

## COMPLEJOS METALOCENOS SOPORTADOS Y NO SOPORTADOS Y SU INFLUENCIA EN LA MORFOLOGÍA DE POLIETILENOS

**Angel Morillo, Alvaro Parada, Darmenia Ibarra, Juan Chirinos, Tamara Rajmankina**

Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4002-A, Venezuela. Correo electrónico: angel\_mor@yahoo.com

*Recibido: Marzo 2008; Aceptado: Abril 2009*

### RESUMEN

En este trabajo se estudió el uso de complejos metallocenos soportados sobre cloruro de magnesio-alcóxidosilanos ( $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ) con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas de los metallocenos y las propiedades morfológicas de los polietilenos obtenidos. Los aductos se prepararon mediante la disolución de  $\text{MgCl}_2$  en 1-hexanol seguida por la precipitación con  $\text{SiCl}_4$ . Los soportes obtenidos fueron impregnados con metallocenos tipo  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2$  y  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2$ . Adicionalmente, se prepararon sistemas híbridos mediante la impregnación del soporte  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  con  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  o mediante la mezcla de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{TMA}$  ó  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  y  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{TEA}$  a diferentes relaciones molares. La actividad del sistema híbrido dependió de la relación molar de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) y del tipo de cocatalizador. Las propiedades de los polímeros obtenidos y la actividad dependieron del tipo de catalizador utilizado. La morfología de los polietilenos (PE) sintetizados a partir de complejos organometálicos activados con MAO y de los catalizadores derivados de estos complejos soportados sobre  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  fue determinada mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (MEB). Los cambios morfológicos sobre los polímeros obtenidos fueron estudiados en función de la naturaleza del catalizador, la temperatura de polimerización y el empleo de mezclas catalíticas en diferentes relaciones molares. Adicionalmente, se determinaron las propiedades térmicas y viscosimétricas de los polímeros.

**Palabras claves:** Polimerización de etileno, microscopía electrónica de barrido, actividad catalítica, catalizadores metallocenos soportados.

### ABSTRACT

Metallocene complexes supported on adducts of magnesium chloride-alkoxysilane ( $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ) were used to improve the catalytic properties of them and morphology of the obtained polyethylene. Adducts were obtained by dissolving  $\text{MgCl}_2$  in 1-hexanol followed by addition of  $\text{SiCl}_4$ . The support was then impregnated by adding a toluene solution of complexes ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2$  and  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2$ ), respectively. The resultant precatalysts were activated and tested for ethylene homopolymerisation. In addition, hybrid systems containing  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  on  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  or a mixture of both  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{TMA}$  or  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  and  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  were also prepared. The activity of the hybrid systems depended on the molar ratio  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$  and the cocatalyst used. The properties of the obtained polymers were dependent of the type of catalyst used. The polymers morphology was studied by mean of scanning electron microscopy (SEM). The morphology on the synthesized polymers as a function of catalyst nature, polymerization temperature and the use of a catalysts mixture containing different molar ratio was studied. In addition, thermal analysis and viscosimetric studies were performed.

**Key words:** polymerization of ethylene, Scanning Electron Microscopy, catalytic activity, metallocene supports.

## 1. INTRODUCCIÓN

La activación de complejos metallocenos mediante metilaluminoxano (MAO) proporciona catalizadores activos para la polimerización de monómeros vinílicos. En consecuencia este tema ha despertado un gran interés tanto académico como industrial. Dado que la arquitectura final de los polímeros puede modularse mediante una selección juiciosa de las propiedades estéricas y electrónicas de los complejos metallocenos es posible la obtención de polímeros, y particularmente poliolefinas, con propiedades finales que no son posible con la tecnología *Ziegler Natta* tradicional.

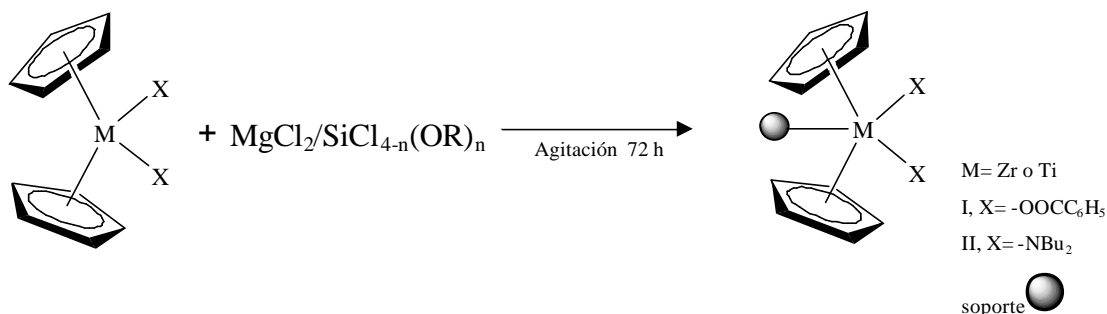
El principal obstáculo para la producción a gran escala de poliolefinas con catalizadores metallocenos, que operan en fase homogénea, es que la mayoría de las plantas industriales existentes para la producción de poliolefinas se basan en tecnología catalizadores tipo *Ziegler-Natta*, basados en un haluro metálico soportado sobre una sal inorgánica, que operan en fase heterogénea. En tal sentido, la inmovilización de complejos metallocenos sobre soportes catalíticos tradicionales podría proporcionar catalizadores heterogéneos, atractiva desde el punto de vista industrial, capaces de controlar la arquitectura central de las poliolefinas. Desde un punto de vista práctico, la inmovilización o también llamada “heterogenización” de complejos metallocenos resultaría en 1) disminución de la cantidad de polímero adherido en las paredes del reactor 2) disminución de la cantidad de MAO necesaria para la activación del catalizador, 3) obtención de polímeros con una distribución bimodal de masas moleculares, lo cual favorecería la procesabilidad del polímero y sus propiedades mecánicas y 4) una mejora substancial de la morfología y tamaño de partículas del polímero [1-5]. Esta última propiedad ha sido objeto de considerable atención tanto en la polimerización de olefinas con catalizadores derivados de complejos metallocenos como con catalizadores heterogéneos tipo *Ziegler-Natta*. Así, diferentes morfologías de polietilenos obtenidos con sistemas catalíticos heterogéneos han sido reportadas y descritas como morfologías tipo película o lamela, globulares o esféricas, telaraña, fibrilar, gusano, cinta [6], coral [7] y hoja [8].

En trabajos previos hemos demostrado que la utilización de aductos de cloruro de magnesio con alcoxisilanos como soportes catalíticos para tetracloruro de titanio resulta en catalizadores heterogéneos altamente activos y selectivos para la polimerización de olefinas. Con la idea de explorar nuevos soportes catalíticos para metallocenos, en este trabajo se estudió el uso de los mencionados aductos para la inmovilización eficiente de complejos metallocenos y su posterior uso como catalizadores para la polimerización de olefinas.

Además se prepararon catalizadores de composición híbrida basados en metallocenos y tetracloruro de titanio sobre un soporte de la misma naturaleza y se comparan las propiedades catalíticas de los sistemas estudiados junto a las propiedades térmicas y morfológicas de los polímeros obtenidos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Síntesis de los pre-catalizadores.** La obtención de los pre-catalizadores para la síntesis de polietilenos utilizados en este trabajo han sido reportados previamente [9-10]. A saber consta de la síntesis de complejos metallocenos, seguida de la inmovilización de éste en un soporte basado en  $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OR)_n$  (ver esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de metallocenos soportados

**2.2. Reacciones de polimerización.** La homopolimerización de etileno se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 0,5 L de capacidad provisto de un agitador mecánico y un sistema de control térmico. La carga de los reactantes se introdujo en el siguiente orden: 1) solvente (aproximadamente 200 mL), 2) la cantidad necesaria de cocatalizador para alcanzar una relación Al/M (M = metal de transición en el catalizador) deseada y 3) el pre-catalizador. Después de cinco minutos de agitación de la carga catalítica a una temperatura pre-establecida, se suministró el etileno monómero a presión constante. Las reacciones de polimerización se detuvieron después del tiempo establecido mediante la suspensión del suministro de monómeros. El exceso de monómero sin reaccionar fue venteado al exterior y se añadió una mezcla de CH<sub>3</sub>OH acidificado con HCl al 3% con el objeto de *envenenar* el sistema catalítico. Los polímeros fueron aislados mediante filtración, se lavaron en forma convencional en una mezcla de metanol/agua a 60°C, luego lavados con agua y separados mediante filtración. Los polímeros aislados fueron secados en un horno de vacío a 40°C durante una noche.

**2.3. Caracterización de los polímeros.** El estudio de las propiedades térmicas de los polietilenos (PE) obtenidos se realizó en un calorímetro diferencial de barrido, (DSC), de *Rheometric Scientific* modelo *QC & Plus*, mediante un programa de temperatura de 30°C a 170°C a una velocidad de calentamiento de 10 grado/min. Los resultados de  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  fueron tomados del segundo calentamiento. La viscosidad intrínseca de los polímeros,  $[\eta]$ , en decalina a  $135,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ , se midió en un viscosímetro automático PVS1 de *Lauda*. El peso molecular viscosimétrico para los PEs se calculó empleando la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* descrita en [10]

$$[\eta] = 62 \cdot 10^{-3} M_v^{0,70}$$

donde  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca del polímero y  $M_v$  el peso molecular promedio viscoso.

El estudio de la morfología de los PEs se realizó mediante el uso de microscopia electrónica de barrido (MEB) en un microscopio electrónico modelo SEM marca *Phillips*, a 15 KV. Las muestras de PEs fueron previamente recubiertas con oro en una cámara de vacío. Para efectos comparativos se varió el nivel de magnificación de las microfotografías obtenidas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de estudiar las propiedades catalíticas de un complejo metalloceno activado con MAO y un catalizador derivado de inmovilizar dicho complejo sobre un soporte catalítico, en la Figura 1 se comparan la actividades catalíticas a diferentes temperaturas resultante del uso del complejo organometálico  $(\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC(O)C}_6\text{H}_5)_2$  (**I**) y de éste complejo soportado sobre cloruro de magnesio modificado con tetracloruro de silicio  $(\text{I}/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-n}(\text{OHex})_n$ , activados con MAO. En la figura se observa que la actividad catalítica aumenta sustancialmente con la temperatura de polimerización ( $T_p$ ) desde 25°C hasta alcanzar un máximo a 75°C. A esta temperatura la actividad catalítica registro incrementos de cerca de un 100% respecto al punto inicial. Interesantemente, temperaturas de polimerización superiores a 75°C causan una marcada disminución de la repuesta catalítica para ambos catalizadores. Este efecto indica que por encima de una temperatura determinada existe un proceso de desactivación catalítica de la especie activa derivada de estos catalizadores. Por otra parte, la tendencia observada en ambos casos evidencia que la especie catalítica formada es de la misma naturaleza.

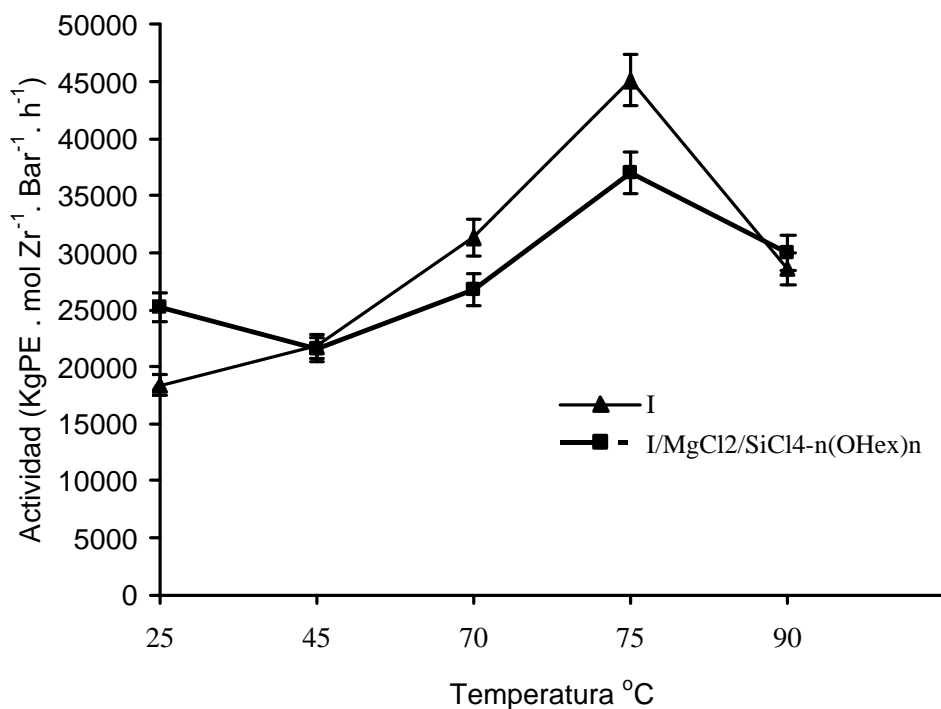


Figura 1. Efecto de la temperatura de polimerización de etileno sobre la actividad con los sistemas catalíticos I/MAO (? ) y I/MgCl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4-n</sub>(OHex)<sub>n</sub>/MAO (¡ ).

Aunque los valores de actividad encontrados fueron comparables se observaron mejores desempeños catalíticos con el catalizador homogéneo respecto al catalizador soportado.

La morfología de los polietilenos obtenidos mediante el uso de I y I/MgCl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4-n</sub>(OHex)<sub>n</sub>, bajo las mismas condiciones de reacción se muestran en las Figuras 2 y 3.

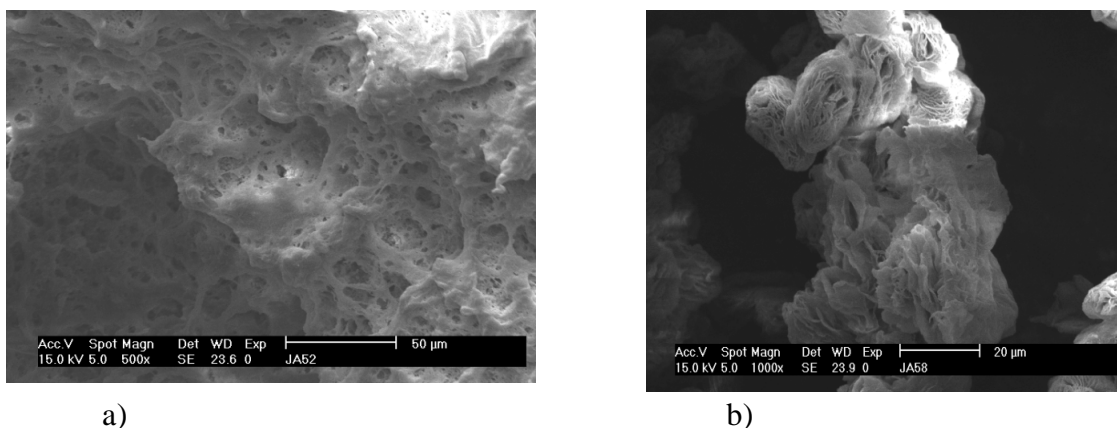
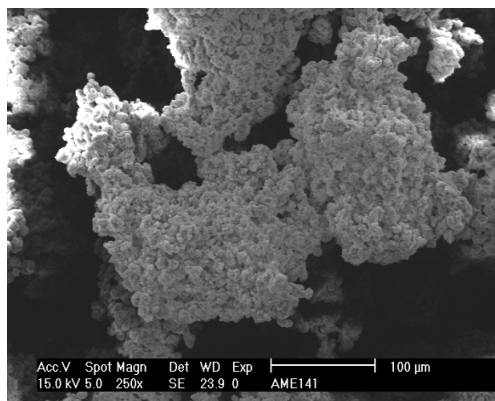
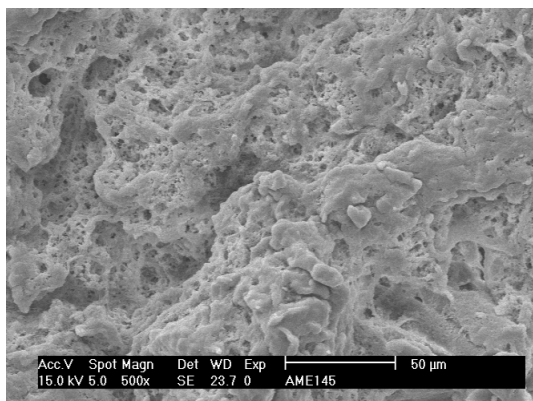


Figura 2. Morfología del polietileno obtenido con I a temperaturas de polimerización de: (a) 25°C y, (b) 75°C.



a)

b)

Figura 3. Morfología de polietileno obtenido con metaloceno soportado  $I/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$  a temperaturas de polimerización de 25°C (a) y 75°C (b).

En la Figura 2 se muestran las microfotografías MEB, de PEs obtenidos con  $I/MAO$  a temperaturas de polimerización de 25 y 75°C, respectivamente. Mientras que los PEs obtenidos a 25°C presenta una morfología tipo esponja con cavidades de diferente diámetro, los obtenidos a  $T_p = 75°C$  presentan pequeñas formaciones de cinta con algunas estructuras tipo rosa. Este cambio en la morfología con la temperatura puede atribuirse a una mayor cristalinidad, producto de un mejor ordenamiento en las cadenas del polímero.

En la Figura 3 se muestran las microfotografías MEB de PEs obtenidos con el precursor catalítico  $I/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$  a temperaturas de polimerización de 25 y 75°C, respectivamente. En este caso los PEs obtenidos a  $T_p = 25°C$  presentan formaciones globulares muy pequeñas, producto de aglomeraciones del polímero con pequeñas cavidades mientras que en los obtenidos a  $T_p = 75°C$  se observaron formaciones más definidas tipo coral, con cavidades más pronunciadas que promueven una mayor porosidad del polímero.

El fenómeno de formación de cavidades se debe a que las cavidades del soporte pudieran ser lo suficientemente grandes para contener sitios activos alrededor de los mismos. Cuando el polietileno crece se acumula en los poros del soporte, aumentando de esta forma la presión interior del poro haciendo que, finalmente, y cada vez más, el soporte se fragmente.

Los canales del soporte no podrían fracturarse por una fragmentación de capa en la etapa temprana de polimerización. Sin embargo, con un aumento del tiempo y la temperatura de polimerización éstos podrían fragmentarse, entonces el polietileno podría replicarse adoptando la morfología de rosa.

Cuando se comparan las morfologías de los polímeros obtenidos con el catalizador homogéneo  $I/MAO$  y el heterogéneo  $I/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)$ , a la misma temperatura de



polimerización (25 y 75°C), se observa que los PEs obtenidos con el complejo inmovilizado presentan morfologías mejores definidas.

Un sistema catalítico híbrido, compuesto de una mezcla de catalizador *Ziegler-Natta* convencional, en base a  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  activado con trietilaluminio (TEA), y un metalloceno inmovilizado sobre el mismo tipo de soporte,  $\text{II}/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$  activado con TMA, se utilizó para estudiar sus propiedades catalíticas hacia la polimerización de etileno. Como se observa en la Tabla 1, la utilización del sistema híbrido causó una disminución drástica de la actividad en comparación con las obtenidas con el sistema catalítico  $\text{II}/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{MAO}$  ( $15000 \text{ gmmol}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) [10]. Sin embargo, la actividad se incrementa a medida que aumenta la proporción del sistema *Ziegler-Natta*; esto podría estar relacionado con la mayor eficacia como co-catalizadores de los alquilos de aluminio hacia los catalizadores *Ziegler-Natta*.

Tabla 1. Resultados de la polimerización de etileno con mezclas de dos sistemas catalíticos ZN/TEA (A) y  $\text{II}/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n/\text{TMA}$  (B)<sup>a</sup>.

<i>Mezcla</i> <i>Sistema A/B</i>	<i>Actividad</i> <sup>b</sup>	<i>T<sub>f</sub></i> <i>°C</i>	<i>DH<sub>f</sub></i> <i>J/g</i>	<i>X</i> <i>%</i>	<i>M<sub>v</sub> · 10<sup>-5</sup></i> <i>g/mol</i>
30:70	1800	138	130,0	46	9,42
50:50	2300	139	151,1	53	6,04
70:30	3000	138	180,9	64	4,93

<sup>a</sup> Condiciones experimentales: P = 5 bar; t = 0,5 h. <sup>b</sup> Actividad expresada en gPE mmol Ti<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.  
A: 5 μmol Ti / 1 mmol TEA; Al/Ti = 200  
B: 5 μmol Zr / 15 mmol TMA; Al/Zr = 3000

Las propiedades de los polietilenos obtenidos con las mezclas de los sistemas catalíticos A y B presentaron cristalinidades y calores de fusión más elevados a medida que aumenta la proporción del sistema A, mientras que el peso molecular promedio viscoso,  $M_v$ , presentó una tendencia inversamente proporcional. Las temperaturas de fusión de los polietilenos se encuentran en el intervalo de los de alta densidad.

En la Figura 4 se muestran la morfología de los polietilenos obtenidos con el catalizador *Ziegler-Natta*. En la microfotografía se observa una morfología del tipo globular (racimo de uvas), característica de este tipo de catalizador. Esta morfología puede ser modulada mediante el uso de un catalizador híbrido compuesto de una mezcla de *Ziegler-*

Natta y  $\text{I/MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ . Al mezclar estos catalizadores en diferentes proporciones, por ejemplo a una relación molar de  $\text{Ti/Zr} = 30/70$ , se observó la desaparición paulatina de la morfología tipo coral. Al aumentar la relación molar de  $\text{Ti/Zr} = 50/50$  se observaron formaciones de cinta. Finalmente, a relaciones  $70/30$  se observaron zonas con morfología tipo coral, morfología tipo cinta y morfología tipo globular similares a las obtenidas con el catalizador *Ziegler-Natta* [11].

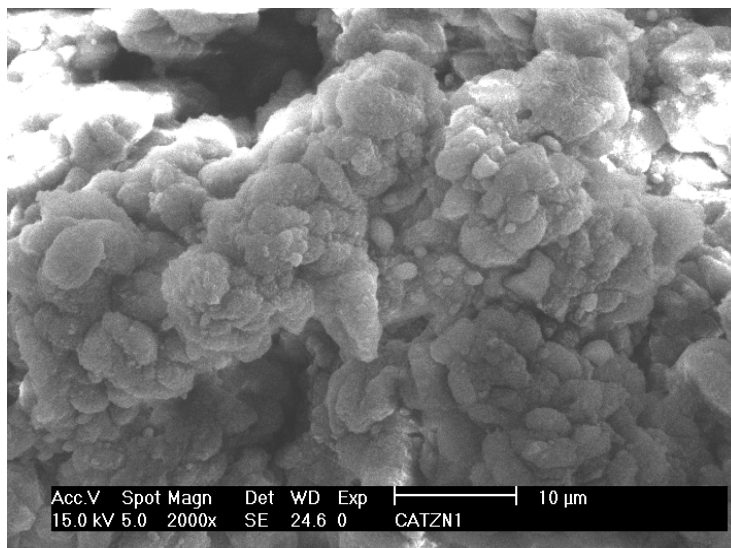


Figura 4. Microfotografía MEB de polietilenos obtenidos con el catalizador *Ziegler-Natta* ( $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ ).

En esta parte de la investigación se sintetizaron precursores catalíticos híbridos de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-TiCl}_4$  a fin de combinar en un mismo sistema catalítico las propiedades tanto del metalloceno como del catalizador *Ziegler-Natta*, y así obtener polímeros con diferentes propiedades.

Los resultados de la polimerización de etileno usando impregnación simultánea sobre el mismo soporte, a diferentes relaciones molares  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-TiCl}_4$ , activados con MAO o alquilo de aluminio (TEA, TMA o TIBA), se muestran en las Figuras 5 y 6. Una de las ventajas de los catalizadores metallocenos es que poseen altas actividades, y capacidad de producir polímeros estereoespecíficos con distribuciones muy estrechas de masas molares. Sin embargo, una de las desventajas es su adaptabilidad a la tecnología existente, diseñada para catalizadores *Ziegler-Natta*, que se considera una tecnología madura. En este sentido, los catalizadores híbridos pudieran representar un avance hacia la implementación industrial de los metallocenos.

La relación molar  $\text{Al/Ti}$  óptima para la repuesta catalítica se determinó en forma empírica en el intervalo de  $\text{Al/Ti}$  entre 400 y 3000. A bajos valores de  $\text{Al/Ti}$  se espera que los



precursores heterogéneos se han mas eficientes debido a que cuando estos son activados con alquilos de aluminio se requieren de relaciones Al/Ti < 400 para obtener alta actividades. Mientras que a relaciones Al/Ti > 3000 se espera una mayor eficiencia en la activación de los metallocenos, los cuales requieren de un considerable exceso de co-catalizador (MAO) para la activación completa de las especies activas.

Los valores de actividades catalíticas dependieron no solo de la relación molar Al/Ti y de la relación de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ), sino también del tipo de cocatalizador usado. Así, la mayor actividad a una relación molar Al/Ti = 400 se encuentra, a una relación molar de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) de 20/80, cuando se utiliza TEA como cocatalizador, mientras que, para el resto de cocatalizadores la mayor actividad se encontró a una relación molar de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) 80/20; esta diferencia se debe a que el TEA puede actuar como veneno catalítico para las especies de metallocenos soportados, debido a que forma complejos con las especies activas de titanocenos ocupando los sitios de coordinación vacante y como resultado, a medida que la proporción de titanoceno aumenta el número de especies activas se reducen [12]. Por otra parte, se puede observar una disminución de la actividad cuando se empleó TIBA como cocatalizador. La explicación para este decrecimiento en la actividad es poco clara, pero puede estar ligada a la reducción en la habilidad de alquilación del activador o a un impedimento estérico debido al tamaño molecular del cocatalizador. Dada la voluminosidad de este cocatalizador es posible que el acceso al catalizador soportado sea limitado reduciendo el número de sitios activos y por ende su actividad.

Contrario al efecto observado con las mezclas de catalizadores A y B, la actividad catalítica disminuyó al soportar dos especies de titanio ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) con diferentes entornos químicos sobre el mismo soporte. Las dos especies soportadas "in situ" probablemente compiten entre si y producen una desactivación de las especies catalíticamente activas. También se ha sugerido que el metalloceno soportado desfavorece la dispersión del  $\text{TiCl}_4$ , provocando aglomeraciones de este durante la impregnación y en consecuencia disminuyendo la estabilidad del  $\text{TiCl}_4$  [13].

La mayor actividad se encuentra a una relación molar ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) 80/20, cuando se utiliza MAO como cocatalizador, así como, para el resto de los cocatalizadores; a excepción de cuando se utilizó TEA como cocatalizador la cual presentó una mayor actividad a una relación 20/80  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ . Esta mayor actividad se debe a que el TEA actúa como mejor cocatalizador para los sistemas heterogéneos.

Al comparar el efecto de la relación molar Al/Ti se observó que a menores relaciones

Al/Ti se favorece la relación molar de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) de 20/80, cuando se utiliza TEA como cocatalizador, mientras a mayor relación Al/Ti la relación favorecida de mezcla ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{TiCl}_4$ ) es de 80/20 cuando se utiliza MAO como cocatalizador, estos resultados, concuerdan con lo esperado para este tipo de sistemas. Sin embargo, las actividades para los precursores catalíticos híbridos probados tanto a bajas como a altas relaciones Al/Ti, fueron inferiores a las obtenidas con otros sistemas de mezclas probados en este trabajo.

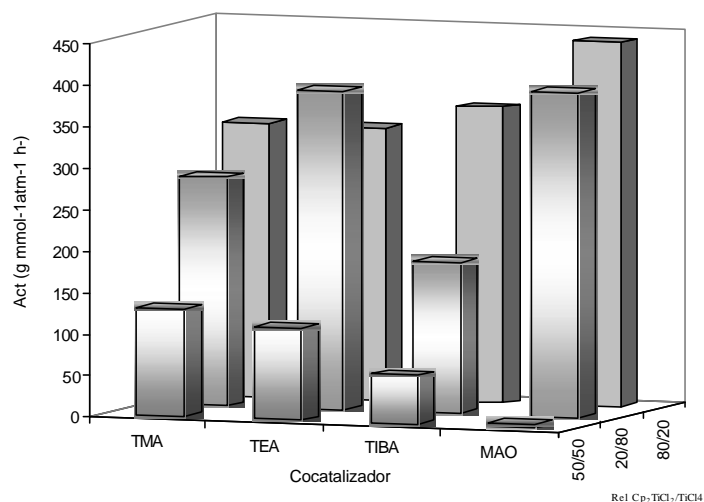


Figura 5. Resultados de la polimerización de etileno con catalizadores híbridos de titanio con diferentes cocatalizadores a una relación molar Al/Ti = 3000.

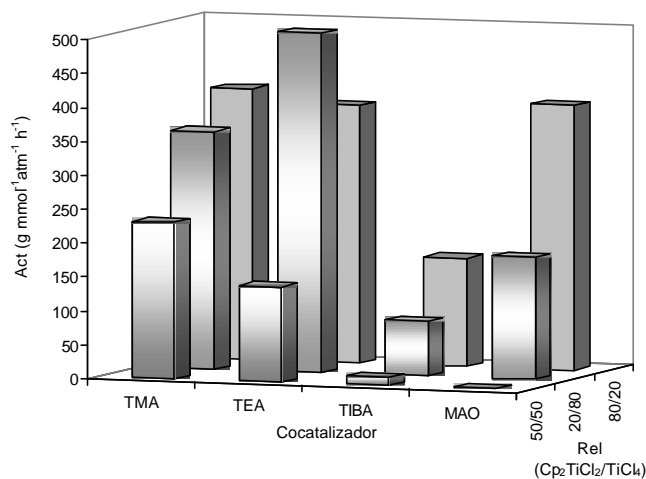


Figura 6. Resultados de la polimerización de etileno con catalizadores híbridos de titanio con diferentes cocatalizadores a una relación molar Al/Ti = 400.

#### 4. CONCLUSIONES

La inmovilización de complejos metallocenos sobre un soporte basado en  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-n}(\text{OHex})_n$  propuesta en este trabajo resultó en catalizadores activos hacia la polimerización de etileno, con desempeños catalíticos altamente dependientes de la temperatura. Estos complejos soportados produjeron significativas mejoras en la

morfología de los polietilenos sintetizados en relación a los obtenidos con el catalizador derivado del mismo metalloceno en fase homogénea.

Las mezclas de catalizadores A y B permitieron sintetizar polietilenos con propiedades térmicas (entalpía de fusión, cristalinidad y temperatura de fusión) mejoradas.

Los catalizadores formados por sistemas híbridos, constituidos por  $Cp_2TiCl_2/TiCl_4$  soportado sobre  $MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$ , resultaron ser menos activos que sus equivalentes obtenidos por la mezclas de A y B.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen al Consejo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) por el financiamiento de esta investigación a través del proyecto CC-0846-08.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Kamfford T, Wester T, Rytter E, *Macromol Rapid Commun*, **19**, 505, (1998)
2. Zechlin J., Steinmetz B., Fink G, *Macromol Chem. Phys.*, **201**, 515 (2000)
3. Dupuy J, Broyer JP, Spitz R, Malinge JM, *Macromol Chem. Phys.*, **202**, 2038 (2001)
4. Tilley T, *J. Molecular Catalysis*, **182-183**, 17 (2002)
5. Chirinos J, Arévalo J, Rajmankina T, Morillo A, Ibarra D, Bahsas A, Parada A., *Polym. Bull.*, **51**, 381 (2004)
6. Rytter E, Ott M, *Macromol. Rapid Commun*, **22**, 1427 (2001)
7. Muñoz-Escalona A, Parada A, *J. Cristal Growth*, **48**, 250 (1980)
8. Medina F, Hidalgo M, Sánchez R, Rajmankina T, Parada A, *Revista Téc. Ing.*, **19**, 97 (1996)
9. Morillo A, Parada A, Ibarra D, Passaglia E, Arévalo J, Rajmankina T, *Designed Monomers and Polymers*, **10**, 507 (2007)
10. Morillo A, Aparicio J, Ibarra D, Rajmankina T, *Revista Ciencia*, **16**, 249 (2008)
11. Morillo A, Parada A, Ibarra D, Chirinos J, Rajmankina T, *Acta Microscópica* (en periodo de evaluación) 2009
12. Cho H, Choi D, Lee W, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2318 (2000)
13. Chung J, Cho H, Ko Y, Lee W, *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, **144**, 61 (1999)