

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

Saltillo, Coahuila a 11 de agosto de 2017

Coordinación de Posgrado  
Presente

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por LUIS ERNESTO HERRERA BEDOYA titulado "Copolímeros en dibloques para la heterogenización de metalocenos" el cual fue presentado el día 4 de agosto de 2017, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

**SINODALES**



Dr. Gregorio Cadenas Pliego  
Presidente



Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado  
Secretario



Dr. José Román Torres Lubián  
Vocal

**Vo. Bo. del ASESORES**



Dra. Odilia Pérez Camacho

Dr. Carlos Guerrero Sánchez


## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: LUIS ERNESTO HERRERA BEDOYA FIRMA 

TITULO: Copolímeros en dibloques para la heterogenización de metallocenos.

ASESORES: Dra. Odilia Pérez Camacho FIRMA 

Dr. Carlos Guerrero Sánchez FIRMA 

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

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

Saltillo, Coahuila, a 4 de Agosto de 2017



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA

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

*TESIS*

**Copolímeros en dibloques para la heterogenización de metalocenos**

*Presentada por:*

**LUIS ERNESTO HERRERA BEDOYA**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

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

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Gregorio Cadenas Pliego**  
**Presidente**  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado**  
**Secretario**  
\_\_\_\_\_  
**Dr. José Román Torres Lubián**  
**Vocal**

**Saltillo, Coahuila**

**Agosto, 2017**

## 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 4 de Agosto de 2017



LUIS ERNESTO HERRERA BEDOYA

Nombre y Firma



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

**Tesis**

“COPOLÍMEROS EN DIBLOQUES PARA LA HETEROGENIZACIÓN DE METALOCENOS”

***Presentado por:***

Qco. Luis Ernesto Herrera Bedoya

**Para Obtener el Grado de:**

Maestro en Tecnología de Polímeros

**Asesorado por:**

*Dra. Odilia Pérez Camacho,*

*Dr. Carlos Guerrero Sánchez.*

## Índice

<b>Índice de Figuras y Tablas</b>	<b>1-6</b>
<b>Símbolos y Abreviaturas</b>	<b>7-8</b>
<b>1-Resumen</b>	<b>9</b>
<b>1-Introducción</b>	<b>10-11</b>
<b>2-Antecedentes</b>	<b>12-38</b>
2.1 Complejos Metallocenos	17
2.2 Metilaluminiooxano	21
2.3 Activación de Metallocenos	24
2.4 Tipos de Soportes	27
2.4.1 Soportes Inorgánicos	27
2.4.2 Soportes Poliméricos Funcionalizados	29
2.5 Polimerización Radicállica Controlada RAFT	30
<b>3-justificación</b>	<b>39</b>
<b>4-Hipótesis</b>	<b>40</b>
<b>5-Objetivos</b>	<b>41</b>
5.1 Objetivo General	41
5.2 Objetivos Específicos	41
<b>6-Metodología</b>	<b>42-51</b>
6.1 Ruta 1	<b>43</b>
6.1.2 Preparación del Catalizador	43
6.1.3 Preparación del Reactor de Polimerización	44
6.1.4 Preparación de la Solución Polimérica //MAO	44
6.2 Ruta 2	45
6.2.1 Preparación del Reactor // Solución Polimérica - MAO en el reactor	46
6.2.2 Preparación del Catalizador	46
6.3 Copolímeros en Dibloques Simples (P1)	<b>48</b>
6.3.1 Extensión del bloque Estirénico Copolímero en Dibloques Simples (P1)	49
6.4 Copolímeros en Cuasibloques (P2)	51
6.5 Copolímeros Estadísticos (P3)	51
<b>7-Resultados y Discusión</b>	<b>52</b>
7.1 Heterogenización del Sistema Catalítico Ruta 1	53
7.1.2 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del HDPE obtenido mediante la Ruta1	59
7.2 Heterogenización del Sistema Catalítico Ruta 2	62
7.2.1 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del HDPE obtenido mediante la Ruta2	71
7.3 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del HDPE obtenido por vía Homogénea (Sin soporte)	73
7.4 Análisis de Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM) de los copolímeros en Dibloques	75
7.4.1 Análisis de TEM del Copolímero en Dibloques en THF/Tolueno	75

7.4.2	Análisis de TEM del Copolímero en Dibloques en Tolueno	76
7.5	Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup> H) de los copolímeros en dibloques	78
8	Síntesis y Caracterización de Copolímeros via RAFT	83
8.1	Copolímeros en Dibloques Simples (P1)	84
8.2	Copolímeros en Cuasibloques (P2)	88
8.3	Copolímeros Estadísticos (P3)	92
8.4	Polimerización de etileno con el sistema catalítico iPrCp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO con los copolímeros en dibloques simples (P1), Cuasibloques (P2) y Estadísticos (P3) como agentes dispersantes	99
8.5	Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del HDPE obtenido con los copolímeros (P1, P2, y P3)	102
	<b>9-Conclusiones</b>	<b>105</b>
	<b>10-Trabajo Futuro</b>	<b>107</b>
	<b>11-Bibliografía</b>	<b>108</b>

**Figuras y Tablas****Pag.**

1	Estructura Ramificada del LDPE	13
2	Estructura Ramificada del HDPE	14
3	Estructura Ramificada del LLDPE	15
4	Distribución de pesos moleculares del LLDPE utilizando sistemas metallocenos, ZN, y Phillips.	16
5	Estructura ramificada del LLDPE; A) LLDPE con ZN, y B) LLDPE con metallocenos	17
6	Estructura del ferroceno sintetizado por Wilkinson et al 1954.	18
7	Estructura de Dicloruros de metalloceno.	19
8	Catalizadores de sitio Único: a) Dicloruro de dicitlopentadienil zirconoceno; b) “Ansa Metaloceno” Dicloruro de rac-dimetilsilil - bis - indenilzirconoceno; c) “Ansa Metaloceno con ligantes mixtos” Dicloruro de isopropiliden – ciclopentadienilfluorenilzirconio.	21
9	Estructuras posibles del MAO; a) Anillos cíclicos; b) Clusters tridimensionales; c) Cadenas lineales unidimensionales.	21
10	Modelo de metalloceno activado.	23
11	Mecanismo Cosse-Arlman.	25
12	Asociación tipo $\alpha$ -agóstica en el mecanismo Cosse-Arlman.	26
13	Terminación por transferencia al hidrógeno.	27
14	Secuencia de deshidratación de la silica Gel.	28
15	Micelización de sistema $\alpha$ -BA-PS en tolueno.	30
16	Comparación en el control de longitud de cadenas obtenidas por RAFT, y por la vía tradicional radicalica.	32



17	Estructuras generales y particulares; A) Agente RAFT en general; B) Ditiobenzatos; C) Tritiocarbamatos; D) Ditiocarbamatos; y E) Xantatos.	33
18	Representación esquemática del mecanismo de Copolimerización por RAFT	34
19	Arquitecturas complejas obtenidas mediante la vía de polimerización RAFT.	35
20	Representación esquemática de la formación polimérica; A) Copolímeros; B) Adición del co-catalizador (MAO); C) Adición del metaloceno.	38
21	Secuencia de incorporación de los diferentes componentes de la reacción de polimerización de HDPE vía metalocenos, Ruta 1.	43
22	Montaje experimental, y ruta de síntesis N 1.	45
23	Secuencia de incorporación de los diferentes componentes de la reacción de polimerización de HDPE vía metalocenos, Ruta 2.	46
24	Montaje experimental, y Ruta de síntesis 2	47
25	Sintetizador Automático, Cortesía “Librería de Polímeros” Universidad de Jena	50
26	Copolimerización de estireno en sistema Schlenk.	50
27	Solubilidad de los copolímeros directo en tolueno – A), y la correspondiente a la mezcla THF/Tolueno – B).	54
28	Distribución promedio de partícula por DLS, muestra S6 (2 mg/ml), (Pt-AA78 -b- PS108) en tolueno	55
29	Micrografía por SEM, muestra S6 (2 mg/ml) (Pt-AA78 -b- PS108) en tolueno	55
30	Consumo de etileno con respecto al tiempo ruta de síntesis 1 con el copolímero S4 (PAA31 -b- PS157)-(HDPE= 31,46g)(6)	57
31	Análisis térmico por DSC del HDPE obtenido a través de la Ruta 1 de síntesis con el copolímero S4 (PAA31 -b- PS157) (HDPE= 31,46 g).	58
32	Análisis de FTIR del HDPE obtenido por la Ruta1 con el copolímero S4 (PAA31 -b- PS157) (HDPE= 31,46g).	59

33	Tipos de morfologías comunes de polietilenos obtenidos en sistemas heterogéneos.	60
34	Morfología del HDPE obtenido por la Ruta 1 con el copolímero S4 (PAA31 -b- PS157) (HDPE= 31,46g).	61
35	Microestructura de películas de HDPE obtenido por la Ruta1 utilizando el copolímero S4 (PAA31 -b- PS157) (HDPE= 31,46g).	62
36	Consumo de etileno con respecto al tiempo de las polimerizaciones realizadas mediante la Ruta 2.	64
37	Perfil de temperatura con respecto al tiempo de las polimerizaciones llevadas a cabo por la Ruta 2.	65
38	Variación en actividades catalíticas (A), y masas moleculares Mn (B), Mw (c) para el grupo T1.	67
39	Variación en actividades catalíticas (A), y masas moleculares Mn (B), Mw (c) para el grupo T2	67
40	Variación en actividades catalíticas (A), y masas moleculares Mn (B), Mw (c) para el grupo T3.	68
41	Variaciones en el % de cristalinidad del HDPE vs las actividades catalíticas de los sistemas; A) T1; B) T2; C) T3.	69
42	Análisis por FTIR del HDPE obtenido por la Ruta 2, muestra T1 (AA (140)- PA (156)).	71
43	Análisis por SEM de la morfología del HDPE obtenido por la Ruta 2.	72
44	Análisis por SEM de la morfología del HDPE obtenido por via homogénea.	74
45	Termograma de la muestra control de HDPE obtenido por via homogénea.	75
46	Micrografías por TEM del confinamiento del MAO en los núcleos acrílicos de los copolímeros para la muestra S11 (AA 140 – PS 156).	76
47	Micrografías obtenidas por TEM A) copolímeroS11 (AA 140 – PS 156) y MAO en solución de tolueno B) MAO puro en solución de tolueno.	77
48	Micrografías obtenidas por TEM Criogénico. Copolímero (PtBA78-b-PS166) filtrado en tolueno.	78

49	Espectro de RMN de 1H del Poli -[AA78 -b- PS108] en (Tol-D8 400MHz) a 25°C	80
50	Espectro de RMN de 1H del Poli -[AA78 -b- PS108] con MAO en (Tol-D8 400MHz) a 25°C.	80
51	Espectro de RMN de 1H del [(CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cp') <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ] en (Tol-D8 400MHz) a 25°C.(23)	81
52	Espectro de RMN de 1H de A) [iPr-Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ] B) Poli -[AA78 -b- PS108] // MAO // iPr-Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ], en tol-D8, 400MHz a 25°C	82
53	Representación esquemática de la formación de un catión alquilmetaloceno (especie activa) por reacción entre un metaloceno y MAO.	82
54	Representación esquemática aproximada de la distribución de comonómeros en las estructuras de los copolímeros propuestos (P1, P2 y P3)	84
55	Distribución de masas moleculares para el macro iniciador Politerbutil Acrilato, y para el copolímero en dibloque [(PtBA) 78 – (PS) 166] (P1).	85
56	Espectro de RMN de 1H de A) dibloque hidrolizado [(PAA) 78 – (PS) 166], B) dibloque no hidrolizado [(PtBA) 78 – (PS) 166], en THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz a 25°C.	87
57	Espectro de RMN de 13C Dibloque hidrolizado [(PAA) 78 – (PS) 166], en THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz a 25°C.	87
58	Distribución de masas moleculares para el macro iniciador Politerbutil Acrilato, y para el copolímero en dibloque [(PtBA) 78 – (PS) 189].	89
59	Distribución de masas moleculares para el macro iniciador Politerbutil Acrilato, y para el copolímero en dibloque purificado [(PtBA) 166 – (PS) 391].	89
60	Espectro de RMN de 1H de A) dibloque hidrolizado [(PAA) 78 – (PS) 189], B) dibloque no hidrolizado [(PtBA) 78 – (PS) 189], en THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz a 25°C.	90
61	Espectro de RMN de 1H de A) dibloque hidrolizado [(PAA) 166 – (PS) 391], B) dibloque no hidrolizado [(PtBA) 166 – (PS) 391], en THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz a 25°C.	91
62	Espectro de RMN de 13C de A) dibloque hidrolizado [(PAA) 166 – (PS) 391], B) dibloque hidrolizado [(PtBA) 78 – (PS) 189], en THF-d <sub>8</sub> , 300 MHz a 25°C	92

63	Distribución de masas moleculares por GPC copolímeros estadísticos A) Batch N1, B) Batch N2, C) Batch N3,	95
64	Variación del (Mn) y la dispersidad en función a la conversión copolímeros estadísticos. A) Batch N1, B) Batch N2, C) Batch N3.	96
65	Cinética de reacción de los diferentes baches, copolímeros estadísticos. A) Batch N1, B) Batch N2, C) Batch N3.	97
66	Espectro de RMN de <sup>13</sup> C de A) Batch N1; B) Batch N2; C) Batch N3; en THF-d8, 300 MHz a 25°C.	98
67	Termogramas por DSC. A) P1; B) P2; C) P3.	100
68	Perfil de Consumo de etileno en las polimerizaciones. A) P1; B) P2; C) P3.	102
69	Análisis por SEM de la morfología del HDPE obtenido con P1.	103
70	Análisis por SEM de la morfología del HDPE obtenido con P2.	103
71	Análisis por SEM de la morfología del HDPE obtenido con P3.	103

## TABLAS

1	Generaciones de catalizadores Ziegler – Natta.	18
2	Muestras de Copolímeros en dibloques de poli (ácido acrílico-b-estireno), proporcionados por “Polymer Library”, departamento de química macromolecular de la universidad de Jena.	42
3	Composición de alimentación de cada monómero por cada Batch, en la copolimerización aleatoria.	51
4	Tamaño en solución para la series de muestras de copolímeros a 25°C.	53
5	Propiedades y condiciones de síntesis de HDPE, soportados en copolímeros anfifílicos para la muestra S4 (PAA31 -b- PS157) a diferentes concentraciones de catalizador activado mediante la Ruta 1.	56
6	Resultados de las polimerizaciones de etileno con sistemas catalíticos dispersados en copolímeros anfifílicos a través de la Ruta 2 y características de los polímeros obtenidos	66

7	Resultados de los análisis de TGA en las muestras de HDPE obtenidos con los tres tipos de copolímeros dispersantes	70
8	Polimerización de etileno en fase homogénea en ausencia de copolímeros dispersantes.	73
9	Resumen de variables vía RAFT para la polimerización en dibloques simples [(PtBA) 78 – (PS) 166].	85
10	Resultados del análisis de la composición y % de hidrólisis del copolímero P1, y muestras previamente sintetizadas para hidrólisis.	88
11	Resumen de variables RAFT y resultados de la obtención de los copolímeros en cuasibloques (P2).	89
12	Análisis de la composición química y porcentaje de hidrólisis de los copolímeros en cuasibloques P2	92
13	Resultados de los análisis del porcentaje de conversión y masas moleculares (Mn) de los copolímeros estadísticos.	94
14	Resultados del análisis de la composición y porcentaje de hidrólisis obtenida para los copolímeros estadísticos.	98
15	Copolímeros en dibloques seleccionados como aditivos para las polimerizaciones de etileno utilizando el metaloceno iPrCp2ZrCl2/MAO	99
16	Propiedades y condiciones de síntesis de HDPE, obtenidos mediante las propuestas (P1-P2-P3).	99
17	Cuantificación de residuos inorgánicos en las muestras de HDPE por TGA	101

<b><i>Símbolos</i></b>	<b><i>Abreviaturas</i></b>
RAFT	Adición Radicálica por Transferencia de Cadena.
BA-PS	Ácido Benzoico – Poliestireno.
CTA	Agente de Transferencia de Cadena.
AIBN	Azobisisobutironitrilo
TFA	Ácido Trifluoro Acético
DTAB	Bromuro de dodeciltrimetil amonio
$AlR_2Cl$	Cloruro de Alquil Aluminio.
CGC	Catalizador de Geometría Restringida.
DSC	Calorimetria diferencial de barrido
GPC	Cromatografía de Permeación por Gel.
NaCl	Cloruro de Sodio.
$MgCl_2$	Dicloruro de Magnésio.
$Cp_2ZrCl_2$	Dicloruro de <i>bis</i> -ciclopentadienilo zirconoceno.
$ZnEt_2$	Dietil Zinc.
$\bar{D}$	Dispersidad.
DLS	Dispersión de luz
St	Estireno
HDPE	High density polyethylene
$H_2$	Hidrógeno.
Hidrofílicos	Afin al Agua

Hidrofóbicos	Afin al Aceite
iPr-Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Isopropil dicloruro de <i>bis</i> -ciclopentadienilo zirconoceno.
LDPE	Low density polyethylene.
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido.
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión.
MAO	Metil Aluminiooxano.
MT	Metal de Transición.
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silicio.
(MeAlO) <sub>n</sub>	Óxido de Metil Aluminio Oligomérico.
PE	Polietileno.
PP	Polipropileno.
LLDPE	Polietileno Lineal de Baja Densidad.
ATRP	Polimerización Radicálica Por Transferencia de Átomo.
PAA	Poli Acido Acrílico
PtBA	Poli terbutil Acrilato
PS	Poli Estireno
THF	Tetrahidrofurano
TIBA	Triisobutil Aluminio
Scavenger	Purificador
CuSO <sub>4</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)	Sulfato de Cobre Hexahidratado.
Na	Sódio
AlR <sub>3</sub>	Trialkilaluminio.
TiCl <sub>4</sub>	Tetracloruro de Titanio.

$\text{TiCl}_3$	Tricloruro de Titanio.
TMA	Trimetil aluminio.
$\text{AlEt}_3$	Trietil aluminio.
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	Tricloruro de Trimetil aluminio.
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	Trimetil Aluminio.
$\text{OsO}_4$	Tetróxido de osmio.
Zr	Zirconio.



## RESUMEN

En este trabajo se estudió la heterogenización de catalizadores a base de metallocenos del tipo ( $iPr-Cp_2ZrCl_2$ ) para la polimerización de etileno en slurry. Para dicho fin fueron utilizadas dispersiones de copolímeros anfifílicos sintetizados por la técnica RAFT, a base de poli (ácido acrílico - estireno).

Se estudiaron dos rutas de heterogenización (R1, R2), variando los pasos de incorporación de los diferentes componentes en el sistema, eligiendo la ruta (R2), por ser la más corta y eficiente de utilizar en las reacciones posteriores de polimerización. De los copolímeros anfifílicos utilizados, se analizó también el efecto que tuvieron las composiciones tanto estirénicas como acrílicas durante las polimerizaciones de etileno, donde los segmentos acrílicos jugaron un papel importante en la estabilización y anclaje del sistema catalítico ( $iPr-Cp_2ZrCl_2 // MAO$ ) impactando directamente en las actividades de polimerización, hasta el orden de (4900 Kg PE/mol Zr Hr); las cuales se comparan a los niveles de actividad mostrados por sistemas soportados en sílicas, y zeolitas, con la ventaja adicional de haber utilizado una baja relación  $[AL/Zr]$ . Bajo condiciones similares de polimerización, fueron evaluados tres tipos de copolímeros obtenidos via RAFT, a base de poli (ácido acrílico - estireno) con estructuras de dibloque simple, cuasibloque, y estadístico. Los sistemas catalíticos dispersos en los copolímeros mencionados formaron sistemas catalíticos estables, y fueron activos a la polimerización de etileno, mostrando altas actividades catalíticas y polietilenos de alto peso molecular. La morfología de los polietilenos obtenidos en presencia de las dispersiones de los copolímeros anfifílicos, mostró cambios importantes, comparada con la morfología de los polietilenos obtenidos sin copolímeros, lo cual es una evidencia indirecta de la interacción y heterogenización del sistema  $iPr-Cp_2ZrCl_2 // MAO$  en las dispersiones.

## INTRODUCCION

Los polietilenos son los polímeros de mayor consumo a nivel mundial, cuya producción genera grandes ganancias, en comparación con otros termoplásticos. Lo anterior es principalmente debido sus bajos costos de producción, donde otros termoplásticos como algunos poliésteres o poliamidas requieren de una mayor infraestructura comparada con los bajos costos energéticos de producción para el caso del polietileno. Por lo anterior, la investigación científica y tecnológica sobre los diferentes métodos de obtención de polietilenos sigue siendo materia de continuo estudio. [1]

Actualmente solo el 10% de las poliolefinas (polietilenos y polipropilenos) son producidos con metalocenos, sin embargo esta cifra tiende a incrementarse considerablemente por la mayor demanda de este tipo de materiales. De ahí la necesidad de optimizar los procesos, con la finalidad de satisfacer las demandas del mercado. En la síntesis por coordinación de polietileno, el uso de catalizadores basados en metalocenos ha impulsado la producción de los polietilenos tanto de alta densidad, como lineales de baja densidad (HDPE, LLDPE) respectivamente, produciendo polímeros con distribuciones de masas moleculares estrechas, además de la incorporación homogénea de co-monómeros en copolímeros de LLDPE. La producción a gran escala de éste tipo de poliolefinas requiere del uso de sistemas catalíticos heterogenizados, donde los soportes inorgánicos, como la sílica porosa, han sido los compuestos más utilizados para éste fin. Sin embargo, aunque la sílica porosa es muy utilizada, es un material patentado, no accesible, que además presenta la desventaja de mostrar desorción o lixiviación del catalizador en algunos sistemas afectando las propiedades mecánicas y ópticas del producto final. De allí la importancia y el interés en investigar nuevas formas de heterogenización de los metalocenos, sin depender de materiales poco accesibles y de uso patentado, como la sílica.

En éste trabajo se propone el uso de copolímeros de naturaleza anfifílica, basados en poli (ácido acrílico - estireno) de estructura y masa molecular controlados, para la preparación de dispersiones poliméricas en disolventes inertes, capaces de

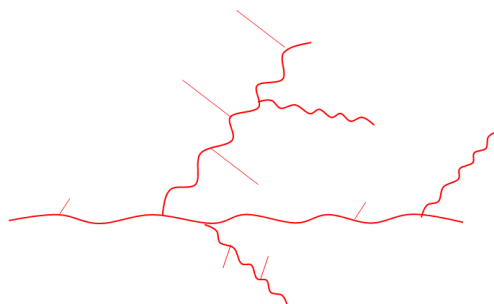
heterogenizar sistemas (metalloceno/MAO), sin la necesidad de utilizar soportes inorgánicos como la sílica.

## 2 ANTECEDENTES

En la actualidad, los diferentes grados de polietilenos comerciales pueden ser obtenidos mediante diferentes métodos de polimerización, como polimerización radicalica, y polimerizaciones con metales de transición o por coordinación, principalmente.

La investigación básica sobre polietilenos producidos con metallocenos, se basa en la búsqueda de nuevos catalizadores que reduzcan el costo de los procesos, manteniendo la calidad del polímero en cuanto a propiedades físico - mecánicas, y minimizando la formación de “finos” en los procesos de polimerización. De esta manera, los esfuerzos se han enfocado en mejorar estos sistemas inmovilizando el catalizador metalloceno en soportes inorgánicos u orgánicos. A continuación se describe brevemente los principales procesos de polimerización de etileno.

Polimerización por radicales libres: Este fue el primer proceso comercial desarrollado por la imperial chemical industries desde 1932, utilizando altas presiones (142 Mpa o 1400 atm) con temperaturas alrededor de 180 °C, [1]. En la actualidad este tipo de polietileno de baja densidad Ver Fig 1, por sus siglas en inglés (low density polyethylene) – LDPE, es producido a altas presiones (900 atm) y temperaturas que van de los 150 a 200°C, obteniéndose una estructura altamente ramificada, sin ningún control en la morfología o extensión de la ramificación, las cuales influyen directamente en las propiedades reológicas finales del producto. La densidad de este tipo de polietileno esta entre 0.91–0.92g/cm<sup>3</sup>, clasificado como de baja densidad, y la alta movilidad de sus cadenas provoca que sea viable procesarlo por varios métodos utilizados para termoplásticos, como inyección, extrusión, extrusión--soplado, rotomoldeo, espumado entre otros, con aplicaciones finales en empaques y envases flexibles, películas de emplaye, tapas, contenedores, juguetes, desechables, recubrimiento de cable, tubería de riego, etc. [2]



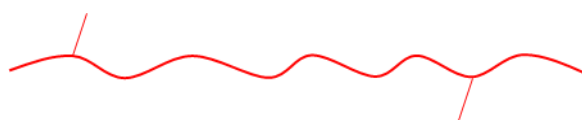
**Fig 1.** Estructura Ramificada del LDPE.

Polimerización con metales de transición: La polimerización de olefinas con metales de transición fue descubierta independientemente en USA por diferentes compañías locales, Phillips Petroleum, Co. e Indiana desde los años 50, las cuales utilizaban presiones de operación generalmente bajas entre 1.4–6.9 MPa (200–1000 psi), a diferencia del proceso por radicales libre. Dichos procesos fueron patentados, el primero en hacerlo fue la “Standard Oil of Indiana” [3] en 1951, los cuales describieron un sistema catalítico basado en óxidos de molibdeno y cobalto en alúmina, con temperaturas de operación entre 100–270°C.

Por otro lado, en 1953 la Phillips Petroleum Co, [4 (A-B-C)] en cabeza de Hogan y Banks descubrieron un sistema catalítico basado en  $\text{CrO}_3$  calcinado en silica, el cual fue útil para la producción de PE lineal de alta masa molecular. Este descubrimiento forma las bases del proceso Phillips, el cual todavía se utiliza como proceso comercial en la mayor parte de la producción comercial de polietileno de alta densidad, por sus siglas en inglés high density polyethylene HDPE, ver Fig 2.

Durante la misma época en Alemania el profesor Ziegler, encontraría que bajo ciertas condiciones la reacción del gas de etileno, en contacto con sales de metales de transición como el  $\text{TiCl}_4$ , con un alquil aluminio  $\text{AlR}_3$  se podía obtener PE lineal de alto masa molecular. 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 polipropileno con 30-40 % de isotacticidad. Más tarde, encontró que al utilizar el  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  se obtenía un PP con un 80-90 % de isotacticidad. [5]

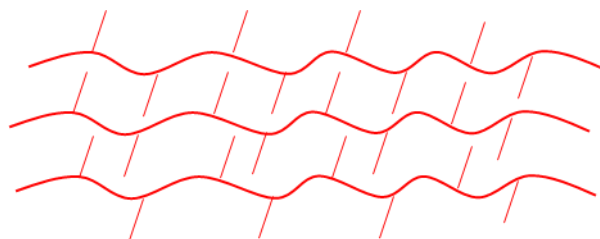
Gracias a estos hallazgos se dio a conocer la primera generación de los catalizadores Ziegler - Natta, donde los retos, y oportunidades presentadas desde el punto de vista del control de la estereoregularidad, la morfología, densidad, actividad catalítica, residuos de catalizador, entre otras, de los polímeros sintetizados, se verían mejoradas con las generaciones posteriores por venir en los sistemas Ziegler-Natta, pasando por los metallocenos (catalizadores de sexta generación), hasta los catalizadores de geometría restringida “constrained geometry catalysts” (CGC) por sus siglas en inglés. [5-6]



**Fig 2.** Estructura Lineal del HDPE.

El HDPE presenta una estructura lineal muy ordenada con pocas ramificaciones, las cuales son muy cortas, por lo que es un material altamente cristalino con densidades entre  $0.940\text{-}0.970\text{ g/cm}^3$ . El HDPE presenta una alta resistencia al ataque de agentes químicos, la cual mejora con el aumento de la densidad y la masa molecular; entre algunas de las aplicaciones de este grado de polietileno están en los sectores empaques, bolsas de mercancías, envases de productos químicos, aislante de cables, contenedores de gasolina, aceite, agua, entre otros. [6]

Entre las poliolefinas de mayor uso a nivel mundial, obtenidas con metallocenos, se encuentran el polietileno lineal de baja densidad, por sus siglas en inglés (LLDPE). Este polímero se obtiene regularmente por la copolimerización del etileno con una alfa olefina, como por ejemplo: 1-buteno, 1-octeno, entre otras. La microestructura de este material (Fig 3) permite su cristalización parcial debido al mejor acomodo de sus ramificaciones, lo que se ve reflejado en sus propiedades tanto físicas como mecánicas. La estructura descrita presenta cualidades intermedias entre el HDPE y el LDPE. [6-7]



**Fig 3.** Estructura Ramificada del LLDPE.

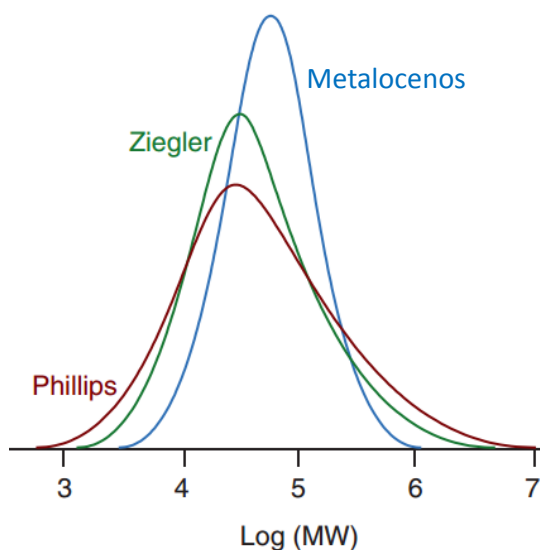
Por lo tanto, bajo las condiciones en que se lleva a cabo la copolimerización de alfa olefinas, el material tendrá un gran impacto sobre las aplicaciones finales, encontrando variaciones en la longitud de la cadena, dispersidad de pesos moleculares, grado de ramificación, distribución y homogeneidad en la composición del copolímero, entre otras características que afecten sus propiedades reológicas finales. Por su estructura lineal con ramificaciones incorporadas, el LLDPE se puede obtener solamente por la vía de catalizadores Ziegler-Natta y metallocenos.

Con los catalizadores Ziegler-Natta se obtienen copolímeros (LLDPE) con amplias distribuciones de pesos moleculares, donde el principal inconveniente es la incorporación heterogénea de co-monómero en las cadenas de polímero formado. Por su parte los LLDPE, sintetizados a partir de catalizadores metallocenos producen copolímeros con distribuciones de pesos moleculares más estrechas, ver figura 4, y además incorporan más homogéneamente el co-monómero en el copolímero. En la figura 5 se ilustra la incorporación de co-monómero con ambos sistemas, de allí que esta diferencia en microestructura, hace que los materiales presenten diferencias considerables en cuanto a sus propiedades físicas y mecánicas. [8 A-B-C]

Además de las características mencionadas, los sistemas basados en metallocenos poseen control sobre la estereoregularidad y regio selectividad química, así como en la cantidad y tipo de comonómero incorporado, al contrario de lo que ocurre para los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta tradicionales, los cuales incorporan pequeñas cantidades de comonómero y de manera heterogénea sólo en las cadenas más cortas del polímero. Por el contrario, los sistemas de sitio único, como los metallocenos, incorporan comonómero homogéneamente, en cadenas cortas y largas,

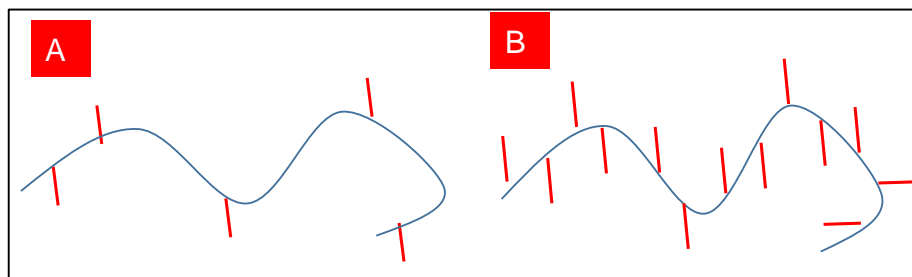
de allí que las películas obtenidas con el LLDPE sintetizado con metallocenos presenta excelente resistencia a la tracción, al impacto, al rasgado, a la perforación o punción, altas fuerzas en el sellado al calor, y resistencia al agrietado por efectos ambientales, además de una alta permeabilidad a los gases, al vapor de agua y a la humedad. Por lo anterior, el LLDPE es ampliamente utilizado en la fabricación de telones agrícolas, películas de invernadero, tubería flexible, entre otras.

Los procesos de polimerización para la producción de LLDPE a nivel industrial, son principalmente en “slurry” (suspensión) o en fase gaseosa. Generalmente son procesos en continuo, bien conocidos, que utilizan infraestructura y reactores muy similares a los utilizados en los procesos Ziegler-Natta, de hecho muchos procesos comerciales Ziegler-Natta pudieron ser adaptados a los catalizadores de sexta generación (metallocenos). Los procesos en “slurry” y fase gaseosa requieren del uso de catalizadores insolubles o inmovilizados, generalmente en materiales inorgánicos, con la finalidad de obtener la morfología adecuada. A continuación se describen los detalles de los complejos metallocenos como sistemas catalíticos para la obtención de poliolefinas.



**Fig 4** Distribución de pesos moleculares de LLDPE utilizando sistemas metallocenos, ZN, y Phillips. [6]





**Fig 5.** Estructura ramificada del LLDPE; A) LLDPE con ZN, y B) LLDPE con metallocenos.

## 2.1 Complejos Metallocenos

Desde los años 50 los científicos Ziegler y Natta, del Instituto Max Plank- Mülheim y del Instituto Politécnico de Milán respectivamente, fueron los primeros investigadores que estudiaron sistemas catalíticos basados en mezclas de sales de metales de transición y compuestos alquilaluminio, capaces de polimerizar etileno y propileno con altas actividades catalíticas. [9 A-B]

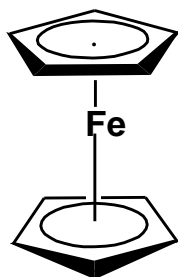
La gran aplicabilidad de los catalizadores Ziegler Natta en la industria del plástico motivó un desarrollo vertiginoso en el área, produciéndose nuevos catalizadores con la finalidad de optimizar los procesos productivos, dedicándose grandes esfuerzos en la eliminación de las etapas de remoción de restos catalíticos y de separación de la fracciones de polímero atáctico para el caso del polipropileno. Estos objetivos implicaron la aparición de nuevas familias de catalizadores, clasificadas según su impacto en los procesos por generaciones. Las diferentes generaciones de sistemas Ziegler-Natta reportadas se presentan en la tabla 1. [10]

**Tabla 1.-** Generaciones de catalizadores Ziegler – Natta. [10]

Generación	Catalizador	Soporte	Co-catalizador	Donadores	Isotacticidad (%)
1 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub>	Ninguno	AlEt <sub>3</sub>	Ninguno	90
2 <sup>a</sup>	δ-TiCl <sub>3</sub>	Ninguno	AlEt <sub>2</sub> Cl	Ninguno	94
3 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	AlR <sub>3</sub>	Benzoato de etilo (D <sub>i</sub> ). P-Toluato de metilo (D <sub>e</sub> ).	95
4 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	AlR <sub>3</sub>	Polialcoxisiloxanos (D <sub>i</sub> ). Acido ftálico (D <sub>e</sub> ).	99
5 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>		1,3-Diéter	>99

Di= Donador interno, De= Donador externo

La sexta generación de catalizadores Ziegler-Natta corresponde a sistemas basados en metallocenos. Los metallocenos del grupo 8 (ferroceno, fig. 6) fueron elucidados por primera vez por Wilkinson y col en 1954, el cual reportó la síntesis de otros metallocenos del grupo 4, especialmente de titanio y zirconio, los cuales fueron probados posteriormente por Natta, en la polimerización de olefinas. [11]

**Fig 6.** Estructura del ferroceno sintetizado por Wilkinson et al 1954. [10]

Los metallocenos son una clase de compuestos en donde dos ligantes como el ciclopentadienilo (Cp, 1), Indenilos (Ind, 2), Fluorenilos (Flu, 3) o derivados de ciclopentadienilo con sustituyentes (CpR) son unidos al metal de transición a través de enlaces covalentes del tipo δ (Fig. 7). [10]

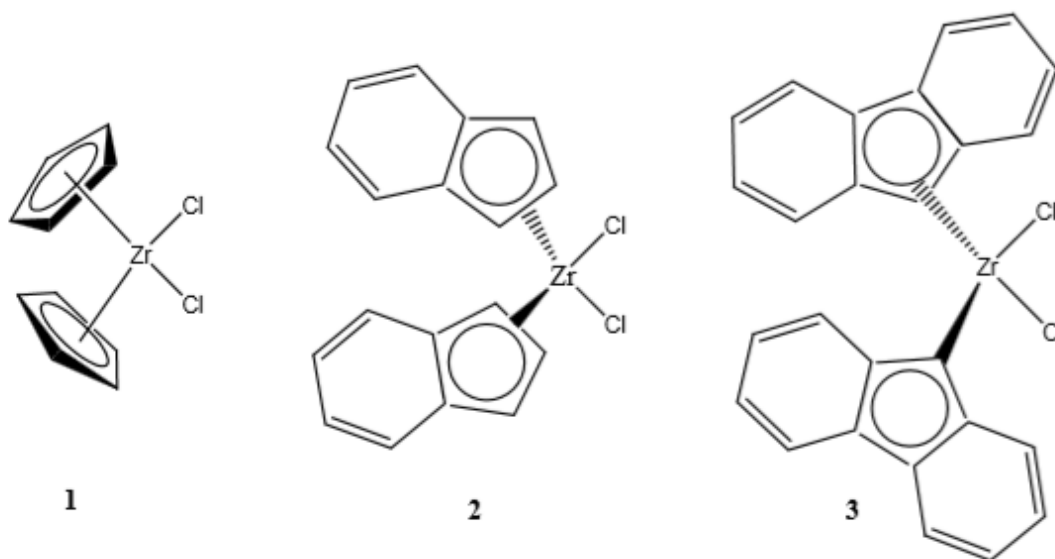
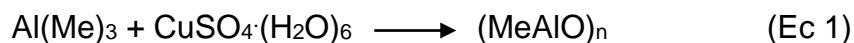


Fig 7. Estructura de dicloruros de metallocenos. [10]

En 1955 el grupo de Natta utilizó complejos de titanocenos y zirconocenos (sistemas con metales de transición del grupo 4, con la finalidad de producir un sistema catalítico análogo al tradicional  $(\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3)$ , con ligantes orgánicos, que fuera soluble en disolventes no polares, con la finalidad de elucidar el mecanismo de polimerización. Los titanocenos y zirconocenos fueron activados con complejos alquilaluminio ( $\text{AlEt}_3$ ) mostrando baja actividad catalítica en la polimerización de olefinas, y no pudieron competir con los catalizadores heterogéneos de Ziegler y “Phillips” por lo que no hubo interés en continuar con su investigación, quedando relegados a investigación básica. [10]

Mediante la adición de pequeñas cantidades de agua a un sistema de titanoceno y  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , realizado por Reichert, y  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$  por Breslow, [12-13] se consiguió un aumento en la actividad en polimerización. Estos hechos fueron confirmados por el grupo de Sinn y Kaminsky et al, [14-15-16-17] donde de forma accidental utilizaron un reactor que contenía trazas de humedad las cuales podrían dar lugar a la formación de MAO in situ (súper ácido de Lewis muy reactivo) observando un aumento en la actividad de la reacción de polimerización, dicha sospecha fue corroborada con el síntesis controlada de MAO, a partir de la hidrólisis indirecta del  $\text{Al}(\text{Me})_3$ , como se muestra a continuación.

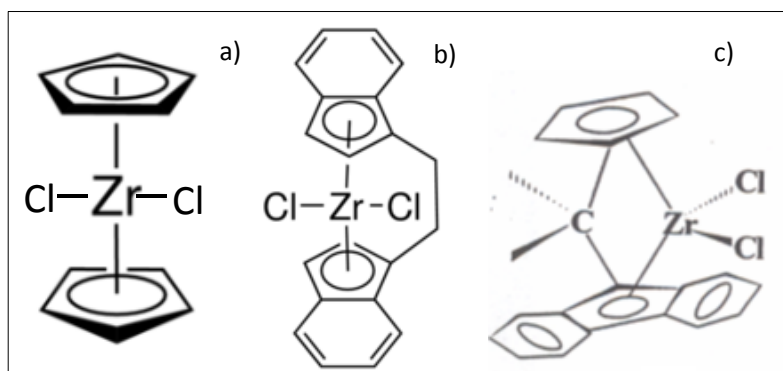


A partir de este momento, se realizaron extensas investigaciones acerca del co-catalizador responsable del incremento en la activación, con lo cual se estudiaron muchos tipos de metallocenos, con modificaciones de los ligantes ciclopentadienilo en los metallocenos, con el fin de obtener nuevos sistemas catalíticos, que contribuyeran a una mejor comprensión y un mayor control de los procesos de polimerización.

El siguiente avance en la materia de catalizadores de sexta generación, fue el descubrimiento de los complejos metallocenos de estructura fija, con simetría especial pudiendo ser usados como precursores catalíticos eficientes para la polimerización estereoselectiva de propileno y  $\alpha$ -olefinas. Brintzinger y Kamisky [18], fueron los primeros en sintetizar complejos puenteados “ansa”, activos a la polimerización.

Estos compuestos “Ansa Metalocenos” (Ver Fig 8 b y c), mantienen fija la simetría del centro activo durante la polimerización, impidiendo el libre giro de los ligantes en el centro metálico, haciendo más activos a los sistemas, por facilitar la entrada de los monómeros; ya que en el caso de las estructuras de metallocenos sin simetría fija (Fig 8a) éstos mostraron ser inactivos con propileno, debido a la movilidad de los ligantes Cp, los cuales obstruyen la entrada del monómero.

Esta rigidez generada por la variación de ángulo de coordinación, hace que la estructura se vuelva más estereoespecífica produciendo a sus vez diferentes ambientes químicos en el metal de coordinación, induciendo la coordinación del monómero por un mismo sitio activo; de esta manera polímeros como el polipropileno isotáctico son sintetizados con diferentes grados de isotacticidad, influyendo directamente sobre las propiedades reológicas, y sus aplicaciones. [10]

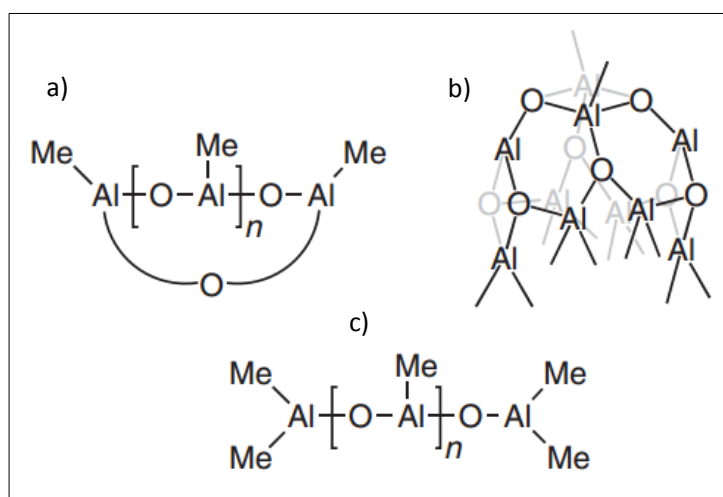


**Fig 8** Catalizadores de sitio Único: a) Dicloruro de dicalcopentadienil zirconoceno; b) “Ansa 7mixtos” Dicloruro de isopropiliden – ciclopentadienilfluorenilzirconio. [10]

## 2.2 Metilaluminoxano (MAO)

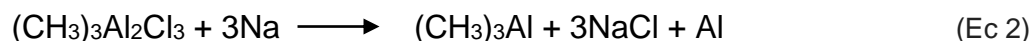
El MAO es un complejo oligomérico de óxido de aluminio ( $n=5-20$ ), y un enlace Al-Me, el cual se encuentra constituido por estructuras lineales y cíclicas o como clusters con un rango de masa molecular de 700 – 1200 uma. [19] En la figura 9 se presentan las posibles estructuras del MAO. [21]

A nivel industrial el MAO se obtiene principalmente mediante la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA), utilizando diversas fuentes de agua para su hidrólisis.



**Fig 9** Estructuras posibles del MAO; a) Anillos cíclicos; b) Clusters tridimensionales; c) Cadenas lineales unidimensionales. [19-20].

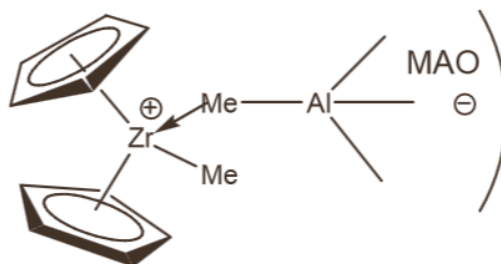
Una preocupación importante de la industria de las poliolefinas es el alto costo de producción del MAO, que surge de los altos costos de TMA además de los equipos especiales requeridos para su obtención. El TMA se produce de acuerdo con la reacción dada en la ecuación (2). [22]



Para la etapa de la hidrólisis, (Ec1) existe una serie de procedimientos que implican la reacción con sales inorgánicas hidratadas, tales como  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  [24] donde estas últimas fueron las más comúnmente empleadas. Un factor adicional en esta etapa es el remanente de pequeñas cantidades de la sal en el producto de MAO final, el cual puede llegar a tener una influencia en la polimerización vía metallocenos.

Entre las principales funciones del MAO, se tiene que:

- Actúa como agente ionizante y alquilante para la extracción de un halógeno del precursor catalítico, generando la especie catalíticamente activa, y generando un hueco de coordinación en torno al metal de transición.
- Estabiliza la especie catiónica, con la formación de un contraión, “anión” químicamente estable, el cual posee una capacidad de coordinación lo suficientemente baja como para que no pueda competir con la inserción de la olefina por ocupar la vacancia de coordinación, (Ver Fig 10) [21].
- Reactiva las especies durmientes o inactivas del metalloceno.
- Purifica el sistema de reacción ya que reacciona con impurezas nucleofílicas que pueden desactivar la especie activa.



**Fig 10** Modelo de metaloceno activado. [21]

A pesar del aumento en la eficiencia del sistema catalítico el utilizar MAO como co-catalizador muestra ciertos inconvenientes tales como:

- Se requieren grandes cantidades de MAO en las reacciones de polimerización para alcanzar altas actividades, debido a su papel de “scavenger”, o purificador del medio, con relaciones ( $M_T:MAO$ ) (típicamente hasta 20,000); donde ( $M_T$ =Metal de Transición), En sistemas soportados la relación  $Al/M_T$  comúnmente utilizada es de 100-8000. [22-23-24]
- Al utilizarse altas cantidades, existe más probabilidad de residuos o trazas de catalizador en el polímero final, especialmente en sistemas que son pocos eficientes. [23-24]
- Alto costo.
- Extremadamente pirofórico debido a que reacciona violentamente con el agua y la humedad del aire por lo que su manejo es peligroso.

Con el fin de intentar resolver algunas de las desventajas del MAO, se han propuesto otros co-catalizadores para la activación de los sistemas catalíticos basados en metalocenos, como los compuestos de boro, tales como  $B(C_6F_5)_3$ ,  $NR_3H^+B(C_6F_5)_4^-$  y  $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$ , entre otros, en combinación con metalocenos dialquilados. Este resultó ser uno de los adelantos más importantes en la generación de cationes activos

en la polimerización, sin la presencia de MAO, [25] sin embargo, hasta la fecha el MAO ha generado mayores actividades catalíticas.

### 2.3 Activación de Metalocenos

El activador desempeña un rol importante en las reacciones de polimerización con metalocenos, debido a los procesos de alquilación, producción de la especie catiónica y estabilización de estas especies, además de la eliminación de impurezas del sistema.

En estos sistemas la especie activa es de carácter catiónico, la cuál al estar carente de electrones permite que el monómero se coordine y se inserte en el enlace M-C del catalizador dando inicio al crecimiento de las cadenas poliméricas, estabilizado con su respectivo contra-anión halogenado de MAO, el cual genera cierto impedimento estérico en el centro metálico, pero no interfiere en la coordinación del monómero y su inserción al enlace (M-C).

Otro factor que influye en la inserción del monómero es el tipo de 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. [10]

El mecanismo más aceptado para explicar la polimerización de olefinas de acuerdo a las evidencias experimentales, y aproximaciones teóricas con los complejos metalocenos, es el mecanismo Cossee-Arlman [26]. Dicho mecanismo se representa en la figura 11.



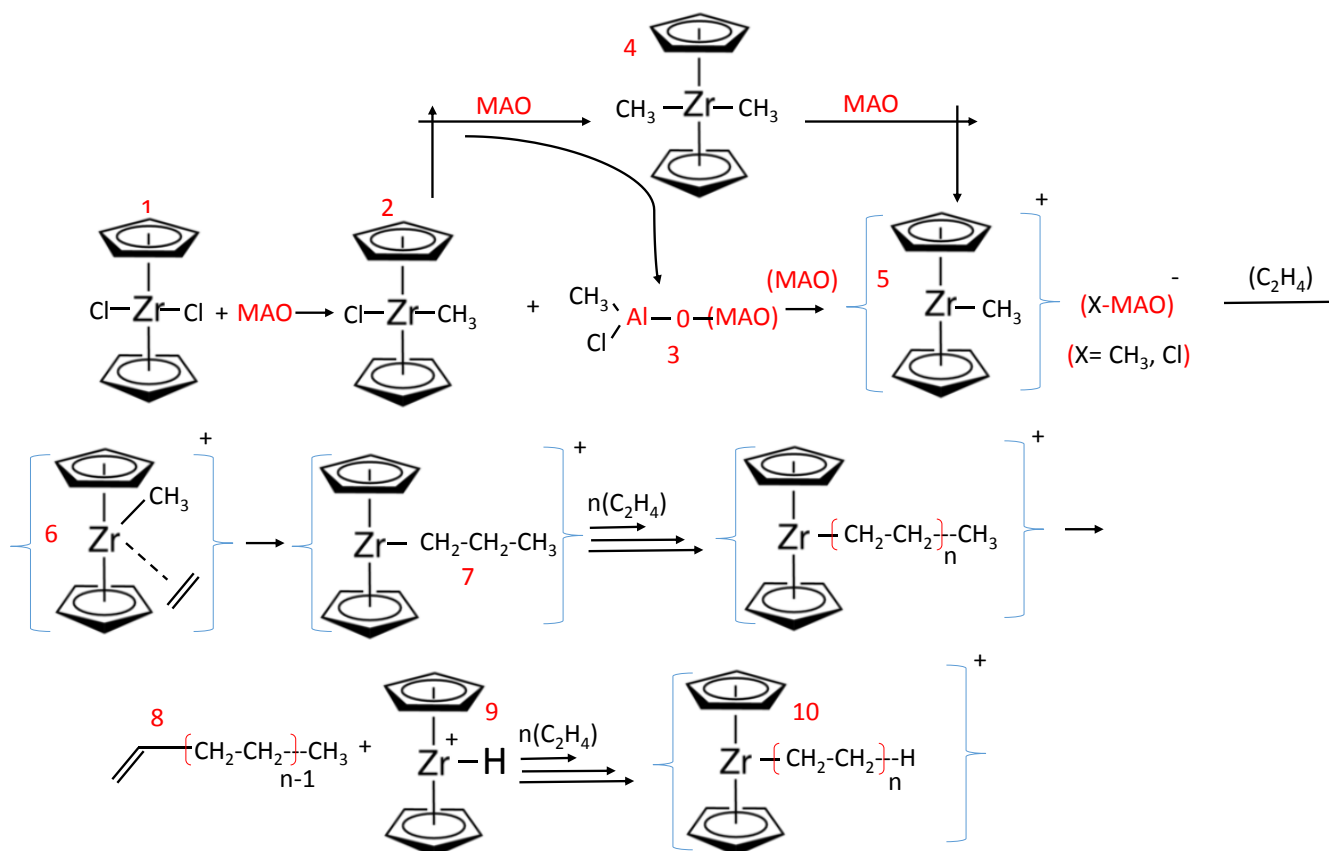
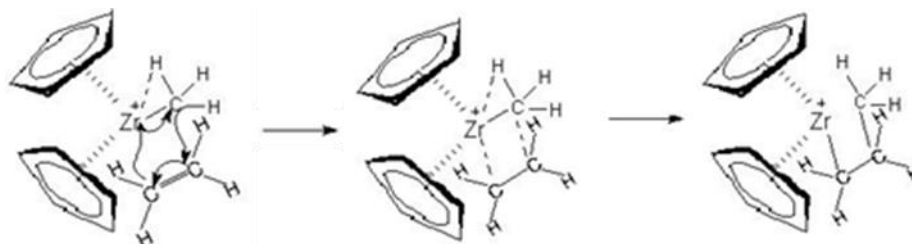


Fig 11 Mecanismo Cosse-Arlman. [27]

En la fig 11, la especie clorada (1) o la alquilada (2) interaccionan con el co-catalizador (3), produciéndose la ionización (5) y la metátesis entre los grupos metilos y los halógenos respectivos, (4); donde dicha alquilación puede ser tanto parcial como completa, de igual manera el precursor activo será la especie cationica estabilizada con su respectivo contraión (5).

En la figura 11- (6) se muestra la coordinación del monómero al metal de transición, de éste paso se cuenta con evidencias experimentales de la estabilización que se forma en una asociación tipo  $\alpha$ -agóstica entre el metal de transición y un hidrógeno del carbono  $\alpha$ , llevándose la etapa de inserción mediante una especie concertada de cuatro centros, obteniendo la especie (7); la etapa de inserción más detallada se observa en la figura 12. Los enlaces agósticos pueden ser clasificados como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,

de acuerdo con el átomo de carbono al cual, el hidrógeno está unido covalentemente y participa en esta interacción, y las flechas representan el desplazamiento de los electrones para la formación de los nuevos enlaces del monómero insertado.



**Fig 12** Asociación tipo  $\alpha$ -agóstica e inserción del monómero en el mecanismo Cosse-Arlman. [28]

Posteriormente, se lleva a cabo la migración de la especie insertada a la posición original, para dar inicio a la incorporación de otra olefina en la posición original del centro metálico, y de esta manera se produce la propagación respectiva, ver figura 11 (7).

Para el caso de la etapa de terminación esta se puede llevar a cabo bien sea por una reacción de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno, [28] la cual 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. 11 (8). Entre tanto, la especie  $((\text{Cp}_2\text{Zr-H})^+)$  fig. 11 (9), se considera que puede iniciar el crecimiento de otra nueva cadena polimérica mediante la coordinación, inserción y migración de la cadena en crecimiento.

A nivel industrial las reacciones de polimerización se terminan al introducir un agente de transferencia de cadena como controlador de la masa 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. En la figura 13, se muestra el mecanismo de transferencia vía adición de hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ).

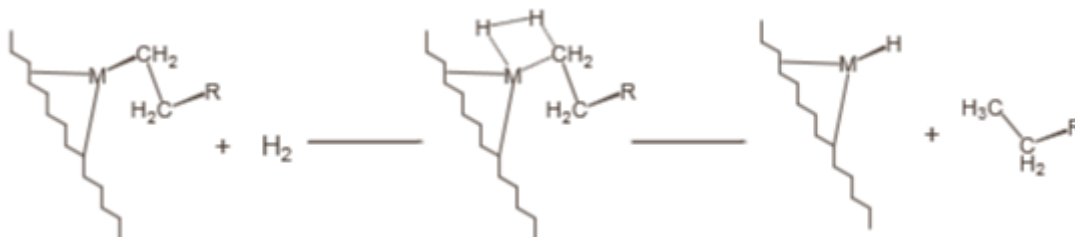


Fig 13 Terminación por transferencia al hidrogeno. [21]

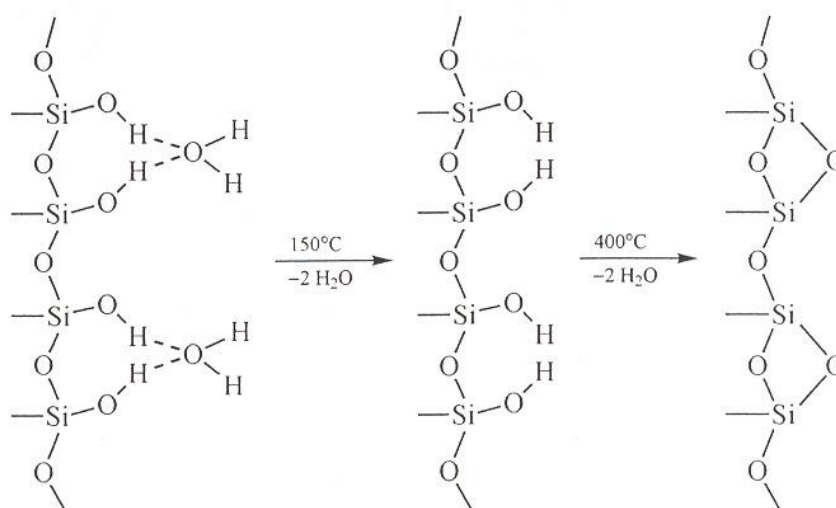
## 2.4 Tipos de Soportes

Los estudios iniciales en los sistemas catalíticos (metalloceno//MAO), involucran sistemas homogéneos, los cuales muestran ciertos problemas al momento de su aplicación y escalamiento a nivel industrial, como es el caso del control de la morfología del polímero, su densidad de masa, la inestabilidad térmica y cinética del catalizador, cuando se encuentra en solución. Debido a lo anterior, se desarrolló una metodología para disminuir los problemas mencionados y esto se logró transformando los metallocenos solubles, en catalizadores heterogéneos, a través de la inmovilización física o química de los complejos sobre compuestos inorgánicos, u orgánicos (polímeros). De esta manera se producen sitios activos diferentes a los existentes en disolución o fase homogénea, lo cual tiene un enorme efecto en la actividad catalítica y en las propiedades de la poliolefina producida. A continuación se detallan algunas de las características y propiedades de los diferentes tipos de soportes utilizados para metallocenos.

### 2.4.1 Soportes Inorgánicos

Se han estudiado diversos tipos de soportes inorgánicos como por ejemplo  $MgCl_2$ , sílicas, alúmina y zeolitas, además de algunos materiales poliméricos, [3-4] para inmovilizar catalizadores, donde los metallocenos han funcionado mejor utilizando sílica ( $SiO_2$ ) como soporte debido a que:

- Es la superficie ideal para que los grupos hidroxilo y puentes siloxano puedan ser eliminados parcialmente por deshidratación, con la finalidad de que el metaloceno sea inmovilizado sin sufrir degradación, (Ver Fig 14).
- Permite la fragmentación controlada de la partícula del catalizador soportado durante la reacción, permitiendo la formación de partículas de polímero con una distribución de tamaño uniforme y polímeros con alta densidad de masa.
- De las principales ventajas que se tiene al soportar el catalizador, es el aumento en la estabilidad del sistema previniendo su degradación por procesos de desactivación bimolecular, o interacción con los compuestos de Al. [29-30]



**Fig 14** Secuencia de deshidratación de la sílica Gel. [31]

Aunque la sílica porosa es muy utilizada, es un material patentado, no accesible, que además presenta la desventaja de mostrar desorción o lixiviación del catalizador en algunos sistemas afectando las propiedades mecánicas y ópticas del producto final. La naturaleza del soporte y la técnica empleada para soportar los catalizadores metalocenos es fundamental y esto se ve reflejado en los resultados obtenidos después de la polimerización, de allí la importancia y el interés en investigar nuevas

formas de heterogenización de los metalocenos, sin depender de materiales poco accesibles como la sílica.

Recientemente se han utilizado otro tipo de soportes orgánicos basados en polímeros o copolímeros funcionalizados de poliestireno entrecruzado, con polióxidos de etileno o propileno, estudiados por el grupo de Klapper y colaboradores, [32-33] y más recientemente por el grupo de metalocenos del CIQA [34-35], sin embargo, aunque los metalocenos soportados muestran alta actividad catalítica, al ser heterogenizados en éste tipo de soportes, algunos sistemas muestran la desorción del catalizador, el cual genera partículas “finas” en el slurry, y el ensuciamiento o “fouling” de las paredes del reactor.

El uso de copolímeros anfífilicos basados en acrilatos y estireno, que formen soluciones poliméricas, también ha mostrado indicios de ser una opción viable para la heterogenización de los metalocenos, reduciendo la formación de partículas “finas” en el proceso, y donde el polímero puede mantener la morfología esférica proporcionada por el polímero o copolímero anfílico en solución, formando diversos tipos de arreglos tanto micelares, y/o agregados, donde el catalizador metaloceno puede ser confinado utilizando disolventes inertes.

#### 2.4.2 Soluciones de polímeros funcionalizados

Desde la última década, se han venido desarrollando diferentes alternativas incluyendo soportes orgánicos para inmovilizar catalizadores metalocenos aplicados en la polimerización de olefinas. Entre algunos ejemplos de soportes orgánicos, utilizando polímeros, se tiene el trabajo de Henri Cramail y col. [36], quienes reportaron la formación de micelas poliméricas, a partir del auto-ensamblaje en tolueno de poliestireno lineal funcionalizado con ácido benzoico, obtenido vía ATRP-“Atom transfer radical Polymerization”, los cuales conformaron arreglos poliméricos activos, útiles como sitios de compartimentalización y encapsulamiento de MAO. Estos nanoreactores poliméricos se utilizaron en presencia de ácido benzoico libre para anclar posteriormente el sistema catalítico para la polimerización del etileno. De esta

manera, obtuvieron esferas de PE con un diámetro promedio de 2 mm, altas actividades catalíticas, distribución de pesos moleculares unimodales y morfología controlada. En la figura 15 se visualiza el esquema de la micelización del poliestireno funcionalizado en presencia de ácido benzoico libre propuesto por Cramail y colaboradores. [36]

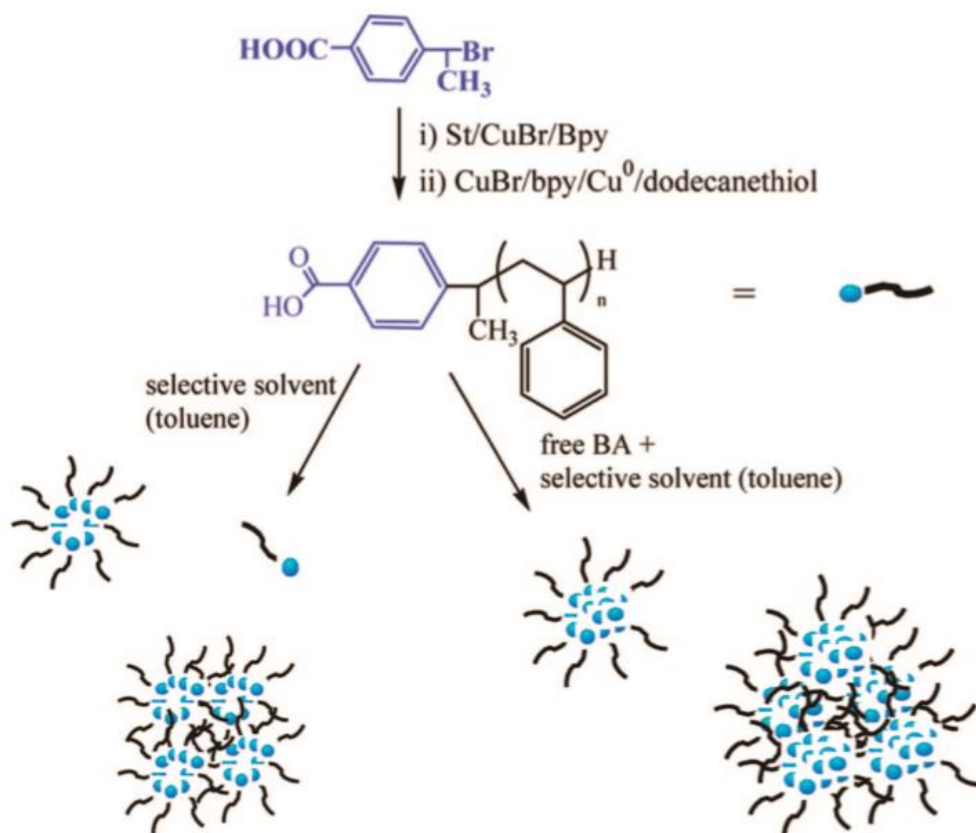


Fig 15 Micelización de sistema  $\alpha$ -BA-PS en tolueno, Cramail et al. [36]

## 2.5 Polimerización radicalica controlada RAFT

La polimerización RAFT (Radical addition - fragmentation chain transfer) por sus siglas en ingles es uno de los métodos de polimerización más versátiles con características vivientes, que presenta las siguientes ventajas [37]:

- La habilidad en el control de la polimerización de diferentes tipos de monómeros por medio de polimerización radicalica controlada, incluidos los metacrilatos, acrilonitrilos, estirenos, dienos, y polímeros vinílicos.
- Tolerancia a medios próticos, incluidas las funcionalidades polares de algunos monómeros, sin la necesidad de la protección de grupos, tales como; (Ej: OH, NR<sub>2</sub>, COOH, CONR<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H).
- Versatilidad en diferentes condiciones de reacción, bien sea; (Ej, polimerización en masa, solución, emulsión, miniemulsión, y suspensión).
- Fácil y económica implementación de los procesos, comparados con otras tecnologías.

En 1956, Szwarc propuso por primera vez el término de polimerización viviente con respecto a la polimerización aniónica. [38] Con la desaparición de la terminación por desproporción y acoplamiento radicalico, el polímero debería “vivir”, especialmente en la ausencia de agentes de transferencia de cadena. Como consecuencia, los grupos terminales, todavía activos, permitirían el incremento de la masa molecular al agregar más monómero o la preparación de copolímeros en bloques al adicionar un monómero diferente (comonómero).

Entre los requerimientos que debe cumplir una polimerización viviente, según Webster, [39] con base en los trabajos de Szwarc son:

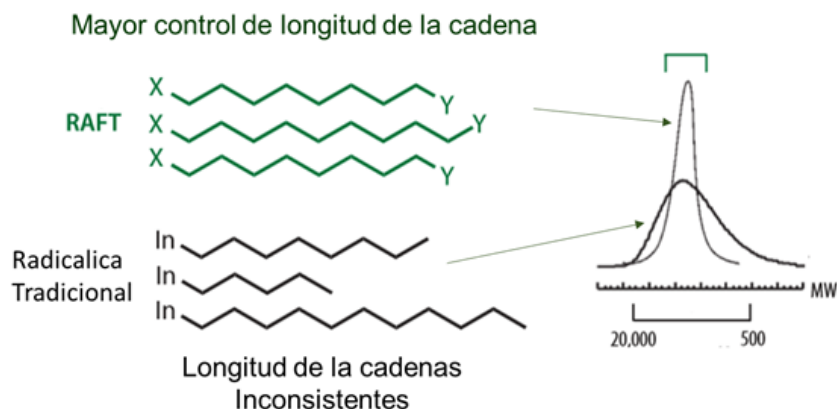
- La polimerización debe conducir hacia la conversión cuantitativa permitiendo la extensión de la cadena por la adición de nuevo monómero.
- La masa molecular promedio en número,  $M_n$ , debe aumentar linealmente con la conversión.

- La concentración de cadenas poliméricas debe permanecer constante durante la reacción de polimerización.
- La velocidad de iniciación debe ser lo suficientemente rápida para la generación de especies radicáticas constantes en el tiempo.
- La masa molecular se controla por la estequiometría de la reacción.
- La dispersidad de las masas moleculares  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , debe permanecer baja.
- Se obtienen polímeros funcionalizados al final de la cadena cuantitativamente.

De la misma manera el efecto que se presenta del radical persistente en las polimerizaciones via nitroxidos, juega un papel fundamental en el equilibrio de las especies activas y durmientes, proporcionando el control en el crecimiento de las cadenas de polímero en el tiempo, y otorgándole la característica viviente [39 B - 41]

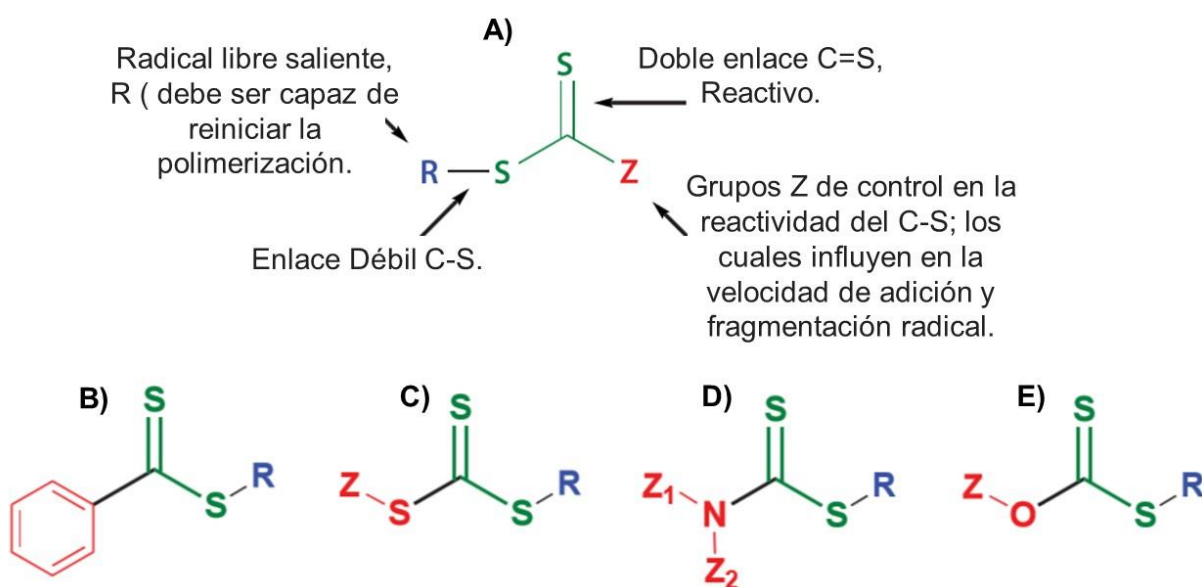
La forma más reciente de polimerización radicalica controlada que se conoce, es el proceso RAFT, que fue reportado primero por el grupo de Rizzardo, Moad, y Thang en 1998 [40]. De allí pronto se convirtió en el foco de una intensa investigación. El proceso RAFT implica polimerización por radicales libres convencional de un monómero sustituido, en presencia de un agente de transferencia de cadena adecuado (Agente CTA), que contiene grupos funcionales tales como tioésteres, tiocarbonilos, ditiocarbamatos, xantatos, los cuales intervienen en la polimerización a través de un proceso de transferencia de cadena reversible. El uso de un agente RAFT adecuado permite la síntesis de polímeros con un alto grado de funcionalidad, con una dispersidad estrecha en masas moleculares, como se representa en la figura 16.





**Fig 16** Comparación en el control de longitud de cadenas obtenidas por RAFT, y por la vía tradicional radicalica. [37]

Típicamente un agente de transferencia de cadena RAFT, está compuesto por un grupo tiocarbonilto ( $S = C - S$ ) con sustituyentes R y Z que afectan a la cinética de la reacción de polimerización y, por lo tanto, el grado de control estructural. La iniciación de la reacción de polimerización se lleva a cabo utilizando métodos térmicos, fotoquímicos, o redox, y el éxito de la polimerización RAFT dependerá de la selección del reactivo de RAFT adecuado para un monómero y medio de reacción en particular. En la figura 17 se representan las estructuras generales y particulares de los agentes de transferencia más usados.



**Fig 17** Estructuras generales y particulares; A) Agente RAFT en general; B) Ditiobenzoatos; C) Tritiocarbamatos; D) Ditiocarbamatos; y E) Xantatos. [37]

En la figura 18 se presenta de modo general el mecanismo RAFT aceptado entre la comunidad científica [41], allí se ilustran los pasos más relevantes del mecanismo. Normalmente la fuente de iniciación de la polimerización es un compuesto azo. Tal y como está demostrado, la adición del monómero al radical es rápida, generando segmentos oligoméricos radicálicos, la adición de los radicales propagadores en el momento inicial se da sobre el agente de transferencia de cadena (Ver Fig 18, inciso 1) generando una especie intermedia (2). Las especies radicales intermedias se pueden fragmentar, dando la nueva especie durmiente CTA (3) y también una nueva especie radicálica. Las nuevas especies radicálicas pueden reaccionar con el nuevo macro CTA durmiente, o pueden reiniciar la polimerización por adición de monómero formando las especies propagadoras. La formación de un rápido pre-equilibrio es muy importante para asegurar el crecimiento de las cadenas propagadoras por un corto periodo antes de ser convertido al estado durmiente [41]. Además, la rápida formación de los nuevos radicales asegura que la mayoría de las cadenas sean iniciadas casi simultáneamente, permitiendo así la preparación de polímeros con distribuciones de masa molecular bajas.

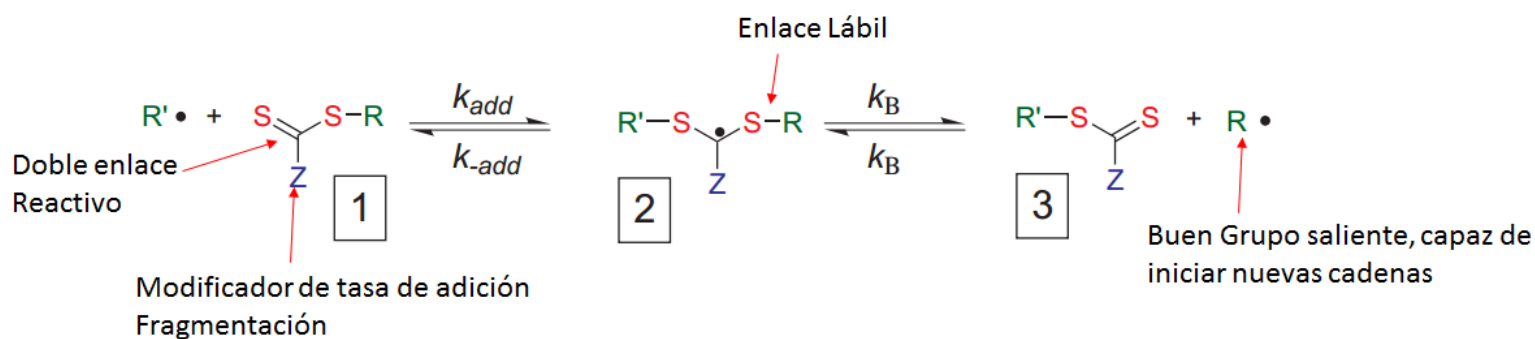


Fig 18. Representación esquemática del mecanismo RAFT [41]

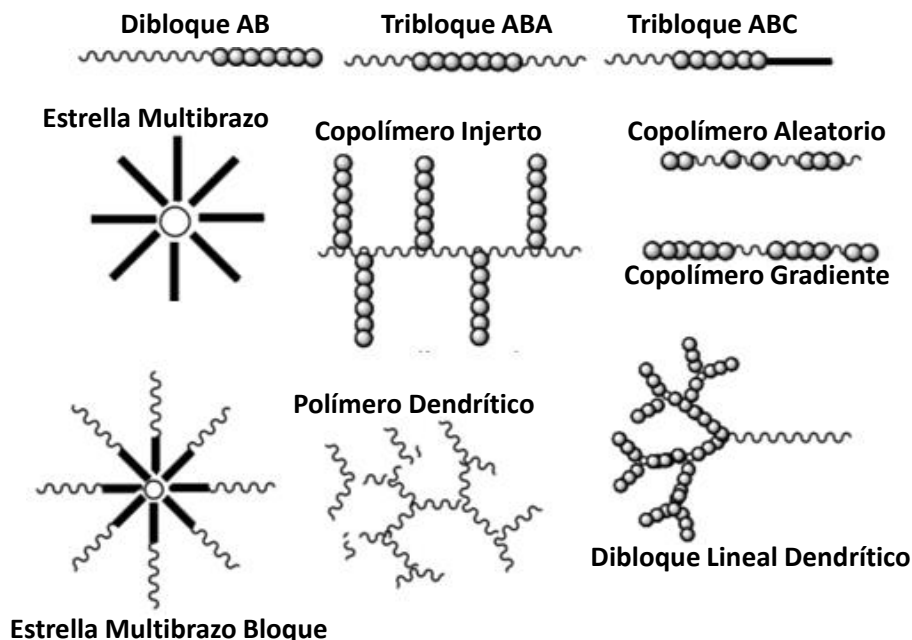
La propagación en la polimerización RAFT ocurre de una manera similar al mecanismo de radicales libres tradicional por adición rápida de R al monómero. Las especies propagadoras, sin embargo, no sufren un evento de terminación sino más bien una reacción de transferencia de cadena reversible con un CTA durmiente (1) o un macro CTA. Finalmente los eventos de terminación no pueden ser enteramente suprimidos en el mecanismo RAFT, con respecto a los eventos de terminación, se cuentan en

mayor grado con los presentes por radicales libres, entre los cuales están el acoplamiento radicalico y la desproporcionación [39]. Gracias a la variedad de funcionalidades incorporadas a los polímeros a través de RAFT; es posible diseñar y sintetizar macromoléculas con arquitecturas complejas y polímeros con grupos funcionales ubicados estratégicamente.

En trabajos recientes, el grupo de Guerrero y Col [42], han implementado con éxito nuevos agentes RAFT, como es el caso del N-Alkil-N-(4-Piridinil) Ditiocarbamatos en el control de la polimerización por medio de metodologías de síntesis de alto rendimiento. [43]

La figura 19 muestra una gran variedad de arquitecturas con un amplio número de grupos funcionales, composición química y topología que se pueden obtener vía polimerización RAFT. Estas estructuras incluyen polímeros funcionalizados al final de la cadena, copolímeros de injerto, copolímeros hiper ramificados, copolímeros multibrazos tipo estrella, copolímeros en bloques, copolímeros telequéricos, y polímeros dendríticos, entre otros. [41]

Una de las mayores ventajas que tiene la técnica RAFT sobre los otros métodos de polimerización viviente, como se mencionó anteriormente, es su amplia tolerancia a grupos funcionales práticos y otras funcionalidades que se pueden introducir en el CTA como parte de los grupos R y Z. Como resultado de esto, la mayoría de los grupos terminales R y Z son retenidos al final de la polimerización. Esto permite el desarrollo de un método directo para la obtención de diversas estructuras funcionalizadas al final de la cadena con microestructura definida (Fig. 19). [41]



**Fig 19** Arquitecturas complejas obtenidas mediante la vía de polimerización RAFT. [39]

Las estrategias de síntesis de copolímeros en bloques se han extendido ampliamente con el uso de técnicas como la polimerización radicalica controlada RAFT. Esta y otras metodologías han permitido perfeccionar la obtención de copolímeros con composiciones definidas, pesos moleculares y estructuras de arquitecturas elaboradas especialmente, las cuales tienen amplio potencial de aplicaciones.

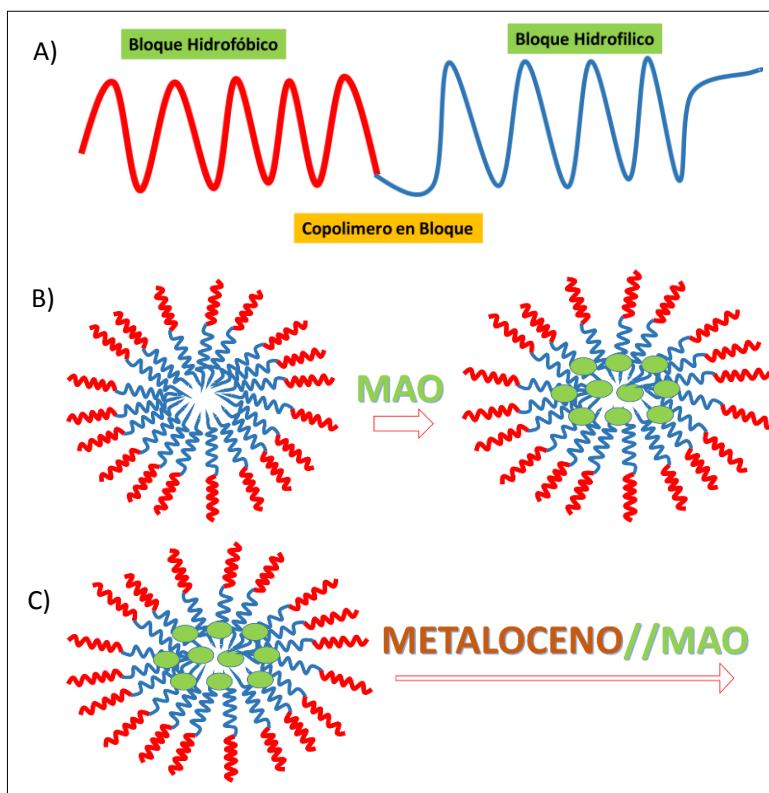
Actualmente existe un creciente interés en los materiales a base de copolímeros en dibloques con masa molecular y microestructura controlada, ya que su capacidad de autoensamblaje en estado sólido o en solución, les otorga una amplia gama de propiedades que emergen de la combinación y segregación de diferentes bloques formados por grupos hidrofílicos, así como grupos hidrofóbicos. Entre las aplicaciones más destacadas de estos materiales pueden mencionarse su capacidad para la formación de películas ultra delgadas, con potenciales aplicaciones en áreas tales como la microelectrónica además de su habilidad para autoensamblarse, lo que conduce a importantes aplicaciones como estabilizantes, floculantes, nano reservorios o nano reactores tanto para liberación controlada de fármacos, terapia génica, catálisis

por transferencia de fases, modificación superficial, síntesis de nanopartículas de tamaño y morfología controlada, entre otras. [43 A].

En este trabajo de tesis se propone el uso de copolímeros anfifílicos, basados en poli (ácido acrílico - estireno), variando la masa molecular, desde oligómeros (3000-6000 g/mol) hasta polímeros de mayor masa molecular, alrededor de (50000 g/mol); todos con dispersidades controladas, entre ( $\bar{D} = 1,1-1,4$ ) sintetizados a partir de la metodología RAFT, como medios dispersantes y estabilizadores de sistemas catalíticos basados en metallocenos.

De la misma manera se propone la síntesis via RAFT de tres tipos de copolímeros de poli (ácido acrílico – estireno), variando la distribución de comonomero, con la finalidad de obtener estructuras de dibloques simples, cuasibloques, y configuraciones estadísticas. Dichas estructuras se evaluarán como medios de heterogenización del sistema catalítico ( $iPr-Cp_2ZrCl_2 // MAO$ ).

La metodología propuesta para la heterogenización se representa esquemáticamente en la figura 20, y consiste en tratar primeramente los soportes (copolímeros anfifílicos, Fig 20, inciso A) con el co-catalizador (metilaluminoxano MAO, Fig 20, inciso B). Posteriormente, las soluciones poliméricas serán tratadas con el metaloceno previamente activado con el cocatalizador (MAO), para después ser probadas en la polimerización de etileno



**Fig 20** A) Representación esquemática de los copolímeros poli (ácido acrílico –b- estireno); B) Adición del co-catalizador (MAO); C) Adición del metaloceno/MAO.

Finalmente, los sistemas estabilizados se evaluarán en la síntesis de polietileno a las condiciones comúnmente utilizadas en polimerizaciones por coordinación de etileno, utilizando catalizadores metalocenos, a temperaturas entre (50-70) °C, con presiones de etileno entre (42-65) psi, en disolventes que favorezcan los sistemas en fase heterogénea.

### 3 JUSTIFICACIÓN

El estudio de nuevos métodos de soporte o heterogenización de catalizadores de coordinación es importante, ya que con este tipo de catalizadores se obtienen los polímeros más producidos a nivel comercial como lo son las poliolefinas. Un método alternativo de heterogenización que evite el uso de componentes poco accesibles y patentados para éste uso como la sílica, traería grandes beneficios a los procesos de éste tipo. Bajo este enfoque, la utilización de soluciones diluídas de copolímeros anfifílicos basados en poli (ácido acrílico - estireno), con diferentes tipos de estructura pueden formar diversos tipos de conformaciones en disolventes orgánicos, desde las conformaciones micelares, hasta agregados, generando sistemas heterogéneos estables para la polimerización en slurry de polietileno.

Mediante el desarrollo del presente proyecto se utilizarán técnicas de vanguardia en el área de síntesis de poliolefinas, además de utilizar las técnicas de atmósfera inerte, equipos especiales de polimerización, además de diferentes técnicas avanzadas de caracterización.

## 4 HIPÓTESIS

Los copolímeros de naturaleza anfifílica, obtenidos mediante la técnica RAFT, con diferentes tipos de estructuras en (dibloques, cuasibloques, y estadísticos); serán capaces de formar diversos tipos de micro y/o nano estructuras poliméricas, “micelares y/o agregados” capaces de estabilizar o confinar sistemas catalíticos basados en metalocenos para la polimerización de etileno en fase heterogénea.



## 5 OBJETIVOS

### 5.1 Objetivo General

- Heterogenizar sistemas catalíticos (zirconoceno/MAO) en soluciones poliméricas basadas en copolímeros anfífilicos de poli (ácido acrílico - estireno) para la polimerización de etileno en fase heterogénea.

### 5.2 Objetivos Específicos

- Determinar las propiedades superficiales de los copolímeros en dibloques suministrados por la librería de polímeros de la Universidad de Jena, en soluciones inertes, mediante DLS.
- Caracterizar el tipo de arreglos y/o conformaciones en las soluciones de los copolímeros seleccionados por microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Determinar el método de polimerización de etileno en fase heterogénea con los sistemas catalíticos estabilizados a condiciones de temperatura y presión de etileno controladas.
- Síntesis y caracterización de 3 prototipos de copolímeros variando su estructura en (dibloque, cuasibloque, y estadístico), a través de las diferentes incorporaciones de comonomero en la cadena mediante la metodología RAFT.
- Evaluación de las diferentes arquitecturas de copolímeros sintetizadas via RAFT, en la polimerización de etileno en fase heterogénea.
- Caracterizar los polietilenos obtenidos mediante GPC, DSC, SEM y densidad por columna de gradiente.

## 6 METODOLOGÍA

Los copolímeros en dibloques fueron sintetizados por el Dr. Carlos Guerrero, en “Polymer Library”, quien proporcionó varios lotes de copolímeros basados en poli (ácido acrílico-*b*- estireno) obtenidos mediante la técnica RAFT, a partir de sus precursores de poli (*tert* butil acrilato -*b*- estireno) los cuales se sometieron a un tratamiento hidrolítico previo con el fin de obtener los grupos ácidos en la estructura anfifílica final, variando su masa molecular, tal y como se describen en la tabla 2; todos con dispersidades de masas molares controladas, entre ( $\bar{D} = 1,1-1,4$ ), los cuales fueron posteriormente utilizados para estabilizar los sistemas (MAO/Zirconocenos), específicamente el zirconoceno (*i*-Pr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>). Para el caso del cálculo del  $\bar{D}_p$ , este se realizó con base a las masas moleculares obtenidas por medio de GPC ( $M_n$ ) para cada bloque de manera individual, y su posterior división con las masas moleculares monómericas.

**Tabla 2.-** Muestras de Copolímeros en dibloques de poli (ácido acrílico-*b*-estireno), proporcionados por “Polymer Library”, departamento de química macromolecular de la universidad de Jena.

N° Muestra	Copolímero	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$
S1	PAA <sub>31</sub> - <i>b</i> - PS <sub>24</sub>	6500	1,14
S2	PAA <sub>31</sub> - <i>b</i> - PS <sub>46</sub>	8800	1,13
S3	PAA <sub>31</sub> - <i>b</i> - PS <sub>84</sub>	12700	1,16
S4	PAA <sub>31</sub> - <i>b</i> - PS <sub>157</sub>	20300	1,16
S5	PAA <sub>78</sub> - <i>b</i> - PS <sub>58</sub>	16000	1,20
S6	PAA <sub>78</sub> - <i>b</i> - PS <sub>108</sub>	21300	1,18
S7	PAA <sub>78</sub> - <i>b</i> - PS <sub>160</sub>	26700	1,19
S8	PAA <sub>78</sub> - <i>b</i> - PS <sub>243</sub>	35300	1,22
S9	PAA <sub>140</sub> - <i>b</i> - PS <sub>76</sub>	25800	1,26
S10	PAA <sub>140</sub> - <i>b</i> - PS <sub>96</sub>	27900	1,37
S11	PAA <sub>140</sub> - <i>b</i> - PS <sub>156</sub>	34100	1,38
S12	PAA <sub>140</sub> - <i>b</i> - PS <sub>225</sub>	41300	1,25

<sup>a</sup> $M_n$  PtBA-*b*-PS = Sec1-cal PS-(CHCl<sub>3</sub>/Ipa/Net<sub>3</sub>)

Se determinó el tamaño de las soluciones poliméricas de los doce copolímeros en dibloques, (Tabla 2) utilizando una proporción (5/95) de (THF/Tolueno) a 25 °C, mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Se igual manera se obtuvo su morfología por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), haciendo teñido con tetróxido de osmio (OsO<sub>4</sub>).

Para la activación del sistema catalítico se contemplaron las siguientes rutas.

## 6.1 Ruta 1

- Se prepararon individualmente y por separado los siguientes sistemas:

El sistema formado por el copolímero en tolueno a una concentración de (0,1 mg/ml) y el MAO; el sistema catalítico constituido por el (i-Pr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> // MAO en tolueno); y por último el medio de reacción formado a partir del disolvente tolueno más TIBA, tal y como se describe en la Figura 21.

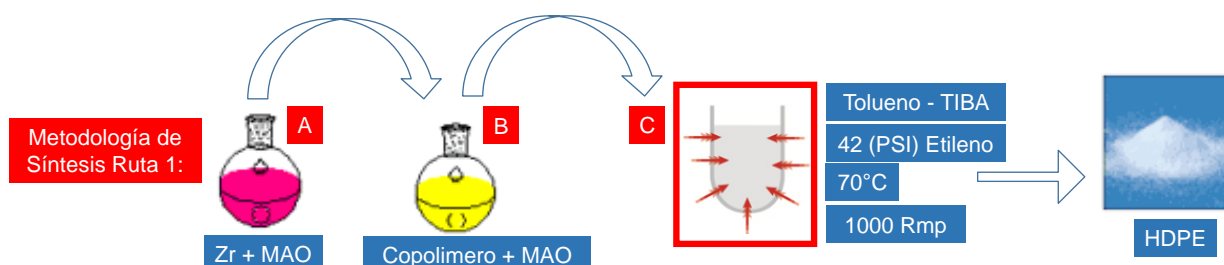


Fig 21, Secuencia de incorporación de los diferentes componentes de la reacción de polimerización de etileno vía metallocenos en presencia de copolímeros, Ruta 1.

Por medio de la ruta 1, cada sistema fue preparado de forma independiente, y la adición y mezcla correspondiente, se llevó a cabo de izquierda a derecha con los pasos A-B-C tal y como se muestra en la figura 21, adicionando la solución del zirconoceno activado con MAO, a la solución B del copolímero en dibloques correspondiente, el cual también contiene una pequeña proporción de MAO estabilizado en los agregados moleculares. Posteriormente, el metalloceno activado por ésta ruta 1 se adicionó al reactor de polimerización conteniendo el disolvente previamente tratado con TIBA, como “scavenger” y se llevó a cabo la polimerización de etileno a las condiciones indicadas en la figura 21.

### 6.1.2 Preparación del Catalizador

La cantidad correspondiente del metalloceno (iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) se pesó en un Schlenk bajo atmósfera de argón, y posteriormente se adicionaron 5ml de tolueno, a una concentración desde (2,44x10<sup>-5</sup> hasta 5,9x10<sup>-6</sup>) mol/l, manteniendo la agitación magnética con el fin de asegurar la homogenización de

la solución. Después de quince minutos, el sistema fue activado con MAO utilizando relaciones  $(Al/Zr) = 558$ , agitando la mezcla durante treinta minutos más.

### 6.1.3 Preparación del Reactor de Polimerización.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Parr de 600 ml, enchaquetado, provisto de un sistema de temperatura, presión y velocidad de agitación controladas. El reactor fue previamente curado a 90°C por 2 horas en vacío, posteriormente se ajustó la temperatura a 70°C, y se adicionaron 110 ml de tolueno, agitándose a 300 rpm por 30 min con saturación de gas etileno (42 psi).

Una vez culminada esta etapa, se adicionaron 2 ml de TIBA, el cual actuó como purificador de trazas de humedad del disolvente por un periodo de contacto de 1 hora, y con saturación de gas etileno a (42 psi).

### 6.1.4 Preparación de la solución del copolímero en dibloques // MAO

Se pesaron 20 mg del correspondiente copolímero, en 10 ml de tolueno en un Schlenk bajo atmósfera de argón. La solución se desgasificó con tres ciclos de argón-vacío y se sometió a ultrasonido y agitación mecánica por un lapso de 24 horas. Una vez homogenizada la solución, se procedió a la adición de 0,15 ml de metilaluminoxano (MAO) en atmósfera inerte, lentamente y agitando, con el fin de generar la incorporación y anclaje del MAO en la solución polimérica.

Una vez culminada la preparación de los tres sistemas de manera paralela e independiente, se procedió a las reacciones de polimerización siguiendo la Ruta de síntesis 1; en las siguientes condiciones: 150 ml de tolueno,  $(Al/Zr) = 558$ ;  $T = 70^{\circ}C$ ;  $P = 42$  psi Etileno, 500 rpm de agitación.

El tiempo de reacción fue de 1 h. Al finalizar la reacción, el MAO se desactivó adicionando 10 ml de metanol acidificado al 10% con HCl, a la mezcla de reacción. En la figura 22 se muestra el sistema de polimerización.

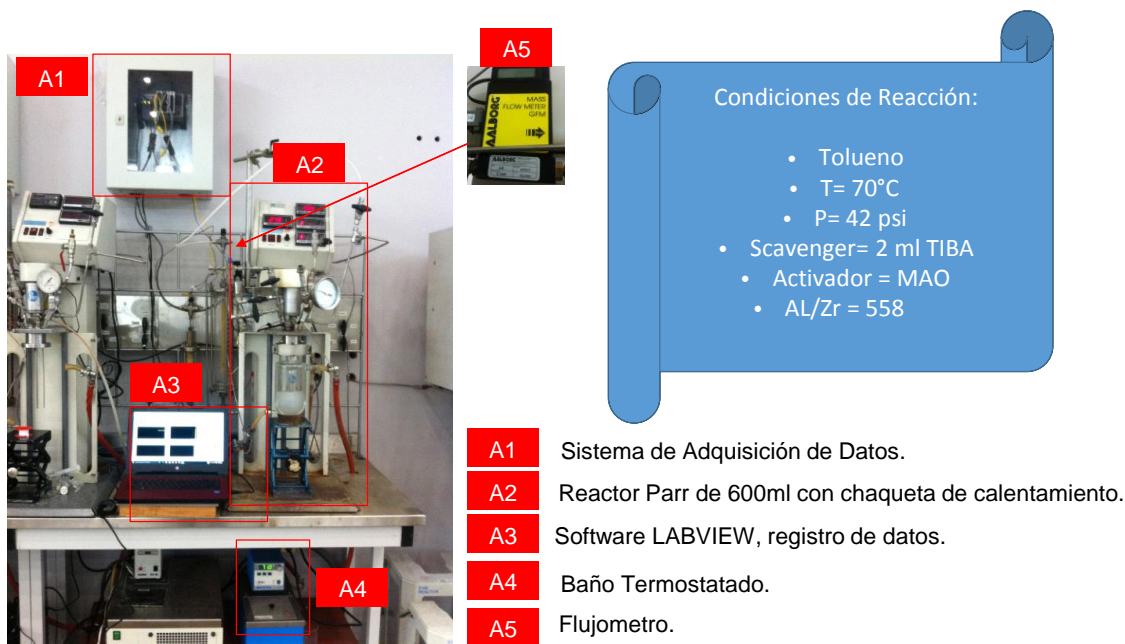


Fig 22. Montaje experimental, y ruta de síntesis 1.

Los polietilenos obtenidos se caracterizaron por GPC, DSC, y densidad de masa aparente y específica.

## 6.2 Ruta 2

Por esta vía de síntesis, a diferencia de la Ruta 1, se unificaron los pasos B y C descritos en la figura 21, preparando una única solución del zirconoceno activado con MAO, en un Schlenk, y la solución del MAO estabilizado con el copolímero en dibloque a una concentración de (0,66 mg/ml), directamente en el reactor de la manera como se representa en la figura 23.

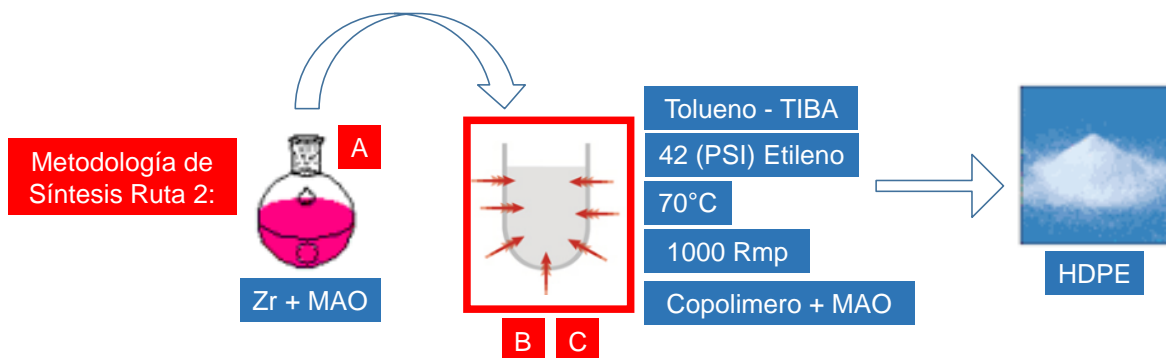


Fig 23, Secuencia de incorporación de los diferentes componentes de la reacción de polimerización de etileno vía la Ruta 2 de activación en el reactor.

La solución del copolímero correspondiente fue preparada en el reactor a una concentración de 0,66 mg/ml, y posteriormente el MAO fue adicionado lentamente, para evitar su precipitación. Finalmente se adicionó el metaloceno activado con MAO a una relación Al/Zr = 558 y las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo bajo las condiciones descritas en la figura 2.

### 6.2.1 Preparación de la Solución Polimérica / MAO en el reactor

La preparación y curado del reactor Parr fue similar al descrito anteriormente en la Ruta 1, con la diferencia que antes de la adición del TIBA, se adicionó el sistema polimérico disperso en tolueno (~100mg/150ml tolueno). Posteriormente se adicionaron 2 ml de TIBA, el cual actuó como purificador del medio de reacción eliminando las trazas de humedad del disolvente y el copolímero, seguidamente se agitó a 500 rpm durante 1 hora, con saturación de gas etileno (42 psi) a 70 °C.

Pasado este tiempo, se procedió a la incorporación del MAO dentro de la solución del copolímero contenida en el reactor, con un tiempo de contacto no mayor a 5 minutos, debido a que con tiempos mayores la solución presentó gelificación.

### 6.2.2 Preparación del Catalizador

El metaloceno ( $iPr-Cp_2ZrCl_2$ ), se disolvió y se activó bajo las mismas condiciones descritas en la Ruta 1, la concentración de catalizador se ajustó a un valor de  $[Zr]=5,97 \times 10^{-6}$  mol/L; utilizando MAO como activador con relaciones Al/Zr=558. El metaloceno activado se transfirió al reactor de polimerización, el cual contiene la solución del copolímero y el MAO correspondiente disperso en la misma, y la reacción de polimerización se llevó a cabo igualmente bajo condiciones similares utilizadas en la Ruta 1: con 150 ml de tolueno; Al/Zr= 558; T= 70°C; P=42 psi Etileno y agitación de 500 rpm.

El tiempo de polimerización fue de 1 h, y al finalizar la reacción, el MAO se desactivó adicionando 10 ml de metanol acidificado (10%) a la mezcla de reacción. En la figura 24 se resume el montaje experimental, y la vía de síntesis estudiada.

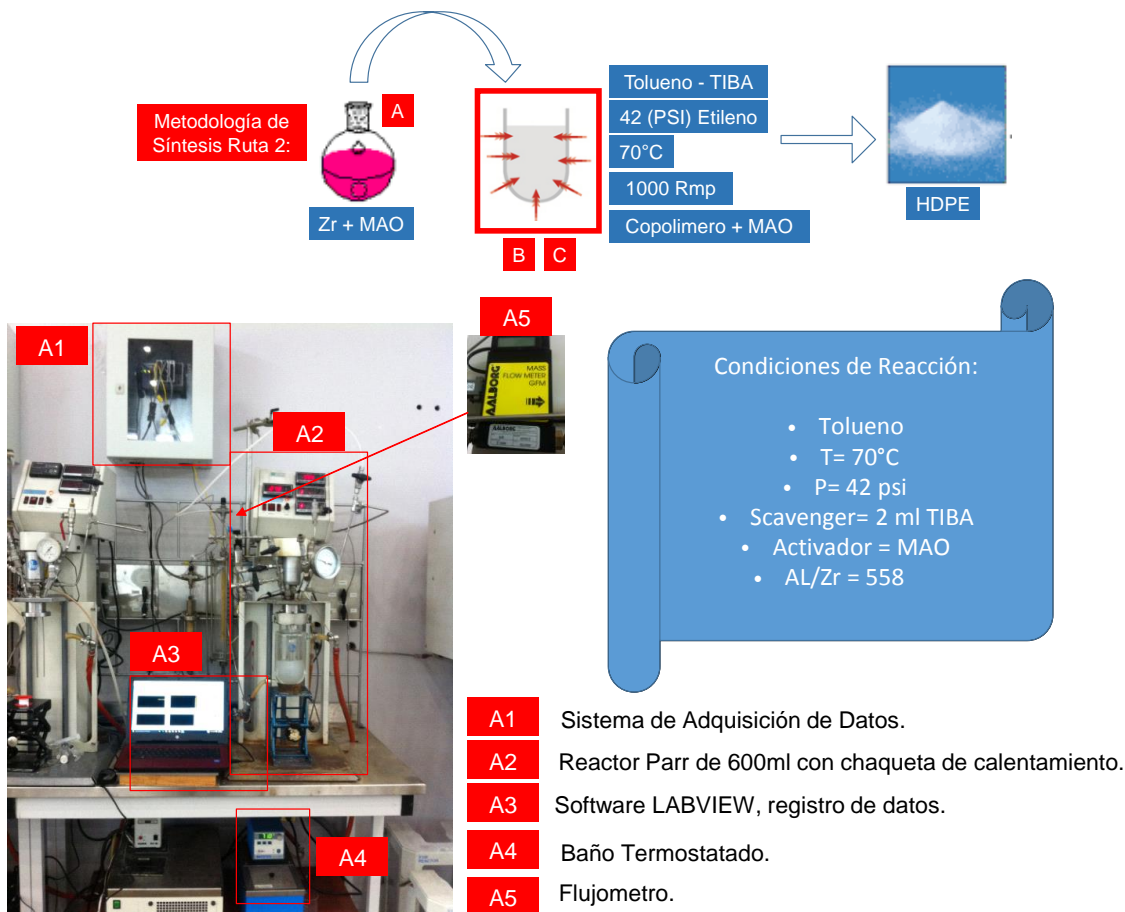


Fig 24. Montaje experimental, y Ruta de síntesis 2.

Mediante cada una de las rutas anteriores se evaluaron los diferentes sistemas poliméricos, seleccionando los mejores candidatos, y estableciendo las concentraciones tanto de aluminio, como de zirconoceno, así como también las relaciones molares (Al/Zr). De esta manera se probaron como sistemas catalíticos soportados o heterogenizados (en dispersiones de copolímeros) en la polimerización en “slurry” de etileno. La actividad catalítica se calculó relacionando el peso de PE obtenido con los moles de Zr contenidos en el pre-catalizador soportado y el tiempo de polimerización.

Los polímeros obtenidos se caracterizaron por GPC y DSC, la densidad relativa se calculó mediante columna de gradiente o por desplazamiento, y los residuos

inorgánicos en los polímeros se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA).

De la misma manera fueron evaluados tres tipos de copolímeros en dibloques obtenidos via RAFT, a base de poli (ácido acrílico - estireno) con estructuras de dibloques simples, cuasibloques, y configuración estadística. A continuación se detalla la parte experimental para cada propuesta.

### 6.3 Copolímeros en Dibloques Simples (P1)

Para las reacciones de polimerización del bloque acrílico de cada copolímero P1 a P3, se utilizó un equipo de síntesis automática de alto rendimiento, (Equipo de Química Combinatoria Chemspeed Swing-SLT, (Ver Fig 25),). En el caso de (P1), se llevó a cabo la síntesis completa del dibloque [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>] reportado [43 B]. La síntesis del dibloque [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>], se dividió en 2 partes, la primera fue la polimerización de *tert*-butil acrilato, utilizando el sintetizador automático Chem Speed, purificando el PtBA obtenido en esta etapa, y caracterizándolo por RMN para verificar la eliminación de monómero residual. Posteriormente se procedió a realizar la extensión del bloque estirénico, a nivel laboratorio para la obtención final del copolímero P1. El equipo química combinatoria (Ver figura 25) consistió en 4 reactores de vidrio de 35 ml, ubicados en serie, y provistos de chaquetas térmicas conectadas en serie para el calentamiento o enfriamiento del sistema; la mezcla de reacción se agitó mediante un sistema vortex (300 rpm). Las transferencias de las soluciones durante la reacción se realizaron a través de 4 agujas dosificadoras, capaces de realizar dosificaciones simultáneas. Una atmósfera de nitrógeno fue aplicada a las soluciones precursoras antes, y durante la reacción, con el fin de mantener la atmósfera inerte.

Las reacciones se llevaron a cabo con reactivos grado analítico de monómero *tert*-butyl acrilato, AIBN, agente RAFT - Cyanometil dodecil tritioarbonato (CTA-6), en dioxano manteniendo todos los componentes en proporciones estequiométricas, con el fin de obtener un Mn = 10000 g/mol, en un tiempo de reacción de 3 horas a 60 °C. La masa molecular esperada (teórica) se calculó con base a [43 C]. Con el fin de llevar a cabo el monitoreo de la conversión, se



adicionó trioxano como referencia interna, a la mezcla de reacción. Una vez culminada la reacción, se procedió a la purificación del macro RAFT poli (terbutil-acrilato) en una mezcla (MEOH/H<sub>2</sub>O) 50/50

### 6.3.1 Extensión del bloque Estirénico Copolímero en Dibloques Simples (P1)

La extensión del bloque estirénico fue realizada en masa, a nivel laboratorio en un Schlenk bajo atmósfera de N<sub>2</sub> (Ver Fig 26), utilizando como precursores el macro RAFT de Poli(*tert* butil-acrilato) sintetizado y purificado previamente. El copolímero en dibloques simple ( $[(PtBA)_{78} - (PS)_{166}]$ ) fue caracterizado por RMN, GPC.

Las reacciones de extensión del bloque se llevaron a cabo con reactivos grado analítico de estireno, 2,5-Bis(*tert*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano “Luperox 101” como iniciador, y como trazador para la determinación de la conversión trioxano. El tiempo de reacción fue ajustado a 115 minutos, a una temperatura de 110 °C. Seguido de esto, la mezcla fue concentrada en un sistema de rota vapor, y precipitada en metanol frío.

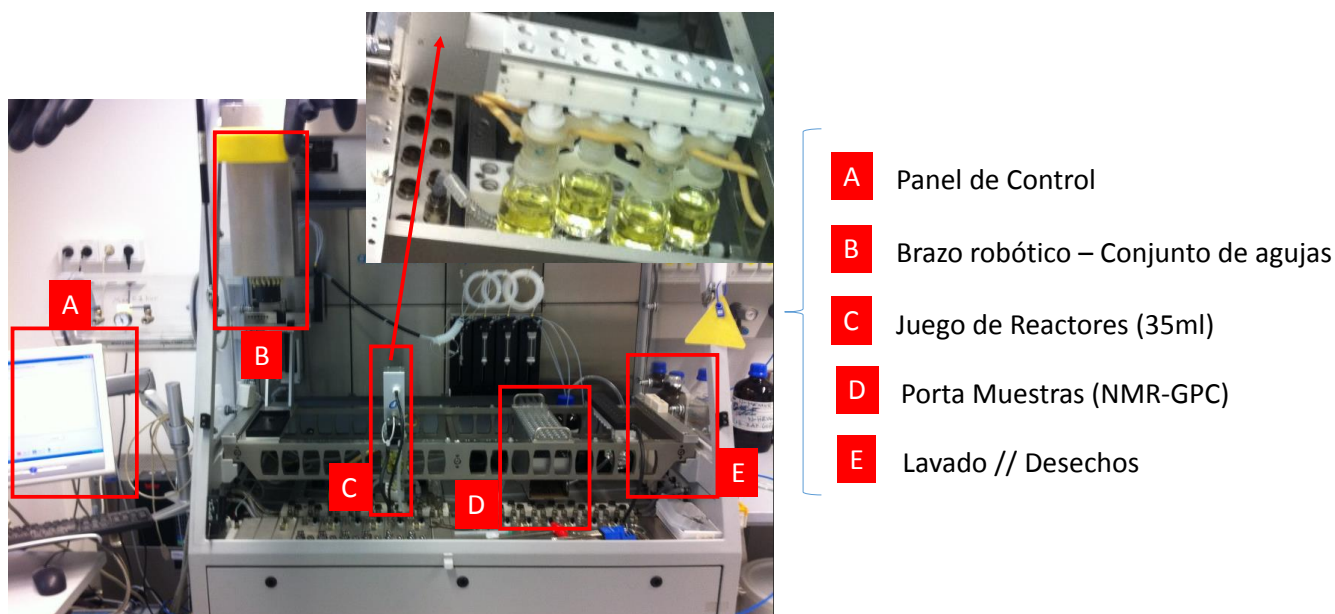


Fig 25. Sintetizador Automático, Cortesía “Polymer Library” Universidad de Jena.



Fig 26. Copolimerización de estireno en sistema Schlenk.

El copolímero en dibloques simple obtenido  $[(PtBA)_{78} - (PS)_{166}]$ , fue analizado por GPC, y RMN determinando la proporción en composición, dispersidad, y masa molar. Seguidamente se sometieron las muestras a la hidrólisis correspondiente de los bloques *tert*-butilos, a ácido acrílico usando ácido trifluoroacético (TFA) en diclorometano en exceso con respecto a los grupos *ter*butil-acrilato (5:1) a temperatura ambiente por 72 hrs, posteriormente las muestras fueron lavadas con un exceso de diclorometano, y precipitadas en metanol frío. Para este paso de hidrolisis, también fueron incluidas muestras previamente sintetizadas, entre las cuales estuvieron  $[(PtBA)_{31} - (PS)_{157}]$ , y  $[(PtBA)_{140} - (PS)_{156}]$  respectivamente (ver tabla 10).

#### 6.4 Copolímeros en Cuasibloques (P2)

Para la síntesis de los copolímeros en cuasibloques  $[(PtBA)_{78} - (PS)_{189}]$ , y  $[(PtBA)_{166} - (PS)_{391}]$  se siguió el procedimiento de síntesis así como de hidrólisis descrito en la propuesta (P1). A diferencia del copolímero P1, en la síntesis para la obtención del copolímero P2 no se purificó el producto del poli (*tert*-butilacrilato) obtenido en la primera etapa, y solo se realizó un paso final de purificación después de la extensión del dibloque de estireno. De esta manera se pretendía minimizar tiempos y actividades extras en la síntesis global, haciendo más eficiente la metodología, lo cual también modifica la estructura del copolímero en forma de “cuasibloques”. Los copolímeros obtenidos fueron hidrolizados con

ácido trifluoroacético en diclorometano, y se analizaron por GPC, y NMR determinado la proporción en composición, dispersidad, y masa molar.

### 6.5 Copolímeros Estadísticos (P3)

Para la obtención del copolímero estadístico, la síntesis tanto del poli (*tert*-butilacrilato) y la extensión del bloque de estireno, se llevaron a cabo en un solo paso, utilizando el sintetizador automático. Para dicho fin, se realizaron tres diferentes batches variando la alimentación de cada monómero en los diferentes reactores (ver tabla 3).

Tabla 3. Composición de alimentación de cada monómero por cada Batch, en la copolimerización estadística.

<b>Batch</b>	<b>Monómero %(tBA)</b>	<b>Monómero %(St)</b>
1	13	88
2	25	75
3	38	63

\*(tBA= *Tert*-butilacrilato)- (St= Estireno)

Cada mezcla de reacción estuvo compuesta por las concentraciones de ambos monómeros descritas en la tabla 8 y sus respectivos iniciadores, junto con el agente RAFT, en dioxano. La reacción se llevó a cabo por 24 horas, a 110°C, realizando el monitoreo de la conversión, y de la masa molecular.

## 7 Resultados y Discusión

Los copolímeros proporcionados por “Polymer Library” de la Universidad de Jena, fueron muestras de 0,1 a 1,5 g de poli (ácido acrílico-*b*-estireno) sintetizados mediante la técnica RAFT, a partir de sus precursores de poli (*tert* Butil Acrilato-*b*-estireno) los cuales se sometieron a un tratamiento hidrolítico previo con el fin de obtener los grupos ácidos en la estructura anfifílica final, los cuales fueron obtenidos con diferentes pesos moleculares, tal y como se describen en la tabla 2 todos con dispersidades de masas molares controladas, entre ( $\text{Đ} = 1,1-1,4$ ). Estas muestras de copolímeros fueron previamente sometidas a un tratamiento hidrolítico con exceso molar de TFA (ácido trifluoroacético) con respecto a los *grupos tert*-butil acrilato, en relación molar 5:1; en diclorometano (DMC) por 24 h, bajo agitación magnética, y atmósfera de  $\text{N}_2$ . El copolímero hidrolizado fue lavado con una mezcla 50:50 de hexano/metanol en frío, y secado a vacío, obteniendo como producto final poli (ácido acrílico-*b*-estireno).

Para cada copolímero se determinó su tamaño en solución, mediante DLS utilizando un equipo dispersor Nanotrak wave a  $25^\circ\text{C}$ . Predisolviendo las muestras en 0.5 ml de THF, y aforando con tolueno. Seguidamente se procedió a la evaporación del THF por 72 hrs en atmósfera ambiental. Los copolímeros se agruparon de acuerdo a la longitud de sus bloques (AA y St) donde en este caso el bloque hidrofílico corresponde al AA y el bloque hidrofóbico al PS. La tabla 4 muestra los resultados obtenidos de las soluciones preparadas.

Para la determinación por DLS, se trabajó en un intervalo de concentraciones desde  $1,56 \times 10^{-3}$  mg/ml hasta 1,5 mg/ml, dicho rango abarcó las concentraciones reportadas en la literatura para la formación de nanoestructuras en copolímeros de naturaleza anfifílica de poli (ácido acrílico-*b*- estireno) en diferentes disolventes, tanto orgánicos, como acuosos [44-45-46]. En la tabla 4 se presentan dichos resultados.

Para las tres series de copolímeros estudiados, en donde las porciones acrílicas y estirénicas fueron variadas, fue posible la visualización del tamaño de las nanoestructuras, a partir de un orden de concentración desde  $(1,56 \times 10^{-3} \text{ mg/ml})$ ; de la misma manera no se observó un claro efecto del aumento tanto de unidades estirénicas, como de las acrílicas en los bloques, ni su relación con el aumento del  $D_p$ , ya que este último no tuvo una tendencia.

Para el caso de la muestra S1, cuyo copolímero contiene los bloques más cortos de AA y PS, en el rango estudiado de concentraciones, no fue posible la determinación del tamaño de las cadenas en solución.

Tabla 4. Tamaño en solución para la series de muestras de copolímeros a 25°C.

Serie	Muestra	Copolímero (AA/PS)	Mn (g/mol)	(mg/ml)	Dp (nm)
1	S1	31/24	6500	-----	-----
	S2	31/46	8800	1,56E-03	2,72
	S3	31/84	12700	1,56E-03	2,01
	S4	31/157	20300	2,50E-02	17,78
2	S5	78/58	16000	0,1	2,4
	S6	78/108	21300	1,56E-03	1,96
	S7	78/160	26700	0,1	2,46
	S8	78/243	35300	0,1	1,87
3	S9	140/76	25800	1,56E-03	1,89
	S10	140/96	27900	1,56E-03	2,04
	S11	140/156	34100	2,50E-02	2,63
	S12	140/225	41300	0,1	1,99

De esta manera, con la evaluación de las doce muestras de copolímeros anfifílicos, mediante DLS; fue determinado el tamaño en solución de once de las muestras proporcionadas, la cual depende de la naturaleza química de cada bloque, así como de la proporción o longitud de los mismos, la calidad del disolvente, la polaridad del medio, y la temperatura. Una vez conocida la CMC, se procedió a determinar el método de heterogenización o encapsulamiento del metaloceno, probando las rutas previamente descritas en la metodología.

## 7.1 Heterogenización del sistema catalítico Ruta 1

Es muy importante mencionar que los primeros experimentos de la estabilización del sistema, se realizaron en mezclas de (THF/Tolueno), de acuerdo a lo reportado <sup>[47-48]</sup> donde se trabaja con arreglos inversos del tipo micelar,

manteniendo con ello las mismas condiciones en las cuales se corrieron las mediciones de DLS, es decir; promoviendo la formación micelar inversa con la evaporación del THF por 72 hrs a temperatura ambiente. Pero debido a la presencia de trazas de THF, la reacción de polimerización de etileno fue desactivada y no procedió, llevando a la inactividad total del catalizador (iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO) al momento del contacto con la solución. De allí que el sistema utilizando la mezcla (THF/Tolueno) fue descartado para el proceso de heterogenización.

Debido a lo anterior, se probó otra alternativa, dispersando únicamente los sistemas poliméricos en tolueno, en donde esta opción resultó ser activa a la polimerización de etileno. Del total de muestras evaluadas por esta vía, solo fue posible probar las polimerizaciones con nueve, de las doce muestras de copolímeros proporcionadas por la librería de la universidad de Jena, debido a la dificultad en la homogenización directa de algunas muestras por la incompleta solubilidad de los copolímeros en bloques. Los copolímeros con bloques mayores a 78 unidades de ácido acrílico, mostraron ser totalmente insolubles en tolueno. En la figura 27 se muestra un ejemplo de estos sistemas en ambos disolventes, donde el vial de la izquierda (A) muestra la dispersión del copolímero en tolueno, cuya solución resultó ser útil a la polimerización de etileno, y el vial de la derecha (B) corresponde a la solución del copolímero disuelto en la mezcla (THF/Tolueno), la cual fue inactiva a las polimerizaciones de etileno.

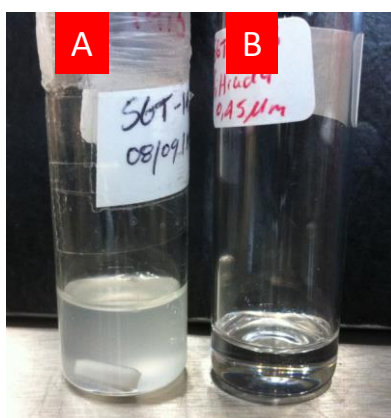


Fig 27. Soluciones de los copolímeros; en tolueno – A), y la correspondiente a la mezcla (THF/Tolueno) – B).

Con el fin de caracterizar las dispersiones de los copolímeros en tolueno, se realizaron análisis de distribución de tamaño de partícula, y caracterización morfológica vía SEM. En la figura 28 se muestra el tamaño promedio de partícula, obtenido por DLS el cual fue alrededor de 1966 nm, a la concentración de copolímero utilizada en las polimerizaciones, (0,66 mg/ml). De la misma manera se identificaron tamaños similares vía SEM. En la figura 29 se presenta la micrografía para la misma muestra, luego de depositarla en sustratos de Si (100). Allí se pudo observar agregación del material polimérico, luego de la evaporación del disolvente. De igual manera las demás muestras evaluadas presentaron diámetros y morfologías similares.

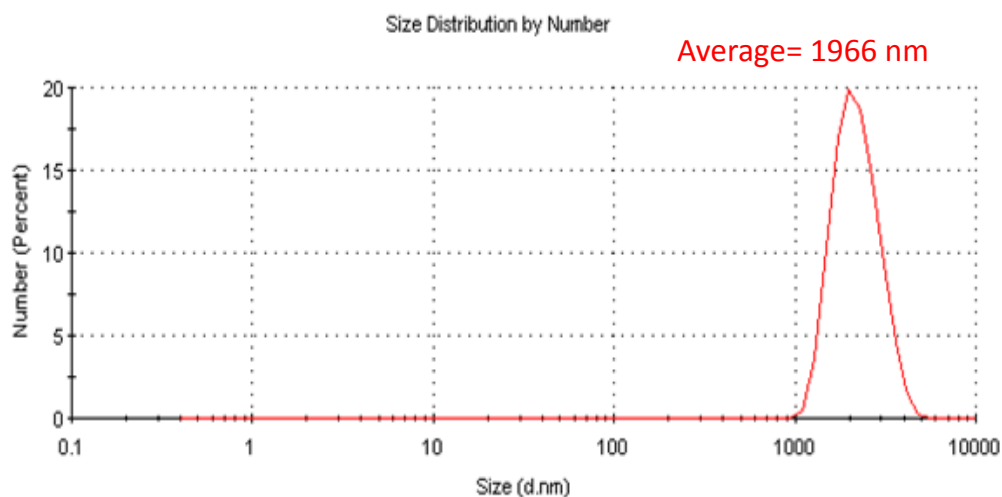


Fig 28. Distribución promedio de partícula (DLS), muestra S6 (0,66 mg/ml) (Pt-AA<sub>78</sub> -b- PS<sub>108</sub>) dispersa en tolueno.

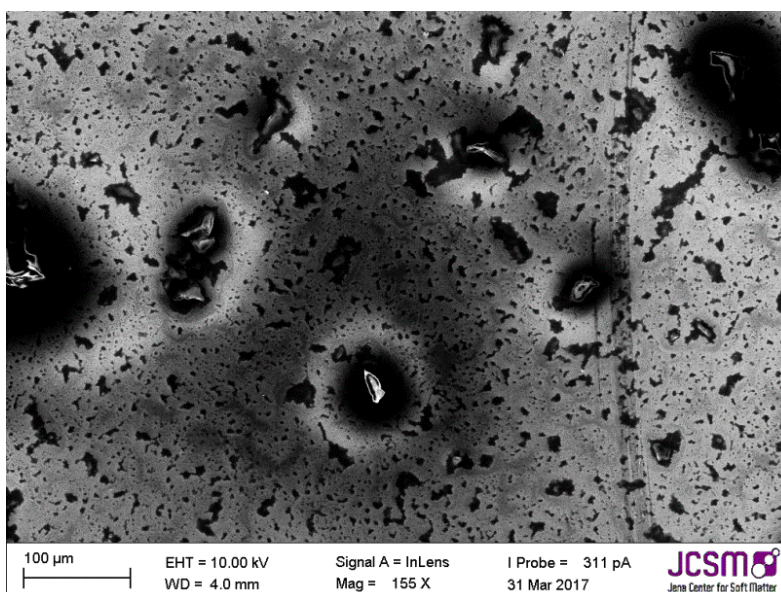


Fig 29. Micrografía por SEM, muestra S6 (0,66 mg/ml) (Pt-AA<sub>78</sub> -b- PS<sub>108</sub>) dispersa tolueno.

De esta manera, los sistemas activos a las polimerizaciones de etileno, fueron las dispersiones de los copolímeros en tolueno.

Por lo tanto, los resultados que se discuten a continuación, fueron obtenidos con la heterogenización del sistema metaloceno en dispersiones de copolímeros anfifílicos Poli (ácido acrílico - estireno) en tolueno.

Los resultados de las polimerizaciones llevadas a cabo mediante la Ruta 1 se presentan en la tabla 5, donde se llevó a cabo la activación del sistema estabilizado en el correspondiente copolímero, antes de ser agregado al reactor de polimerización. En la tabla 5 también se muestran las características físicas del polietileno obtenido, caracterizado por GPC, DSC, densidad de masa aparente y densidad específica. Los resultados de caracterización de los polímeros obtenidos se discuten más adelante, y primeramente se presentan los resultados de optimización de la concentración del catalizador, probando concentraciones de  $[Zr] = 10^{-5}$ , hasta  $10^{-6}$  mol/l.

Tabla 5. Resultados y condiciones de síntesis del HDPE utilizando sistemas soportados en copolímeros anfifílicos, muestra S4 (PAA<sub>31</sub> -b- PS<sub>157</sub>) a diferentes concentraciones de catalizador activado mediante la Ruta 1.

(HDPE) (g)	Actividad a*	Mn g/mol	[Zr] mol/L	Đ	Tm °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>	% Xc	Densidad de masa (g/ml)
40,15	1679	20778	$2,4 \times 10^{-5}$	2,68	134,40	0,9651	73,73	0,2595
24,72	2068	36642	$1,2 \times 10^{-5}$	2,43	135,07	0,9589	67,03	0,1140
31,46	2632	21404	$5,9 \times 10^{-6}$	2,24	133,09	0,9634	84,61	0,1363

Condiciones de Polimerización: a\* (Kg PE/mol Zr Hr) // 150 ml de tolueno //  $[AL/Zr]= 558$ ; // T= 70°C; // PC<sub>2</sub>=42 psi // t = 1Hr // 500 rpm // [Copolímero = 0,1 mg/ml].

De los resultados anteriores, se observó un aumento de la actividad catalítica del sistema, con la disminución en la concentración del catalizador (iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>), dicho comportamiento es el generalmente observado en éste tipo de sistemas catalíticos basado en metalocenos, debido a diferentes efectos, de difusión del monómero, causado en sistemas altamente activos, o a efectos de desactivación bimolecular del catalizador, por efecto de la concentración. De esta manera se logró proceder con la polimerización estableciendo el nivel de concentración de  $[Zr] = 10^{-6}$ , la cual corresponde a las concentraciones generalmente utilizadas en



los sistemas comerciales soportados en matrices inorgánicas de sílicas, y zeolitas [49].

En la figura 30, se muestra el perfil del consumo de etileno obtenido durante la reacción de polimerización, el cual también es característico de sistemas basados en metallocenos, donde se puede observar las zonas de saturación del sistema (A), aumento de consumo (B), seguida de una región de consumo estacionario (C). Este mismo comportamiento fue observado para todos los experimentos de polimerización llevados a cabo por ambas rutas de activación.

Cabe destacar la alta actividad catalítica encontrada mediante esta Ruta 1 de síntesis, la cual es muy similar a lo reportado con sistemas heterogéneos soportados en sílica, arcillas y zeolitas entre otros [49-50-51]. Las propiedades de % de cristalinidad ( $X_c$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ) de los polietilenos obtenidos en las reacciones de polimerización mostradas en la Tabla 4, fueron determinadas por DSC (TA Instrument,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , bajo atmósfera de nitrógeno). En la Figura 31 se puede observar el perfil térmico obtenido por DSC para las muestras de HDPE, donde este mismo comportamiento se observó en todas las muestras de polietileno sintetizadas por la Ruta 1.

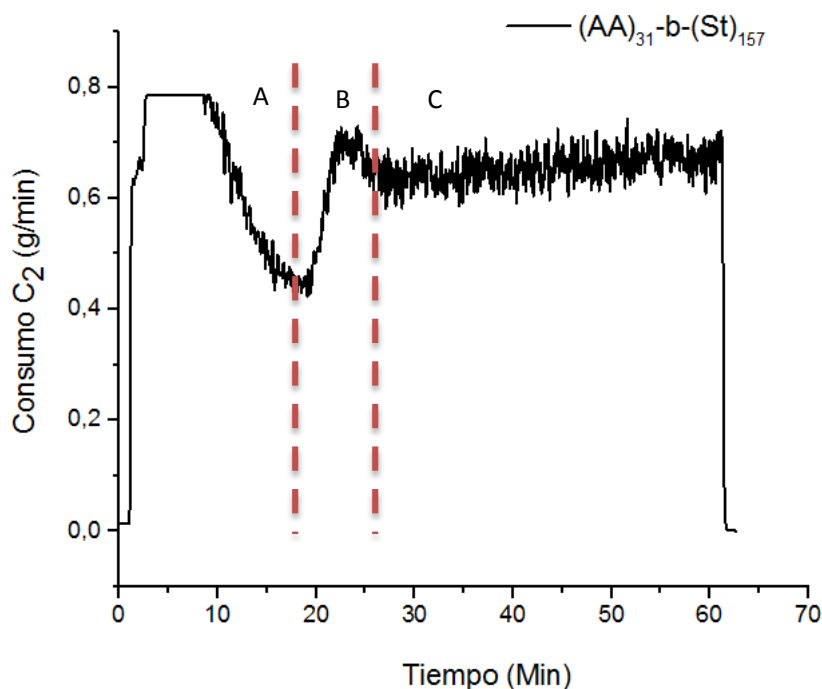


Fig 30. Consumo de etileno con respecto al tiempo en la polimerización de etileno, con el catalizador activado mediante la ruta 1, utilizando el copolímero S4 (PAA<sub>31</sub>-b-PS<sub>157</sub>)-(HDPE=31,46g).

Entre tanto, los pesos moleculares fueron determinados mediante GPC de alta temperatura, utilizando estándares de poliestireno, y aunque se obtuvieron  $M_n$  por debajo de los 50000 g/mol, cabe resaltar que estos valores se encuentran dentro del rango a algunas marcas comerciales de HDPE.

De igual manera, los parámetros de densidad específica ( $\text{g/cm}^3$ ), fueron determinados a través de la norma técnica ASTM-D-1505-10/NMX-E-166-2015 [52], la cual consiste en el cálculo de densidad de los plásticos por la técnica de columna de gradiente, corroborando de esta manera propiedades físicas de la microestructura correspondiente a polietilenos de alta densidad, esperada para el HDPE [50-51-53-54]. Cabe resaltar que la densidad de masa aparente encontrada en estos polietilenos no superaron los (0.25 g/ml), con relación a las resinas comerciales, con densidades superiores de (0,3 g/ml); lo anterior pudo ser asociado al carácter poroso de estas muestras, lo cual se discutirá en los análisis morfológicas via SEM presentado más adelante.

Estas mismas propiedades fueron observadas para los polímeros obtenidos en todos los experimentos de polimerización llevados a cabo por la ruta 1.

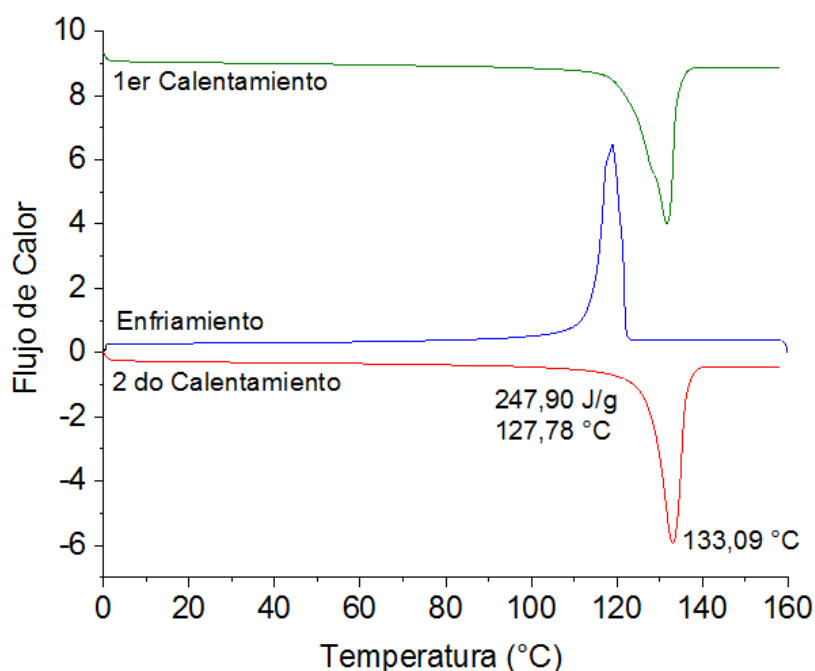


Fig 31. Análisis térmico por DSC del HDPE obtenido a través de la Ruta 1 de síntesis con el copolímero S4 (PAA<sub>31</sub>-b- PS<sub>157</sub>) (HDPE= 31,46g).

Con el fin de complementar la caracterización de los polietilenos obtenidos mediante esta ruta de síntesis, se prepararon películas por casting, para su análisis por FTIR en un espectrofotómetro Nicolet, Magna-IR Spectrometer 550. En la figura 32, se presentan los espectros de IR, utilizando el copolímero en dibloques S4 llevando a cabo tres mediciones, con el fin de evaluar la homogeneidad de las películas de HDPE.

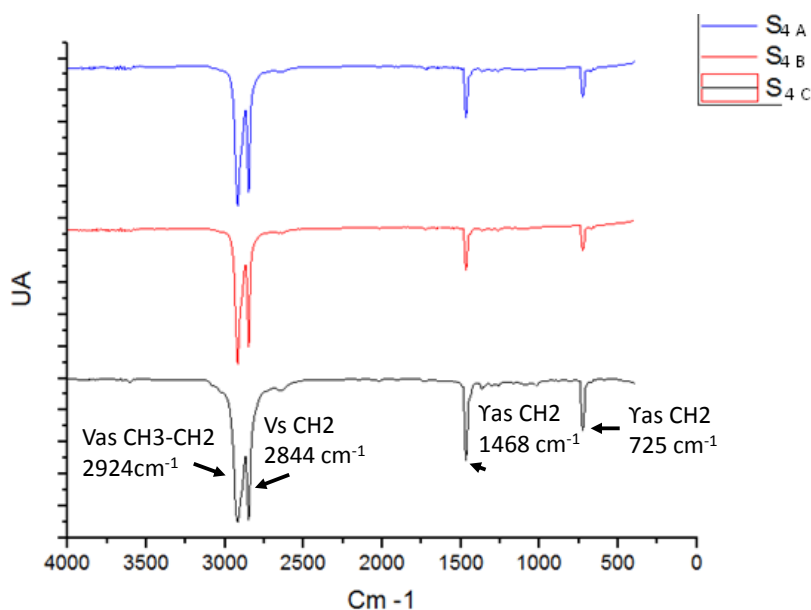


Fig 32. Análisis de FTIR del HDPE obtenido por la Ruta1 de activación, con el copolímero S4 (PAA<sub>31</sub>-b- PS<sub>157</sub>).

Para este caso, se logró identificar las señales vibracionales tanto asimétricas, como simétricas para los grupos CH<sub>3</sub>, y CH<sub>2</sub> esperadas para el HDPE, las cuales se encuentran plenamente identificadas en la literatura [55].

### 7.1.2 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del HDPE obtenido mediante la Ruta1

La morfología de los polímeros obtenidos se analizó mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio marca TOPCON serie SM-510. Las muestras de PE fueron recubiertas con una aleación de AuPd antes de su observación. Es importante destacar los diferentes tipos de morfología que se pueden encontrar en los polietilenos, obtenidos con catalizadores heterogéneos,

generalmente denominados como, película o lamela, globulares o esféricas, telarañas, fibrilar, gusano, cinta, coral, hoja; algunos de estos ejemplos reportados en la literatura se presentan en la figura 33 para comparación con los materiales obtenidos en el presente estudio [56-57-58]. Para el PE obtenido con el sistema S4 (PAA<sub>31</sub> -b- PS<sub>157</sub>) (HDPE= 31,46g) / (iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> / MAO) se observó una morfología semi- esférica en las partículas del HDPE, (Fig. 34), la cual se encuentra plenamente identificada para sistemas heterogéneos, los cuales muestran una menor formación de partículas finas en comparación con los polímeros obtenidos con sistemas homogéneos. La morfología semi-esférica, indica que la formación inicial del polímero pudo haber sido en el centro de los clústeres, o agregados generados a partir de la interacción con las secciones acrílicas de los copolímeros en dibloques dispersos en tolueno.

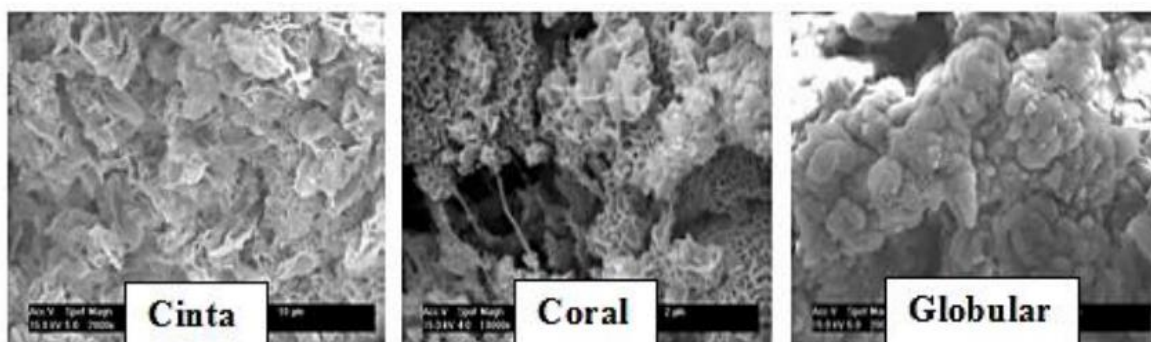


Fig 33. Tipos de morfologías comunes de polietilenos obtenidos en sistemas heterogéneos reportados en la literatura [57-58].

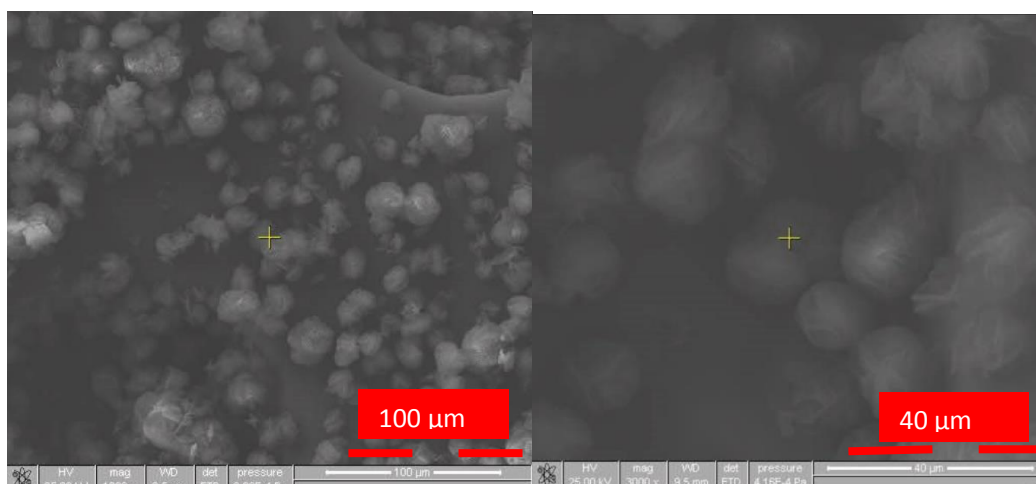




Fig 34. Morfología del HDPE obtenido por la Ruta 1 con el copolímero S4 (PAA<sub>31</sub> -b- PS<sub>157</sub>) (HDPE= 31,46g).

Otros reportes señalan que morfologías del tipo “rosa” y “coral” son debidos a un mejor ordenamiento de las cadenas, teniendo mayor porosidad, lo cual puede favorecer la incorporación de aditivos [59]. En este estudio, las partículas observadas presentan una densidad de masa aparente relativamente baja del orden de 0,1363 g/ml para la muestra de (HDPE= 31,46 g) ver (Tabla 4). Para el caso de los sistemas altamente densos, la densidad másica reportada se encuentra por encima de 0,3 g/ml. Por lo tanto con los sistemas utilizados como soportes poliméricos aunque se obtiene una morfología semi esférica definida, las partículas obtenidas fueron altamente porosas de baja densidad de masa aparente.

A pesar de que hay muchos reportes y estudios sobre la morfología del polietileno, no hay una correlación directa entre los diferentes tipos de morfologías encontradas en estos polímeros y los tipos de catalizadores utilizados, y solamente se puede considerar que los polietilenos obtenidos en fase heterogénea, con catalizadores soportados, presentan arreglos lamelares más ordenados y menor formación de partículas finas, que los sintetizados por medios homogéneos.

De igual manera se analizó por SEM la película formada en las paredes del reactor en el momento de la polimerización, cuya micrografía se muestra en la

figura 33. En ésta figura se observa una morfología tipo telaraña que corresponde a sistemas altamente activos [60A]. En la figura 35 se pueden observar partículas semi-esféricas, que posteriormente formaron fibras tipo “telarañas”.

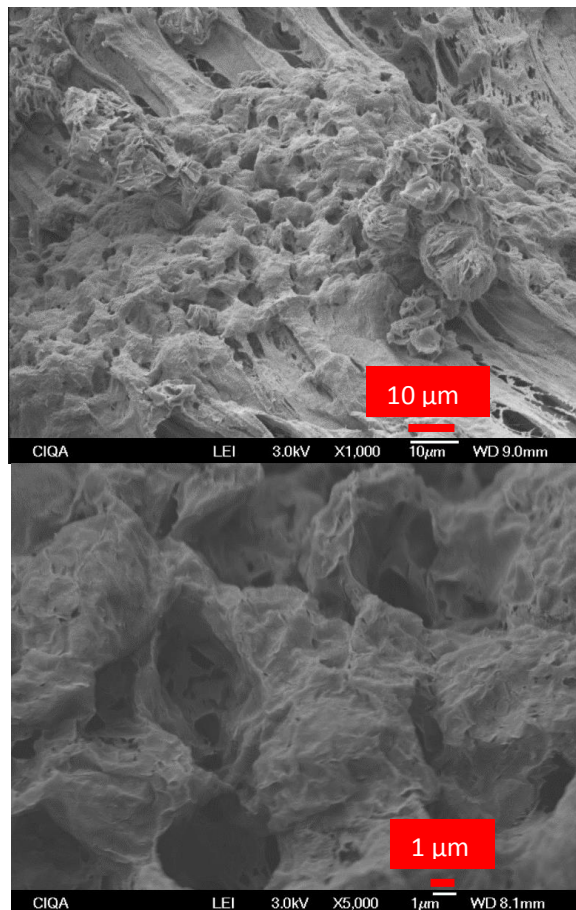


Fig 35. Microestructura de películas de HDPE obtenido por la Ruta1 de activación utilizando el copolímero S4 (PAA<sub>31</sub> -b- PS<sub>157</sub>) (HDPE= 31,46g).

El análisis de los resultados anteriormente mostrados, indicaron que la ruta 1 de polimerización formó sistemas catalíticos estables, que no son afectados por la presencia de los grupos funcionales presentes en el copolímero utilizado como soporte.

## 7.2 Heterogenización del sistema catalítico mediante la Ruta 2

Mediante la Ruta de activación 2, descrita en la metodología (Fig. 23), se modificaron y simplificaron algunos pasos. La preparación de la dispersión polimérica se hizo directamente en el reactor con (150 ml de tolueno), y el

metaloceno  $iPr-Cp_2ZrCl_2$  se activó previamente con MAO a una relación igual a la utilizada en la Ruta 1 ( $Al/Zr = 558$ ), para fines de comparación. Cabe señalar que por éste método de síntesis (Ruta 2) una parte del MAO fue previamente encapsulada en la solución preparada en el reactor, sin embargo, el tiempo de contacto con el MAO mayor a siete minutos condujo a la gelificación de la solución, y desactivación del sistema catalítico. Dicha formación de geles pudo ser asociada a la interacción electrostática de los bloques acrílicos de los copolímeros, y el MAO, las cuales se incrementaron por la temperatura del reactor. Por lo tanto, el tiempo de contacto aplicado en todas las reacciones fue de 5 minutos, antes de la adición del catalizador previamente activado con más MAO.

En la figura 36 se muestra el perfil del consumo de etileno de las polimerizaciones llevadas a cabo por la Ruta 2, donde se puede observar la etapa inicial de saturación (A), seguida por una zona de consumo (B), y posteriormente un consumo muy variante (Zona C), donde un estado estacionario o estable era lo esperado, sin embargo, todas las reacciones mostraron amplias variaciones, las cuales se discuten más adelante. Cabe señalar que este mismo comportamiento fue observado en el perfil de temperatura de las correspondientes reacciones (Fig 37), con lo cual se descartan interferencias del tipo eléctricas o fallas del flujómetro en las reacciones.

Una importante diferencia en los perfiles de consumo de etileno en relación a las rutas de síntesis, se observó en la zona A, o etapa de saturación del sistema, seguida por una zona (B) o etapa de propagación, para todas las reacciones llevadas a cabo por la Ruta 2. A diferencia de lo observado en las reacciones de la Ruta 1 (Fig. 28) donde el consumo es parcialmente estable hasta finalizar el periodo de reacción. Mediante la Ruta 2, los consumos de etileno mostraron amplias variaciones después de 30 minutos de polimerización, observando máximos y mínimos locales en el consumo de etileno, muy pronunciados durante los últimos 30 minutos de reacción. Este comportamiento puede ser atribuido al efecto de segregación que ejerce el copolímero en el sistema catalítico, al

aumentar su concentración en el medio de reacción, donde al iniciar la polimerización, el crecimiento del polímero en la fase dispersa, puede formar partículas sólidas que envuelven parte de los sitios activos, lo cual dificulta la difusión del monómero, a través de las capas de polímero formadas, disminuyendo el consumo de etileno observado. La polimerización dentro de las partículas segregadas, conteniendo polímero se vuelve más lenta, pero finalmente las partículas son nuevamente disgregadas, dejando al descubierto otros sitios activos, conduciendo a disparos momentáneos en el consumo de etileno. Este tipo de comportamiento ha sido igualmente observado en polimerizaciones con otros tipos de soportes, e inclusive en polimerizaciones en fase homogénea, donde las grandes variaciones en el consumo de etileno fueron atribuidas a problemas de difusión del monómero en las partículas de polietileno formadas en el “slurry”, las cuales tienden a atrapar los sitios activos. [60 B]

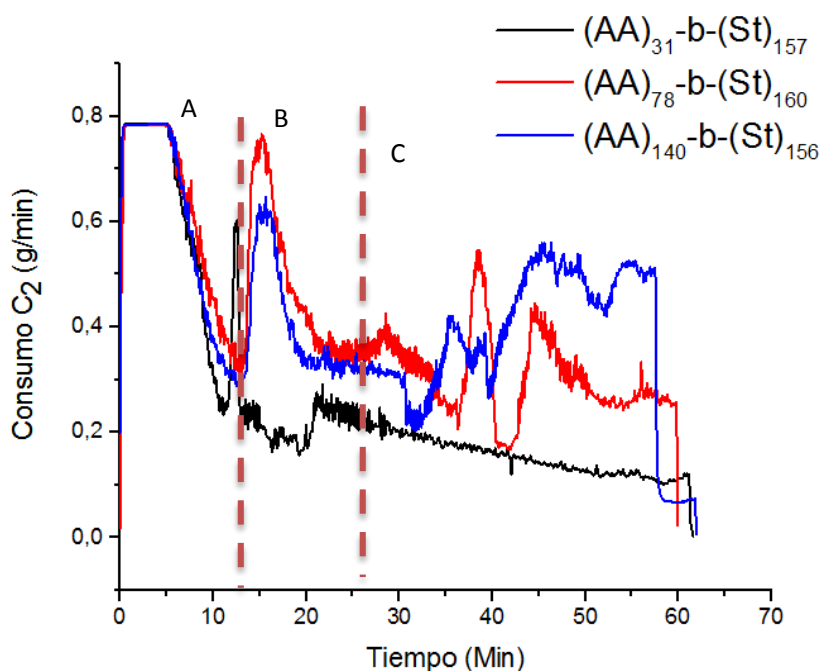


Fig 36. Consumo de etileno con respecto al tiempo de las polimerizaciones activadas mediante la Ruta 2.



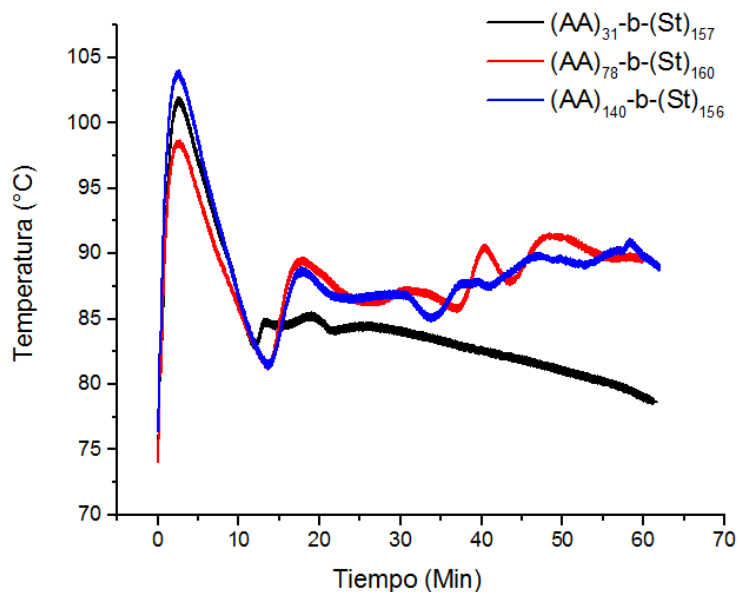


Fig 37. Perfil de temperaturas con respecto al tiempo de las polimerizaciones llevadas a cabo por la Ruta 2.

Cabe recordar que solo fue posible la polimerización utilizando nueve de los doce copolímeros proporcionados teniendo en cuenta la limitada solubilidad presentada. En la tabla 6 se presentan los gramos de polímero, la actividad catalítica, y las propiedades físicas de los polietilenos obtenidos con los tres diferentes grupos de copolímeros separados por triadas T1-T2-T3 respectivamente, en donde los sistemas anfífilicos varían sus porciones acrílicas (AA) y estirénicas (St).

Para el caso de la triada 1 (T1) (fig 38), las unidades estirénicas se mantuvieron casi constantes, (variando en una mínima proporción) en comparación con las unidades acrílicas, cuyas variaciones se hicieron con la finalidad de observar su efecto en las polimerizaciones, las cuales fueron relevantes. Al aumentar las unidades de grupos acrílicos se evidenció un aumento importante en las actividades de los sistemas, gráfica (A), figura 38, así como también en las masas moleculares, gráficas (B) y (C), respectivamente, de los polietilenos obtenidos con las correspondientes dispersiones poliméricas.

Tabla 6. Resultados de las polimerizaciones de etileno con sistemas catalíticos dispersados en copolímeros anfífilicos a través de la Ruta 2 y características de los polímeros obtenidos.

G	AA - PS	(HDPE) (g)	Actividad a*	Mn g/mol	Mw g/mol	Đ	Tm °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>	% Xc	Densidad de masa (g/ml)
T1	31-157	23,63	3954	27368	73915	2,70	133,71	0,9538	81,92	0,118
	78-160	26,11	4369	35222	77133	2,19	133,96	0,9549	79,77	0,103
	140-156	29,30	4902	36604	85239	2,56	135,46	0,9474	71,13	0,127
T2	31-46	23,79	3914	33716	75612	2,24	134,16	0,9577	75,58	0,147
	31-84	24,27	4044	32487	88434	2,72	128,64	0,9576	74,79	0,105
	31-157	23,63	3954	27368	73915	2,70	133,71	0,9538	81,92	0,118
T3	78-108	27,97	4680	25235	64258	2,55	134,05	0,9558	76,51	0,152
	78-160	26,11	4369	35222	77133	2,19	133,96	0,9549	79,77	0,103
	78-243	21,98	3678	32650	78297	2,40	135,16	0,9595	73,41	0,147

a\* (Kg PE/mol Zr Hr) // 150 ml de tolueno // [Zr]=10<sup>-6</sup> mol/L; // [AL/Zr]= 558; // T= 70°C; // PC<sub>2</sub>=42 psi // t = 1Hr, 500 rpm // [Copolímero = 0,6 mg/ml].

De los resultados anteriores se evidenció la importancia del segmento acrílico en la estabilización y anclaje del sistema, cuyos grupos polares (ácidos acrílicos) pueden interactuar electrostáticamente con el sistema catalítico (iPrCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO) sin llegar a desestabilizarlo, haciendo más accesible la entrada de monómero al mismo, de allí su alta actividad, las cuales se encuentran en el orden de sistemas alternativos soportados con sílicas, y zeolitas [49-50-51]. Este tipo de interacción electrostática, fue inferida de los análisis via <sup>1</sup>H RMN a partir de los ensanchamientos de las señales de resonancias, mostrados en las secciones siguientes.

En el caso de los resultados mostrados para la triada 2 y la triada 3 (T2-T3), se variaron las unidades estirénicas, y se mantuvieron fijas las unidades acrílicas. En la figura 39 se graficó la actividad catalítica (A) y el peso molecular del polímero obtenido (B y C), con respecto a las unidades de ácido acrílico presentes en los copolímeros en bloques utilizados en las dispersiones, para las polimerizaciones llevadas a cabo con la triada 2, y para el caso de la triada 3, la gráfica similar se presentan en la figura 40.

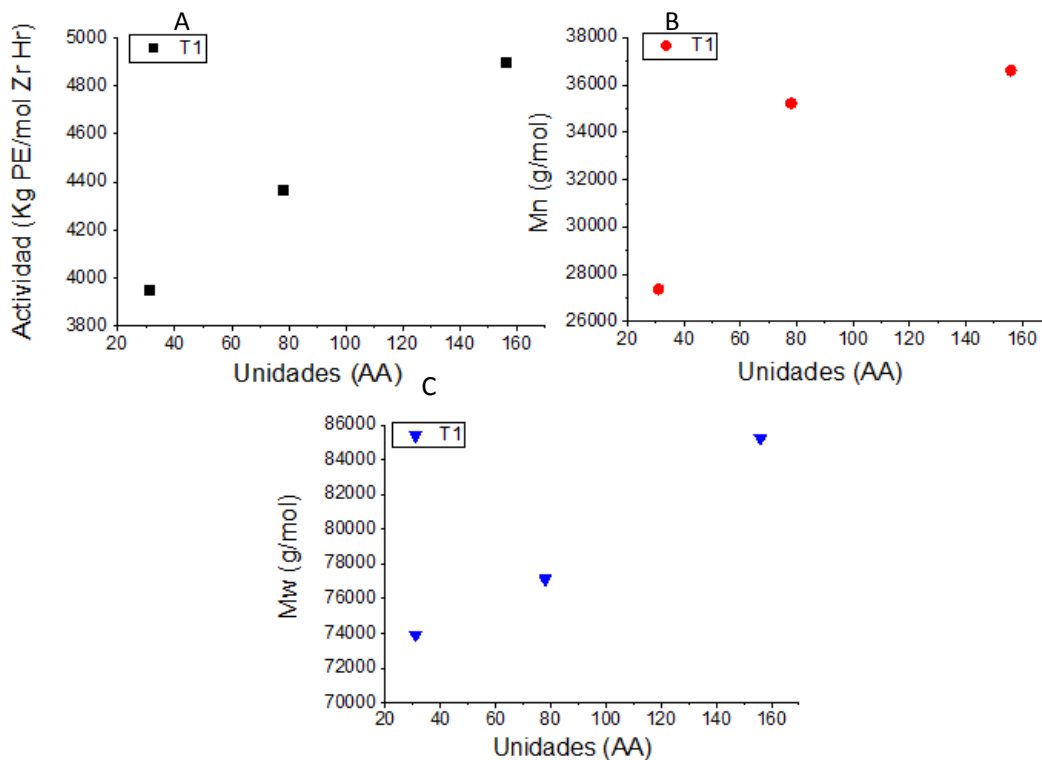


Fig 38. Variación en actividades catalíticas (A), y masas moleculares Mn (B), Mw (c) para el grupo T1.

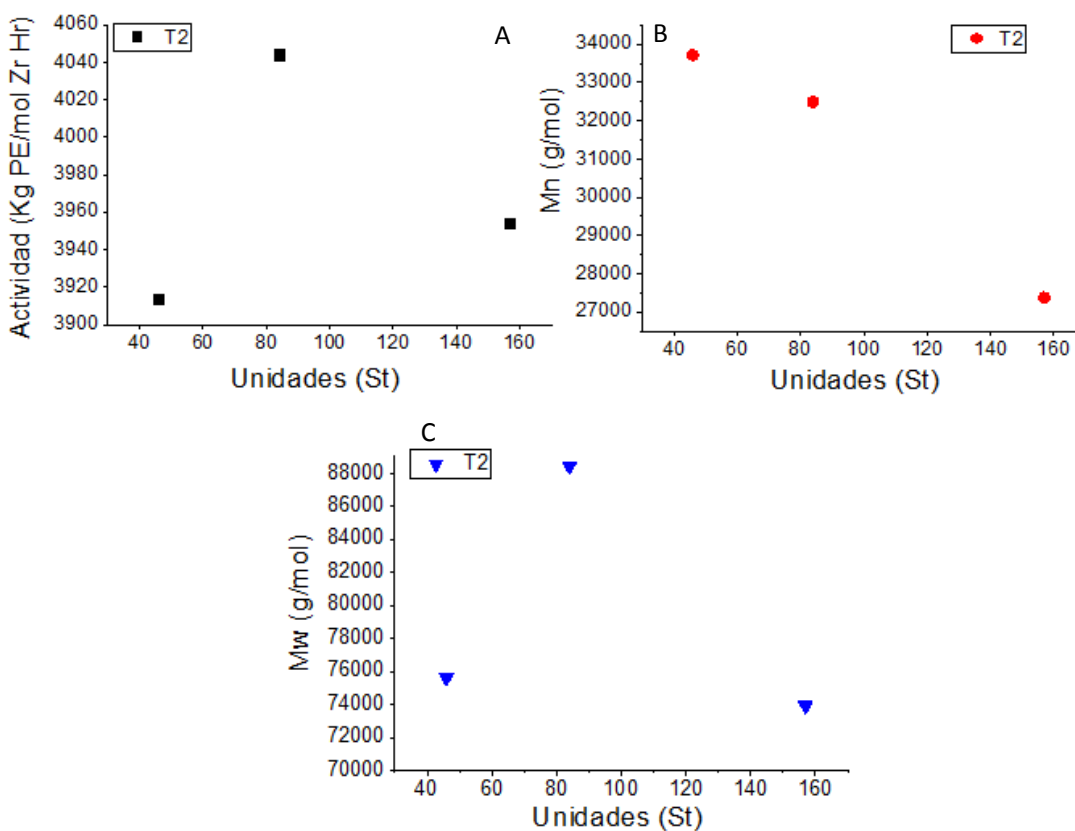


Fig 39. Variación en actividades catalíticas (A), y masas moleculares Mn (B), Mw (c) para el grupo T2.

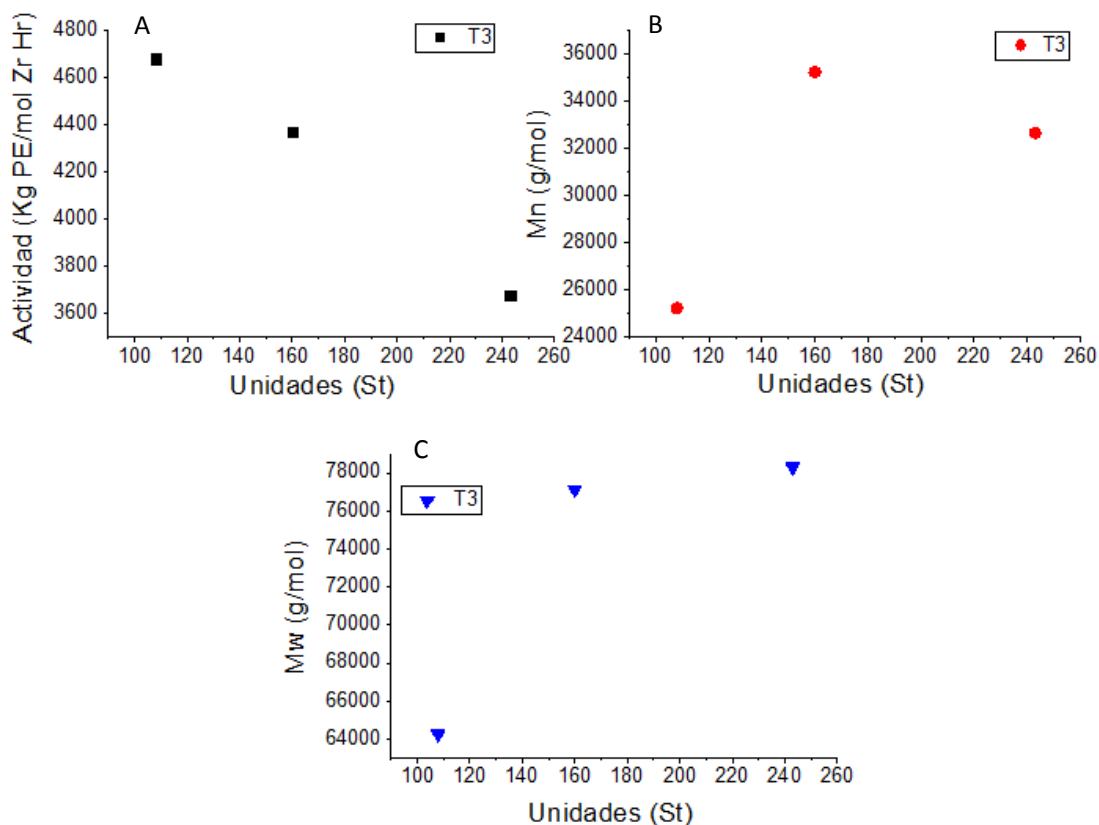


Fig 40. Variación en actividades catalíticas (A), y masas moleculares Mn (B), Mw (c) para el grupo T3.

Para los casos de las triadas 2 y 3, donde se estudió la variación en el contenido de los bloques de estireno del copolímero dispersante, no se observó una correlación directa en los pesos moleculares al aumentar los bloques estirénicos, pero sí una cierta tendencia en la disminución de la actividad catalítica al aumentar el bloque de estirenos en los mismos.

De la misma manera, las propiedades de % de cristalinidad ( $X_c$ ), temperaturas de fusión ( $T_m$ ), y densidades específicas ( $\text{g/cm}^3$ ), obtenidas por DSC, y columna de gradiente, en los polietilenos, corresponden a lo reportado en la literatura para polietilenos de alta densidad sintetizados mediante catálisis heterogénea [50-51-53-54]. De estos resultados se puede deducir que las unidades acrílicas contenidas en los copolímeros en bloques estudiados como dispersantes, son más influyentes que la parte hidrofóbica (bloques de St) en la estabilización del sistema de polimerización. Con respecto al porcentaje de cristalinidad observado en las muestras obtenidas mediante la ruta 2, se evidenció en el grupo T1 la disminución de la cristalinidad con el aumento de la actividad al ir cambiando las

unidades acrílicas en el copolímero (Ver figura 41), probablemente debido a la interferencia del copolímero en dibloques, sumado a la mayor interacción que pudo haber presentado el bloque acrílico con MAO, el cual debido a su naturaleza oligomérica interfirió de la misma manera en el proceso de cristalización del HDPE. Entre tanto, para los grupos T2, y T3, no fue posible identificar una clara relación de la variación en la cristalinidad de las muestras, con respecto a la actividad del sistema.

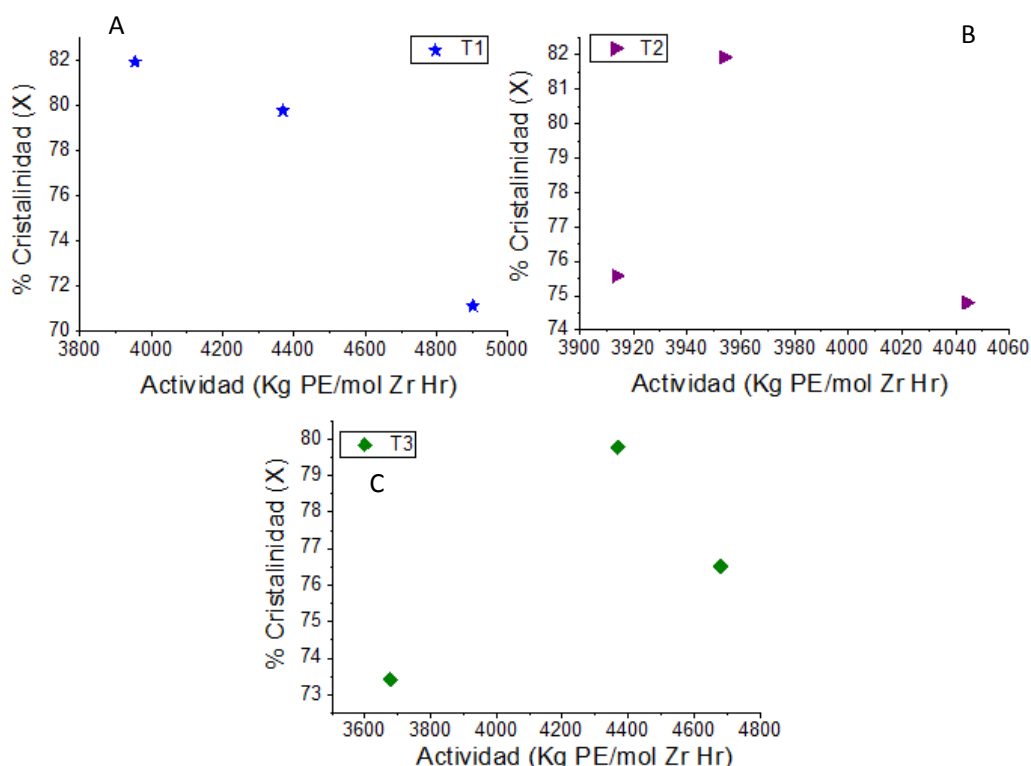


Fig 41. Variaciones en el % de cristalinidad del HDPE vs las actividades catalíticas de los sistemas; A) T1; B) T2; C) T3.

Con el fin de cuantificar los residuos metálicos remanentes en los polietilenos sintetizados provenientes del MAO y del TIBA, se realizó el análisis de TGA mediante el uso de un equipo (Texas Instruments) con una rampa de calentamiento de 10°C hasta los 800 °C, dicho análisis fue ejecutado con las muestras de mayor actividad de cada triada correspondiente. La determinación de los residuos inorgánicos en los polímeros obtenidos en éste tipo de polymerizaciones es importante de constatar, ya que los residuos inorgánicos pueden interferir en las propiedades físicas de los materiales. En la tabla 7 se presentan los porcentajes de los residuos inorgánicos evaluados.

Tabla 7. Resultados de los análisis de TGA en las muestras de HDPE obtenidos con los tres tipos de copolímeros dispersantes.

<b>G</b>	<b>Muestra AA - St</b>	<b>Actividad a*</b>	<b>% Residuos Inorgánicos</b>
T1	140-156	4902	0,1214
T2	31-84	4044	0,0
T3	78-108	4680	0,2202

a\* (Kg PE/mol Zr Hr)

Tal y como se esperaba, el remanente de residuos inorgánicos (óxidos de aluminio) en las muestras fue muy bajo, inferior al 0,3 %. Se esperaba que las muestras con mayor proporción de grupos acrílicos (AA) por su carácter electrofílico, atraparán más residuos de óxidos de aluminio provenientes tanto del MAO como del TIBA, pero no se obtuvo evidencia alguna de esto, por lo que se puede considerar que el tratamiento del polietileno al finalizar la polimerización para la eliminación de los residuos inorgánicos es efectivo.

Con el fin de completar la caracterización de los polietilenos obtenidos por la Ruta 2, se prepararon películas por casting para análisis de FTIR por triplicado de la muestra T1 (AA<sub>140</sub> - PS<sub>156</sub>). Para este caso, se logró identificar las señales vibracionales tanto asimétricas, como simétricas para los grupos CH<sub>3</sub>, y CH<sub>2</sub> correspondientes al HDPE, las cuales se encuentran plenamente identificadas en la literatura [10]. La figura 42 presenta el espectro de FTIR para este caso.

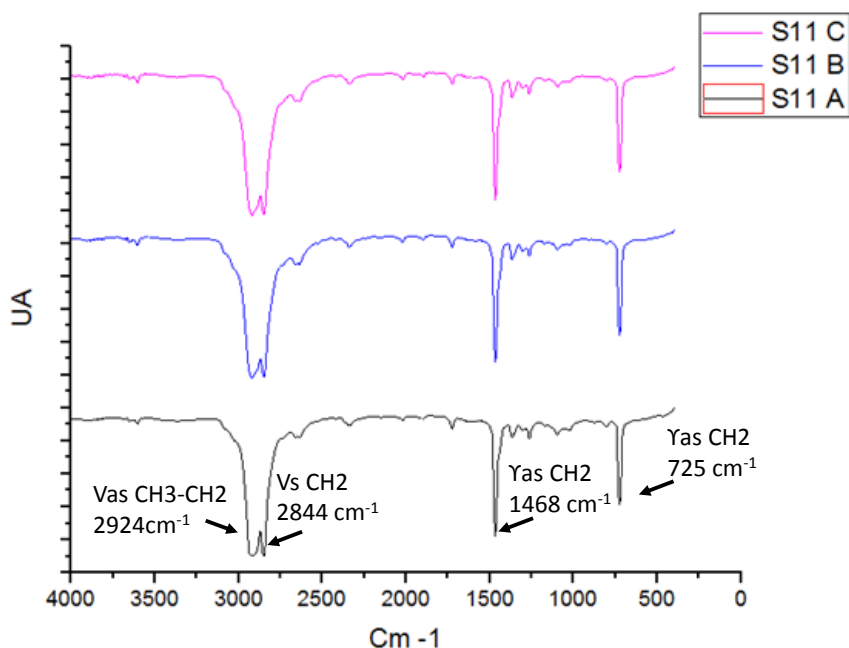


Fig 42. Análisis por FTIR del HDPE obtenido por la Ruta 2, muestra T1 (AA<sub>140</sub>- PA<sub>156</sub>).

### 7.2.1 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del HDPE obtenido mediante la Ruta 2

La morfología de los polietilenos obtenidos mediante la Ruta 2, utilizando los diferentes tipos de copolímeros en bloques se estudió mediante SEM, donde se pudo observar una morfología semi-esférica, (Fig. 43), la cual fue semejante a las morfologías obtenidas en los polietilenos sintetizados por la Ruta 1, en los cuales predomina una baja densidad de masa aparente del material (Tabla 5), relacionada con una alta porosidad en las partículas. Esta misma morfología fue observada en todas las muestras (T1,T2,T3) de los polietilenos sintetizados por la Ruta 2.

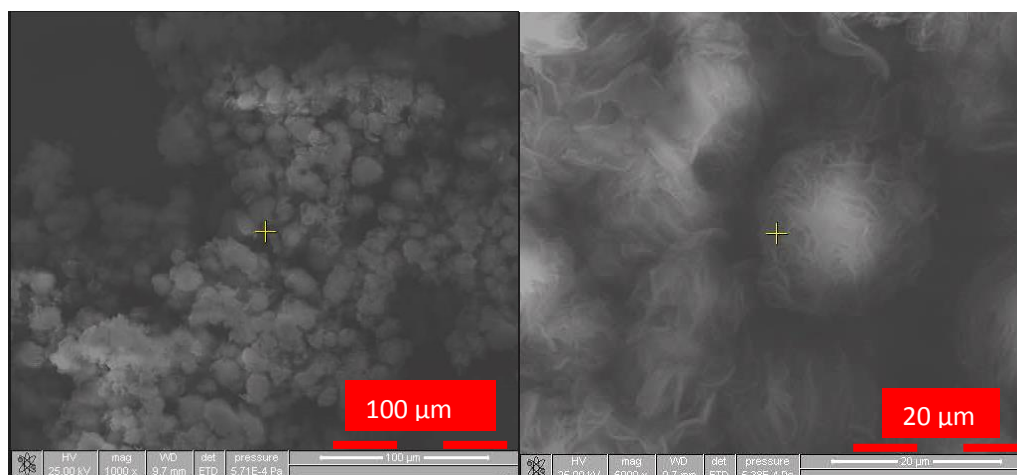


Fig 43. Análisis de SEM de la morfología del HDPE obtenido por la Ruta 2.

El análisis de los resultados anteriormente mostrados, indican que mediante la ruta 2 de polimerización se formaron sistemas catalíticos estables, que no fueron afectados por la presencia de los grupos funcionales presentes en los copolímeros en bloques utilizados como soporte, además de tener como ventaja el ahorro de pasos en la preparación del sistema catalítico, comparado con el método de la ruta 1.

Con el fin de comparar las características y morfología de los polietilenos sintetizados en sistemas heterogenizados en dispersiones poliméricas de copolímeros en bloques, se procedió a realizar la polimerización en fase homogénea por la ruta 2, sin la presencia del copolímero en bloques, utilizando el sistema catalítico (iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO), bajo condiciones de polimerización similares a las utilizadas con los sistemas soportados, a una misma relación (Al/Zr = 558) para la activación del metaloceno. La concentración de catalizador, también se mantuvo fija, del orden de 10<sup>-6</sup> M. Bajo las condiciones de polimerización mencionadas, la reacción en fase homogénea mostró completa inactividad, debido probablemente a la baja concentración de catalizador, confirmando de esta manera el rol que realizan los copolímeros anfífilicos al estabilizar los sistemas catalíticos aún a muy bajas concentraciones. Cabe señalar que ésta polimerización en fase homogénea se llevó a cabo por triplicado, confirmando la inactividad del sistema bajo éstas condiciones.



Sin embargo, con el fin de comprobar el efecto de la baja concentración catalítica, la reacción de polimerización en fase homogénea se llevó a cabo a mayor concentración del catalizador, en un orden de magnitud mayor a  $[Zr]=3,02 \times 10^{-5}$  manteniendo una relación fija de (AL/Zr=558), donde bajo éstas condiciones el sistema mostró actividad, cuyos resultados promedio se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Polimerización de etileno en fase homogénea en ausencia de copolímeros dispersantes

(HDPE) Obtenido (g)	Actividad a*	Mn g/mol	Mw g/mol	Đ	Tm °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>	% Xc	Densidad de masa (g/ml)
46,64	1540	20714	51985	2,51	133,18	0,9610	75,55	0,20

Condiciones de Polimerización: a\* (Kg PE/mol Zr Hr) // 150 ml de tolueno //  $[Zr]=10^{-5}$  mol/L; // [AL/Zr]= 558; // T= 70°C; // PC<sub>2</sub>=42 psi // t = 1hr // [Copolímero = 0 mg/ml].

La actividad catalítica mostrada por el sistema (iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO) en fase homogénea, fue menor a las actividades obtenidas por el mismo sistema heterogenizado en los copolímeros en bloques (soluciones dispersantes). Las características físicas del polietileno obtenido en fase homogénea también mostraron ser similares a las correspondientes características del polietileno sintetizado en las soluciones poliméricas, a excepción de la densidad de masa aparente, la cual se esperaba un valor menor a la densidad de masa obtenida para el HDPE obtenido con el sistema heterogenizado. Lo anterior puede ser debido a la presencia de mayor cantidad de MAO utilizado en la polimerización en fase homogénea, cuyos residuos inorgánicos pueden funcionar como sitios nucleantes del polímero durante la polimerización, conduciendo a un ligero aumento en la densidad de masa aparente.

### 7.3 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del HDPE obtenido en fase Homogénea (Sin soporte)

Para el polietileno de control, sintetizado por la vía homogénea, se pudo observar una morfología muy similar (ver figura 44), a los polietilenos obtenidos por la ruta heterogénea; sin embargo, también se evidenció a altas magnificaciones (20µm) una mayor separación laminar de las partículas, con morfología diferente a la

observada en los HDPE obtenidos en presencia de dispersiones poliméricas, cuyas capas pueden formar polímeros de mayor porosidad. Dicho efecto pudo asociarse a la polimerización realizada en solución, debido a la falta de soporte del sistema catalítico, el cual puede ser estabilizado gracias a la interacción con los grupos próticos de los copolímeros anfifílicos.

De la misma manera, se realizó la cuantificación del % de residuos inorgánicos en la muestra control de HDPE. En la figura 45 se puede observar el termograma para la muestra control, en donde se evidencia la descomposición de la muestra en un solo paso, la cual se encontró libre de remanentes metálicos de óxidos de aluminio.

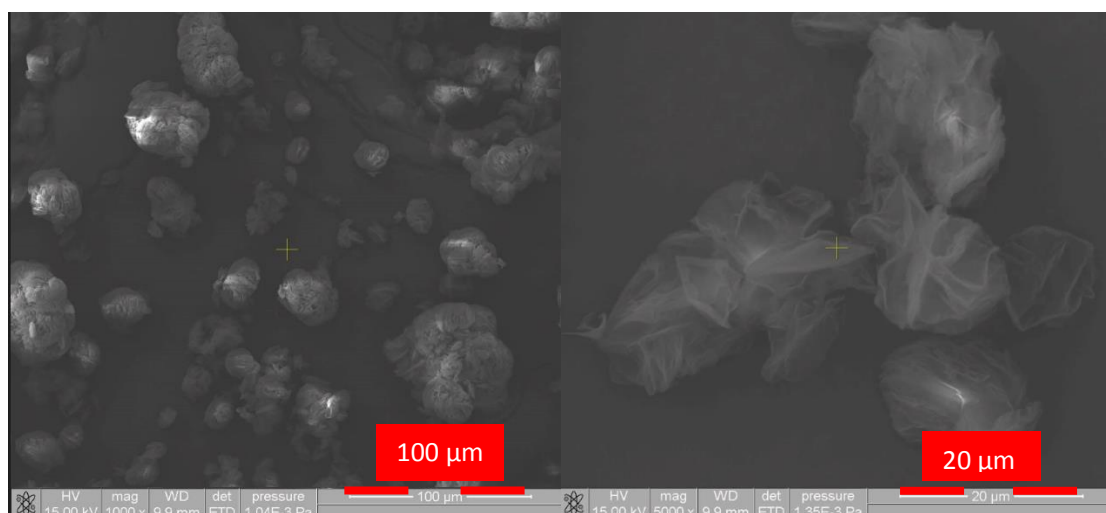


Fig 44. Análisis por SEM de la muestra de HDPE control, obtenido por vía homogénea.

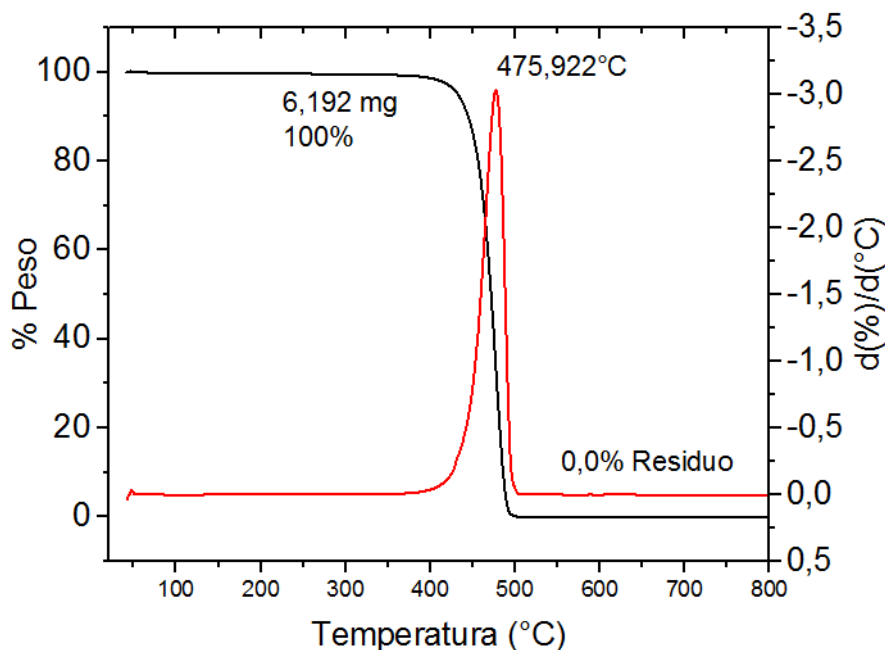


Fig 45. Termograma de la muestra control de HDPE obtenido por vía homogénea.

#### 7.4 Análisis de Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM) de los copolímeros en dibloque

El análisis de TEM de las soluciones de los copolímeros se hizo con la finalidad de comprobar en un principio el tipo de formación, y/o agregación de los copolímeros en solución, de allí a que esperábamos sistemas del tipo micelar conteniendo en su núcleo acrílico el MAO incorporado, con el uso de los disolventes estudiados, (THF/Tolueno), y (Tolueno).

##### 7.4.1 Análisis de TEM del Copolímero en Dibloques en THF/Tolueno.

Este análisis se llevó a cabo en un equipo TITAN 80.300 Kv, mediante la adición de MAO a las soluciones de copolímeros previamente disueltos en mezclas 5:95 de (THF/Tolueno), con posterior tinción con vapores de tetróxido de osmio ( $\text{OsO}_4$ ) para su visualización. En la Figura 46, se pueden observar la micrografía correspondiente a la solución polimérica S11 con MAO. El tamaño determinado corresponde a los aglomerados de MAO encapsulado, por medio de las unidades acrílicas de los copolímeros, llegando incluso a presentar tamaños entre los 100 y 700  $\mu\text{m}$ .

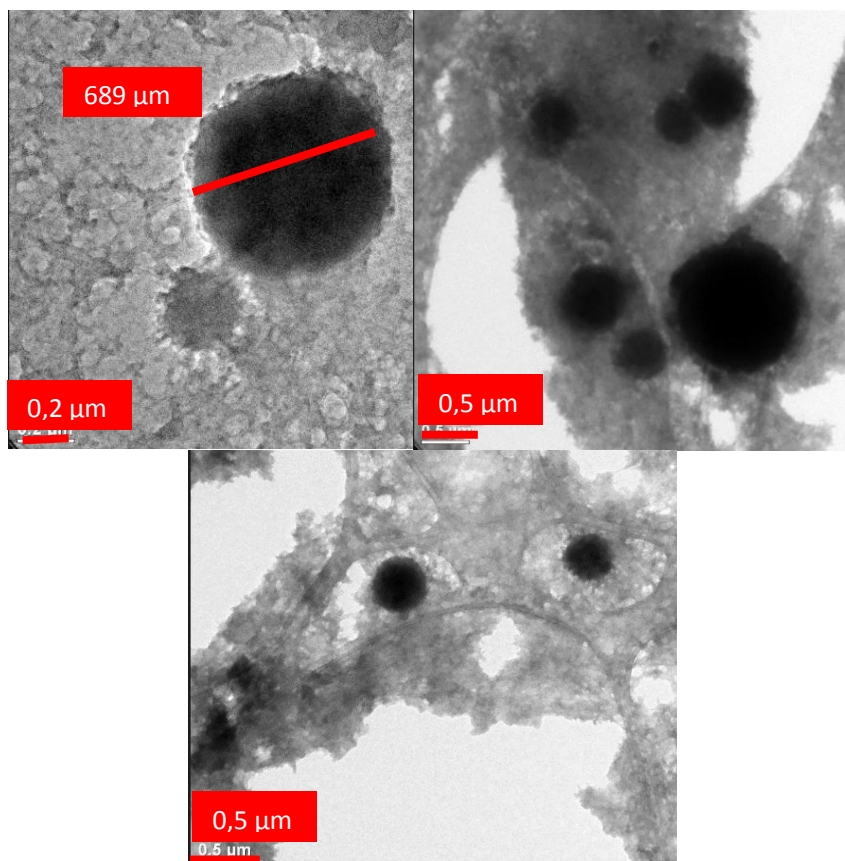


Fig 46. Micrografías por TEM del confinamiento del MAO en los núcleos acrílicos de los copolímeros para la muestra S11 (AA<sub>140</sub> – PS<sub>156</sub>).

Es importante recordar que la mezcla (THF/Tolueno), fue inactiva a la polimerización de etileno utilizando ambas rutas 1 y 2 de activación, debido a la posible desactivación del catalizador por las trazas de THF en el medio de reacción. De allí a que estos sistemas con alta probabilidad de formación de tipo micelar NO fueron utilizados posteriormente para heterogenización de los sistemas (Metalocenos // MAO).

#### 7.4.2 Análisis de TEM del Copolímero en Dibloques en Tolueno

Debido a que las trazas de disolventes próticos, como el THF presentes en las soluciones micelares THF/tolueno, desactivaron los sistemas catalíticos basados en metalocenos, se llevó a cabo este mismo estudio de TEM con los copolímeros dispersos en tolueno, siguiendo el mismo procedimiento de adición de MAO, y tinción con tetróxido de osmio para su visualización. En la figura 47 (A) se presentan las micrografías de las soluciones poliméricas y MAO, impregnadas

en rejillas de Cu y lacy carbón, y en la figura 45 (B) la micrografía para el patrón de referencia de MAO.

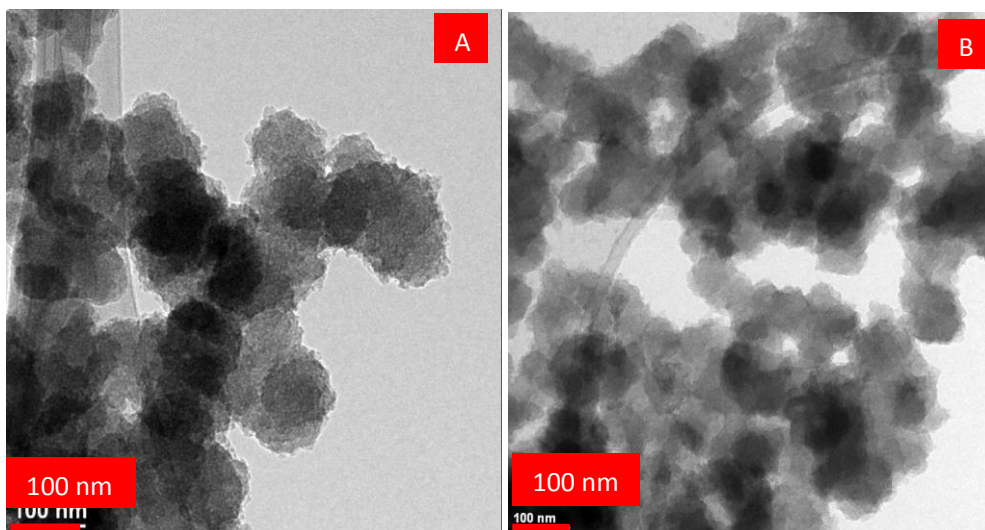


Fig 47. Micrografías obtenidas por TEM A) copolímero S11 (AA<sub>140</sub> – PS<sub>156</sub>) y MAO en dispersión de tolueno B) MAO puro en solución de tolueno.

Tal y como se puede observar para este caso no hay una clara evidencia del confinamiento del MAO por parte de los núcleos acrílicos de los copolímeros en solución, de allí que solo fue posible la observación de grandes aglomerados de MAO en toda la matriz anfífilica, las cuales son morfológicamente iguales a las presentadas en el MAO en solución de tolueno/THF, con agregados de menor tamaño. Con la finalidad de poder evidenciar el tipo de formación, y o aglomerado que forman los copolímeros al dispersarse en tolueno, se procedió a la visualización de las muestras por medio de microscopía de transmisión criogénica. Para esto, se procedió a filtrar las muestras dispersas en tolueno, a través de una malla de 0.45 $\mu$ m. En la figura 46 se presentan las micrografías correspondientes para el dibloque PAA<sub>78</sub>-b-PS<sub>166</sub>.

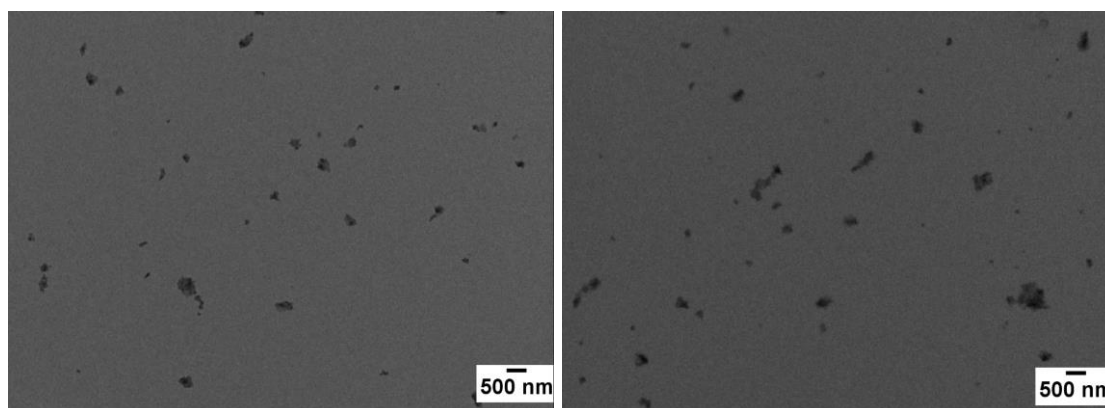


Fig 48. Micrografías obtenidas por TEM Criogénico. Copolímero (PAA<sub>78</sub>-b-PS<sub>166</sub>) filtrado en tolueno.

En éste análisis, se lograron evidenciar pequeños aglomerados del orden de (216 nm) ratificado por mediciones de DLS, distribuidos de manera homogénea a través de la matriz evaluada. De manera que posiblemente las altas actividades catalíticas presentada por los sistemas heterogéneos, pudieron deberse al anclaje del sistema catalítico en agregados amorfos formados a partir de la dispersión de los copolímeros en tolueno, lo cual estabiliza al sistema catalítico, haciéndolo más activo.

### 7.5 Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H) de los copolímeros en dibloques

Con el fin de estudiar las interacciones entre la matriz de los copolímeros, con el MAO, y su activación con la presencia del catalizador, se realizaron una secuencia de análisis por resonancia magnética nuclear de protón, en un equipo Bruker de 400 MHz. Las muestras fueron preparadas en tolueno (Tol-D<sub>8</sub>) con TMS (tetrametilsilano) como referencia interna.

En la figura 49 se presenta como ejemplo, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del copolímero S6 (AA<sub>78</sub> -b- PS<sub>108</sub>), en el cual se identifican las señales correspondientes a los grupos aromáticos (Ar) del bloque de estireno, traslapados con las señales provenientes del disolvente deuterado (Tol-d<sub>8</sub>), por otra parte, se evidencia la presencia de monómero residual en las muestras evaluadas, además de la presencia de grupos *tert*-butilo en 1.32 ppm del bloque

acrílico, remanentes de la hidrólisis parcial de los grupos *tert*-butilo del copolímero original.

De esta manera, las señales observadas corresponden a lo reportado en la literatura para copolímeros con dibloques anfifílicos constituidos por bloques poliestireno – poliácido acrílico, (PS-PAA), y poliestireno – poli(*tert*-butilacrilato) (PS- PtBA) [47-48].

Seguidamente se realizó la incorporación de metilaluminoxano (MAO) en el mismo tubo de RMN que contenía la solución del copolímero en Tol-d<sub>8</sub>. En la figura 50 se presenta el espectro de resonancia para esta muestra, donde se observa claramente una nueva señal a -0,25 ppm, correspondiente al grupo (**CH<sub>3</sub>-Al**) del MAO, además del claro ensanchamiento de la señal debido a las formas oligoméricas del MAO, plenamente identificadas y reportadas en la literatura [61-62 A-B].

De la misma manera, y con el fin de determinar las interacciones entre el soporte catalítico, y el zirconoceno activado con MAO, se corrió un espectro de RMN de <sup>1</sup>H de la misma mezcla del copolímero con MAO, adicionando una pequeña cantidad del metaloceno iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO, cuyo espectro se presenta en la Fig 51.

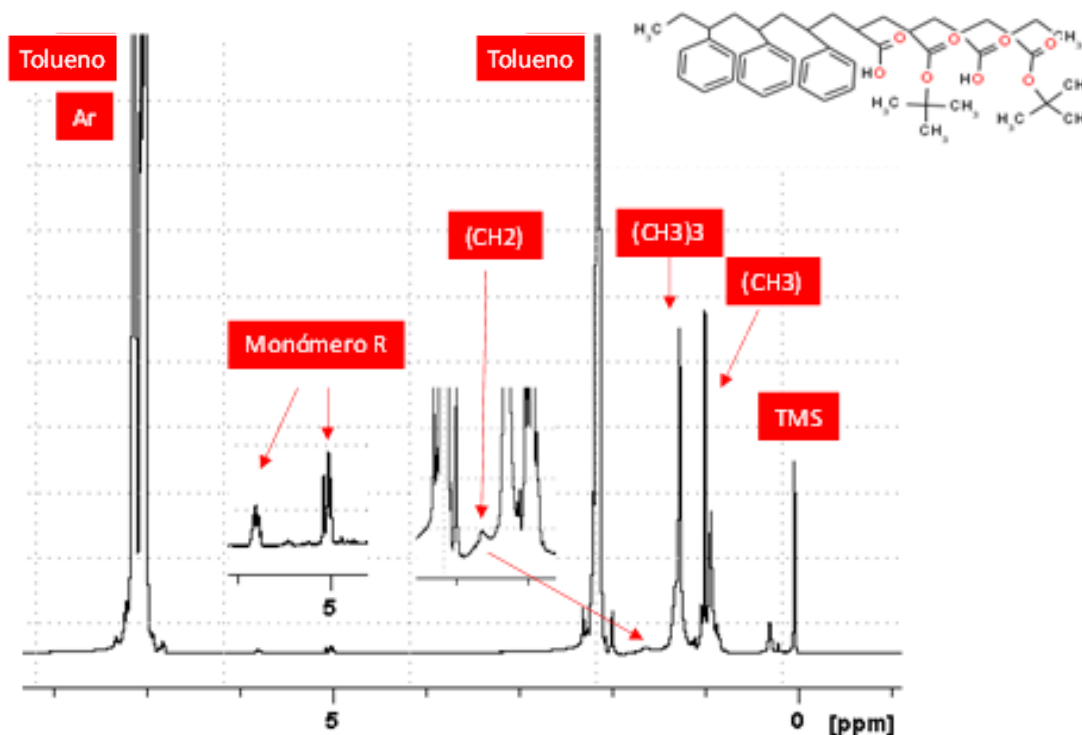


Fig 49. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del Poli -[AA<sub>78</sub> -b- PS<sub>108</sub>] en (Tol-D<sub>8</sub> 400MHz) a 25°C.

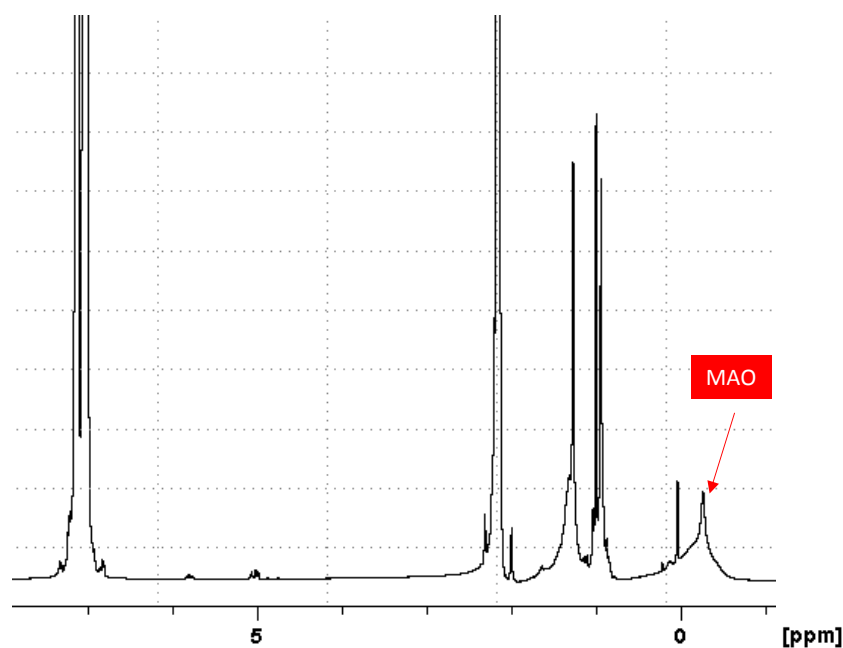


Fig 50. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del Poli -[AA<sub>78</sub> -b- PS<sub>108</sub>] con MAO en (Tol-D<sub>8</sub> 400MHz) a 25°C.

Además, para facilitar la asignación de las señales nuevas provenientes de las posibles interacciones entre el MAO y el metaloceno, se obtuvo el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del zirconoceno iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> en tol-d<sub>8</sub> presentado en la figura 51 para su comparación.



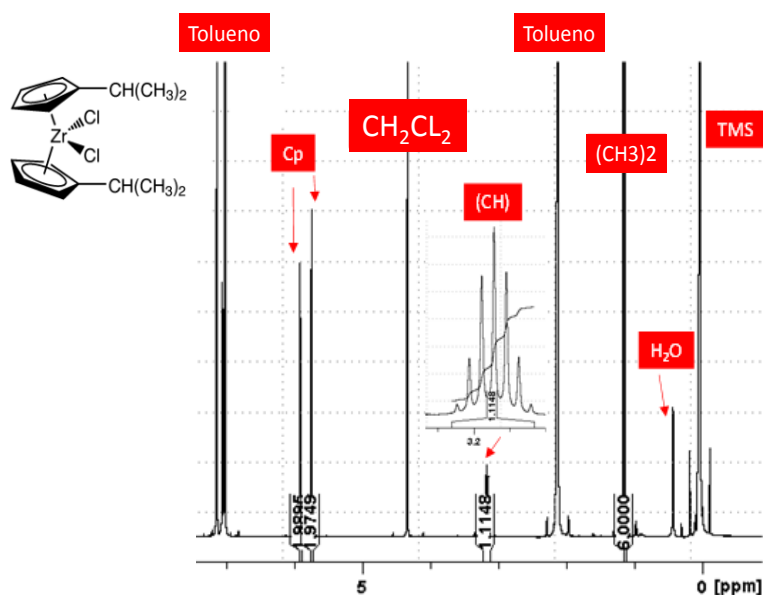


Fig. 51. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del  $[(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{Cp}')_2\text{ZrCl}_2]$  en (Tol-D8 400MHz) a  $25^\circ\text{C}$ .

El espectro de RMN del dicloruro de zirconoceno muestra los desplazamientos químicos característicos, a 5,9 y 5,7 ppm de los protones de los anillos ciclopentadienilo, como dos dobletes finos, seguidamente en 3,2 ppm se observan las señales correspondientes a los protones (CH) de los sustituyentes isopropilo de los ligantes Cp, visualizando el septuplete esperado. Además, sobre 1,1 ppm se observan los desplazamientos correspondientes al singulete de los 6 metilos equivalentes de los sustituyentes isopropilo.

Es importante anotar que se observó también sobre los 4,32 ppm una señal debido a impurezas de Dicloruro de metileno, proveniente del uso de este compuesto para los lavados de los tubos de resonancia, dichos desplazamientos se encuentran reportados en la literatura en matrices de tolueno deuterado [63].

Por último, en el espectro de la figura 52 correspondiente a la muestra de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla del metaloceno con el copolímero conteniendo el MAO (parte inferior - B), comparada con el espectro del metaloceno aislado (parte superior - A), se observó un ensanchamiento en las señales de los anillos Cp del metaloceno (señales entre 5.4 y 5.2 ppm), posiblemente atribuido a la formación de diferentes especies químicas en los ligantes ciclopentadienilos debido a la interacción del complejo con el MAO y/o con los grupos acrilatos del copolímero [64]. Estas nuevas especies metiladas, e inclusive ionizadas del complejo

zirconoceno se ilustran en la figura 53. De igual manera se observó el ensanchamiento para las señales correspondientes a los protones (CH) de los sustituyentes isopropilo de los ligantes Cp; en la cual dicho cambio puede asociarse de la misma manera con las nuevas especies químicas generadas por las interacciones del tipo electrostático con el MAO, y los grupos acrilatos de los copolímeros.

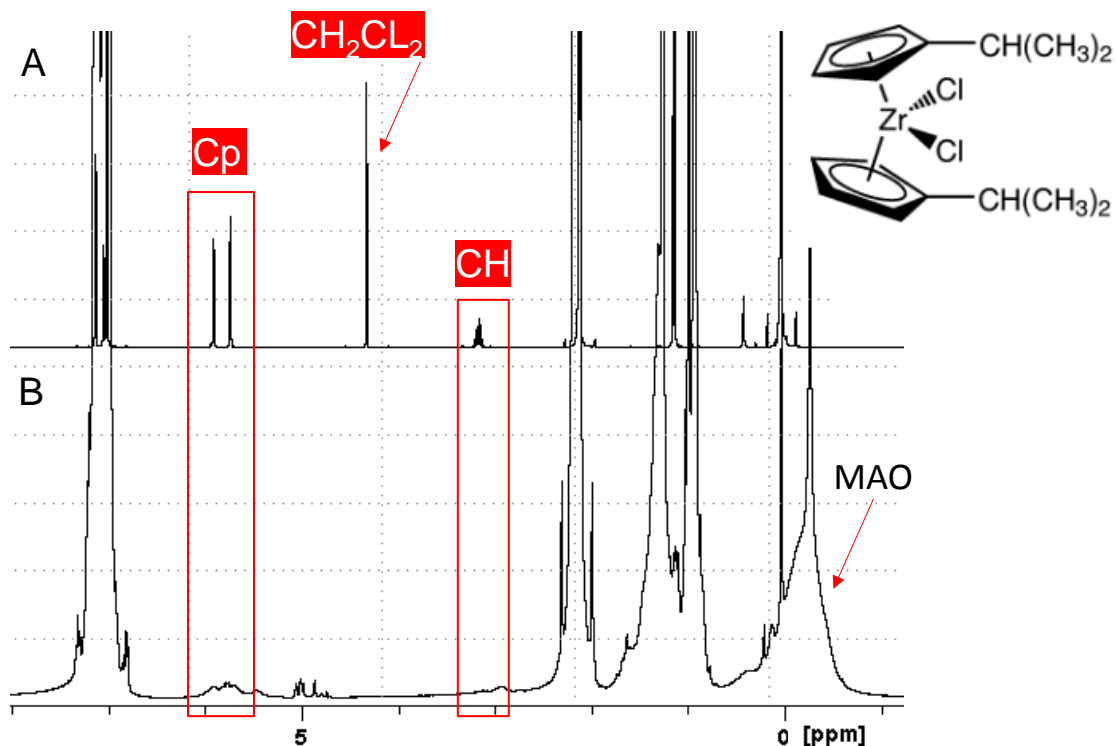


Fig 52. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de A) [iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] B) Poli -[AA<sub>78</sub> -b- PS<sub>108</sub>] // MAO // iPr-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, en tol-D8, 400MHz a 25°C.

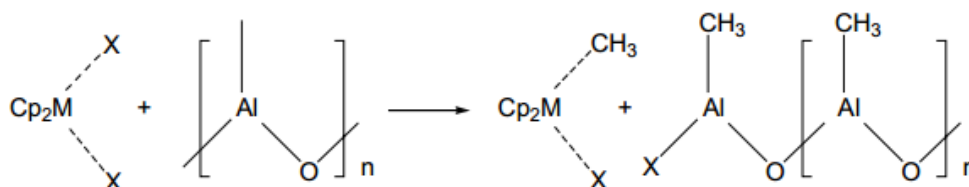


Fig 53. Representación esquemática de la formación de un catión alquilmetaloceno (especie activa) por reacción entre un metaloceno y MAO [64].

## 8 Síntesis y Caracterización de Copolímeros vía RAFT

Hasta este punto se discutieron los resultados más relevantes de la caracterización y uso de las muestras de copolímeros anfifílicos suministrados por “Polymer Library”, para la heterogenización de metallocenos y posterior polimerización de etileno. De los resultados anteriores se seleccionaron los copolímeros en bloques que mostraron mayor actividad y efecto en la morfología del HDPE, al ser utilizados como aditivos dispersantes en el “slurry” del sistema  $iPr-Cp_2ZrCl_2/MAO$ , y además se obtuvieron copolímeros con nuevas estructuras (Cuasi-bloques y Estadísticos) potencialmente útiles como dispersantes de éste mismo sistema.

A continuación se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos en la estancia de investigación realizada en el Departamento de Química Macromolecular de la Universidad de Jena.

Se escogió reproducir los tipos de copolímeros que mostraron mayor actividad, y control en la morfología del HDPE, siendo la extensión en el bloque acrílico fundamental para estabilizar el sistema catalítico. Los sistemas fueron activados por la ruta 2, cuyas condiciones fueron previamente optimizadas en los estudios preliminares presentados en la sección anterior. Posteriormente se realizó la síntesis vía RAFT de los copolímeros seleccionados, variando tanto su preparación, como su composición, y de esta manera se propusieron varias estructuras, y métodos de síntesis de los copolímeros en dibloques como se describen a continuación:

(P1): Copolímeros en Dibloques simples.

(P2): Copolímeros en Cuasibloques.

(P3): Copolímeros Estadísticos.

En la figura 54 se puede observar la representación esquemática de las estructuras planteadas para los copolímeros P1, P2, P3; las cuales difieren en la distribución real de cada comonomero en las cadenas poliméricas. En el caso de

la síntesis del copolímero P2, se omitió el paso de purificación inicial, lo cual generó monómero residual libre, que estuvo disponible para incorporarse en la extensión del segundo bloque estirénico, conduciendo a una estructura en “cuasi bloques”. Se esperaba entonces que estas diferentes distribuciones de monómero pudieran inducir cambios importantes en relación a la estructura/propiedades de los polietilenos obtenidos con los métodos de heterogenización estudiados en este trabajo.

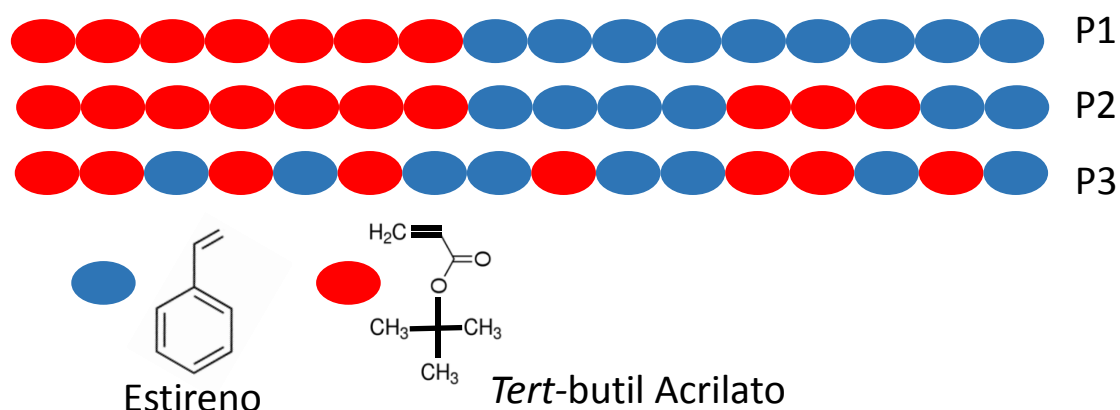


Fig 54. Representación esquemática aproximada de la distribución de comonómeros en las estructuras de los copolímeros propuestos (P1, P2 y P3).

El uso de la técnica de química combinatoria (Ver Figura 25), tuvo ventajas importantes sobre la síntesis "clásica" a escala de laboratorio. Esto incluye una reducción de tiempo y recursos en la etapa de síntesis, con el aumento de la exactitud y reproducibilidad de los datos, ya que los experimentos se realizaron en simultáneo bajo las mismas condiciones establecidas.

A continuación, se presentarán y discutirán los resultados obtenidos en la síntesis de los copolímeros propuestos.

### 8.1 Copolímeros en Dibloques Simples (P1)

En la Tabla 9 se muestra el resumen de las variables RAFT utilizadas en las polimerizaciones tanto del *tert*-butilacrilato realizada en el sintetizador automático, así como para la extensión del bloque estirénico. Con estos

resultados se pudo evidenciar un buen control en la polimerización debido a la baja dispersidad encontrada, además de la mínima diferencia con respecto a las masas moleculares teóricas y experimentales. Una vez concluida la etapa de purificación del macro RAFT poli(*tert*-butilacrilato), se realizó la extensión del dibloque estirénico en masa, hasta obtener la masa final deseada.

Tabla 9. Resumen de variables vía RAFT para la polimerización en dibloques simples [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>].

Propuesta	[Mon]/[RAFT]	T°C	Tiempo (Hrs)	Conversión	<sup>a</sup> Mn Exp (g/mol)	Mn Teo (g/mol)	Mw/Mn
PtBA <sub>78</sub>	115/1	60	3	65%	10000	9898	1,10
[(PtBA) <sub>78</sub> – (PS) <sub>166</sub> ]	200/1	110	1,9	8%	27260	-----	1,20

<sup>a</sup>Mn PtBA<sub>(78)</sub> = Sec1-cal PMMA-(CHCl<sub>3</sub>/Ipa/Net<sub>3</sub>) // <sup>a</sup>Mn PtBA<sub>(78)</sub>-b-PS<sub>(166)</sub> = Sec1-cal PS-(CHCl<sub>3</sub>/Ipa/Net<sub>3</sub>) // Mn (Teo) : ([M]/[RAFT] x Conversión (%) x Mn Monómero + Mn RAFT).

Cabe señalar que las variables para la síntesis de los copolímeros en bloques simples obtenidos mediante la técnica RAFT ya habían sido previamente establecidas por el grupo del Dr. Carlos Guerrero, y en la estancia de investigación se reprodujeron con éxito, para la obtención de éstos materiales como agentes dispersantes de los sistemas metalocenos. En la figura 55 se muestran las curvas de GPC obtenidas tanto para el poli (*tert*-butil acrilato), así como para la extensión del dibloque con estireno. Allí se pudo observar una dispersión estrecha, y un comportamiento unimodal en los dos pasos de síntesis característicos de la técnica RAFT.

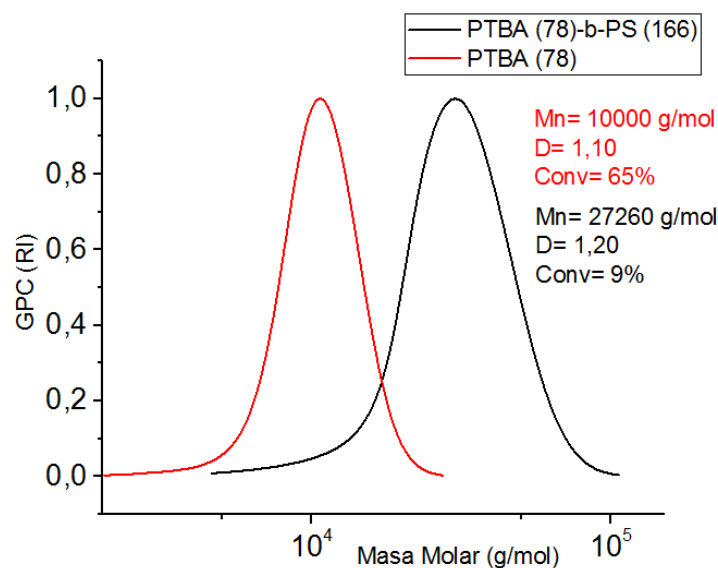


Fig 55. Distribución de masas moleculares para el macro iniciador Poli (*tert*-butil Acrilato), y para el copolímero en dibloques [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>] (P1).

Una vez que el copolímero [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>] fue purificado, se procedió con la hidrólisis del mismo, tal cual se describió en la parte experimental. De allí se pudo determinar tanto el porcentaje de hidrólisis, así como su composición mediante espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. En la figura 56 se presentan los espectros de RMN de protón, antes (B) y después (A) de la hidrólisis, para el copolímero [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>], en donde se pudieron identificar los desplazamientos de las señales de protón asociados tanto a los bloques acrílicos, como a los estirénicos, los cuales se encuentran reportados en la literatura. [47-48] Cabe destacar que la señal del grupo *tert*-butilo a 1,46 ppm, desaparece después del proceso hidrolítico con ácido trifluoroacético (TFA), indicando una completa hidrólisis del segmento acrilato. Con el fin de corroborar estos resultados, se realizaron análisis de RMN de <sup>13</sup>C en el modo cuantitativo (inverse gate decoupling) para la cuantificación de los carbonilos. Los resultados de este análisis se presentan en la figura 57. Allí se puede evidenciar que la muestra solo mostró la presencia de carbonilos referentes a grupos ácidos, además de la señal *ipso* para el carbono aromático, y no se observó ningún desplazamiento asociado a carbonilos procedentes de grupos ésteres.

Por lo tanto, se puede considerar que el tratamiento ácido realizado a los copolímeros en dibloques, permitió una hidrólisis completa. En la tabla 10 se presentan los resultados del análisis de composición y el porcentaje de grupos ácidos obtenidos durante el tratamiento de hidrólisis de los copolímeros en dibloques anfífilicos sencillos.

A partir de los resultados de RMN, se obtuvieron los porcentajes en composición para las muestras del copolímero, los cuales fueron consistentes tal y como se esperaba para la composición antes y después del tratamiento hidrolítico.

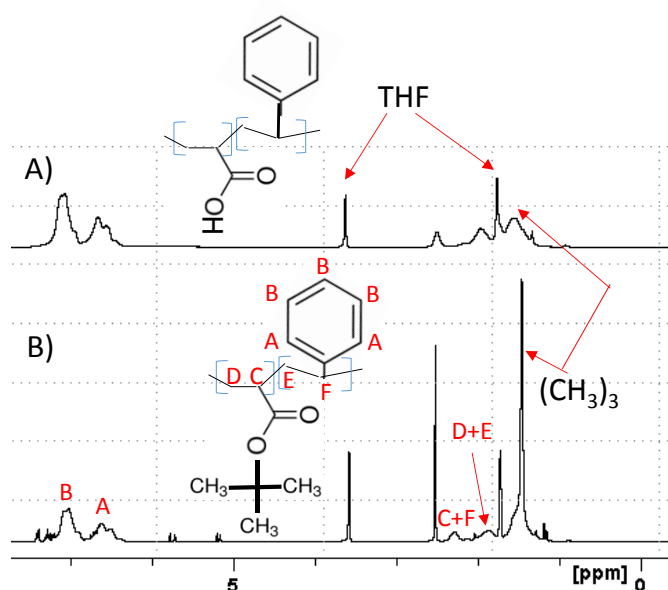


Fig. 56 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de A) Copolímero en dibloques hidrolizado [(PAA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>], B) Copolímero en dibloques no hidrolizado [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>] en THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz a 25°C.

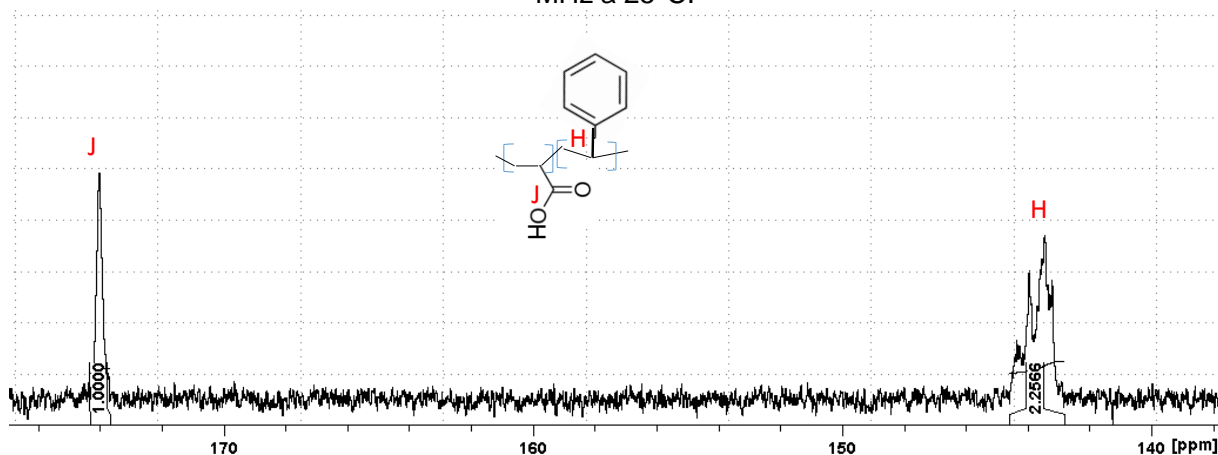


Fig. 57 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del copolímero en dibloques hidrolizado [(PAA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>166</sub>] en THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz a 25°C.

Tabla 10. Resultados del análisis de la composición y % de hidrólisis del copolímero P1, y muestras previamente sintetizadas para hidrólisis.

Muestras	Antes de Hidrólisis RMN <sup>1</sup> H		Después de Hidrólisis RMN <sup>13</sup> C		% Hidrólisis <sup>13</sup> C	[tBA]: TFA
	% (mol) tBA	% (mol) St	% (mol) AA	% (mol) St		
PtBA <sub>31</sub> -b-PS <sub>157</sub>	15,0	85,0	15,9	84,12	100	1:5
PtBA <sub>78</sub> -b-PS <sub>166</sub>	25,6	74,4	30,7	70,3	100	
PtBA <sub>140</sub> -b-PS <sub>156</sub>	29,5	70,5	31,8	68,1	100	

<sup>a</sup> Diclorometano // 25°C // 72 Hrs

## 8.2 Copolímeros en Cuasibloques (P2)

La síntesis del poli(*tert*-butilacrilato) (macro RAFT) se llevó a cabo como se describió para el copolímero en bloques P1, la diferencia para la síntesis de P2 fue que en este caso, el poli(*tert*-butilacrilato) se utilizó inmediatamente después conteniendo el monómero residual para la extensión del segmento estirénico, omitiendo el primer paso de purificación. En la Tabla 11 se muestra el resumen de las variables RAFT utilizadas durante las polimerizaciones para los dos tipos de copolímeros en cuasibloques sintetizados por esta vía, las cuales fueron los dibloques [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>189</sub>], y [(PtBA)<sub>166</sub> – (PS)<sub>391</sub>].

Dichas condiciones de polimerización vía RAFT ya habían sido estudiadas y establecidas por el grupo del Dr. Carlos Guerrero, en la Universidad de Jena, donde los copolímeros fueron reproducidos con éxito, de acuerdo al peso molecular estimado. Con respecto al control de las polimerizaciones, en las figuras 58 y 59 se puede observar la distribución de pesos moleculares de cada muestra. Para ambos casos se obtuvo una baja dispersidad y un buen control en la polimerización, como era de esperarse.

Una vez culminada la etapa de síntesis se procedió a las purificaciones respectivas, y al tratamiento hidrolítico. En las figuras 60 y 61 se presentan los espectros de RMN de protón para cada una de las muestras antes y después de



la hidrólisis. Tal y como se puede apreciar, el desplazamiento químico para el grupo *tert*-butilo a 1,46 ppm, desaparece después del proceso hidrolítico con ácido trifluoroacético (TFA) para ambas muestras, indicando una completa hidrólisis del segmento acrílico. De la misma manera se realizaron experimentos de RMN de <sup>13</sup>C, en el modo cuantitativo (inverse gate decoupling) para la cuantificación de los carbonos de los grupos carbonilos, confirmando los resultados observados en los espectros de protón.

Tabla 11. Resumen de variables RAFT y resultados de la obtención de los copolímeros en cuasibloques (P2).

Propuesta	[Mon]/[RAFT]	T°C	Tiempo (Hrs)	Conversión	<sup>a</sup> Mn Exp (g/mol)	Mn Teo (g/mol)	Mw/Mn
PtBA <sub>78</sub>	115/1	60	3	55,94%	10080	8562	1,10
PtBA <sub>166</sub>	300/1	60	4	72,45%	21184	28173	1,14
[(PtBA) <sub>78</sub> – (PS) <sub>189</sub> ]	----	110	1,3	8,94%	29760	-----	1,25
[(PtBA) <sub>166</sub> – (PS) <sub>391</sub> ]	----	110	4	5,63%	61860	-----	1,19

$$^a\text{Mn PtBA}_{(78) // (166)} = \text{Sec1-cal PMMA-(CHCl}_3\text{/Ipa/Net}_3\text{)} // ^a\text{Mn PtBA}_{(78) // (166)} - \text{PS}_{(189) // (391)}$$

$$= \text{Sec1-cal PS-(CHCl}_3\text{/Ipa/Net}_3\text{)} // \text{Mn (Teo)} : ([\text{M}]/[\text{RAFT}] \times \text{Conversión (\%)} \times \text{Mn Monómero} + \text{Mn RAFT}).$$

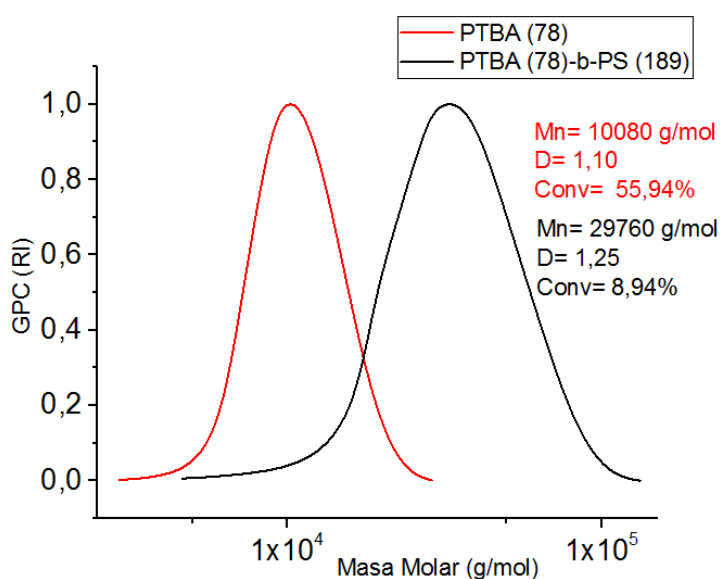


Fig 58. Distribución de masas moleculares para el macro iniciador Poli(*tert*-butil Acrilato), y para el copolímero en cuasibloques [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>189</sub>].

En la figura 62, se presentan los espectros de RMN de carbono trece para las respectivas muestras hidrolizadas, donde, al igual que en los copolímeros en bloques simples, se observó solo el desplazamiento asociado al carbonilo del grupo ácido, corroborando de esta manera la hidrólisis total de los grupos *tert*-butil acrilatos. En la tabla 12 se presenta el resumen de esta cuantificación.

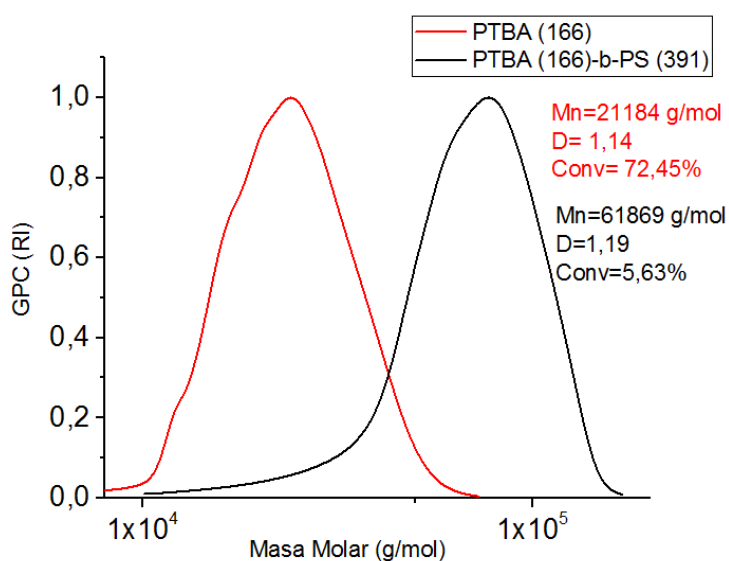


Fig 59. Distribución de masas moleculares del macro iniciador Poli (*tert*-butilacrilato) y del copolímero en dibloques purificado [(PtBA)<sub>166</sub> – (PS)<sub>391</sub>].

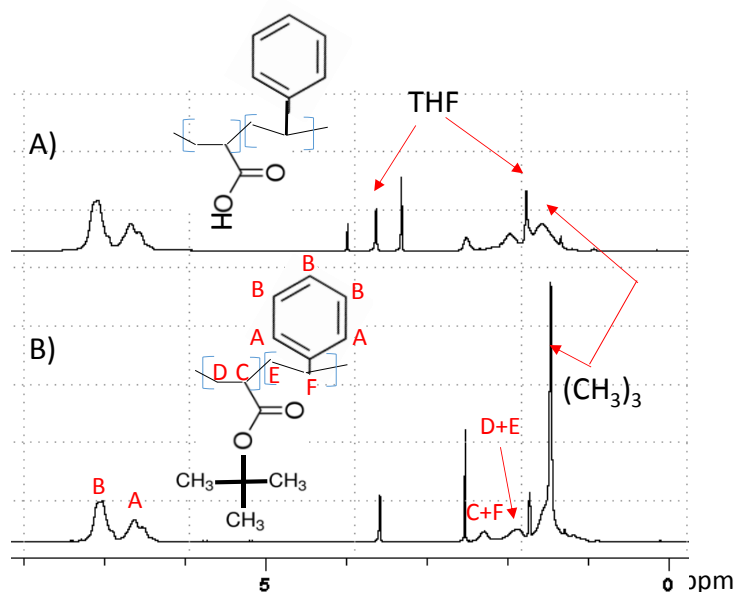


Fig 60. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de A) Copolímero en dibloques hidrolizado [(PAA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>189</sub>], B) Copolímero en dibloques no hidrolizado [(PtBA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>189</sub>] en THF- $\text{D}_8$ , 300 MHz a 25°C.

Nuevamente, y tal y como se esperaba la composición antes y después del tratamiento hidrolítico para las muestras de los copolímeros sintetizadas P2 fue consistente antes y después de la hidrolisis, es decir, la señal correspondiente al grupo *tert*-butilo desapareció y por RMN de carbono trece se observó únicamente señales de grupos ácidos carboxílicos. Un punto importante que se tuvo en consideración durante el desarrollo de este copolímero, fue el contenido del monómero residual proveniente de la primera etapa del macro RAFT poli(*tert*-butilacrilato), pues la premisa de esta síntesis, era el no realizar la purificación en la primera etapa. De esta manera el excedente de monómero residual se incorporaría durante la segunda etapa en la extensión del bloque estirénico, tal y como se representó en la figura 54 (P2).

De esta manera, se realizó el balance de masas respectivo para cada muestra, con el fin de determinar el % de incorporación del primer monómero (*tert*-butilacrilato) en el segundo bloque estirénico. En la tabla 12 se muestran dichos resultados, en los cuales los porcentajes encontrados no superaron el 6% de inclusión de poli(*tert*-butilacrilato).

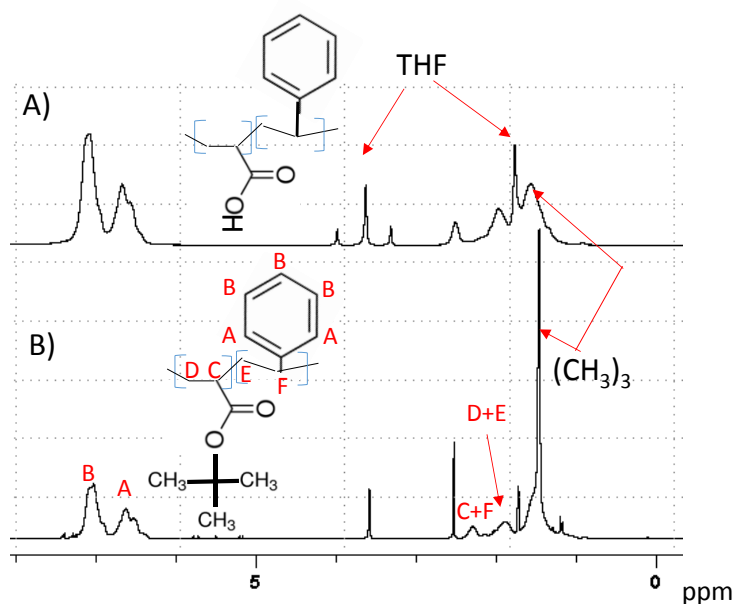
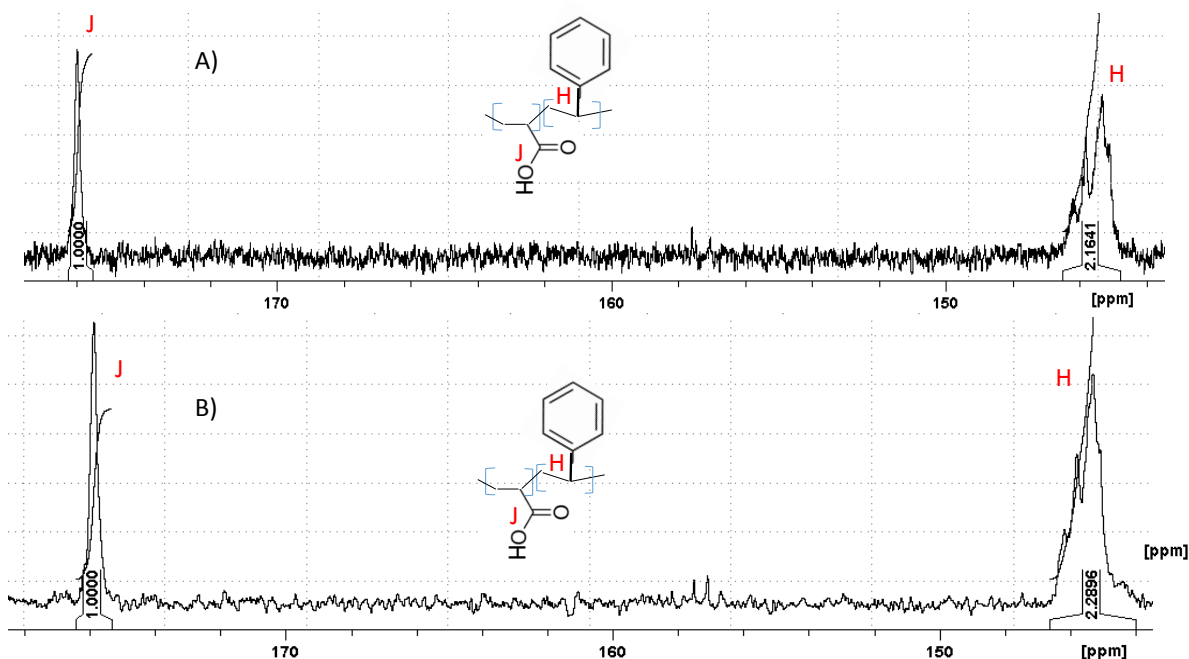


Fig 61. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de A) copolímero en cuasibloques hidrolizado [(PAA)<sub>166</sub> – (PS)<sub>391</sub>], B) Copolímero en cuasibloques no hidrolizado [(PtBA)<sub>166</sub> – (PS)<sub>391</sub>], en TF-D<sub>8</sub>, 300 MHz a 25°C.



Muestra	Antes de Hidrólisis NMR <sup>1</sup> H		Después de Hidrólisis NMR <sup>13</sup> C		% (PtBA) en (PS)	% Hidrólisis <sup>13</sup> C	[tBA]: TFA
	% (mol) tBA	% (mol) St	% (mol) AA	% (mol) St			
PtBA <sub>78</sub> -PS <sub>189</sub>	25,6	74,4	30,4	69,6	2,7	100	1:5
PtBA <sub>166</sub> -PS <sub>391</sub>	21,1	78,8	31,6	86,4	5,1	100	

Fig 62. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C de A) Copolímero en cuasibloques hidrolizado [(PAA)<sub>166</sub> – (PS)<sub>391</sub>], B) Copolímero en cuasibloques hidrolizado [(PAA)<sub>78</sub> – (PS)<sub>189</sub>], en THF-D<sub>8</sub>, 300 MHz a 25°C.

Tabla 12. Análisis de la composición química y porcentaje de hidrólisis de los copolímeros en cuasibloques P2.

<sup>a</sup> Diclorometano // 25°C // 72 Hrs

### 8.3 Caracterización de los Copolímeros Estadísticos (P3)

La síntesis de los copolímeros estadísticos se realizó en un solo paso de reacción, para ello se variaron las proporciones de alimentación de los dos

monómeros en tres diferentes batches cuyos detalles son descritos en la tabla 8 mostrada en la parte experimental. A partir de allí se realizó el monitoreo de la reacción por un periodo de 24 horas. En la tabla 13 se presentan el resumen de dichas variables.

En la figura 63, se presenta la evolución de la masa molecular en función del tiempo para cada una de las tres polimerizaciones; allí se pudo observar para todos los casos una distribución monomodal característica del método de síntesis utilizado RAFT. De la misma manera, el incremento de la masa molecular en función de la conversión, evidenció una tendencia viviente, y controlada, en la cual la dispersidad estuvo entre (1,1-1,3), donde se observó una disminución en general de la dispersidad en función a la conversión, es decir los eventos de transferencia de cadena y terminación estuvieron bien controlados [65] ver figura 63.

De la misma manera se observó una mayor reactividad por parte del monómero (tBA) en composiciones de alimentación bajas, como las correspondientes a los batches 1 y 2, donde el (tBA) se consumió en una mayor proporción con relación al (St). Para el caso de la composición del batch 3 (Fig. 63), antes del 20% de conversión el (tBA) polimerizó a una mayor velocidad. Pero después de este punto, la conversión del (St) predominó sobre el (tBA). De esta manera la distribución aleatoria de cada monómero en la cadena, dependió directamente de la relación de reactividad para cada monómero. En la figura 64 se presenta la cinética de reacción para las diferentes composiciones de cada batch. En donde fue observada una tendencia lineal en general, indicando así el control y el carácter viviente obtenido por cada batch sintetizado mediante la técnica RAFT; es decir crecimiento de cadenas constantes en función al tiempo, y eventos de transferencia y terminación de cadenas minimizados.

Tabla 13. Resultados de los análisis del porcentaje de conversión y masas moleculares (Mn) de los copolímeros estadísticos.

Batch /Exp	[Mon]/[RAFT]	T°C	Tiempo (Hrs)	<sup>a</sup> (%)Conversión	<sup>a</sup> Mn Exp (g/mol)	Mn Teo (g/mol)	Mw/Mn
1	300/1	110	24	(St) 70,37	16510	22843	1,14
				(tBA) 74,30			

2				(St) 76,31	16350	25462	1,17
				(tBA) 77,87			
3				(St) 75,83	14740	25981	1,19
				(tBA) 57,93			

<sup>a</sup> Conversión por monómero // (St) Estireno // (tBA) *tert*-butilacrilato // Mn (Teo) :  $\frac{[M]}{[RAFT]} \times$   
 Conversión (%) x Mn Monómero + M n RAFT)

Una vez sintetizados los copolímeros estadísticos, se realizaron las hidrólisis correspondientes para cada batch, y posteriormente los copolímeros se caracterizaron por RMN de <sup>13</sup>C en el modo cuantitativo (inverse gate decoupling) para cuantificación de carbonilos. Los resultados de este análisis se presentan en la figura 66. Allí se puede evidenciar que solo existe en la muestra presencia de carbonilos referentes a grupos ácidos, además de la señal *ipso* para el carbono aromático, y no se observó ningún desplazamiento asociado a carbonilos procedentes de grupos ésteres.

Por lo tanto, el tratamiento hidrolítico dió lugar a la hidrólisis completa de los segmentos acrilatos en los copolímeros estadísticos. En la tabla 14 se presenta el resumen del análisis de la composición y el porcentaje de hidrólisis obtenida.

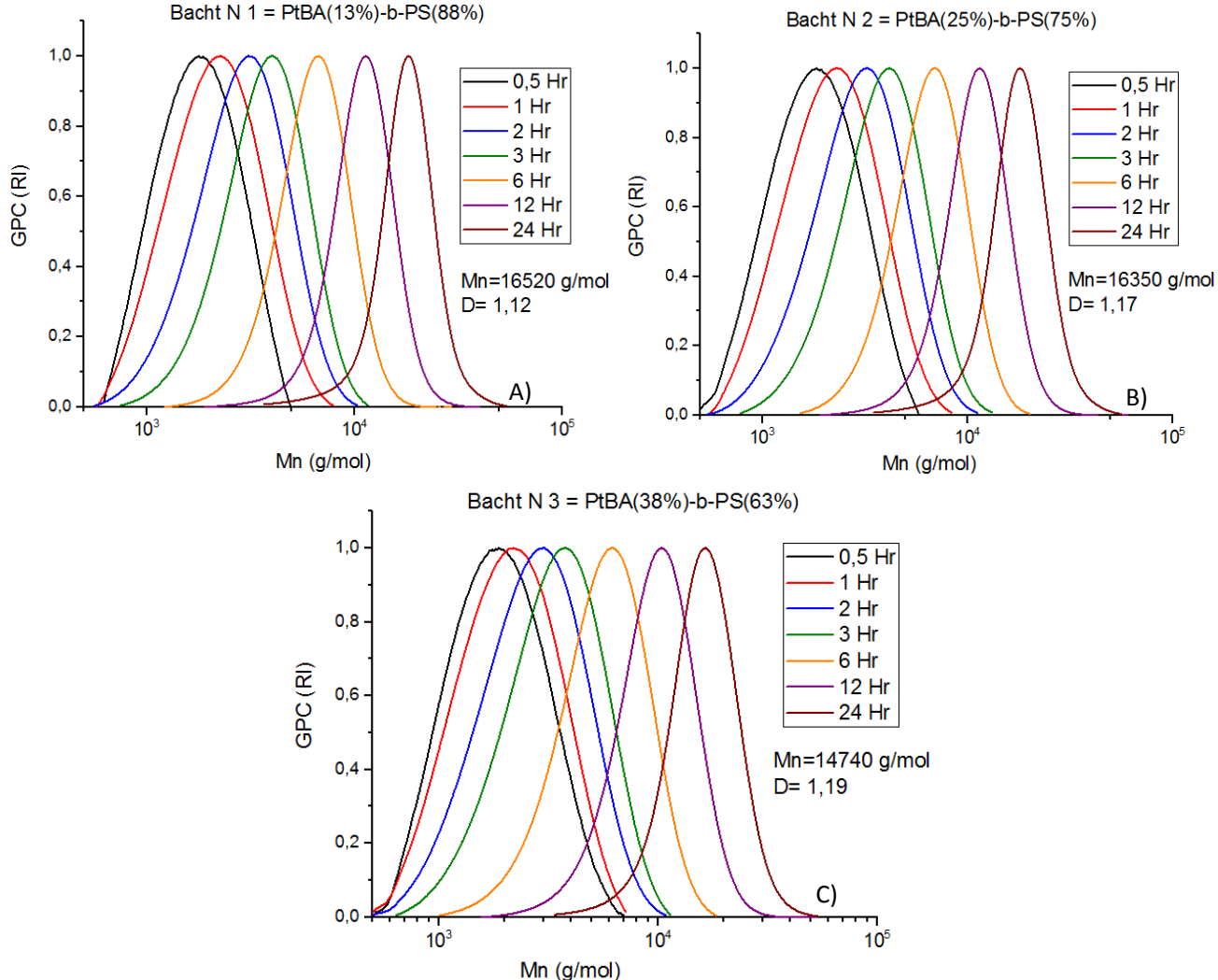


Fig 63. Distribución de masas moleculares obtenidas por GPC copolímeros estadísticos A) Batch 1, B) Batch 2, C) Batch 3,

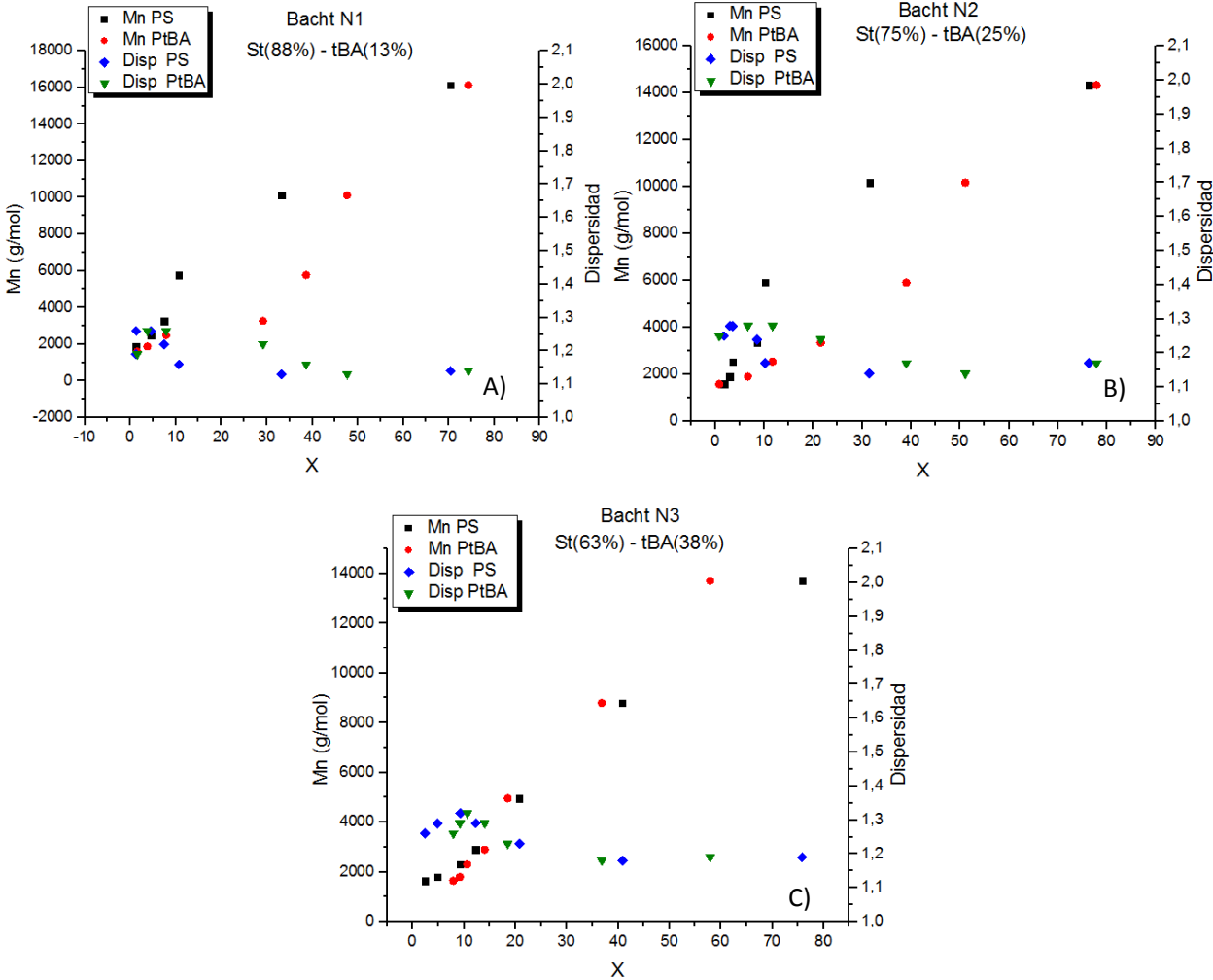


Fig 64. Variación del Mn y la dispersidad en función a la conversión de los copolímeros estadísticos. A) Batch 1, B) Batch 2, C) Batch 3.



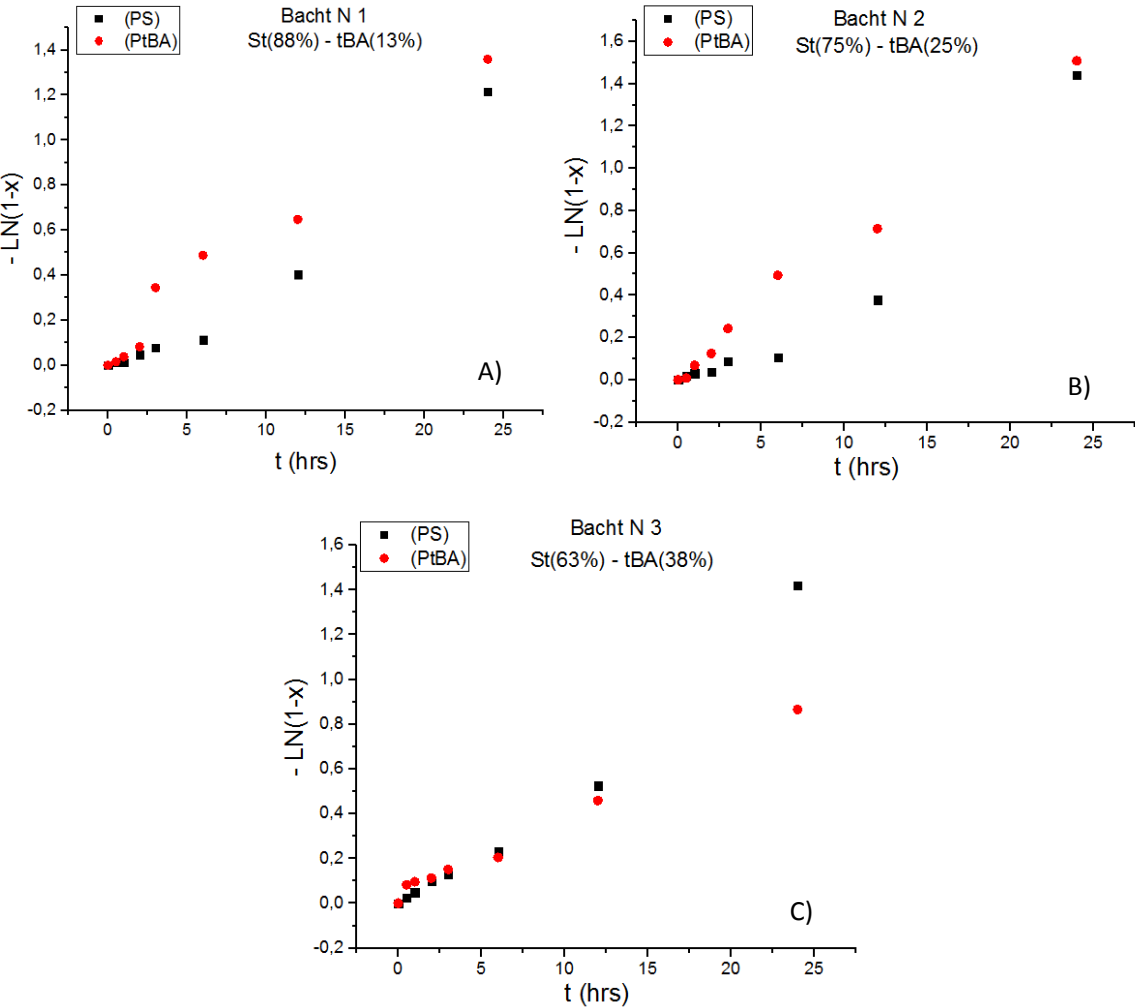


Fig. 65. Cinética de reacción de los diferentes experimentos o baches, copolímeros estadísticos. A) Batch 1, B) Batch 2, C) Batch 3.

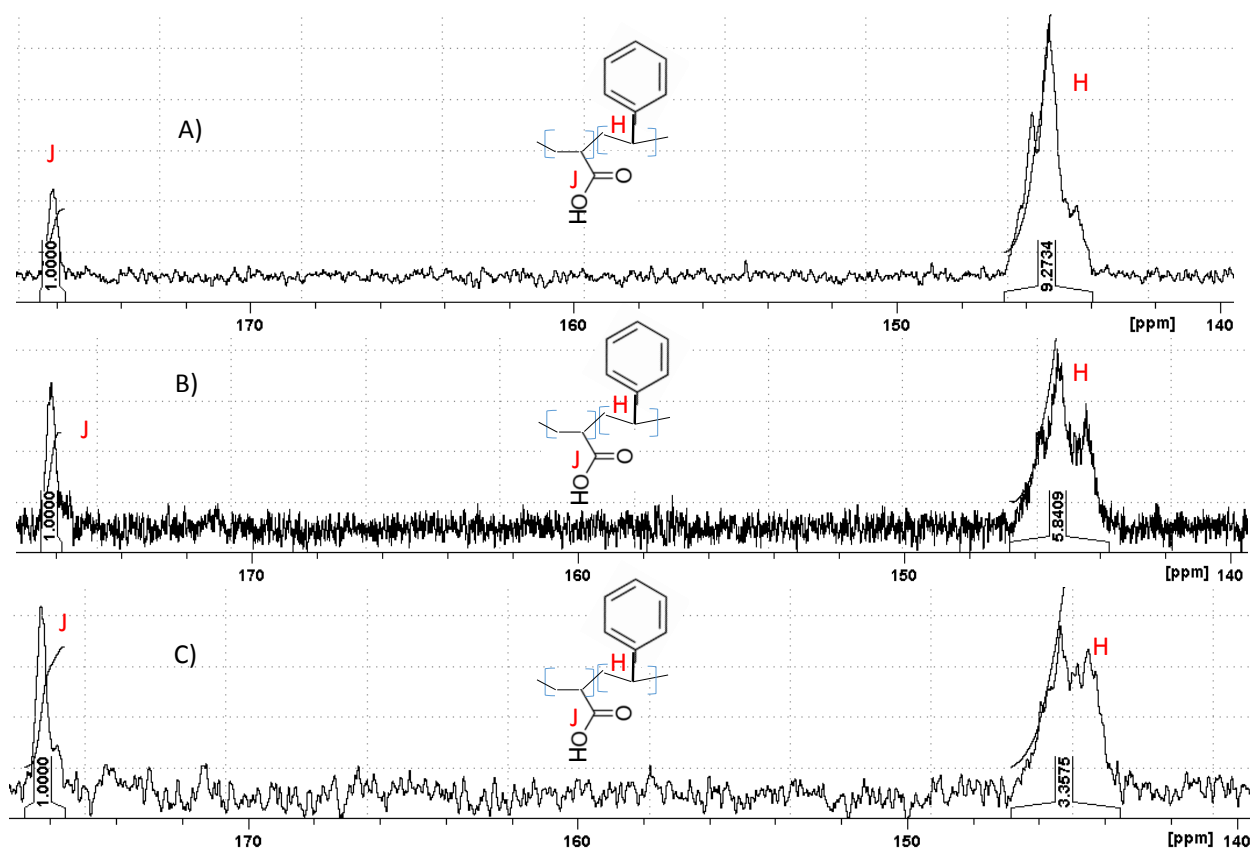


Fig. 66. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de A) Batch 1; B) Batch 2; C) Batch 3; en  $\text{THF-}d_8$ , 300 MHz a  $25^\circ\text{C}$ .

Tabla 14. Resultados del análisis de la composición y porcentaje de hidrólisis obtenida para los copolímeros estadísticos.

Muestras $\text{PtBA}_m - \text{PS}_n$	Después de Hidrólisis NMR $^{13}\text{C}$		% Hidrólisis $^{13}\text{C}$	$^a[\text{tBA}]$ :TFA
	% (mol) AA	% (mol) St		
Batch 1	9,7	90,3	100	1:5
Batch 2	14,7	85,4		
Batch 3	22,0	78,0		

$^a$ Diclorometano //  $25^\circ\text{C}$  // 72 Hrs

Una vez culminados los pasos de síntesis y caracterización de los copolímeros, se seleccionó un peso molecular por cada tipo de copolímero en dibloques sintetizado (ver tabla 15) para ser evaluado en la polimerización de etileno bajo las condiciones establecidas en la Ruta 2 de activación del metalloceno  $i\text{PrCp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . A continuación, se presentan y se discuten los resultados

obtenidos en la polimerización de etileno utilizando como agentes dispersantes los copolímeros en dibloques seleccionados.

#### 8.4 Polimerización de etileno con el sistema catalítico $iPrCp_2ZrCl_2/MAO$ con los copolímeros en dibloques simples (P1), Cuasibloques (P2) y Estadísticos (P3) como agentes dispersantes

Las polimerizaciones fueron activadas mediante la ruta de síntesis 2, que corresponde al método de activación en el reactor de polimerización, descrito a detalle en la parte experimental. En La tabla 15 se describen las características de los materiales utilizados en la polimerizaciones por cada tipo copolímero en dibloques, así como la concentración de cada propuesta en el reactor; los candidatos elegidos para estas polimerizaciones, fueron los copolímeros con una proporción similarmente aproximada de los bloques (AA/St) para su posterior comparación.

Entre tanto la tabla 16 muestra las actividades catalíticas de cada polimerización, y además las características físicas del polietileno obtenido, caracterizado por GPC, DSC, densidad de masa aparente y específica.

Tabla 15.

Copolímero	Muestra	Tipo de Dibloque	%*AA	%*St
P1	PAA <sub>78</sub> -b-PS <sub>166</sub>	Dibloque	30,5	69,5
P2	PAA <sub>78</sub> -PS <sub>189</sub>	Cuasibloque	30,4	69,6
P3	Batch 2	Estadístico	14,7	85,4

Copolímeros en dibloques seleccionados como aditivos para las polimerizaciones de etileno utilizando el metaloceno  $iPrCp_2ZrCl_2/MAO$ .

AA = Acido Acrílico, // \*St = Estireno.

Tabla 16. Propiedades y condiciones de síntesis del HDPE, obtenidos mediante las muestras (P1-P2-P3).

Propuesta	(HDPE) (g)	Mn g/mol	Actividad a*	Đ	Tm °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>	% Xc	Densidad de masa (g/ml)
P1	23,32	54010	3902	1,96	134,07	0,9577	70,65	0,131
P2	14,85	60411	2485	1,76	133,89	0,9576	69,25	0,097
P3	25,79	39350	4315	1,98	133,26	0,9538	69,04	0,118

Condiciones de Polimerización: a\* (Kg PE/mol Zr Hr) // 150 ml de tolueno //  $10^{-6}$  mol/L; // [AL/Zr]= 558; // T= 70°C; // PC<sub>2</sub>=42 psi // t = 1Hr // [Copolímero = 0,6 mg/ml].

De esta manera las tres propuestas de copolímeros planteadas, fueron activas a la polimerización de HDPE, estabilizando el sistema catalítico. Las actividades catalíticas fueron relativamente altas, sobre todo para el caso del copolímero estadístico, con bajas dispersidades, y características térmicas propias del HDPE (Ver Fig 67).

Por otro lado, cabe resaltar que los resultados obtenidos en las polimerizaciones tanto con el copolímero estadístico, como con el copolímero en cuasi-bloques son relevantes en cuanto a la actividad catalítica mostrada; se utilizan en pequeña proporción y tienen como ventaja adicional que su síntesis es sencilla (en un solo paso) y requieren procesos simples de purificación. Lo anterior brinda una importante ventaja para la preparación de los sistemas, y su estabilización en dispersiones anfifílicas.

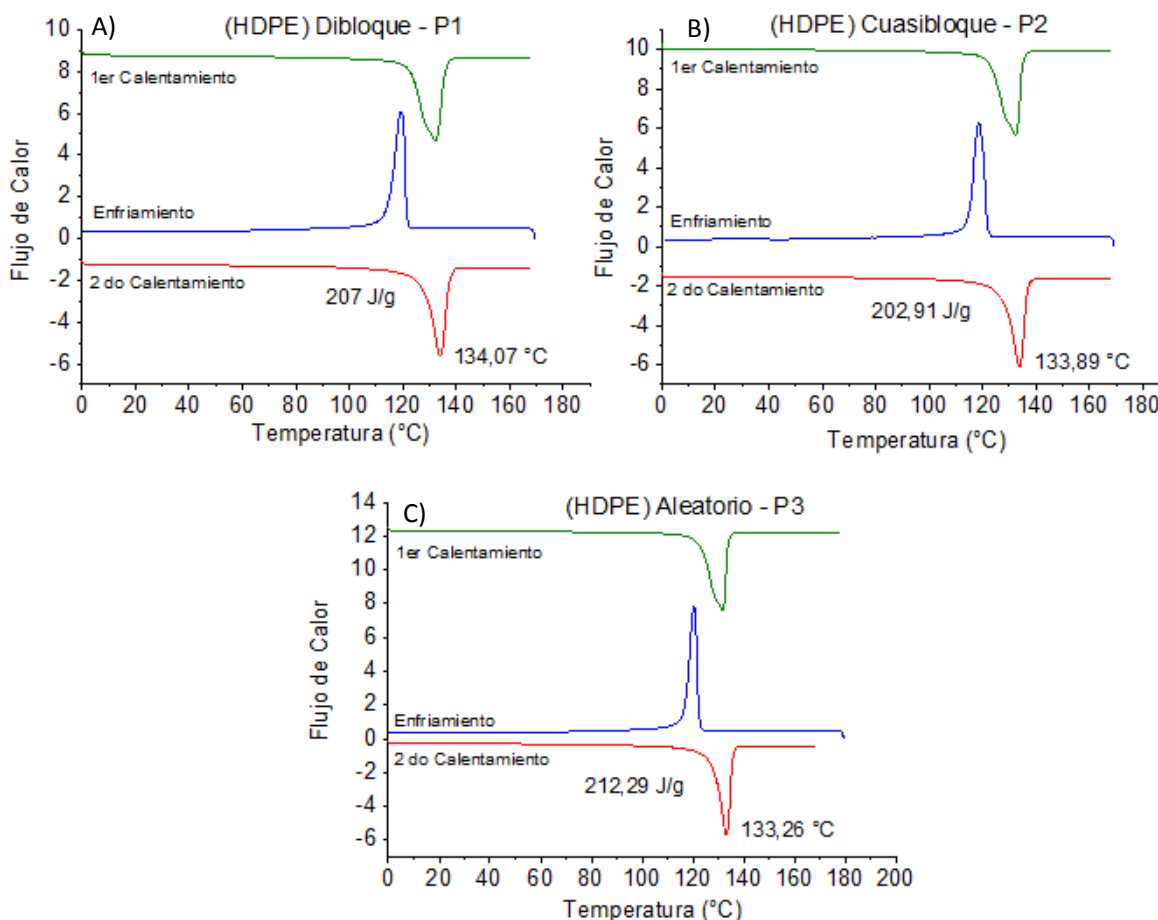


Fig 67. Termogramas de DSC. A) P1; B) P2; C) P3.

En la tabla 17 se presentan los resultados de cuantificación de los residuos metálicos, obtenidos mediante el análisis por TGA en los HDPE sintetizados en presencia de copolímeros en dibloques. El remanente de residuos inorgánicos (óxidos de aluminio) en todas las muestras fue inferior al 1 %. El resultado más elevado se obtuvo con el polietileno obtenido con el copolímero estadístico, mostrando 0.897 % de residuos de aluminio provenientes tanto del MAO como del TIBA utilizados en las polimerizaciones. La diferencia en el resultado mostrado en la reacción llevada a cabo con el copolímero estadístico, puede atribuirse al tipo de aglomerados que forma este copolímero debido a la distribución al azar de los segmentos acrílicos, promoviendo así la mayor incorporación y captura de MAO en los agregados, lo cual es esencial para la activación del sistema catalítico. Cabe señalar que este copolímero fue el soporte que mostró mayor actividad catalítica en las polimerizaciones de etileno.

De la naturaleza, el tipo, y forma de los agregados que promovieron la estabilización de los sistemas catalíticos, y las posteriores polimerizaciones bajo las condiciones establecidas; no se tiene hasta el momento una clara evidencia para los tres tipos de copolímeros estudiados como soportes en este trabajo, donde a pesar de mostrar dispersiones amorfas de los copolímeros, éstos fueron capaces de estabilizar al sistema  $iPrCp_2ZrCl_2/MAO$ . En la figura 68 se muestran los perfiles del consumo de etileno durante las polimerizaciones, los cuales mostraron el comportamiento similar a lo reportado para sistemas soportados, caracterizados por una zona de alto consumo inicial, y su posterior zona de estabilización. En las curvas se puede observar que aproximadamente a los 20 minutos de la reacción, otro pequeño pico en el consumo de etileno se registra para los tres casos.

Tabla 17. Cuantificación por TGA de residuos inorgánicos en las muestras de HDPE.

Propuesta	Actividad a*	% Residuos Inorgánicos
P1	3902,01	0,307
P2	2484,77	0,201

P3	4315,30	0,897
----	---------	-------

$a^*$  (Kg PE/mol Zr Hr)

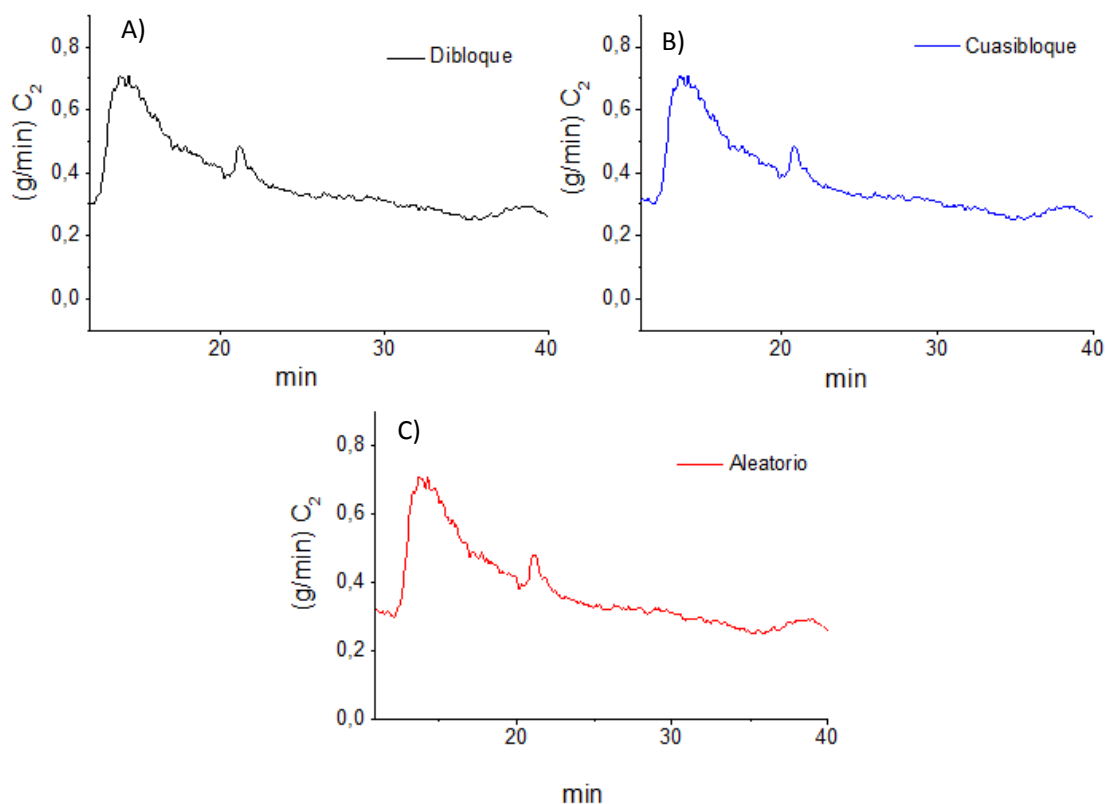


Fig 68. Perfil de Consumo de etileno en las polimerizaciones. A) P1; B) P2; C) P3.

### 8.5 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del HDPE obtenido con los copolímeros (P1, P2, y P3)

La morfología de los polímeros obtenidos se analizó a través de un microscopio electrónico de barrido marca TOPCON serie SM-510. Las muestras de PE fueron recubiertas con una aleación de AuPd antes de su observación.

Las morfologías del polietileno obtenido se muestran en las figuras 69, 70, y 71 respectivamente. Para el caso del P1, ver (Fig. 67); se pudo observar una morfología del polietileno regular, con una densidad de masa aparente del orden de 0,1315 g/ml, lo cual es un valor bajo, comparado con las densidades de masa aparente mayores a 0.3 g/ml reportadas para polietilenos obtenidos con sistemas en soportes inorgánicos.

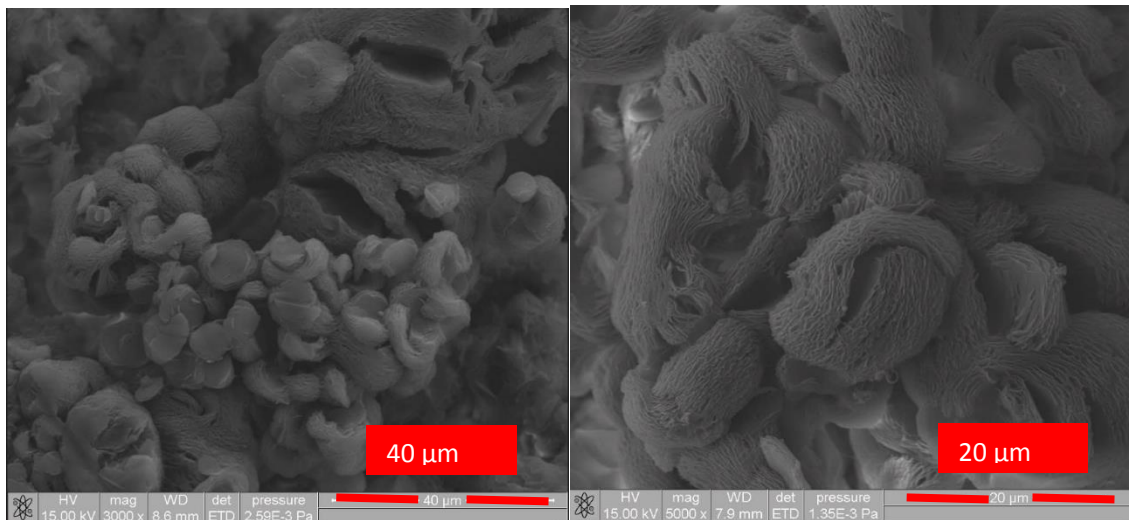


Fig 69. Análisis de SEM de la morfología del HDPE obtenido con P1.

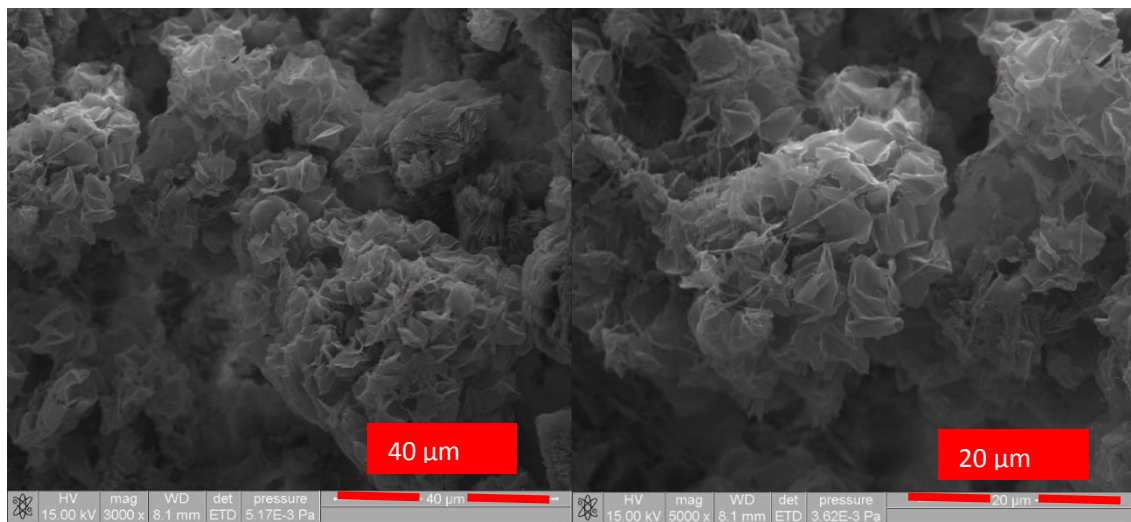


Fig 70. Análisis de SEM de la morfología del HDPE obtenido con P2.

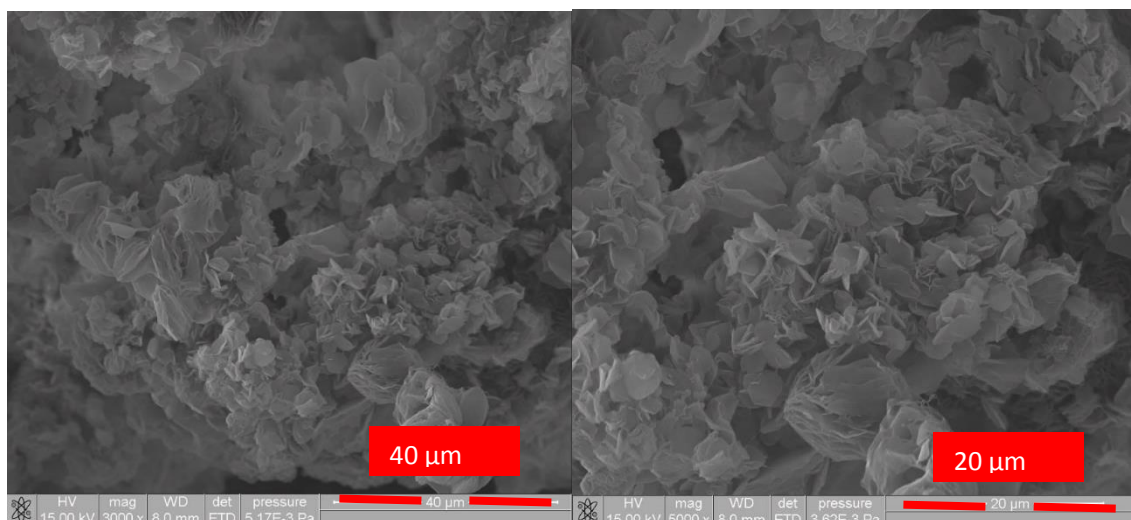


Fig 71. Análisis de SEM de la morfología del HDPE obtenido con P3.

Para el caso de las polimerizaciones de etileno utilizando los copolímeros P2, y P3 ver (Fig. 68, y 69); morfológicamente los polietilenos no presentaron diferencias significativas, observándose arreglos del tipo (hojuelas, o rosa) para ambos casos, altamente porosos con densidades de masas aparente entre (0,097 g/ml) para P2, y (0,1189 g/ml) para P3. Entre tanto para el caso de P1, aunque la densidad de masa fue levemente superior (0,1315 g/ml), con relación a P1, y P2; la morfología obtenida mediante el soporte P1 fue más definida y compacta.

De esta manera, el análisis de los resultados anteriormente mostrados, indican que los copolímeros en bloques sintetizados mediante la técnica RAFT, con diferentes distribuciones de comonómeros en la cadena principal, formaron sistemas catalíticos estables, que muestran cambios importantes en la morfología de los polietilenos, y las polimerizaciones no son afectadas por la presencia de los grupos funcionales presentes en los copolímeros utilizados como aditivos o soportes.



## 9 Conclusiones:

- ✓ Los copolímeros en dibloques proporcionados por la librería de polímeros de la universidad de Jena, resultaron ser útiles para el soporte de MAO, y posterior heterogenización del sistema catalítico para la polimerización de etileno en slurry.
- ✓ Las copolímeros con alta porción de unidades acrílicas, propiciaron la mejor estabilización del soporte, y por ende el aumento significativo de las actividades catalíticas evidenciadas durante las reacciones de polimerización.
- ✓ La hipótesis sobre la utilización de sistemas micelares o en forma de agregados moleculares para el confinamiento del sistema catalítico se cumplió parcialmente, debido a que no fue posible probar los arreglos micelares como soportes poliméricos, por las trazas de THF remanentes que desactivaron el sistema (Zirconoceno/MAO).
- ✓ El anclaje del sistema catalítico utilizando copolímeros anfífilicos pudo ser llevado a cabo a través de agregados amorfos, formados a partir de las dispersiones de los copolímeros en tolueno; los cuales estabilizaron el complejo (Zirconoceno/MAO), y no interfirieron en las reacciones de polimerización.
- ✓ Con respecto al HDPE obtenido tanto por la Ruta 1, como por la Ruta 2 de activación, no hubo una diferencia significativa con respecto a las propiedades finales del producto, sin embargo cabe resaltar el ahorro de pasos y tiempo obtenidos mediante la Ruta 2.
- ✓ Los soportes poliméricos evaluados en este trabajo, presentaron altas actividades catalíticas, comparables con los sistemas convencionales heterogenizados en soportes inorgánicos, mostrando además de ser muy activos a relaciones (Al/Zr) bajas comparadas con las relaciones utilizadas en los sistemas comerciales.

- ✓ Mediante el uso de los copolímeros anfífilicos como medios de heterogenización, se obtuvieron morfologías de polietileno regulares y más compactas, en relación a las obtenidas en fase homogénea.
- ✓ Los polietilenos obtenidos mediante los soportes poliméricos evaluados, presentaron las propiedades físicas comunes para polietilenos de alta densidad, además de una morfología semi-esférica, la cual es característica de sistemas heterogéneos, sin embargo la alta porosidad observada les confirió una baja densidad de masa, siendo esto una ventaja para posibles aplicaciones de matrices y andamios porosos para el confinamiento de otros tipos de materiales.
- ✓ Los copolímeros sintetizados mediante la técnica RAFT, con diferentes distribuciones de comonómeros en la cadena principal, condujeron a la estabilización de los sistemas catalíticos Zirconoceno/MAO, y fueron activos a la polimerización de polietileno.
- ✓ Los copolímeros en cuasibloques, como los de distribución aleatoria de comonómeros, ofrecen una ventaja importante en comparación con los copolímeros en dibloques convencionales, debido a que su proceso de síntesis involucra un ahorro sustancial tanto en precursores, procedimientos, y tiempo de síntesis.
- ✓ Los copolímeros evaluados en este trabajo, representan una alternativa interesante para la heterogenización de sistemas catalíticos basados en metallocenos, produciendo polietilenos con características similares a los obtenidos con soportes comerciales como la sílice porosa, utilizados industrialmente.

## 10 TRABAJO FUTURO

- Aplicación de los copolímeros en dibloques con estructura y peso molecular controlado en la heterogenización de sistemas catalíticos aluminohidruros de zirconoceno/MAO.
- Síntesis y caracterización de copolímeros tipo estrella ( $\text{PAA}_m\text{-b-PS}_n$ ) via RAFT, con el fin de ser probados en la heterogenización del sistema (MAO/Metaloceno), para la polimerización de HDPE en slurry.

## 11 BIBLIOGRAFIA

1. Gupta V.K, Metallocene-based polyolefins: product characteristics, Handbook of Engineering polymeric materials, (1997) Cheremisinoff N.P; New York, Ed Marcel Dekker Cap 12, p 155.
2. A) Chen E Y, chemistry Review, 2000 (100), 1391. B) Arrowsmith D, Kaminsky Laban A, Weingarten U. Macromolecular Chemistry Physics, 2001, 202 (11) 2161-2167.
3. Hong S. C. The Ban H., Kishi N., Jin J., Uozumi T. Soga K. Macromolecular. Chemistry. Physics, 1999, (36) 1393-1399.
4. A) Bert M, Weckhuysen, Robert A. Schoonheyd; Catalysis Today 51 (1999) 215-221. B) Hogan J P, Banks R L, Belg. Pat. 530617 (1955). C) Hogan JP, Journal. Polymer. Science; 1970 (8), 2637-2400.
5. Edward P. Moore, Jr.; Polypropylene Handbook; Ed Habser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati, 1996, 1-2, 9-14.
6. Enciclopedia of Polymers Science and tecnologia third edition, 2003, (2), 387-443.
7. Carlos Alonso Moreno “Desarrollo e innovación de catalizadores metalloceno. polimerización de  $\alpha$ -olefinas”, I.S.B.N. Ediciones de la UCLM 84-8427-431-4; Cuenca, 2006.
8. A) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. Angew. Chemical. 1980, (92), 396–402; B) McDaniel, M. P. Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts; Hoff, R., Mathers, R. T., Eds.; Wiley: Hoboken, NJ, 2010; 291–446, C) Sinn, H.; Kaminsky, W. Advanced. Organometallic. Chemistry. 1980, (18), 99-108.
9. A) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.; Angewandte Chemie; 1955, (67), 541. B) Natta, G.; Angewandte Chemie, 1956, (68), 393.
10. Alba N. Estrada Ramírez; Tesis Maestría; Síntesis de Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) Mediante el Sistema (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrHfH<sub>4</sub> y Evaluación de sus Propiedades Físicas y Mecánicas, CIQA, 2008.
11. Wilkinson G. and Brimingham J. M. Journal of the American Chemical Society, 1954, (76), 4281-4288.
12. Reichert, K. H.; Meyer, K. R.; Makromolekular. Chemistry. 1973, (169), 163-170.
13. Long, W. P.; Breslow, D. S.; Justus Liebigs; Angewandte Chemie. 1975, 463.
14. Sinn H., Kaminsky W; Advanced in Organometallic Chemistry, 1980, (18), 99-106.

15. Kaminsky W., Miri M., Sinn H., and Woldt R. *Macromolecular. Chemistry Rapid Communications*, 1983, (4), 417-421.
16. Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwing, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Wollmer, H. J.; *Angewandte Chemie*. 1976, (88), 688-689.
17. Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Advanced. Organometallic. Chemistry*. 1980, (18), 99.
18. A) Kaminsky W.; Külper K.; Brintzinger H, and Wild F.R.W.P, *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.*, 1985, (24), 507. B) Wild F. R. W. P.; Zsolnai L.; Huttner G.; Brintzinger H. *Journal Organometallic Chemistry*, 1982, (232), 233-238.
19. Yasuda, H; Yamamoto H; Yokota K; Miyaka A ; *Journal of the American Chemical Society* 1992, (114), 9679-9680.
- 20 Donald W, Imhoff, Larry S Simeral, Don R. Blevis and William R Beard, *American Chemical Society*, 2000 (12) 177-188.
- 21 Carlos Alonso Moreno *DESARROLLO E INNOVACIÓN DE CATALIZADORES METALOCENO. POLIMERIZACIÓN DE  $\alpha$ -OLEFINAS* I.S.B.N. Ediciones de la UCLM 84-8427-431-4 Cuenca, 2006.
- 22 Howie MS, in: *Metcon Proceedings*, Catalyst Consultant, Inc., Spring House, PA, USA 1993.
- 23 Reddy SS, Sivaram S; *Progress in Polymer Science*. 1995, (20), 309-367.
- 24 Hlatky G, Turner H. W. and Eckman R. R; *Journal of the American Chemical Society*; 1989, (111), 2728-2731.
- 25 Albizzati E.; Giannini U., Collina G.; Noristi L.; Resconi L. *Polypropylene Handbook*, Ed. By E. P. Moore, Jr., 1996, Cap 1-3. b) Wilkinson G. and Birmingham J. M; *Journal of the American Chemical Society*, 1954 (76), 4281-4284.
- 26 Reza Faridi-Majidi, Naser Sharifi-Sanjani; *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, (106), 1244-1250.
- 27 Ahmad Shamiri , Mohammed H. Chakrabarti, Shah Jahan , Mohd Azlan Hussain Walter Kaminsky , Purushothaman V. Aravind and Wageeh A. Yehye; *Materials* 2014, 7,(7) 5069-5108; doi:10.3390/ma7075069.
- 28 Zhen lai, E. David Sudol, Victoria L. Dimonie, Mohamed S. El-Aasser; *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, (109), 2275-2282.
- 29 S. Al-Malaika, X. Peng, H. Watson. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, (9) 1, 3131-3148.
- 30 Ludwig L. Böhm; *Angewandte Chemie. Int. Ed.* 2003, (42), 5010-5030.
- 31 Rogelio Alivacan Charles Galindo, Tesis Doctoral, CIQA, Saltillo Coahuila, Agosto, 2006.

- 32 Yong-Jun Jang, Nikolay Nenov, Markus Klapper, Klaus Miillen., *Polymer Bulletin* 2003 (50), 343-350.
- 33 Yong-Jun Jang, Nikolay Nenov, Markus Klapper, Klaus Mullen. O. *Polymer Bulletin*, 2003 (50), 351-358.
- 34 Clara Isabel Villasana Salvador “Preparación de soportes orgánicos mediante polimerización en miniemulsión utilizando surfactante polimerizable y aplicados a la polimerización de etileno en slurry” Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada, Diciembre, 2013.
- 35 Sergio Alfredo Zertuche Martínez “Efectos Estéricos y Electrostáticos en Soportes Poliméricos para la Heterogenización de Aluminohidruros de Zirconocenos” Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada, Diciembre, 2015.
- 36 Cecile Bouilhac, Eric Cloutet, Daniel Taton, Alain Deffieux, Redouane Borsali, and Henri Cramail; *Macromolecules* 2008, (41), 7321-7329.
- 37 (PDF) Graeme Moad, Ezio Rizzardo, and San H. Thang A Micro Review of Reversible/Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, CSIRO Molecular and Health Technologies Bayview Ave., Clayton, Victoria 3168, Australia, Aldrich® Materials Science Milwaukee, WI 53209.
- 38 Szwarc M, *Nature*, 178, 1168 (1956).
- 39 (A) Webster OW; *Science*, 251, 887 (1991). (B) Hanns Fischer; *Chemical Review*. 2001, (101), 3581–3610
- 40 Chiefari J, Chong Y, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T, Mayadunne R, Meijs G, Moad L, Moad G, Rizzardo E, Thang S; *Macromolecules* 1998 (31), 5559 -5562.
- 41 Carlos David Grande, Fabio Zuluaga, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2010 (11) 339-359.
- 42 Graeme Moad, Daniel Keddie, Carlos Guerrero-Sanchez, Enzo Rizzardo, San, H.Thang. *Macromolecular. Symp*, 2015, (350), 34-42.
- 43 (A) Controlled Radical Materials Science “Polymerization Guide”; Sebastian Grajales, Aldrich® Materials Science, Milwaukee, WI 5320. (B) M. Arcana, K Nagesh, Ramakrishnan; *ROC. ITB Engineer. Science* (36), 2004 (1), 63-79. (C) Cecile Bouilhac, Eric Cloutet, Daniel Taton, Alain Deffieux, Redouane Borsali, Henri Cramail; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2009 (47), 197–209 Wiley Periodicals, Inc.
- 44 Yang Zhang, Jianjun Zhou, Ying Yu, Bianying Wen; *Colloid Polymer Science* 2016 (294), 181–187.
- 45 (A) Dinghai Xie , Wei Bai , Kui Xu , Ruke Bai , and Guangzhao Zhang; *Journal. Physics Chemistry*; 2007, (111), 8034-8037. (B) Daniel J. Keddie, Carlos

- Guerrero-Sanchez, Graeme Moad, Ezio Rizzardo, and San H. Thang; *Macromolecules* 2011, (44), 6738–6745.
- 46 Yang Zhang, Xing Xiao, Jian Jun Zhou, Chi Ming Chan; *Polymer* 50 (2009) 6166–6171.
- 47 Guang Hua L, Ping Ping Yang, Zhen Sheng Gao, Yuan Qin Zhul; *Colloid Polymer Science* 2012 (290), 1825–1831.
- 48 Bingyi Li, Yan Shi, Wanchao Zhu, Zhifeng Fu and Wantai Yang; *Polymer Journal*, 2006, (38), 387–394.
- 49 Cristian Covarrubias, Quijada Abarca, Juan Rojas, Cortés René; *Applied Catalysis*, 2008 (347) 223–233.
- 50 Cristian Covarrubias, Raul Quijada; *Catalysis Communications*, 2009, (10), 995–1001.
- 51 Alicia Carrero, Beatriz Paredes, Rafael Van Grieken; *Catalysis Today*; 2009 (179) 115–122.
- 52 Norma Técnica Mexicana (ASTM-D-1505-10/NMX-E-166-2015).
- 53 “Polímeros, estructura, propiedades y aplicaciones”, Editoriales SA, México DF, Pag 37-38, 1989.
- 54 Encyclopedia (of Polymer Science and Technology), Vol 2, Pag 382- 406.
- 55 Nicolet /Aldrich “condensed phase Infrared library” (1989).
- 56 Morillo A, Parada A, Ibarra D, Chirinos J, Rajmankina T; *Acta Microscópica*. 2009, (18) 158-163.
- 57 Rytter E., Otto M. *Macromolecular. Rapid Communications*; 2001, (22), 1427-1431.
- 58 “Polimerización por Coordinación de Monómeros Vinílicos en Presencia de Líquidos Iónicos”; María Teresa Córdova Alonso, Tesis Maestría, CIQA, Saltillo Coahuila 2013.
- 59 Angel Morillo, Darmania Ibarra, Tamara Rajmankina, Alvaro Parada. XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis. 2008.
- 60 (A) Xuejing Zheng, Madri Smit, John C. Chadwick, and Joachim Loos. *Macromolecules*. 2005, (38), 4673-4678. (B) Jin-Shan Wang and Krzysztof Matyjaszewski; *Macromolecules* 1995, (28), 7901-7910.
- 61 Fabio Ghiotto, Chrysoula Pateraki, Jukka Tanskanen, John R. Severn, Nicole Luehmann, André Kusmin, Jörg Stellbrink, Mikko Linnolahti, and Manfred Bochmann; *Organometallics* 2013, (32), 3354–3362.
- 62 (A) Jean-Noël Pédeutour, Karunakaran Radhakrishnan, Henri Cramail, Alain Deffieux; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, (185) 119–125. (B)

- Bernhard Rieger', Christoph Janiak, *macromolecules*, 1994, (215), 35-46 (N. 3733).
- 63 Gregory R Fulmer, Alexander J. M. Miller, Nathaniel H. Sherden, Hugo E. Gottlieb, Abraham Nudelman, Brian M. Stoltz, John E. Bercaw and Karen I. Goldberg; *Organometallics* 2010, (29), 2176 – 2179.
- 64 Evgenii P. Talsi, Konstantin P. Bryliakov, Nina V. Semikolenova, Vladimir A. Zakharov, Martin Ystenes and Erling Rytter; *Mendeleev Communications*; 2003, 13 (2), 46–48.
- 65 Guerrero-Sanchez, C.; Abeln, C.; Schubert, U. S. *Journal. Polymer. Science. Part A: Polymer. Chemistry*. 2005, (43), 4151–4160.