

# TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: ALBA NIDIA ESTRADA RAMÍREZ FIRMA



TITULO: Síntesis de Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) Mediante el Sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  y Evaluación de sus Propiedades Físicas y Mecánicas.

ASESORES: Dra. Odilia Pérez Camacho FIRMA



Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga FIRMA



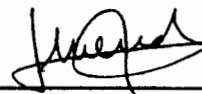
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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 26 de septiembre de 2008



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell  
Director General del CIQA

**CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Síntesis de Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) Mediante el Sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  y Evaluación de sus Propiedades Físicas y Mecánicas**

*Presentada por:*

**ALBA NIDIA ESTRADA RAMÍREZ**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorada por:*

**Dra. Odilia Pérez Camacho**

**Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga**

**SINODALES**



**Dr. Gregorio Cadenas Pliego**  
Presidente



**M.C. Jesús Quiroz López**  
Secretario



**Dr. Raúl Javier Revilla Vazquez**  
Vocal



**CENTRO DE INFORMACIÓN**

13 ENE 2009

**RECIBIDO**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA  
APLICADA**

**TESIS**

Síntesis de Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)  
Mediante el Sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$  y Evaluación de  
sus Propiedades Físicas y Mecánicas

**Presentada por:**

**ALBA NIDIA ESTRADA RAMIREZ**

**Para Obtener el Grado de:**

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

## 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 26 de septiembre de 2008



ALBA NIDIA ESTRADA RAMÍREZ

Nombre y Firma

## **Dedicatoria**

*Dedico este trabajo a mis abuelitos, Felisa Ramírez Reséndiz y Pedro Estrada Arriaga<sup>†</sup>, quienes me brindaron su amor y las bases necesarias para salir adelante en la vida. A mi esposo José Antonio Mendoza Castillo, a quién agradezco todo el amor y consejos para no dejarme caer durante el desarrollo de éste trabajo, además por ser mi amigo inseparable.*

## AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización de éste trabajo.
- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por el apoyo recibido durante el desarrollo del proyecto de maestría a través del programa de posgrado.
- Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID), en especial al Dr. Raúl Javier Revilla Vázquez y al Dr. Rogelio Alicaván Charles Galindo, por el apoyo brindado en la realización de las pruebas de copolimerización en el equipo de química combinatoria.
- A mis Asesores la Dra. Odilia Pérez Camacho y al Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga, por el apoyo y formación académica durante el desarrollo de éste proyecto.
- A mis sinodales, Dr. Gregorio Cadenas Pliego, M.C. Jesús Quiroz López y al Dr. Raúl Javier Revilla Vázquez.
- Al departamento de síntesis de polímeros, en especial al M.C. Luis Villarreal por el apoyo brindado para llevar a cabo el escalamiento de las reacciones de copolimerización a nivel piloto.
- A la Lic. Maricela García Zamora por sus enseñanzas y apoyo otorgado en la realización de ésta tesis, tanto en el suministro de materias primas, así como en la caracterización de los copolímeros sintetizados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  y FTIR y al I.Q. Víctor Eduardo Comparán, por su apoyo en las reacciones llevadas a cabo a nivel piloto. Así como también al Dr. Gregorio Cadenas Pliego por la ayuda brindada para la realización de este trabajo.
- Al personal del laboratorio central del CIQA, en especial a la M.C. Teresa Rodríguez Hernández, M.C. Blanca Huerta Martínez y a la L.C.Q Ma. Guadalupe Méndez

Padilla, por su apoyo en la caracterización de los copolímeros sintetizados en éste trabajo.

- Al departamento de información del CIQA, especialmente a la M.C. Brunilda Seguí Knocker, T.S.U Daniel Alejandro Alvarado Medrano y a la Lic. Patricia Siller Flores, por su colaboración en la búsqueda de información para el desarrollo de esta tesis.
- Al laboratorio de caracterización química, al L.C.Q Jesús Alejandro Espinosa Muñoz, M.P José Angel Sánchez Molina y a la M.C Anabel Ochoa Córdoba, por su contribución en la caracterización de Al en las muestras obtenidas, así como también en la medición de la densidad por columna de gradiente de los copolímeros sintetizados en este trabajo.
- A mis tías en especial a Rosalba, Juana Ma, Martha Alicia y a mi tío Rubén por haberme brindado un ejemplo a seguir y por el amor y apoyo que me dieron para salir adelante en la vida.
- A la familia Mendoza Castillo, al Sr. José Antonio y Ma. del Pilar, por los consejos y el ánimo que me dieron para seguir y no rendirme ante las situaciones que se presentaron en mi vida, así como también a Roció del Alba y Julio Alberto quienes son como hermanos para mí.
- A mis amigos y compañeros de generación por brindarme su amistad, en especial a Mary Chely, Liliana, Lizeth, Cristina, Yoloria, Angeles, Marielena y Carlos Cuadros.
- A mi amiga Leonor Méndez, por brindarme su amistad, consejos así como por el apoyo que me dió en la última etapa de este trabajo.
- Agradezco a Dios, por haberme dado fuerzas para salir adelante para no caer, por poner a gente buena en mi camino y por llenarme de bendiciones.

# Índice

<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción</b>	3
<b>1. Antecedentes</b>	5
1.1 Grados de Polietilenos (PE)	5
1.1.1 Polietileno de Alta Densidad (HDPE)	5
1.1.2 Polietileno de Baja Densidad (LDPE)	6
1.1.3 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)	7
1.2 Generalidades de los Procesos Industriales en la Obtención de HDPE y LLDPE	9
1.2.1 Proceso Phillips (Polimerización en Suspensión o “Slurry”)	10
1.2.2 Proceso Unipol (Polimerización en Fase Gas)	11
1.2.3 Proceso Dowlex (Polimerización en Solución)	12
1.3 Generalidades de los Catalizadores Ziegler-Natta	14
1.4 Catalizadores Metallocenos	17
1.5 Metilaluminoxano (MAO)	19
1.6 Mecanismo de Activación de Metallocenos	21
1.7 Mecanismo de Polimerización con Catalizadores Metallocenos (Mecanismo Cosee-Arlman)	22
1.8 Sílica y Métodos de Soporte	24
1.9 Complejos Metallocenos Soportados Utilizados en la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas	27
1.10 Factores Involucrados en las Reacciones de Polimerización con Metallocenos	29
1.10.1 Temperatura de polimerización ( $T_p$ )	29
1.10.2 Concentración del Sistema Catalítico	30
1.10.3 Concentración de MAO	30
1.10.4 Concentración de Monómero	31
1.11 Hidruros Alumohidruros de Zirconoceno	31
1.12 Copolímeros de Etileno/ $\alpha$ -Olefinas	35



1.13 Efecto de las Ramificaciones de Cadena Corta y Larga en Copolímeros de Etileno con $\alpha$ -Olefinas	37
1.13.1 Efecto de las Ramificaciones sobre la Densidad y Grado de Cristalinidad	38
1.13.2 Efecto de las Ramificaciones de los Copolímeros de Etileno/ $\alpha$ -olefinas Sobre las Propiedades Térmicas	39
1.13.3 Efecto de las Ramificaciones de los Copolímeros de Etileno/ $\alpha$ -olefinas Sobre las Propiedades Mecánicas	40
1.13.4 Caracterización Reológica de Copolímeros de Etileno/ $\alpha$ -olefinas Mediante Reometría Capilar	43
<b>2. Objetivo General</b>	44
2.1 Objetivos Específicos	44
<b>3. Parte Experimental</b>	45
3.1 Materiales	45
3.2 Purificación de Disolventes	46
3.2.1 Éter etílico	46
3.2.2 Tolueno	46
3.2.3 Isooctano	46
3.3 Purificación de Co-monómeros	46
3.3.1 1-Hexeno y 1-Octeno	46
3.4 Síntesis y Heterogenización del Sistema $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ sobre $\text{SiO}_2$ Modificada con MAO	47
3.4.1 Síntesis del Pre-catalizador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$	47
3.4.2 Sílica PQ	47
3.4.2.1 Tratamiento Térmico de la Sílica PQ	47
3.4.2.2 Modificación de la Sílica PQ con MAO	48
3.4.3 Heterogenización del Pre-catalizador Sobre la Sílica PQ Tratada y Modificada con MAO $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2\text{MAO}$	48
3.5 Reacciones de Polimerización	49
3.5.1 Reacciones a Nivel de Química Combinatoria de la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas. CID (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (Lerma, Edo de México)	49
3.5.1.1 Condiciones de Reacción a Nivel de Química Combinatoria	50
3.5.1.2 Procedimiento para Llevar a cabo las Reacciones a Nivel de Química Combinatoria	50
3.5.2 Reacciones a Nivel Laboratorio de la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas	51
3.5.2.1 Curado del Reactor Parr 5100 de 600 mL	52

3.5.2.2	Condiciones de Reacción a Nivel Laboratorio	52
3.5.2.3	Reacciones de Homopolimerización de Etileno	52
3.5.2.4	Reacciones de Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas	53
3.6	Reacciones a Nivel Piloto de Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas (5 Gal)	53
3.6.1	Curado del Reactor Parr de 5 Gal	54
3.6.2	Condiciones de Reacción a Nivel Piloto (5 gal)	55
3.6.3	Reacciones de Homopolimerización de Etileno a Nivel Piloto	55
3.6.4	Reacciones de Copolimerización de Etileno/1-Hexeno y Etileno/1-Octeno a Nivel Piloto (5 Gal)	56
3.7	Técnicas de Caracterización Físicoquímica de los Polietilenos	56
3.7.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	57
3.7.2	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	57
3.7.3	Difracción de Rayos—X (WAXD)	57
3.7.4	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	58
3.7.5	Resonancia Magnética Nuclear (RMN de $^{13}\text{C}$ )	58
3.7.6	Densidad por Columna de Gradiente	59
3.7.6.1	Preparación de la Columna de Gradiente	59
3.7.6.2	Procedimiento para el Cálculo de la Densidad por Columna de Gradiente	60
3.8	Equipos y Procedimientos para la Evaluación de las Propiedades Físicas y Mécanicas	62
3.8.1	Estabilización de las Muestras de Polietileno	62
3.8.2	Obtención de Placas	62
3.8.3	Pruebas de Flexión y Tensión-Elongación	63
3.8.4	Reometría Capilar	63
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>65</b>
4.1	Reacciones a Nivel de Química Combinatoria (Parallel Polymerization Reactor, PPR)	65
4.1.1	Determinación de las Principales Variables de Reacción para la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -olefinas a Nivel de Química Combinatoria	66
4.1.1.1	Determinación de la Concentración de Pre-catalizador [mol/L] en el Sistema de Polimerización	67
4.1.1.2	Determinación de la Relación de Soporte de Pre-catalizador Al/Zr (n-BuCp) <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub>	68
4.1.1.3	Efecto del co-monómero en las Reacciones de Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno utilizando Relaciones [Al]/[Zr] 10:1 y 100:1 del Pre-catalizador (n-BuCp) <sub>2</sub> ZrHAlH <sub>4</sub>	69

4.1.1.4 Efecto del Disolvente y la Temperatura en la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno a Nivel de Química Combinatoria	73
4.1.1.5 Efecto del Hidrógeno sobre la Actividad Catalítica en la Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno	75
4.1.1.6 Efecto de la Relación [MAO]/[Zr] en las Reacciones de Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno y 1-Octeno a 100 psi de Etileno a Nivel de Química Combinatoria	79
4.1.1.7 Reacciones de Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno y 1-Octeno con H <sub>2</sub> y 100 psi de Etileno	80
<b>4.2 Resultados de Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con <math>\alpha</math>-olefinas a Nivel Laboratorio con el Sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHfH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO</b>	<b>84</b>
4.2.1 Reacciones de Homopolimerización de Etileno con y sin Hidrógeno	85
4.2.1.1 Optimización de la Relación [MAO]/[Zr] en las Copolimerizaciones de Etileno con 1-Hexeno.	87
4.2.2 Reacciones de Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno (5, 10 y 20%) en Isooctano y Hexano	89
4.2.2.1 Caracterización de Copolímeros de Etileno/1-Hexeno Mediante FTIR	92
4.2.2.2 Caracterización de Copolímeros de Etileno/1-Hexeno Mediante RMN de <sup>13</sup> C	95
4.2.3 Copolimerización de Etileno con 1-Octeno en Isooctano y Hexano	98
4.2.3.1 Caracterización de Copolímeros de Etileno/1-Hexeno Mediante FTIR	101
4.2.3.2 Caracterización de Copolímeros de Etileno/1-Octeno Mediante RMN de <sup>13</sup> C	103
<b>4.3 Reacciones de Polimerización y Copolimerización de Etileno/<math>\alpha</math>-olefinas a Nivel Piloto en Reactor de 5gal con el Sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHfH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO</b>	<b>105</b>
4.3.1 Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno y Etileno con 1-Octeno a Nivel Piloto	106
4.3.1.1 Caracterización de los Copolímeros de C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> y C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub> Obtenidos a Nivel Piloto	111
4.3.2 Estudio del Comportamiento Reológico de los Polímeros y Copolímeros de Etileno $\alpha$ -olefinas a Nivel Piloto	113
4.3.3 Evaluación de las Propiedades Mecánicas del Homopolímero y Copolímeros de C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> y C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub> Obtenidos a Nivel Piloto	115
4.3.3.1 Flexión	115
4.3.3.2 Tensión	117
<b>Conclusiones</b>	<b>120</b>
<b>Apéndice A</b>	<b>121</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>122</b>

## Resumen

En el presente trabajo se estudió la síntesis de copolímeros de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno en suspensión o “slurry”, utilizando el sistema catalítico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$ , con hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) como controlador de peso molecular. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a tres niveles de reacción, a escala de química combinatoria, en un equipo Parallel Polymerization Reactor (PPR) utilizando reactores de 6 mL de capacidad. A nivel laboratorio en un reactor de 600 mL y a nivel piloto utilizando un reactor calorimétrico de acero inoxidable de 5 gal. Con los copolímeros obtenidos a nivel laboratorio y piloto, se pudieron evaluar las propiedades físicas y mecánicas comparando con el polietileno de alta densidad (HDPE) obtenido bajo condiciones similares de polimerización.

Las reacciones de copolimerización a nivel de química combinatoria ayudaron a obtener una mejor aproximación de las condiciones a las cuales se obtienen altas actividades y productividades catalíticas ( $>3,000 \text{ KgPE/molZr}\cdot\text{hr}$ ) con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$ . Los resultados obtenidos en el PPR sirvieron como base para escalar las reacciones a nivel laboratorio, en donde la actividad catalítica mostró ser menor comparada con la obtenida a nivel de química combinatoria por efecto de la disminución de la presión de monómero en el reactor de vidrio.

Las reacciones de copolimerización a nivel piloto, presentaron un aumento en la actividad y productividad catalítica al incrementar el porcentaje de adición de co-monómero, así como al cambiar de 1-hexeno a 1-octeno. Estos copolímeros presentaron una disminución en las temperaturas de fusión y cristalización con respecto a las del HDPE, así como también en sus entalpías de fusión. La incorporación de co-monómero se confirmó mediante la caracterización de la microestructura de los copolímeros por RMN de  $^{13}\text{C}$ , en donde se observó la presencia de ramificaciones de cadena corta para las reacciones con 1-hexeno y copolímeros de cadena larga para los obtenidos con 1-octeno, mostrando bajos contenidos de incorporación de co-monómero entre 0.5-1.3% mol.

La densidad, comportamiento reológico y propiedades físicas y mecánicas, como módulo de flexión, y tensión-elongación de los copolímeros obtenidos con ambos co-monómeros, mostraron características diferentes al HDPE más cercanas a los polietilenos lineales de mediana densidad (MDPE).

## **Introducción**

La síntesis de poliolefinas obtenidas con sistemas catalíticos metalloceno/metilaluminoxano (MAO) ha permitido obtener polímeros con propiedades mejoradas en comparación con las obtenidas con los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales. Los sistemas catalíticos activados con MAO en solución, presentan muy alta actividad catalítica, dando lugar a polímeros de estructura uniforme y distribuciones estrechas de pesos moleculares.

Aunque la mayoría de los catalizadores metallocenos en solución tienden a ser más activos, los sistemas homogéneos presentan serios problemas de operación en los reactores de polimerización, debido principalmente a la baja densidad de masa de los polímeros obtenidos (partículas muy finas) lo que dificulta el procesamiento de los materiales y genera problemas en los ductos de transporte internos. Otra desventaja de los sistemas de polimerización en solución son las grandes cantidades de co-catalizador (MAO) requerido para activar y estabilizar el sistema catalítico.

La inmovilización ó heterogenización del sistema metallocénico en sílica ha sido la solución técnica y económica para corregir los problemas anteriores, ya que se obtiene una mejora en la morfología, densidad aparente y tamaño de partícula del polímero, además de requerir menores cantidades de co-catalizador para su activación.

Entre las poliolefinas, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es actualmente el copolímero de mayor valor agregado comparado con el HDPE y el LDPE. Las principales aplicaciones de este copolímero son como películas estirables y termo-encogibles, en telones agrícolas y películas de invernadero debido a su gran resistencia a la tensión, rasgado y baja elongación.

El LLDPE sintetizado con catalizadores metallocenos o de sitio único, presenta propiedades superiores a los LLDPE obtenido mediante catalizadores Ziegler-Natta, debido a que los primeros incorporan más homogéneamente al co-monómero en las cadenas de polímero, por

lo que esta diferencia en su microestructura, hace que presenten diferencias considerables en cuanto a sus propiedades físicas y mecánicas.

En éste trabajo se sintetizaron y caracterizaron copolímeros de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno (LLDPE) utilizando el pre-catalizador hidruro alumohidruro de *bis*(*n*-butilciclopentadienil) zirconoceno soportado en sílica modificada con MAO [(*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO], el cuál, hasta la fecha sólo había sido probado en la síntesis de polietileno de alta densidad (HDPE). El sistema catalítico fué probado a diferentes etapas de escalamiento, llegando a evaluar las propiedades físicas y mecánicas de los copolímeros obtenidos con 1-hexeno y 1-octeno, comparados con el correspondiente homopolímero (HDPE). El comportamiento reológico y físico-mecánico fué comparable a lo reportado en la literatura para polietilenos lineales de baja densidad obtenidos con metallocenos.

## **1.-Antecedentes**

En los años 50's los científicos Ziegler y Natta realizaron intensas investigaciones sobre el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos con metales de transición para la obtención de nuevos plásticos, con diferentes propiedades físicas y mecánicas. Desde entonces las poliolefinas han sido cada vez más demandadas por la sociedad debido a su amplio rango de aplicaciones. Algunos ejemplos de los plásticos de mayor demanda en el mundo son el polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), entre otros. Sin embargo el PE es actualmente uno de los materiales plásticos más usados debido a su bajo costo, alta reciclabilidad, facilidad de obtención y propiedades mecánicas<sup>[1]</sup>. Desde 1996 el PE mostró un crecimiento anual del 5% y a la fecha continúa con una alta demanda en los mercados mundiales<sup>[2]</sup>, ya que tiene excelentes propiedades eléctricas, muy buena resistencia a disolventes orgánicos y a compuestos químicos, es flexible, translúcido y de peso ligero.

El PE se puede obtener mediante polimerizaciones con radicales libres, iniciadores catiónicos y por coordinación, por procesos de polimerización de alta y baja presión con catalizadores Phillips, Standard oil, Ziegler-Natta y de sitio único (metallocenos y catalizadores de geometría constrained CGC). Cada uno de estos produce diferentes grados de PE como: polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas Inglés High Density Polyethylene), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de muy baja densidad (VLDPE) y polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Todos estos grados de PE tienen diferentes rangos de temperatura de fusión ( $T_m$ ) y de cristalización ( $T_c$ ), densidades, grados de cristalinidad y en general, diferentes propiedades físicas y mecánicas, por lo que a cada grado le corresponden diferentes aplicaciones.

A continuación se describen brevemente los grados de polietileno más utilizados, sus mecanismos y procesos de polimerización.

### **1.1 Grados de Polietileno (PE)**

#### **1.1.1 Polietileno de Alta Densidad (HDPE)**

Este material tiene una estructura lineal muy ordenada con pocas ramificaciones (Fig.1.1), que además, son muy cortas, por lo que es un material altamente cristalino. La temperatura de



fusión de este plástico es de 130-136°C y se caracteriza por tener densidades entre 0.940-0.970 g/cm<sup>3</sup>.<sup>[3]</sup>



*Figura 1.1- Polietileno de Alta Densidad (HDPE)*

El HDPE presenta alta resistencia al ataque de agentes químicos, la cual mejora con el aumento de la densidad y el peso molecular, resiste muy bien los ácidos (no oxidantes) y bases fuertes. Sin embargo, los halógenos y las sustancias altamente oxidantes como ácidos inorgánicos concentrados (ácido sulfúrico, perclórico etc.) atacan a este plástico. El HDPE es insoluble en la mayoría de los disolventes, excepto hidrocarburos aromáticos y halogenados, aceites, grasas y ceras. Es parcialmente o totalmente soluble en disolventes como: xileno, triclorobenceno, octano, cloruro de n-hexilo, dimetilpentano, ciclohexano por mencionar algunos. Algunas aplicaciones en el sector del envase y empaque son en bolsas de mercancía así como para basura, botellas para leche y yogurt, cajas para transporte de botellas, envases para productos químicos, detergentes, limpiadores y frascos para productos cosméticos. En la industria eléctrica se usa como aislante de cables y alambre, para conexiones y cuerpos de bobinas. En el sector automotriz se usa en contenedores de aceite y gasolina además de tanques para agua y mangueras.<sup>[4]</sup>

### **1.1.2 Polietileno de Baja Densidad (LDPE)**

El LDPE es un polímero termoplástico con densidad en el rango de 0.910-0.925 g/cm<sup>3</sup>, este material aunque es considerado semi-cristalino tiene una estructura en su mayor parte amorfa, por lo que su apariencia es translúcida. El LDPE (Fig.1.2) presenta una cantidad considerable de ramificaciones que no permiten la formación de cristales por lo que se obtiene un material con densidades relativamente bajas, con ramificaciones de grupos etilo y butilo.<sup>[3]</sup>



*Figura 1.2.- Polietileno de Baja Densidad (LDPE)*

El LDPE tiene un punto de fusión entre 105-110°C, resiste a la mayoría de los disolventes inorgánicos, ácidos débiles y sales en cualquier concentración. A altas temperaturas es soluble en disolventes orgánicos alifáticos, aromáticos y especialmente clorados. Las aplicaciones que se le dan a este material en el sector del envase y empaque son en particular como película para forro, película termo-encogible y estirable, botellas, bolsas y tapas para botellas. En la industria eléctrico-electrónica se utiliza como aislante para cables y conductores. En la agricultura se usa como película para invernadero, tuberías de riego y sistemas de irrigación.<sup>[4]</sup>

### 1.1.3 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)

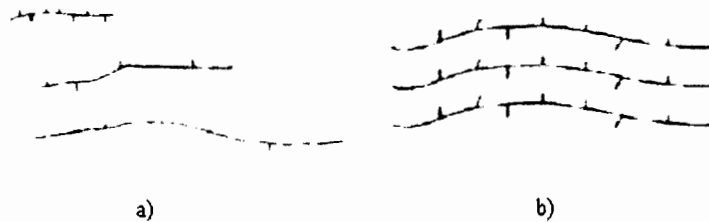
Este es un copolímero que se obtiene de la polimerización del etileno con una  $\alpha$ -olefina, como por ejemplo: 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 4-metil penteno, entre otras. La microestructura de este material (Fig.1.3) permite su cristalización parcial, modificando las propiedades y también su comportamiento reológico. La estructura descrita conforma un material con cualidades intermedias entre el HDPE y el LDPE.<sup>[3]</sup>



*Figura 1.3.- Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)*

Las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la copolimerización, tiene un gran efecto sobre la longitud de la cadena, grado de ramificación, distribución en la composición del copolímero, y otras medidas de las estructuras moleculares que afectan directamente a sus propiedades finales. El LLDPE se puede obtener utilizando catalizadores Ziegler-Natta (ZN), Phillips y metallocenos. Con cada uno de estos catalizadores se pueden obtener copolímeros con diferentes pesos moleculares, distribuciones de pesos moleculares (polidispersidades), contenido de co-monómero, etc y en general cada uno tienen diferentes aplicaciones. Con los catalizadores (ZN) se obtienen copolímeros con amplias distribuciones de pesos moleculares, pero el inconveniente del uso de éstos en la obtención del LLDPE es que no incorpora homogéneamente el co-monómero en las cadenas de polímero comparado con los m-LLDPE obtenidos con los catalizadores metallocenos. Los catalizadores de sitio único ó “Single Site Catalysts” (SSC) producen copolímeros con distribuciones de pesos moleculares más estrechas que el ZN y además incorporan más homogéneamente el co-monómero en el

copolímero. En la figura 1.4 se muestra una representación esquemática de los LLDPE obtenidos con los catalizadores convencionales ZN (Fig.1.4a) y SSC (Fig.1.4b). Como se observa en la figura 1.4a los catalizadores ZN incorporan mayor cantidad de co-monómero en las cadenas cortas del polímero, mientras que los catalizadores metallocenos incorporan más homogéneamente al co-monómero en todas las cadenas del polímero. Esta diferencia en su microestructura, hace que los materiales presenten diferencias considerables en cuanto a sus propiedades físicas y mecánicas.



**Figura 1.4.- Representación del LLDPE a) LLDPE con ZN y b) LLDPE con SSC<sup>[5]</sup>**

En general el LLDPE presenta temperaturas de fusión de 122-124°C, muestra alta permeabilidad a los gases, al vapor de agua y a la humedad, tiene alta resistencia al impacto, a la tensión y a la fractura bajo esfuerzo (ESCR). Presenta además una excelente resistencia química a diversas sustancias corrosivas como los ácidos diluïdos, bases, solventes inorgánicos, etc. La mayor aplicación de este material es en la fabricación de películas especiales, películas estirables y termo-encogibles. El mercado agrícola es importante para este material debido a su gran resistencia a la tensión, rasgado y baja elongación para la fabricación de telones agrícolas, película de invernadero, tubería flexible para acolchados y tubería flexible para irrigación.

A continuación se presentan algunos de los procesos industriales más utilizados en la actualidad para la obtención de HDPE y LLDPE mediante procesos llamados “Swing”.

## 1.2 Generalidades de los Procesos Industriales en la Obtención de HDPE y LLDPE

El HDPE fué sintetizado desde los años 50's en Alemania por el profesor Ziegler, quien encontró que bajo ciertas condiciones de reacción del etileno (gas) con metales de transición, se podía obtener un polvo blanco al que llamó polietileno. Otros investigadores, como Natta utilizando otros monómeros como propileno, trataron de encontrar rutas alternativas para mejorar el proceso mediante el cual se obtenían este tipo de plásticos. Gracias a esto, en 1955 se comenzaron a producir estos materiales a nivel industrial. Desde inicios del siglo XXI se ha reportado que en términos de consumo, el HDPE ocupa el tercer lugar a nivel mundial después del LDPE y PP, seguidos por el PVC. En el 2000 la producción mundial del HDPE fué de 21.8 millones de toneladas métricas lo que representa el 43 % de todos los plásticos producidos.<sup>[2]</sup> Los procesos industriales para la obtención de HDPE son de baja presión y de tipo Swing es decir que se pueden obtener HDPE y LLDPE. La diferencia es la utilización de diferentes tipos de co-monómeros con los cuales se producen materiales con diferentes densidades, dependiendo del tipo de catalizador, se obtienen diferentes distribuciones de pesos moleculares.<sup>[1]</sup> Los procesos para la obtención de estas resinas son en suspensión o slurry, solución y en fase gaseosa, estos procesos utilizan los catalizadores antes mencionados de Phillips, Ziegler-Natta ó Single Site Catalysts (SSC) como metallocenos o CGC (catalizadores de geometría constrained). El proceso en slurry se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del polímero producido, para que éste sea precipitado en forma de partícula suspendida en una mezcla de burbujas de monómero, polímero y disolvente.<sup>[4]</sup> El proceso en solución se usa principalmente para la polimerización en fase homogénea de PE de peso molecular relativamente bajo para moldeo por inyección y extrusión. Consiste en que el polímero producido quede disuelto en el medio de reacción.<sup>[4]</sup> Algunas de las principales compañías que producen HDPE y LLDPE en slurry y solución son Dow, Univation, Mitsui, Montell, BASF y Basell entre otras<sup>[6]</sup>. Como ejemplo se mostrará el diagrama del proceso Phillips (Fig.1.5) en slurry loop en donde se utilizan catalizadores de óxidos metálicos soportados (MoO y CrO<sub>3</sub>). El diagrama de flujo del proceso Unipol en fase gaseosa se describe en la figura 1.6 y el diagrama de un proceso en solución, Dowlex se muestra en la figura 1.7.

### 1.2.1 Proceso Phillips (Polimerización en Suspensión o “Slurry”)

En la figura 1.5, se presenta el diagrama de flujo del proceso Phillips para la producción tipo Swing de HDPE y LLDPE. Este proceso utiliza un reactor de doble lazo (loop), el cual facilita la eliminación del calor y permite tiempos de residencia cortos. La temperatura de polimerización utilizada es de 100°C y presión de etileno de 4Mpa. Se utiliza isobutano como disolvente para favorecer la separación del polímero en una etapa posterior. Los catalizadores utilizados son óxidos de cromo soportados en sílica, lo cual influye en las características del polímero final.

La alimentación del catalizador al reactor se realiza mediante un dispositivo situado en la base del tanque de almacenamiento de la suspensión catalítica. Durante la reacción del etileno y el co-monómero se forman partículas de polímero que están suspendidas en el disolvente circulando en el reactor. Posteriormente la suspensión pasa a un flash donde se separan los componentes gases e hidrocarburos ligeros, mientras que el polietileno en polvo sale por el fondo del separador. Los gases separados del polímero se envían a un tratamiento mediante una columna de fraccionamiento para ser recirculados posteriormente al reactor de polimerización.<sup>[1]</sup>

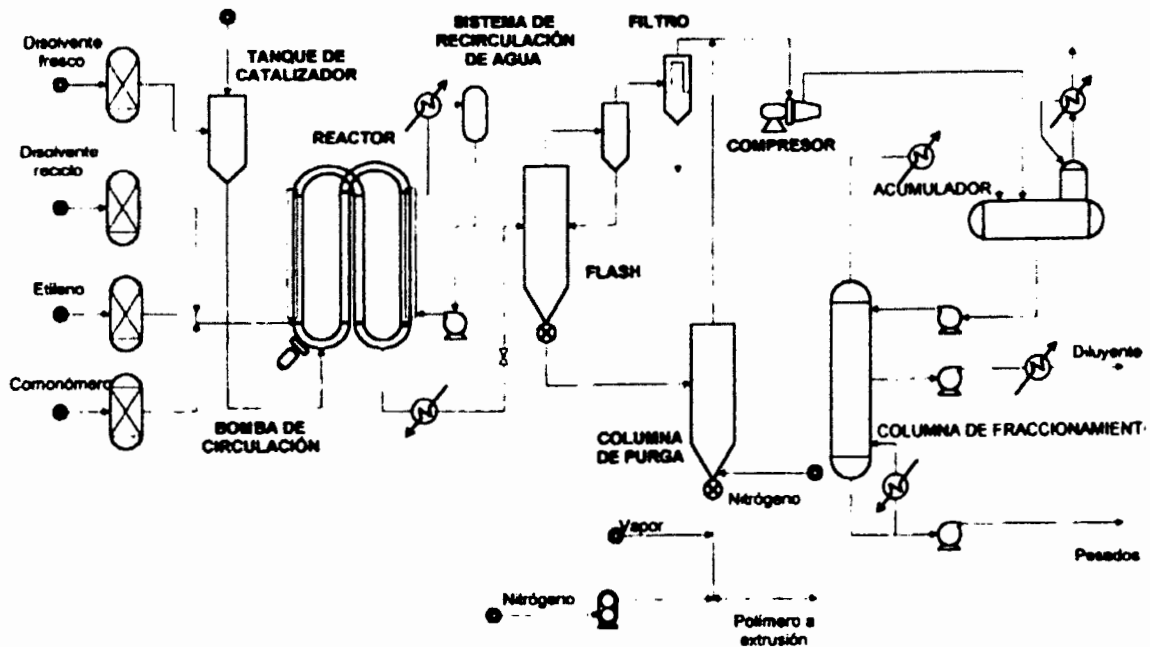


Figura 1.5.- Diagrama del Proceso Phillips en Suspensión ó “Slurry”<sup>[1]</sup>

### 1.2.2 Proceso Unipol (Polimerización en Fase Gas)

En 1933 Union Carbide desarrolló el proceso en fase gaseosa para la producción de polietileno de alta densidad utilizando óxidos metálicos como catalizadores, actualmente, éste ha sido modificado para la producción de LLDPE. En la figura 1.6 se presenta el diagrama de flujo del proceso Unipol. Este proceso utiliza un reactor cilíndrico con una sección de expansión, donde se reduce la velocidad del gas para permitir a las partículas de polímero, caer otra vez en el lecho y no ser arrastradas. El diámetro del lecho es de unos 4 metros por 30 metros de altura. El proceso inicia haciendo pasar el gas al reactor a través de una placa distribuidora que, además de distribuir el gas, impide la caída del producto cuando se detiene el flujo. Este proceso utiliza temperaturas de reacción de 80 y 100°C dependiendo de la densidad del producto requerido y presiones de 0.7 y 2 Mpa. El polímero obtenido es enviado a un ciclón de polvos donde se separa el monómero residual para ser reciclado. En este proceso el catalizador se añade periódicamente al lecho fluidizado del reactor. La corriente del gas reactivo, que circula a través del lecho, se enfría fuera del reactor para eliminar el calor de reacción.<sup>[1]</sup>

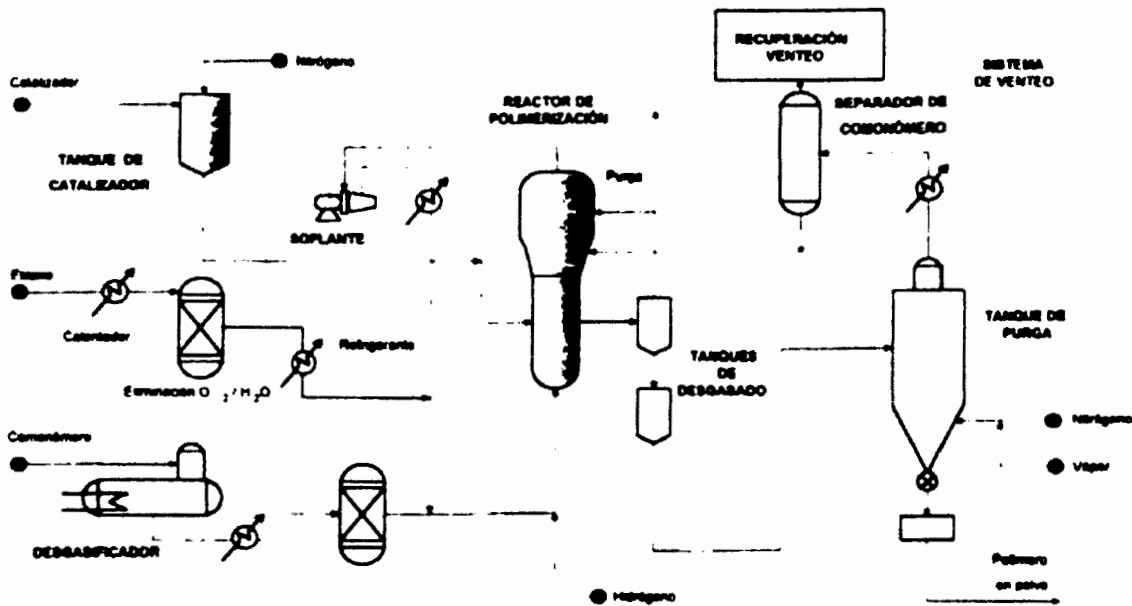


Figura 1.6.- Diagrama del Proceso Unipol en Fase Gaseosa<sup>[1]</sup>

### 1.2.3 Proceso Dowlex (Polimerización en Solución)

En la figura 1.7 se presenta el diagrama de flujo del proceso Dowlex, el cual consiste en comprimir el gas etileno a 4-5 Mpa y absorberlo sobre una fase líquida que contiene el comonomero y el disolvente. Después la corriente se enfría a 0°C y se bombea a los reactores de polimerización. Debido a que la reacción de polimerización es muy exotérmica, se enfría la alimentación para controlar la temperatura del reactor. La temperatura depende del polímero que se quiera fabricar y del tipo de catalizador que se emplee. (250°C para catalizadores ZN y 170°C para metalocenos). A la salida del reactor, la disolución de polímero fundido se precalienta y se envía a la etapa de devolatilización. Este paso consiste de múltiples caídas de presión para alcanzar un bajo nivel de disolvente, por lo que el polímero se envía a la etapa de graceado mediante una bomba de engranajes, en la cual se agregan los aditivos en forma líquida para mejorar la mezcla en el fundido.<sup>[1]</sup>

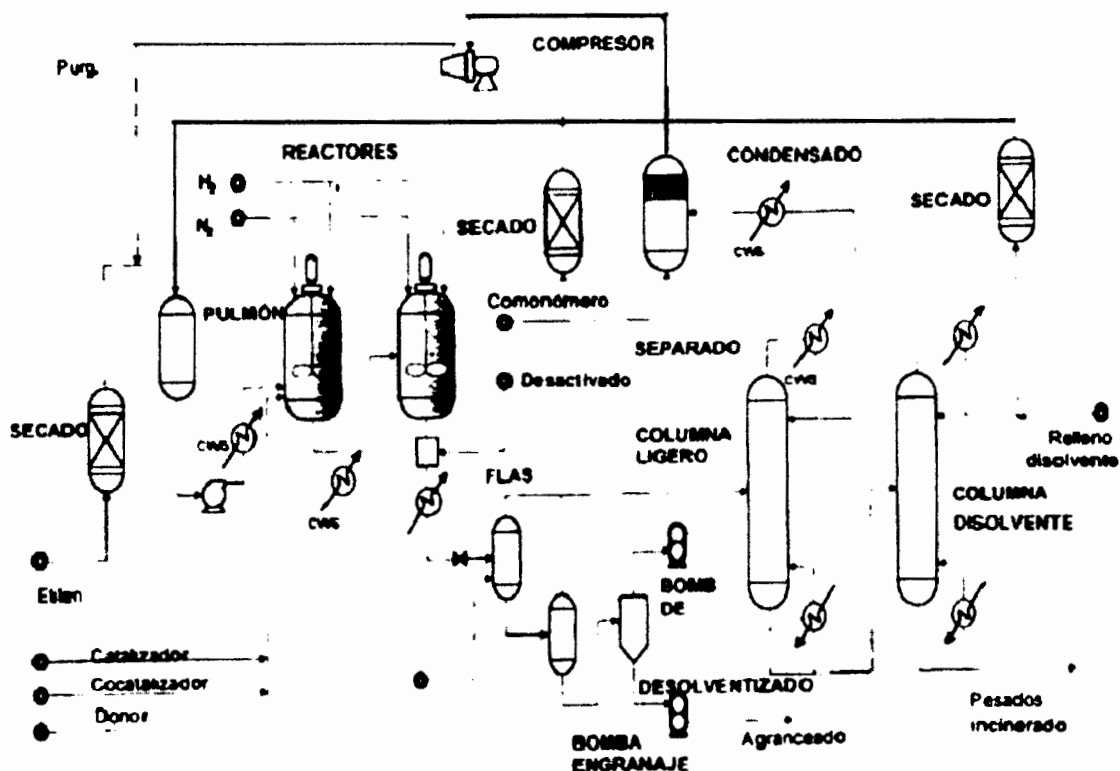
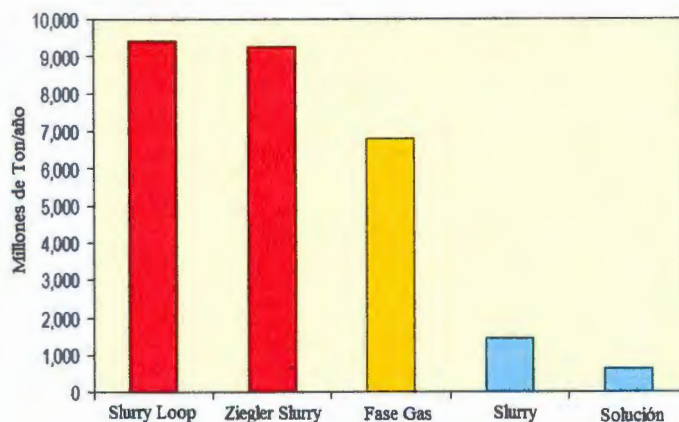


Figura 1.7.- Diagrama del Proceso Dowlex en Solución <sup>[1]</sup>

De los procesos mencionados para la obtención de HDPE y LLDPE, a la fecha, el proceso en slurry es el más utilizado a nivel mundial. En la figura 1.8 se presentan datos estadísticos, obtenidos por Nexant Chem. Co en el 2005<sup>[6]</sup>, sobre la cantidad en toneladas de HDPE fabricados en USA mediante los diferentes tipos de procesos descritos. En la figura 1.8 se puede observar que el proceso más utilizado para producir polietileno a nivel industrial es el proceso en slurry, seguido por el proceso en fase gaseosa, debido a que el segundo proceso requiere de tiempos de residencia más grandes comparados con el primero.<sup>[6]</sup>



**Figura 1.8.- Procesos de Polimerización más Usados a Nivel Industrial.<sup>[6]</sup>**

Entre los diferentes grados de polietilenos, el LLDPE es de gran importancia comercial. Recientes estudios estadísticos indican que en el 2006 se consumieron 16.6 millones de toneladas métricas de LLDPE y actualmente se considera que la producción es de alrededor de 18.5 millones de toneladas métricas, estimando que este plástico tendrá un aumento en el consumo mundial del 2.7 % siendo una de las poliolefinas de mayor crecimiento anual.<sup>[2]</sup>

Los catalizadores más utilizados para la obtención del LLDPE son: catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores metallocenos y catalizadores de geometría constrained, los cuales producen polietilenos con diferentes características. A continuación se presentarán brevemente las generaciones en las que se dividen los catalizadores Ziegler-Natta considerando a los metallocenos como la última generación.



### 1.3 Generaciones de los Catalizadores Ziegler-Natta

Los catalizadores Ziegler-Natta (ZN) son muy conocidos debido a los diferentes estudios realizados por los investigadores Karl Ziegler y Giulio Natta. Primero, el profesor Ziegler en Alemania, inició con la polimerización de etileno utilizando el sistema  $\text{TiCl}_4$  con  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Posteriormente en Italia, Natta descubrió que el sistema reportado por Ziegler podía polimerizar propileno de una manera estereoselectiva, además de encontrar algunas otras variaciones en los sistemas catalíticos que mejoraron las características físicas de los materiales. Gracias a las investigaciones realizadas por Ziegler y Natta se les otorgó el premio nobel de química en 1963.<sup>[5]</sup>

Los catalizadores Ziegler-Natta (ZN) se han dividido en 6 generaciones (basándose en la obtención de PP), de las cuales no todas fueron aplicadas comercialmente, la sexta se conoce como catalizadores metallocenos o de sitio único, a continuación se hará una breve descripción de cada una de estas generaciones.

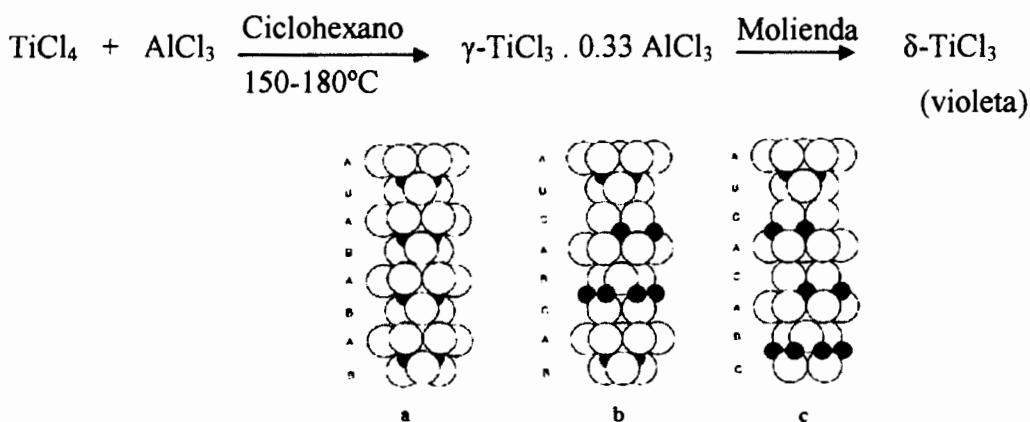
#### Primera Generación.

En 1953 Karl Ziegler descubrió que al mezclar una sal de metal de transición como el  $\text{TiCl}_4$  con un alquilaluminio  $\text{AlR}_3$  ( $\text{AlEt}_3$ ) se podía polimerizar etileno, obteniendo HDPE bajo ciertas condiciones de reacción. Un año después Giulio Natta encontró algunas variaciones en el sistema catalítico obtenido por Ziegler para polimerizar etileno y propileno. Este sistema catalítico consistía en mezclar  $\text{TiCl}_3$  con  $\text{AlR}_3$ , con lo que Natta obtuvo el primer PP con un 30-40% de isotacticidad. Más tarde encontró que al utilizar el  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  se obtenía un PP entre el 80-90% de isotacticidad.

Gracias a estos hallazgos se dio a conocer la primera generación de los catalizadores ZN, donde algunos inconvenientes era que no se tenía control de la morfología y densidad de masa del polímero. Se obtenían bajas actividades catalíticas entre 0.8-1.2 Kg PP/g cat, debido a que los catalizadores mostraban bajas áreas superficiales, por lo que sólo una parte de los átomos de Ti estaban disponibles para producir polímero. Otra desventaja era que al obtener el PP sólo se obtenían bajos porcentajes de isotacticidad por lo que se tenía que separar el i-PP del a-PP, así como también la separación de los residuos de catalizador.

## Segunda Generación

A pesar de las modificaciones hechas por Natta al sistema catalítico para la obtención de PP, se continuó tratando de mejorar el porcentaje de tacticidad de los polímeros, por lo que a principios de 1970 Solvay transformó el  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub> (café) a  $\gamma$ -TiCl<sub>3</sub> y  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub> (violeta) mediante la molienda como se muestra en la figura 1.9.



**Figura 1.9: Exposición de Sitios Activos del a)  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>, b)  $\gamma$ -TiCl<sub>3</sub> y c)  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub>**

La figura 1.9 corresponde a la representación de las diferentes estructuras del TiCl<sub>3</sub> mediante modelos moleculares, en donde las esferas negras corresponden a los átomos de Ti, los cuales representan los sitios activos expuestos del catalizador en donde se da lugar al crecimiento de las cadenas de polímero. La molienda ayudó a disminuir el tamaño de partícula del catalizador proporcionándole mayor área superficial, aumentando el número de sitios activos expuestos y una morfología casi esférica entre 20-40  $\mu\text{m}$ , así como también un aumento en la actividad catalítica entre 3-5 Kg de i-PP/g cat, mientras que la tacticidad aumentó hasta el 95%, por lo que se redujo la eliminación de polímero atáctico.

## Tercera Generación

En 1978 en Italia se comenzaron a hacer pruebas de inmovilización de estos catalizadores en soportes inorgánicos como la sílica, alúmina y cloruro de magnesio, siendo este último el que mostró mejores resultados como soporte para la heterogenización de Titanio (TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>). También se adicionaron bases de Lewis débiles como benzoato de etilo llamados donador

interno y p-tolueno de metilo como donador externo respectivamente, por lo que mostraron ser altamente activos a condiciones más suaves de temperatura y presión de etileno, obteniendo polietileno lineal de alto peso molecular. Además, este sistema se probó en la polimerización de propileno, obteniendo un PP con un 95% de estereoespecificidad, mientras que las actividades catalíticas eran entre 5-10 Kg PP/g Cat.

#### Cuarta Generación

Después de encontrar otra alternativa para polimerizar etileno y propileno, se trató de mejorar el porcentaje de estereoespecificidad en el PP por lo que se probaron otro tipo de donadores externos como el polialquilalcoxisilanos y ésteres de ácido ftálico como donadores internos, lo que ayudó a obtener isotacticidades de hasta el 99% y actividades mucho mayores (25 Kg PP/g cat) en comparación con los obtenidos con ácido benzoico y ésteres alquílicos como donadores. El sistema catalítico utilizado se representó como:



#### Quinta Generación

En los años 80's se encontró una nueva clase de compuestos con grupos electrodonadores que ayudaron a obtener actividades e isotacticidades extremadamente altas, estos compuestos son los 1,3-diéteres, utilizados como donadores internos. La ventaja de usar este tipo de compuestos es que no se necesitaba agregar al sistema donadores externos.<sup>[7]</sup> Estos sistemas generaron actividades de 35 Kg de PP/g cat, e isotacticidades de 99.5%, sin embargo no se aplicaron a nivel industrial, por lo que solo se tomaron en cuenta como una nueva generación de los catalizadores Ziegler-Natta, cuyo sistema catalítico fue reportado como:  $\text{MgCl}_2(\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3/\text{diéteres})$

#### Sexta Generación

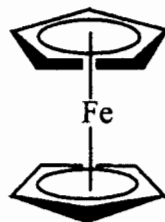
En esta generación se consideran los catalizadores de sitio único ó single site catalysts (SSC). Estos incluyen tanto los metallocenos así como los catalizadores de geometría constrained (CGC). Este tipo de complejos organometálicos fueron estudiados desde los años 50's, los

cuales se activaron con trialquilaluminio( $\text{AlR}_3$ ), se utilizaron principalmente metallocenos del grupo 4 (Ti, Zr y Hf), que eran capaces de polimerizar etileno obteniendo bajas actividades catalíticas.

A principios de los 80's Kaminsky y col. sintetizaron MAO y lo utilizaron como co-catalizador en complejos metallocenos, mostrando un aumento considerable en la actividad catalítica, mejorando las propiedades de las poliolefinas.<sup>[8]</sup> Lo anterior generó una nueva ruta de síntesis de poliolefinas que hasta la fecha sigue siendo tema de investigación en el área de obtención de polímeros con los catalizadores de sitio único.

#### 1.4 Catalizadores Metallocenos

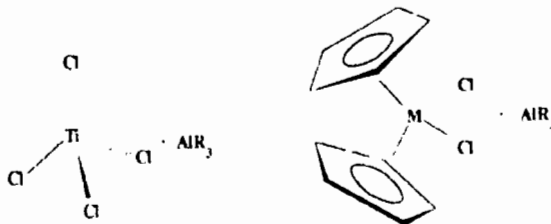
En 1951 se sintetizó el primer complejo metalloceno, el dicitriclopentadienil fierro conocido como “ferroceno” que por su estructura “sandwich” es el más sencillo de estos complejos. Este fué caracterizado por Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y por difracción de rayos X. Mediante estas técnicas se llegó a la conclusión de que este compuesto está formado por dos anillos ciclopentadienilo, coaxiales situados en planos paralelos y en cuyo vértice común se encuentra el átomo metálico, el cuál está representado en la figura 1.10.



*Figura 1.10.- Estructura del Dicitriclopentadienil Fierro “Ferroceno”*

Poco después del descubrimiento de los catalizadores ZN, la mayoría de los sistemas  $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$  mostraban ser insolubles en los disolventes de polimerización, formando sistemas heterogéneos. Lo anterior limitó en cierta forma la caracterización de estos complejos, por lo que era difícil obtener información sobre la estructura de las especies activas. Con la finalidad de incrementar la solubilidad de los complejos  $\text{TiCl}_4$  se sustituyeron dos átomos de cloro por dos anillos ciclopentadienilo (Cp) formando el complejo dicloruro de bis-ciclopentadieniltitanoceno o dicloruro de bis-ciclopentadienilzirconoceno (Fig.1.11b)

dependiendo del metal de transición utilizado. De manera análoga a los complejos de  $TiCl_4$ , los metallocenos fueron activados con  $AlR_3$  como se representa en la figura 1.11. Sin embargo, mostraron menor actividad catalítica que el sistema original, por lo que la introducción de ligantes orgánicos había generado un nuevo tipo de sistema catalítico.

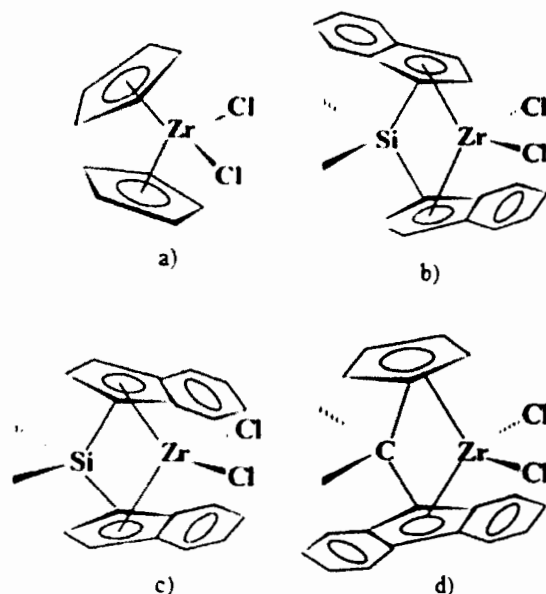


**Figura 1.11.- a) Catalizador ZN clásico, b) Catalizador de ZN homogéneo<sup>[12]</sup>**

Posteriormente, se realizaron intensas investigaciones sobre la síntesis de diferentes metallocenos para obtener poliolefinas, pero Wilkinson encontró que los metallocenos del grupo IV (Ti, Zr y Hf) mostraron ser los mejores en cuanto a la actividad catalítica producida, comparada con los demás metales de transición también estudiados. Tiempo después, a inicios de los 80's Sinn, y Kaminsky de la universidad de Hamburgo aumentaron la actividad catalítica de los sistemas basados en metallocenos utilizando MAO como activador. Kaminsky se basó en los resultados reportados por Riechertt y meyer<sup>[9]</sup> en donde en forma accidental utilizaron un reactor que contenía trazas de humedad las cuales podrían dar lugar a la formación de MAO (superácido muy reactivo) al reaccionar con el  $AlMe_3$ .<sup>[10]</sup> Como se mencionó anteriormente, Sinn y Kaminsky comprobaron esta sospecha, sintetizando MAO a partir de la hidrólisis controlada del  $AlMe_3$ .<sup>[11]</sup> Con esto dieron inicio a la obtención de un nuevo activador, el MAO que hasta la fecha, ha dado los mejores resultados como co-catalizador para las reacciones de polimerización de olefinas, produciendo altas actividades catalíticas<sup>[8]</sup>. Por otro lado, existe una gran cantidad de metallocenos, debido a que estos complejos pueden tener variaciones en su estructura como los que se presentan en la figura 1.12.

Desde el descubrimiento del MAO como co-catalizador se han introducido numerosas modificaciones estructurales de los ligantes dicitoclopentadienilo de los metallocenos, con el fin de obtener nuevos sistemas catalíticos, que contribuyan a una mejor comprensión y un mayor control de los proceso de polimerización.

Las restricciones que ofrecen estos sistemas en cuanto a los ligantes unidos a los metales de transición que pueden ser de libre giro (Fig.1.12 a y b), así como los ligantes que unen a los dos anillos ciclopentadienilo (Cp) llamados ligantes puenteados, que no tienen libre giro, (Fig.1.12 b-d) influyen en la generación de diferentes ambientes químicos en el metal de transición, lo cual afecta la estereoselectividad del sistema produciendo, según sea el caso, polímeros con diferentes grados de estereoespecificidad (ej. Polipropileno isotáctico, iPP) lo que proporciona mejores propiedades a los materiales, o bien polímeros a la medida. <sup>[12]</sup> La característica más sobresaliente de las moléculas de los catalizadores ZN de sexta generación, llamados metallocenos, es que poseen un solo tipo de centro activo a diferencia de los catalizadores ZN (de multisitio) de primeras generaciones, por lo que se denominan catalizadores “single-site” o de “sitio único”.

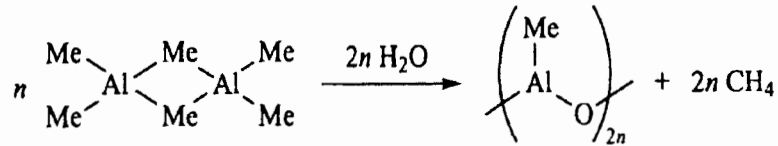


*Figura 1.12.- Catalizadores de sitio único, a) Dicloruro de dicitopentadienil zirconoceno, b) Dicloruro de rac-dimetilsilil-bis-indenilzirconoceno, (ansa-metaloceno), c) Dicloruro de meso-dimetilsilil-bis-indenilzirconoceno, (ansa-metaloceno) y d) Dicloruro de isopropilidenciclopentadienilfluorenilzirconio, (ansa- metaloceno de ligantes mixtos).<sup>[12]</sup>*

### 1.5 Metilaluminoxano (MAO)

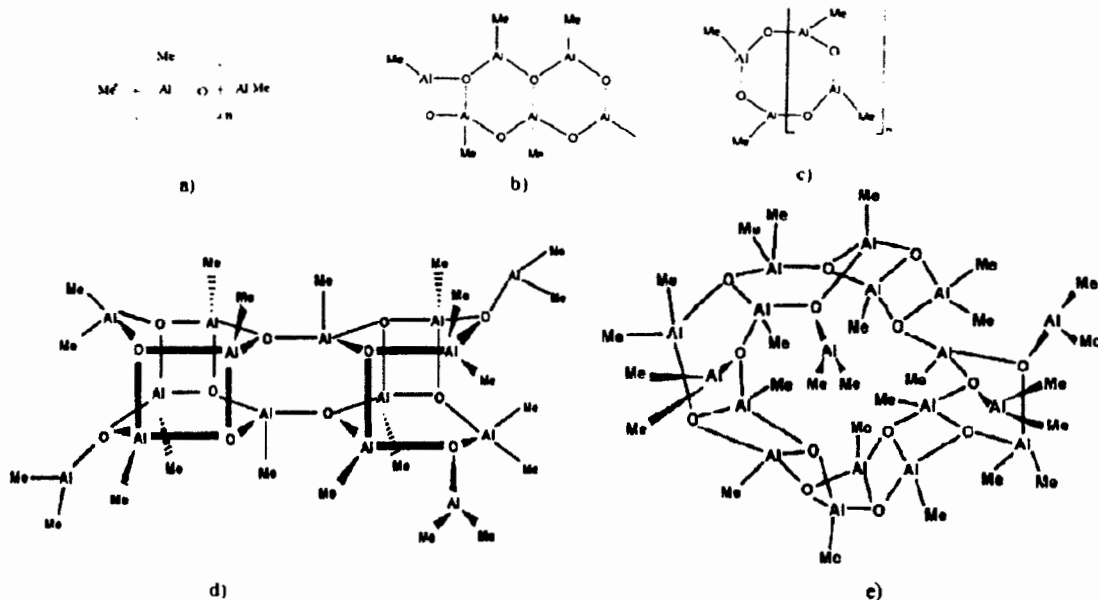
El MAO es un complejo oligomérico de óxido de aluminio con ligantes metilo obtenido de la hidrólisis controlada del trimetil aluminio (Fig.1.13). La principal aplicación del MAO ha sido

como co-catalizador ó activador para llevar a cabo reacciones de homopolimerizaciones y copolimerizaciones de diferentes  $\alpha$ -olefinas. [13]



**Figura 1.13.- Hidrólisis Controlada del Trimetilaluminio(AlMe<sub>3</sub>)**

La estructura del MAO se pudo elucidar mediante las técnicas de RMN, FTIR espectrometría de masas y difracción de rayos-X, con las cuales se logró caracterizar el complejo comprobando que se puede encontrar como una mezcla de estructuras, lineal, ramificada, cíclica o en cúmulos con rango de peso molecular de 700-1200 u.m.a. (Fig.1.14). [8,11,13,14] Uno de los inconvenientes del MAO es su alto costo debido a que éste proviene del AlMe<sub>3</sub>, además de que se utiliza en grandes cantidades alrededor de 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>, es por eso que el producto final contiene un alto contenido de residuos de alúmina. [13]



**Figura 1.14.- Estructuras Posibles del MAO, a) Cadena lineal uni-dimensional, b) Anillos cíclicos, c) Estructuras en dos dimensiones y d y e) Cúmulos de agregados tridimensionales.** [13]

Con el paso del tiempo se siguió estudiando este complejo para saber el efecto que tenía el agua en este tipo de sistema, por lo se tuvieron las primeras elucidaciones sobre la formación del compuesto aluminóxano dimérico formado por la hidrólisis parcial del TMA generando un

superácido de Lewis (Fig.1.13), el cual tiene diferentes funciones en el sistema catalítico, las cuales se describen a continuación.<sup>[8,14]</sup>

a.- Actúa como agente ionizante y alquilante para la abstracción de un halógeno del precursor catalítico, generando la especie activa.

b.- Estabiliza la especie catiónica.

d.- Reactiva las especies inactivas o durmientes del metaloceno.

d.- Purifica el sistema de reacción ya que reacciona con impurezas nucleofílicas que pueden desactivar la especie activa. (Por lo que se requieren grandes cantidades de MAO en las reacciones de polimerización).

### 1.6 Mecanismo de Activación de Metalocenos

El activador o co-catalizador juega un papel muy importante en las reacciones de polimerización con metalocenos, debido a que ioniza y alquila al pre-catalizador produciendo especies iónicas muy activas para la polimerización de etileno, propileno y otras  $\alpha$ -olefinas (Fig.1.15a). En la polimerización con complejos metalocenos, la especie activa es un catión, el cual al estar hábido de electrones permite que las moléculas de monómero se coordinen y se inserten en el enlace M-C del catalizador dando inicio al crecimiento de las cadenas poliméricas. El catión alquilmetalocenio está estabilizado con su respectivo contra-anión voluminoso (Fig.1.15b), que debe estar débilmente coordinado al centro metálico para que permita la entrada de monómero y éste se inserte entre el enlace metal-carbón (M-C). Otro factor importante que influye en la coordinación e inserción del monómero es la elección del disolvente, debido a que se tiene que favorecer la separación adecuada del par iónico formado, sin desestabilizar la especie activa para obtener una adecuada relación de estabilidad-reactividad. Los metalocenos pueden ser activados con el metilaluminoxano (MAO), además de otros activadores de estructura discreta como compuestos de boro, entre los que se pueden mencionar el *tris*(2,2',2''-perfluorodifenil)borano y *tris*-pentafluorofenilboro  $B(C_6F_5)_3$ , aunque el más usado a la fecha es el MAO.<sup>[13]</sup> En la figura 1.15 a y b se representa la activación del metaloceno con el MAO, el cual extrae un ión  $Cl^-$  e intercambia otro por  $CH_3^-$ , generándose el catión alquilmetalocenio estabilizado con su contra-anión (CMAO)<sup>-</sup>, por lo que la especie es capaz de reaccionar con los monómeros y formar cadenas de polímero.<sup>[15]</sup>



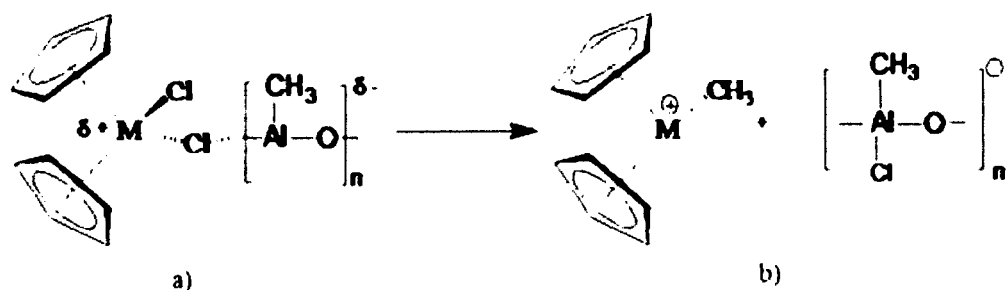


Figura 1.15.- Activación del Metaloceno con MAO

### 1.7 Mecanismo de Polimerización con Catalizadores Metalocenos (Mecanismo Cossee-Arlman)

Se propusieron varios mecanismos, con la finalidad de explicar la polimerización de olefinas con los complejos metalocenos, sin embargo el mecanismo Cossee-Arlman fué uno de los más aceptados<sup>[16]</sup> debido a las evidencias experimentales y teóricas que presentaron estos investigadores concluyendo que<sup>[17]</sup>:

- El centro activo era un metal de transición de geometría octaédrica ó pseudooctaédrica
- Tenía que existir un traslape de orbitales moleculares entre el metal y la olefina, como se representa en la figura 1.16
- Con el marcaje isotópico de  $^{14}\text{C}$  del catalizador, se podía observar que la cadena de polimero crecía entre el  $\text{M}-^{14}\text{C}$ .

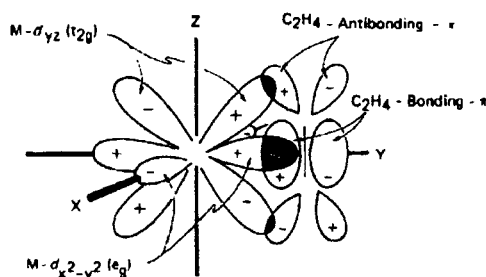
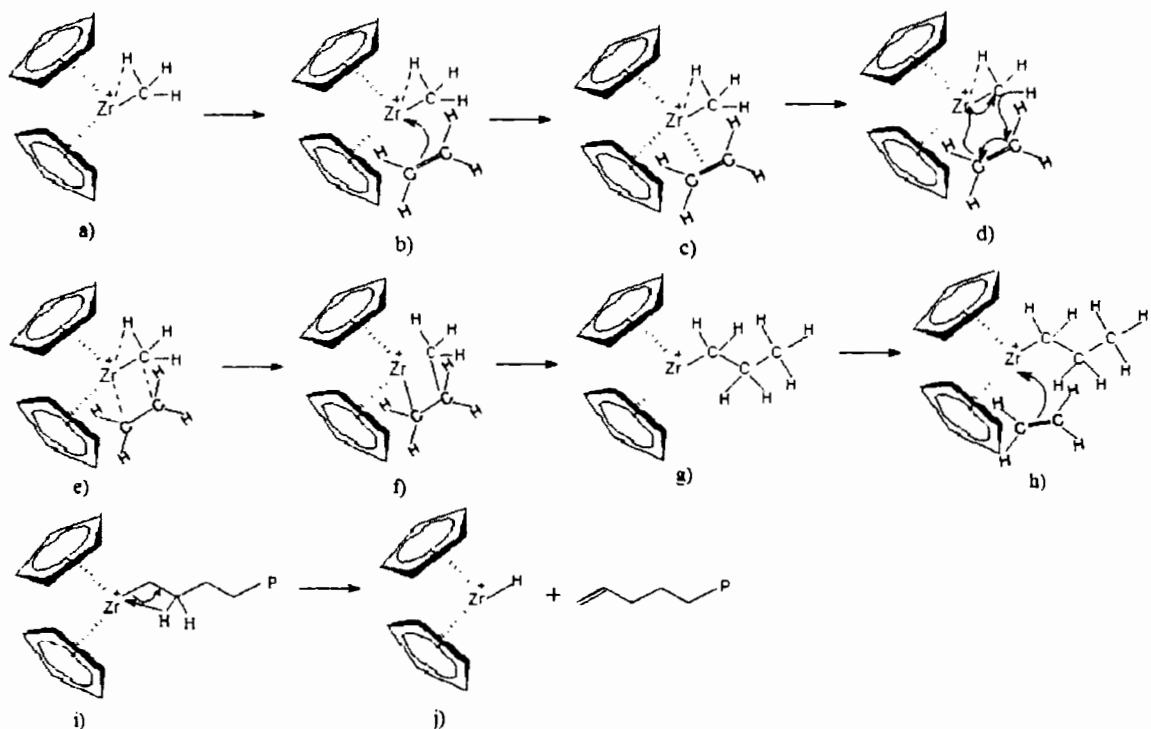


Figura 1.16.- Traslape de Orbitales Moleculares  $sp^3d^5$  del Metal de Transición y los Orbitales  $\pi$  de la Olefina.<sup>[17]</sup>

La figura 1.17 muestra la representación esquemática del mecanismo de polimerización de etileno con zirconoceno, omitiendo la estructura del co-catalizador, de acuerdo a lo propuesto por Cossee-Arlman. Una vez que está formado el catión metaloceno (Fig.1.17a), éste trata de estabilizarse formando una asociación  $\alpha$ -agóstica entre el metal de transición y un hidrógeno del carbono  $\alpha$  (Fig.1.17a). Después, el monómero se coordina al centro metálico (Fig.1.17 b y c), y posteriormente los electrones del enlace Zr-C se desplazan para formar un enlace entre el carbono del metilo sustituido y uno de los carbonos de la olefina (Fig.1.17d), la etapa de inserción (Fig.1.17 e y f) se lleva a cabo mediante una especie concertada de cuatro centros. Después la cadena en crecimiento migra a la posición original (Fig.1.17 g y h) para dar inicio a la incorporación de otra olefina en el centro metálico.



**Figura 1.17.- Mecanismo Cossee-Arlman<sup>[18]</sup>**

Este mecanismo de reacción se repite generando polietileno lineal sin ramificaciones. La terminación de las cadenas en crecimiento se lleva a cabo por una reacción  $\beta$ -eliminación de hidrógeno (Fig. 1.17i),<sup>[19,20]</sup> esta consiste en la transferencia de un hidrógeno de la cadena en crecimiento al Zr, formando un enlace Zr-H, dejando al polímero con un doble enlace al final de la cadena (Fig.1.17j). La especie  $(Cp_2Zr-H)^+$  puede generar el crecimiento de otra nueva

cadena polimérica mediante la coordinación, inserción y migración de la especie activa. Generalmente las reacciones de polimerización a mayor escala se terminan al introducir un agente de transferencia de cadena como controlador de peso molecular del polímero, algunos de los más utilizados son el  $\text{ZnEt}_2$  y el  $\text{H}_2$ . De estos el más usado es el hidrógeno, ya que no deja residuos en el polímero.

Los primeros estudios sobre los sistemas catalíticos metalloceno/MAO, involucran métodos de polimerización en fase homogénea, con los que se obtuvieron varias evidencias del mismo mecanismo y conocimiento de la cinética de polimerización. Sin embargo, para fines de aplicación y escalamiento, los sistemas solubles son difíciles de utilizar.

Las reacciones de polimerización en fase homogénea con catalizadores metallocenos presentan varias desventajas comparadas con las reacciones de polimerización con catalizadores heterogéneos, entre las que se pueden enumerar:<sup>[21]</sup>

1. Se necesitan grandes cantidades de MAO para producir y estabilizar la especie activa.
2. El polímero final no tiene la morfología adecuada para su transporte y procesado.
3. Se producen demasiados residuos en el reactor de polimerización.
4. Se obtiene polímero con baja densidad de masa.

Debido a lo anterior, al igual que con los sistemas ZN de las primeras generaciones, se estudió la inmovilización de los catalizadores metallocenos, con lo que pudieron ser utilizados en polimerizaciones en fase gaseosa y en slurry y así eliminar los problemas que se tenían con las polimerizaciones en fase homogénea.<sup>[15]</sup>

### **1.8 Sílica y Métodos de Soporte**

Se ha reportado que existen diferentes tipos de soportes que pueden ser usados para la inmovilización de los catalizadores metallocenos,<sup>[14]</sup> como por ejemplo  $\text{MgCl}_2$ , Zeolitas (MCM-41), Alúmina y algunos materiales poliméricos.<sup>[22,23]</sup> Los catalizadores ZN de 3ª y 5ª generación fueron soportados en  $\text{MgCl}_2$ , mostrando altas actividades catalíticas y buenas propiedades de los polímeros obtenidos.<sup>[14]</sup> La última generación de los catalizadores ZN (metallocenos y CGC) mostraron mejor funcionamiento utilizando sílica ( $\text{SiO}_2$ ) como soporte,<sup>[25,26,37]</sup> debido a varias razones<sup>[17]</sup>:

- a) Es la única superficie química donde los grupos hidroxilo y puentes siloxano pueden ser eliminados parcialmente para que el metaloceno pueda ser inmovilizado sin sufrir degradación (Fig.1.18).
- b) Permite controlar la fragmentación de la partícula de catalizador soportado durante la reacción de polimerización.
- c) Permite la formación de partículas de polímero uniformes con una distribución de tamaño uniforme.
- d) Permite obtener polímeros con alta densidad de masa.

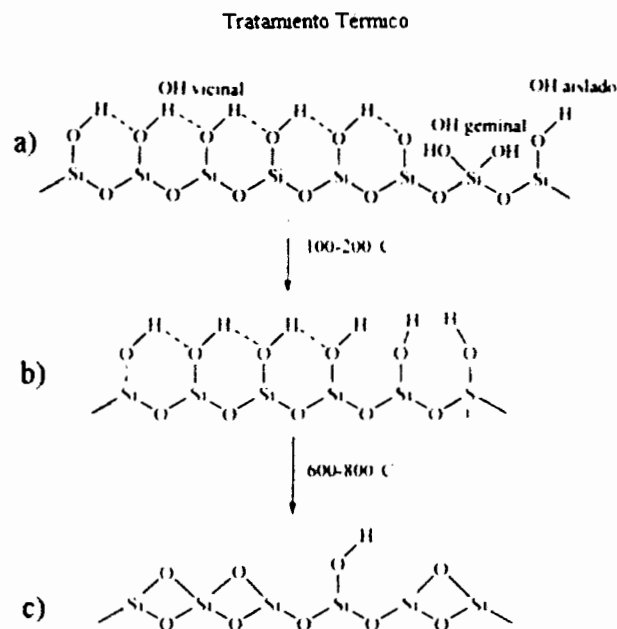
Los métodos de inmovilización de sílica más estudiados son tres.<sup>[21,22,25]</sup>

- 1) Impregnación directa del metalocenos sobre el soporte (SiO<sub>2</sub>).
- 2) Impregnación del metaloceno con previo tratamiento térmico y modificación química de la sílica.
- 3) Inmovilización de los ligantes Cp sobre sílica y posterior síntesis del metaloceno.

De los tres métodos mencionados, el segundo es el que ha dado lugar a la obtención de más altas concentraciones de metaloceno, en la sílica (1-5% en peso)<sup>[14]</sup> y con éste intervalo de impregnación, los sistemas han mostrado buenas propiedades catalíticas en la producción de poliolefinas y dienos conjugados. Los grupos de *Ribeiro y Chien* estudiaron a fondo los diferentes métodos de impregnación en diferentes tipos de metalocenos.<sup>[27]</sup>

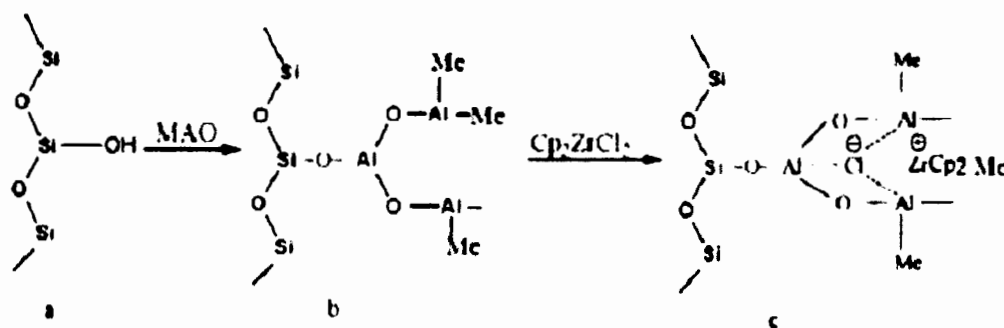
En la figura 1.18, se representa el tratamiento térmico de la sílica, en donde se observa la disminución de la concentración de grupos OH en la sílica a diferentes temperaturas, estos grupos pueden ser geminales, vecinales o aislados, los cuales disminuyen al incrementar la temperatura hasta 200°C (Fig. 1.18b), donde al llegar a los 800°C la sílica se encuentra casi deshidratada (Fig.1.18 c).<sup>[14]</sup>

A principios de los años 90's Chien y He propusieron un mecanismo de reacción entre la sílica previamente deshidratada, el MAO y el metaloceno (Fig.1.19).<sup>[27]</sup>



**Figura 1.18.- Tratamiento de la Silica, a) Silica con Grupos OH y b y c) Silica bajo Tratamiento Térmico.<sup>[28]</sup>**

En la figura 1.19 se representa la reacción del MAO con los grupos OH remanentes de la sílica (Fig.1.19a). Formando el enlace Al-O-Si (Fig.1.19b). Después el metaloceno se impregna mediante interacciones electrostáticas con los átomos de Al y O (Fig.1.19c).



**Figura 1.19.-Representación de la Inmovilización del Pre-catalizador sobre Silica a) Silica Tratada Térmicamente, b) Silica Modificada con MAO y c) Impregnación del Pre-Catalizador sobre la Silica/MAO.<sup>[18]</sup>**

La principal ventaja que se obtiene al soportar un catalizador es un aumento en la estabilidad del sistema previniendo su degradación por procesos de desactivación bimolecular<sup>[30,31]</sup> Lo

anterior ayuda a que el peso molecular se incremente debido a la estabilización del metaloceno. Por lo que se ha establecido que a mayor actividad, el peso molecular del polímero se incrementa.

Los resultados de las intensas investigaciones realizadas en la síntesis de nuevos catalizadores, así como su impregnación en soportes inorgánicos, señalan que el método de impregnación y la naturaleza del soporte, tienen una gran influencia sobre el comportamiento del sistema catalítico.<sup>[21,22]</sup>

Otros estudios realizados en sílica sobre modificaciones, consisten en utilizar compuestos orgánicos e inorgánicos como modificadores, además del tratamiento térmico, para aumentar la actividad del catalizador.<sup>[27]</sup> Estas investigaciones realizadas sobre la inmovilización de catalizadores en soportes como sílica, se deben a la necesidad de aumentar la actividad catalítica, disminuir la cantidad de MAO para producir la especie activa y reducir los residuos de partículas finas en el reactor.<sup>[30]</sup>

### **1.9 Complejos Metalocenos Soportados Utilizados en la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas**

En 1991 *James y Chien*<sup>[32]</sup> copolimerizaron etileno con propileno utilizando el complejo *rac*-Et(indH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, el cual fué soportado en sílica tratada térmicamente, conteniendo un 0.62 % de Zr. El zirconoceno soportado fué activado con MAO a diferentes relaciones de Al/Zr de 1000-8000, aumentando la actividad catalítica del sistema con el aumento de co-catalizador. Estos autores realizaron tanto reacciones en fase homogénea como en heterogénea demostrando que al heterogenizar el pre-catalizador, se requiere menos cantidad de activador, ya que al inmovilizar el complejo se hace más estable y se previene la desactivación bimolecular del mismo.

La reacción de heterogenización en sílica propuesta por Chien, se muestra en la figura 1.20, la cual consiste en la previa modificación de la sílica utilizada como soporte. Este tipo de reacción es actualmente la más utilizada para inmovilizar diferentes tipos de metalocenos como los que se presentan en la tabla 1.1 para la homopolimerización y copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas.<sup>[32]</sup>

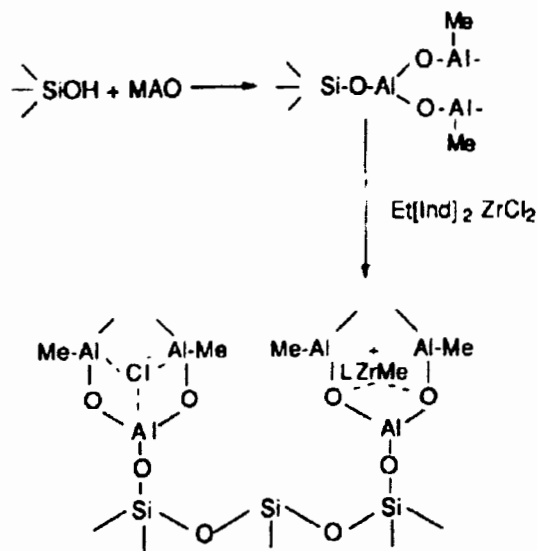


Figura 1.20.-Esquema de la Inmovilización del *rac*-Et(indH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> sobre Sílica Modificada<sup>[32]</sup>

En la tabla 1.1 se presentan los metallocenos soportados en sílica más utilizados en la polimerización de etileno (algunos sistemas comerciales) así como su respectivo activador y tipo de co-monómero. Los ejemplos mostrados son sistemas catalíticos que presentan altas actividades catalíticas arriba de 3000 Kg de polímero/mol cat \*hr.

Tabla 1.1.-Catalizadores Metalocenos usados para la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno.

Catalizador	Activador	Co-monómero
(n-BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>[21,33]</sup>	MAO y MSiO <sub>2</sub> /MAO	1-hexeno
(Me-Cp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>[25]</sup>		
(i-BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>[25]</sup>		
<i>Rac</i> -Et(indH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>[34]</sup>		
<i>Rac</i> -Et(indH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>[25]</sup>	MSiO <sub>2</sub> /AlR <sub>3</sub>	1-hexeno
[Zr{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OSiMe}(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sup>[35]</sup>	MSiO <sub>2</sub> /MAO	-

MSiO<sub>2</sub>/MAO = sílica deshidratada y modificada con MAO/activada con MAO

## 1.10 Factores Involucrados en las Reacciones de Polimerización con Metalocenos

En cualquier proceso de polimerización con metalocenos, las variables de operación como la temperatura, el tipo de disolvente, presión de monómero, concentración del sistema catalítico, tipo de co-catalizador, concentración de  $H_2$ , entre otras, son muy importantes. En las polimerizaciones con catalizadores metalocenos, es importante saber como afecta cada variable al avance de la reacción y a las propiedades del polímero producido como el peso molecular ( $M_w$ ), actividad catalítica ( $A$ ), etc. Debido a lo anterior, cada catalizador metaloceno se puede comportar de manera diferente, debido al ambiente estérico y electrónico que le proporcionan los ligantes al mismo. A continuación se describirán algunas de las condiciones que son de importancia en las reacciones de polimerización con metalocenos.

### 1.10.1 Temperatura de Polimerización ( $T_p$ )

El efecto de la  $T_p$  en las reacciones de polimerización utilizando sistemas catalíticos con metalocenos o CGC, es muy importante, ya que los cambios en ésta variable es bien conocido que producen variaciones en las actividades y pesos moleculares de los polímeros obtenidos. La movilidad de los ligantes de los diferentes tipos de catalizadores metalocenos se ve afectada por esta variable. Se ha reportado que al disminuir la  $T_p$  se favorece la estereoregularidad de los polímeros obtenidos utilizando catalizadores como los que se presentan en la figura 1.2 b-d, debido a que el impedimento estérico de los ligantes induce a la coordinación estereoselectiva de la olefina. Eskelinen *et al* <sup>[10]</sup> estudiaron el efecto de la temperatura de polimerización de etileno, utilizando el sistema  $Cp_2ZrCl_2$  activado con MAO sobre la actividad catalítica de la reacción y características del polímero, peso molecular, cristalinidad etc. Con éste estudio, se llegó a la conclusión de que al aumentar la  $T_p$  la actividad catalítica aumenta, disminuye el peso molecular y aumenta la cristalinidad de los polímeros obtenidos. Las temperaturas utilizadas en las reacciones de polimerización con metalocenos, generalmente son bajas entre  $-20$  y  $90^\circ C$ . Debajo de  $50^\circ C$ , los catalizadores son más factibles de producir polímeros estereoregulares, por lo que las reacciones con propileno y algunas otras  $\alpha$ -olefinas que puedan generar estereoselectividad en los polímeros, son llevadas a cabo a éstas temperaturas. Las polimerizaciones de etileno con sistemas metalocenos generalmente se llevan a cabo entre  $50$  y  $90^\circ C$ .



### 1.10.2 Concentración del Sistema Catalítico

La concentración del catalizador en las reacciones de polimerización con catalizadores metallocenos es otra variable muy importante. Las concentraciones de catalizador en la polimerización de olefinas deben ser muy bajas, del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  M, debido a que al aumentar la concentración del metal de transición en las reacciones tanto la actividad catalítica como el peso molecular del polímero pueden disminuir. Lo anterior es atribuido a que cada sistema catalítico Activador/ $M_T$  requiere una concentración óptima de catalizador, la cual genera altas actividades catalíticas con altos pesos moleculares. Concentraciones muy altas de catalizador pueden dar lugar a reacciones de desactivación bimolecular, lo cual disminuye la actividad y el peso molecular de los polímeros.

### 1.10.3 Concentración de MAO

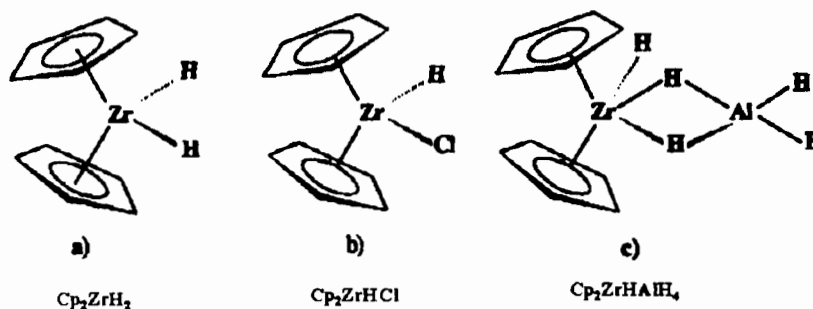
La actividad catalítica de las reacciones de polimerización con catalizadores metallocenos es fuertemente dependiente de la cantidad de MAO utilizada para llevar a cabo la reacción de activación. Algunos catalizadores requieren de una relación mínima Metal/MAO, debajo de la cual prácticamente no ocurre polimerización.<sup>[36]</sup> Esto es atribuido a que el co-catalizador cumple con diferentes funciones en el sistema, como se había mencionado en la sección 1.5. Generalmente el activador alquila, ioniza, estabiliza a la especie activa y elimina las impurezas presentes en el medio de reacción. Además de las múltiples funciones que desempeña el MAO, cabe recordar su estructura, en forma de agregados o aglomerados cíclicos y/o lineales, por lo que se ha considerado que ésta es otra de las razones de los grandes excesos requeridos para la activación o arranque de las polimerizaciones. El sistema catalítico se vuelve activo cuando se utilizan concentraciones de  $[MAO]/[Zr]$  de 200:1 hasta 40,000:1. El problema del gran exceso requerido en las reacciones de polimerización homogénea se reduce con la inmovilización de los sistemas catalíticos sobre soportes inorgánicos como  $SiO_2$ , debido a que se reduce la desactivación bimolecular del catalizador durante la reacción de polimerización.<sup>[29]</sup> Por otro lado, al igual que el efecto de la concentración de catalizador en un sistema, la relación  $[Al]/[M_T]$  llega a un punto óptimo, en relación a las actividades catalíticas y posteriormente disminuye con su aumento, debido a que pueden ocurrir reacciones de transferencia de cadena al co-catalizador (específicamente al Al).

### 1.10.4 Concentración de Monómero

A pesar de ser una de las variables más importantes en la polimerización, no se tiene mucha información sobre cómo su concentración afecta al sistema. Sin embargo para las polimerizaciones de etileno, se sabe que al aumentar la presión de monómero se incrementa la productividad y la actividad catalítica de la reacción. Esto es debido a que se aumenta la concentración de monómero en el sistema, por lo que los pasos de coordinación e inserción del monómero hacia el metal de transición, tienden a ser más rápidos, aumentando la velocidad de polimerización. Además la alta concentración de monómero en la polimerización contribuye a la estabilidad de la especie activa.

### 1.11 Hidruros Alumohidruros de Zirconoceno

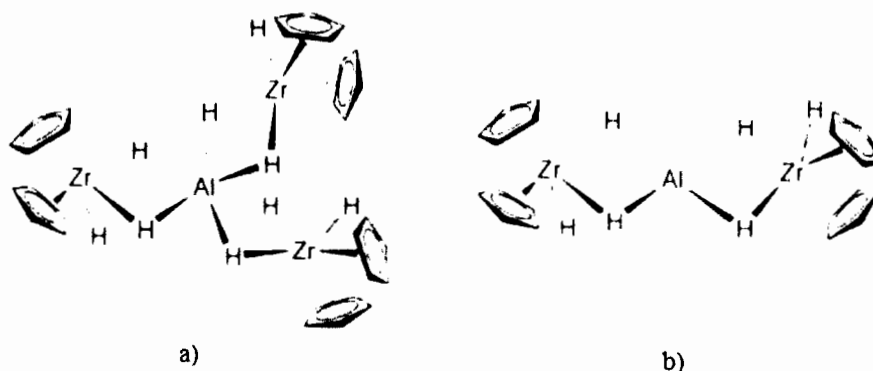
En 1969 se reportaron los primeros hidruros y alumohidruros de zirconoceno con ligantes ciclopentadienilo (Fig.1.21), los cuales fueron caracterizados por infrarrojo. De acuerdo a la insolubilidad que mostraban, se propuso que estos complejos formaban dímeros o agregados moleculares.



*Figura 1.21.-Estructuras de Hidruros y Alumohidruros de Zirconoceno, (a y b) son Hidruros de Zirconoceno y c) Estructura de Hidruro Alumohidruro de Zirconoceno.*<sup>[12]</sup>

Posteriormente este tipo de complejos fué poco estudiado, hasta que en 1988 Stephan reportó la síntesis y caracterización de otros complejos heterobimetálicos como (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrH(-H)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Al y (Me<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrH(-H)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>AlH, obtenidos a partir del Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> ó (Me<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> con LiAlH<sub>4</sub>, respectivamente.<sup>[21,31]</sup> Mediante la caracterización por FTIR, <sup>1</sup>H RMN y rayos-X, se

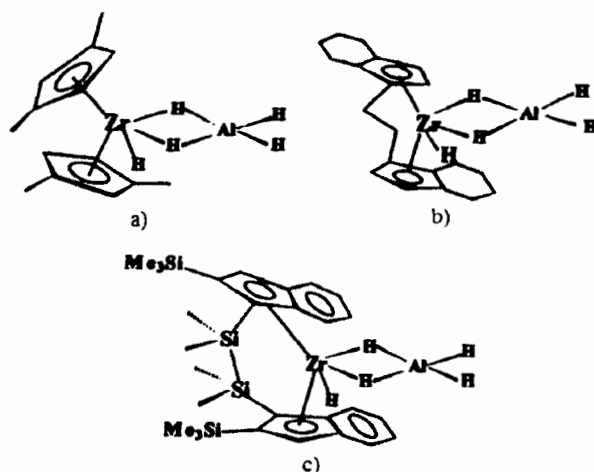
comprobó la presencia de enlaces puentes Zr-H-Al, así como la formación de agregados  $Zr_3Al$  y  $Zr_2Al$  (Fig.1.22).



**Figura 1.22.-Representación de Agregados Moleculares de los Hidruros Alumohidruros de Zirconocenos a)  $Zr_3Al$  y b)  $Zr_2Al$ .<sup>[31]</sup>**

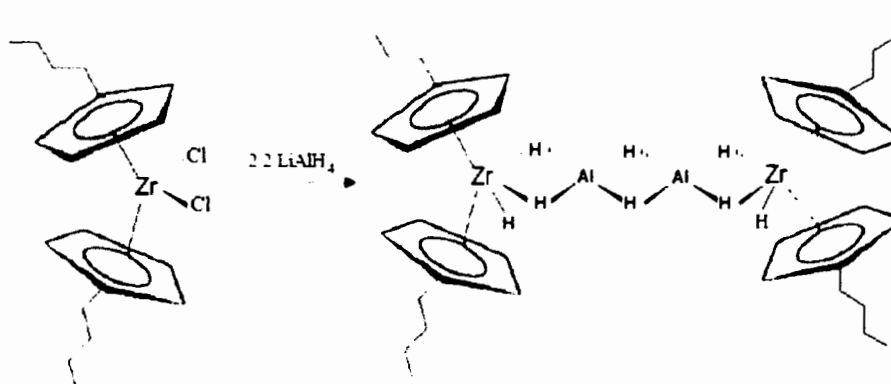
Posteriormente se reportó la síntesis y caracterización del complejo heterobimetálico  $C_5Me_5ZrHAlH_2$ , el cual fué obtenido de manera similar a lo reportado por Stephan<sup>[37]</sup>. Los complejos hidruro-alumohidruros ó aluminohidruros de zirconocenos, fueron utilizados como intermediarios de reacción o como posibles activadores de moléculas pequeñas como CO, pero nunca habían sido utilizados como catalizadores en la síntesis de poliolefinas.<sup>[38]</sup> Por sus características estructurales y su contenido de enlaces Zr-H-Al, se consideró que los alumohidruros de zirconocenos podían ser capaces de funcionar como catalizadores en la polimerización de olefinas y  $\alpha$ -olefinas, por lo que en 1996 fueron llevadas a cabo las primeras reacciones de polimerización de propileno, obteniendo bajas actividades catalíticas y polímeros con baja densidad de masa.<sup>[31]</sup>

Con base en los resultados preliminares obtenidos, se propuso encontrar un nuevo sistema catalítico, basado en hidruros alumohidruros de metalocenos, capaz de ser activado con compuestos de boro, en lugar de MAO, que fuera altamente estereoselectivo. Por lo que los primeros alumohidruros probados, se basaron en metalocenos con ligantes ciclopentadienilos y diferentes sustituyentes como son el  $\{(1,3-C_5H_3Me_2)_2ZrHAlH_4\}$  (Fig.1.23a),  $\{rac-C_2H_4(indH_4)_2ZrHAlH_4\}$  (Fig.1.23b),  $\{Si_2Me_4(2-SiMe_3-Ind)_2ZrHAlH_4\}$  (Fig. 123 c).<sup>[12]</sup>



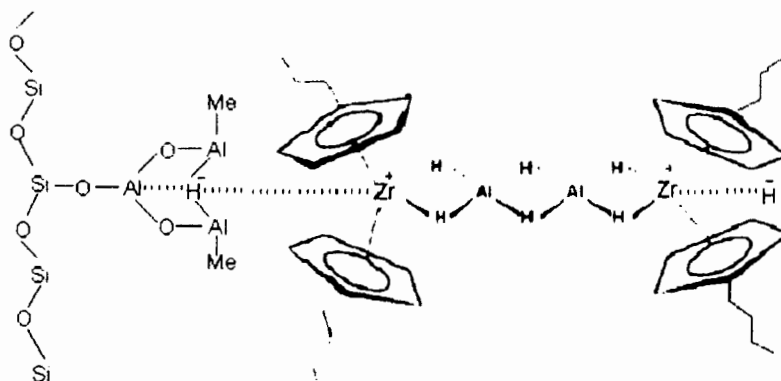
**Figura 1.23.- Representación de Algunos Hidruros Alumohidruros. [12]**

Las actividades catalíticas de los alumohidruros de zirconocenos en la polimerización de propileno y otras  $\alpha$ -olefinas como hexeno y ciclopentadieno, mostraron ser bajas, sin embargo, el control de la estereoregularidad en la obtención de polipropileno isotáctico (i-PP) fue muy alta (99.9%).<sup>[8]</sup> Posteriormente los alumohidruros de zirconocenos fueron probados en la polimerización de etileno, utilizando MAO como activador, mostrando altas actividades catalíticas (mayores a 3000 KgPE/g cat). Los alumohidruros de zirconocenos seleccionados para la obtención de PE, se basaron en metallocenos con ligantes Cp monosustituidos con grupos electrodonadores como alquilos o SiMe<sub>3</sub>. Específicamente el n-BuCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> es bien conocido por su alta actividad catalítica en la generación de PE, al ser activado con MAO. La síntesis de éste complejo, obtenido a partir del correspondiente dicloruro de zirconoceno e LiAlH<sub>4</sub>, se representa en la figura 1.24.



**Figura 1.24.-Representación del Dímero Hidruro Alumohidruro de Zirconoceno [(n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>]**

En fase homogénea, la polimerización de etileno llevada a cabo con  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$  en solución de isooctano, activada con 8000 equivalentes de MAO a  $75^\circ\text{C}$ , generó polietileno de alta densidad (HDPE), con una actividad  $14.4 \text{ TonPE/molZr}\cdot\text{hr}$ .<sup>[39]</sup> En solución, otros sistemas catalíticos basados en alumohidruros de zirconocenos, como el  $\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4$  mostraron también mayor actividad catalítica cuando fué activado con MAO y con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , comparado con los dicloruros de zirconocenos análogos (metallocenos tradicionales).<sup>[9]</sup> Sin embargo, al igual que los complejos metallocenos, el polímero obtenido en fase homogénea con el nuevo sistema catalítico mostró la formación de partículas muy finas y polímeros de baja densidad de masa. Debido a que el sistema catalítico podría ser potencialmente aplicado a la obtención de PE en mayor escala, se procedió a estudiar el método de heterogenización en sílica, el cual se basó en lo reportado para los dicloruros de zirconocenos. Se estudiaron diferentes tipos de sílica y métodos de soporte utilizando el  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$  relacionado a su actividad catalítica en la obtención de HDPE<sup>[28]</sup> y como era de esperarse, el método que dió mejores resultados, se basó en el que consiste en utilizar la sílica previamente modificada con MAO, con algunas variaciones en el paso del tratamiento térmico, según por lo reportado por Ribeiro y colaboradores para el soporte de los dicloruros de zirconocenos.<sup>[27]</sup> Los hidruros alumohidruros heterogenizados en sílica, mostraron ser altamente activos en la polimerización de etileno. La heterogenización del pre-catalizador hidruro alumohidruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconoceno de fórmula  $[(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4]_2$  y de alta área superficial  $416 \text{ m}^2/\text{g}$ , soportado en sílica PQ modificada con MAO, se presenta en la figura 1.25.



**Figura 1.25.-Estructura del  $[(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4]_2$  Soportado en Sílica Modificada con MAO.**

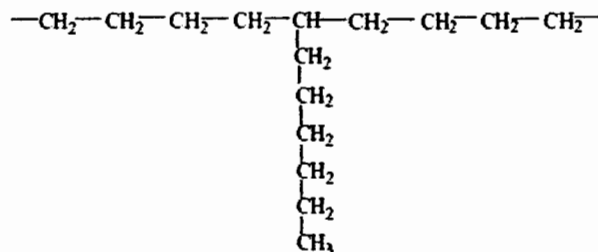
Posteriormente se probó la heterogenización de otros alumohidruros de zirconocenos con otro tipo de ligantes, como el  $\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4$ ,<sup>[39]</sup> soportado bajo las mismas condiciones que el derivado  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ , encontrando que, al igual que el primer complejo heterogenizado, el alumohidruro  $[\text{SiMe}_3\text{Cp}_2\text{ZrHAlH}_4]_2$  aumentó su estabilidad térmica y cinética y presentó alta actividad catalítica en la polimerización de etileno.<sup>[9]</sup> De acuerdo a lo anterior, se pudo comprobar la posibilidad de heterogenización del nuevo sistema catalítico, aplicado a la homopolimerización de etileno, bajo condiciones comparables a lo reportado para sistemas metalocenos tradicionales. En el presente trabajo, se continuó con el estudio de las propiedades catalíticas del sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2\text{MAO}$  (complejo soportado en sílica modificada con MAO) aplicado a la obtención de poliolefinas de mayor valor agregado, como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el cual es obtenido principalmente con sistemas catalíticos ZN de sexta generación, como los metalocenos, a partir de la copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas, como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno etc. A continuación se hace una breve descripción de los copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas, obtenidos con metalocenos y su comparación con los polietilenos lineales, obtenidos con los catalizadores ZN de primeras generaciones.

### 1.12 Copolímeros de Etileno/ $\alpha$ -Olefinas

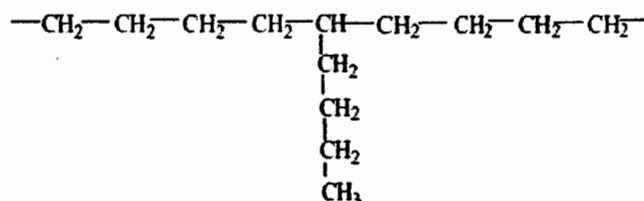
Los polietilenos lineales de baja densidad sintetizados con catalizadores metalocenos (m-LLDPE) son materiales que han reemplazado a los LLDPE obtenidos con catalizadores ZN o catalizadores Phillips. Esto es debido a que los catalizadores de sitio único incorporan la  $\alpha$ -olefina de una manera más homogénea a lo largo de las cadenas poliméricas, lo que le provee mejores propiedades comparadas con los materiales obtenidos con los catalizadores ZN. Cuando las ramificaciones se encuentran mejor distribuidas a lo largo de todas las cadenas del polímero, permiten un mejor acomodo de las mismas para formar las llamadas lamelas y a su vez las esferulitas, facilitando la formación de cristales, por lo que aumenta el grado de cristalinidad del material, lo que se ve reflejado en sus propiedades físicas y mecánicas.

El LLDPE es obtenido mediante la reacción de copolimerización entre el etileno y una  $\alpha$ -olefina (co-monómero), comúnmente llamados copolímeros, donde el co-monómero empleado se agrega a la cadena principal formando ramificaciones que van desde grupos metilo, etilo, butilo, hasta ramificaciones hexilo, octilo. Por lo que cada material contendrá en su estructura

una cadena lineal de  $-\text{CH}_2-$  y ramificaciones de cadena larga ó corta. Como se representan en las figuras 1.26 y 1.27 respectivamente.



**Figura 1.26.- Estructura del Copolímero Etileno/1-octeno (LCB).**<sup>[40]</sup>



**Figura 1.27.- Estructura del Copolímero Etileno/1-hexeno (SCB).**<sup>[40]</sup>

El primer copolímero de etileno comercial fué hecho por Dupont en 1960, después Unión Carbide realizó modificaciones a este proceso en fase gaseosa.<sup>[41]</sup> Actualmente se han sintetizado copolímeros utilizando diferentes catalizadores de sitio único (metalocenos y de CGC), los cuales tienen la capacidad de incorporar al co-monómero de una manera homogénea en las cadenas de polímero comparada con los obtenidos utilizando catalizadores ZN convencionales. En la tabla 1.2 se presentan algunos de los copolímeros más utilizados hasta ahora, como se puede observar los co-monómeros 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 4-metilpenteno son los co-monómeros más usados para sintetizar LLDPE.<sup>[11,33,42,43.]</sup>

**Tabla 1.2.- Copolímeros de mayor demanda, sintetizados con catalizadores metalocenos y ZN.**

Copolímero	Ramificación en la cadena
Etileno/1-propeno	Metil
Etileno/1-buteno	Etil
Etileno/1-hexeno	Butil
Etileno/1-octeno	Hexil
Etileno/4-metilpenteno	Isobutil

Dependiendo del contenido y tipo de  $\alpha$ -olefina o co-monómero usado en estas copolimerizaciones, se tiene un mayor efecto en las propiedades físicas y mecánicas del material obtenido como por ejemplo: densidad, cristalinidad, temperatura de fusión y cristalización, entre otras.<sup>[42]</sup> Desde la obtención de los primeros copolímeros con catalizadores ZN se han tratado de obtener evidencias sobre la distribución de las ramificaciones de cadena corta y larga (SCBD y LCBD) y las polidispersidades de los copolímeros. Con los catalizadores ZN se obtienen distribuciones de peso molecular de alrededor de 3.5-4.5,<sup>[11]</sup> atribuido a la variedad de sitios activos en la superficie del catalizador, por lo que la  $\alpha$ -olefina utilizada no se inserta homogéneamente en el material. En cambio con los catalizadores ZN de última generación los llamados SSC “catalizadores de sitio único”, se han podido sintetizar LLDPE con SCBD estrechas debido a que solo se tiene un tipo de sitio activo en la superficie del catalizador. Las estadísticas obtenidas indican que actualmente el LLDPE producido con catalizadores ZN convencionales están siendo reemplazados por los m-LLDPE en un 18% desde el 2005, debido a las excelentes propiedades y por el amplio rango de aplicaciones que se le pueden dar especialmente en el área de películas.<sup>[45]</sup>

### **1.13 Efecto de Ramificaciones de Cadena Corta y Larga en Copolímeros de Etileno con $\alpha$ -Olefinas sobre las Propiedades Físicas y Mecánicas.**

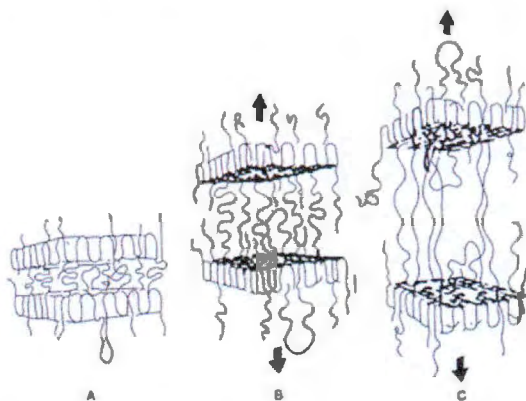
La presencia de las SCB y LCB tiene un efecto muy importante en las propiedades, ya que al variar el contenido de co-monómero en el copolímero cambian algunas propiedades, como por ejemplo: la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpías de fusión ( $\Delta H^{\circ}_m$ ), grado de cristalinidad ( $\%X_c$ )<sup>[46]</sup> y densidad y por lo tanto en las propiedades físicas, mecánicas y ópticas.<sup>[47,48]</sup>

A continuación se presentará el efecto que tiene la cantidad y tipo de co-monómero utilizado sobre las propiedades físicas y mecánicas de los copolímeros de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno.



### 1.13.1 Efecto de las Ramificaciones sobre la Densidad y Grado de Cristalinidad

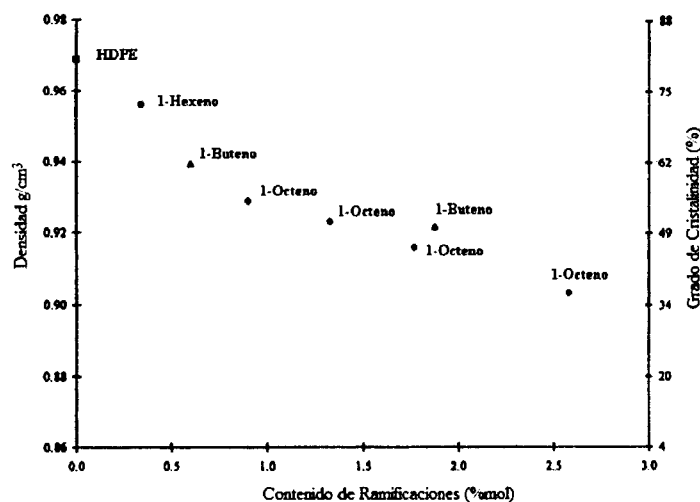
Como es bien conocido, las ramificaciones interfieren en el empaquetamiento de las cadenas por lo que al aumentar el tamaño de la cadena de la  $\alpha$ -olefina, se provoca una menor facilidad en la formación de cristales (Fig.1.28). Al aumentar el tamaño de la ramificación, el cristal formado es menos perfecto y de menor grosor, comparado con los cristales que se forma sin la presencia de co-monómero.



**Figura 1.28- Representación de la Dificultad en la Formación de Lamelas al Aumentar el Contenido de Co-monómero en los Copolímeros de Etileno/ $\alpha$ -Olefinas.**<sup>[49]</sup>

En la figura 1.29 se puede observar la variación en la densidad y grado de cristalinidad, al variar el contenido y tipo de co-monómero. La densidad de los copolímeros disminuye con respecto al HDPE por el efecto de la longitud de las ramificaciones y por la cantidad de co-monómero. Relacionado a la densidad del LLDPE obtenido con 1-hexeno y 1-octeno, se puede decir que su comportamiento es lógico, se si toma en cuenta que con respecto a la del HDPE las densidades son menores, ya que el HDPE en teoría no tiene ramificaciones, las cuales le permiten formar mayor cantidad de cristales y de mayor perfección. Como se observa en la figura 1.29, el copolímero con 1-hexeno tiene mayor densidad y menor grado de ramificación comparado con el LLDPE con 1-octeno, esto es que la ramificación es mas corta y la cantidad de co-monómero es menor lo que le permite formar más cristales y de mayor perfección que los del copolímero con 1-octeno. En cuanto al copolímero con 1-buteno, se puede observar que la cantidad de co-monómero es mayor comparado con el LLDPE obtenido con 1-hexeno, y aunque la longitud de la cadena no es muy grande, al incrementarse

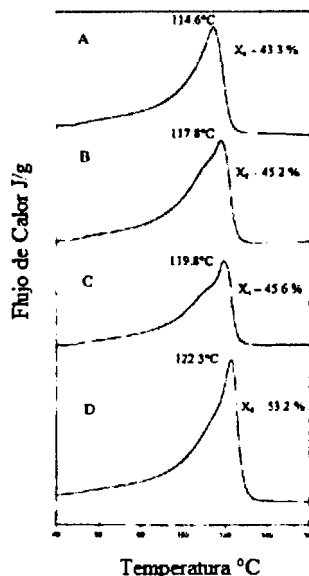
el contenido de éste se dificulta el empaquetamiento de las cadenas originando LLDPE con menor cantidad de cristales. [45]



**Figura 1.29.-** Comportamiento de la densidad y grado de cristalinidad en función del contenido de co-monómero. [45]

### 1.13.2 Efecto de las Ramificaciones de los Copolímeros de Etileno/ $\alpha$ -Olefinas sobre las Propiedades Térmicas

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), es la más común para observar los cambios producidos por la copolimerización de etileno/ $\alpha$ -olefinas sintetizadas mediante catalizadores de sitio único, ZN o Phillips. Con ésta técnica se obtienen temperaturas de fusión ( $T_m$ ), cristalización ( $T_c$ ) y entalpías de fusión ( $\Delta H^{\circ}_m$ ), que ayudan a saber mediante la disminución de estos parámetros si el material presenta indicios de incorporación de co-monómero. Esto está relacionado a que las ramificaciones proporcionan impedimento para la formación de cristales, en donde las ramificaciones metilo, etilo y butilo se pueden incorporar, aunque no completamente, en los cristales, en cambio al aumentar el número de carbonos de la ramificación, la mayoría de éstas no se logran incorporar en el cristal, lo que proporciona que los cristales formados sean pequeños y menos perfectos. [50,51]. En la figura 1.30 se muestra una representación del corrimiento de las curvas de fusión hacia menores temperaturas por efecto de la cantidad de co-monómero empleado.



**Figura 1.30.-Endotermas Características de Copolímeros de Etileno-1-Hexeno al incrementar el contenido de co-monómero.** <sup>[51]</sup>

En ésta figura se puede observar como las curvas de fusión se corren hacia menores temperaturas, esto es provocado por la menor cantidad de cristales (disminución del grado de cristalinidad) formados y a su menor perfección, ya que se requiere menor temperatura para fundirlos y además de que al disminuir la temperatura para cristalizar el material, este lo hace a menores temperaturas, ya que debido a la presencia de las ramificaciones retardan la cristalización a menores temperaturas.

### 1.13.3 Efecto de las Ramificaciones de los Copolímeros de Etileno/ $\alpha$ -Olefinas sobre las Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas se definen como las que determinan la respuesta de un material contra influencias mecánicas externas. Esto es, cuando se le aplica una fuerza a un material, éste presenta una deformación finita de acuerdo a la geometría del cuerpo, tipo de fuerza, tiempo de aplicación y temperatura del ambiente. Las fuerzas a las que se puede someter un material son: tensión, compresión, flexión y corte. En las figura 1.31 se muestra la deformación bajo una fuerza de tensión, debido a que es una de las fuerzas a las que se sometieron los copolímeros de etileno/1-hexeno y etileno 1-octeno sintetizados en éste trabajo.

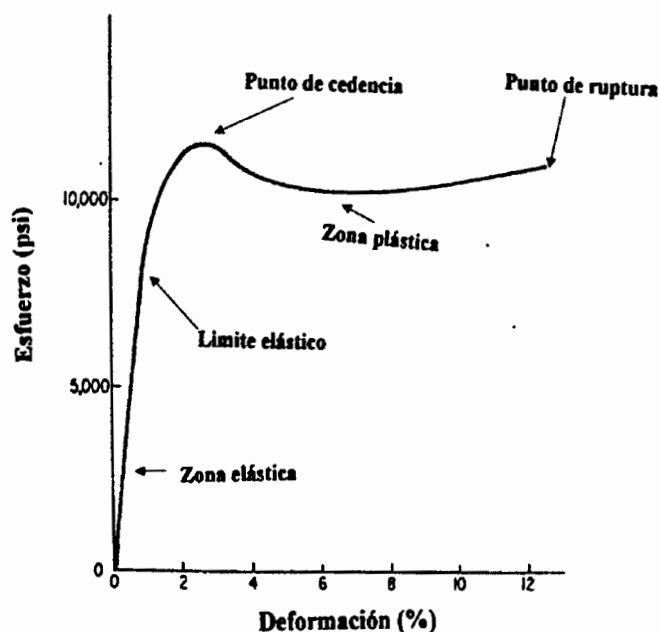
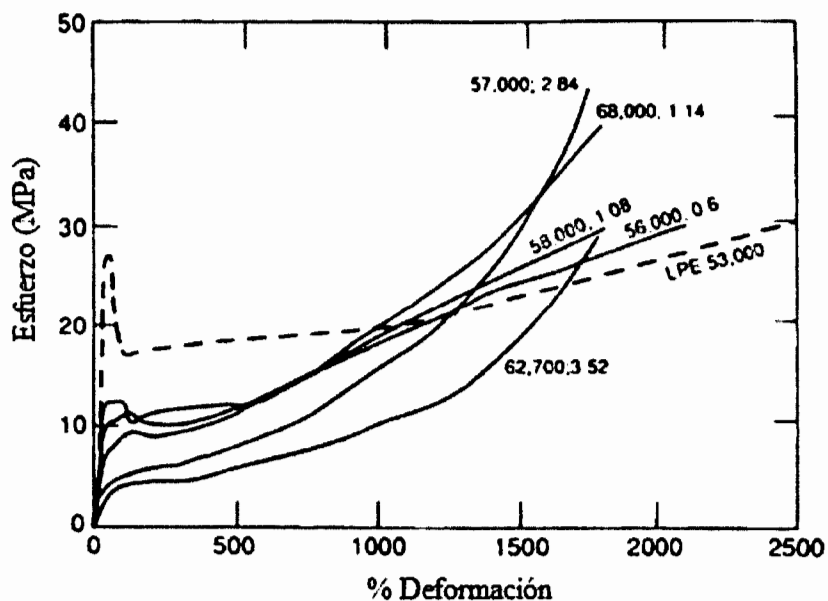


Figura 1.31.- Diagrama de Esfuerzo-Deformación Ingenieril<sup>[52]</sup>

En la figura 1.31 se muestra el diagrama de esfuerzo-deformación, de materiales sometidos a una fuerza de tensión, en donde cada material pasa por diferentes zonas, las cuales se definirán a continuación:

zona elástica, es donde se manifiesta el comportamiento elástico de un polímero y donde se determina el módulo elástico o módulo de young, en ésta zona aún no se ha provocado una deformación permanente al material, pero si se sigue aplicando un esfuerzo, el material seguirá deformándose hasta pasar al límite elástico, el cual después de aplicarle mas esfuerzo el material ya no recobra su estado original, debido a esto las cadenas empiezan a relajarse y a comenzar a ceder a la fuerza aplicada con la creación de un acuellamiento ó rápida disminución del área transversal, este punto es llamado punto de cedencia, después que el material cedió, entra a la zona plástica en donde el material no se opone al esfuerzo aplicado en el cual se requiere aplicar menos esfuerzo para seguir originando la deformación, hasta que llega al punto de ruptura en donde las cadenas ya no pueden elongarse más originando que el material se rompa. M.A. Kennedy *et al.*<sup>[46]</sup>, Estudiaron las propiedades de tensión de copolímeros de etileno/ 1-hexeno, etileno/1-octeno entre otros, en donde obtienen diagramas de esfuerzo-deformación de estos copolímeros con casi el mismo peso molecular pero diferente incorporación de co-monómero. En la figura 1.32 se presenta el diagrama de

esfuerzo-deformación de copolímeros de etileno/1-hexeno con diferente incorporación de co-monómero. En el cual se representan dos muestras prácticamente del mismo peso molecular pero diferente incorporación de co-monómero, en donde se observa que el copolímero con 2.84 % mol de incorporación de 1-hexeno, requiere de menor esfuerzo para provocarle una deformación, comparado con el de 1.08 % mol de 1-hexeno. Esto es debido a que el material al tener mayor número de ramificaciones, éstas le proveen flexibilidad, comparado con el copolímero con menor cantidad de ramificaciones. También se presenta un copolímero con un peso molecular de 62,700 g/mol con 3.52 % mol de incorporación de 1-hexeno, el cual requiere de menor esfuerzo para generarle una deformación, por lo que aunque se tengan pesos moleculares relativamente más altos pero con mayor incorporación de co-monómero, presentarán una menor deformación que los de menor peso molecular a bajos pero con poca cantidad de incorporación de co-monómero. [46]



**Figura 1.32.- Diagrama de Esfuerzo-Deformación de Copolímeros de Etileno/1-hexeno a Diferente Incorporación de Co-monómero.** [46]

#### **1.13.4 Caracterización Reológica de Copolímero de Etileno/ $\alpha$ -olefinas Mediante Reometría capilar**

El estudio de las propiedades de los polímeros en estado fundido se realizó mediante reometría capilar ya que se considera que es básica dentro de la caracterización reológica, con las cuales se puede dar una idea del comportamiento que va a presentar cada material al momento de procesarlo por extrusión, inyección etc. Esta técnica proporciona más información sobre el comportamiento de los materiales a diferentes velocidades de corte. La relación entre la medición de la viscosidad y la aplicación de la velocidad de corte depende de sus características moleculares. Los cambios en la viscosidad de los polímeros en estado fundido como función de la velocidad de corte, reflejan cambios con respecto al enmarañamiento molecular del material. Para el polietileno de alta densidad (HDPE) la viscosidad es relacionada directamente a su peso molecular en peso ( $M_w$ ), mientras que para los copolímeros de etileno con ramificaciones de cadena corte (SCB) su comportamiento en el fundido es parecido al HDPE, sin embargo, al cambiar de co-monómero y a su vez incrementar el contenido de éste en el copolímero, es decir, al incluir ramificaciones de cadena larga en el copolímero (LCB) presentan viscosidades mayores a las que se obtienen con el HDPE y con el LLDPE con SCB. Por lo que se considera que los copolímeros de etileno con LCB presentan una gran sensibilidad a la velocidad de corte que los polímeros lineales.<sup>[53]</sup>

## 2.- Objetivo General

Estudio de la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades físicas y mecánicas de copolímeros de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno (LLDPE) obtenidos con el sistema catalítico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  en suspensión.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Estudio y aproximación de las condiciones óptimas de copolimerización de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno en suspensión a nivel de química combinatoria con el sistema catalítico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$
- Estudio de la copolimerización de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno en suspensión utilizando el sistema catalítico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  a nivel laboratorio (600ml).
- Escalamiento de las reacciones de copolimerización de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno en suspensión con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  a nivel piloto (5 gal).
- Evaluación las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros y copolímero de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno obtenidos en suspensión con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  a nivel piloto.

### 3.- Parte Experimental

El pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ , utilizado en este trabajo, es un complejo sumamente sensible a trazas de humedad, disolventes práticos y al  $\text{O}_2$ . Por lo que fué necesario hacer uso de la técnica Schlenk (vacío-argón), para llevar a cabo la purificación de los disolventes, comonomeros, síntesis del catalizador y su activación.

El pre-catalizador sintetizado  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$  fué almacenado en una caja de guantes Labconco para evitar al mínimo el contacto con las impurezas que pudieran desactivarlo. En esta sección, se presentarán las condiciones bajo las cuales se sintetizó y heterogenizó el pre-catalizador, su activación con MAO, así como también las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la síntesis de los homopolímeros y copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas tanto en el laboratorio como a nivel piloto. Al final se describe el equipo utilizado para la evaluación de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales sintetizados a nivel piloto.

#### 3.1 Materiales

- 1-hexeno, Sigma-Aldrich al 97%,  $d = 0.673 \text{ g/mL}$
- 1-octeno, Sigma-Aldrich al 98%,  $d = 0.715 \text{ g/mL}$
- Hidruro de aluminio y litio 1.0M en solución de dietiléter, Sigma-Aldrich,  $d = 0.716 \text{ g/mL}$
- Isooctano (2,2,4-Trimetilpentano) Sigma-Aldrich, > 99% grado reactivo,  $d = 0.690 \text{ g/mL}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J.T.Baker, grado reactivo 2.5L
- HCl, J.T.Baker, grado reactivo 2.5L
- MAO (metilaluminoxano) al 10%w en tolueno, 800ml, Sigma-Aldrich
- MMAO en Isopar E 13%, Akzo Nobel, Co
- 1,1,2,2-Tetracloroetileno, Sigma-Aldrich, 99%
- Hexano grado investigación, Conoco Phillips (Rodequím S.A.C.V)
- Éter etílico, J.T. Baker
- Tolueno, J.T. Baker
- Etileno CP 99.98%, (Infra Air Products)



## **3.2 Purificación de Disolventes**

### **3.2.1 Éter etílico**

La purificación de éste disolvente consistió en poner en contacto al éter etílico con  $\text{LiAlH}_4$  en un Schlenk de 1 litro, el cual se puso a reflujo por 12 hr. Posteriormente el disolvente fué destilado a otro Schlenk de la misma capacidad para ser puesto en contacto con trozos de Na, finalmente fué puesto a reflujo por 12 hr más quedando listo para ser destilado y usado.

### **3.2.2 Tolueno**

El primer paso que se siguió para iniciar la purificación del tolueno fue lavarlo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100mL por litro de tolueno), en un embudo de separación, hasta que el ácido del lavado quedó ligeramente color amarillo, después se lavó con agua destilada las veces necesarias, hasta obtener un  $\text{p}^{\text{H}}$  neutro. Posteriormente el tolueno se puso en contacto con perlas de  $\text{CaCl}_2$ , por 12 hr con la finalidad de atrapar la humedad residual contenida en el tolueno debido al lavado. Los siguientes pasos de la purificación de este disolvente fueron iguales a los del éter etílico a partir del tratamiento con  $\text{LiAlH}_4$ , por lo que el tolueno quedó listo para ser destilado y usado.

### **3.2.3 Isooctano**

El isooctano ó el 2,2,4-trimetilpentano fué uno de los disolventes más utilizados durante la realización de este trabajo, debido a que se usó para hacer las reacciones de homopolimerización y copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas a nivel de química combinatoria y laboratorio. El procedimiento para purificar este disolvente fué idéntico al que se utilizó para el tolueno, sólo que la capacidad del Schlenk usado fué de 5 litros.

## **3.3 Purificación de Co-monómeros**

### **3.3.1 1-hexeno y 1-octeno**

La purificación del 1-hexeno y 1-octeno se llevó a cabo de manera similar. El correspondiente co-monómero 100mL se puso en contacto con 2.5 g de Na a reflujo por 6 hr bajo atmósfera de

Ar, quedando listos para ser utilizados en las reacciones de copolimerización con etileno. Finalmente fueron almacenados a 0°C en un Schlenk.

### **3.4 Síntesis y Heterogenización del Sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub> sobre SiO<sub>2</sub> modificada con MAO**

#### **3.4.1 Síntesis del Pre-catalizador (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>**

La síntesis del pre-catalizador se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado por Stephan *et al* para otros zirconocenos con algunas modificaciones al método original<sup>[37]</sup>.

En un Schlenk de 100 mL con agitador magnético, se agregaron (0.759 g, 1.876x10<sup>-3</sup> moles) del (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, el cual se disolvió en 20 mL de éter etílico y se agregaron 2.2 equivalentes de LiAlH<sub>4</sub> (4.127 mL, 4.127 x 10<sup>-3</sup> moles) a 0°C, dejándose reaccionar por 45 min con agitación constante bajo atmósfera de Ar y a ésta temperatura. Durante el tiempo de reacción se observó la formación de un precipitado blanco, lo que se consideró como los subproductos LiCl y AlH<sub>3</sub>. La mezcla se pasó a temperatura ambiente y el precipitado se filtró para separar el producto (disuelto en el éter). Enseguida, con la ayuda de una trampa sumergida en N<sub>2</sub> líquido se extrajo el éter etílico del pre-catalizador (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>, el cual se disolvió en 60 mL de tolueno.

#### **3.4.2 Sílica PQ**

##### **3.4.2.1 Tratamiento Térmico de la Sílica PQ**

La sílica PQ fué tratada térmicamente en una mufla a 600 °C durante 6 hr. Después se pasó a un Schlenk de 250 mL, en el cual la sílica fué enfriada a vacío. Posteriormente fué extendida en un tubo de vidrio de aproximadamente 60 cm de largo y 5 cm de diámetro pasándole una corriente ligera de oxígeno con calentamiento, en un horno tubular a 600 °C por 2 horas. Después de ese tiempo la sílica se enfrió a vacío y se pasó a un Schlenk de 250 mL, todo bajo atmósfera de argón.

### **3.4.2.2 Modificación de la Sílica PQ con (MAO).**

Una vez que la sílica PQ fué tratada térmicamente, se modificó con MAO sin TMA al 10% en tolueno (1.5 g de MAO sin TMA y 13.5 g de tolueno), la solución de MAO al 10% en tolueno se adicionó a la sílica PQ (5g) contenida en un Schlenk de 250 mL adicionando lentamente la solución a 0 °C (baño con hielo) con agitación constante y bajo atmósfera de argón. Después de la adición, se dejó agitar por 1 hr a temperatura ambiente. Posteriormente la sílica suspendida en tolueno fué calentada a 50 °C por 2 hr con agitación constante. Finalmente se retiró el baño y se dejó enfriar a temperatura ambiente agitándose por 3 hr más. Después de ese tiempo la sílica fué filtrada y lavada con tolueno 3 veces por recondensación y se secó a vacío por 6 hr, quedando un polvo color blanco. Se tomó una alícuota de la sílica tratada con MAO para analizarla por absorción atómica, determinando que el contenido de Al fué de 14.5 % en peso.

### **3.4.3 Heterogenización del Pre-catalizador Sobre la Sílica PQ Tratada y Modificada con MAO (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/(SiO<sub>2</sub>/MAO)**

Una vez que se conoció el % de Al contenido en la muestra de sílica modificada con MAO (SiO<sub>2</sub>), se hicieron los cálculos para la síntesis del pre-catalizador soportado a cuatro diferentes relaciones molares de [Al]/[Zr], las cuales fueron: 100:1, 70:1, 40:1 y 10:1 considerando el peso molecular del MAO de 58 g/mol.

El pre-catalizador (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub> se sintetizó de acuerdo a lo descrito en la sección 3.4.1. La cantidad correspondiente de (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub> se disolvió en tolueno, y se agregó al matraz que contenía la sílica tratada térmicamente y modificada con MAO, a una temperatura de 0°C. Posteriormente la mezcla se dejó agitando por 12 hr a temperatura ambiente, la cual fué cambiando de transparente a un color rojo. Pasado el tiempo de reacción, la sílica se filtró y se lavó tres veces por recondensación con tolueno, dejándola secar a vacío por 6 hr. El producto obtenido fué un polvo color rosa el cual fué almacenado en una caja de guantes bajo atmósfera de argón. El contenido de Zr en cada uno de los soportes se analizó por Espectroscopía de Plasma. La determinación del área superficial y volumen de poro de

algunos de los soportes, se determinó por adsorción de  $N_2$ , calculado mediante la ecuación de BET, cuyos resultados se muestran en el apéndice A

### 3.5 Reacciones de Polimerización

#### 3.5.1 Reacciones a Nivel de Química Combinatoria de la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas. CID Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Lerma, Edo de México

En la figura 3.1 se muestra el equipo de química combinatoria llamado también Paralell Polymerization Reactor (PPR), el cual tiene 6 módulos de 8 reactores cada uno, por lo que se cuenta con 48 reactores de acero inoxidable, semibatch, totalmente independientes, todos con una capacidad de 6 mL, colocados en una caja de guantes bajo atmósfera de argón. Cuenta además con un brazo automático para la adición de reactivos a alta temperatura y presión, control de presión de gases, temperaturas y velocidad de agitación. El sistema automatizado del PPR cuenta además con un programa procesador de datos "Spot Fire" para la ayuda del procesamiento de los resultados ya que las reacciones se hacen por triplicado, reportando valores promedios de los resultados.



*Figura 3.1.- Equipo de Química Combinatoria (PPR) SYMYX*

### 3.5.1.1 Condiciones de Reacción a Nivel de Química Combinatoria

En este equipo se llevaron a cabo las reacciones preliminares de homopolimerización y copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas a diferentes concentraciones de co-monómero (5 y 10 %), presión de etileno (100 y 120 psi), temperatura (50,70 y 90°C), velocidad de agitación (600 rpm), utilizando hexano e isooctano como disolventes, H<sub>2</sub> como controlador de peso molecular (15 psi) y un tiempo de 15 min, considerando éste como suficiente para medir la actividad catalítica y la productividad de las reacciones de polimerización. Con el estudio de las condiciones de reacción mencionadas, se seleccionaron las condiciones de reacción a las que se obtienen altas actividades catalíticas en la polimerización y copolimerización de etileno y  $\alpha$ -olefinas utilizando el sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO.

### 3.5.1.2 Procedimiento para Llevar a Cabo las Reacciones a Nivel de Química Combinatoria

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en el reactor PPR dentro de la caja de guantes, preparando las reacciones por medio de una jeringa conectada a un brazo mecánico, con la cual se agregó la cantidad de MAO, los co-monómero (1-hexeno o 1-octeno) y el pre-catalizador soportado a diferentes relaciones molares [Al]/[Zr] de 100:1, 70:1, 40:1 y 10:1 suspendidos en tolueno. Posteriormente los reactores de capacidad de 6 mL se llenaron con el disolvente (hexano o isooctano) hasta completar un volumen de (4 mL). Enseguida los reactores se calentaron a la temperatura requerida (50, 70 y 90°C), y una vez alcanzada, se presionaron a 120 psi de etileno y se agitaron a 600 rpm por 15 min. El consumo de etileno, la temperatura y presión fueron registradas automáticamente para cada reacción durante el curso de las polimerizaciones.

Después de 15 min de reacción, se suspendió el calentamiento, la alimentación del etileno y los reactores fueron puestos en una parrilla de calentamiento para evaporar el isooctano de cada una de las muestras hasta dejar a los polímeros totalmente secos. Los polímeros obtenidos en cada reacción fueron pesados para calcular la productividad y la actividad catalítica. También se determinó su peso molecular en el Rapid-GPC y su comportamiento térmico por DSC.

### 3.5.2 Reacciones a Nivel Laboratorio de la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas

Las reacciones de homopolimerización y copolimerización de etileno y  $\alpha$ -olefinas (1-hexeno y 1-octeno), se llevaron a cabo en un reactor Parr 5100 de 600 mL (Fig. 3.2), el cual cuenta con chaqueta de calentamiento mediante baño de recirculación, sistema de agitación mecánica, columnas de adición de disolvente y de “scavenger” o purificador del sistema (MMAO), medidor de flujo de monómero y manómetro para medir la presión dentro del reactor. Cabe mencionar que el reactor está conectado a la línea de vacío-argón para proteger al sistema catalítico del aire. Las condiciones de reacción se basaron en los resultados obtenidos en el equipo PPR, las cuales se discuten en la sección 4.1 y otras fueron establecidas de acuerdo a las restricciones del tipo del reactor y cantidad de reactivos requeridos para el diseño de experimento total.

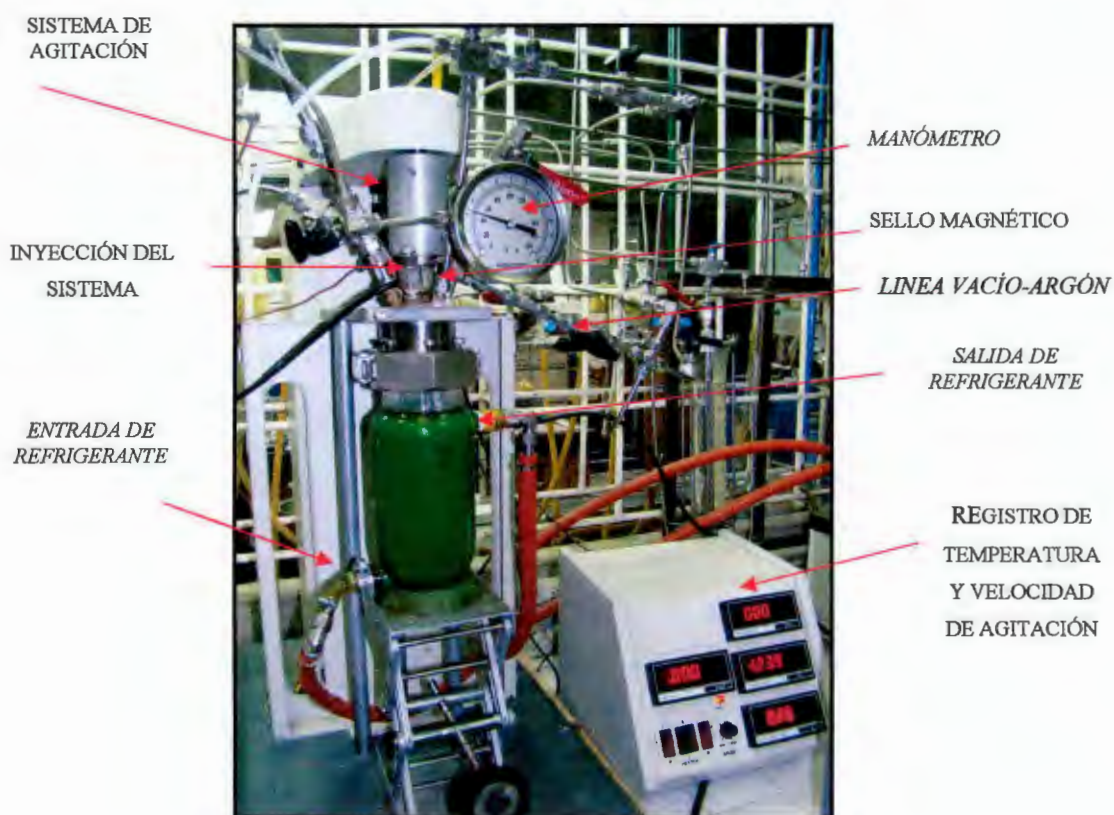


Figura 3.2.- Reactor Parr de 600mL

### 3.5.2.1 Curado del Reactor Parr 5100 de 600 mL

Debido a que el sistema catalítico es sumamente sensible al oxígeno así como a la humedad, todo el material usado para realizar las reacciones de polimerización de etileno, así como también las partes que conforman el reactor Parr, se secaron en la estufa a una temperatura arriba de 100°C por 4 hr para eliminar la humedad. El reactor de polimerización fué armado y puesto a enfriar con vacío para después presionarlo con argón hasta 40 psi de presión por media hora para asegurarse de que no existiera ninguna fuga, la cual se reflejaría en la disminución de la presión. Enseguida se le agregó una solución de alquilaluminio ( $\text{AlMe}_3$  ó  $\text{AlEt}_3$ ) se puso en agitación a 90°C por una hora. Transcurrida la hora de contacto con el alquilaluminio (curado del reactor) se procedió a evacuar la solución del reactor hacia la bala de acero inoxidable, esto se logró presurizando el reactor hasta 40 psi de Ar y abriendo la llave de paso de la bala para que la solución subiera por diferencia de presión. Por último se le aplicó vacío al reactor para extraer los residuos del alquilaluminio del reactor, quedando listo para realizar las reacciones de polimerización.

### 3.5.2.2 Condiciones de Reacción a Nivel Laboratorio

Las reacciones de polimerización de etileno fueron llevadas a cabo bajo las siguientes condiciones de reacción: Temperatura de 70°C, 42 psi de presión de etileno (4 atm) ó mezcla de etileno con hidrógeno ( $\text{C}_2/\text{H}_2$ ) de 1250psi/150 psi), velocidad de agitación de 600 rpm, 200 mL de hexano o isooctano como disolvente, 1mL MMAO como “scavenger”, pre-catalizador  $(\text{n-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$  de (0.05-0.08 g), 3mL de MAO (relación  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  entre 300:1 a 450:1) para activar al pre-catalizador y 1 hora de reacción. Para las copolimerizaciones se utilizó 1-hexeno y 1-octeno al 5,10 y 20% en peso con respecto al homopolímero producido.

### 3.5.2.3 Reacciones de Homopolimerización de Etileno

El reactor previamente curado se cargó con 200 mL del disolvente correspondiente (isooctano o hexano) se adicionó 1 mL de MMAO como “scavenger” para purificar el sistema a 70°C y presión de etileno de 42 psi por 20 min. Enseguida se pesaron entre 0.05-0.08 g del pre-

catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/(\text{SiO}_2/\text{MAO})$  en un schlenk de 100 mL y se activaron con 3 mL de MAO. Después se adicionaron 5mL de tolueno seco y destilado con la finalidad de extraer más fácilmente el sistema catalítico formado. Una vez que se formó el par iónico se tomó con una jeringa de 12 mL para introducirlo al reactor en atmósfera de etileno. Finalmente el reactor se cerró y se elevó la presión de etileno hasta alcanzar los 42 psi y se agitó a 600 rpm por 1 hr. En la mayoría de los casos se utilizó hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Este fué introducido mezclándolo previamente con el etileno 1250psi/150 psi de  $\text{H}_2$ . Al terminar el tiempo de polimerización, se suspendió la alimentación del etileno y la agitación para despresurizar al reactor, se enfrió a temperatura ambiente y se agregaron 20 mL metanol acidificado al 10% con HCl. Posteriormente el polímero fué puesto en un vaso de precipitados con agitador magnético para lavarlo con metanol para disolver los residuos de alúmina, enseguida el polímero se filtró y se secó a vacío por dos horas para extraer todo el metanol. El polímero obtenido se caracterizó mediante GPC y DSC, FTIR y el grado de cristalinidad (%Xc) se determinó por difracción de rayos-X.

#### **3.5.2.4 Reacciones de Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas**

Las reacciones de copolimerización fueron llevadas a cabo de la misma manera que las homopolimerizaciones, sólo que en la primera etapa, donde se agregan los 200 mL del disolvente y el MMAO (1mL) como “scavenger”, también se adicionó la cantidad correspondiente de co-monómero (1-hexeno ó el 1-octeno), estas reacciones se llevaron a cabo utilizando relaciones del 5,10 y 20 % peso de los co-monómeros en base a la cantidad de PE obtenidos en las reacciones de homopolimerización. Los siguientes pasos fueron los mismos que en la homopolimerización hasta el final de la reacción. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados mediante GPC, DSC, Rayos-X, FTIR y RMN de  $^{13}\text{C}$ .

#### **3.6 Reacciones a Nivel Piloto de Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con $\alpha$ -Olefinas (5 gal)**

El escalamiento a nivel piloto de las reacciones de homopolimerización y copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas fueron llevadas a cabo en un reactor Parr de 5 gal, el cual se muestra en



la figura 3.3. Este equipo cuenta con sistema de calentamiento eléctrico por medio de resistencias, serpentín interno de recirculación de agua para mejorar el control de la temperatura, agitación mecánica con entrada y salida agua para evitar el sobrecalentamiento del sello magnético, entrada para la alimentación del sistema catalítico y co-monómeros, además cuenta con una entrada la cual está adaptada para el disolvente, argón ó etileno dependiendo de la alimentación requerida.



Figura 3.3.- Reactor Parr 5 gal

### 3.6.1 Curado del Reactor Parr de 5 gal.

Para llevar a cabo las reacciones de polimerización en este reactor, fué necesario curarlo con  $\text{AlEt}_3$  y calentamiento con vacío para eliminar las impurezas que pudieran desactivar al sistema catalítico. Una vez armado el reactor se procedió a saturarlo con 60 psi de Ar durante 45 min para asegurarse de que el reactor mantiene la presión. Debido a la gran capacidad del reactor solo se realizó una vez el curado con 800 mL de  $\text{AlEt}_3$  y posteriormente sólo se trató con calentamiento y vacío durante 3 hr, dejándose enfriar a vacío, quedando listo para realizar las polimerizaciones.

### 3.6.2 Condiciones de Reacción a Nivel Piloto

Las condiciones establecidas en esta etapa, fueron seleccionadas de acuerdo a los resultados obtenidos a nivel de química combinatoria y a nivel laboratorio. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 70°C, presión de etileno de 110 psi, velocidad de agitación de 500 rpm, se utilizó hexano 7L como disolvente, se agregaron aproximadamente 45.6 mL de MMAO como purificador o “scavenger” para llevar a cabo la reacción a una relación [Al]/[Zr] de 1000:1, considerando un 0.011% de humedad en el hexano, determinada mediante titulación Karl Fisher. El pre-catalizador (0.34-0.39 g) se activó previamente en un Schlenk de 100 mL con 3 mL de MAO y se pasó con jeringa a una bala de 150 mL. La concentración de pre-catalizador en el sistema fué de  $7.33 \times 10^{-5}$  mol Zr y el tiempo de reacción de 1 hr. La adición de hidrógeno se hizo al igual que en las reacciones a nivel laboratorio, con mezcla de C<sub>2</sub> 1250 psi/H<sub>2</sub> 150 psi. Las reacciones de copolimerización se llevaron a cabo adicionando 10 y 20 % en peso de co-monómero con respecto a la cantidad de PE obtenido en la reacción de homopolimerización realizada inicialmente bajo las condiciones establecidas en este reactor.

### 3.6.3 Reacciones de Homopolimerización de Etileno a Nivel Piloto

Después de que el reactor fué curado, se cargó con 7 litros de hexano, medidos con una columna graduada conectada al reactor. Enseguida el hexano se desgasificó por 30 min burbujeando Ar. Para llevar a cabo las reacciones de homopolimerización, se agregaron 45 mL de MMAO (12.8 mL para eliminar la humedad y 32.2 mL para una relación [Al]/[Zr] 1000:1, mediante una bala de acero inoxidable de capacidad de 300 mL, por diferencia de presión. Después se elevó la temperatura a 70°C para que el MMAO realizara la función de “scavenger” eliminando la humedad presente en el hexano (0.011%). Finalmente, se agregó el catalizador activado con 3 mL de MAO y suspendido en hexano en una bala de acero inoxidable de 150 mL de capacidad, ésta bala fué conectada al reactor y después de ésta se le conectó otra bala de acero inoxidable con 100 mL más de hexano para arrastrar los residuos de catalizador y asegurarse de que todo se inyectara al reactor. Como último paso, el reactor se saturó con 110 psi de presión de etileno y se puso en agitación a 500 rpm. El consumo de etileno fué monitoreado mediante un medidor de flujo Gilmont Instrument de escala de 0-225 mL/min por una hora. Terminado el tiempo de reacción, el reactor fué despresurizado y

enfriado a temperatura ambiente para sacar el polímero y filtrarlo. El HDPE obtenido se caracterizó mediante GPC, DSC, FTIR, RMN de  $^{13}\text{C}$  y su densidad se determinó por el método columna de gradiente. Se obtuvieron 410.2 g de polímero, que corresponde a una actividad catalítica de 5.12 Ton PE/molZr\*hr. El material obtenido se estabilizó con Irganox 1076 al 0.01 % en peso en una cámara de Brabender y sus propiedades de flujo se determinaron por reometría capilar a 190°C. También se hicieron placas mediante compresión en una prensa hidráulica y se maquinaron probetas, para la determinación de las propiedades mecánicas como Tensión-Elongación y flexión.

#### **3.6.4 Reacciones de Copolimerización de Etileno/1-Hexeno y Etileno/1-Octeno a Nivel Piloto (5 gal)**

Estas reacciones se realizaron de la misma manera que las homopolimerizaciones, agregando el co-monómero antes del MMAO. El co-monómero (1-hexeno o 1-octeno) se adicionó al 10 y 20 % en peso y después de esto se siguieron los mismos pasos que en la reacción de homopolimerización descritos en la sección anterior. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados mediante GPC, DSC, FTIR, Rayos-X, RMN de  $^{13}\text{C}$  y la densidad se determinó por el método de columna de gradiente. El material obtenido se estabilizó con Irganox 1076 al 0.01 % en peso en una cámara de Brabender y sus propiedades de flujo se determinaron por reometría capilar y MFI a 190°C. También se hicieron placas mediante compresión en una prensa hidráulica y se maquinaron probetas, para la determinación de las propiedades mecánicas como Tensión-Elongación y flexión.

#### **3.7 Técnicas de Caracterización Fisicoquímica de los Polietilenos**

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)
- Difracción de Rayos-X, (WAXD)
- Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)
- Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN)
- Densidad por Columna de Gradiente.

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

Las muestras de HDPE y LLDPE obtenidas a nivel laboratorio y a nivel piloto, fueron caracterizadas en un DSC TA Instrument 2920 modulated. Se utilizaron las siguientes condiciones de prueba: el peso de la muestra fué de 8-10 mg, la velocidad de calentamiento (Rampa) de 10°C/min hasta 160°C, la prueba se corrió bajo atmósfera de N<sub>2</sub> de 50 mL/min

### **3.7.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)**

Todas las muestras obtenidas en este trabajo fueron caracterizadas 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 219.5 µL. Los detectores usados fueron el índice de refracción (IR) y el detector viscosimétrico (VISC), el primero fué el que se usó en este trabajo para reportar los datos de pesos moleculares promedios.

Las muestras se prepararon como se describe a continuación: En un matraz volumétrico se pesaron 10.5 mg de muestra, enseguida se le agregaron 15 mL de 1,2,4-Triclorobenceno (TCB) y se procedió a calentar la muestra a 170°C por 1 hr. Terminado el tiempo de calentamiento la solución se pasó a un filtro de 0.35 µm para analizar la muestra en el cromatógrafo mencionado anteriormente.

### **3.7.3 Difracción de Rayos-X (WAXD)**

Las muestras representativas de las poliolefinas obtenidas fueron caracterizadas en un Difractómetro de Rayos-X Siemens D 5000 de polvos, utilizando un amperaje de 25mA y un voltaje de 35Kv. El tamaño de paso utilizado fué de 0.02 y el tiempo de paso de 1s y 2θ de 2-35. El grado de cristalinidad (%X<sub>c</sub>) se obtuvo procesando los difractogramas en el software instalado en la computadora conectada al equipo. Este programa ayudó a obtener las áreas bajo la curva de las muestras analizadas, registrando el área total (A<sub>T</sub>) de la muestra (área cristalina

+ el área amorfa) y el área cristalina ( $A_C$ ), todo multiplicado por 100 para obtener el grado de cristalinidad, mediante la ecuación (b).

$$\% X_C = \frac{(A_C)_{cristalina}}{(A_T)} \times 100 \quad (a)$$

### 3.7.4 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo fueron analizados en un espectrofotómetro FTIR Nicolet Magna 500, el cual está provisto de un interferómetro de óptica de bromuro de potasio con una resolución de 2 números de onda. Se analizaron muestras seleccionadas de homopolímeros y copolímeros obtenidos en este trabajo, a nivel laboratorio y a nivel piloto. Las muestras se analizaron mediante películas delgadas obtenidas por casting, utilizando una parrilla de calentamiento, en la cual se colocó un portaobjetos con una pequeña cantidad de la muestra en polvo para fundirla, una vez que la temperatura fué suficiente para fundir al material se colocaron dos cubreobjetos a los lados del portaobjetos con la finalidad de que se delimitara el grosor de la película. Como último paso se puso otro portaobjetos al material y se presionó por 5 seg para formar la película, e inmediatamente después se retiró de la parrilla para que se enfriara a temperatura ambiente. El espesor de las películas varió entre 0,05 y 1 mm. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un intervalo de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  y ente 0 y 100 % de transmitancia.

### 3.7.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^{13}\text{C}$

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL de 300MHz utilizando tetracloruro de etileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) y un capilar con benceno deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) como referencia interna. La muestra se preparó de la siguiente manera:

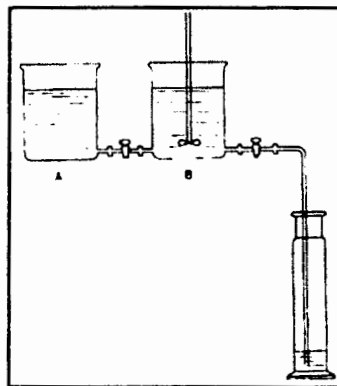
En un tubo de resonancia de 5mm de diámetro, con un capilar de benceno deuterado como referencia interna, se pesaron 70 mg de polímero, enseguida se agregó 1 mL de tetracloroetileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) y se puso a calentar por 5 min a  $100^\circ\text{C}$ , para disolver bien la muestra. Los espectros fueron obtenidos en el equipo, a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

### 3.7.6 Densidad por Columna de Gradiente

La densidad de los polímeros, se determinó mediante la técnica de columna de gradiente siguiendo la norma ASTM-D-1505-03, método C, de la siguiente manera:

#### 3.7.6.1 Preparación de la Columna de Gradiente

Se llenó una columna de 1 metro de largo y 5cm de diámetro con una mezcla de alcohol isopropílico (a) y agua destilada desgasificada (b), estos dos líquidos con densidades conocidas de  $0.79$  y  $1 \text{ g/cm}^3$  respectivamente, la temperatura a la cual se llevó la preparación del gradiente fué de  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , la prueba consistió en mezclar los dos líquidos con densidades conocidas, como se muestra en la figura 3.4, de forma lenta para asegurar la formación del gradiente de densidades.



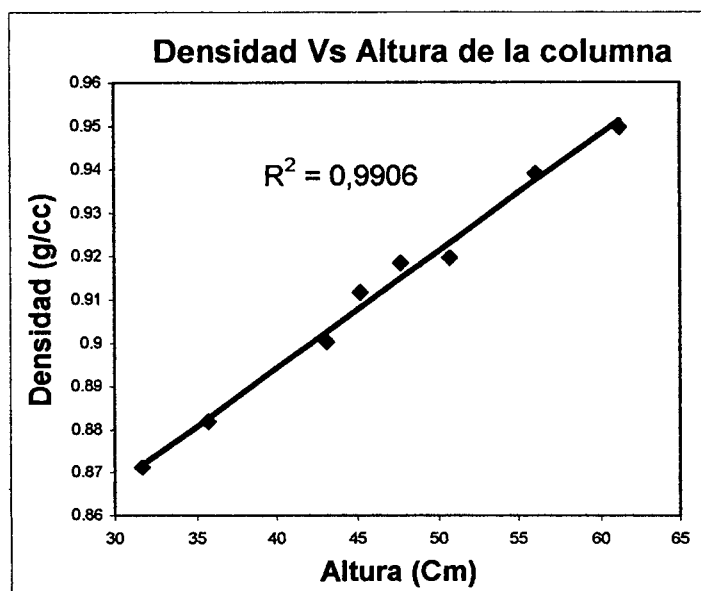
*Figura 3.4.- Preparación de la Columna Gradiente.*

Una vez que se formó el gradiente, se introdujeron esferas de diferentes colores y densidades de forma lenta para no romper el gradiente ya formado. En la tabla 3.1 se muestran las alturas y densidades de las esferas usadas en la preparación del gradiente de densidades.

**Tabla 3.1.- Densidades de las Esferas Utilizadas para Columna de Gradiente**

Altura cm	Densidad g/cc
31,7	0,8713
35,7	0,8819
43,1	0,9003
45,2	0,9117
47,7	0,9185
50,7	0,9197
56,1	0,939
61,2	0,9497

Graficando los datos de la tabla 3.1, se obtuvo la curva de densidad y se determinó el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el cual indica que tan cerca se está de la linealidad, como se muestra en la figura 3.5



**Figura 3.5.- Obtención del Coeficiente de Correlación ( $R^2$ ) de la Columna de Gradiente.**

### 3.7.6.2 Procedimiento para el Cálculo de la Densidad por Columna de Gradiente

La medición de la densidad se realizó de la siguiente manera:

Primero se obtuvo una película muy delgada del polímero en una parrilla, como se describió anteriormente, cuidando de que no tuviera burbujas, las cuales afectarían el cálculo de la densidad. Una vez formada la película se cortaron pequeñas figuras como triángulos,

cuadrados, rectángulos, rombos, etc para diferenciar las muestras. Todas las pruebas fueron realizadas por triplicado, posteriormente se introdujeron en la columna esperando máximo dos horas para tomar las lecturas de las alturas donde cayeron las muestras (Fig. 3.6). Como último paso, con la ecuación (c) se calcularon las densidades, tomando como datos importantes, las densidades y las alturas de las esferas superior e inferior donde se observó que cayeron las muestras.

Fórmula:

$$\rho(X, \text{cm}) = a + [ (x-y) (b-a) / (z-y) ] \quad (b)$$

g/mL----- Cm

a) 0.947----- y) 61.2

b) 0.970----- z) 76.0

Donde:

x = Distancia en cm de la muestra

a y b = Densidades de las esferas usadas como estándares.

y y z = Distancias de las dos esferas de referencia (a y b)

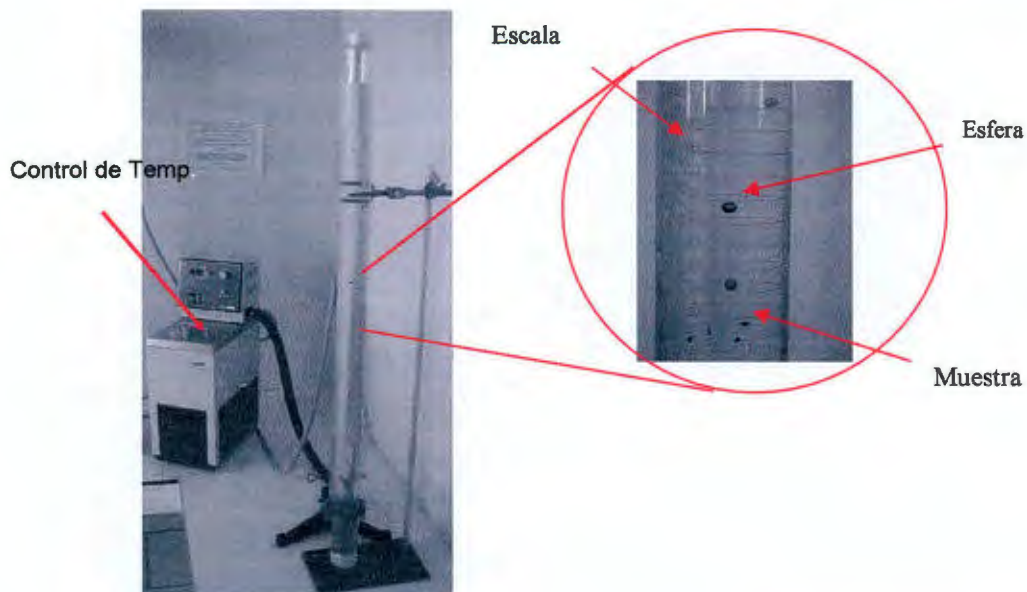


Figura 3.6.- Columna de Gradiente con Controlador de Temperatura



### **3.8 Equipos y Procedimientos para la Evaluación de las Propiedades Físicas y Mecánicas**

Los polietilenos y copolímeros obtenidos en el reactor Parr de 5 gal fueron estabilizados con Irganox 1076 al 0.01% en peso en un cámara de Brabender y posteriormente se obtuvieron placas para obtener las probetas requeridas para la evaluación de las propiedades físicas y mecánicas.

#### **3.8.1 Estabilización de las Muestras de Polietileno**

La estabilización de las muestras se realizó de la siguiente manera:

Por cada 10g de muestra se agregaron 0.008g de Irganox 1076 (0.01% con respecto a los gramos de material),<sup>[41]</sup> en 15 mL de acetona J.T Baker, enseguida la muestra fué impregnada con la solución acetona/Irganox para evitar la degradación del material, después éstas fueron puestas en una estufa a 60 °C para evaporar la acetona, quedando listas para realizar las pruebas de propiedades de flujo como reometría capilar.

#### **3.8.2 Obtención de Placas**

Los materiales se procesaron en prensas hidráulicas, utilizando moldes de placas de 2mm de profundidad, las muestras fueron estabilizadas como se indicó en la sección anterior, utilizando 70g de material al cual se le agregaron 0.056g de Irganox 1076.

Debido a que el material obtenido de las reacciones de polimerización fué en forma de polvo, se requirió el uso de la cámara de Brabender para formular el material y obtener una consistencia más compacta del mismo. Primero el material previamente estabilizado con Irganox y acetona, se agregó a la cámara de Brabender a 60 rpm y 160°C por 2 min, una vez enfriado se cortó en pedazos más pequeños y se pasaron a los moldes de placas de 2mm de grosor las cuales se colocaron en las prensas hidráulicas a 160°C y a 15 Ton de presión por 3 min. Finalmente las placas se pasaron a la etapa de enfriamiento como último paso quedando listas para su posterior uso.

### 3.8.3 Prueba de Flexión y Tensión–Elongación

Las pruebas de Tensión y Flexión fueron evaluadas en un tensilómetro Instron 4301, siguiendo la norma ASTM-D-638, y ASTM-D-790 respectivamente, bajo las siguientes condiciones de prueba:

#### ***Tensión:***

Velocidad de prueba: 20 in/min.

Separación de mordazas: 2 in.

Probeta de prueba tipo IV

#### **Flexión:**

Velocidad de prueba: 0.0513 in/min

Separación de soportes: 2 in

### 3.8.4 Reometría Capilar

Los polímeros obtenidos a nivel laboratorio y a nivel piloto, fueron caracterizados mediante esta prueba, de acuerdo a la norma ASTM-D-3835, la cual consistió en hacer pasar un material plástico fundido a través de un orificio pequeño a diferentes velocidades de flujo constantes, con el cual, se pudo llegar a observar como disminuye la viscosidad a un cierto esfuerzo.

El equipo utilizado fué un reómetro capilar INSTRON 4467. Bajo las siguientes condiciones de prueba:

Dado del capilar:  $\phi = 1.0005$  mm,  $L = 30.03$  mm,  $L/D = 30.01$

Diámetro del barril = 9.52 mm

Diámetro del Pistón = 9.46 mm

Pre calentamiento del barril = 40 min.

Espesor promedio de las probetas: 0.073 in

Ancho de la probeta: 0.237 in

Los resultados obtenidos con este equipo fueron útiles para obtener gráficas de velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) vs viscosidad ( $\eta$ ) y velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) vs esfuerzo de corte ( $\sigma$ ), utilizando las siguientes ecuaciones:

El *esfuerzo de corte* ( $\sigma$ ) está relacionado con la caída de presión (dPc) a lo largo del capilar de longitud (L) y radio (R) con la ecuación (c):

$$\sigma = \frac{R(\text{cm}) \cdot dPc (\text{Pa})}{2L (\text{cm})} \dots\dots\dots (c)$$

$$dPc = \frac{F (\text{Kg} \cdot 98000 (\text{dinas/Kg}))}{Ap (\text{cm}^2)} \dots\dots\dots (d)$$

$$Q = \frac{V (\text{cm/min}) \cdot Ap (\text{cm}^2)}{60 (\text{seg/min})} \dots\dots\dots (e)$$

La *velocidad de corte* ( $\dot{\gamma}$ ) depende del flujo volumétrico (Q) y el radio del capilar (R) como lo indica la ecuación (f):

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q (\text{cm}^3/\text{seg})}{\pi R^3 (\text{cm}^3)} \dots\dots\dots (f)$$

## 4.- RESULTADOS

Los resultados de las reacciones de polimerización llevadas a cabo en el presente trabajo se discutirán en tres partes:

- Reacciones a Nivel de Química Combinatoria
- Reacciones a Escala “Bench” o Nivel Laboratorio
- Reacciones a Nivel Piloto.

### 4.1 Reacciones a Nivel de Química Combinatoria (Parallel Polymerization Reactor, PPR)

Mediante el uso del equipo de química combinatoria, también llamado Parallel Polymerization Reactor (PPR), perteneciente al CID, ubicado en Lerma Edo de México, se logró hacer un barrido preliminar de los parámetros de polimerización de etileno con 1-hexeno y 1-octeno como co-monómeros, dando lugar a la aproximación a las condiciones óptimas de copolimerización utilizando el sistema catalítico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$ .

En el PPR se evaluaron alrededor de doce variables relacionadas a la actividad catalítica y a la disminución de las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) de los copolímeros sintetizados. El peso molecular y sus distribuciones, también fueron tomadas en cuenta para seleccionar las condiciones de polimerización, para el escalamiento de las reacciones a nivel laboratorio o escala “Bench”. Con los resultados obtenidos se establecieron algunas de las variables principales, como temperatura, concentración de  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  en el soporte, presión de etileno y % de adición de co-monómero. Cabe mencionar que para llevar a cabo el escalamiento de las polimerizaciones a nivel laboratorio se tomaron en cuenta las principales variables y su efecto en la actividad y productividad catalítica del sistema fijando una variable a la vez con el objetivo de minimizar el número de polimerizaciones. Una vez que se estableció la mayoría de las condiciones de reacción a nivel de química combinatoria, se realizó el estudio de la relación de  $\text{C}_2/\text{H}_2$  para obtener polietileno de pesos moleculares ( $M_w$ ) entre 50,000 y 25,000 g/mol, la cual se utilizó para llevar a cabo las reacciones de polimerización a nivel laboratorio y piloto.

#### **4.1.1 Determinación de las Principales Variables de Reacción para la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno/ $\alpha$ -olefinas a Nivel de Química Combinatoria**

Una vez que se sintetizaron las diferentes relaciones de soporte [Al]/[Zr] del pre-catalizador (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>, (10:1, 40:1, 70:1 y 100:1), se enviaron muestras de 2 g de cada una al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID) en Lerma, Edo. de México, para llevar a cabo las reacciones de homopolimerización y copolimerización de etileno/ $\alpha$ -olefinas, con la finalidad de hacer el barrido preliminar de las condiciones de reacción a las cuales se obtiene la mejor actividad catalítica. Estas reacciones se llevaron a cabo en el equipo PPR, el cual fué descrito en la parte experimental. Las primeras reacciones consistieron en realizar homopolimerizaciones de etileno utilizando la relación de pre-catalizador soportado [Al]/[Zr] de 100:1, cuya muestra contenía el 0.23% de Zr (obtenido por espectroscopía de plasma), para encontrar el intervalo aproximado de concentración del sistema catalítico. El barrido consistió en variar la concentración molar de pre-catalizador en el sistema de  $4 \times 10^{-07}$  a  $8 \times 10^{-05}$  mol/L fijando la relación de [MAO]/[Zr] de 2500:1 para su activación. Una vez que se determinó la concentración molar del sistema catalítico, bajo éstas condiciones y fijando la temperatura y presión en 70°C y 120 psi de etileno respectivamente, se procedió a realizar homopolimerizaciones de etileno usando las cuatro relaciones de soporte [Al]/[Zr] del pre-catalizador soportado mencionadas al inicio. Finalmente se encontró la relación [Al]/[Zr] en el soporte que dió la mayor actividad catalítica y se realizaron copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno y 1-octeno a dos porcentajes 5 y 10% en peso, con y sin hidrógeno como controlador del peso molecular, tres temperaturas (50, 70 y 90°C) y dos disolventes de reacción (isooctano y hexano). Posteriormente con los resultados obtenidos de estos experimentos se encontraron las condiciones a las cuales se obtuvo la mejor actividad catalítica para las copolimerizaciones de etileno con los dos co-monómeros estudiados. El efecto de la adición de H<sub>2</sub> como controlador del peso molecular, también se estudió dando indicios de la relación a utilizar a nivel laboratorio. A continuación se presentan y se discuten los resultados de las reacciones de homopolimerización y copolimerización de etileno con 1-hexeno y 1-octeno a nivel de química combinatoria con las cuales se establecieron las condiciones de reacción para la siguiente etapa de polimerización (escalamiento a nivel laboratorio).

#### 4.1.1.1 Determinación de la Concentración de Pre-catalizador [mol/L] en el Sistema de Polimerización.

La concentración del pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$  en el reactor de polimerización, se determinó mediante reacciones de homopolimerización de etileno utilizando el pre-catalizador soportado en relación  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  100:1 fijando la temperatura de 50°C, 600 rpm, isooctano como disolvente, relación  $[\text{MAO}]/[\text{Zr}]$  para activación de 2500:1, concentración de pre-catalizador en el intervalo de  $1 \times 10^{-5}$  a  $8 \times 10^{-5}$  mol/L y tiempo de reacción de 15 min. En la tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos de las polimerizaciones a las condiciones anteriores.

**Tabla 4.1.- Resultados de las reacciones de homopolimerización a diferentes concentraciones de pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (100:1)**

No. Prueba	Contenido de metal (mol)	Conc. De Catalizador en reactor (mol/L)	PE (g)	Productividad [gPE/gcat]	Actividad [TonsPE/(molZr*hr)]
1	6.70E-08	1.68E-05	0.0749	28	4.453
2	8.00E-08	2.00E-05	0.1202	38	6.008
3	1.60E-07	4.00E-05	0.2005	32	5.011
4	3.20E-07	8.00E-05	0.3253	26	4.067

*Isooctano (4ml), 600 rpm,  $P_{C_2}$  = 120 psi,  $[\text{MAO}]/[\text{Zr}]$  = 2500:1,  $T$  = 50°C y  $t$  = 15 min*

En la tabla 4.1 se observa que a concentraciones entre  $4 \times 10^{-5}$  a  $8 \times 10^{-5}$  mol/L, equivalente a (0.0063 a 0.0126g) de pre-catalizador, se obtuvieron altas actividades catalíticas y suficiente cantidad de polímero en peso, bajo estas condiciones, por lo que éste intervalo de concentración del sistema catalítico fué seleccionado para continuar con el estudio de la determinación de los parámetros de reacción.

#### 4.1.1.2 Determinación de la Relación de Soporte de Pre-catalizador [Al]/[Zr] $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$

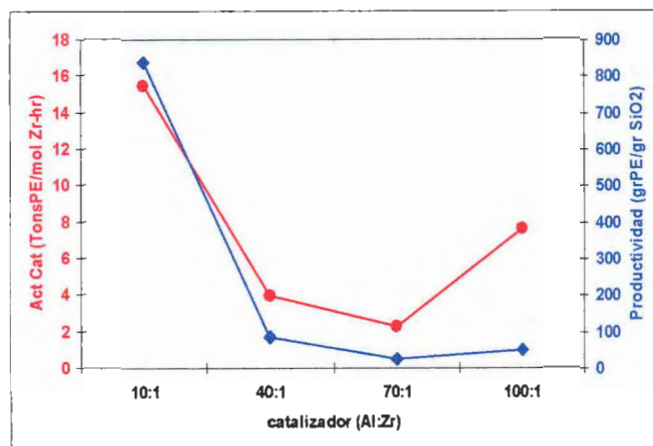
Después de obtener el intervalo de concentración de pre-catalizador al cual se obtiene alta actividad catalítica, se procedió a estudiar la relación de soporte [Al]/[Zr] más adecuada de acuerdo a las reacciones de polimerización establecidas anteriormente (50°C, concentración de pre-catalizador, presión de etileno) utilizando las cuatro relaciones [Al]/[Zr] del pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$  soportado en sílica modificada con MAO. En la tabla 4.2 se presentan los resultados de actividades y productividades de éstas reacciones, mostrando también el % en peso de Zr contenido en cada pre-catalizador.

**Tabla 4.2.- Resultados de las homopolimerizaciones de etileno a diferentes relaciones de [Al]/[Zr] del pre-catalizador soportado a una concentración de  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  de  $4 \times 10^{-5}$  mol/L.**

Relación [Al]/[Zr]	% Zr	P <sub>z</sub> (%)	Act. Cat. (ton PE/molZr·h)	Productividad (g PE/g cat)
10:1	1.97	0.618	15	835
40:1	0.78	0.158	4	84
70:1	0.37	0.091	2	23
100:1	0.23	0.304	8	48

*Isooctano (4ml), 600 rpm, P<sub>c2</sub>= 120 psi, [MAO]/[Zr] =2500:1, T= 50°C y t =15 min*

En esta tabla se puede observar que la relación de pre-catalizador soportado [Al]/[Zr] de 10:1, presentó la mayor actividad catalítica, esto puede ser muy probablemente debido a la mayor concentración del metal de transición (%Zr) en el pre-catalizador, de 1.97 % comparada con las otras relaciones, la cual se encuentra en el intervalo adecuado para metallocenos soportados (1-2% en peso de Zr) de acuerdo a lo reportado.<sup>[14]</sup> En los resultados obtenidos se determinó que la relación de soporte de pre-catalizador [Al]/[Zr] 10:1 es la más adecuada para continuar con el estudio de las polimerizaciones y copolimerizaciones de éste sistema catalítico. Este comportamiento se puede observar también en la figura 4.1, en donde se grafica la actividad y la productividad catalítica del sistema, contra la relación [Al]/[Zr] de los pre-catalizadores.



**Figura 4.1.- Comportamiento de la actividad y productividad catalítica del pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4$  a diferentes relaciones  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  en el soporte de sílica.**

En la figura 4.1 se observa con mayor claridad la diferencia en los valores de la productividad y actividad catalítica a las diferentes relaciones de soporte, sin embargo, ambas presentan la misma tendencia a disminuir cuando disminuye la concentración de Zr en el soporte a excepción de la relación de soporte 100:1 del pre-catalizador, donde se observó un incremento en la actividad catalítica, lo cual se atribuyó a que a concentraciones más bajas de Zr las reacciones de desactivación bimolecular disminuyen, lo que puede reflejarse en un aumento de la actividad catalítica del sistema.

#### **4.1.1.3 Efecto del co-monómero en las Reacciones de Copolimerización de Etileno con 1-hexeno utilizando Relaciones $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ 10:1 y 100:1 del $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4$**

El estudio del efecto de la adición de co-monómero en el sistema de polimerización, se realizó a dos relaciones de catalizador soportado (el de mayor concentración de Zr, 10:1 y uno de baja concentración, 100:1). Estas reacciones se llevaron a cabo a 50°C con velocidad de agitación de 600 rpm, presión de etileno de 120 psi, relación de  $[\text{MAO}]/[\text{Zr}]$  de 2500:1 y concentración de pre-catalizador de  $4 \times 10^{-05}$  mol/L, se utilizó 1-hexeno como co-monómero a dos concentraciones. En la tabla 4.3 se presentan los resultados de las reacciones a diferentes porcentajes de 1-hexeno, los cuales se comparan con los correspondientes resultados del homopolímero obtenido bajo las mismas condiciones.

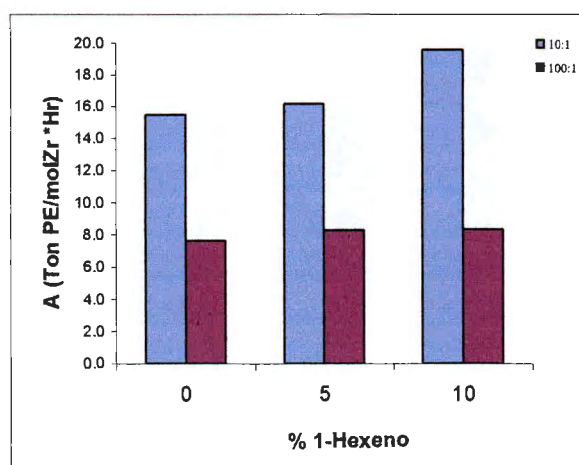


**Tabla 4.3.- Resultados de las homopolimerizaciones y copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno utilizando el pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$**

Catalizador	% 1-hexeno	PE (g)	Actividad [TonPE/(molZr*hr)]	Productividad [gPE/g cat]
10:1	0	0.618	15.5	835
	5	0.644	16.1	869
	10	0.782	19.6	1056
100:1	0	0.304	7.6	48
	5	0.329	8.3	52
	10	0.332	8.3	52

*Isooctano (4ml), 600 rpm,  $P_{C_2} = 120$  psi,  $[\text{MAO}]/[\text{Zr}] = 2500:1$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{cat}] = 4 \times 10^{-5}$  mol/L y  $t = 15$  min*

En la tabla 4.3 se puede observar que las actividades y productividades aumentan al incrementar el porcentaje de 1-hexeno en los dos pre-catalizadores, siendo más evidente este incremento en el pre-catalizador con mayor contenido de Zr (10:1). Este comportamiento puede ser mejor representado en la figura 4.2, en donde se observa que las diferencias en las actividades tanto de la homopolimerización como de las copolimerizaciones, son casi 50% más altas para el catalizador 10:1, con lo cual se comprueba que la relación del soporte  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  10:1 muestra las mejores actividades aún en presencia de co-monómero. Esto puede ser atribuido, al incremento del contenido de metal de transición (Zr) en el pre-catalizador, lo cual incrementa el número de sitios activos presentes en las reacciones de polimerización, los cuales generan cadenas de polímero en crecimiento, reflejándose finalmente en un incremento en la actividad catalítica.



**Figura 4.2.-Actividades catalíticas de las polimerizaciones y copolimerizaciones con el pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  soportado a relaciones  $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$  de 10:1 y 100:1.**

Dependiendo del tipo de co-monómero utilizado, la actividad catalítica tiende a aumentar, como se observó en la tabla 4.3 y figura 4.2 (para los dos pre-catalizadores probados), debido a que las  $\alpha$ -olefinas (1-hexeno o el 1-octeno) tienen mayor nucleofilicidad ó mayor capacidad de ceder electrones, comparada con el etileno, sin embargo, está reportado que hay un límite máximo en la adición de co-monómero en donde se puede observar un efecto contrario, debido a las reacciones de transferencia de cadena al co-monómero. Para catalizadores ZN de sexta generación como los metallocenos, el intervalo óptimo de adición de co-monómero es del 10-30%.

En la tabla 4.4 se presentan los resultados de la caracterización por DSC y rapid GPC de las poliolefinas obtenidas a éstas condiciones de reacción, en la cual se puede observar que para las dos relaciones de soporte de pre-catalizador 10:1 y 100:1, las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ) tienden a disminuir con el aumento en la adición de co-monómero (1-hexeno). Esto podría deberse a la incorporación de co-monómero durante la reacción de copolimerización.

**Tabla 4.4.-Caracterización de los polímeros y copolímeros obtenidos a diferentes relaciones [Al]/[Zr] del pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$**

Catalizador [Al]/[Zr]	% 1-hexeno	$T_m$ [°C]	$\Delta H_f$ [J/g]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]	$M_w$ (g/mol) x 10 <sup>-3</sup>	$M_n$ (g/mol) x 10 <sup>-3</sup>	PD ( $M_w/M_n$ )
10:1	0	133.4	148.5	118.6	161.4	957.	429.6	2.2
	5	133.0	154.8	118.4	165.2	1,249	499.6	2.5
	10	131.6	156.1	118.4	164.5	839	355.3	2.4
100:1	0	133.9	148.7	120.1	165.8	925.3	463.5	2
	5	132.1	143.9	119.6	155.0	999.1	483.8	2.1
	10	132.0	154.3	119.1	164.9	841.9	388.2	2.2

*Isooctano (4ml), 600 rpm,  $P_{c_2}$  = 120 psi, [MAO]/[Zr] = 2500:1,  $T$  = 50°C y  $t$  = 15 min*

En la figura 4.3 a y b, se representa en forma gráfica los resultados de las  $T_m$  y  $T_c$ , respectivamente de los polímeros obtenidos con los dos pre-catalizadores. Como se mencionó anteriormente, se observa una tendencia a la disminución de éstas temperaturas con el aumento en la adición de co-monómero, sin embargo, a éste nivel de reacción, la variación es de las temperaturas de fusión y cristalización es sólo de 1-2 °C. Debido a posiblemente a la baja incorporación de co-monómero en el copolímero.

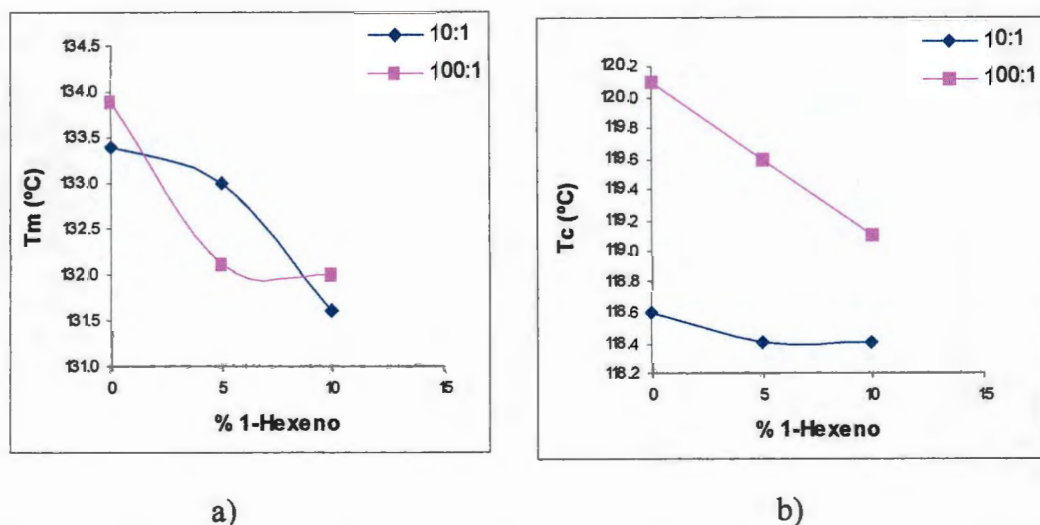


Figura 4.3.- a)  $T_m$  y b)  $T_c$  de las dos relaciones [Al]/[Zr] del pre-catalizador (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO

En la figura 4.4 se pueden observar los pesos moleculares de los polímeros obtenidos de una relación de pre-catalizador a otra con el efecto de la adición de co-monomero. Como es comúnmente obtenido para éste tipo de catalizadores, el peso molecular tiende a incrementarse con el aumento en la actividad catalítica, sin embargo, con la adición de un co-monomero, puede cambiar esta tendencia.

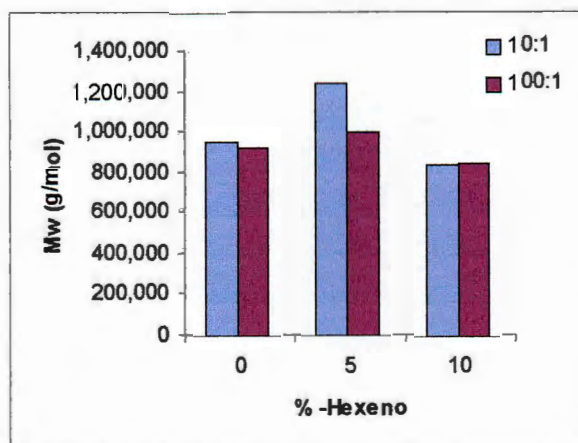


Figura 4.4.- Resultados del rapid-GPC ( $M_w$ ) de las dos relaciones [Al]/[Zr] del soporte de pre-catalizador (*n*-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAIH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO.

En la tabla 4.4 se presentan también los índices de polidispersidad (IPD) para los polímeros y copolímeros obtenidos con ambos catalizadores, los cuales son ligeramente mayores para el pre-catalizador 10:1 comparados con los obtenidos con el pre-catalizador 100:1. Generalmente

los IPD en polímeros obtenidos con metallocenos soportados son alrededor de 2. Se ha reportado que un aumento de la polidispersidad puede ser causada principalmente por el efecto de la desolvatación o “leaching”, en donde una parte del metalloceno, se desprende de la sílica, y puede producir polímero en solución, lo que causa un aumento en la polidispersidad de los mismos <sup>[26,21]</sup> De los resultados obtenidos en ésta parte, se confirmó que la relación de soporte [Al]/[Zr] 10:1 del sistema catalítico, es la más adecuada para llevar a cabo las reacciones de polimerización y copolimerización de etileno con 1-hexeno.

#### **4.1.1.4 Efecto del Disolvente y la Temperatura en la Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno a Nivel de Química Combinatoria.**

En ésta parte se llevó a cabo el estudio de dos de los disolventes más utilizados en este tipo de polimerizaciones. A mayor escala, existe una tendencia a utilizar isooctano, ya que tiene una constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) de 1.94, pues es un disolvente que genera menos presión de vapor que el hexano ( $\epsilon = 1.88$ ) y tiene una polaridad ligeramente mayor <sup>[55]</sup>, por lo que generalmente las actividades catalíticas se ven más favorecidas, sin embargo, su costo es mayor al hexano.

En este juego de experimentos, se estudió además el incremento de la temperatura en el sistema catalítico, con la finalidad de evaluar la estabilidad del mismo hasta 90°C. Las reacciones se llevaron a cabo a 50, 70 y 90 °C, en dos disolventes (Isooctano y hexano), utilizando dos porcentajes de co-monómero (5 y 10%), a una velocidad de agitación de 600 rpm, presión de etileno de 120 psi, relación [MAO]/[Zr] de 2500:1, concentración de catalizador en el reactor de  $4 \times 10^{-05}$  mol/L, durante 15 min de reacción. Los resultados se presentan en la tabla 4.5.

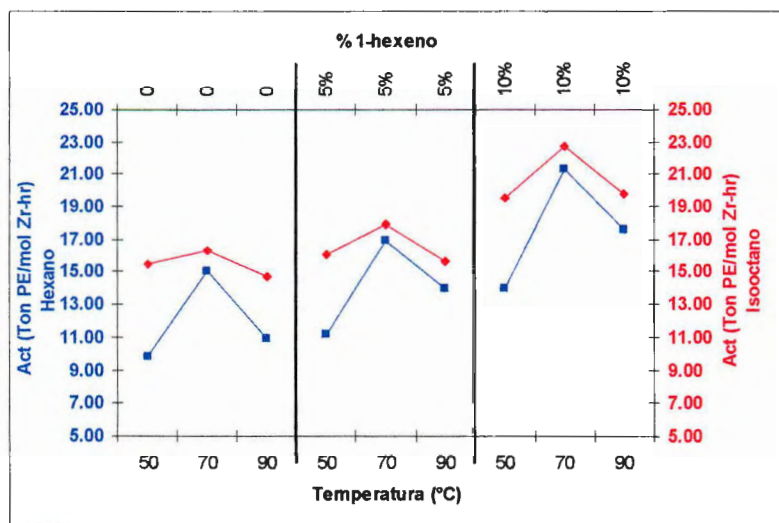
En la tabla 4.5 se puede observar que las actividades catalíticas aumentaron al incrementar la adición de co-monómero a las tres temperaturas de reacción y en los dos disolventes. De todas estas reacciones las mejores actividades y productividades se obtuvieron a 70°C con y sin co-monómero. Este comportamiento puede ser mejor observado en la figura 4.5.

**Tabla 4.5.- Resultados de la actividad catalítica del  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfI}H_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$**

Temperatura [°C]	Co-monómero %	ISOCTANO		HEXANO	
		PE [g]	Actividad [Ton PE/(molZr*hr)]	PE [g]	Actividad [Ton PE/(molZr*hr)]
50	0	0.618	15.46	0.392	9.81
50	5	0.644	16.1	0.445	11.14
50	10	0.782	19.55	0.558	13.97
70	0	0.653	16.34	0.600	15.01
70	5	0.716	17.9	0.676	16.91
70	10	0.908	22.7	0.851	21.27
90	0	0.586	14.66	0.437	10.94
90	5	0.624	15.6	0.556	13.92
90	10	0.792	19.81	0.624	17.57

$P_{C_2} = 120 \text{ psi}$ ,  $600 \text{ rpm}$ ,  $[\text{MAO}]/[\text{Zr}] = 2500:1$  y  $t = 15 \text{ min}$ , pre-catalizador soportado 10:1,  $[\text{cat}] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

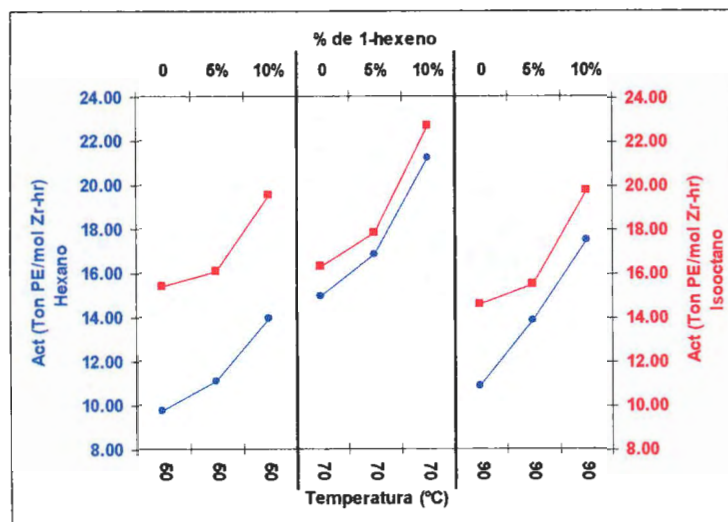
En la figura 4.5 se puede ver claramente que las mayores actividades y productividades se obtuvieron al utilizar isooctano a 70°C y 10% de co-monómero, y disminuyeron en todos los casos a 90°C tanto en hexano como en isooctano. Lo anterior puede ser debido a que la especie catalíticamente activa se desestabiliza a esta temperatura, por lo que la actividad se ve disminuida. <sup>[10]</sup>



**Figura 4.5.- Actividades y productividades con diferentes disolventes, temperaturas y % de adición de 1-hexeno del  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfI}H_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$**

En la figura 4.6 se puede observar mejor la tendencia del aumento de la actividad catalítica al incrementar la adición de co-monómero, a diferentes temperaturas tanto en hexano como en

isooctano, sin embargo, a 70°C las diferencias en actividad y productividad son tan sólo un 10% mayor en isooctano. También se puede observar que a 50°C la actividad catalítica muestra ser mucho mayor (30-40%) cuando se usa isooctano como disolvente de reacción.



**Figura 4.6.- Actividades catalíticas a un misma temperatura, en dos disolventes y concentraciones de co-monómero utilizando el pre-catalizador  $(n-BuCp)_2ZrHAlH_4/SiO_2/MAO$**

De los resultados anteriores se concluyó que el mejor disolvente para realizar las polimerizaciones de etileno utilizando 1-hexeno como co-monómero a 70°C es el isooctano, sin embargo se puede considerar el hexano como una alternativa, si las reacciones se llevan a cabo a una temperatura de 70°C, ya que es donde se observa la mínima diferencia con respecto a las actividades obtenidas en isooctano.

#### 4.1.1.5 Efecto del Hidrógeno sobre la Actividad Catalítica en Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno

Una vez que se determinaron los principales parámetros, se procedió a realizar reacciones de polimerización y copolimerización de etileno y etileno 1-hexeno, adicionando hidrógeno molecular ( $H_2$ ) como controlador del peso molecular. Esta serie de reacciones se llevaron a cabo utilizando las condiciones establecidas en la sección anterior en hexano e isooctano como disolventes con dos relaciones de co-monómero y a una temperatura de 70°C. Los resultados

de las actividades y productividades catalíticas de estas reacciones, adicionando H<sub>2</sub> como agente de transferencia de cadena, se presentan en la tabla 4.6.

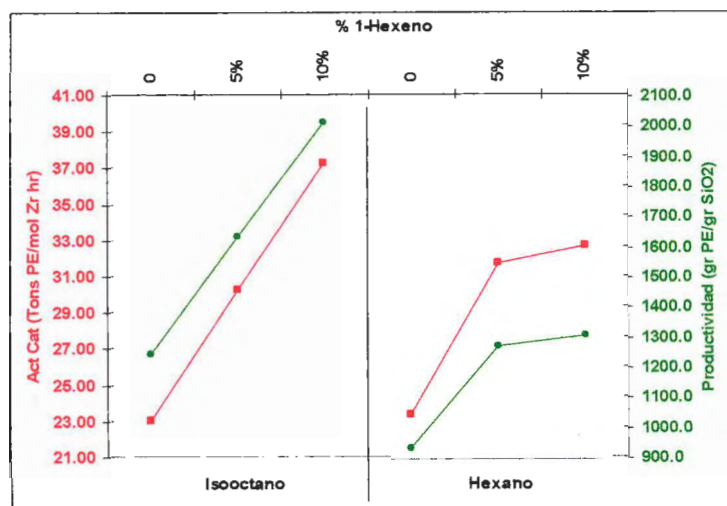
**Tabla 4.6. Resultados de actividad y productividad catalítica del (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO utilizando isooctano y hexano como disolvente de reacción y 15 psi de H<sub>2</sub>**

Disolvente	1-hexeno (%)	Actividad (g PE/mol Zr-h)	Productividad (g PE/g cat)
Isooctano	0	23.07	1245.8
	5	30.30	1636.0
	10	37.29	2013.3
Hexano	0	23.46	938.5
	5	31.80	1272.2
	10	32.76	1310.5

$P_{C_2} = 120$  psi, 600 rpm,  $[MAO]/[Zr] = 2500:1$  y  $t = 15$  min, pre-catalizador soportado 10:1,  $[cat] = 4 \times 10^{-5}$  mol/L y  $T = 70^\circ C$

En ésta tabla se observa claramente al igual que en las copolimerizaciones de etileno/1-hexeno mostrados en la tabla 4.5, sin adición de H<sub>2</sub>, las actividades y las productividades catalíticas aumentan a 70°C al incrementarse el contenido de co-monómero en cada disolvente, este comportamiento se ve más favorecido al utilizar isooctano, en donde en general se obtiene un aumento aproximadamente del 10% con respecto al hexano (al igual que los experimentos sin H<sub>2</sub>) causado por la mayor separación del par iónico en el sistema catalítico, debido a la mayor polaridad de éste disolvente comparada con la del hexano, observándose una tendencia del aumento en la actividad en forma lineal.<sup>[56]</sup> Además se puede observar que las actividades catalíticas obtenidas al utilizar H<sub>2</sub> como controlador de peso molecular, son mayores que las obtenidas sin adicionar H<sub>2</sub>, aproximadamente de un 30-40%. Esto es atribuido a que al adicionar hidrógeno, se incrementan las reacciones de transferencia, reflejándose un incremento en la velocidad de polimerización y por consiguiente en la actividad catalítica. Este comportamiento se puede apreciar mejor en la figura 4.7 en donde se grafican los valores de las actividades y productividades catalíticas con respecto al porcentaje de co-monómero adicionado en cada disolvente de reacción. De acuerdo a la tendencia observada en cada uno de los disolventes en la figura 4.7, podría ser probable que un aumento en la adición de co-

monómero de 15 ó 20% utilizando isooctano como disolvente, siga la misma tendencia en el incremento de la actividad o productividad catalítica, a diferencia de lo observado con hexano.



**Figura 4.7.- Actividades catalíticas del  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  en dos disolventes de reacción y dos porcentajes de co-monómero.**

Los homopolímeros y copolímeros obtenidos en este diseño de experimentos fueron caracterizados por DSC y rapid-GPC y los resultados se presentan en la tabla 4.7. En ésta tabla se puede ver que tanto la  $T_m$  y  $T_c$  de los copolímeros disminuyen con respecto a las correspondientes  $T_m$  y  $T_c$  del homopolímero, esto atribuido a la incorporación de co-monómero en los materiales.

**Tabla 4.7.- Resultados de la caracterización de los polímeros obtenidos en las reacciones de polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno utilizando  $\text{H}_2$  como controlador de peso molecular**

Disolvente	1-hexeno (%)	$T_m$ [°C]	$T_c$ [°C]	$M_w$ ( $\times 10^3$ )	$M_n$ ( $\times 10^3$ )	IPD (Mw/Mn)
Isooctano	0	131.27	121.04	63.4	23.6	2.7
	5	128.17	118.56	52.8	25.2	2.1
	10	126.37	115.01	46.3	19.6	2.4
Hexano	0	131.8	121.56	41.3	24.2	1.7
	5	129.24	118.42	25.8	14.8	1.7
	10	120.48	111.91	14.7	7.6	1.9

$P_{c_2} = 120$  psi, 600 rpm,  $[\text{MAO}]/[\text{Zr}] = 2500:1$  y  $t = 15$  min, pre-catalizador soportado  $(\text{Al/Zr})10:1$ ,  $[\text{cat}] = 4 \times 10^{-5}$  mol/L y  $T = 70^\circ\text{C}$ .



En la figura 4.8 se puede apreciar que las  $T_m$  y  $T_c$  son menores al usar hexano y al incrementar el contenido de 1-hexeno, lo que puede indicar mayor incorporación de co-monómero usando este disolvente, a pesar de presentar pesos moleculares menores, donde es posible inducir mayor cristalinidad a los materiales.

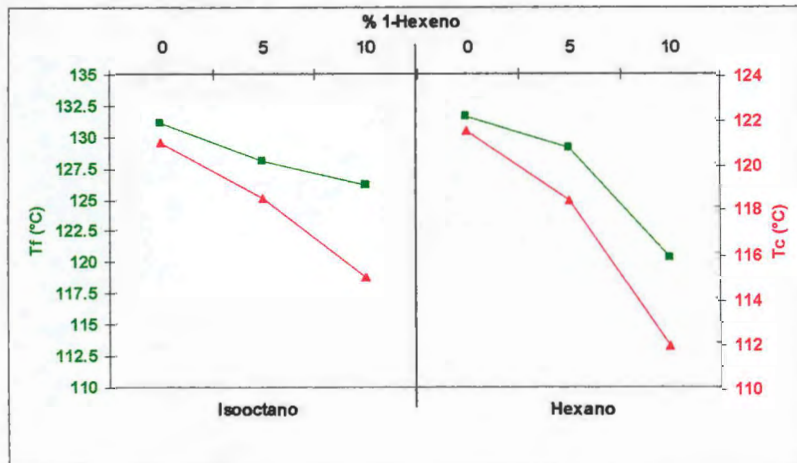


Figura 4.8.-  $T_m$  y  $T_c$  de los homopolímeros y copolímeros en dos disolventes con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$

En ambos disolventes se observó una considerable disminución (alrededor de dos ordenes de magnitud) de los pesos moleculares, comparados con los resultados obtenidos sin hidrógeno. Tabla 4.4 sección 4.1.1.3 y este efecto fué más evidente en hexano al aumentar la adición de co-monómero. En la figura 4.9 se graficaron los valores de peso molecular obtenido en cada disolvente a diferentes concentraciones de co-monómero y la variación de sus IPD.

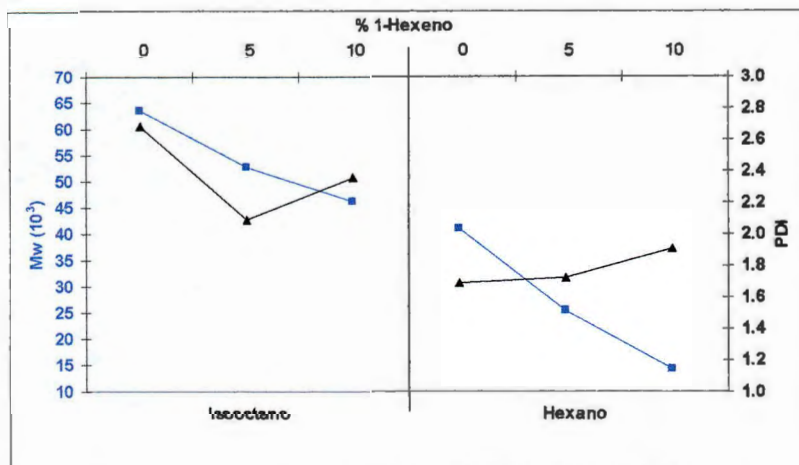


Figura 4.9.-Pesos moleculares y polidispersidades de los homopolímeros y copolímeros usando dos disolventes y dos porcentajes de co-monómero.

En general se observó que a una concentración fija de hidrógeno (15 psi) los pesos moleculares disminuyen en los dos disolventes al aumentar la adición de co-monómero, pero las actividades catalíticas obtenidas en isooctano son mayores que en hexano ya que la velocidad de polimerización se puede favorecer con la polaridad del medio de reacción (mayor constante dieléctrica). Con respecto a las polidispersidades, se obtienen menores índices de polidispersidad al usar hexano (1.7-1.9) que en isooctano (2.1-2.7), probablemente debido a que en un medio más polar como el isooctano, se favorece en mayor medida la desolvatación o “leaching” del catalizador soportado.<sup>[54]</sup> De esta serie de reacciones llevadas a cabo a una concentración inicial de H<sub>2</sub> de 15 psi, se puede decir que las mejores actividades se obtuvieron usando el isooctano como disolvente de reacción, esto debido a que el hidrógeno favorece las reacciones de terminación, incrementando la velocidad de polimerización, aumentando finalmente la actividad catalítica. Sin embargo donde se observó una disminución más marcada en la T<sub>m</sub> y T<sub>c</sub> fué en los polímeros obtenidos usando hexano como disolvente, así como también en los pesos moleculares, manteniendo un rango de polidispersidad más estrecho. Se puede concluir que al cambiar de disolvente (isooctano a hexano) hay una disminución en la actividad catalítica, sin embargo, se observa que los copolímeros obtenidos en hexano quizá tienen una mayor incorporación de 1-hexeno ya que la disminución en la T<sub>m</sub> y T<sub>c</sub> es más evidente que lo observado en isooctano. Esto puede ser atribuido a varios factores, entre ellos se encuentra, la estructura del pre-catalizador, la temperatura de polimerización y el disolvente utilizado, ya que en este caso, al utilizar un catalizador metalloceno no puenteado y una temperatura de 70°C, le permite a los anillos Cp girar libremente, lo cual le impide al co-monómero entrar fácilmente hacia el metal de transición y coordinarse e insertarse en el mismo. Además de que la velocidad de terminación por transferencia hacia el co-monómero se incrementa, disminuyendo la incorporación de co-monómero en el material.

#### **4.1.1.6 Efecto de la Relación [MAO]/[Zr] en las Reacciones de Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno y 1-Octeno como Co-monómeros a 100 psi de Etileno a Nivel de Química Combinatoria.**

Las reacciones de polimerización que se llevaron a cabo en este experimento fueron a una relación de [MAO]/[Zr] de 10,000:1, con la finalidad de determinar el efecto de la

concentración de co-catalizador de acuerdo a las relaciones comúnmente utilizadas con catalizadores metallocenos (concentraciones de  $[MAO]/[Zr]$  de 200-20,000:1), se utilizó 1-hexeno y 1-octeno como co-monómeros a una temperatura de 50 y 70°C. Las reacciones de copolimerización se llevaron a cabo a 15 psi de  $H_2$  como controlador de peso molecular, para observar su efecto a 100 psi de etileno, sobre la actividad catalítica y el peso molecular, debido a que las reacciones de copolimerización realizadas anteriormente fueron llevadas a cabo utilizando una presión de etileno de 120 psi. El cambio de presión de etileno de 120 a 100 psi, se determinó considerando que a nivel laboratorio la presión máxima que se puede utilizar en los reactores de vidrio, es de 100 psi.

#### 4.1.1.7 Reacciones de Copolimerización de Etileno con 1-hexeno y 1-octeno con $H_2$ y 100 psi de Etileno.

Estas reacciones se llevaron a cabo utilizando una concentración inicial de 15 psi de  $H_2$ , a 600 rpm, concentración de catalizador de  $7.33 \times 10^{-5}$  mol/L, temperaturas de reacción de 50 y 70 °C y 100 psi de presión de etileno. Los resultados de éstas reacciones se presentan en la tabla 4.8.

**Tabla 4.8.- Resultados de las copolimerizaciones de etileno 1-hexeno y 1-octeno con el sistema  $(n-BuCp)_2ZrHfH_4/SiO_2/MAO$ , activado con una relación  $[MAO]/[Zr]$  de 10,000:1 y 10% de adición de co-monómero**

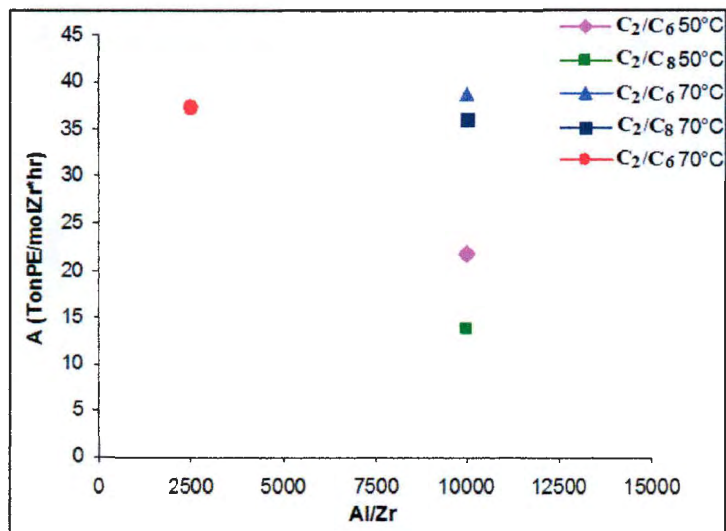
Co-monómero	Temperatura (°C)	$[Al]/[Zr]$	Ton PE/mol Zr*hr	P (Kg PE/mol cat*hr)
1-hexeno	50	10000	21.724	4.1
1-octeno		10000	13.822	2.6
1-hexeno	70	10000	38.726	7.3
1-octeno		10000	36.086	6.8
1-hexeno	70	2500	37.29	2.13

*Isooctano (4ml),  $P_{C_2} = 100$  psi, 600 rpm,  $[MAO]/[Zr] = 10,000:1$  y  $t = 15$  min, pre-catalizador soportado 10:1,  $[cat] = 7.33 \times 10^{-5}$  mol Zr, y 15 psi de  $H_2$*

En la tabla 4.8 se observa que la actividad y la productividad catalítica aumentaron entre 40-60% al incrementar la temperatura de reacción, a pesar de los altos contenidos de MAO. Lo cual da evidencia de la estabilidad del sistema a 70°C, sin sufrir reacciones de transferencia al

Al provenientes de las grandes cantidades de MAO presentes. Los resultados anteriores se representan en la figura 4.10 en donde se muestra también la actividad del sistema catalítico activado a una relación más baja de  $[MAO]/[Zr] = 2500:1$ . Desde el punto de vista del efecto del co-monómero, las actividades disminuyeron al cambiar de 1-hexeno a 1-octeno a  $70^{\circ}C$ , esto puede ser atribuido al tamaño de la cadena de co-monómero (efecto estérico), ya que el 1-hexeno es menos voluminoso que el 1-octeno, lo que hace que al tener menor tamaño se le facilite la coordinación de ésta con el metal de transición, obteniendo en éste caso una mayor actividad catalítica.

En la figura 4.10 se puede ver el comportamiento de las actividades catalíticas, las cuales son mayores al utilizar la relación  $[Al]/[Zr]$  de  $10,000:1$ , a una temperatura de  $70^{\circ}C$  y utilizando 1-hexeno como co-monómero, sin embargo, el aumento en la actividad fue solamente del 5% comparado con la activación llevada a cabo a una relación de  $[MAO]/[Zr]$  de  $2500:1$ . A sí mismo la disminución de la actividad por efecto del co-monómero al utilizar 1-octeno, en comparación con 1-hexeno, fue del 6% a  $70^{\circ}C$ , mostrado mayor diferencia a  $50^{\circ}C$ .



**Figura 4.10.-Resultados de las actividades catalíticas del  $(n-BuCp)_2ZrHAlH_4/SiO_2/MAO$  a dos relaciones de  $[MAO]/[Zr]$  de  $10,000:1$  y  $2,500:1$  a  $50$  y  $70^{\circ}C$ .**

En la tabla 4.9 se presentan los resultados de la caracterización de los copolímeros de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno por rapid-GPC. Se puede observar que los pesos moleculares fueron menores en los copolímeros obtenidos a  $50^{\circ}C$  observando una marcada

disminución de estos al utilizar 1-octeno al 10%. Este comportamiento puede ser debido a que a 50°C el pre-catalizador muestra menor actividad catalítica con 1-octeno y las reacciones de transferencia hacia el Al aumentan, generando bajos pesos moleculares. Por el contrario, a 70°C la actividad catalítica es alta, probablemente debido a que a esta temperatura se favorece mejor una especie activa, la cual genera mas cadenas de polímero, obteniendo pesos moleculares altos, con ambos co-monómeros, siendo el copolímero con 1-octeno, el que mostró el Mw más alto. En la figura 4.11 se graficó el peso molécul ar de los copolímeros en función de la temperatura y la relación [Al]/[Zr], en donde se compara además con el Mw obtenido bajo las mismas condiciones en la copolimerización de etileno con 1-hexeno, pero a una relación [MAO]/[Zr] de 2500:1. Se puede observar que el aumento en la concentración de co-catalizador, tiene un efecto contrario en la reacción con 1-hexeno a 70°C ya que el Mw disminuyó aproximadamente un 30%.

**Tabla 4.9.- Resultados del rapid-GPC de los copolímeros obtenidos a 100 psi de etileno y utilizando la adición del 10% de co-monómero**

Co-monómero	Temperatura (°C)	[Al]/[Zr]	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	IPD (Mw/Mn)
1-hexeno	50	10000	44,170	28,310	1.56
1-octeno		10000	13,620	8,728	1.56
1-hexeno	70	10000	32,720	20,770	1.58
1-octeno		10000	61,130	35,960	1.7
1-hexeno	70	2500	46,300	19,600	2.4

*Isooctano (4ml),  $P_{C_2}$ =100 psi, 600 rpm,  $t$ =15 min, pre-catalizador soportado 10:1 y,  $[cat]=7.334 \times 10^{-5}$  [MAO]/[Zr] =10,000:1*

Los IPD para todas las reacciones, son menores de 2, con lo que se podría considerar, que en este caso no ocurre la desolvatación del catalizador. Lo anterior solo puede ser atribuido a la mayor concentración de co-catalizador, que podría estabilizar más efectivamente el sistema soportado, sin desolvatarse, comparado los resultados obtenidos a relaciones MAO/Zr = 2500:1 (tabla 4.7) donde se observan polidispersidades mayores de 2, atribuidos a la desolvatación del catalizador, debido a la menor relación de co-catalizador utilizada.

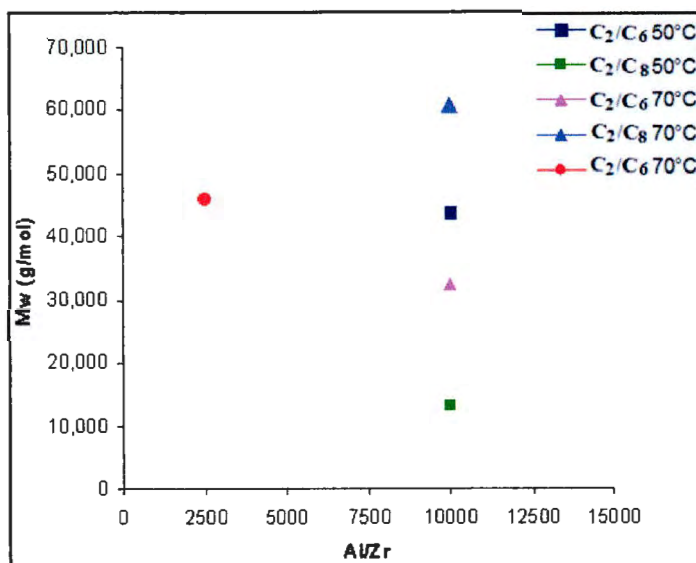


Figura 4.11.- Resultados de los pesos moleculares de las copolimerizaciones (tabla 33.9) a dos relaciones de  $[MAO]/[Zr]$  y dos temperaturas.

La caracterización de los copolímeros por DSC se presenta en la tabla 4.10. En la cual, se observa claramente que las temperaturas de fusión y cristalización disminuyen en 2 ó 3 °C con respecto a la del homopolímero, al incrementar el porcentaje de co-monómero. Este comportamiento se ve mas marcado en copolimerizaciones con 1-octeno a ambas temperaturas, en donde se observan disminuciones de 3 a 6°C. Lo anterior puede dar indicios de que a 70°C ocurrió una mayor incorporación de co-monómero en los copolímeros.

Tabla 4.10 Resultados de la caracterización por DSC de los copolímeros obtenidos a  $[MAO]/[Zr]$  de 10,000:1 al 10 % de adición de co-monómero

Co-monómero	Temperatura (°C)	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]
1-hexeno	50	117.68	162.5	110.47	161.6
1-octeno		117.45	178.1	110.81	175.2
1-hexeno	70	112.3	131.9	105.49	128.8
1-octeno		112.68	112.3	103.64	109.9

Isooctano (4ml),  $P_{C_2}=100$  psi, 600 rpm,  $t=15$  min, pre-catalizador soportado 10:1,  $[cat]=7.33 \times 10^{-3}$  mol/L.

De los resultados anteriores obtenidos en ésta última sección de experimentos a nivel de química combinatoria, se determinó que las copolimerizaciones con 1-octeno, como era de esperarse pueden presentar mayor efecto en la disminución de la cristalinidad que el hexeno, al generar ramificaciones más largas en los copolímeros. Se determinó también que el aumento

en la concentración del co-catalizador  $[MAO]/[Zr]$  no tiene efecto positivo en relación a la actividad y peso molecular de los polímeros ó copolímeros obtenidos.

Se comprobó que el pre-catalizador da mejores resultados cuando es soportado en sílica modificada con MAO en la relación  $[Al]/[Zr]$  de 10:1 a una temperatura de polimerización y copolimerización de 70°C, isooctano como disolvente y concentraciones de catalizador del orden de  $10^{-5}$  mol/L, y concentraciones de co-catalizador  $[MAO]/[Zr]$  de 2500:1. También se determinó la posibilidad de incorporación de  $H_2$  al sistema y su efecto en el control del peso molecular.

Con las reacciones preliminares, llevadas a cabo en esta etapa, se establecieron las principales variables de polimerización y copolimerización para el estudio de la actividad catalítica del sistema  $(n-BuCp)_2ZrHfH_4/SiO_2/MAO$  a nivel laboratorio.

#### **4.2 Reacciones de Homopolimerización y Copolimerización de Etileno/ $\alpha$ -olefinas a Nivel Laboratorio con el sistema $(n-BuCp)_2ZrHfH_4/SiO_2/MAO$**

Las homopolimerizaciones y copolimerizaciones de etileno con  $\alpha$ -olefinas a nivel laboratorio, fueron llevadas a cabo en un reactor Parr de 600 mL utilizando las principales condiciones de reacción como temperatura, tipo de disolvente, adición de  $H_2$  y concentración de catalizador determinadas a nivel de química combinatoria. Cabe mencionar que para llevar a cabo éstas reacciones a nivel laboratorio se modificaron algunas condiciones como la presión de etileno, determinada de 100-120 psi a nivel de química combinatoria, mientras que a nivel laboratorio se estableció a 42 psi (4atm) en el reactor con vaso de vidrio Parr de 600 mL, debido a que la presión máxima que se puede utilizar en este reactor de vidrio es de 100 psi ya que se realizarían un gran número de reacciones de polimerización, considerando que estas se repetirían de dos tres veces para corroborar los datos, se decidió bajar la presión de polimerización a 42 psi. La relación  $[Al]/[Zr]$  (co-catalizador/metal de transición) fué disminuida de 2500 a 900, debido a las restricciones en la cantidad disponible de co-catalizador (MAO) a nivel laboratorio, optimizándose ésta última relación hasta 350-400, ya que la variación de la actividad catalítica a este nivel fué mínima de 2.32 Ton PE/molZr\*hr.

(obtenida con la relación [MAO]/[Zr] de 718) a 2.25 Ton PE/molZr\*hr (obtenida con la relación [MAO]/[Zr] de 411).

De acuerdo a lo mencionado anteriormente las condiciones de reacción utilizadas para llevar a cabo las reacciones de homo y copolimerización a nivel laboratorio fueron las siguientes: concentración de pre-catalizador en el reactor de  $4-8 \times 10^{-5}$  mol/L correspondientes a 0.05-0.08 g de pre-catalizador soportado en relación [Al]/[Zr] de 10:1, relación de [MAO]/[Zr] de 350-400:1 en la activación del pre-catalizador, considerando este cambio como una ventaja en el costo del sistema catalítico y como una disminución en el contenido de residuos inorgánicos en los polímeros sintetizados. La temperatura de reacción fué de 70°C en todas las reacciones, utilizando isooctano como disolvente de reacción, sin embargo, las reacciones también se llevaron a cabo en hexano para hacer una comparación de las actividades catalíticas obtenidas de las reacciones por el cambio en el disolvente. Se utilizó 1-hexeno y 1-octeno como co-monómeros al 5, 10 y 20% en peso con respecto al homopolímero producido. La adición del H<sub>2</sub> como agente de transferencia de cadena se hizo simultáneamente con el monómero, en una mezcla previamente preparada a partir de C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de 1250 psi/150psi la mezcla de en el reactor fué de 42 psi y el tiempo de reacción fué de 1 hora.

Es importante mencionar que cada reacción de homopolimerización y copolimerización se realizó por duplicado, además de repetir cada reacción en hexano para observar el efecto del disolvente a esta escala. Las homopolimerizaciones se llevaron a cabo con la finalidad de determinar la cantidad de co-monómero que se adicionaría para realizar las copolimerizaciones y para comparar las características de los materiales por el efecto del co-monómero. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por DSC, FTIR, RMN de <sup>13</sup>C, WAXD y GPC. A continuación se presentan los resultados obtenidos de las reacciones a nivel laboratorio bajo las condiciones mencionadas.

#### **4.2.1 Reacciones de Homopolimerización de Etileno con y sin Hidrógeno**

Esta parte del trabajo consistió en realizar homopolimerizaciones de etileno bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente. Primero se llevó a cabo una reacción de homopolimerización sin utilizar hidrógeno como controlador de peso molecular, utilizando



una relación de [Al]/[Zr] de 900:1, correspondiente a 5ml MAO al 10% en tolueno, el polietileno de alta densidad (HDPE) obtenido, fué caracterizado mediante GPC de alta temperatura para obtener el peso molecular como referencia para las reacciones posteriores. Una vez conocido el peso molecular del HDPE, se agregó una cantidad de hidrógeno al tanque de etileno a una relación de etileno/H<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) de 1250psi/150 psi para observar el efecto en el peso molecular (Mw) y temperatura de fusión (Tm) y cristalización (Tc). Los resultados de las homopolimerizaciones con y sin hidrógeno se presentan en la tabla 4.11

**Tabla 4.11.- Resultados de las homopolimerizaciones de etileno realizadas con y sin H<sub>2</sub> con el sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO**

Experim.	[Al]/[Zr]	PE g	A. Ton PE/molZr.hr	P. g PE/g cat.	Mn x10 <sup>3</sup> g/mol	Mw x10 <sup>3</sup> g/mol	PD (Mw/Mn)
E/sin H <sub>2</sub>	901	18	1.876	405.2	23.6	74.45	2.6
E/con H <sub>2</sub>	916	14.5	1.541	332.7	20.4	53.33	3.1

*Isooctano (200ml), P<sub>C<sub>2</sub></sub>= 42 psi, T=70°C, 600 rpm, t= 1hr y C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1250psi/150psi*

En ésta tabla se puede observar que la actividad y la productividad catalítica utilizando H<sub>2</sub> disminuyeron a este nivel de escalamiento, esto puede ser debido, al efecto del hidrógeno, en donde probablemente las especies catalíticamente activas generadas de las reacciones de transferencia (Zr-H), tengan velocidades de polimerización mayores al sistema original, sin embargo, la disminución en los pesos moleculares fué de aproximadamente 20%. Además se observó un aumento en la polidispersidad del 2.6 a 3.1, lo que hace suponer un incremento en la velocidad de polimerización del sistema con la adición de H<sub>2</sub>, aumentando las reacciones de terminación.

En la tabla 4.12 se presentan los resultados del análisis térmico de los polímeros obtenidos de las reacciones anteriores en las cuales se observa que las temperaturas de fusión y cristalización se mantienen iguales, mientras que la entalpía de fusión ( $\Delta H^{\circ}_m$ ) aumentó por el efecto del H<sub>2</sub>, esto puede ser debido a que por su menor peso molecular las cadenas se ordenan mejor para formar lamelas y a su vez cristales, los cuales requieren de un intervalo de energía mayor para fundirlos. Este efecto se puede observar claramente en el incremento en el grado de cristalinidad al adicionar hidrógeno como controlador de peso molecular.

**Tabla 4.12.-Resultados de DSC del HDPE obtenido con y sin H<sub>2</sub> en la polimerización de etileno con el sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHfAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO.**

Experiment	T <sub>c</sub> °C	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> J/g	% X <sub>c</sub>
E/sin H <sub>2</sub>	118.03	132.89	181.5	57.9
E/con H <sub>2</sub>	117.74	132.48	263.7	74.7

*Isooctano (200 ml), T=70°C, 600 rpm, [cat]= 6.3x10<sup>-5</sup> mol/L, P<sub>C<sub>2</sub></sub>= 42 psi, t=1 hr y C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1250psi/150psi*

Después de determinar la concentración de C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1250psi/150psi) adecuada para llevar a cabo las reacciones de polimerización, se procedió a realizar las copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno a las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, con la finalidad optimizar la relación de MAO que se adiciona como co-catalizador.

#### 4.2.1.1 Optimización de la Relación [MAO]/[Z] en las Copolimerizaciones de Etileno con 1-hexeno

Después de observar el efecto del H<sub>2</sub> sobre el peso molecular en los homopolímeros se llevaron a cabo copolimerizaciones de etileno (a una relación de C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) con 1-hexeno al 5% en peso con respecto a la cantidad en g de HDPE obtenido en las reacciones de copolimerización. En las cuales se varió la relación [Al]/[Zr] de 718 a 411 en la reacción de activación del pre-catalizador, observándose el efecto de la disminución de la cantidad de MAO sobre las actividades catalíticas de las reacciones de copolimerización. Los resultados de estos experimentos se presentan en la tabla 4.13

**Tabla 4.13- Resultados de la copolimerización de etileno (C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) con 1-hexeno al 5% variando la relación [Al]/[Zr].**

MAO (ml)	% 1-hexeno	[Al]/[Zr]	PE g	Ton PE/molZr*hr	P g PE/g cat
5*	0	916	14.5	1.541	332.7
5	5	718	27.8	2.32	500.3
2.5	5	463	17.7	1.9	410.92
3	5	411	28.4	2.25	486.6

*Isooctano (200 ml), T=70°C, 600 rpm, [cat]= 6.3x10<sup>-5</sup> mol/L, P<sub>C<sub>2</sub></sub>= 42 psi, t=1 hr y C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1250psi/150psi.*

\* Homopolimerización

En la tabla 4.13 se muestran los resultados obtenidos de las copolimerizaciones utilizando la mezcla  $C_2/H_2$ . Con respecto a las actividades catalíticas de las copolimerizaciones, se puede observar que al disminuir la relación  $[MAO]/[Zr]$  a 411, ésta disminuye sólo el 3% con respecto a la obtenida al utilizar la relación  $[Al]/[Zr]$  de 718, por lo que se consideró ésta relación como la óptima para llevar a cabo las reacciones de copolimerización a nivel laboratorio. En la tabla 4.13 se observa también que las actividades de las copolimerizaciones son cerca del 30% mayores con respecto a la homopolimerización. Lo anterior es atribuido al efecto del co-monómero, donde se sabe que las  $\alpha$ -olefinas son más nucleofílicas que el etileno aumentando su poder de coordinación y por lo tanto la velocidad de polimerización. Lo anterior se observa aún disminuyendo la cantidad de co-catalizador (MAO). Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados mediante GPC, DSC y Difracción de Rayos-X, estos resultados se presentan en la tabla 4.14

**Tabla 4.14.-Caracterización mediante GPC y DSC de los copolímeros de etileno/1-hexeno al 5% obtenidos con el sistema  $(n-BuCp)_2ZrHfAlH_4/SiO_2/MAO$  a diferentes relaciones  $[MAO]/[Zr]$**

MAO (ml)	[Al]/[Zr]	PE %	$M_n \times 10^{-3}$ g/mol	$M_w \times 10^{-3}$ g/mol	PD (Mw/Mn)
5*	916	14.5	20.45	53.33	3.1
5	718	27.8	13.22	34.99	2.65
2.5	463	17.7	13.34	35.93	2.69
3	411	28.4	10.17	28.07	2.76

Isooctano (200 ml),  $T=70^\circ C$ , 600 rpm,  $[cat]=6.3 \times 10^{-3}$  mol/L,  $P_{C_2}=42$  psi,  $t=1$  hr y  $C_2/H_2=1250$ psi/150psi  
 \* Homopolimerización

En ésta tabla se muestra que los pesos moleculares de los copolímeros de etileno con 1-hexeno disminuyeron entre 10-15% al bajar la relación de  $[MAO]/[Zr]$ , aunque la disminución observada en algunos casos, puede estar todavía en el límite de % de error del método experimental del GPC. También se muestra que la disminución de los pesos moleculares de los copolímeros con respecto a la homopolimerización es del 30%, lo anterior puede ser debido al efecto del transferencia de cadena al co-monómero,

La caracterización de los copolímeros mediante DSC, se presentan también en la tabla 4.14, en donde se observa que las  $T_m$  y  $T_c$  disminuyeron de 4 a 5 grados centígrados al adicionar 5% de 1-hexeno a cualquier relación  $[MAO]/[Zr]$  utilizada. Como último punto se consideró que la relación  $[MAO]/[Zr]$  de 411, se podía seguir utilizando para llevar a cabo las copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno a los diferentes porcentajes de adición de co-monómero 5, 10 y 20% en peso, cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

#### **4.2.2.- Reacciones de Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno (5, 10 y 20% en peso) en Isooctano y Hexano.**

Las reacciones de copolimerización de etileno con 1-hexeno al 5, 10 y 20% en peso, se llevaron a cabo utilizando isooctano y hexano como disolventes a 42 psi de presión de la mezcla de  $C_2/H_2$  (1250psi/ 150psi) a una temperatura de 70°C y una relación  $[MAO]/[Zr]$  de aproximadamente de 400:1 para la activación del pre-catalizador  $(n-BuCp)_2ZrHfAlH_4/SiO_2/MAO$ .

Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados mediante DSC, GPC, WAXD y RMN de  $^{13}C$ . Las densidades no se lograron medir debido a que las películas obtenidas por casting resultaron ser muy quebradizas. Los resultados de de las reacciones de copolimerización de etileno con 1-hexeno se presentan en la tabla 4.15.

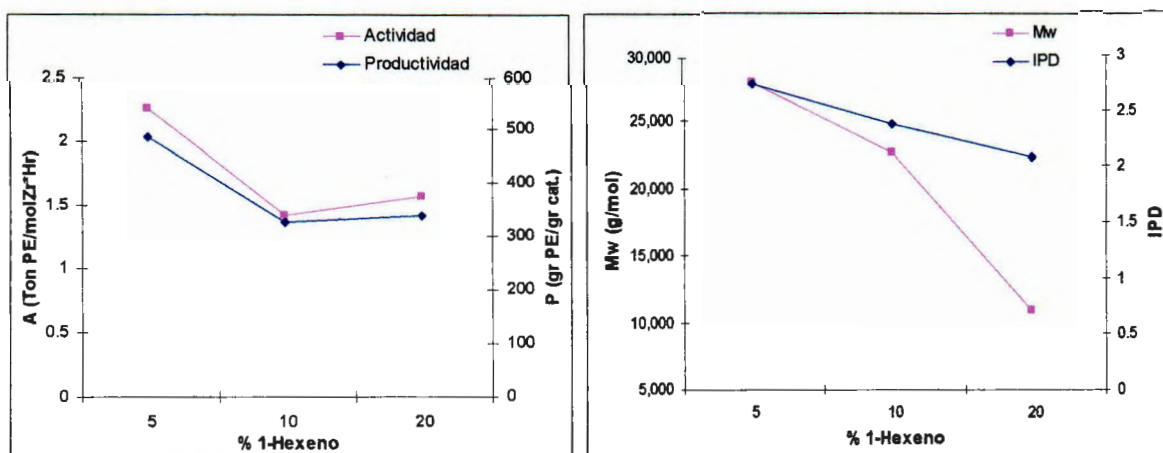
En la tabla 4.15 en general se observa que las actividades catalíticas disminuyeron al incrementar la adición de 1-hexeno en la reacción de copolimerización a relaciones de  $[A]/[Zr]$  entre 350-450:1. Con la adición del 20% en peso de 1-hexeno se observa un ligero incremento en la actividad catalítica de la reacción, sin embargo, se puede considerar que la tendencia es disminuir, si se compara con las copolimerizaciones de menor contenido de 1-hexeno (5, 10%). Lo anterior puede ser atribuido al efecto del co-monómero, en donde a bajas concentraciones (5% de 1-hexeno) la actividad se incrementa como se reportó en la tabla 4.14 y a mayores concentraciones (10 y 20%) la actividad puede disminuir por la transferencia de cadena al co-monómero.

**Tabla 4.15.- Resultados de las copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno llevadas a cabo en isooctano con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$**

% 1-hexeno	[Al]/[Zr]	P gPE/g cat.	A Ton PE/molZr-hr	Mn x10 <sup>3</sup> g/mol	Mw x10 <sup>3</sup> g/mol	IPD (Mw/Mn)
0	916	3327.	1.54	20.45	53.33	3.1
5	411	486.6	2.25	10.17	28.07	2.76
10	342	329	1.42	9.56	22.81	2.39
20	373	340.3	1.57	5.26	11.01	2.09
10*	451	313.9	1.45	7.72	16.74	2.17

Isooctano (200 ml),  $T=70^\circ\text{C}$ , 600 rpm,  $[\text{cat}]=6.3 \times 10^{-5}$  mol/L,  $P_{C_2}=42$  psi,  $t=1$  hr y  $C_2/H_2=1250$ psi/150psi  
\* hexano (200 ml)

En ésta tabla se muestran los pesos moleculares e IPD determinados por GPC, los cuales tienden a disminuir con el incremento del contenido de co-monómero. El último resultado mostrado en la tabla corresponde a la polimerización en hexano bajo las mismas condiciones de reacción, ya que era el único disolvente en mayor cantidad disponible para llevar a cabo posteriormente las reacciones de copolimerización a nivel piloto, por lo que fué necesario probar con éste disolvente a la concentración de co-monómero seleccionada de acuerdo a los resultados. En la figura 4.12 se representa en forma gráfica, los resultados obtenidos de la tabla 4.15. Se puede apreciar una disminución en la actividad y productividad en la copolimerización de etileno/1-hexeno al 10%, con respecto a la actividad mostrada en la copolimerización con adición de 1-hexeno al 5%.



**Figura 4.12.- a) Actividad y Productividades vs porcentaje de adición de 1-hexeno y b) pesos moleculares de los copolímeros e IPD vs porcentaje de adición de 1-hexeno.**

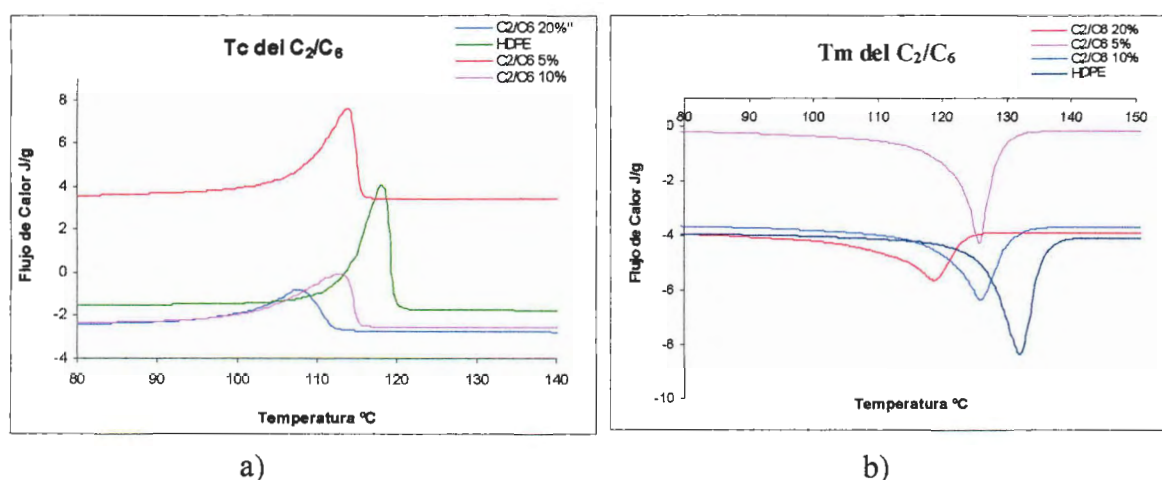
Los resultados anteriores no coinciden con lo observado a nivel de química combinatoria, principalmente debido a que a esta escala se utilizó una relación [MAO]/[Zr] menor. Esta disminución en la concentración de co-catalizador fué establecido con base a los requerimientos de MAO para llevar a cabo el total de experimentos a diferentes escalas. Otro factor que influyó en la disminución de la actividad de estas reacciones, es la presión de polimerización, ya que a esta escala, las reacciones se llevaron a cabo a 42 psi de etileno, a diferencia de las reacciones en el PPR, llevadas a cabo a 100-120 psi de etileno. Una disminución en la presión significa una disminución en la concentración de monómero, por lo que era muy probable una disminución en la actividad del sistema. En cuanto a los pesos moleculares (Fig 4.12b) se pudo apreciar una disminución en éstos, con el incremento en la adición de co-monómeros. Lo anterior era de esperarse de acuerdo a la disminución en actividad observada, al igual que los índices de polidispersidad (IPD) de 2-2.7 debido a los bajos pesos moleculares obtenidos. En la tabla 4.16 se presentan los resultados obtenidos mediante DSC y difracción de rayos-X de los copolímeros de etileno con 1-hexeno a diferentes porcentajes de adición, en los cuales se puede observar que las  $T_m$  disminuyeron al incrementar el contenido de 1-hexeno, así como las entalpías de fusión ( $\Delta H^{\circ}_m$ ). El copolímero obtenido con 10% de hexeno tanto en isooctano como en hexano, muestra una disminución muy pequeña en su  $T_m$ , sin embargo, los  $\Delta H^{\circ}_m$  correspondientes son menores entre 15 y 20 J/g. El copolímero obtenido con 20% de 1-hexeno es el que mostró una mayor disminución en su  $T_m$  (7°C) y  $\Delta H^{\circ}_m$  de (36 J/g) con respecto a la del 5% de 1-hexeno. La disminución en los valores de  $\Delta H^{\circ}_m$  significa que en la parte ordenada del polímero se formaron cristales de menor perfección, por lo que requiere menos energía para fundirlos.

**Tabla 4.16.-Resultados de DSC y % Xc obtenido por difracción de rayos-X de los copolímeros de etileno/1-hexeno.**

% 1-hexeno	$T_c$ °C	$T_m$ °C	$\Delta H^{\circ}_m$ J/g	%Xc
0	117.74	132.48	263.7	74.7
5	113.8	125.66	182.2	66.7
10	113.0	126.12	159.9	64.0
20	107.93	118.85	146.4	60.5
10*	112.67	125.43	169.4	63.8

Isooctano (200 ml),  $T=70^{\circ}\text{C}$ , 600 rpm,  $[\text{cat}] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $P_{C_2} = 42 \text{ psi}$ ,  $t = 1 \text{ hr}$  y  $C_2/H_2 = 1250 \text{ psi}/150 \text{ psi}$   
 \* hexano (200 ml)

Lo anterior coincide con la disminución de la  $T_c$ , por lo que en la tabla 4.16 se observa que la disminución es muy evidente para el copolímero con 20% de 1-hexeno. La figura 4.13 a y b corresponde a los termogramas de los copolímeros de etileno con 1-hexeno (Tabla 4.16) en donde se muestran por separado los termogramas de la temperatura de cristalización (Fig. 4.13a) y fusión (Fig. 4.13b) comparados con los termogramas del HDPE. En ambas figuras se observa un desplazamiento de las curvas hacia menores temperaturas, comparadas con las curvas del HDPE, debido a que las ramificaciones no se logran incorporar completamente en las lamelas para forman esferulitas lo que se representa un impedimento en la formación de cristales. El grado o porcentaje de cristalinidad ( $\%X_c$ ) determinado por difracción de rayos-x, también muestra una disminución al incrementar el porcentaje de adición de co-monómero (Tabla 4.16) por lo que se puede considerar la probable la incorporación de 1-hexeno en las cadenas de polietileno.

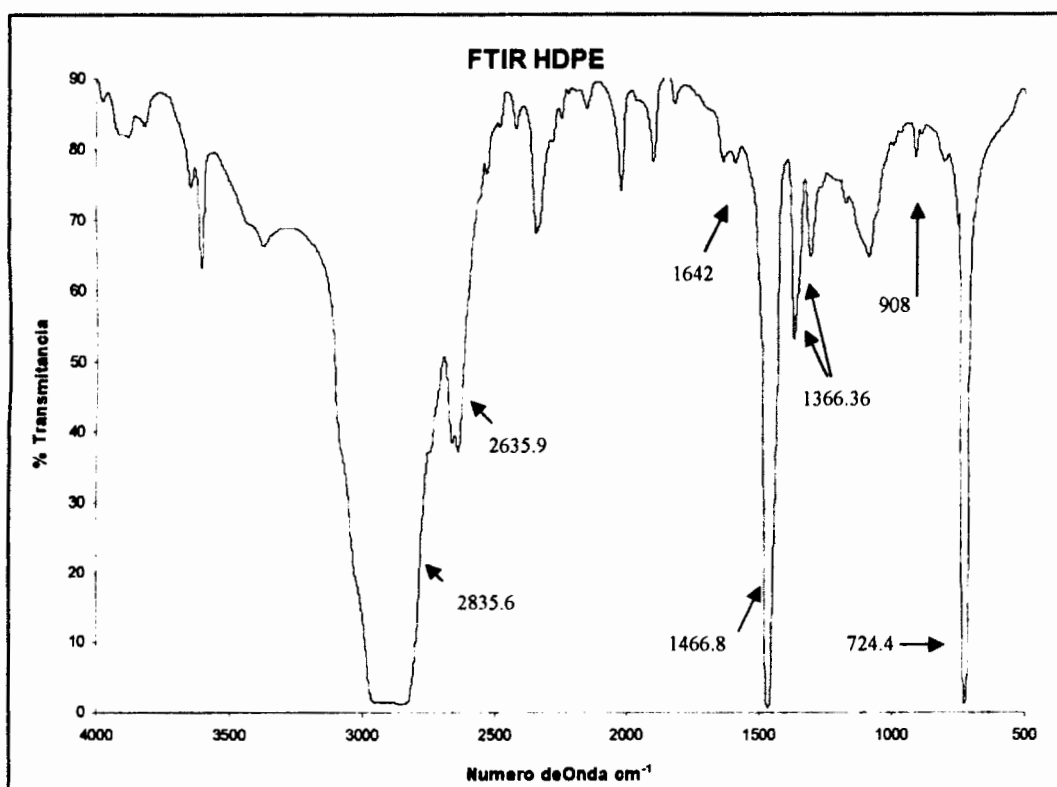


**Figura 4.13.- a) Temperaturas de cristalización ( $T_c$ ) y b) Temperaturas de Fusión ( $T_m$ ) obtenidas por DSC en los copolímeros de etileno/1-hexeno.**

#### 4.2.2.1 Caracterización de Copolímeros de Etileno/1-Hexeno Mediante FTIR

Los copolímeros de etileno/1-hexeno fueron caracterizados por FTIR, comparados con el HDPE obtenido bajo las mismas condiciones. La caracterización de los polímeros y copolímeros de etileno mediante esta técnica proporcionan información sobre la incorporación de los co-monómeros, debido a que se basa en la interacción de la radiación infrarroja con los

átomos que conforman un enlace, generando vibraciones de alargamiento y flexión entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$  de los tipos de enlaces C-C y C-H presentes. En la figura 4.14, 4.15 y 4.16 se presentan los espectros de FTIR del HDPE y de los copolímeros de etileno/1-hexeno al 10% y 20% respectivamente, con la finalidad de comparar las bandas que cambiaron al incorporar el co-monómero. En las figuras 4.14 a 4.16 se pueden observar las bandas anchas y fuertes características de los polietilenos en  $2835.6 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al alargamiento del C-H de los metilenos de la cadena principal. En  $2635.9 \text{ cm}^{-1}$  se presenta alargamiento del enlace C-H de los metilos y a  $1466.8 \text{ cm}^{-1}$  la flexión C-H de los metilenos. En  $1642 \text{ cm}^{-1}$  se detectó una banda de pequeña intensidad, la cual ha sido asignada a los dobles enlaces C=C terminales.

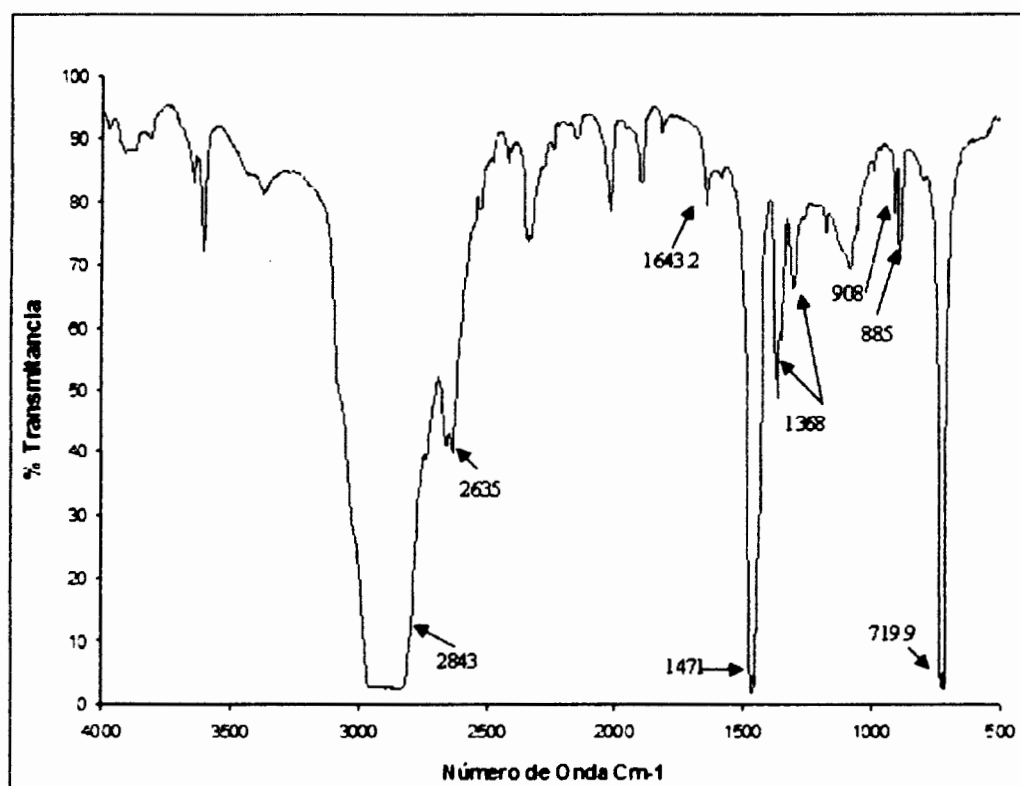


**Figura 4.14.- Espectro de FTIR del polietileno de alta densidad (HDPE) obtenido con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$**

En todas las poliolefinas observadas en este trabajo es normal observar baja concentración de estos enlaces, ya que las reacciones fueron terminadas con  $\text{H}_2$ , por lo que las reacciones de  $\beta$  eliminación se espera que sean mínimas. En  $1366.3\text{-}1303.9 \text{ cm}^{-1}$  se presenta la flexión del C-H de dos metilos en un mismo carbono (Grupo Gem) y en  $908.5$  la flexión fuera del plano del enlace C=C-H de las terminaciones vinilo. La banda débil a  $885 \text{ cm}^{-1}$  pertenece a las flexiones

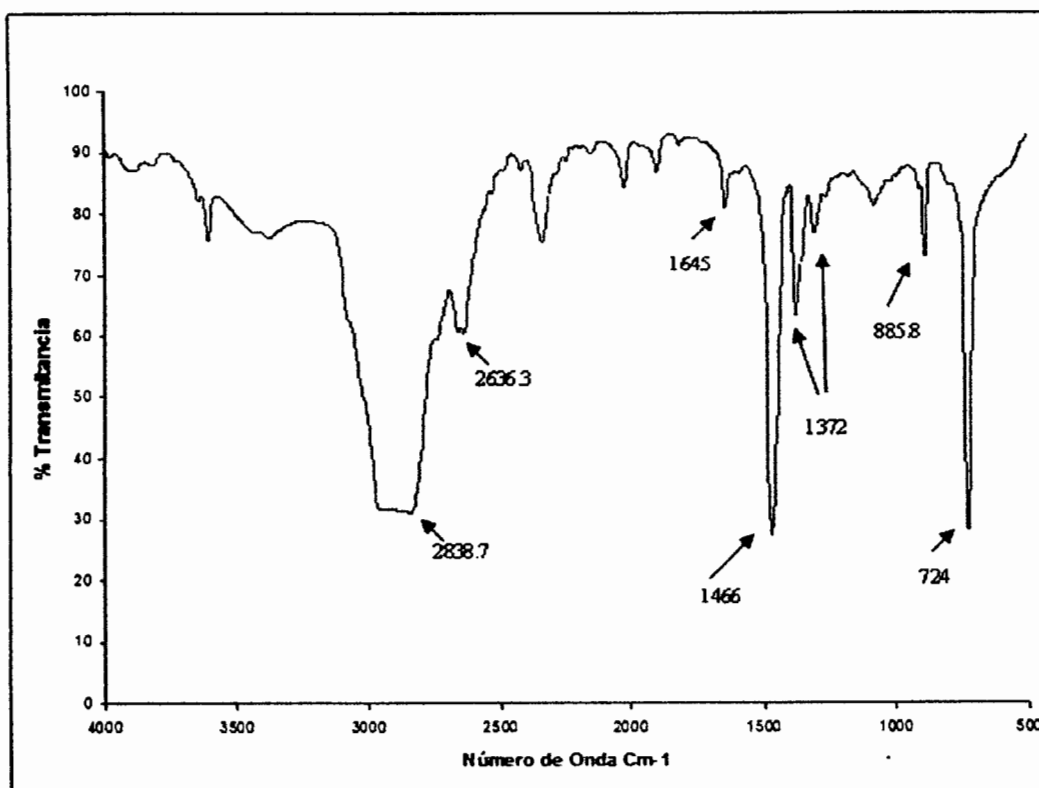


del enlace C-H de las ramificaciones presentes y finalmente en  $724.4\text{ cm}^{-1}$  se presenta el rocking correspondiente a más de 7 metilenos consecutivos. <sup>[44]</sup>



*Figura 4.15.- Espectro de FTIR del copolímero C<sub>7</sub>/C<sub>6</sub> al 10% obtenido con el sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHfAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO*

Para copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas la intensidad de las bandas en  $885\text{ cm}^{-1}$  corresponde al aumento del contenido de ramificaciones en los polietilenos. <sup>[15]</sup> Mediante esta técnica se logró realizar una relación de absorbancias entre las bandas de  $2635\text{ cm}^{-1}$  y las bandas de  $885\text{ cm}^{-1}$ , encontrando que el porcentaje de transmittancia aumenta para la señal de  $885\text{ cm}^{-1}$  al incrementar la adición de co-monómero. Lo anterior ayudó a comprobar que las bandas a  $885\text{ cm}^{-1}$  aumentan por la presencia de ramificaciones en los copolímeros de etileno/1-hexeno.



**Figura 4.16.- Espectro de FTIR del copolímero  $C_2/C_6$  al 20% obtenido con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$**

#### 4.2.2.2 Caracterización de Copolímeros de Etileno/1-Hexeno Mediante RMN de $^{13}\text{C}$

Los copolímeros de etileno/1-hexeno se caracterizaron mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ , para comprobar la incorporación de co-monómero en las reacciones llevadas a cabo a nivel laboratorio. El HDPE y los copolímeros de etileno/1-hexeno, se disolvieron en tetracloroetileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) a  $80^\circ\text{C}$  por 5 min y los espectros fueron obtenidos utilizando un capilar con benceno deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) como referencia interna. En la figura 4.17 se muestra la representación esquemática de las ramificaciones del copolímero etileno/1-hexeno ( $C_2/C_6$ ) y la nomenclatura utilizada en la literatura para la asignación de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  que se presentan en las figuras 4.18 y 4.19, correspondientes a los copolímeros sintetizados con 10 y 20% en peso respectivamente.

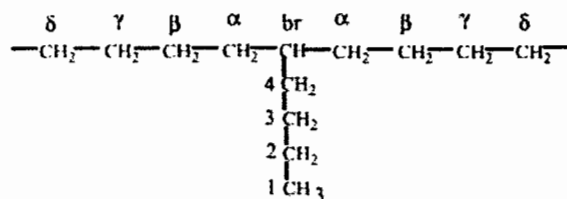


Figura 4.17.- Representación esquemática de la estructura del copolímero de etileno/1-Hexeno (C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>).<sup>[40]</sup>

En la figura 4.18 se muestra el espectro de RMN de <sup>13</sup>C del copolímero C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> (10%), en el que se muestra una ampliación de 5 a 45 ppm, en donde se observan las señales correspondientes a las ramificaciones de cuatro carbonos, provenientes del co-monómero (1-hexeno), además de las señales de la cadena principal del polietileno, cercanas a las ramificaciones (C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub> y C<sub>γ</sub>). Las señales fueron asignadas de acuerdo a lo reportado para copolímeros de etileno/1-hexeno sintetizados con catalizadores metallocenos.<sup>[40,57-59]</sup>

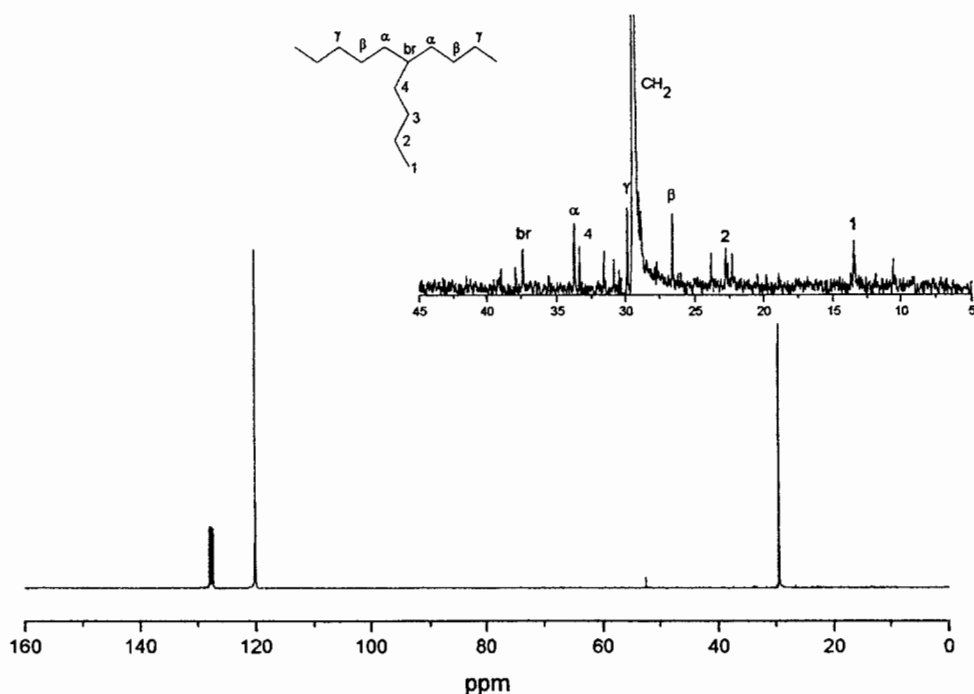
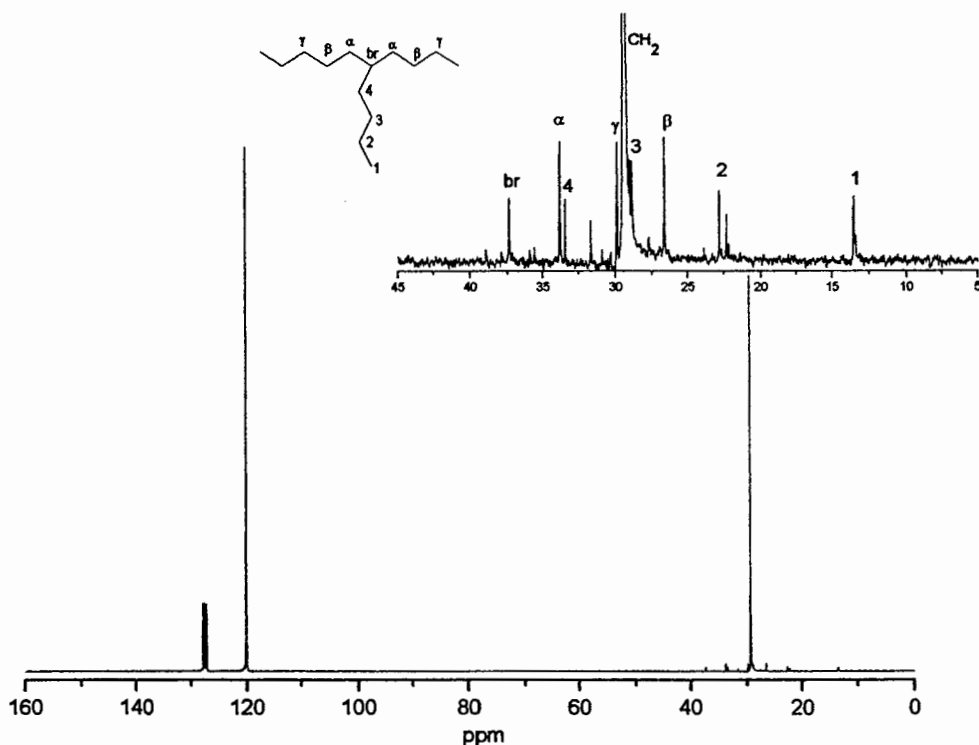


Figura 4.18.-Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100°C, 300MHz) del copolímero C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> (10%) obtenido con el sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHfAlH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/MAO (10:1)

En la región expandida, los carbonos α, β y γ de la cadena hidrocarbonada cercanos a una ramificación, se observan en 33.5, 26 y 30 ppm, respectivamente. La señal del carbono

terciario (br) fué asignada en 37 ppm, las señales correspondientes a la ramificación se asignaron en 13.5 ppm para los metilos terminales ( $C_1$ ), 23 ppm para los  $CH_2$  adyacentes ( $C_2$ ) y en 33.5 ppm el ( $C_4$ ), adyacente al carbono terciario de la cadena principal (br). La señal del  $C_3$  de la ramificación, se considera que queda traslapada con las señales del  $CH_2$  del polietileno. En la figura 4.19 se presenta el espectro de RMN de  $^{13}C$  del copolímero de  $C_2/C_6$  al 20% de adición de 1-hexeno. En el cual también se pueden observar las señales características de los carbonos  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$  y  $C_\gamma$  de la cadena principal cercanos a las ramificaciones, estas señales se presentan en 33.5, 26 y 30 ppm, mientras que la señal del carbono terciario aparece a 37 ppm. La señal a 13.5 ppm corresponde a los metilos terminales  $C_1$  de las ramificaciones, a 23 ppm para los carbonos adyacentes ( $C_2$ ) y en 33.5 ppm para el  $C_4$  adyacentes al carbono (br). La señal para  $C_3$  se considera que queda traslapada con las señales de los  $CH_2$  de la cadena principal.



**Figura 4.19.-Espectro de RMN de  $^{13}C$  ( $C_2Cl_2/C_6D_6$ , 100°C, 300MHz) del copolímero  $C_2/C_6$  (20%) obtenido con el sistema  $(n-BuCp)_2ZrHfH_4/SiO_2/MAO$  (10:1)**

La incorporación de co-monómero en los copolímeros, se determinó integrando la señal de los  $CH_2$  de la cadena principal, entre 28 y 29 ppm, la cual está relacionada a la señal  $C_2$  ( $CH_2$ ) del

co-monómero incorporado. Los resultados de las integraciones mostraron contenidos de 0.45% y 0.68% mol de co-monómero para la adición de 10 y 20% de 1-hexeno respectivamente.

#### 4.2.3 Copolimerización de Etileno con 1-Octeno en Isooctano y Hexano.

Las reacciones de copolimerización de etileno con 1-octeno, fueron llevadas a cabo bajo las mismas condiciones de reacción que las copolimerizaciones de etileno/1-hexeno a tres porcentajes de adición de co-monómero (5, 10 y 20% en peso) a una temperatura de 70°C, en isooctano y hexano (reacción seleccionada) utilizando la misma relación C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1250 psi/150 psi) para el control del peso molecular, a 600 rpm y a una presión de 42 psi de la mezcla de C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados mediante DSC, GPC, WAXD, RMN de <sup>13</sup>C y FTIR. En la tabla 4.17 se presentan los resultados de las actividades y productividades catalíticas, los pesos moleculares e IPD de los copolímeros de etileno/1-octeno.

**Tabla 4.17.-Copolimerizaciones de etileno/1-octeno con el sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHfH<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>MAO.**

% octeno	Al/Zr	PE g	For PE/molZr-h	P g PE/g cat	M <sub>w</sub> x 10 <sup>-3</sup> g/mol	M <sub>w</sub> x 10 <sup>-3</sup> g/mol	IPD (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
0	916	14.5	1.541	332.7	20.4	53.3	3.1
5	356	15.5	1.07	231.3	10.1	23.1	2.28
10	468	19.6	1.78	299.9	11.0	26.3	2.39
20	393	15.3	1.16	203.3	9.3	22.2	2.4
10*	317	10.9	0.67	113	14.2	33.4	2.35

Isooctano (200 ml), T=70°C, 600 rpm, [cat]= 6.3x10<sup>-3</sup> mol/L, P<sub>C<sub>2</sub></sub>= 42 psi, t=1 hr y C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1250psi/150psi.  
\* hexano (200 ml)

En la tabla 4.17 se puede observar que la copolimerización con 10% de 1-octeno, llevada a cabo en isooctano fué la que mostró la mejor actividad y productividad catalítica. Al igual que en las copolimerizaciones con 1-hexeno (10%), las reacciones con 1-octeno (10%) mostraron menor actividad en comparación con la del homopolímero. La disminución fué todavía mayor para la prueba aislada en hexano (con 10% 1-octeno) observando una disminución en su actividad del 65%, con la correspondiente del homopolímero. Lo anterior es común de

observar en co-monómero de mayor peso molecular como el 1-octeno, donde los efectos estéricos pueden tener más influencia que la nucleofilicidad de la olefina, disminuyendo su capacidad de coordinación y por lo tanto la actividad del sistema. Las variaciones de la actividad y pesos moleculares con respecto a la adición de 1-octeno, están representados en forma gráfica en la figura 4.20 a y b, en donde se observa que la mayor actividad se obtuvo en la reacción de 1-octeno (10%) obtenidas en isooctano. En la tabla 4.17 también se puede observar que los pesos moleculares de las copolimerizaciones disminuyeron aproximadamente 50% con respecto al correspondiente peso del homopolímero, al igual que los índices de polidispersidad, lo cuál era de esperarse de acuerdo a la disminución en la actividad observada.

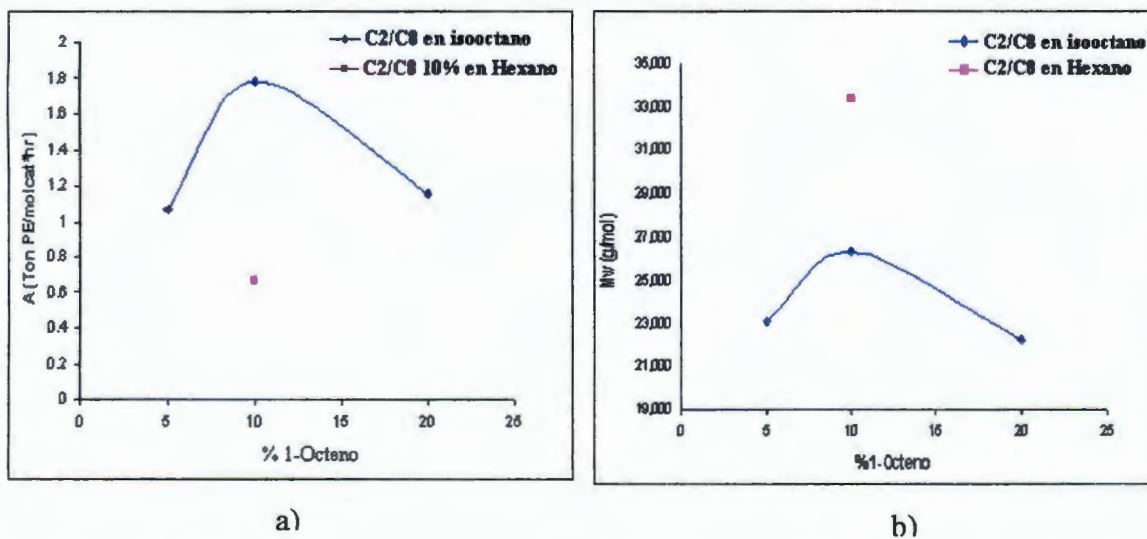


Figura 4.20.- Resultados de a) Actividades catalíticas y b) Pesos moleculares de los copolímeros de  $C_2/C_8$

En la figura 4.20 se presenta en forma gráfica los resultados presentados en la tabla 4.17, en las que se muestran también los valores obtenidos para la reacción en hexano, donde en este caso, aunque la actividad disminuyó considerablemente, el peso molecular (Mw) fué más alto que en las reacciones en isooctano, lo que refleja la importancia de la polaridad del medio en el sistema catalítico.

En la tabla 4.18 se muestran las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ) así como el porcentaje de cristalinidad ( $\%X_c$ ) determinado por difracción de rayos-X, para los copolímeros sintetizados a diferentes concentraciones de 1-octeno.

**Tabla 4.18.- Caracterización por DSC y  $\%X_c$  de los copolímeros de etileno/1-octeno obtenidos con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4/\text{SiO}_2\text{MAO}$**

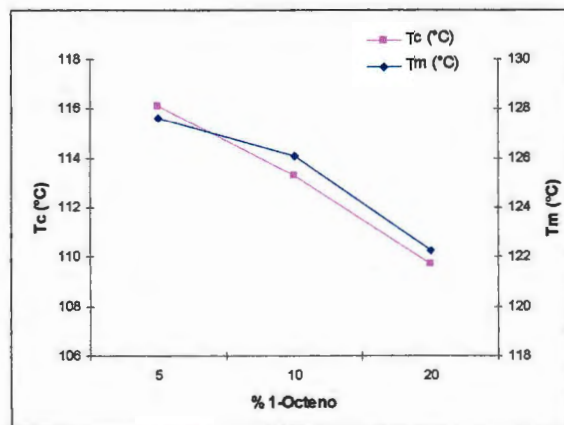
$\%$ 1-octeno	$T_c$ °C	$T_m$ °C	$\Delta H^{\circ}_m$ J/g	$\%X_c$
0	117.74	132.89	181.5	74.7
5	116.18	127.69	169.2	57.4
10	113.36	126.14	154.3	46.2
20	109.76	122.32	119.4	45.3
10*	114.57	126.78	162.9	56.5

*Isooctano (200 ml),  $T=70^\circ\text{C}$ , 600 rpm,  $[\text{cat}]=6.3 \times 10^{-5}$  mol/L,  $P_{C_2}=42$  psi,  $t=1$  hr y  $C_2/H_2=1250$ psi/150psi  
\* hexano (200 ml)*

En la tabla 4.18 observa claramente que las  $T_m$  y  $T_c$ , disminuyen al aumentar el contenido de 1-octeno, así como el grado de cristalinidad ( $\%X_c$ ). Las entalpías de fusión  $\Delta H^{\circ}_m$  también presentan una disminución considerable con respecto al incremento en la adición del comonomero, por lo que los resultados anteriores pueden ser considerados como indicio de la incorporación de 1-octeno en los polímeros usando isooctano como disolvente.

Las  $T_m$  y  $T_c$ , así como el  $\Delta H^{\circ}_m$  del copolímero obtenido en hexano, también mostraron disminución en sus valores, comparables al copolímero obtenido con 5 % de 1-octeno.

En la figura 4.21 se graficaron los valores de  $T_m$  y  $T_c$  con respecto al contenido de comonomero, observando la tendencia a la disminución mencionada anteriormente.



**Figura 4.21.- Resultados de DSC de los copolímeros de  $C_2/C_8$  en isooctano.**

#### 4.2.3.1 Caracterización de los Copolímeros de Etileno/1-Hexeno Mediante FTIR

Los copolímeros de  $C_2/C_8$  al 10 y 20% de adición de co-monomero, fueron caracterizados mediante FTIR, comparando con el correspondiente espectro del HDPE, obtenido bajo las mismas condiciones, mostrado en la figura 4.14, el cual fué discutido en la sección 4.2.2.1, en donde la vibración C-H proveniente de una ramificación, se presenta en  $885\text{ cm}^{-1}$ , como una banda débil.

En las figuras 4.22 y 4.23 correspondientes a los FTIR de los copolímeros obtenidos con 10 y 20% de adición de 1-octeno, se observa que la señal débil en  $885\text{ cm}^{-1}$  crece con el aumento del contenido de co-monomero, lo cual fué comprobado con la relación del porcentaje de transmitancia de la señal de  $885\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la de  $2635\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[44]</sup>



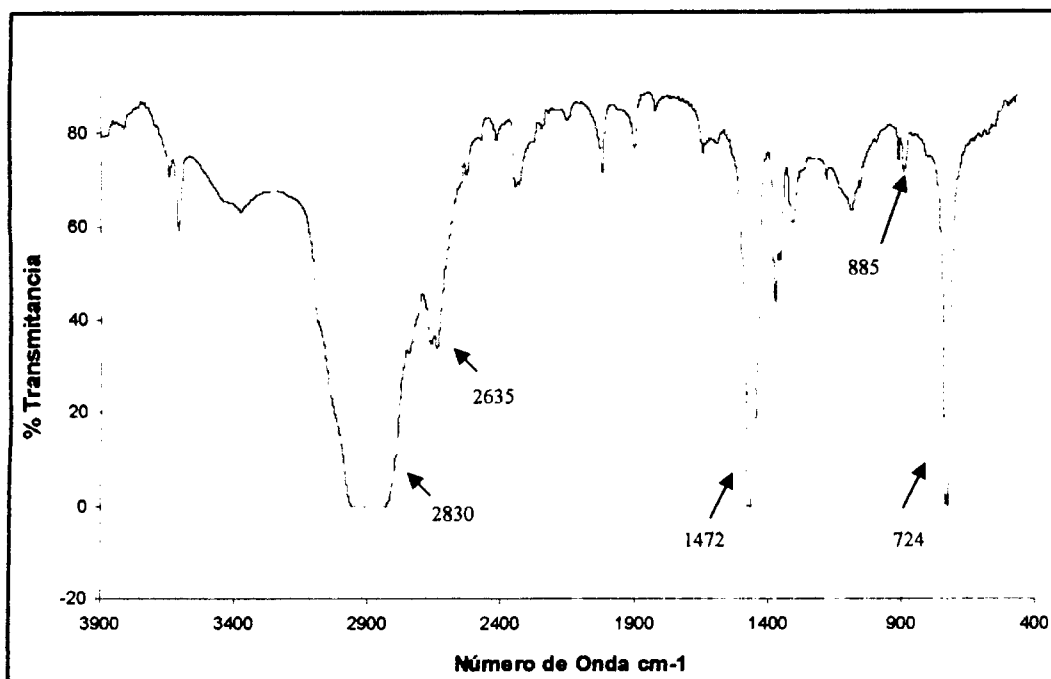


Figura 4.22.-Espectro FTIR del copolímero  $C_7/C_8$  (10%) sintetizado con el sistema  $(n-BuCp)_2ZrHfAlH_4/SiO_2/MAO$

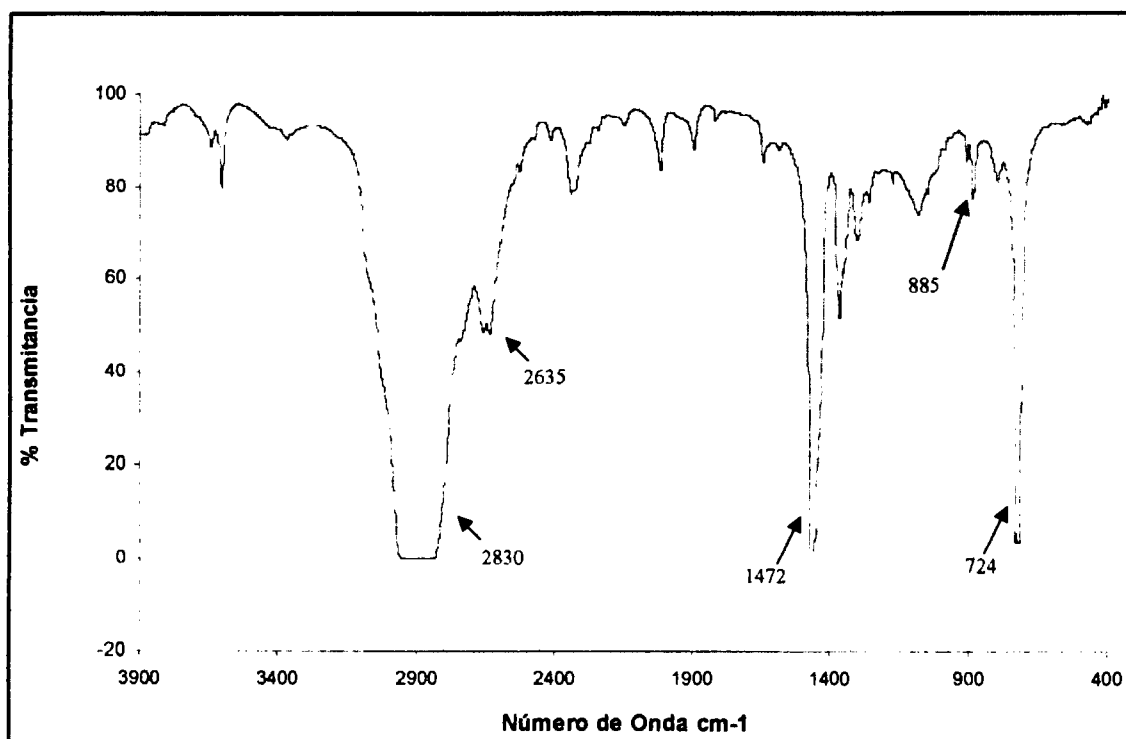
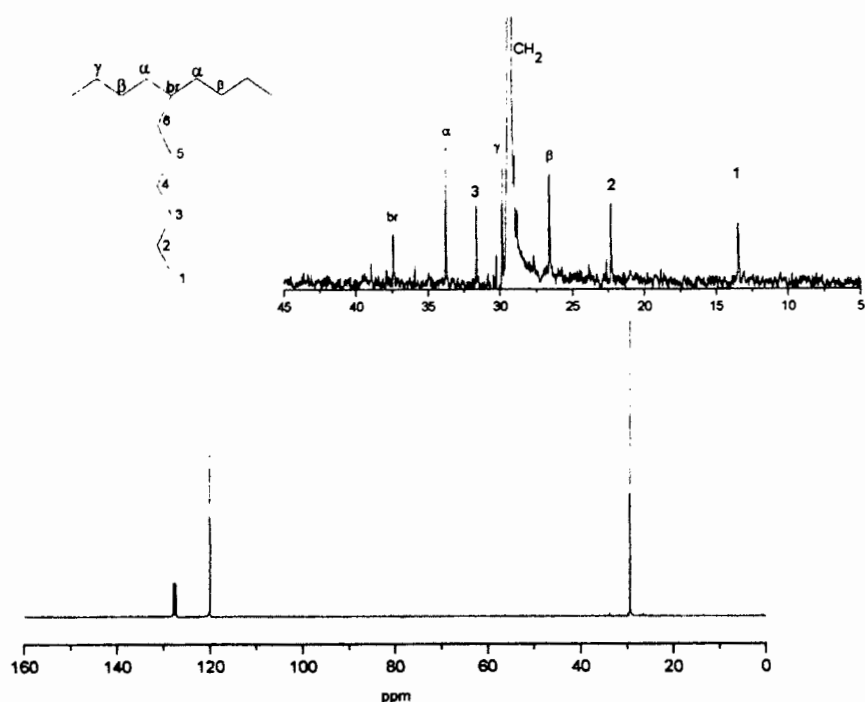


Figura 4.23- Espectro FTIR del copolímero  $C_7/C_8$  (20%) obtenido mediante el sistema  $(n-BuCp)_2ZrHfAlH_4/SiO_2/MAO$





**Figura 4.25.- Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  del copolímero  $\text{C}_7/\text{C}_8$  10%**

La figura 4.26 muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del copolímero de etileno/1-octeno obtenido con la adición de 20% de 1-octeno. También se muestra una ampliación del espectro de 5 a 45 ppm, en donde se observan las señales correspondientes a las ramificaciones de los carbonos provenientes del co-monómero (1-octeno), además de las señales  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$  y  $\text{C}_\gamma$  de la cadena principal del polietileno, cercanas a las ramificaciones.

En la región ampliada, se muestran los carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  de la cadena hidrocarbonada cercanos a una ramificación, estos aparecen en 33.5, 26 y 30 ppm, respectivamente. La señal del carbono terciario fue asignada en 37 ppm (br), las señales correspondientes a la ramificación se asignaron en 13.5 ppm para los metilos terminales ( $\text{C}_1$ ), 23 ppm para los  $\text{CH}_2$  adyacentes ( $\text{C}_2$ ) y en 33 ppm el  $\text{C}_3$ . Al igual que en el espectro anterior, las señales de los carbonos 4, 5 y 6 pueden estar traslapados con señales del  $\text{CH}_2$  de la cadena principal y los carbonos  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$  y  $\text{C}_\gamma$ .

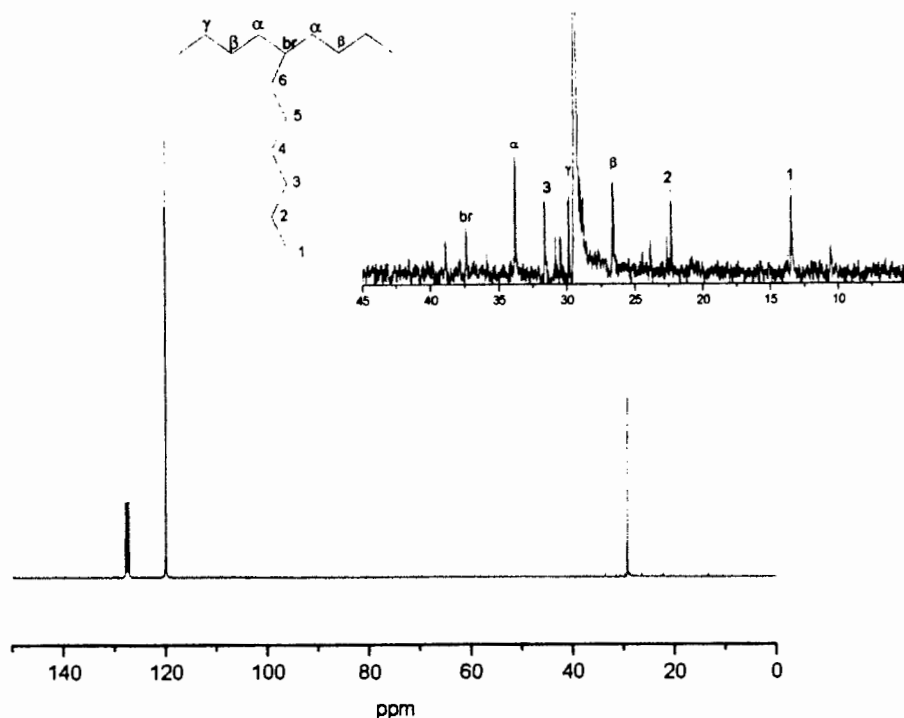


Figura 4.26.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del copolímero de  $\text{C}_7/\text{C}_8$  20%

La incorporación de co-monómero en los copolímeros se determinó mediante ésta técnica relacionando las integrales de la señal de los metilos de la cadena principal con los metilenos  $\text{C}_2$  de la ramificación de 1-octeno. De acuerdo a lo anterior, el contenidos de 1-octeno calculado por RMN para los copolímeros sintetizados con 10 y 20% de 1-octeno fué de 0.72 y 1.31% mol respectivamente.

#### 4.3 Reacciones de Polimerización y Copolimerización de Etileno/ $\alpha$ -olefinas a Nivel Piloto en Reactor de 5 gal con el Sistema $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ .

En ésta sección se presentan los resultados obtenidos de las reacciones de homopolimerización y copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas (1-hexeno,  $\text{C}_6$  y 1-octeno  $\text{C}_8$ ) a nivel piloto. Estas reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr de 5 gal, descrito en la parte experimental. En ésta serie de reacciones, las condiciones que se modificaron con respecto a las condiciones a

nivel laboratorio fueron la presión de etileno y la relación [MAO]/[Zr] para la activación del pre-catalizador. En este reactor las polimerizaciones pudieron ser llevadas a cabo a mayor presión (110 psi de C<sub>2</sub>) de acuerdo a las actividades catalíticas obtenidas a nivel de química combinatoria a presiones entre 100-120 psi de etileno, a una temperatura de 70°C. La relación [MAO]/[Zr] utilizada a nivel piloto fué de 1000:1 correspondiente a 46.5 ml de metilaluminoxano modificado (MMAO) como co-catalizador, considerando el 0.011% de humedad en el disolvente, obtenido mediante titulación Karl Fisher. Se utilizaron 7 Lts de hexano como disolvente de reacción, considerando éste como suficiente para poder mantener una buena agitación en el sistema y obtener la cantidad necesaria de material para evaluar sus propiedades físicas y mecánicas. Se utilizó una concentración de pre-catalizador de  $7.33 \times 10^{-5}$  mol Zr, una mezcla de etileno/hidrógeno 1250/150 psi como relación de (C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) y relaciones de co-monómero (1-hexeno y 1-octeno) de 10 y 20% en peso con respecto al homopolímero producido. Al igual que en las reacciones a nivel laboratorio el H<sub>2</sub> se introdujo mezclado con el etileno, utilizando la misma mezcla C<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1250psi/150 psi).

En ésta serie de reacciones, también se llevó a cabo la homopolimerización de etileno, bajo las condiciones descritas, con la finalidad de calcular la cantidad de co-monómero a adicionar y comparar las características químicas y fisicoquímicas del HDPE obtenido a ésta escala. El homopolímero y los copolímeros sintetizados fueron caracterizados mediante DSC, GPC, Difracción de Rayos-X, FTIR, RMN de <sup>13</sup>C y su densidad se determinó mediante columna de gradiente. También se evaluaron las propiedades reológicas mediante reometría capilar, se procesaron y maquinaron probetas para evaluar las propiedades fisico-mecánicas como flexión y tensión-elongación. A continuación se presentan los resultados de actividad y productividad catalítica mostrada por el sistema catalítico a esta escala y la caracterización de los polímeros y copolímeros obtenidos.

#### **4.3.1 Homopolimerización y Copolimerización de Etileno con 1-Hexeno y 1-Octeno a Nivel Piloto.**

Las reacciones obtenidas a esta escala, se llevaron a cabo bajo las condiciones descritas anteriormente. Cabe mencionar que no fué posible llevar a cabo las reacciones por duplicado, debido la cantidad de catalizador requerido.

En la tabla 4.19 se muestran las actividades y productividades obtenidas en las reacciones de copolimerización de etileno con C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub> utilizando 10 y 20% en peso de los co-monómeros con respecto al homopolímero, obtenido bajo las mismas condiciones. En las reacciones de copolimerización, las actividades y productividades catalíticas aumentaron al incrementar el porcentaje y tipo de co-monómero, observando mayor actividad en la reacción con 1-octeno al 20%. Se observó que la actividad de la copolimerización al 10% de 1-hexeno disminuye un 8.4 % con respecto a la del homopolímero, pero en general se presenta un incremento en las actividades y productividades de las reacciones con la adición del co-monómero. Cabe mencionar que la tendencia de las copolimerizaciones que se presentan en ésta tabla es igual a la que mostraron las reacciones llevadas a cabo a nivel de química combinatoria a 120 psi de presión de C<sub>2</sub> (Tabla 4.6 sección 4.1.1.5)

**Tabla 4.19.-Resultados de las reacciones de polimerización y copolimerización de etileno con 1-hexeno y 1-octeno**

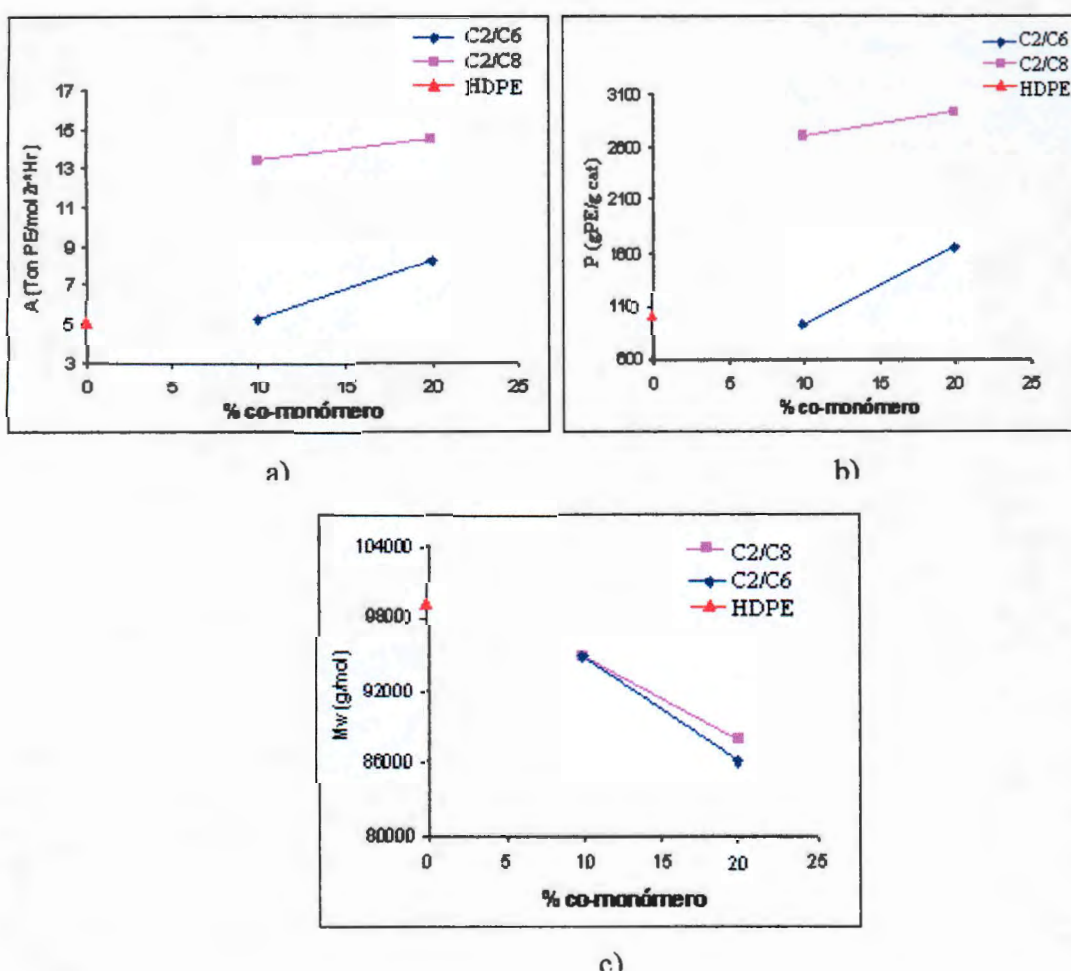
Muestra	% Co- monómero	PE g	A Ton/molZr-hr	g PE/g cat	Mn g/mol	Mw x 10 <sup>3</sup> g/mol	PI Mw/Mn
HDPE	0	410.2	5.12	1032.2	35.7	99.1	2.78
C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub>	10	350.1	4.69	945.2	309	94.8	3.06
C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub>	20	597.4	8.30	1673.9	28.2	86.1	3.05
C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	10	871.4	13.47	2713.8	33.2	94.7	2.85
C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	20	1087.6	14.58	2936.8	28.5	87.9	3.09

Hexano= 7L, T=70°C, 500rpm,  $7.33 \times 10^{-3}$  mol Zr, [MMAO]/[Zr]= 45.5 ml (1000:1), P<sub>C<sub>2</sub></sub>=110Psi y

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1250psi/150psi

En la tabla 4.19, también se puede observar, que los pesos moleculares de los copolímeros disminuyen aproximadamente un 10% con respecto al del HDPE al incrementar el porcentaje de co-monómero tanto en 1-hexeno como 1-octeno. Lo anterior puede ser atribuido al efecto de transferencia de cadena al co-monómero, ya que no se observan disminuciones en las actividades catalíticas. La tendencia de este comportamiento se representó en forma gráfica en las figuras 4.27 a y b. La tendencia de las reacciones, a este nivel de escalamiento, mostró ser parecida a lo observado a nivel de química combinatoria en la sección 4.1.1.5 (Tabla 4.6) en

donde se observa que los pesos moleculares disminuyeron al incrementar el porcentaje y al cambiar el tipo co-monómero (Fig. 4.27 c). Los índices de polidispersidad (IPD), se encuentran en el rango de 2.78-3.09, los cuales muestran ser más altos que los obtenidos a nivel laboratorio, esto puede ser debido a que el co-catalizador, MMAO (modified MAO), utilizado a nivel piloto contiene diferentes ligantes tri-isobutilo y trimetilo, lo cual puede influir en el sistema catalítico, promoviendo la formación de más de una especie activa, lo que podría originar una mezcla de copolímeros.



**Figura 4.27.- Resultados de las reacciones de homo y copolimerización de C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>/C<sub>8</sub> a nivel piloto.**

En la tabla 4.20 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del homopolímero y copolímeros de C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>/C<sub>8</sub> mediante DSC, Difracción de rayos- X y densidad la cual fué determinada mediante el método de columna de gradiente.

**Tabla 4.20.-Caracterización de los copolímeros C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>/C<sub>8</sub> obtenidos por DSC, difracción de rayos-X y densidad.**

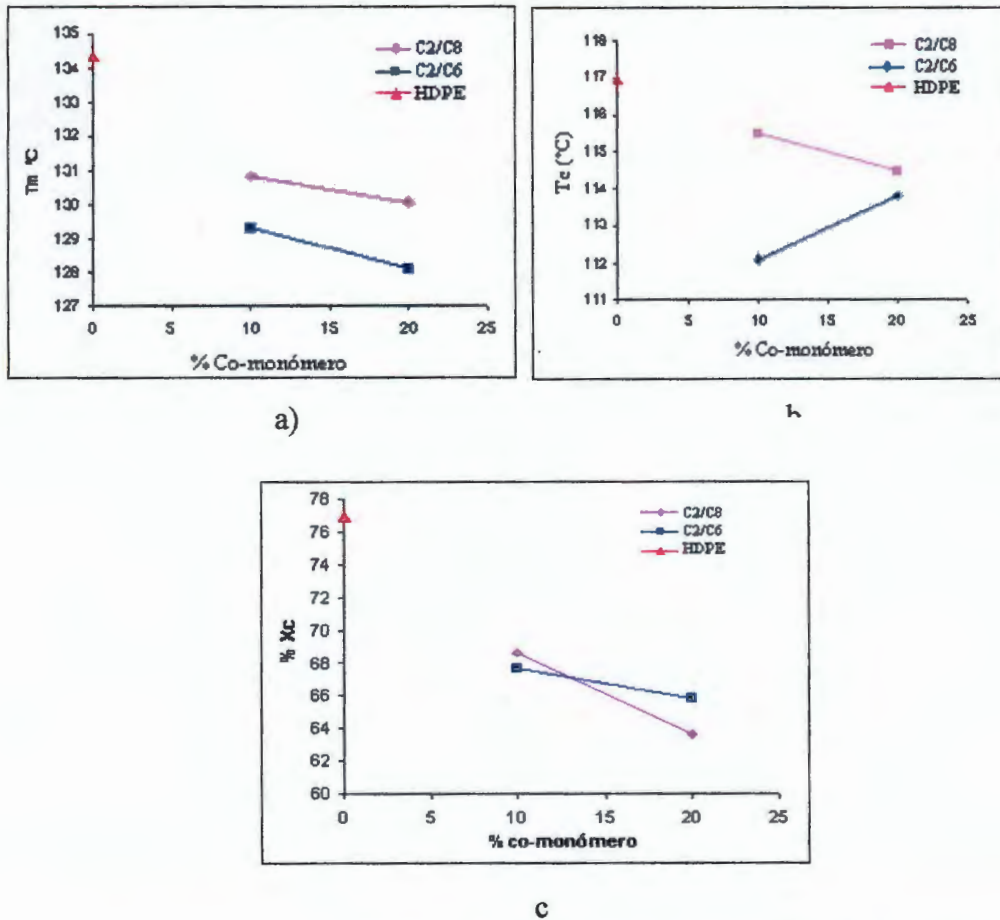
Muestra	% Co-monomero	T <sub>c</sub> °C	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sup>o</sup> <sub>m</sub> J/g	%X <sub>c</sub>	Densidad g/cc
HDPE	0	116.94	134.31	193.5	76.9	0.956
C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub>	10	112.11	129.32	140	67.7	0.951
C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub>	20	113.82	128.1	154.6	65.8	0.949
C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	10	115.5	130.84	172.4	68.6	0.944
C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	20	114.48	130.08	154.9	63.6	0.943

*Hexano= 7L, T=70°C, 500rpm, 7.33x10<sup>-3</sup>mol Zr, MMAO= 45.5 ml (1000:1), P<sub>C<sub>2</sub></sub>=110Psi y*

*C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1250psi/150psi*

En esta tabla se puede observar que al igual que los materiales obtenidos a escalas menores de reacción, las T<sub>m</sub> y T<sub>c</sub> no muestran grandes cambios. Los copolímeros C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> disminuyen alrededor de 5°C al incrementar el porcentaje de 1-hexeno, mientras que en los copolímeros de C<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>, no hay variación de ésta al incrementar el porcentaje de 1-octeno. Los cambios son más evidentes en la energía requerida para la fusión de la parte cristalina de los copolímeros sintetizados, donde se puede ver que las ΔH<sup>o</sup><sub>m</sub> disminuyen en comparación con la ΔH<sup>o</sup><sub>m</sub> del HDPE, la disminución de esta variable fué del 20-27% para los copolímeros de C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>, y del 11-20% para los copolímeros de C<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>. Aunque las propiedades térmicas (T<sub>m</sub> y T<sub>c</sub>) y físicas (densidad) de los copolímeros obtenidos, muestran sólo una ligera variación con el porcentaje de adición de co-monomero. El grado de cristalinidad (%X<sub>c</sub>) determinado por difracción de rayos-X (Tabla 4.20) muestra disminuciones de 8 a 13 % para los copolímeros obtenidos con respecto al %X<sub>c</sub> del HDPE, sintetizado bajo las mismas condiciones.





**Figura 4.28.- Resultados de la caracterización de las reacciones de homo y copolimerización de etileno con C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub> a nivel pilot.**

La densidad de los materiales también muestra solo ligeras disminuciones en sus valores reportados en la tabla 4.20, sin embargo, el orden de disminución mostrado, fué de acuerdo a lo esperado en cuanto al contenido y tamaño de ramificación de los copolímeros, por lo que el contenido con 20% de 1-octeno, muestra la densidad más baja (0.943 g/cc) comparado con el correspondiente HDPE (0.956 g/cc)

En la figura 4.28 a, b y c se representa el comportamiento de la T<sub>m</sub>, T<sub>c</sub> y %X<sub>c</sub> respectivamente de los copolímeros obtenidos con respecto al % de adición de co-monomero. En las gráficas se observa como es de esperarse una tendencia a la disminución de estos parámetros, con el aumento en la adición de co-monomero.

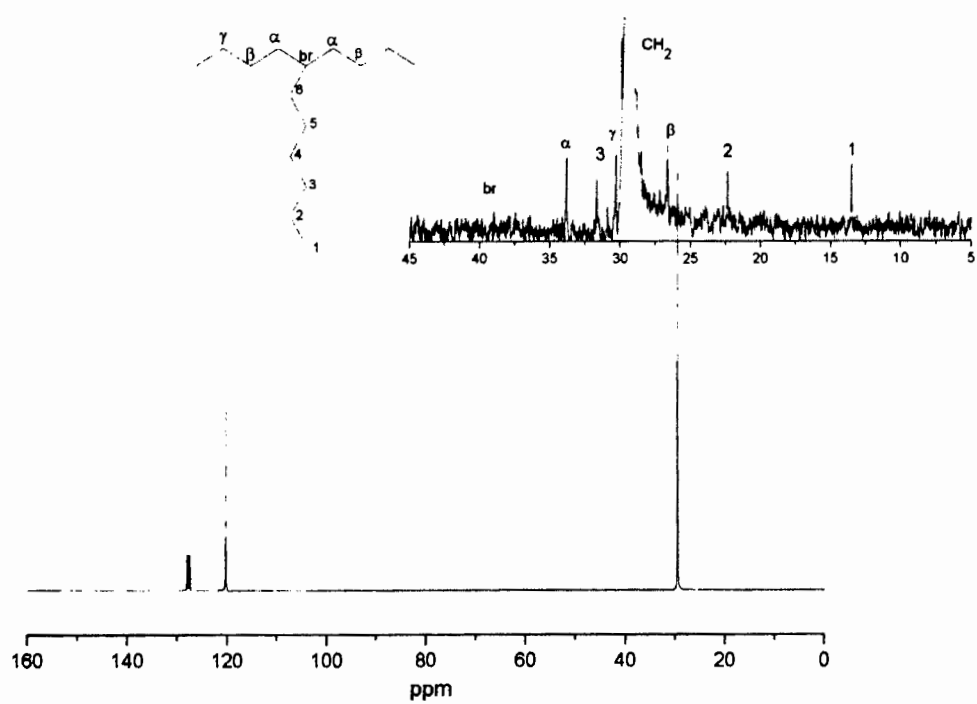
El estudio del comportamiento térmico de los copolímeros obtenidos en este trabajo así como la determinación de sus densidades y porcentaje de cristalinidad indican que la incorporación de co-monómero puede ser muy baja, por lo que los copolímeros se caracterizaron químicamente por RMN de  $^{13}\text{C}$ , para comprobar la presencia de co-monómero.

#### **4.3.1.1 Caracterización de los Copolímeros $\text{C}_2/\text{C}_6$ y $\text{C}_2/\text{C}_8$ Obtenidos a Nivel Piloto Mediante RMN de $^{13}\text{C}$**

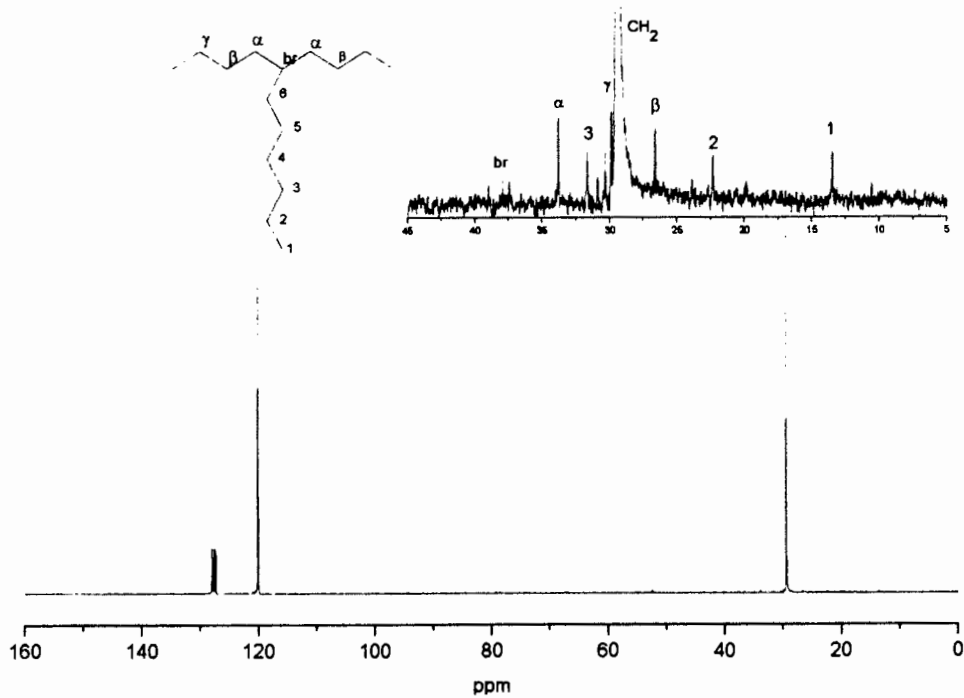
Los copolímeros obtenidos a nivel piloto fueron caracterizados mediante RMN  $^{13}\text{C}$ , para comprobar la incorporación de co-monómero en las reacciones llevadas a cabo en este escalamiento. Los copolímeros se disolvieron en tetracloroetileno ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) a  $80^\circ\text{C}$ . Los espectros fueron obtenidos a  $100^\circ\text{C}$  utilizando un capilar con benceno deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) como referencia interna en el equipo JEOL de 300 MHz.

En la figura 4.29 y 4.30 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los copolímeros de  $\text{C}_2/\text{C}_8$ , obtenidos con 10 y 20% de adición de co-monómero respectivamente. Los espectros fueron signados de acuerdo a lo reportado en la literatura para copolímeros de etileno/1-octeno. <sup>[[40,57-59]]</sup> Desafortunadamente no se logró obtener los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los copolímeros de etileno/1-hexeno, debido a la insolubilidad en  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  y TCB,

En el espectro completo de RMN de  $^{13}\text{C}$  se presentan sólo las señales correspondientes a los  $-\text{CH}_2-$  a 29 ppm y las señales de los disolventes utilizados ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$  y  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Por lo que se presenta la ampliación correspondiente de la región de 45-5 ppm, donde se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos provenientes de las ramificaciones que se generan al incorporarse el 1-octeno en 13.22 y 31 ppm, para los carbonos 1,2 y 3 respectivamente, los carbonos marcados como 4, 5 y 6 se encuentran traslapados con los  $\text{CH}_2$  de la cadena principal del polietileno. Los carbonos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  cercanos a las ramificaciones, presentan desplazamientos característicos de los copolímeros de etileno/1-octeno a 34, 26 y 30.5 ppm respectivamente. De acuerdo a lo reportado para espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Los copolímeros obtenidos a esta escala presentaron bajas incorporaciones de co-monómero de 1-hexeno y 1-octeno alrededor del 0.3 a 1.2%.



*Figura 4.29.- Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del copolímero  $\text{C}_7/\text{C}_8$  10 %*



*Figura 4.30.- Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del copolímero de  $\text{C}_7/\text{C}_8$  20%*

Una vez caracterizados los copolímeros de  $\text{C}_2/\text{C}_6$  y  $\text{C}_2/\text{C}_8$  y el HDPE, fueron evaluados reológicamente mediante reometría capilar, estos resultados se presentan en la figura 4.31.

#### **4.3.2 Estudio del Comportamiento Reológico de los Polímeros y Copolímeros de Etileno $\alpha$ -olefinas a Nivel Piloto.**

Los copolímeros de etileno/1-hexeno ( $\text{C}_2/\text{C}_6$ ) y etileno/1-octeno ( $\text{C}_2/\text{C}_8$ ) al 10 y 20%, obtenidos a nivel piloto, fueron caracterizados mediante reometría capilar, para determinar el comportamiento en fundido de estos materiales. En la figura 4.31 se presentan los resultados de las reometrías capilares, así como del HDPE sintetizado bajo las mismas condiciones de reacción, mostrando el comportamiento de los materiales a  $190^\circ\text{C}$ .

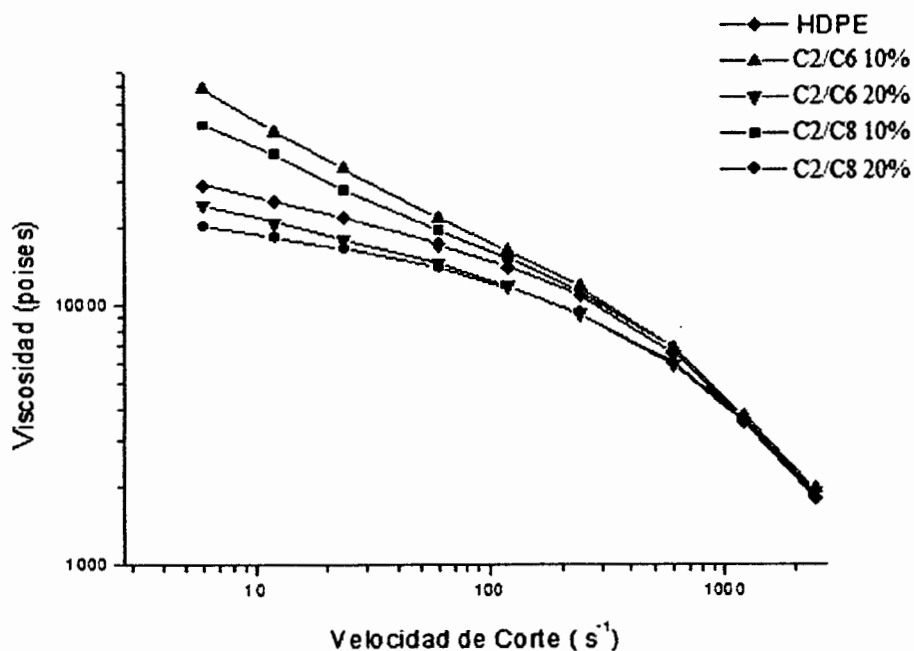


Figura 4.31.- Reometrías capilares de copolímeros obtenidos a nivel piloto mediante el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$

En esta figura se puede observar que los copolímeros de  $C_2/C_6$  y  $C_2/C_8$  al 10% de adición de co-monómero, presentan viscosidades mayores que el HDPE a bajas velocidades de corte, mientras que los copolímeros de  $C_2/C_6$  y  $C_2/C_8$  al 20% de adición de co-monómero presentan viscosidades menores que el homopolímero. Esto es atribuido a que el comportamiento de las viscosidades de estos materiales, está fuertemente influenciada por la tendencia de los pesos moleculares de los copolímeros, los cuales se muestran en la tabla 4.19, en donde se puede observar que para los copolímeros con 10% de adición de co-monómero, presentan un peso molecular mayor que los copolímeros al 20 % de adición de co-monómero, atribuyéndose a esto el comportamiento reológico de estos copolímeros. Con respecto al HDPE sintetizado, presenta un comportamiento intermedio entre los copolímeros obtenidos al 10 y 20 % de adición de co-monómero en la polimerización, lo cual se atribuye a que a pesar de que este homopolímero presenta mayor peso molecular, el efecto de la incorporación de co-monómero provee un mayor contenido de ramificaciones en los copolímeros, las cuales tienen influencia sobre el comportamiento reológico de los materiales, ya que posiblemente las cadenas generen un incremento en la viscosidad de estos materiales a bajas velocidades de corte, debido a que el desenmarañamiento de las cadenas se dificulta por la presencia de las ramificaciones, evitando que estas se alinien en la dirección de la fuerza aplicada.

Este fenómeno es muy evidente, ya que el copolímero de 10% de adición de co-monómero presenta un peso molecular más bajo que el homopolímero, alrededor del 10%, sin embargo, presenta una viscosidad mayor. El copolímero de 20% de adición de co-monómero presenta un peso molecular más bajo que el homopolímero alrededor del 13%, aún esta diferencia en el peso molecular de este copolímero presenta una viscosidad ligeramente menor que el homopolímero, lo cual da evidencia del efecto de las ramificaciones sobre la viscosidad de estos copolímeros.

### **4.3.3 Evaluación Mecánica del Homopolímero y Copolímeros de C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>/C<sub>8</sub> Obtenidos a Nivel Piloto.**

Para la evaluación de las propiedades mecánicas del homopolímero y de los copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas a nivel piloto, se maquinaron probetas para flexión y tensión-elongación siguiendo las normas ASTM-D correspondientes a cada prueba, por lo que a continuación se presentan los resultados obtenidos de estas pruebas.

#### **4.3.3.1 Flexión**

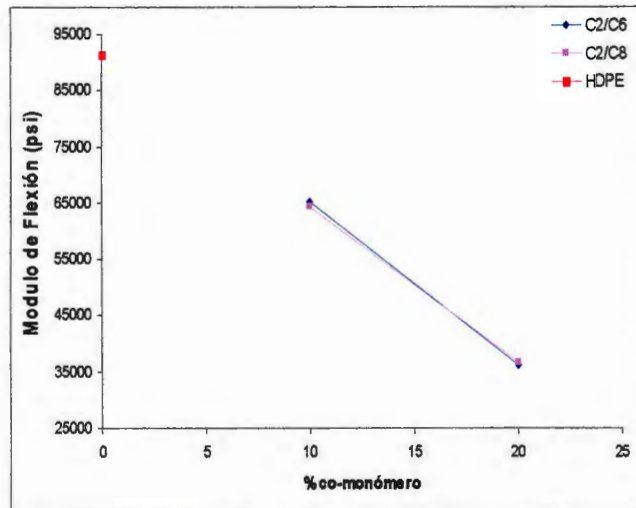
El módulo de flexión y resistencia a la flexión de los copolímeros etileno/1-hexeno (C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>) y etileno/1-octeno (C<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>) al 10 y 20% de adición de co-monómero, obtenidos de las reacciones a nivel piloto, se presentan en la tabla 4.21, en donde se puede observar que tanto el módulo de flexión como la resistencia a la flexión de los copolímeros, disminuyen aproximadamente un 30% con respecto a los valores encontrados del HDPE (obtenido bajo las mismas condiciones) y también disminuye al aumentar el tamaño de la ramificación. Por lo que en la figura 4.32 se presentan estos resultados en forma gráfica.

**Tabla 4.21.- Módulo de flexión y resistencia a la flexión del homopolímero y copolímeros obtenidos con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfI}H_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  a nivel piloto.**

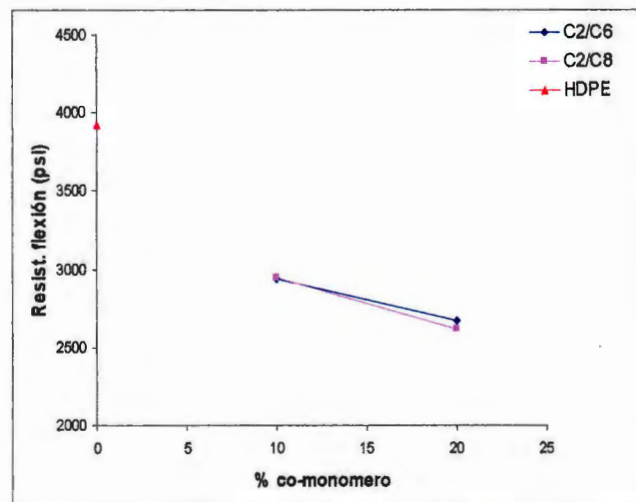
Muestra	% co-monom	Resist. Flexion Psi	Módulo Flexion Psi
HDPE	0	3,929	91,320
C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub>	10	2,938	65,090
C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub>	20	2,665	36,035
C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	10	2,944	64,360
C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	20	2,617	36,425

*velocidad de prueba= 0.0513 in/min*

En la figura 4.32 a y b, se puede observar que para el módulo de flexión y resistencia a la flexión, se presenta una tendencia a la disminución al incrementar el contenido de co-monomero en los copolímeros, en comparación con el HDPE sintetizado. Esto se atribuye a que al incrementar el número de ramificaciones en el material, se disminuye el grado de cristalinidad (%Xc), incrementándose la fase amorfa del copolímero y a su vez disminuyendo la rigidez de los copolímeros. Observando que el HDPE presenta el valor más alto de módulo de flexión, en comparación con los copolímeros sintetizados, esto se debe a que este material prácticamente no presenta ramificaciones en su estructura, facilitándose el empaquetamiento de las cadenas para formar cristales, por lo que presenta un alto grado de cristalinidad y en general mayor rigidez.<sup>[60]</sup> Por otro lado, la resistencia a la flexión es influenciada fuertemente por el peso molecular, por lo tanto, tanto al 10% como al 20% de adición de co-monomero se observa una disminución con respecto al homopolímero (HDPE).<sup>[45]</sup>



a)



b)

**Figura 4.32.- Resultados de pruebas a) Resistencia a la flexión en el punto de cedencia y b) Módulo de flexión del HDPE y de los copolímeros de  $C_2/C_6$  y  $C_2/C_8$**

#### 4.3.3.2 Tensión

Los resultados de la evaluación Tensión-Elongación de los copolímeros de  $C_2/C_6$  y  $C_2/C_8$  al 10% y 20% de adición de co-monomero, así como del HDPE obtenido a nivel piloto, se presentan en la tabla 4.22, y se representan en forma gráfica en la figura 4.33.



**Tabla 4.22-Tensión-elongación del homopolímero y copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas obtenidos a nivel piloto con el sistema  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHfAlH}_4$**

Muestra	% co-monomero	Elongación %	Resist. Tensión (Punto Cedencia) Psi	Resist. Tensión (Punto Ruptura) Psi
HDPE	5	137.5	4,537	2,435
C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub>	10	75.0	3,608	1,878
C <sub>2</sub> /C <sub>6</sub>	20	191.67	3,444	1,855
C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	10	85.0	3,995	1,967
C <sub>2</sub> /C <sub>8</sub>	20	166.7	3,746	1,853

*velocidad de prueba=2 in/min*

En la tabla 4.22 se puede observar, que se presenta una disminución entre el 15 y 20% en la resistencia a la tensión en el punto de cedencia y en el punto de ruptura de los copolímeros, en comparación con el HDPE obtenido bajo las mismas condiciones de reacción. Mientras que el % de elongación de los copolímeros presenta un incremento al aumentar del 10 al 20 % de adición de co-monomero.

En la figura 4.33 se grafican los resultados de tensión-elongación presentados en la tabla 4.22, en donde se muestra en la figura 4.33 a y b, la tendencia a la disminución tanto de la resistencia a la tensión en el punto de cedencia y en el punto de ruptura al incrementar el porcentaje de adición de co-monomero del 10 al 20%. Esta tendencia fué atribuída a la disminución en el grado de cristalinidad para tensión a la cedencia y la disminución del peso molecular para el caso de la tensión a la ruptura, al incrementar el porcentaje de adición de co-monomero en el material como se muestra en las tablas 4.19 y 4.20. Considerando con éste comportamiento, que no presenta una relación directa con el grado de incorporación de co-monomero en los copolímeros, el cual fué determinado mediante RMN de <sup>13</sup>C. En la figura 4.33 c, se puede observar que al incrementar el porcentaje de adición de co-monomero del 10 al 20 % en los copolímeros, el porcentaje de elongación se incrementa, esto atribuído, al mayor el número de ramificaciones presentes en los copolímeros, donde la fase amorfa se incrementa, la cual es directamente responsable de la deformabilidad de polímeros semicristalinos como

los que en este trabajo citamos, tratando en combinación con el peso molecular, el cual es menor para el caso de los copolímeros. Por lo que se consideró que no se pueden comparar los valores del porcentaje de elongación del HDPE con los copolímeros sintetizados, debido a que son grados diferentes de ésta poliolefina. Además presentan diferente comportamiento, atribuido a la incorporación de las ramificaciones en la estructura de los materiales.<sup>[46,61]</sup>

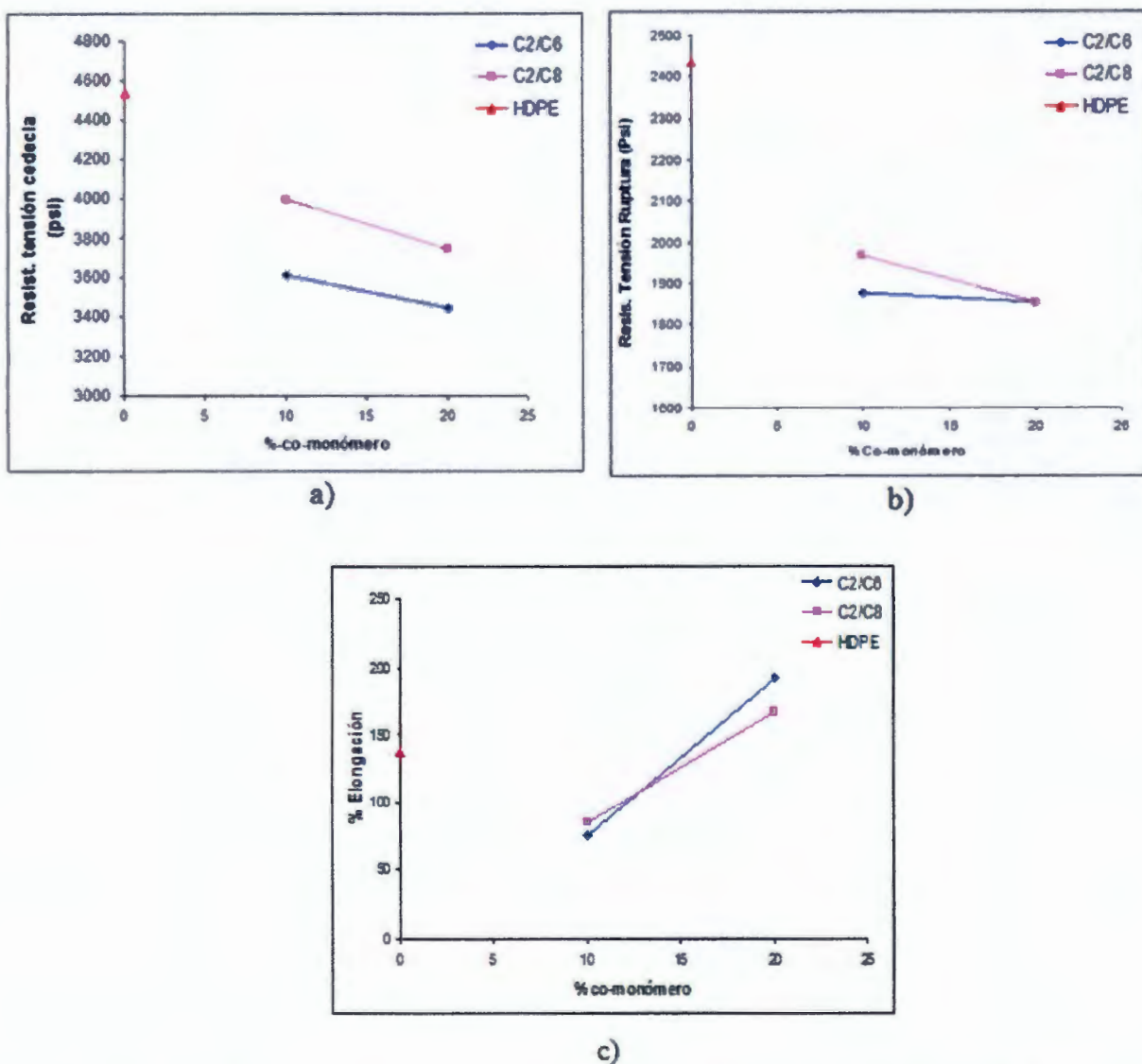


Figura 4.33.- Resultados de Tensión-elongación de los copolímeros de C2/C6 y C2/C8 obtenidos a nivel piloto.

## Conclusiones

- 1.- Las reacciones de copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas (1-hexeno y 1-octeno) a nivel de química combinatoria (PPR), utilizando el pre-catalizador  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$ , ayudaron a la aproximación de las mejores condiciones de reacción como T,  $\text{Pc}_2$ , concentración de catalizador, disolvente y relación  $[\text{MAO}]/[\text{Zr}]$  para llevar a cabo el escalamiento de las polimerizaciones a nivel laboratorio y piloto.
- 2.- Mediante las reacciones a nivel laboratorio, se logró disminuir la relación de co-catalizador  $[\text{MAO}]/[\text{Zr}]$  (reducción de residuos inorgánicos en los copolímeros) y se determinó la relación  $\text{C}_2/\text{H}_2$  para el escalamiento de las reacciones a nivel piloto.
- 3.- Se demostró la posibilidad de escalamiento del sistema catalítico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4/\text{SiO}_2/\text{MAO}$  a nivel piloto, obteniendo suficiente material para evaluar sus propiedades físicas, mecánicas y reológicas.
- 4.- Se determinaron las propiedades físico-mecánicas y reológicas de los copolímeros de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno, obtenidos a nivel piloto, las cuales mostraron ser más cercanas a los polietilenos lineales de baja densidad reportados en la literatura, por lo que podrían caer en la categoría de polietilenos lineales de mediana densidad (MDPE).
- 5.- El sistema catalítico  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrHAlH}_4$  mostró baja incorporación de co-monómero en las reacciones de copolimerización de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno entre 0.5 y 1.31% mol, sin embargo, este grado de incorporación mostró ser suficiente para modificar las propiedades físico-mecánicas de los copolímeros obtenidos.

## Apéndice A

### Área Superficial y Volumen de Poro

En la tabla A-1 se presentan los resultados obtenidos del análisis del área superficial y del volumen de poro de la sílica PQ sin modificación química, pre-catalizador soportado (Al/Zr) 100:1 y 10:1 obtenidos mediante la ecuación de BET por adsorción de N<sub>2</sub>.

**Tabla A-1- Área Superficial y Volúmen de Poro Obtenidas con la Ecuación de BET Multipunto.**

Muestra	Área superficial m <sup>2</sup> /g	Volumen de poro m <sup>3</sup> /g	% Zr
Sílica PQ	385.09	88.462	-
100:1	341.58	78.47	0.23
10:1	251.68	57.81	1.97

En esta tabla se presentan los resultados obtenidos mediante la ecuación de BET multipunto para la determinación del área superficial y volúmen de poro de las partículas. Como se puede observar, los valores del área superficial y del volúmen de poro de los pre-catalizadores soportados disminuyen con respecto a los valores de la sílica PQ, esto se debe a que la cantidad de N<sub>2</sub> que se adsorbe en los poros de ésta es mayor comparada con lo que se logra adsorber en los pre-catalizadores, debido a que los poros comienzan a llenarse de MAO y del pre-catalizador al momento de realizar la modificación de la sílica con MAO así como también mediante la impregnación del pre-catalizador sobre ella.

## Bibliografía

- 1) B. del Alamo Fernández, J.L Hernández, Vaquero, K.S. Whiteley. *Revista de Plásticos Modernos*, 2002, vol 83, 548
- 2) Walter Kaminsky. *Macromol. Chem. Phys*, 2008,209,459-466
- 3) *IMPI Enciclopedia del Plástico 2000*, 2001, N°1, 192-194
- 4) M.C. Luis Villareal Cárdenas, *Resinas I*, 2004,29-35
- 5) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology third edition*, 2003,2,443
- 6) Nexant, Chem,Co,*HDPE Slurry Licensors Overview*,2007,6-12
- 7) Albizzati E.;Giannini U.,Collina G.;Noristi L.;Resconi L. *Polypropylene Handbook*, Ed. By E.P. Moore, Jr,1996,Cap 1-3
- 8) Deborah M. Sarzotti, Devin J. Marshman, William E. Ripmeester, João B. P Soares. *Journal Of Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry* 2007, 45, 1677-1690
- 9) Rebeca González Hernández, *Tesis Doctoral*, CIQA saltillo Coahuila, Junio 2006
- 10) Mari Eskelinen, Jukka V. Seppälä. *Eur. Polym. J.* 1996, 32, 3, 331-335.
- 11) Nasiru M. Tukur, Basel F. Abu Sharkh, Emmanuel Y. Osei-Twum, Ibelwaleed A. Hussein., *Macromol. Symp.* 2008,263,121-129
- 12) Odilia Pérez Camacho, *Tesis Doctoral*, CIQA saltillo Coahuila, Agosto 2000, 8,51,75
- 13) Donald W. Imhoff, Larry S. Simeral, Don R. Blevis and William R. Beard, *American Chemical Society*, 2000, 12, 177-188
- 14) Daniela Bianchini, Kátia Messias Bichinho, João Henrique Z. dos Santos. *Polymer* 2002, 43, 2937-2943.

- 15) André Van Der Pol, J. P. C. Van Heel, Ramon H. A. M. Meijers, Robert J. Meier, Moirko Kranenburg, *Journal Organometallics Chemistry*, 2002, 651, 80-89
- 16) ANIQ *Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana*, 2002, 168-173
- 17) John Boor, Jr. Ziegler-Natta, *Catalysts and Polymerization*, 330-346
- 18) John Boor, Jr. Ziegler-Natta, *Catalysts and Polymerization*, 325-329
- 19) Gianluca Melillo, Lorella Izzo, Marianna Zinna, Consiglia Tedesco, Leone Oliva, *Macromolecules* 2002, 35, 9256-9261.
- 20) Petri Lehmus, Esa Kokko, Reko Leino, Hendrik J. G. Luttikhedde, Bernhard Rieger, Jukka V. Seppälä. *Macromolecules*, 2000, 33, 8534-8540.
- 21) R. Van Grieken, A. Carrero, I. Suarez, B. Paredes. *European Polymer Journal* 2007, 43, 1267-1277
- 22) Beatriz Paredes, Joao B.P. Soares, Rafael Van Grieken, Alicia Carrero, Inmaculada Suarez, *Macromol. Symp.* 2007, 257, 103-111
- 23) Bunjerd Jongsomjit, Paninee Kaewkrajang, Takeshi Shiono, Piyasan Praserttham. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 7959-7963
- 24) Maria de Fátima V. Marques, Anunciata Conte. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 2054-2061
- 25) Griselda B. De Galland, Marcus Seferin, Rafael Guimãres, Juliana A. Rohrmann, Fernanda C. Stedile, João Henrique Z. dos Santos. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002, 189, 233-240
- 26) Jani P. J. Turunen, Tuula T. Pakkanen, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100, 4632
- 27) Maria R. Ribeiro, Alain Deffieux, Manuel F. Portela. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1224

- 28) Rogelio Alicavan Charles Galindo, *Tesis Doctoral*, CIQA, Saltillo Coah. Agosto, 2006
- 29) W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1986,3,337
- 30) S. Al-Malaika, X. Peng, H. Watson. *Polymer Degradation and Stability.* 2006, 91, 3131-3148
- 31) Ludwig L. Böhm. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 5010-5030.
- 32) James C.Chien, Dawei He, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1991,29,1603-1607
- 33) Keun-Byoung Yoon,Dong-Ho Lee, *Macromolecular Research*, 2006,14(2), 240-244
- 34) A.G. Simanke, R. G. Alamo, G.B. Galland, R.S. Mauler, *Macromolecules*, 2001,34,6959-6971
- 35) Pedro Carrión, Fernando Carrillo-Hermosilla, Carlos Alonso-Moreno, Antonio Otero,Antonio Antiñolo, José Sancho, Elena Villaseñor, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006,258, 236-245
- 36) Patricia A. Do Couto Junior, Márcio Nele, Fernanda M.B. Coutinho, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 1471-1476
- 37) Nola Etkin, Douglas W. Stephan. *Organometallics* 1998, 17, 763-765
- 38) Tomás Cuenca, Mikhail Galakhov, Eva Royo, Pascual Royo, *Journal of Organometallics Chemistry*, 1996,515-33-36
- 39) Rebeca González Hernández, Jianfang Chai, Rogelio Charles, Odilia Pérez-Camacho, Sergei Knisjanski and Scott Collins, *Organometallics*, 2006, 25, 5366-5373
- 40) Antonio C. Quental, Lilian S Hanamoto, Maria I. Felisberti. *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, 2005, 15, 274.
- 41) Paul J. DesLauriers, David C. Rohlfig, Eric T. Hsieh. *Polymer* 2002, 43, 159-170

- 42) Pankaj Gupta, Garth L. Wilkes, Ashish M. Sukhadia, Rajendra K. Krishnaswamy.  
*Polymer* 2005, 46, 8819-8837
- 43) Fang-Chyou Chiu, Quiang Fu, Ya Peng, His-Hsin Shih, *Journal of Polymer*,  
2002,40,325-337
- 44) Jonathan P. Blitz, Douglas C. Mcfaddin. *Journal Of Applied Polymer Science* 1994,  
51, 13-20
- 45) Andrew J. Peacock, *Handbook of Polyethylene*, Ed. Marce Dekker, Inc. New York,  
2000, 123-127
- 46) M.A. Kennedy, A.J. Peacock, M.D. Failla, J. C. Lucas, and L. Mandelkern,  
*Macromolecules* 1995, 28, 1407-1421.
- 47) Griselda B. Galland, Raúl Quijada, Rene Rojas, Guillermo Bazan, Zachary J. A.  
Komon. *Macromolecules* 2002, 35, 339-345.
- 48) Stanislaw Rabiej. *European Polymer Journal* 2005, 41, 393-402
- 49) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology third edition*, 2003, 2, 399
- 50) J. N. Hay, Xiao-Qi Zhou. *Polymer* 1993, 34, 5, 1002-1005
- 51) C. Li Pi Shan, J. B. P. Soares, A. Penlidis. *Polymer* 2002, 43, 767-773
- 52) Andrew J. Peacock, *Handbook of Polyethylene*, Ed. Marce Dekker, Inc. New York,  
2000, 129-131
- 53) Andrew J. Peacock, *Handbook of Polyethylene*, Ed. Marce Dekker, Inc. New York,  
2000, 226-229
- 54) Jani P. J. Turunen, Tuula T. Pakkanen, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100,  
4632
- 55) Burdick and Jackson Laboratories
- 56) Sung Hoon Yang, June Huh, Won Ho Jo. *Macromolecules* 2005, 38, 1402-1409



- 57) Lorella Izzo, Lucia Caporaso, Gerardo Senatore, Leone Oliva. *Macromolecules* 1999, 32, 6913-6916
- 58) James C. Randall. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics* 1973, 11, 275-287.
- 59) Daryoosh Beigzadeh, João B. P. Soares, Thomas A. Duever. *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 541-545
- 60) Rakesh Popli, Leo Mandelkern, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1987, 25, 441-483
- 61) Rosario Benavente, Ernesto Pérez, Raúl Quijada, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, 49, 277-284