de polimerización.

Al llevar a cabo las polimerizaciones de etileno usando el PLMA8 a 5 mg/mL (reacciones 23-25) se logró obtener polietileno hasta una concentración de catalizador de 21.5×10^{-6} mol, con una actividad de 411 kgPE/molZr·hr, lo cual se considera un valor muy bajo comparado con trabajos realizados con otros soportes inorgánicos y aún con otros estabilizadores estudiados en este trabajo. Con la finalidad de mejorar la actividad catalítica se probó el PLMA8 a una concentración de 2.5 mg/mL, lo que permitió optimizar las cantidades de catalizador reduciendo a 10.9×10^{-6} mol como la cantidad mínima posible para llevar a cabo la polimerización.

Aunque fue posible disminuir la cantidad de catalizador, las actividades obtenidas no lograron superar la alcanzada a una concentración de poli(alquilmecrilato) de 5 mg/mL. Por último, se probó aumentar la cantidad de MAO encapsulado en el sistema precursor PLMA8/MAO, resultando más efectivo con mayor concentración de MAO, sin embargo, aunque la actividad aumentó, su valor tampoco superó la actividad obtenida en 5 mg/mL de PLMA8 (Exp. 29).

Los resultados de las polimerizaciones de etileno con el sistema catalítico nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizado con diferentes cantidades de PHMA6, se muestran en los experimentos 14-22 de la tabla 7.5.

Tabla 7.5 Polimerización de etileno con los sistemas PHMA6/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂.

	Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	MAO ^a (mol) $\times 10^{-6}$	MAO ^b (mol/L) $\times 10^{-5}$	Zr ^c (mol) $\times 10^{-6}$	Zr ^d (mol/L) $\times 10^{-5}$	Actividad catalítica $\frac{Kg PE}{mol de Zr \cdot hr}$
Método del reactor	14	PHMA6 (5)	8.90	7.91	2.47	1.65	0
	15	PHMA6 (5)	10.38	6.92	7.42	4.95	0
	16	PHMA6 (5)	10.38	6.92	12.36	8.24	124
	17	PHMA6 (5)	10.38	6.92	20.27	13.51	352
	18	PHMA6 (2.5)	11.86	5.93	20.02	13.34	396
	19	PHMA6 (2.5)	8.90	7.91	10.14	6.76	747
	20	PHMA6 (2.5)	8.90	7.91	2.47	1.65	1358
	21	PHMA4 (6)	10.38	6.92	2.47	1.65	0
	22	PHMA2 (4)	10.38	6.92	9.64	6.42	0

*MAO adicionado en PHMA6/Hexano, MAO adicionado en Poli(alquilmecrilatos)/Hexano, en a) moles absolutas de MAO b) Concentración molar de MAO. Cantidad de Zirconoceno empleado. c) moles absolutas de Zr d) Concentración molar de Zr. Reacción con 42 psi de etileno, 70°C y 150 mL Hexanos. Relación Al/Zr entre 550-600 para la activación del Zirconoceno.

En contraste con el PSMA6, el PHMA6 mostró una disminución de la actividad catalítica con el incremento de PHMA6 en la solución, tal como coincide con las gráficas del consumo de etileno, de los experimentos 16, 17 y 18 en la figura 7.24, donde es posible observar un período de inducción en el consumo de monómero, cuyo efecto retardante se atribuye al poli(alquilmecrilato) cuando la concentración se incrementa de 2.5 a 5 mg/mL.

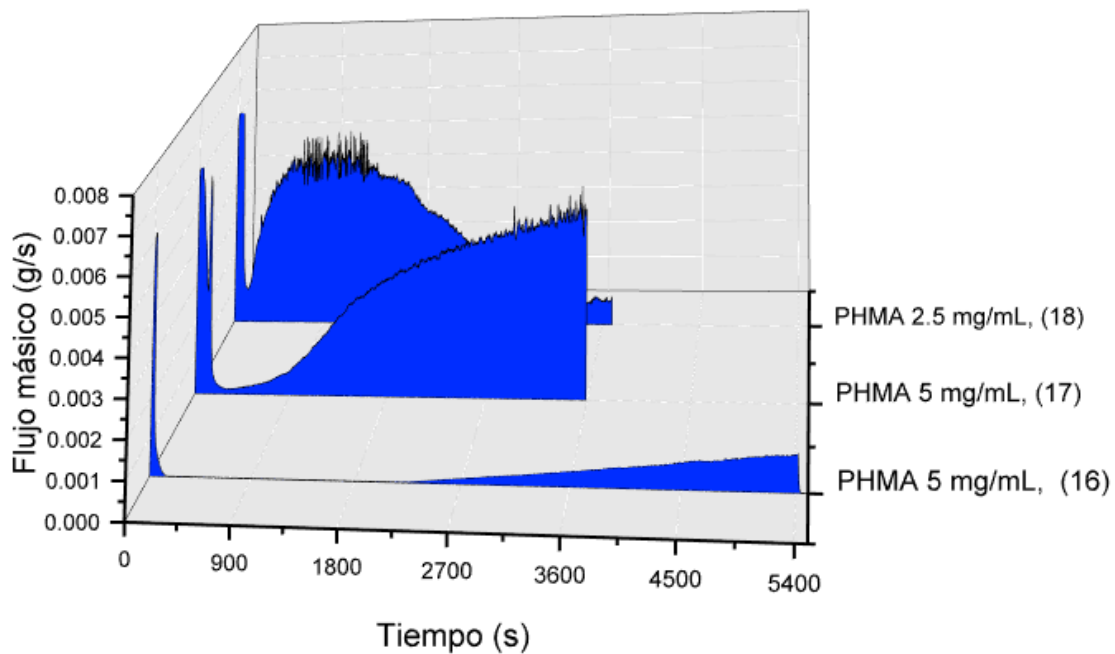


Figura 7.24 Consumo de etileno durante la polimerización utilizando los sistemas PHMA6/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂, estabilizados en el reactor de polimerización. Condiciones: 42 psi de etileno en hexanos a 70°C por 1 hr (17 y 18) y 1.5 hr (16).

A bajas concentraciones de catalizador (Exp. 14-17, Tabla 7.5), se observó una disminución del flujo másico, y por debajo de 12×10^{-6} mol de catalizador la polimerización no se lleva a cabo. En la curva de consumo de etileno del experimento 16 (Figura 7.24) se puede observar cómo se incrementa exponencialmente el consumo de monómero al alcanzar una 1 hora de reacción, por lo que este experimento en particular se dejó por más tiempo (1.5 hrs) a fin de confirmar el consumo gradual de monómero. En el experimento 17 se empleó una mayor cantidad de catalizador (20.27×10^{-6} mol) lo que permitió disminuir el efecto retardante del PHMA6 e incrementar la actividad catalítica. El efecto retardante del PHMA6 a una concentración de 5 mg/mL puede ser generado por la

aglomeración de las cadenas de PHMA6 y su incremento en las fuerzas electrónicas inductivas entre los grupos ésteres y el sistema catalítico, impidiendo la inserción de la olefina; que a diferencia del PSMA6 tiene mayor impacto debido a la disminución de la parte hidrofóbica es decir del impedimento estérico, constituido por las cadenas alquílicas pendientes de la cadena principal que contiene en el caso del PHMA6, solo 6 carbonos.

A una concentración de 2.5 mg/mL de PHMA6 se observó un incremento en la actividad catalítica en función de la disminución de la cantidad de catalizador, cabe recordar, que la actividad catalítica es calculada a partir del PE obtenido entre los moles de catalizador, por lo que su valor depende inversamente de la concentración de catalizador. Sobre esta concentración de PHMA6 (2.5 mg/ml) y 2.47×10^{-6} mol de catalizador, se obtuvo la mayor actividad catalítica de la serie experimental, con una actividad de 1358 kgPE/molZr·hr, dicho valor se acerca a las actividades reportadas de 1924 kg PE/molZr·hr por Favero y colaboradores, en polimerizaciones de polietileno empleando Zeolitas modificadas con MAO como soportes, a relaciones de Al/Zr de 1500³⁵, no obstante, dicho valor no confirma la heterogenización del sistema, será en la sección 7.5 donde se discuta el carácter heterogéneo del sistema. Posteriormente se probaron los PHMA de menor masa molar con Mn de 15,900 y 8,500 g/mol los cuales no resultaron ser efectivos en la estabilización del sistema catalítico, ya que los sistemas fueron inactivos en la polimerización de etileno (Exp. 21 y 22, Tabla 7.5), cabe señalar que estas reacciones fueron realizadas por duplicado a fin de corroborar la inactividad del sistema catalítico con estos estabilizadores.

En la tabla 7.6 se presentan los resultados de las polimerizaciones de etileno donde no se utilizó ningún poli(alquilmecrilato) como estabilizador, es decir, reacciones en fase homogénea, con y sin MAO adicional, a diferentes concentraciones de zirconoceno.

En la serie de experimentos expuestos en la tabla 7.6, se encontró que la cantidad mínima de catalizador requerida para activar la reacción fue de 2.47×10^{-6} mol, y es importante mencionar que al llevar a cabo la polimerización de etileno en fase homogénea con esta concentración de catalizador (Exp. 34), la actividad catalítica disminuye 10 veces en comparación con la reacción estabilizada con PSMA y PHMA.

Tabla 7.6 Polimerización de etileno con los sistemas MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂.

Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	MAO ^a (mol) x10 ⁻⁶	MAO ^b (mol/L) x10 ⁻⁵	Zr ^c (mol) x10 ⁻⁶	Zr ^d (mol/L) x10 ⁻⁵	Actividad catalítica <i>Kg PE</i> <i>mol de Zr · hr</i>
32	BLANCO 1	0.00	0.00	22.00	14.67	520
33	BLANCO 2	2.22	1.48	12.36	8.24	Trazas
34	BLANCO 3	0.00	0.00	2.47	1.65	99

*MAO adicionado en Hexano, en a) moles absolutas de MAO b) Concentración molar de MAO. Cantidad de Zirconoceno empleado. c) moles absolutas de Zr d) Concentración molar de Zr. Reacción con 42 psi de etileno, 70°C y 150 mL Hexanos. Relación Al/Zr entre 550-600 para la activación del Zirconoceno.

En contraste, se esperaba que, con el aumento en la concentración de catalizador en fase homogénea, la actividad catalítica se incrementara, lo cual se comprobó con el resultado obtenido en el experimento 32 de la tabla 7.6. Lo anterior indica que la adición de los poli(alquilmacrilatos) estabiliza el sistema catalítico a muy bajas concentraciones de catalizador, favoreciendo el consumo de etileno en la polimerización, comparado con las reacciones en fase homogénea bajo las mismas condiciones.

En la figura 7.25 se comparan las curvas de flujo másico o consumo de etileno obtenidas con los tres poli(alquilmacrilatos) utilizados en las polimerizaciones a 5 mg/mL, con concentraciones del catalizador entre 20-22 x10⁻⁶ mol.

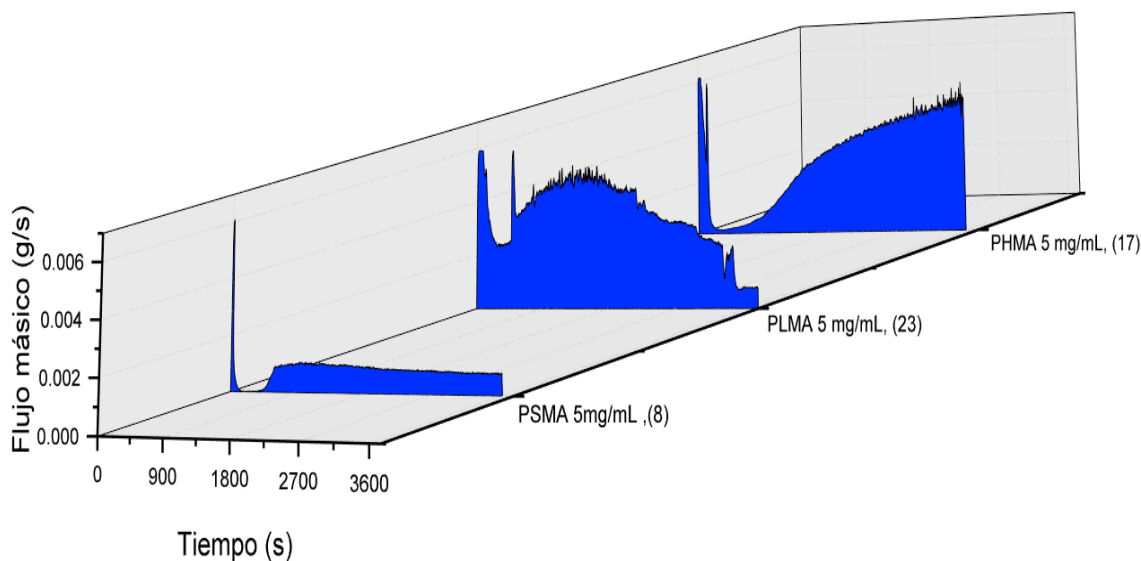


Figura 7.25 Consumo de etileno durante la polimerización utilizando los sistemas P(alquilmacrilatos)/MAO/(nBu-Cp)₂ZrCl₂, estabilizados en el reactor de polimerización.

En el gráfico del experimento (8) estabilizado con PSMA6, se observa el pico de saturación, y un período de retardación en el consumo de etileno, que si bien es bajo, posteriormente se mantiene constante, ya que la reacción rápidamente llega a un estado estacionario. En el caso del experimento (23) estabilizado con PLMA8, se presenta una curva de consumo típico, en la que posterior a la saturación del reactor, existe un máximo en el consumo de etileno, que va disminuyendo lentamente a medida que transcurre la reacción. En la gráfica de consumo de etileno del experimento (17) estabilizado con PHMA6, se observa el mayor periodo de inducción en la polimerización, probablemente debido a la disminución de la velocidad de iniciación por la presencia del PHMA6, el cual no estabiliza efectivamente al sistema catalítico, y el catalizador inicia la polimerización en fase homogénea, fuera de las partículas de PHMA6, ya que posteriormente se observa un consumo creciente de monómero.

En general el efecto retardante observado en los sistemas se puede atribuir a la aglomeración de las cadenas de poli(alquilmacrilato) sobre el sistema zirconoceno/MAO, lo cual varió en función su la estructura (ver figura A3-1 en el anexo A3), e impidió el consumo de etileno, no obstante, otro efecto que se consideró igual de importante fue el relacionado al modelo de crecimiento de partícula⁶³⁻⁶⁵, el cual ha sido ampliamente reportado como una explicación para el súbito decremento de la velocidad de la reacción en sistemas soportados. En donde, al inicio de la polimerización, el rápido crecimiento de una película polimérica externa sobre la partícula provoca limitaciones en la difusión del monómero, hasta que ocurre la fragmentación de la película, que deja a los centros activos nuevamente accesibles, tal como se ilustra en la figura A3-2 del anexo A3.

En relación a la actividad catalítica del sistema Cp_2ZrCl_2/MAO , estabilizado con los tres poli(alquilmacrilatos), se pudo observar que el sistema estabilizado con PSMA6 y PHMA6, mostraron las mayores actividades, sin embargo, se analizarán también las características físicas y morfológicas de los polímeros obtenidos, lo cual dará indicios sobre el tipo de polimerización efectuada en las reacciones (heterogéneas u homogéneas).

7.5 Caracterización física de los polietilenos obtenidos con el sistema nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizado con los diferentes poli(alquilmecrilatos)/MAO

7.5.1 Masas molares y densidad de masa aparente de los polietilenos obtenidos

Los polietilenos obtenidos a partir de la estabilización del sistema nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO con PSMA6, PLMA8, y PHMA6, fueron caracterizados por GPC con el fin de conocer las masas molares o también llamados pesos moleculares promedio en número (\overline{M}_n), los pesos moleculares o masas molares promedio en peso (\overline{M}_w), así como la dispersidad de las masas molares ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$). Los valores de peso molecular han sido relacionados con la estabilidad del sistema catalítico, ya que los sistemas más estables permiten el crecimiento de las cadenas poliméricas en mayor proporción. Por otro lado, la densidad de masa aparente o “*Bulk density*” (BD), es otra propiedad física de los polietilenos, que da información acerca de la morfología del material y su método de obtención en fase homogénea o heterogénea. Se define como la relación entre la masa y el volumen que incluye las cavidades de un material poroso.⁶⁶ La densidad de masa aparente (BD), fue determinada mediante métodos estándar ISO 6782 y DIN52-100. Diversos trabajos demuestran que las BD superiores a 0.2 g/mL son características de polimerizaciones en fase heterogénea, es decir donde el sistema catalítico es anclado o confinado de alguna forma, en una de las fases del sistema en “slurry” o suspensión, y el polímero forma partículas menos porosas de mayor cantidad de masa por volumen.

A continuación, se presentan y se discuten los resultados de SEC y los valores de densidad de masa aparente de los polietilenos obtenidos, con respecto a cada tipo de estabilizador poli(alquilmecrilato), en las tablas 7.7 – 7.9. Los resultados fueron relacionados con la actividad catalítica, y algunos cromatogramas se compararon por separado en las gráficas de las figuras 7.26 a 7.28, respectivamente para cada poli(alquilmecrilato).

En la tabla 7.7 se presentan las propiedades físicas de los polietilenos obtenidos estabilizando el sistema con el PSMA de alto peso molecular (PSMA6 de M_n 56,100 g/mol).

Tabla 7.7 Propiedades físicas de los polietilenos obtenidos con el sistema nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizado con PSMA6.

Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	Actividad catalítica $\frac{Kg PE}{mol de Zr \cdot hr}$	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	\bar{M}_w	Densidad de masa aparente (g/mL)
3	PSMA6 (0.8)	142	17,419	125,223	7.19	-
4	PSMA6 (0.8)	373	40,605	135,385	3.33	-
7	PSMA6 (5)	1255	66,916	170,281	2.55	0.2001
8	PSMA6 (5)	1003	62,927	234,270	3.723*	0.1540
9	PSMA6 (2.5)	60	14,117	120,080	bimodal	0.1661
10	PSMA6 (2.5)	56	71,077	244,863	3.445*	0.1240
32	BLANCO 1	520	72,587	147,806	2.04	0.069

*Distribución con hombro

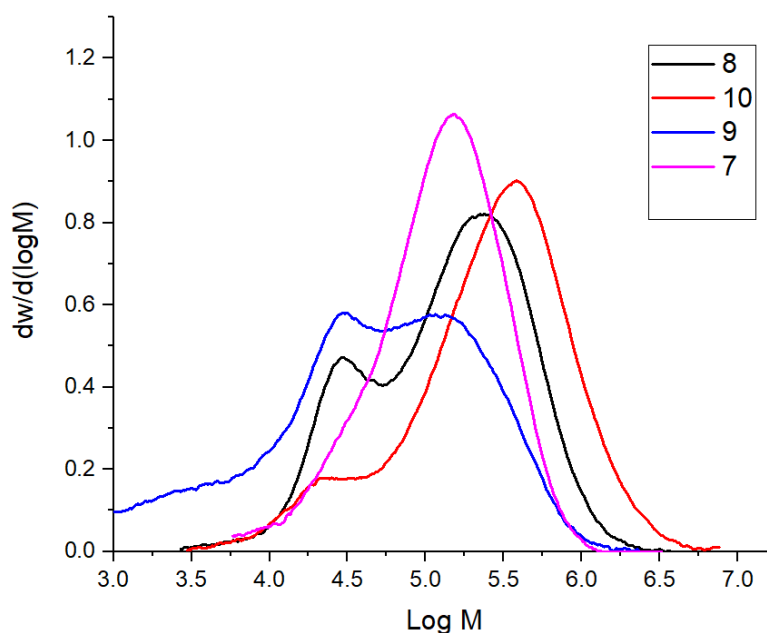


Figura 7.26 Distribuciones de peso molecular de los polietilenos obtenidos con los sistemas PSMA/MAO nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO.

En general los sistemas estabilizados con el PSMA6 produjeron polietilenos de alto peso molecular y dispersidades de masa variadas, que dan indicio del grado de estabilización del sistema en las nanoestructuras de los poli(alquilmecrilatos). El polietileno obtenido del experimento 3, donde se utilizó 0.8 mg/ml de PSMA6 mostró una dispersidad de masas molares muy amplia de 7.3, lo que indica que buena parte del catalizador no logró

soportarse o confinarse en las partículas del PSMA6, y la polimerización se lleva a cabo también en fase homogénea. Cabe recordar que la activación del catalizador en este experimento 3, se llevó a cabo en el Schlenk (método del Schlenk) con una concentración muy baja de PSMA6 (0.8 mg/ml) lo cual no es suficiente para estabilizar el sistema catalítico. De los polímeros obtenidos de los experimentos 7 a 10, a excepción del experimento 7, todos los polietilenos mostraron masas molares muy altas (Exp. 8 y 10), con curvas de SEC bimodales en diferente proporción, con densidades de masa aparente entre 0.12 a 0.15, cuyos cromatogramas y valores de dispersidad (\bar{M}_w/\bar{M}_n) indican dos poblaciones poliméricas, formadas en fase heterogénea y fase homogénea, debido a que el sistema catalítico no fue encapsulado totalmente en los centros electrofílicos, formando polímero en las dos fases, lo que incrementa la dispersidad de las masas molares. El polietileno obtenido en el experimento 7 mostró alta actividad catalítica, formando polímero de alta masa molar, y distribución de masas molares cerrada (2.55), donde la densidad de masa también fue de las más altas obtenidas con este sistema (0.2 g/ml) y comparable a los polietilenos obtenidos en fase heterogénea con catalizadores soportados en compuestos inorgánicos. La reacción en fase homogénea (Exp. 32, BLANCO 1) donde no se utilizó PSMA6, mostró una BD baja de 0.069 g/ml, característica de polimerizaciones en fase homogénea. Por lo anterior, se consideró que las condiciones utilizadas en el experimento 7 para la estabilización del sistema nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO, son cercanas al funcionamiento óptimo del catalizador, es decir bajo estas condiciones (concentración de catalizador y PSMA6) el sistema catalítico mostro una alta actividad catalítica y generó polietilenos con características fisicoquímicas semejantes a las reportadas con el uso de soportes en fase heterogénea.

Las propiedades físicas de los polietilenos obtenidos con el nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizado con PLMA de alto peso molecular (PLMA8 de 50,980 g/mol) son mostrados en la tabla 7.8, y en la figura 7.27 se comparan las distribuciones de las masas molares de dos experimentos característicos obtenidos en estos resultados.

Tabla 7.8 Propiedades físicas de los polietilenos obtenidos con el sistema nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizado con PLMA8.

Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	Actividad catalítica $\frac{Kg PE}{mol de Zr \cdot hr}$	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	\bar{D}	Densidad de masa aparente (g/mL)
23	PLMA8 (5)	411	57,932	174,359	3.01	0.0646
26	PLMA8 (2.5)	70	26,516	156,912	Bimodal	0.1744
27	PLMA8 (2.5)	149	71,077	244,863	3.445*	0.1025
29	PLMA8 (2.5)	269	26,190	155,814	5.95	0.1084
30	PLMA8 (2.5)	136	27,220	178,648	6.563	0.1385
32	BLANCO 1	520	72,587	147,806	2.04	0.0690

*Distribución con hombro

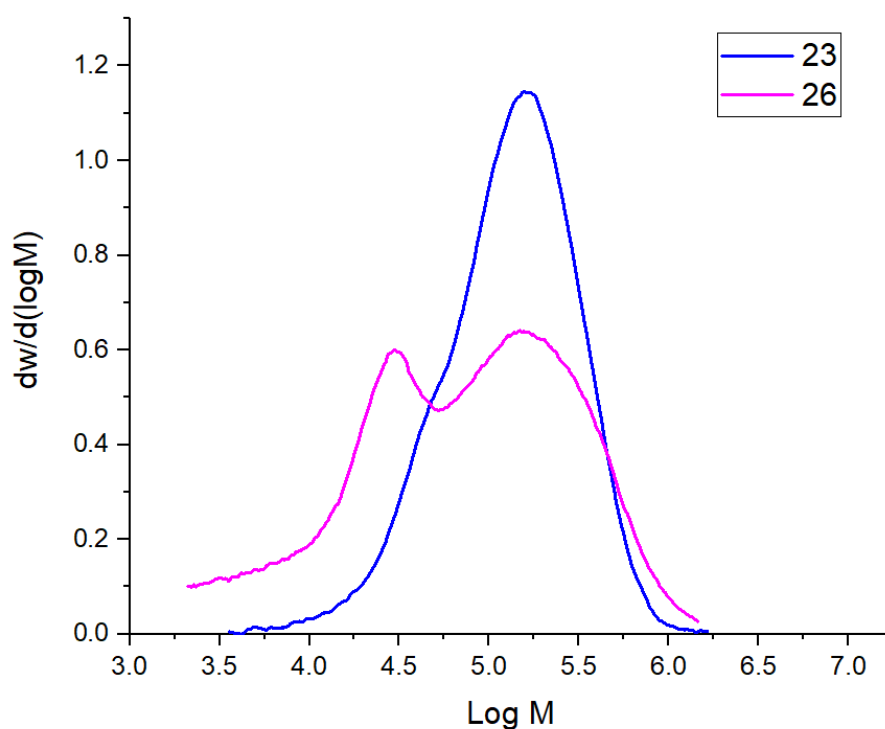


Figura 7.27 Distribuciones De peso molecular de los polietilenos obtenidos con los sistemas PLMA/MAO nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO.

Los experimentos 26, 29 y 30 fueron llevados a cabo con la misma concentración de PLMA8 y cantidades de catalizador similares, variando la concentración de MAO en la estabilización, las cuales mostraron altos pesos moleculares, sin notar ningún efecto en la

concentración de MAO, adicionado a bajas proporciones. Al comparar los experimentos 23 y 26 se observa como la distribución monomodal de la reacción realizada a 5 mg/mL cambia a bimodal al disminuir la concentración de PLMA8 a 2.5 mg/mL (Figura 7.26), la bimodalidad denota la formación de polímero en ambas fases (heterogénea y homogénea) con la disminución en la concentración de PLMA8. En la sección 7.4 se demostró que la actividad catalítica fue favorecida por el incremento de PLMA8, con la reacción 23 (411 kg PE/mol Zr h), sin embargo, el polietileno proveniente de esta reacción registró menor BD (0.06 g/ml), lo que indica la formación del polietileno en fase homogénea, fuera de las nanoestructuras tipo micelares. En general las reacciones de polimerización llevadas a cabo con el PLMA8 mostraron altos pesos moleculares, sin embargo, las actividades catalíticas son en general muy bajas, así como las densidades de masa aparente (BD < 0.2 g/ml), lo que indica una baja estabilización del PLMA8 en las polimerizaciones.

Los resultados de pesos moleculares y BD para los sistemas estabilizados con PHMA de alto peso molecular (PHMA6 de 28,500 g/mol) se presentan en la tabla 7.9, y algunas comparaciones de experimentos seleccionados de la distribución de sus pesos moleculares, se muestran en la figura 7.28.

Tabla 7.9 Propiedades físicas de los polietilenos obtenidos con el sistema nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizado con PHMA6.

Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	Actividad catalítica $\frac{Kg PE}{mol de Zr \cdot hr}$	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	\overline{D}	Densidad de masa aparente (g/mL)
5	PHMA6 (1.2)	57	27,668	180,763	6.533*	-
6	PHMA6 (0.8)	67	103,624	276,984	2.67	-
16	PHMA6 (5)	124	88,794	241,496	2.72	0.1228
17	PHMA6 (5)	352	52,070	193,040	3.707*	0.1463
18	PHMA6 (2.5)	396	56,304	165,917	2.95	0.0792
19	PHMA6 (2.5)	747	51,998	190,576	3.67	0.0692
20	PHMA6 (2.5)	1358	75,223	219,316	2.92	0.0655
32	BLANCO 1	520	72,587	147,806	2.04	0.0690

*Distribución con hombro

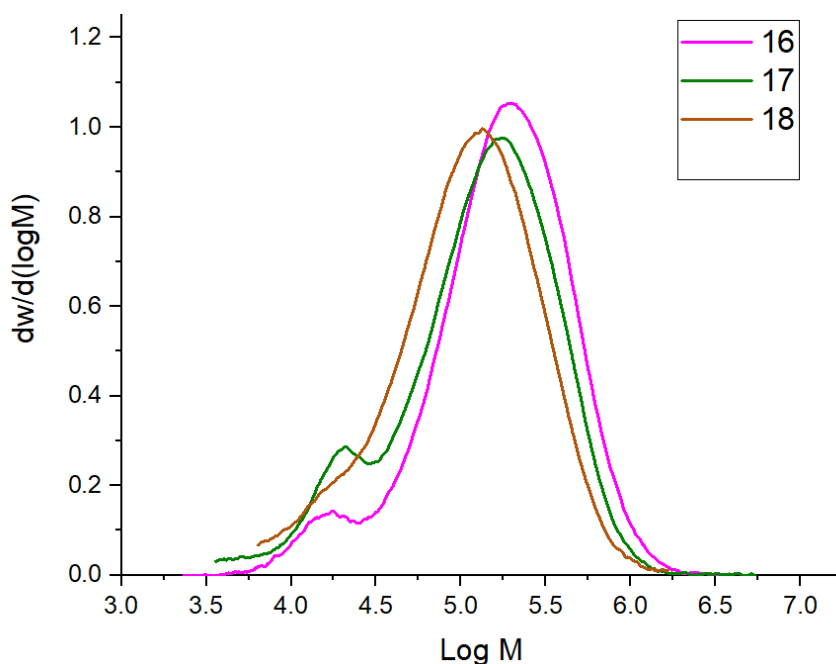


Figura 7.28 Distribuciones de peso molecular de los polietilenos obtenidos con los sistemas PHMA/MAO nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO.

Al igual que para el sistema estudiado en presencia de PLMA8, los catalizadores estabilizados en PHMA6, mostraron la formación de polietilenos de altos pesos moleculares, lo cual en principio es una ventaja que indica que el PHMA6 no desactiva el catalizador, sin embargo, las dispersidades de las masas molares en algunos de los casos son muy amplias, lo que sugiere que el sistema catalítico actúa en ambas fases homogénea y heterogénea. Analizando las densidades de masa aparente, se puede verificar que todos los valores están abajo de 0.2 g/ml, lo que indica polimerizaciones preferentemente en fase homogénea o en solución, fuera de las estructuras tipo micelares formadas por el PHMA6/MAO.

La comparación de las curvas cromatográficas de los experimentos 16 a 17, los cuales registraron densidades de masas más altas entre 0.123 y 0.146 g/ml muestran la obtención de pequeños hombros en sus dispersidades, correspondientes a la polimerización dentro de las nanoestructuras poliméricas, por lo que la BD del polietileno se puede ver incrementada en estas reacciones, sin embargo, se considera que la mayor parte del polímero es formado fuera de las nanoestructuras tipo micelares. Para el experimento 20 de la tabla 7.9 donde se observó la mayor actividad catalítica (1358 Kg PE/mol Zr h), la BD del polímero fue de las más bajas, incluso que el blanco (Exp. 32) obtenido en solución, lo que indica que en este

experimento 20, el polímero fue formado totalmente en solución, no obstante, la morfología de este polietileno no es característica de la obtenida en fase homogénea, mostrando cierto tipo de control, tal efecto se discutirá en la sección 7.5.2.

Los polietilenos sintetizados con el sistema catalítico estabilizado con PSMA6 muestran efectos positivos en la polimerización en fase heterogénea, al utilizarse como estabilizador en altas concentraciones (5 mg/ml). En el caso de la estabilización con PLMA8 las polimerizaciones mostraron mayores actividades al ser usado en menor concentración, pero la morfología del polietileno mostró baja densidad de masa aparente (< 0.2 g/ml), mientras que los resultados mostrados con el uso del PHMA6 a bajas concentraciones coincide con los resultados obtenidos en fase homogénea, generando mayor actividad que el catalizador en solución, sin la presencia del poli(alquimetacrilato). Lo anterior demuestra que el crecimiento de las cadenas de HDPE depende de la disponibilidad del MAO para estabilizar el sistema catalítico y por la coordinación del monómero hacia los centros activos (sitios heterogéneos). El primer caso es totalmente dependiente de la estabilización que ejerce el correspondiente poli(alquimetacrilato) sobre el MAO, y en el segundo caso la difusión del monómero, dependería de la fragmentación de la estructura tipo micelar/polímero, de manera análoga a modelos de crecimiento de partículas reportados para soportes inorgánicos, que como ya se discutió en la sección en 7.4 podrían propiciar el crecimiento de una capa de polímero en el período inicial de la polimerización.

Como se mencionó anteriormente, la polimerización de etileno en fase homogénea (Exp. 32, Blanco 1) fue llevada a cabo con 2.47×10^{-6} mol de catalizador. El valor de la densidad de masa del polietileno obtenido en esta reacción fue de 0.069 g/ml, en contraste con la mayoría de los polietilenos sintetizados en este trabajo, donde se utilizaron diferentes poli(alquimetacrilatos) como estabilizadores, obteniendo en su mayoría densidades de masa aparente mayor a 0.1 g/mL, lo cual sugiere características de polimerizaciones en fase heterogénea o mezcla de los dos tipos. En general los valores de las densidades de masa de los polietilenos obtenidos con los sistemas estabilizados con los diferentes poli(alquimetacrilatos) son menores a los reportados para soportes inorgánicos como la sílice y el $MgCl_2$ ⁶⁷ e inclusive de soportes de PS², pero es importante puntualizar que los sistemas manejados en este trabajo son del orden de tamaños nanométricos y que las

estructuras tipo micelares pueden producir en mayor medida partículas porosas, al formar aglomerados, por lo que resulta evidente la disminución de la densidad de masa aparente en los polietilenos sintetizados, a pesar de haber partido de sistemas heterogenizados (en partículas nanométricas). Los valores muy bajos de densidad de masa aparente indican que la mayor parte de la polimerización ocurrió en fase homogénea, donde el sistema catalítico no logró confinarse o encapsularse, no obstante, la morfología completa de las partículas de polietileno será discutida en la siguiente sección, con el análisis de las micrografías de SEM, en relación a la estabilización del sistema catalítico.

7.5.2 Morfología de los Polietilenos obtenidos con los sistemas nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizados con los diferentes poli(alquilmecrilatos)/MAO

Los polietilenos sintetizados fueron analizados por SEM con la finalidad de observar su morfología a escala microscópica y relacionarla con la estabilización del sistema catalítico en las estructuras de los poli(alquilmecrilatos)/MAO, y para conocer las diferencias en la morfología de los polietilenos en función de cada poli(alquilmecrilato) utilizado.

Las figuras 7.29a y 7.29b corresponden al polietileno obtenido en el experimento 1 de la tabla 7.2, utilizando el sistema PSMA6/MAO, donde en el caso de esta reacción el zirconoceno no fue activado previamente con MAO, y su activación tuvo lugar únicamente con el MAO contenido en las partículas tipo micelas invertidas del PSM6A/MAO. Debido a la baja relación Al/Zr presente en este sistema, la actividad catalítica fue muy baja, como era de esperarse, sin embargo, de esta manera se logró observar la morfología inicial de las partículas de polietileno, que inician su crecimiento en el centro de las micelas invertidas. En la figura 7.29a se observan partículas esféricas densas de polietileno, con pequeñas cavidades, la magnificación a 5000x aumentos de la figura 7.29a, mostrada en la figura 7.29b denota la aglomeración de partículas esféricas y densas, que deben su forma al llamado *efecto réplica* en el cual, el polímero adopta la morfología del soporte, este efecto ya ha sido estudiado ampliamente en soportes inorgánicos en la polimerización de etileno^{68,69}. Las micrografías 7.29c y 7.29d corresponden al polietileno sintetizado vía homogénea, sin la adición de ningún estabilizador o soporte, donde se observa el polímero amorfo, evidenciando la falta de control en la morfología. Las diferencias entre las

morfologías de los PE estabilizados con el poli(alquilmecrilato) y los polimerizados vía homogénea son un claro indicio de que la polimerización fue llevada a cabo dentro de las estructuras tipo micelares PSMA6/MAO.

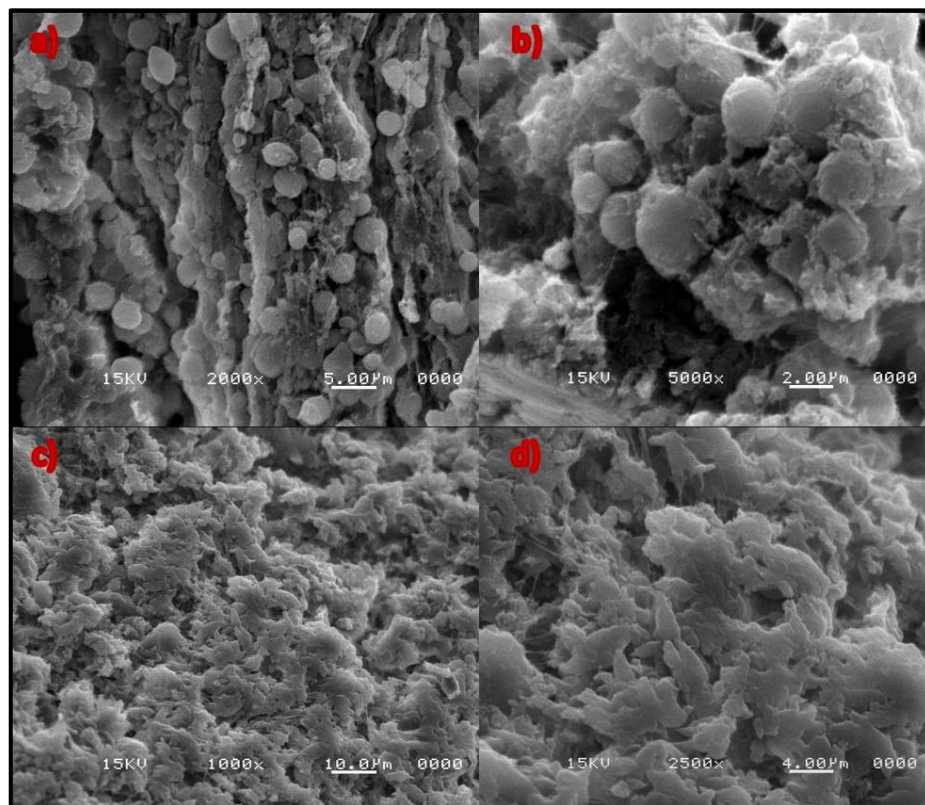


Figura 7.29 Polietilenos obtenidos con: a) PSMA/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂ con: a) PSMA/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂ 5000x b) PSMA/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂ 2000x c) nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO 2500x d) nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO 5000x

Las micrografías mostradas en la figura 7.30 muestran la morfología de los polietilenos obtenidos empleando las partículas del PSMA6/MAO y nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO (zirconoceno previamente activado con MAO a una relación Al/Zr =600). El análisis microscópico también se realizó en polietilenos obtenidos con este mismo sistema PSMA6/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO a diferentes concentraciones de zirconoceno, las cuales corresponden a 41.8×10^{-6} mol (Figura 7.29a) y 22×10^{-6} mol (Figura 7.30b) y una concentración 0.8 mg/mL de PSMA6 en ambas reacciones. En el caso de la figura 7.30c corresponde a la reacción 7 la cual se realizó a 5 mg/mL de PSMA6 y 7.42×10^{-6} mol de catalizador. En la micrografía 7.30a se observan diversas morfologías entre ellas algunas partículas esféricas de tamaño pequeño y partículas del tipo coral con cavidades que promueven un

aumento en la porosidad, esta morfología puede ser originada por la aglomeración de las partículas de PSMA6/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO debido al crecimiento del polímero que funciona como cemento.^{70,71} En la figura 7.30 b, se muestra la micrografía del polietileno obtenido utilizando una concentración de medio de orden de magnitud más baja que la del polietileno observado en la figura 7.30a como ya se señaló anteriormente la concentración de nBu-Cp₂ZrCl₂ es la única diferencia entre ambas reacciones. La principal diferencia entre las morfologías de estos dos polímeros se observa en el tamaño de partícula, los cuales son mayores, para el polímero obtenido de la reacción con mayor concentración de zirconoceno, y se observa una mayor porosidad para el polietileno obtenido con menor concentración de catalizador. Lo anterior puede ser debido a la colisión de nanopartículas de polímero, lo que incrementa el tamaño de las partículas, ya que a mayor concentración de catalizador se genera mayor número de sitios activos. Para finalizar esta sección, la figura 7.30c con mayor concentración de PSMA6 reveló una morfología tipo gusano y semiesférica que denotó mayor compactación entre las partículas. Dichas morfologías se atribuyeron al crecimiento de polímero inicialmente dentro de las estructuras tipo micelares, las cuales a medida que trasciende la reacción colapsan y adquieren la morfología tipo gusano.

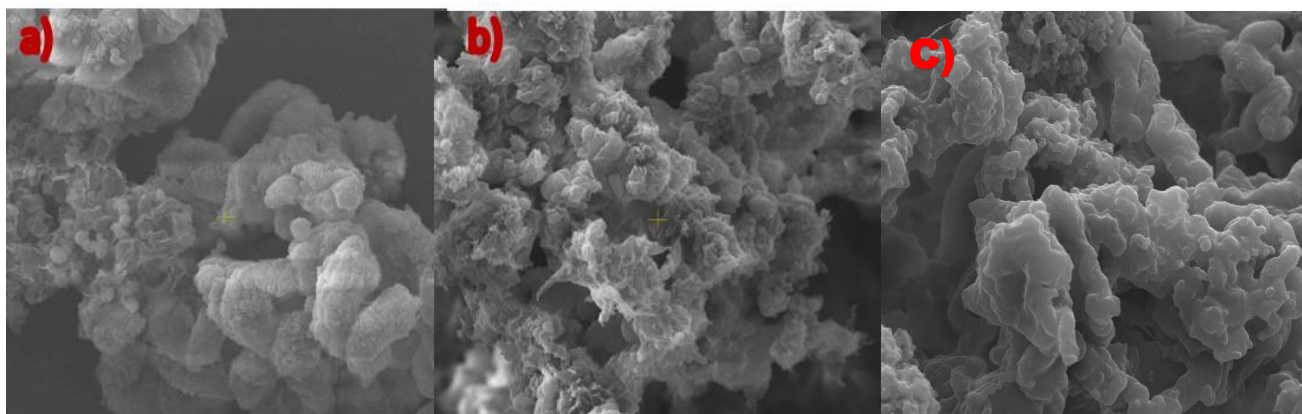


Figura 7.30 Micrografías de PE obtenidos con PSMA6/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO a) 41.8×10^{-6} mol zirconoceno, 0.8 mg/ml PSMA6, 5000x y b) 22×10^{-6} mol zirconoceno, 0.8 mg/ml PSMA6 5000x c) 7.42×10^{-6} mol zirconoceno, 5 mg/ml PSMA6, 5000x.

Las micrografías de la figura 7.31 corresponden a los polietilenos sintetizados con el sistema PLMA8/MAO y el nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO previamente activado, para ello se emplearon 10.88×10^{-6} mol de catalizador y se usó el PLMA8 en una concentración de 2.5

mg/mL. Las micrografías muestran la formación de partículas con morfología tipo gusano lo que es indicio de que existe cierto control en la formación de las partículas durante la polimerización. La existencia de estas partículas podría ser causado por el crecimiento inicial del polímero dentro de las estructuras tipo micelares que se aglomeran formando estructuras esféricas más grandes, de acuerdo con lo observado anteriormente en el análisis de las soluciones por DLS y TEM. Las partículas con el crecimiento del polímero pueden deformarse en cilindros y constituir este tipo de morfología alargada. Otra posible manera de generar estas conformaciones podría ser por la coalescencia entre partículas esféricas en crecimiento, durante la polimerización, provocado por las altas velocidades de agitación en la polimerización en fase heterogénea y fase homogénea al mismo tiempo. Las partículas obtenidas parecen ser densas, sin embargo, forman partículas de mayor tamaño que contienen poros, lo que puede disminuir la densidad de masa aparente del material.

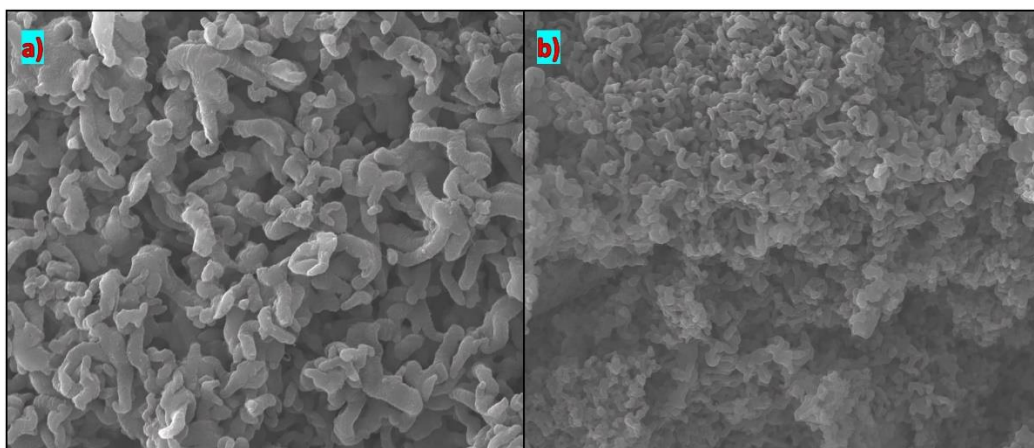


Figura 7.31 Micrografías de los polietilenos obtenidos con 10.88×10^{-6} mol de catalizador y 2.5 mg/mL de PLMA8 a) Zirconoceno/MAO/PLMA8 10000x b) Zirconoceno/MAO/PLMA8 5000x.

Las micrografías de los polietilenos obtenidos estabilizando el sistema con PHMA6 a concentraciones de 2.5 y 5 mg/mL, fijando la concentración del $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ en 2.47×10^{-6} mol y 12.36×10^{-6} mol respectivamente, se muestran en la figura 7.32. La morfología tipo gusano predomina a 2.5 mg/mL de PHMA6 (Figuras 7.32a y 7.32b), como ya se expuso con el PLMA8 esta conformación puede ser causada por la aglomeración o colapsamiento de las esferas en crecimiento. Igualmente, en la figura 7.32c, coexisten morfologías tipo gusano y de hojuelas amorfas, sin observar cambios significativos en la morfología de los polímeros por la diferencia en la concentración de PHMA6, al igual que

con las diferencias en la concentración del catalizador. Para todos los casos de la estabilización con PHMA6 se observan partículas con morfología tipo “gusano” que generan alta porosidad en el material.

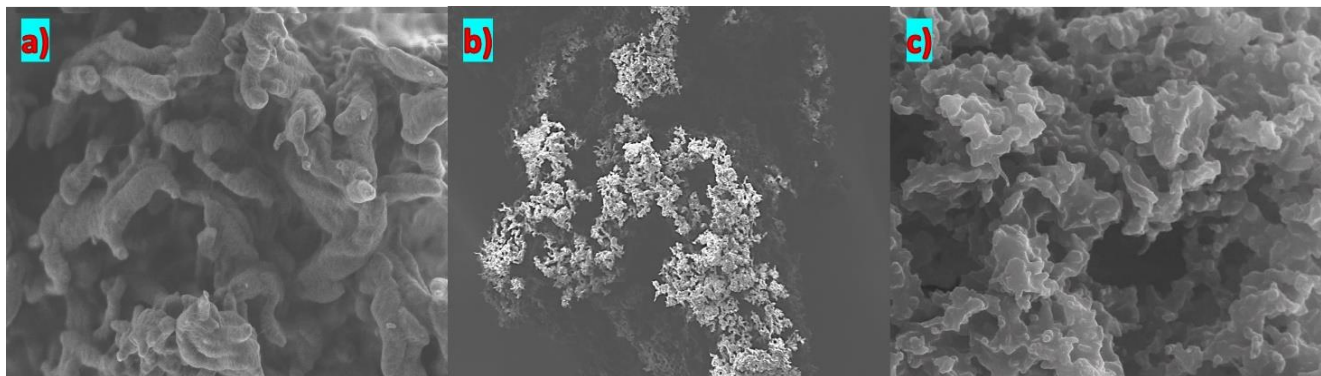


Figura 7.32 Micrografías de PE obtenidos con Zirconoceno/MAO/PHMA6 a) 2.5 mg/mL de PHMA6, 2.47×10^{-6} mol de catalizador, 5000x. b) 2.5 mg/mL de PHMA6, 2.47×10^{-6} mol de catalizador y 350x. c) 5 mg/mL de PHMA6, 12.36×10^{-6} mol, 8000x.

De acuerdo a la morfología de los polietilenos observada en presencia de los tres tipos de poli(alquilmacrilatos), fue posible detectar cambios en la misma, en relación al tipo de estabilizador, y la densidad de masa aparente determinada para los polietilenos. La morfología de los polímeros obtenidos en la estabilización con el PSMA6 muestra estructuras pseudoesféricas, no observadas en los polietilenos obtenidos en presencia del PLMA8 y el PHMA6, donde con base a la distribución de las masas molares de los polietilenos formados, y la BD, se sugiere que la mayor parte del polietileno fue producido en fase homogénea, fuera de las estructuras micelares. Sin embargo, las micrografías de los polietilenos obtenidos en presencia del PLMA8 y el PHMA6, donde la polimerización fue más favorecida en fase homogénea, los polímeros muestran cierto control, mostrando una morfología tipo “gusano”, no observada en los polietilenos obtenidos en fase homogénea con el mismo sistema catalítico $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, bajo condiciones similares de polimerización, pero sin la presencia de poli(alquilmacrilatos).

7.5.3 Propiedades térmicas de los polietilenos obtenidos con el catalizador nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizado con poli(alquilmacrilatos)/MAO

Los polietilenos obtenidos con catalizadores basados en metallocenos, forman polietilenos lineales con muy bajo grado de ramificaciones, por lo que poseen un comportamiento térmico particular de altos puntos de fusión ($T_m > 130$ °C) y cristalinidad mayor del 60%; estos polietilenos son llamados de alta densidad o HDPE, por sus siglas en inglés. En el presente trabajo de investigación, el uso de los poli(alquilmacrilatos) como estabilizadores del sistema catalítico zirconoceno/MAO, podría interferir en el grado de empaquetamiento de las cadenas del polietileno obtenido (grado de cristalización), sobre todo cuando se utiliza el método de activación en el reactor, donde la concentración del poli(alquilmacrilato) es mayor, utilizando concentraciones entre 2 y 5 mg/mL, en un total de 150 ml de disolvente en el reactor de polimerización, lo cual corresponden entre 0.3 y 0.75 g de los poli(alquilmacrilatos) por experimento. Los resultados de las propiedades térmicas y de cristalización de los polietilenos obtenidos en las pruebas de polimerización con los sistemas poli(alquilmacrilatos)/MAO/nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO se presentan en la tabla 7.10, en la cual se muestran la temperatura de fusión (T_m) y el grado de cristalinidad X_C , determinada a partir de la entalpía de cristalización ΔH_{exp} obtenida por DSC, mediante la siguiente ecuación:

$$X_C = \frac{\Delta H_{exp}}{\Delta H_C^\circ} 100$$

Donde ΔH_C° es la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino, establecida en 290 J/g.

Tabla 7.10 Propiedades térmicas de los polietilenos obtenidos con el sistema nBu-Cp₂ZrCl₂/MAO estabilizado con poli(alquilmacrilatos)

Experimento	Estabilizador (Concentración mg/mL)	T _m (°C)	% Cristalinidad (X _c)
3	PSMA6 (0.8)	133.7	77.7
4	PSMA6 (0.8)	133.5	77.4
9	PSMA6 (2.5)	133.2	73
17	PHMA6 (5)	133.3	65.1
23	PLMA8 (5)	133.7	64.9
29	PLMA8 (2.5)	133	73.7
30	PLMA8 (2.5)	132.2	63.2

El grado de cristalinidad de los polietilenos sintetizados por el primer método (donde se emplearon menores cantidades de los poli(alquilmecrilatos) fueron mayores, entre un 15 a 17 %, comparados con la cristalinidad de los polietilenos obtenidos por el método de activación en el reactor, sin embargo, en general todas los polietilenos analizados superan el 60% de cristalinidad, cuyos valores coinciden con lo reportado para polietilenos lineales sintetizados con metalocenos.⁷²

En relación a las temperaturas de fusión, todos los polietilenos mostraron T_m en un rango de 133-134 °C, a excepción del polímero obtenido en el experimento 30 el cual mostró un valor ligeramente menor de 132.2 °C. En los experimentos 9 y 17 es posible ver que la variación del tipo de estabilizador no modifica la T_m así como tampoco se ve afectada por la variación en la cantidad de catalizador. En los experimentos 3 y 4 se puede apreciar que la disminución en la concentración del catalizador tampoco tiene efecto sobre la cristalinidad, y también se confirmó que la disminución en la concentración de estabilizador favorece el ordenamiento y empaquetamiento de las cadenas del polietileno.

8 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron tres familias o librerías de poli(alquilmacrilatos), PSMA, PLMA y PHMA, de diferentes pesos moleculares y longitud de grupo alquílico, mediante RAFT, en un equipo de química combinatoria, durante una estancia de investigación en el Departamento de Química Orgánica y Macromolecular de la Universidad de Jena, Alemania. Los poli(alquilmacrilatos) fueron caracterizados por RMN de ^1H y SEC.
- La estabilización o encapsulamiento del MAO en las partículas poliméricas basadas en poli(alquilmacrilatos) con diferentes tamaños de cadenas alquílicas, se comprobó mediante los estudios por DLS y TEM, llevando a cabo un estudio comparativo antes y después de ser tratadas con MAO.
- La interacción de los diferentes poli(alquilmacrilatos) utilizados como estabilizadores o soportes del sistema $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, se estudió mediante RMN de ^1H a temperatura ambiente.
- La presencia de los poli(alquilmacrilatos) como estabilizadores, a concentraciones de 5 mg/ml, no interfieren en la actividad del sistema $\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, por el contrario, favorecen la polimerización tanto en fase homogénea como heterogénea, según sea el caso, permitiendo polimerizar a concentraciones de zirconoceno menores, que las utilizadas en fase homogénea sin el uso de poli(alquilmacrilatos).
- Los polietilenos sintetizados con el sistema $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ estabilizado con PSMA (PSMA6 de 56,100 g/mol), mostraron alta actividad catalítica, y morfología del polietileno obtenido en fase heterogénea, con una BD de 0.2 g/ml similar a la observada para polietilenos obtenidos con diferentes tipos de soportes inorgánicos. Las características de los polietilenos estabilizados con el PLMA (PLMA8 de 50,980 g/mol), sugieren una estabilización parcial del sistema $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ en fase heterogénea, donde el etileno polimerizó dentro de los nanoreactores y también en solución (fase homogénea) de acuerdo a sus características dispersidades de masas molares, BD y morfología observada por SEM. Mientras que los resultados mostrados con el uso del PHMA (PHMA6 de 28,500 g/mol) en la estabilización del $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, coinciden con las características de polietilenos obtenidos en fase homogénea.

- A pesar de que no se pudo comprobar la polimerización en fase heterogénea para el sistema $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ utilizando PLMA y PHMA, y sus valores muy bajos de BD indican que los polietilenos son obtenidos en solución, la morfología de los polietilenos obtenidos en presencia de PLMA8 y PHMA6, muestra ser diferente a la del polietileno amorfo obtenido en fase homogénea sin poli(alquilmecrilatos), y el sistema catalítico fue más estable a baja concentración de catalizador.
- En general, los valores de las densidades de masa aparente de los polietilenos obtenidos con los sistemas estabilizados con los diferentes poli(alquilmecrilatos) son menores a los reportados para soportes inorgánicos, ya que el tamaño inicial de los soportes estudiados en este trabajo es del orden nanométrico, y son más susceptibles de formar partículas porosas.
- Las propiedades térmicas de los polietilenos obtenidos mostraron como era de esperarse T_m que corresponden a polietilenos de alta densidad (HDPE), donde se observó una ligera disminución del porcentaje de cristalización con el aumento en la concentración de estabilizador (poli(alquilmecrilatos), ya que las estructuras ramificadas de los poli(alquilmecrilatos) podrían desfavorecer el ordenamiento y empaquetamiento de las cadenas de los polietilenos obtenidos in situ durante la polimerización.
- De los resultados obtenidos en este estudio sobre la polimerización de etileno con $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ en sistemas poli(alquilmecrilatos)/MAO, se concluye que los poli(alquilmecrilatos) de alta masa molar y dispersidad de masas molares controladas, obtenidos mediante RAFT, pueden funcionar como “nanoreactores poliméricos” para la heterogenización de metallocenos.

9 TRABAJO A FUTURO

- Probar las librerías de los poli(acrilatos) sintetizados en la estancia de investigación en el Instituto de Química Orgánica y Macromolecular, de la Universidad de Jena, Alemania como estabilizantes en la polimerización de etileno.
- Realizar la estabilización del sistema catalítico zirconoceno MAO probando otros metallocenos.

10 ANEXOS

ANEXO A1 Dispersión dinámica de Luz (DLS).

El estudio del tamaño y distribución de los poli(alquilmacrilatos) antes y después de la adición de MAO fue llevado a cabo por DLS. A continuación, se presenta en las figuras A1-A4 las distribuciones de los poli(alquilmacrilatos)/MAO en hexanos antes y después de ser filtrados. Como ya se discutió en la sección 7.2 las distribuciones antes de la filtración representan todo el sistema coloidal presente en la reacción, mientras que las muestras filtradas contienen las estructuras tipo micelares. En general las muestras no filtradas muestran distribuciones más amplias debido a la presencia de diferentes tipos de arreglos y aglomerados.

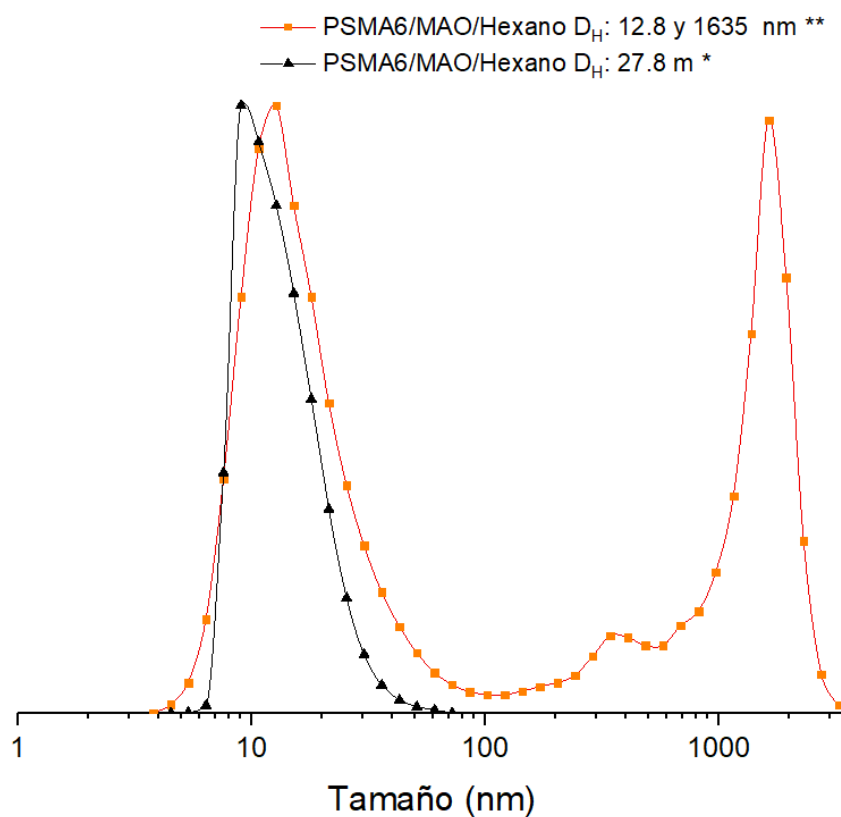


Figura A1-1 Distribución de tamaños de partícula del sistema PSMA/MAO en n-hexanos, de la muestra antes** y después* de filtrar en la medición por DLS.

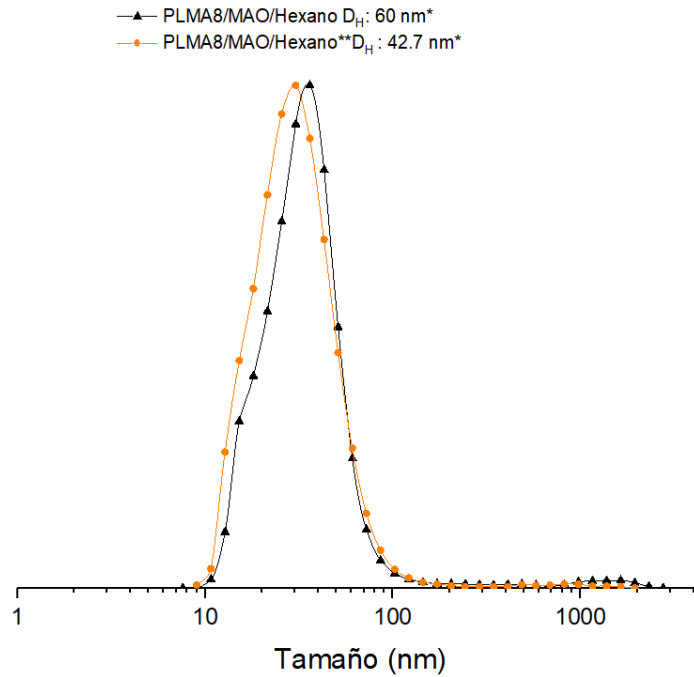


Figura A1-2 Distribución de tamaños de partícula del sistema PLMA8/MAO en n-hexanos, de la muestra antes y después de filtrar en la medición por DLS.

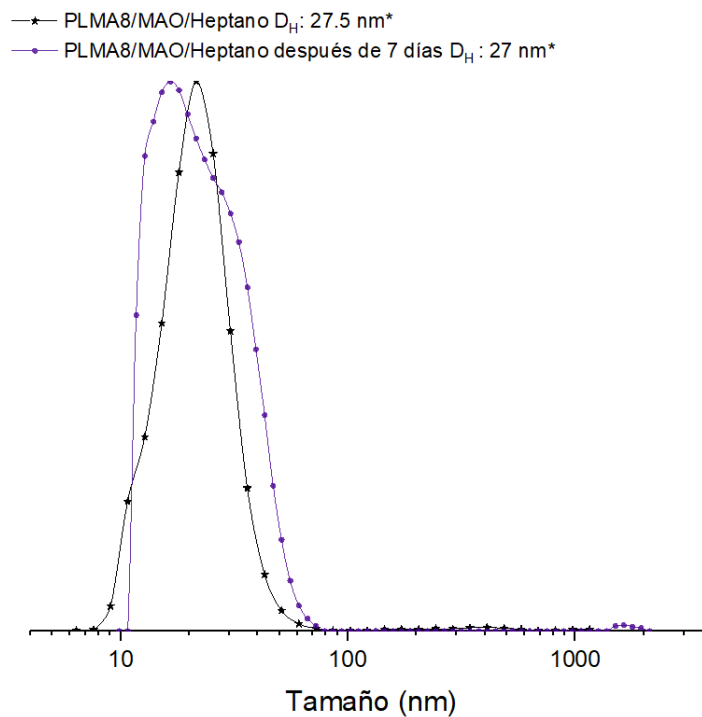


Figura A1-3 Distribución de tamaños de partícula del sistema PLMA8/MAO después de 7 días, obtenida por DLS.

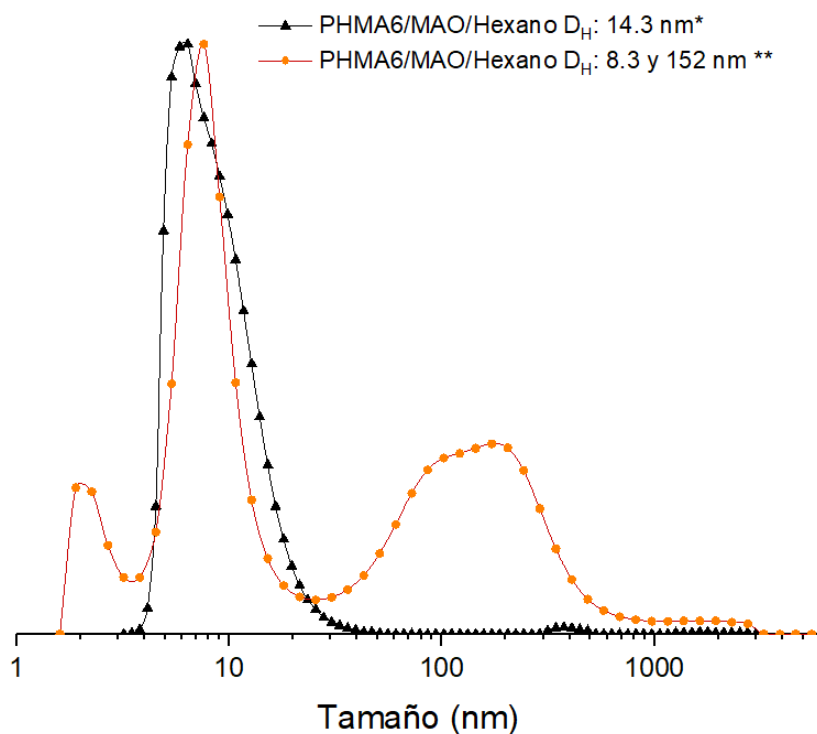


Figura A1-4 Distribución de tamaños de partícula del sistema PHMA/MAO en n-hexanos, de la muestra antes y después de filtrar en la medición por DLS.

ANEXO A2. Análisis de los sistemas Poli(alquilmacrilatos)/MAO/Zirconoceno por RMN de ^1H

Los espectros de RMN de ^1H se muestran en las figuras A5-A7, las cuales corresponden a la estabilización del PSMA antes y después de la adición del MAO y posteriormente la adición del $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$. Mientras que los espectros representados en las figuras A8-A10 corresponden a la estabilización del PLMA de igual manera antes y después del MAO y la adición del $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$. Todos los espectros mostrados en este anexo muestran señales muy similares a las observadas en los espectros de RMN de ^1H del sistema PHMA, su interacción con MAO y con $n\text{Bu-Cp}_2\text{ZrCl}_2$, el cual fue discutido en la sección 7.3.

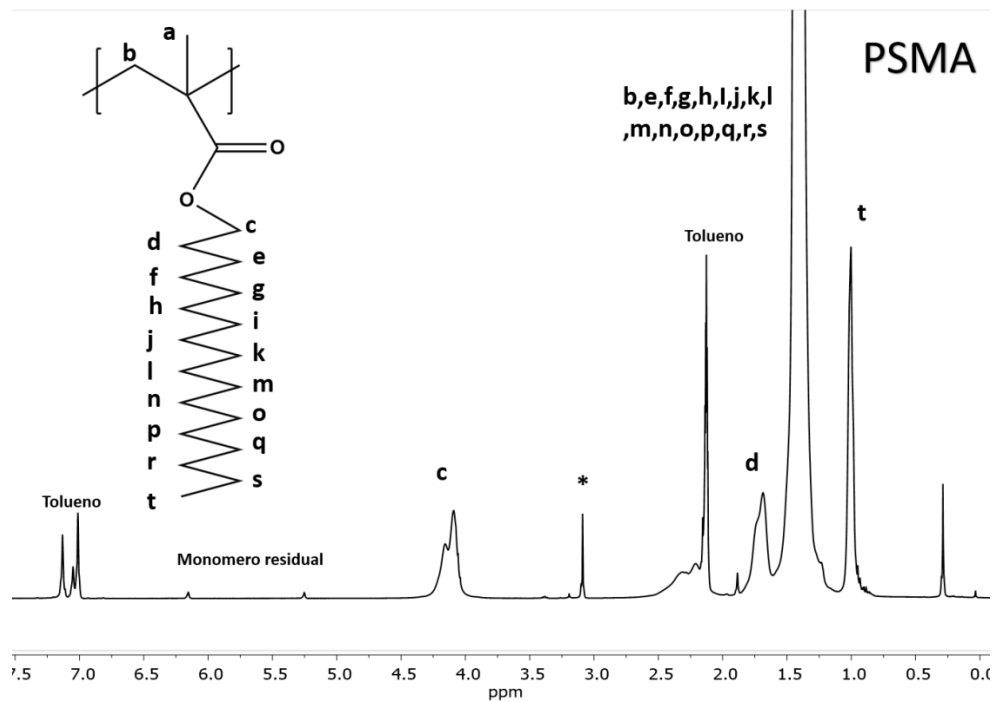


Figura A2-1 Espectro de RMN de ^1H del PSMA en tolueno deuterado.

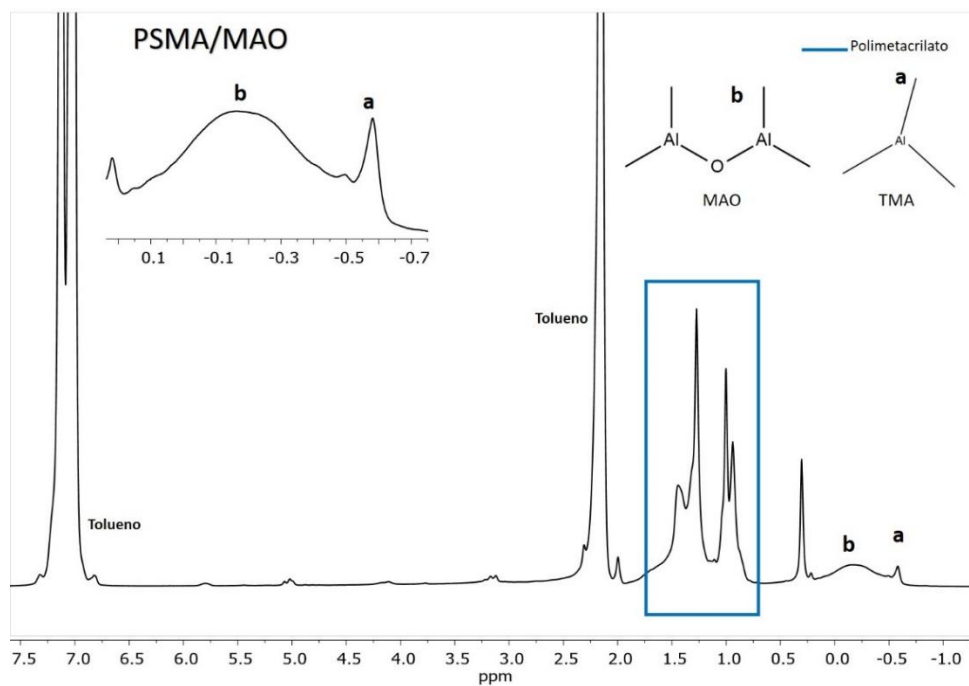


Figura A2-2 Espectro de RMN de ^1H del PSMA/MAO en tolueno deuterado.

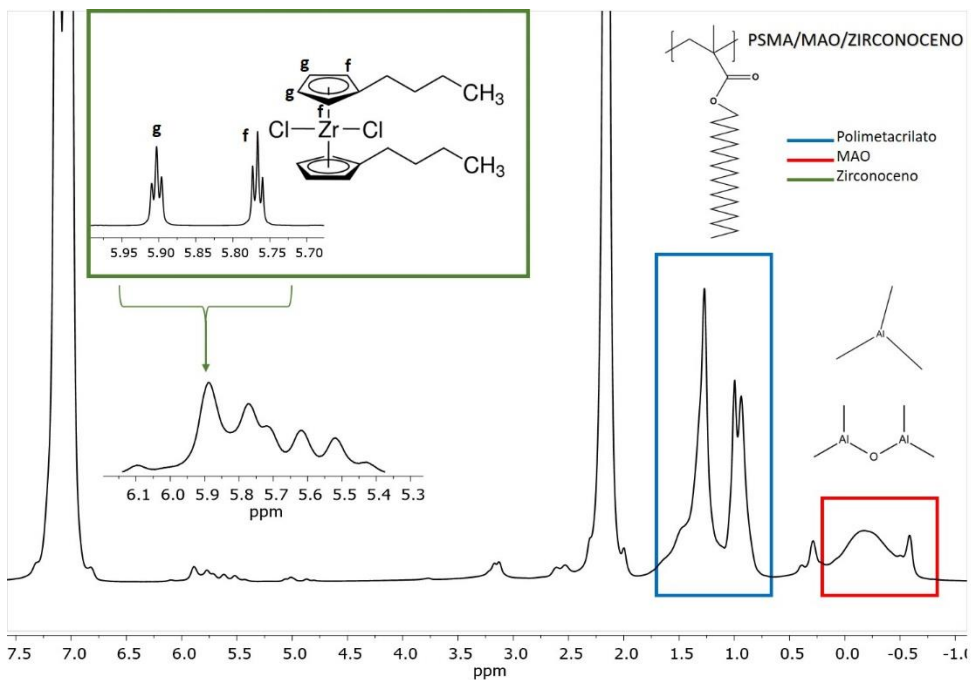


Figura A2-3 Espectro de RMN de ^1H del PSMA/MAO/Zr en tolueno deuterado.

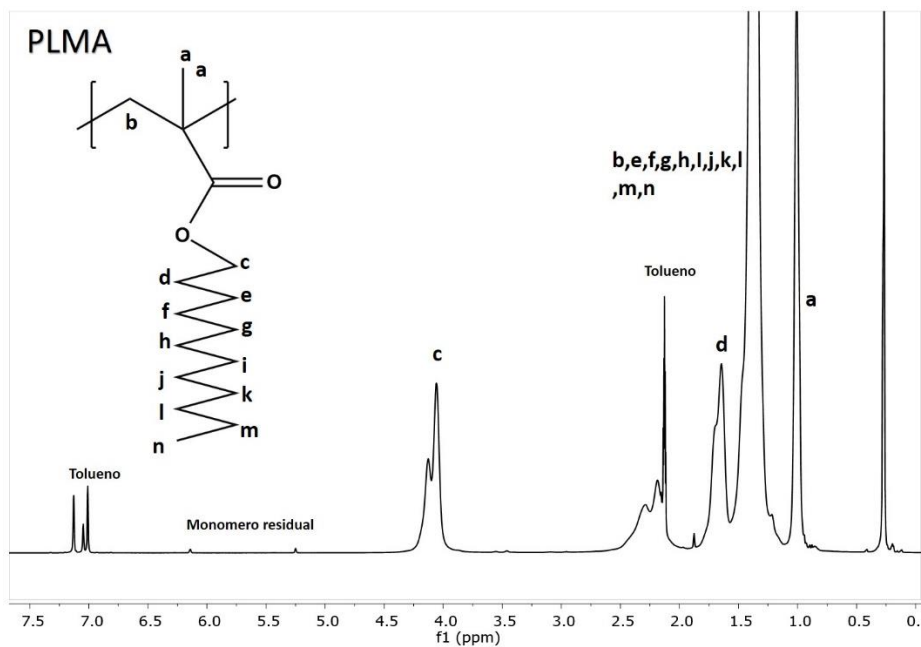


Figura A2-4 Espectro de RMN de ^1H del PLMA en tolueno deuterado.

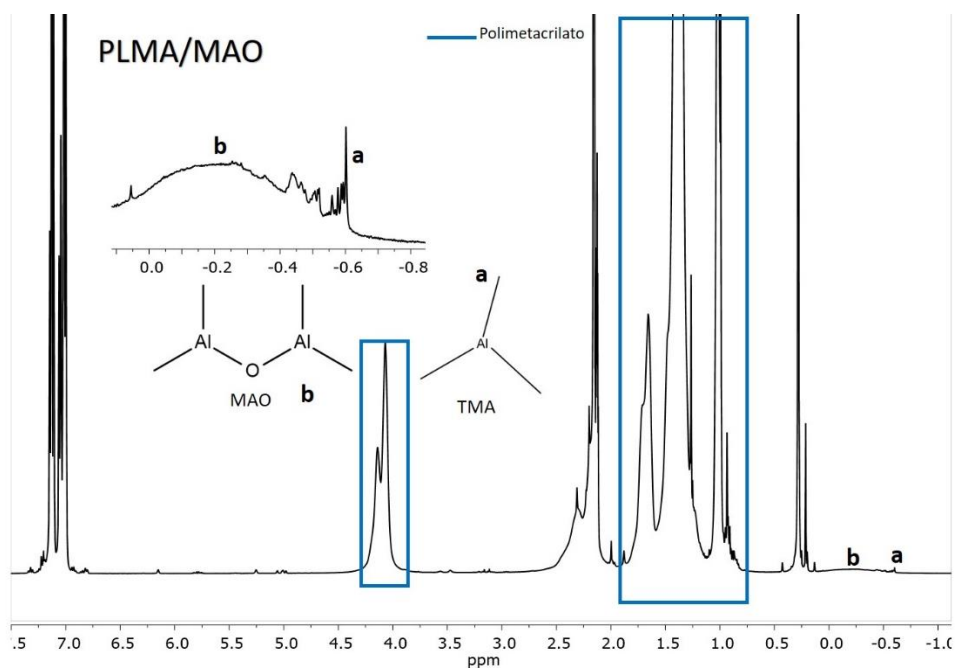


Figura A2-5 Espectro de RMN de ^1H del PLMA/MAO en tolueno deuterado.

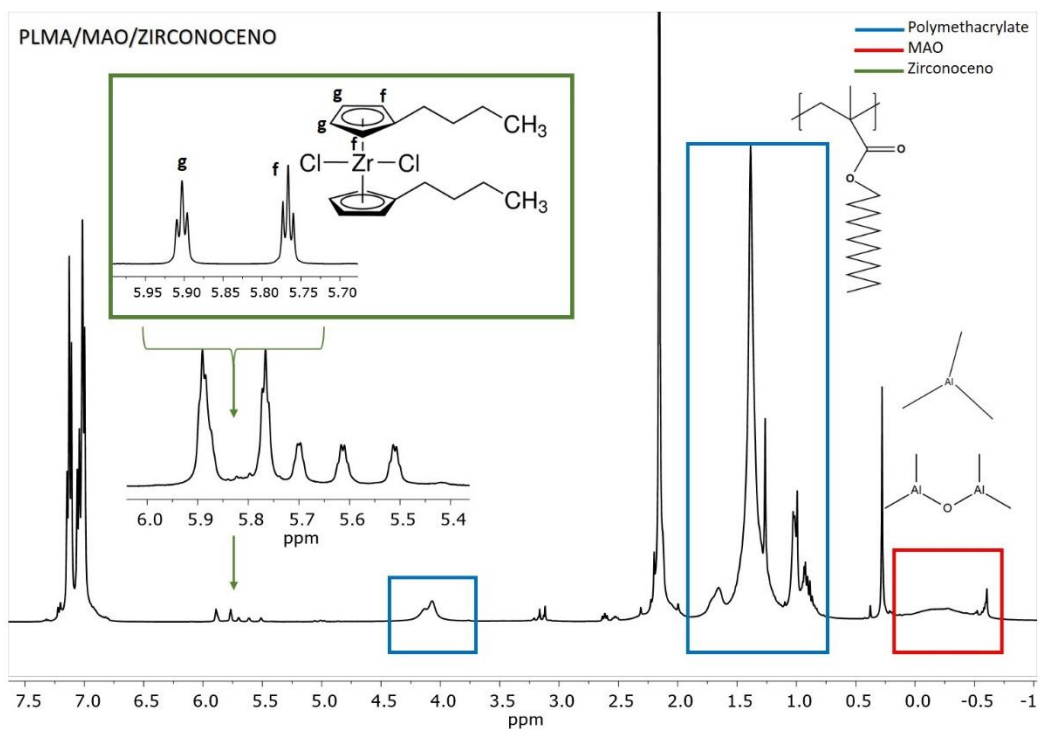


Figura A2-6 Espectro de RMN de ^1H del PLMA/MAO en tolueno deuterado.

ANEXO A3. Representación esquemática de las interacciones de los Poli(alquilmacrilatos) con el sistema catalítico y durante la polimerización de etileno.

En las siguientes figuras se muestran representaciones esquemáticas de las interacciones de los poli(alquilmacrilatos) con el sistema catalítico (Figura A3-1), así como también la formación de la capa inicial de HDPE en torno a la partícula de los Poli(alquilmacrilatos)/MAO/Zirconoceno que pauta la difusión del monómero en estos sistemas (Figura A3-2).

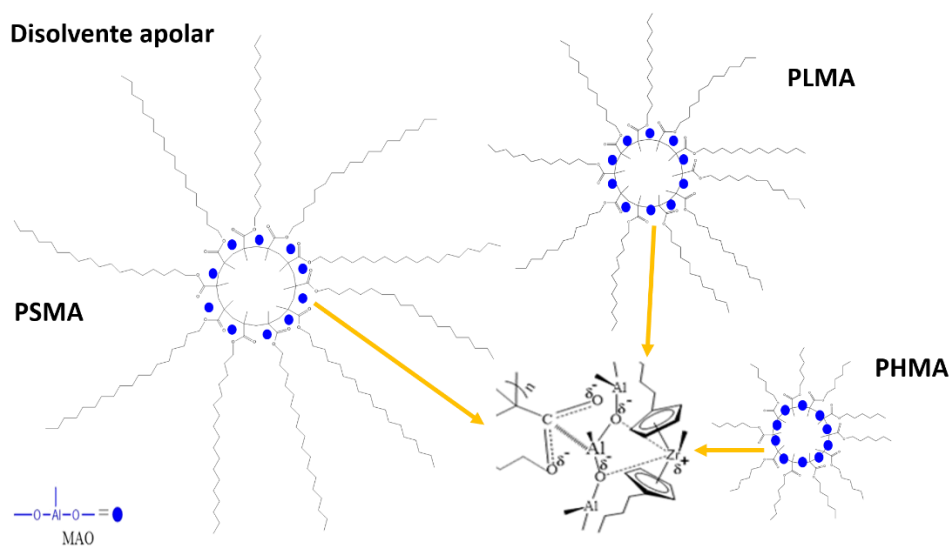


Figura A3-1 Representación esquemática de la interacción de los poli(alquilmacrilatos) con el sistema catalítico Zirconoceno/MAO.

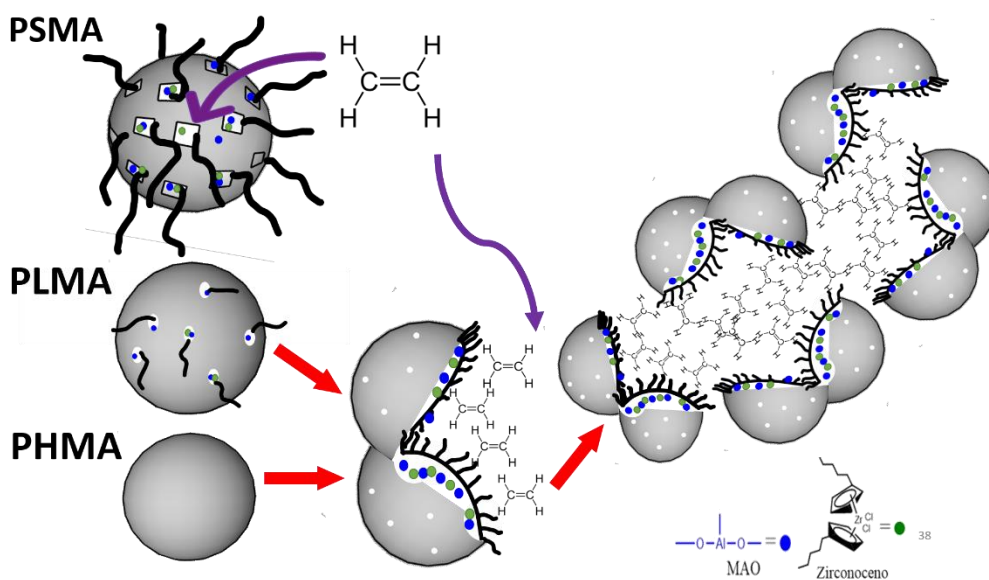


Figura A3-2 Representación esquemática del crecimiento de polímero en las partículas del sistema catalítico estabilizado con los poli(alquilmacrilatos).

REFERENCIAS

- 1 C. Bouilhac, E. Cloutet, A. Deffieux, D. Taton and H. Cramail, *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, **208**, 1349–1361.
- 2 C. Bouilhac, E. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, R. Borsali and H. Cramail, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7321–7329.
- 3 G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 4th edn., 2004.
- 4 A. J. Peacock, *Handbook of polyethylene : structures, properties, and applications*, Marcel Dekker, New York, 6th edn., 2000.
- 5 M. McDaniel, *Adv. Catal.*, 1985, **33**, 47–98.
- 6 A. . Carrero, J. . Moreno, G. . Calleja and J. . Aguado, *Rev. plásticos Mod. Cienc. y Tecnol. polímeros*, 2005, **582**, 584–592.
- 7 S. P. Dorian Polo Cerón, Santiago Gómez Ruiz, *Aplicaciones de nuevos complejos metalloceno en polimerización de olefinas*, Dykinson, S.L., Madrid, Primera., 2010.
- 8 W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1998, **0**, 1413–1418.
- 9 G. Benedikt and B. Goodall, *Metallocene-catalyzed polymers : materials, properties, processing & markets*, Plastics Design Library, Norwich, NY, 1st edn., 1998.
- 10 H. Alt, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1999, **0**, 1703–1709.
- 11 J. Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail and A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1095–1123.
- 12 S. Reddy, K. Radhakrishnan and S. Sivaram, *Polym. Bull.*, 1996, **36**, 165–171.
- 13 R. Kleinschmidt, Y. Van Der Leek, M. Reffke and G. Fink, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1999, **148**, 29–41.
- 14 F. Ghiotto, C. Pateraki, J. Severn, N. Friederichs and M. Bochmann, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 9040–9048.
- 15 M. Bochmann and S. Lancaster, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **497**, 55–59.
- 16 M. Bochmann and S. Lancaster, *Angew. Chemie Int.*, 1994, **33**, 1634–1637.
- 17 D. Polo Cerón, *Aplicaciones de nuevos complejos metalloceno en polimerización de olefinas*, Universidad Rey Juan Carlos, Servicio de Publicaciones : Dykinson, S.L., Madrid, 2010.
- 18 F. Ghiotto, C. Pateraki, J. Tanskanen, J. R. Severn, N. Luehmann, A. Kusmin, J. Stellbrink, M. Linnolahti and M. Bochmann, *Organometallics*, 2013, **32**, 3354–3362.
- 19 P. Cossee, *J. Catal.*, 1964, **3**, 80–88.
- 20 G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla and B. Tesche, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1377–1390.
- 21 A. Köppl and H. Alt, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2001, **165**, 23–32.
- 22 P. Zapata, R. Quijada, I. Lieberwirth and R. Benavente, *Macromol. React. Eng.*, 2011, **5**, 294–302.
- 23 M. Ahsan, V. Monteil, C. Boisson and T. McKenna, *J. Am. Inst. Chem. Eng.*, 2017, **63**, 4476–4490.
- 24 R. Charles, R. González, E. Morales, J. Revilla, L. Elizalde, G. Cadenas, O. Pérez and S. Collins, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, **307**, 98–104.
- 25 V. Panchenko, V. Zakharov and E. Paukshtis, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2005, **240**, 33–39.
- 26 R. Van Grieken, A. Carrero, I. Suarez and B. Paredes, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 1267–1277.
- 27 A. Amgoune, M. Krumova and S. Mecking, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8388–8396.
- 28 F. Prades, J. Broyer, I. Belaid, O. Boyron, O. Miserque, R. Spitz and C. Boisson, *Am. Chem. Soc. Catal.*, 2013, **3**, 2288–2293.

- 29 D. Bianchini, G. Galland, J. dos Santos, R. Williams, D. Fasce, I. Dell'Erba, R. Quijada and M. Perez, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2005, **43**, 5465–5476.
- 30 I. García, T. Velilla, G. Galland, J. Dos Santos, R. Williams and R. Quijada, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2010, **48**, 5938–5944.
- 31 K. Weiss, C. Wirth-Pfeifer, M. Hofmann, S. Botzenhardt, H. Lang, K. . Brüning and E. . Meichel, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2002, **182–183**, 143–149.
- 32 A. Carrero, R. Van Grieken and B. Paredes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **120**, 599–606.
- 33 M. D. F. Marques and M. De Alcantara, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2004, **42**, 9–21.
- 34 D. Harrison, I. Coulter, S. Wang, S. Nistala, B. Kuntz, M. Pigeon, J. Tian and S. Collins, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1998, **128**, 65–77.
- 35 C. Favero, M. L. . Mignoni, R. F. . De Souza and K. Bernardo, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015, **26**, 1405–1410.
- 36 C. Covarrubias, R. Quijada and R. Rojas, *Appl. Catal. A Gen.*, 2008, **347**, 223–233.
- 37 F. Ciardelli, A. Altomare and M. Michelotti, *Catal. Today*, 1998, **41**, 149–157.
- 38 C. Brubaker, R. Grubbs and E. Chandrasekaran, *Journal Organomet. Chem.*, 1976, **120**, 49–63.
- 39 H. Nishida, T. Uozumi, T. Arai and K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, **16**, 821–830.
- 40 S. Roscoe, J. Fréchet, J. Walzer and A. Dias, *Science (80-.)*, 1998, **280**, 270–273.
- 41 L. Van Looveren, D. Geysen, K. Vercruysse, B. Wouters, P. Grobet and P. Jacobs, *Angew. Chemie, Int. Ed.*, 1998, **110**, 540–543.
- 42 M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Mullen, H. Gregorius and U. Rief, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, **20**, 210–213.
- 43 M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen and H. Gregorius, *Macromolecules*, 2000, **33**, 7713–7717.
- 44 W. Wang, L. Wang, J. Wang, J. Wang and Z. Ma, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2005, **43**, 2650–2656.
- 45 R. Dorresteyn, S. Nietzel, D. Joe, Y. Gerkmann, G. Fink, M. Klapper and K. Müllen, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2014, **52**, 450–459.
- 46 M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper and K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1455–1462.
- 47 S. Hong, U. Rief and M. Kristen, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1447–1454.
- 48 Y. Qin, T. Tang, Z. Zhao and B. Huang, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2003, **41**, 3313–3319.
- 49 B. Heurtefeu, J. Merna, E. Ibarboure, E. Cloutet and H. Cramail, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 1078–1085.
- 50 C. Barner, *Handbook of RAFT polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, 1st edn., 2008.
- 51 G. Moad, E. Rizzardo and S. Thang, *Aust. J. Chem.*, 2005, **58**, 379–410.
- 52 W. I. Goldberg, *Am. J. Phys.*, 1999, **67**, 1152–1160.
- 53 M. Panalytical, Dynamic Light Scattering - Understanding the Basics, <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3662>, (accesado el 29 November 2017).
- 54 S. E. . Webber, P. Munk and Z. Tuzar, *Solvents and self-organization of polymers*, Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, 1st edn., 1995.
- 55 Google Patents, 2003.
- 56 I. Smallwood, *Handbook of organic solvent properties*, Londres, Primera., 1996.
- 57 F. I. Mopsik, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, 1967, **71A**, 287.
- 58 H. Zijlstra, M. Stuart and S. Harder, *Macromolecules*, 2015, **48**, 5116–5119.

- 59 L. Parfenova, I. Zakirova, P. Kovyazin, S. Karchevsky, G. Istomina, L. Khalilov and U. Dzhemilev, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 12814–12826.
- 60 S. Mahajan, S. Renker, P. Simon, J. Gutmann, A. Jain, S. Gruner, L. Fetters, G. Coates and U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 1047–1055.
- 61 S. Matsumura, A. Hlil, C. Lepiller, J. Gaudet, D. Guay, Z. Shi, S. Holdcroft and A. Hay, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, 2008, **49**, 511–512.
- 62 J. Stellbrink, A. Niu, J. Allgaier, D. Richter, B. W. . Koenig, R. Hartmann, G. W. . Coates and L. J. . Fetters, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4972–4981.
- 63 S. Knoke, F. Korber, G. Fink and B. Tesche, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 607–617.
- 64 M. Klapper, S. Nenov, T. Diesing and K. Müllen, *Macromol. Symp.*, 2007, **260**, 90–97.
- 65 A. Alexiadis and C. Andes, *Appl. Math. Model.*, 2008, **32**, 99–111.
- 66 Sartorius, *Mark. Weigh. Technol.*, 1999, 62.
- 67 R. Huang, D. Liu, S. Wang and B. Mao, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, **205**, 966–972.
- 68 H. L. Rönkkö, T. Korpela, H. Knuutila, T. Pakkanen, P. Denifl, T. Leinonen, M. Kemell and M. Leskelä, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, **309**, 40–49.
- 69 L. Wu, D. Lynch and S. Wanke, *Macromolecules*, 1999, **32**, 7990–7998.
- 70 A. Morillo, A. Parada, D. Ibarra, J. Chirinos and T. Rajmankina, *Rev. Iberoam. Polímeros*, 2009, 10, 177–187.
- 71 A. Morillo, A. Parada, D. Ibarra and J. Chirinos, *Acta microscópica*, 2009, **18**, 158–163.
- 72 M. Dias, V. Barbi, R. Pereira and E. Mano, *Mater. Res. Innov.*, 2001, **4**, 82–88.