CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Efectos Estéricos y Electrostáticos en Soportes Poliméricos para la Heterogenización de Aluminohidruros de Zirconocenos

Presentada por:

SERGIO ALFREDO ZERTUCHE MARTÍNEZ

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Saltillo, Coahuila **Diciembre 2015**

Saltillo, Coahuila a 8 de marzo de 2016

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, en virtud de que el documento de tesis de **Sergio Alfredo Zertuche Martínez** titulada "Efectos estéricos y electrostáticos en soportes poliméricos para la heterogenización de aluminohidruros de Zirconocenos" el cual fue presentado el día 17 de diciembre de 2015, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, por lo anterior no tenemos ningún inconveniente en que se imprima y mande a empastar esta versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Presidente

Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Secretario

Dr. Enrique J. Jimenez Regalado
Vocal

ASESORES

Dra. Odilia Pérez Camacho

Dr. René D. Peralta Rodríguez

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: SERGIO ALFREDO ZERTUCHE MARTÍNEZ FIRMA

TITULO: Efectos estéricos y electrostáticos en soportes poliméricos para la heterogenización de aluminohidruros de Zirconocenos.

ASESORES: Dr. René Darío Peralta Rodríguez FIRMA

Dra. Odilia Pérez Camacho 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 7 de Diciembre de 2015

Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Efectos Estéricos y Electrostáticos en Soportes Poliméricos para la Heterogenización de Aluminohidruros de Zirconocenos

Presentada por:

SERGIO ALFREDO ZERTUCHE MARTÍNEZ

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesor: Dr. René Darío Peralta Rodríguez

Co-asesora: Dra. Odilia Pérez Camacho

Saltillo, Coahuila Diciembre 2015

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

TESIS

Efectos estéricos y electrostáticos en soportes poliméricos para la heterogenización de aluminohidruros de Zirconocenos

Presentada por:

SERGIO ALFREDO ZERTUCHE MARTÍNEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. René Darío Peralta Rodríguez
Dra. Odilia Pérez Camacho

SINODALES

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Presidente

Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Secretario

Dr. Enrique Jiménez Regalado
Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2015

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 17 de diciembre de 2015

SERGIO ALFREDO ZERTUCHE MARTÍNEZ

Nombre y Firma

DEDICATORIA

A Dios por haberme dado la oportunidad de vivir en su creación.

A mis padres Sergio Zertuche y Rosalinda Martínez por todo su apoyo.

A mis hermanos David y Lyda.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por permitirme realizar mis estudios de Maestría en esta institución.

De igual forma agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de estos estudios de Maestría, así como el apoyo económico brindado en el proyecto de ciencia básica No. CB – 2011/168472.

A mis asesores el Dr. René Darío Peralta y la Dr. Odilia Pérez Camacho, por su amistad, consejos, guía y enseñanzas durante la realización de este trabajo.

A mis sinodales, el Dr. Luis Ernesto Elizalde, el Dr. Gregorio Cadenas y el Dr. Enrique Jiménez, por sus comentarios y sugerencias a este trabajo.

Agradezco también el apoyo brindado por el CONACYT a través del proyecto 250848 Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (2015).

Posteriormente quiero agradecer a todas aquellas personas que me brindaron su disponibilidad y consejos para la realización de este trabajo; a la Dr. Tania Segura, por todos sus consejos dentro del laboratorio, a la M.C. Gladys Cortés, por su apoyo en el laboratorio de planta piloto, a Miriam Lozano y Jesús Cepeda, por sus apoyo en el equipo SEM, a la L.C.Q. Guadalupe Méndez por su apoyo en las pruebas de DSC y TGA, a Teresa Rodríguez, por las determinaciones en el GPC, a la M.C. Blanca Huerta, por colaboración con el equipo de WAXD, a la M.C. Anabel Ochoa, por sus determinaciones de la densidad de los polímeros, a Jorge Espinoza, por su ayuda en la caracterización por RMN de ^{1}H y ^{13}C, al Dr. Scott Collins, por sus consejos en el laboratorio de síntesis, a la Lic. Maricela García y al M.C. Víctor Comparan por todo su apoyo, amistad y enseñanzas en el laboratorio de síntesis.

A Francisco Zendejo, Fabián Chávez, Adán Herrera, Mario Palacios, Jesús Rodríguez, Rodrigo Cedillo, María Concepción González, José López, José Díaz y en especial al Ing. Sergio Zertuche Rodríguez por su apoyo en la realización de este trabajo.

A Nancy Espinosa e Imelda Vargas, por su apoyo como parte de la Coordinación de Posgrado.

A mis compañeras del laboratorio de síntesis M.C. Nidia Estrada y M.C. Cristal Cabrera, por todo su apoyo, ayuda y consejos durante este trabajo.

A Uriel Peña, José de la Peña y Daniel Alvarado, por su ayuda en la búsqueda de artículos y referencias en la biblioteca del CIQA.

A Areli Solís, por todo su apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros del CIQA, Manuel Muñoz, Daniel Caballero, Asunción Yescas, Cinthya Barrera, Joel Bersayn, Isela Sandoval, Nayelí Martínez, Angélica Velázquez, Michael García, Gabriel Muro, Patricia de León, Carlos Covarrubias, Isis Jiménez, José Robert, Ana Espinoza, Teresa Rangel, Antonio Calva, Humberto Torres, Florentino Soriano, Ángel Montes y Edgar Treviño.

A todos ustedes ¡GRACIAS!

CONTENIDO.

RESUMEN 1

1.-INTRODUCCION 3

2.-ANTECEDENTES 5

2.1.-Poliolefinas. 5

2.2-Polietileno. 5

2.3-Procesos de Polimerización para la Síntesis de Polietileno. 6

2.3.1.-Polietileno de baja densidad (LDPE). 6

2.3.2.-Polietileno de alta densidad (HDPE). 7

2.4.-Catalizadores para la Síntesis de Polietilenos Lineales. 9

2.4.1.-Catalizadores metalocenos. 9

2.4.2.-Metilaluminoxano. 10

2.5.-Soportes. 13

2.5.1.-Aluminohidruros de zirconocenos. 18

2.5.2.- Uso de los soportes orgánicos. 19

2.6.-Polimerizaciones en Heterofase para la Preparación de Soportes Orgánicos. 21

2.6.1-Concentración micelar crítica. 23

2.6.2- Polimerización en miniemulsión 24

2.6.3.-Surfactantes polimerizables. 27

2.6.4.-Potencial Z. 28

3.-HIPOTESIS Y OBJETIVOS 32

3.1.-HIPOTESIS. 32

3.2.-OBJETIVO. 32

4.- PARTE EXPERIMENTAL.....33

4.1.- Síntesis de terpolímeros poli(S-DVB-AA). 33

4.1.1.- Materiales.....33

4.1.2.-Procedimiento. 33

4.2.-Caracterización de los látex. 34

4.2.1.-Contenido de sólidos y coágulos.....34

4.2.2.-Dispersión de luz dinámica (DLS) y potencial Z.....35

4.2.3.-Diálisis y liofilización de los látex.....35

4.2.4.-Espectro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). 36

4.2.5.-Análisis térmico. 36

4.2.6.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....36

4.3.-Determinación del AA presente en las partículas......37

4.3.1.-Sintesis de partículas sin adición de DVB. 37

4.4.-Soporte del metaloceno en las partículas obtenidas mediante polimerización en miniemulsión. 38

4.4.1.-Reactivos.....38

4.4.2.-Purificación del tolueno, 1-hexeno e iso-octano.....38

4.4.3.-Modificación de las partículas con MAO. 39

4.4.4.-Tratamiento de las partículas con metalocenos. 39

4.4.5.-Determinación de Al y Zr presente en las partículas. 40

4.5.-Polimerización de etileno. 40

4.5.1.-Reactivos.....40

4.5.2.-Características del reactor. 40

4.5.3.-Acondicionamiento del reactor. 41

4.5.4.-Polimerización. 41

4.5.5.-Reacciones de copolimerización de etileno con α-olefina. 42

4.6.-Caracterización de los polietilenos obtenidos. 43

4.6.1.-Determinación de la densidad. 43

4.6.2.-Análisis térmico. 44

4.6.3.-Microscopía electrónica de barrido (SEM). 45

4.6.4.-Difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXD). 45

4.6.5.-Cromatografía de permeación en gel. (GPC). 46

4.6.6.-Resonancia Magnética Nuclear (RMN). 46

5.- RESULTADOS Y DISCUSION 47

5.1.-Preparación de las partículas del soporte (PS-DVB-AA). 47

5.2.- Caracterización de los látex. 52

5.2.1.-Contenido de sólidos y coágulos. 52

5.2.2.-Diámetro promedio de partícula determinado por dispersión de luz (DLS). 52

5.2.3.-Potencial Z. 53

5.2.4.-Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). 54

5.2.5.-Análisis térmico. 56

5.2.6.-Microscopía electrónica de barrido (SEM). 58

5.3.-Síntesis de partículas solubles de PS-AA. Comprobación de la incorporación del AA. 61

5.4.-Soporte del metaloceno en las partículas de PS-DVB-AA, obtenidas mediante polimerización en miniemulsión. 64

5.5.-Polimerización de etileno. 66

5.5.1.- Polimerizaciones con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en partículas de PS-DVB-AA con HITENOL BC30 como surfactante polimerizable. 66

5.5.2.-Polimerizaciones con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en partículas de PS-DVB-AA con HITENOL BC10 como surfactante polimerizable. 70

5.5.3.- Polimerizaciones con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en partículas de PS-DVB-AA con NOIGEN RN30 como surfactante polimerizable. 74

5.5.4.- Polimerizaciones a bajas relaciones Al/Zr con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO heterogenizado en los soportes poliméricos. 77

5.6.-Caracteristicas de los polietilenos obtenidos. 80

5.6.1.-Determinación de la densidad. 80

5.6.2.-Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA). 81

5.6.3.- Microscopía electrónica de barrido (SEM). 83

5.6.4.- Difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXD). 84

5.6.5.-Resonancia magnética nuclear (RMN). 85

6.- CONCLUSIONES 92

7.-TRABAJO A FUTURO 94

8.- REFERENCIAS 95

RESUMEN

En el presente trabajo, se sintetizaron partículas de poli (estireno-co-ácido acrílico) (PS-AA), entrecruzadas con divinil benceno (DVB), a diferentes relaciones en peso, las cuales se utilizaron como soportes orgánicos de metalocenos, para la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno en "slurry". Las partículas fueron funcionalizadas con grupos polares, provenientes de los surfactantes polimerizables (surfmeros) comerciales, de carácter iónico HITENOL BC y de carácter no iónico NOIGEN RN, en los cuales se variaron la cantidad de unidades repetitivas de óxido de etileno (30 y 10), para observar el efecto del carácter del surfactante, así como la longitud de cadena de polióxido de etileno. Los polímeros (PS-DVB-AA), se prepararon mediante el método de polimerización radicálica en miniemulsión, con lo cual se lograron obtener partículas muy estables, con un diámetro promedio, para HITENOL BC30 de 61.9 ± 2 nm y 54.5 ± 3.4 nm para las partículas preparadas con HITENOL BC10, para NOIGEN RN30 el diámetro promedio fue de 150.9 ± 7.8 nm. Las partículas obtenidas, se caracterizaron mediante dispersión de luz dinámica (DLS), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), calorimetría diferencia de barrido (GPC), análisis termo gravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los tres tipos de partículas de PS-AA-DVB, obtenidas con surfactantes que tienen diferentes unidades de óxido de etileno, fueron utilizadas como soportes para la heterogenización de complejos derivados de metalocenos. En el presente trabajo, se estudió el efecto de la longitud de las cadenas de polióxido de etileno de 30 y 10 unidades, además de la naturaleza iónica o neutra de las mismas, en la preparación de soportes poliméricos basados en PS-AA-DVB para la heterogenización del aluminohidruro del n-butil zirconoceno $(nBuCp)_2ZrH_3AlH_2$. El $(nBuCp)_2ZrH_3AlH_2$, ya ha sido heterogenizado anteriormente en éste tipo de soportes poliméricos, obtenidos con NOIGEN RN50, el cual contiene 50 unidades de óxido de etileno. El efecto de la longitud de cadena de los polióxidos de etileno presentes en las partículas y carga en los soportes, se evaluó en las polimerizaciones y copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno, analizando su actividad catalítica y la morfología de los polietilenos producidos con cada sistema catalítico. Los sistemas mostraron actividades catalíticas altas de 1,000 a 2,700 kg PE / (mol Zr*h), los polietilenos obtenidos, se caracterizaron mediante DSC, TGA, SEM, rayos X (WAXD), cromatografía de permeación en gel (GPC) y

resonancia magnética nuclear (RMN de ^{13}C). Además se comparó la densidad de masa aparente de los polietilenos obtenidos con cada lote de catalizadores y la densidad real de los polímeros, se determinó por columna de gradiente.

1.-INTRODUCCION

A diferencia de los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales, los sistemas catalíticos basados en metalocenos, han permitido producir poliolefinas con dispersidades de masas moleculares más estrechas ~2, y han logrado un mejor control en la tacticidad en la polimerización de monómeros como el propileno, debido a que este tipo de catalizadores son complejos organometálicos, de estructura química bien definida, los cuales se conocen como catalizadores de sitio único.[1]

Desafortunadamente, aún con estos avances, se siguen presentando ciertos inconvenientes, al momento de la polimerización, tales como el "fouling", que es la generación de una capa fina de polímero, que causa ensuciamiento del reactor, el sobrecalentamiento del mismo, un mal control en la morfología final del polímero y un excesivo uso de activador. Diversos procedimientos han sido implementados para evitar estos problemas, uno de ellos ha sido el soportar el catalizador en partículas esféricas de sílice y/o zeolitas,[2] los cuales tienen grupos como el oxígeno y el OH, donde es posible anclar el sistema. El metaloceno soportado interacciona directa o indirectamente con estos grupos, mediante enlaces covalentes o electrostáticos, donde se ioniza y forma la especie activa.[3] Sin embargo, mediante éste método, a veces, también se tienen problemas de lixiviación o "leaching" del catalizador (desorción del soporte), lo que causa la formación de partículas finas de baja densidad de masa aparente, provocando el "fouling" y por lo tanto problemas en la producción del polímero.

Por lo anterior, se buscaron nuevas alternativas en la heterogenización de éstos catalizadores, lo cual llevó a la preparación de soportes orgánicos basados en polímeros entrecruzados, funcionalizados, preparados mediante polimerización en miniemulsión. Klapper y colaboradores reportaron por primera vez en 1999[4] la síntesis de partículas esféricas a base de poliestireno entrecruzado, funcionalizado con cadenas de polióxido de propileno en su superficie, los cuales fueron capaces de incorporar al metaloceno sin desactivarlo, debido a su matriz rica en hidrocarburos, además de contar con una buena resistencia mecánica durante el proceso de heterogenización.[5]

En el 2012 en CIQA se reportó por primera vez el uso de soportes orgánicos similares a los reportados por Klapper, para la heterogenización de derivados de metalocenos, los

aluminohidruros de zirconocenos, sistema catalítico desarrollado en CIQA, que presenta propiedades similares a los metalocenos, con actividades catalíticas superiores a los metalocenos clásicos. [6]

El propósito del presente trabajo, ha sido preparar soportes orgánicos, mediante polimerización en miniemulsión de poliestireno entrecruzado, funcionalizado con pequeñas cantidades de ácido acrílico, utilizando surfactantes polimerizables, diferentes a los reportados por Klapper, los cuales generan una superficie funcionalizada con grupos éteres (óxido de etileno), de diferente longitud de cadena, con la finalidad de probarlos como soportes del $(nBuCp)_2ZrH_3AlH_2$. Se obtuvieron tres sistemas catalíticos del mismo aluminiohidruro de zirconoceno, soportados en diferentes tipos de partículas basadas en poli(estireno-divinilbenceno-ácido acrílico) (PS-DVB-AA), variando la longitud de las cadenas de polióxido de etileno, con terminaciones neutras o iónicas, los cuales fueron probados en la polimerización de etileno y 1-hexeno, en un proceso en slurry en semicontinuo. Con los resultados obtenidos, se estudiaron los efectos estéricos y electrostáticos, de los diferentes tipos de soportes en la actividad catalítica, la morfología, la densidad aparente y dispersidad de los polietilenos y copolímeros de etileno formados con dichos sistemas catalíticos.

2.-ANTECEDENTES

2.1.-Poliolefinas.

Las poliolefinas son los polímeros de mayor consumo en el mundo, cuya producción a nivel industrial fue mayor a 211 millones de toneladas en el año 2012. El polietileno (PE) es el más importante de estos polímeros, debido a que se produjeron alrededor de 78 millones de toneladas, de acuerdo a datos reportados en 2012, siendo hasta la fecha el polímero más producido a nivel mundial. La producción de poliolefinas a nivel industrial sigue en crecimiento y cada año, se incrementa, alrededor de 4 millones de toneladas.[7] Este incremento continuo, ha ocasionado, que se desarrollen nuevos y mejores métodos de síntesis, para obtener la estructura y las propiedades del polímero deseado, los cuales han sustituido a otros plásticos y metales de mayor costo. Además de ser un material de bajo costo, las poliolefinas son termoplásticos fácilmente procesables, reciclables y su descomposición, genera mayoritariamente, dióxido de carbono y agua, con bajos residuos de carbono.[1]

2.2-Polietileno.

La molécula de polietileno, consiste en una cadena principal que se forma a partir del monómero, etileno, y está constituida por átomos de carbono los cuales están unidos por enlaces covalentes, con un par de átomos de hidrógeno en cada carbono, la estructura química repetitiva de este polímero se puede observar en la figura 2-1.

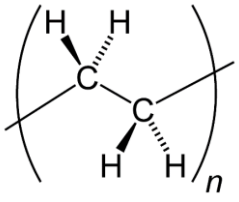


Figura 2-1. Estructura química repetitiva del polietileno.

Existen diferentes tipos de polietilenos, los cuales tienen esencialmente la misma estructura química; sin embargo, varían en las ramificaciones, con lo cual se modifica significativamente la naturaleza del material y por ende sus propiedades. Las principales clases de polietilenos, son las siguientes:

- Polietileno de alta densidad (HDPE). Químicamente es el tipo más cercano a la estructura del polietileno lineal, este consiste en una molécula casi sin ramificaciones (figura 2-2a).
- Polietileno de baja densidad (LDPE). Este polímero contiene cierto número de ramificaciones de diferente tamaño y al azar, lo cual afecta considerablemente su cristalinidad (figura 2-2b).
- Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Consiste en moléculas de cadenas lineales de polietileno, las cuales cuentan con ramificaciones pequeñas, de grupos alquilos distribuidas uniformemente en la cadena (figura 2-2c).[8]

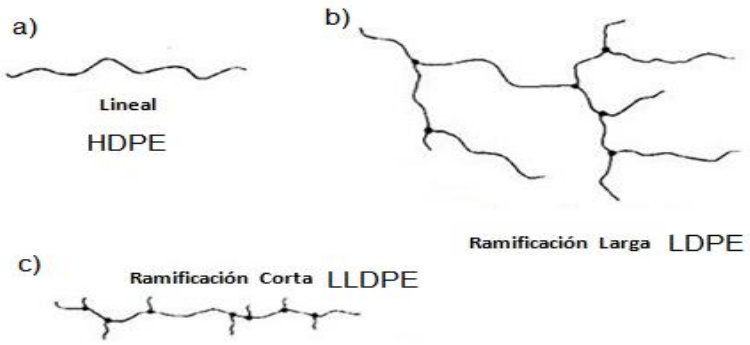


Figura 2-2. Tipos de polietilenos. a) HDPE b) LDPE c) LLDPE.

2.3-Procesos de Polimerización para la Síntesis de Polietileno.

El PE puede ser sintetizado por diferentes rutas, como la polimerización de etileno mediante radicales libres para la obtención de LDPE, o catalizadores Ziegler-Natta (ZN), Phillips y metalocenos para la producción de HDPE y LLDPE. El proceso básico para la obtención de LLDPE, requiere de la copolimerización del etileno y una α-olefina, en presencia de estos catalizadores.

2.3.1.-Polietileno de baja densidad (LDPE).

El polietileno de baja densidad, fue producido por primera vez en 1938, en los laboratorios de Imperial Chemical Industries, Ltd (ICI) en Inglaterra, en un experimento fortuito, en el que el etileno, junto con otras sustancias químicas, las cuales permanecieron inertes en la reacción, fueron sometidos a una alta presión de 141,860 kPa, a 170 ˚C, donde, debido a una

pequeña cantidad de oxígeno presente en el sistema, ocasionó que la polimerización pudiera llevarse a cabo, por la formación de radicales libres.

Hoy en día el LDPE, se fabrica comercialmente a presiones entre 10,130 y 50,660 kPa y a temperaturas que alcanzan los 250 °C. Además del oxígeno, se han utilizado iniciadores como, peróxidos de benzoilo, o dietilo, hidroperóxidos y azocompuestos, para llevar a cabo la polimerización vía radicales libres del etileno (figura 2-3).[9,10]

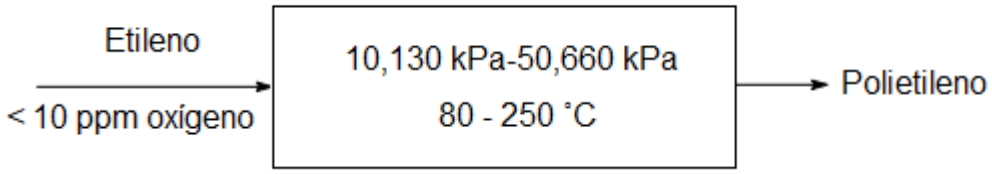


Figura 2-3. Preparación de LDPE, vía radicales libres, en alta presión.

2.3.2.-Polietileno de alta densidad (HDPE).

Hay tres procesos comerciales importantes utilizados en la preparación de polietilenos mediante catalizadores de coordinación: los procesos en solución, en suspensión y en fase gaseosa.

2.3.2.1.-Polimerización de etileno en fase gaseosa.

Las polimerizaciones de etileno en fase gaseosa típicamente, se llevan a cabo en lechos fluidizados a presiones de 1,378-3,447 kPa y temperaturas de 80 a 110 °C. El procedimiento en fase gaseosa para el polietileno, fue desarrollado originalmente por Union Carbide (ahora Dow) y más tarde por Naphtachimie (ahora INEOS). Estos procesos se denominan Unipol ® e Innovene ® respectivamente. Los catalizadores más utilizados en cada uno de estos procesos, son del tipo Ziegler-Natta soportados y metalocenos soportados y existen pocos casos en los que se utilizan los catalizadores de cromo soportados de sitio único.[10]

2.3.2.2.-Polimerización de etileno en solución.

En 1960, DuPont-Canadá (ahora Nova) comercializó lo que se conoce hoy en día, como el "proceso en solución", utilizando catalizadores de Ziegler-Natta basados en compuestos de titanio y vanadio. DSM (Stamicarbon) y Dow en Estados Unidos, también desarrollaron

procesos en solución de gran éxito para la obtención del polietileno de muy baja densidad, denominados plastómeros o elastómeros.

Estos procesos emplean sobre todo catalizadores Ziegler-Natta y operan a temperaturas de 160-220 °C y presiones de 3,447-34,473 kPa. Bajo tales condiciones, el polímero se disuelve en el disolvente, típicamente ciclohexano o hidrocarburos alifáticos.

La polimerización es homogénea, a temperaturas muy por encima del intervalo de fusión de polietileno, el proceso es capaz de producir una amplia gama de distribuciones de pesos moleculares y densidades.[10]

2.3.2.3.-Polimerización de etileno en "slurry".

El proceso en "slurry" fue originalmente desarrollado por Phillips Petroleum (ahora Chevron Phillips), para la producción de HDPE y LLDPE. El comonómero más utilizado para la obtención de LLDPE en el proceso Phillips ha sido el 1-hexeno.[10]

En un proceso en "slurry", el monómero es disuelto o diluído en un solvente inerte no polar en el reactor, con lo cual la conversión puede llegar al 100 % o generar un contenido de sólidos del 30-35 %. El solvente actúa como un disipador de calor siendo evaporado y conducido a un condensador donde es enfriado y licuado antes de ser retornado al reactor.[8]

El polímero se precipita, con lo cual resulta la suspensión o "slurry" en el disolvente inerte. Los procesos en "slurry" típicamente operan a temperaturas alrededor de 80-110 ˚C y presiones de 689-3,447 kPa. Durante la reacción de polimerización en "slurry" se forman gránulos de polímero amorfos, con tamaños aproximados entre 500 y 1,000 μm.[10]

Un diagrama de flujo simplificado del proceso Phillips, del reactor "slurry-loop" se muestra en la figura 2-4.

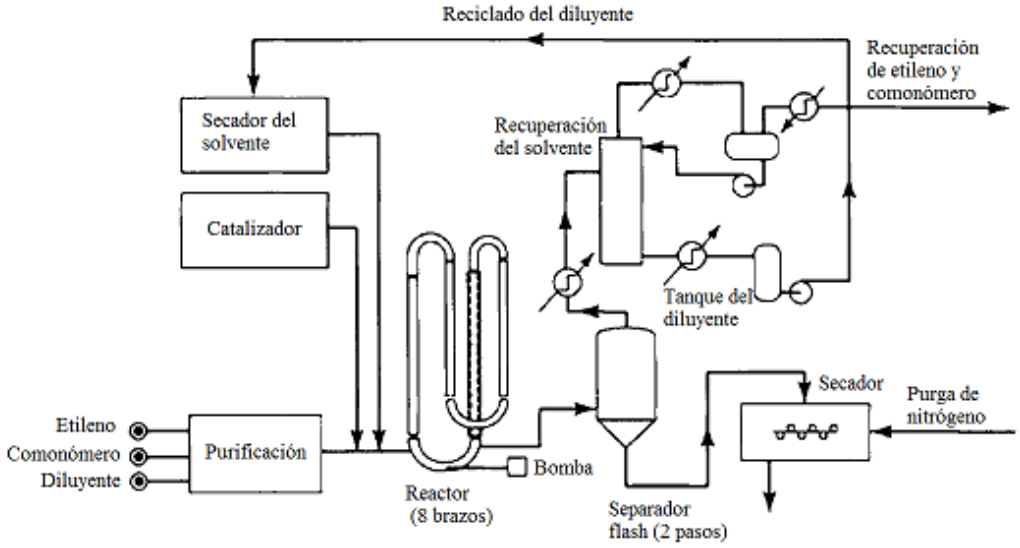


Figura 2-4. Diagrama de flujo del proceso "slurry-loop" de Phillips para la producción de LLDPE.[11]

2.4.-Catalizadores para la Síntesis de Polietilenos Lineales.

2.4.1.-Catalizadores metalocenos.

El descubrimiento de la catálisis basada en tetra-cloruro de titanio y trietil-aluminio fue reportada por primera vez por Karl Ziegler en Alemania, quien logró polimerizar etileno a polietileno de alta densidad (HDPE), en el Instituto Max-Planck en el año de 1953. Poco tiempo después, Giullio Natta demostró en el Instituto Tecnológico de Milán Italia, que con el apropiado sistema de catálisis, era posible polimerizar propileno en forma ordenada, como polipropileno semi-cristalino.

Los catalizadores modernos Ziegler-Natta son una mezcla de componentes sólidos y líquidos, que se utilizan en procesos en fase heterogénea o en solución, los cuales contienen diferentes tipos de sitios activos en el mismo sistema; donde la estructura del polímero puede estar influenciada, dependiendo de la naturaleza química de los sitios activos.

La catálisis con metalocenos en contraste con los sistemas Ziegler-Natta, poseen un solo tipo de sitio activo, con lo cual, se producen polímeros con dispersidades estrechas (PD<2) además, de que su estructura puede ser fácilmente controlada.

Los metalocenos (llamados compuestos sándwich), son complejos donde un metal de transición, se encuentra situado entre dos anillos aromáticos, generalmente ciclopentadienilos, los cuales en combinación con los co-catalizadores convencionales para los complejos de Ziegler (alquilaluminios), lograron polimerizar etileno, pero con muy baja actividad. Posteriormente este tipo de sistemas, no tuvo relevancia en el área de catálisis polimérica, hasta el descubrimiento del metilaluminoxano (MAO), con el cual, fue posible obtener altas actividades en la polimerización de olefinas.[1]

2.4.2.-Metilaluminoxano.

El MAO es preparado generalmente, mediante la hidrólisis parcial y controlada del trimetilaluminio (TMA), con una sal hidratada de sulfato de Cu, dispersa en tolueno. La estructura típica del MAO se ha propuesto básicamente de átomos de oxígeno unidos a dos átomos de aluminio, los cuales cuentan con un grupo metilo como sustituyente (figura 2-5a). Sin embargo, la estructura precisa del MAO, aún no es conocida, debido al acomodo que pueden tener los átomos en la cadena, dando lugar a múltiples estructuras cíclicas y oligoméricas como mezcla (figura 2-5), las cuales se han caracterizado mediante RMN, FTIR, espectrometría de masas y difracción de rayos X. La estructura del MAO, afecta significativamente en las propiedades finales del polímero, ya que un cambio en el anión del sistema catalítico, puede generar diferentes actividades catalíticas, dependiendo del tipo de condiciones de reacción que se utilizaron, lo cual afecta las características de los polímeros como el peso molecular promedio final y la dispersidad.[12]

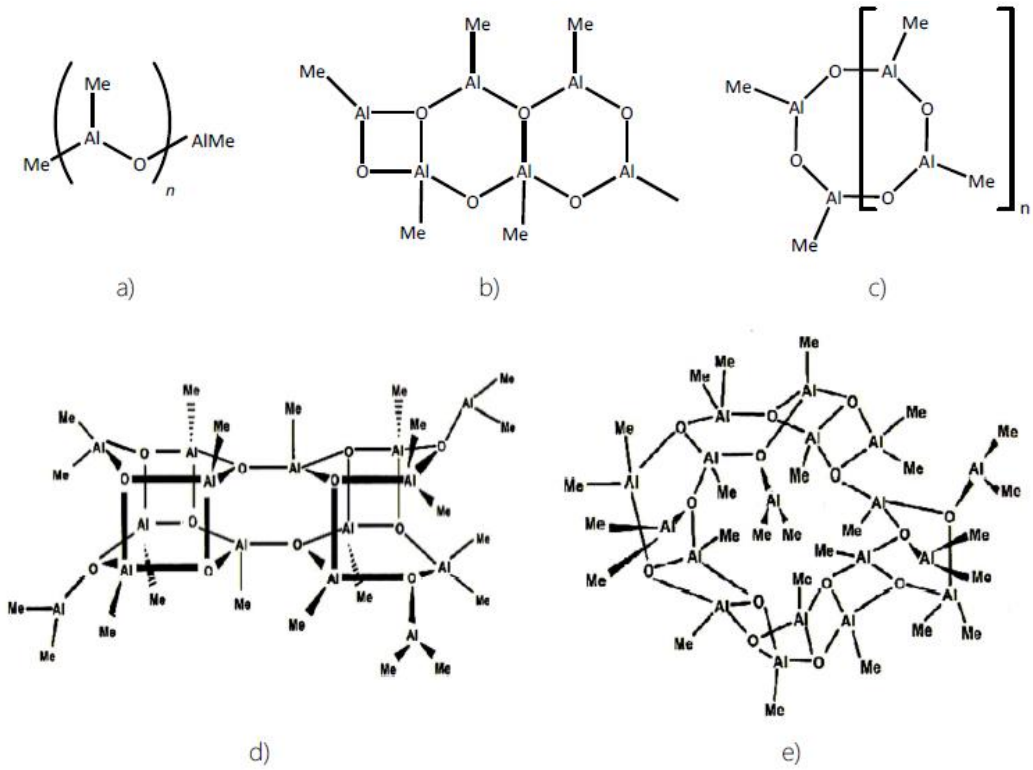


Figura 2-5. Posibles estructuras del MAO, a) cadena lineal unidimensional, b) anillos cíclicos c) estructuras de dos dimensiones d) y e) cúmulos de agregados tridimensionales.[6,13,14]

Se ha reportado que los metalocenos, especialmente los zirconocenos (figura 2-6) al ser tratados con MAO, pueden producir hasta 100 toneladas de polietileno por cada gramo de zirconoceno, donde además son capaces de controlar la esteroquímica de polímeros que contienen sustituyentes, como el polipropileno, produciendo polímeros a la "medida" de acuerdo al tipo de metaloceno empleado, por lo que estos sistemas llegaron a ser muy importantes a nivel de investigación, y rápidamente utilizados a nivel comercial.

Con sistemas catalíticos basados en metalocenos es posible producir polietilenos y polipropilenos, así como copolímeros con distribuciones de masa molecular estrechas, además de polipropileno sindiótactico, poliestireno sindiótactico y ciclo-olefinas, entre otras.[1] Algunas propiedades que se pueden atribuir a los polietilenos, producidos por este método, son una mayor claridad, mayor resistencia al impacto, mejores propiedades de termosellado, entre otras.[3]

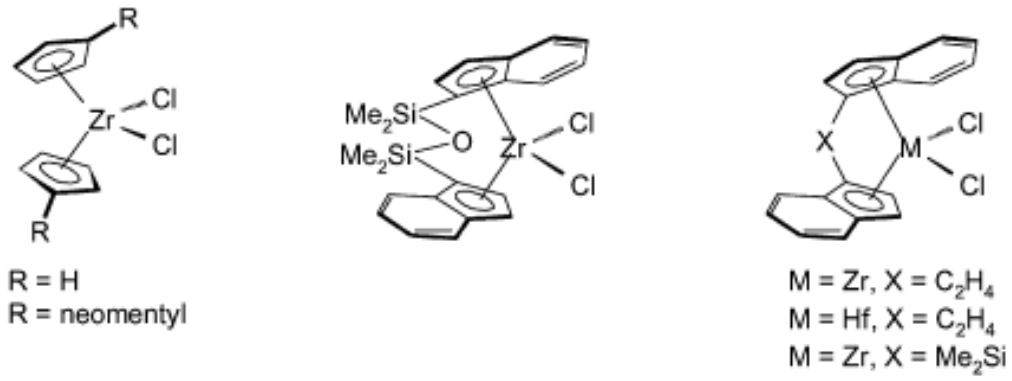


Figura 2-6. Estructura de metalocenos que son utilizados para la polimerización de olefinas.

En la figura 2-7, se muestra el mecanismo para la polimerización de olefinas con zirconocenos. En el paso 1, el cocatalizador (MAO), ioniza al catalizador, convirtiéndolo en una especie coordinante, que tiene una posición de coordinación libre (representada por el cuadro); en el paso 2, el monómero (alqueno u olefina), se coordina al complejo en el sitio vacante; en el paso 3, ocurre la inserción del alqueno en el enlace zirconio-alquilo, con lo cual queda un nuevo sitio de coordinación vacante; en el paso 4, la cadena en crecimiento migra, dejando el sitio vacante, en la posición original (paso1). Los pasos 3 y 4 se repiten, adicionando cerca de 2000 moléculas de propeno por molécula de catalizador cada segundo, con lo cual se forma la cadena polimérica.[1] Este ciclo catalítico fue propuesto por Cossee y colaboradores en 1964, y los sistemas de éste tipo han sido llamados catalizadores, aunque en realidad su funcionamiento es más parecido a los iniciadores.[10]

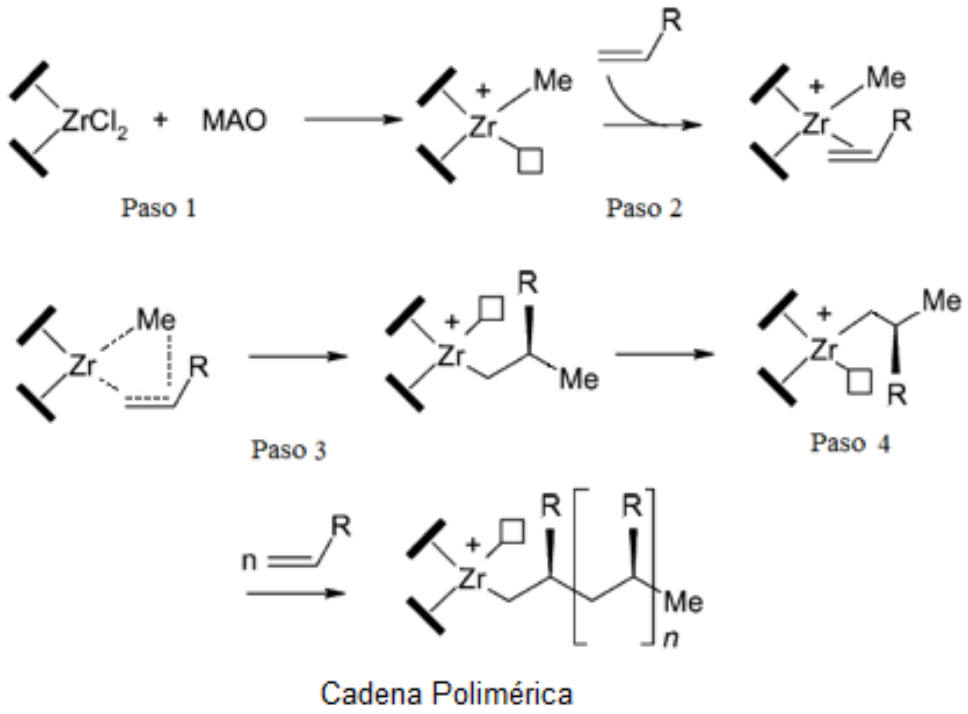


Figura 2-7. Mecanismo Cossee de la polimerización de olefinas con zirconocenos.[1]

2.5.-Soportes.

En las últimas décadas, se han logrado considerables avances en la polimerización de olefinas, en vista de sus innumerables aplicaciones prácticas. Mucho de esto se debe al implemento de nuevos sistemas catalíticos, con lo cual se han conseguido mejores condiciones de polimerización y polímeros con características fisicoquímicas mejoradas, tales como morfología y microestructura. Uno de los ejemplos más relevantes son los sistemas catalíticos formados por los metalocenos del grupo IV de metales de transición (Ti, Zr ó Hf) activados con metilaluminoxano (MAO). En fase homogénea, específicamente los sistemas R-Cp_2ZrCl_2/MAO (Zirconocenos/MAO, R= Alquilos) mostraron actividades catalíticas arriba de los 3000 kg de PE/mol de Zr, además una buena estéreo regularidad. Sin embargo, la morfología de los polímeros era muy pobre debido a la generación de partículas muy finas, de baja densidad de masa aparente. La producción de partículas muy finas, en las polimerizaciones, ensucian los reactores provocando lo que se conoce como "fouling", además de la dificultad en la obtención de los pellets del polímero para su distribución comercial, así como la necesidad de utilizar una gran cantidad de MAO como cocatalizador,

con lo cual no se consideraba este método muy viable a nivel industrial.[15] Por lo anterior de acuerdo a lo observado para los catalizadores Ziegler-Natta clásicos se comenzó a trabajar en la heterogenización de los complejos metalocenos, probando diferentes soportes adecuados para la inmovilización de estos compuestos.

Es importante señalar que el soporte adecuado, mejora el proceso catalítico, lo estabiliza, además de hacer posible la polimerización en fase gaseosa y obtener un buen control en las características finales del polímero, como partículas bien definidas, pesos moleculares altos y densidad de masa aparente alta.[16]

El soporte o la heterogenización de los metalocenos puede llevarse a cabo por diferentes métodos, entre los primeros que se utilizaron, es el que se basa en la inmovilización directa del metaloceno, en compuestos inorgánicos tales como el SiO_2, $MgCl_2$, Al_2O_3, zeolita, etc. La sílice es el material inorgánico más utilizado para soportar sistemas catalíticos con metalocenos, debido a que es químicamente inerte con los solventes comunes, y afín a muchos compuestos orgánicos y organometálicos, además es relativamente barato y cuenta con una superficie porosa, lo cual permite contar con una enorme área superficial, lo que mejora la distribución del sistema catalítico.[17] La superficie de la sílice, contiene una gran cantidad de grupos OH la cual puede destruir el complejo metaloceno, formando óxidos de Zr. La descomposición de los metalocenos con la sílice, puede ser evitada, si se realiza un pretratamiento térmico y químico en su superficie, con el metilaluminoxano (figura 2-8). Generalmente debido al impedimento estérico que existe en la superficie de la sílice, se dificulta el acceso del monómero a los centros activos, reduciendo la actividad catalítica del sistema soportado en un 20% de la actividad mostrada en solución.[3]

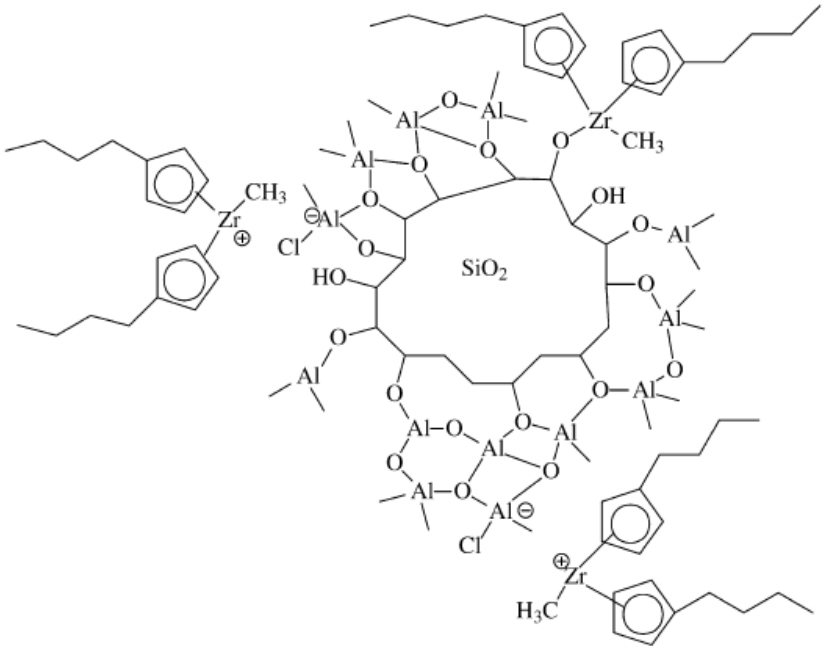


Figura 2-8. Representación esquemática de la modificación de la superficie del SiO_2 con MAO, e interacción con el zirconoceno.

Como se mencionó anteriormente, los metalocenos soportados o hetereogenizados en compuestos inorgánicos como sílice, mejoraron la morfología del polímero, sin embargo, algunos sistemas bajo ciertas condiciones de polimerización presentan el problema de lixiviación de los sitos activos (metalocenos) o "leaching" como se conoce en inglés, además de que algunos tipos de sílices presentan baja resistencia mecánica al ser atacadas por el trimetilaluminio (TMA), siempre presente en las soluciones de MAO.

La lixiviación o "leaching" del catalizador causa la formación de partículas finas de baja densidad de masa aparente, provocando problemas en la producción del polímero. Además, se han encontrado pequeños fragmentos de residuos inorgánicos en las poliolefinas, proveniente del activador (TMA y MAO), lo cual afecta sus propiedades mecánicas y ópticas.

Lo anterior se ha tratado de resolver probando soportes de mayor resistencia mecánica y resistentes al ataque químico del cocatalizador (TMA del MAO). En los años 90 Mullen y colaboradores reportaron por primera vez la obtención de partículas de PS entrecruzado, tipo core-shell conteniendo una capa de polióxido de etileno o propileno, las cuales fueron utilizadas como soportes de metalocenos. Los soportes orgánicos, presentan ligeras ventajas en comparación con los soportes inorgánicos: no necesitan un pretratamiento exhaustivo, ya

que pueden funcionalizarse fácilmente además de que los residuos orgánicos que se puedan presentar, no afectan de manera significativa, las propiedades de la poliolefina final.[18]

La fragmentación del soporte es necesaria en los procesos de polimerización donde se utilizan metalocenos heterogenizados. Para obtener una catálisis con una fragmentación favorable, el método más utilizado es inmovilizar a los complejos en toda la superficie interior (poros) y parte exterior del soporte. El caso ideal ocurre cuando los sitios activos se encuentran distribuídos de manera uniforme en los poros y sobre la partícula, la cual se va a fragmentar durante la polimerización. Así los sitios activos serán alcanzados por el monómero y la catálisis puede producir poliolefinas con alta productividad y buena morfología.[19]

En la polimerización de olefinas en "slurry" y en fase gaseosa, la morfología de las partículas del polímero está determinada por las características morfológicas del catalizador de partida. En general las partículas de catalizador se rompen en pequeños fragmentos después del inicio de la polimerización y los fragmentos se mantienen uniformemente dispersos en las partículas de polímero a lo largo de todo el proceso de crecimiento. Este proceso puede asegurar una velocidad de polimerización uniforme en toda la partícula, lo cual conduce a una forma idéntica de todas ellas. Sin embargo, el proceso de fragmentación dependerá de las propiedades de las partículas del catalizador.[20]

Los soportes orgánicos que se han utilizado en la heterogenización de metalocenos, se incorporan mejor al producto final (poliolefina), debido a su matriz rica en hidrocarburos. Debido a su estructura bien definida, así como a la posibilidad de sufrir una modificación superficial, se ha utilizado poliestireno (PS), en forma de perlas sólidas, entrecruzado con divinilbenceno (DVB). Sin embargo, el PS no se romperá durante la fragmentación, debido al entrecruzamiento irreversible, lo que resulta, contrario con los soportes basados en sílice porosa, en una menor eficiencia en el área superficial y una menor actividad catalítica. Para superar estos problemas, se ha trabajado con partículas de PS con diámetros que van desde 50 a 200 nm las cuales se obtuvieron mediante polimerización en miniemulsión. Las partículas de PS, de tamaños nanométricos, se aglomeran reversiblemente e interactúan electrostáticamente con el MAO, durante la inmovilización del metaloceno. Durante la polimerización de la olefina, los aglomerados, se descomponen de nuevo en partículas más pequeñas, las cuales, se distribuyen homogéneamente sobre el producto final.[5]

La técnica de polimerización en miniemulsión ha sido utilizada para obtener polímeros o copolímeros estables a temperaturas entre 50 y 90 ˚C, de alta resistencia mecánica. Algunos copolímeros sintetizados mediante ésta técnica son el poli (estireno-divinilbenceno-ácido acrílico) y poli (estireno-divinilbenceno), funcionalizados con surfactantes polimerizables, los cuales quedan unidos covalentemente a las cadenas del polímero, formando partículas tipo core-shell, conteniendo grupos poliéteres en la capa superficial, los cuales pueden retener por interacción electrostática a compuestos polares y por lo tanto pueden ser utilizados como soportes poliméricos para inmovilizar catalizadores del tipo metaloceno.[6]

Los soportes basados en poliestireno con grupos metoxi o cadenas de polióxido de etileno (PEO), inmovilizaron los sitios activos MAO/metaloceno, a través de interacciones electrostáticas, no covalentes de los grupos poliéter y el MAO, de acuerdo a lo reportado anteriormente por los grupos de Liu[21] y Nenov[16], los cuales demostraron una mayor actividad catalítica, así como una buena morfología en los polímeros producidos con estos sistemas, con alta densidad de masa aparente, ~0.4 g/ml. La representación esquemática de las cadenas de PEO y su agregación con los grupos MAO/zirconoceno, se muestra en la figura 2-9.[22]

Existen diferente métodos para la inmovilización de sistemas catalíticos de metalocenos en soportes poliméricos, entre los más utilizados, se encuentran:

- Síntesis in-situ del catalizador en el soporte.
- Inmovilización del catalizador, en el soporte, químicamente modificado con algún derivado de aluminio (MAO o derivados de alquil-aluminio).
- Encapsulamiento del sistema catalítico en el soporte.

El primer método, tiene como inconveniente que son necesarios demasiados pasos para llevarse a cabo, además, de que la purificación del soporte polimérico es muy complicada. El segundo método, es el más utilizado, ya que se obtienen sistemas más activos. Con el tercer método, se puede proteger de mejor manera al catalizador contra impurezas, además se obtiene una buena morfología del PE final. Sin embargo, el inconveniente es que se debe hacer reaccionar el soporte y el co-catalizador, para que se pueda anclar al catalizador, antes de que dé comienzo la polimerización de la olefina.[18]

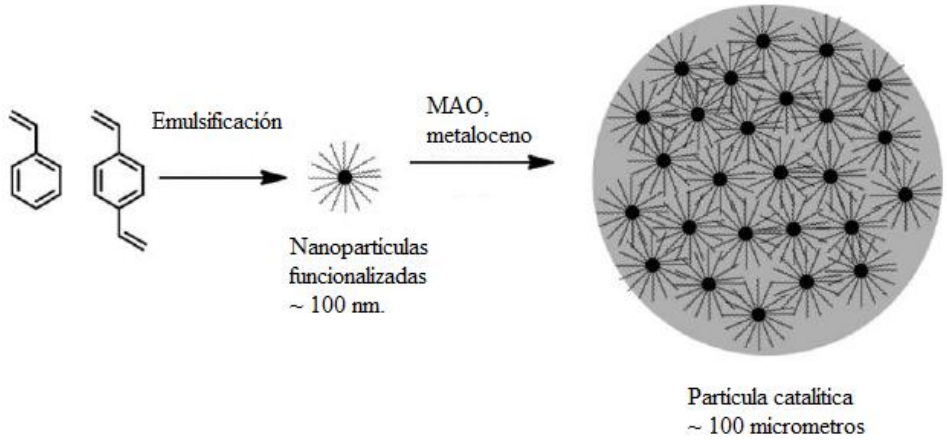


Figura 2-9. Nanopartículas funcionalizadas con PEO utilizadas como soportes para metalocenos.[23]

2.5.1.-Aluminohidruros de zirconocenos.

Los aluminohidruros de zirconocenos, son derivados de metalocenos obtenidos de la reacción de un zirconoceno y dos equivalentes de hidruro de aluminio y litio ($LiAlH_4$), cuya reacción se describe en la figura 2-10.

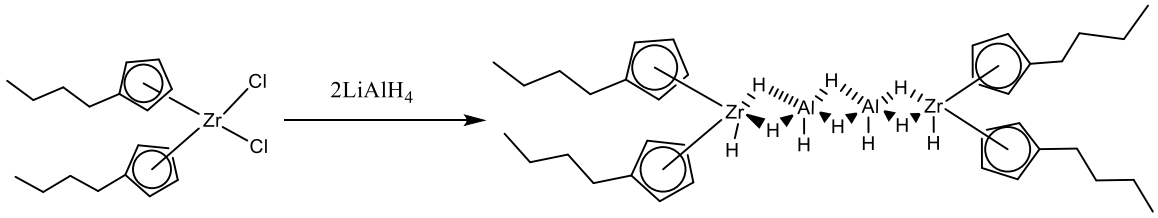


Figura 2-10. Síntesis del aluminohidruro de n-butil zirconoceno.

Los aluminohidruros de zirconocenos son complejos, heterobimetálicos con ligantes hidruros puenteados entre dos metales (Zr y Al) o hidruros terminales, los cuales han presentado mayor actividad catalítica que los metalocenos clásicos. En los trabajos realizados por Charles[24] y Gonzáles,[25] se compararon la actividad catalítica del zirconoceno $nBuCp_2ZrCl_2$, con la correspondiente actividad del aluminohidruro de zirconoceno $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$, bajo las mismas condiciones, obteniendo entre un 20 – 30 % de mayor actividad catalítica, para los sistemas que contenían el complejo aluminohidruro, activado con MAO, en la polimerización de etileno.

En CIQA recientemente se sintetizaron soportes orgánicos de poliestireno, con base a los trabajos reportados por Klapper, Nenov y Müllen,[5,16,22,23,26] para la heterogenización de

complejos aluminohidruros de zirconocenos. Los soportes poliméricos utilizados para éste tipo de complejos fueron terpolímeros basados en poli (estireno-divinilbenceno-ácido acrílico), funcionalizado con cadenas de poliéteres de óxido de etileno. Los sistemas catalíticos formados por metalocenos heterogenizados en soportes orgánicos basados en copolímeros de estireno con surfactantes polimerizables, mostraron alta actividad catalítica en la polimerización y copolimerización de etileno y α-olefinas.[6]

La introducción de ácido acrílico (AA) en las moléculas del terpolímero favoreció la mayor concentración del metaloceno/MAO en la superficie de las nanopartículas, donde la inmovilización del sistema también puede ser posible en las cadenas de polióxido de etileno, debido a su naturaleza polar. El sistema soportado se basó en complejos aluminohidruros de zirconoceno, los cuales nunca habían sido heterogenizados en soportes orgánicos. El complejo nBu-$Cp_2ZrH_3AlH_2$/MAO se soportó en partículas de PS-DVB (95:5) y PS-DVB-AA (93:5:2) de tamaño promedio de 260 nm obtenidas mediante polimerización en miniemulsión, y fueron probadas en la polimerización de etileno en "slurry" obteniendo altas actividades (>3000 kg PE/mol Zr h) y una densidad de masa aparente mejorada en las partículas de HDPE.[6]

2.5.2.- Uso de los soportes orgánicos.

Experimentos realizados por Jang y colaboradores,[27] donde sintetizaron nanopartículas poliméricas, preparadas con estireno, divinilbenceno y como "surfmer" (tensoactivo polimerizable), utilizaron cadenas de polióxido de propileno (PPO), funcionalizadas con estireno, las cuales fueron utilizadas, como soportes de metalocenos probados en la polimerización de olefinas. Las nanopartículas poliméricas se prepararon mediante polimerización en miniemulsión y se utilizaron como soporte para el complejo Me_2Si $(2MeBenzInd)_2$ $ZrCl_2$/MAO, en la polimerización de etileno. En estos experimentos observaron, que la actividad catalítica, se incrementa a medida que aumenta la relación Al/Zr contenida en cada muestra, sin embargo, observaron un efecto contrario al aumentar la concentración de Zr, con la cual la actividad catalítica disminuye. Además realizaron copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y norborneno, donde observaron que la actividad catalítica, aumenta proporcionalmente con la concentración de comonómero, debido a que aumenta la solubilidad del copolímero.

Jang y colaboradores[26] realizaron otros experimentos, en donde se varió el número de unidades repetitivas de óxido de propileno, en el soporte y la concentración del mismo. La preparación del soporte y la heterogenización del metaloceno, se representa en la figura 2-11. Jang[26] observó, que con una cadena más larga de PPO en el soporte, se obtiene una mayor actividad catalítica, debido a que las cadenas largas, pueden inmovilizar más sitios activos metálicos en comparación con las pequeñas; además, las cadenas grandes, pueden crear un mayor espacio entre las partículas; Por otro lado, cuando se incrementó la concentración de cadenas de PPO, se obtuvo una menor actividad catalítica, lo cual se atribuyó a la menor difusión del monómero hacia los sitios activos.

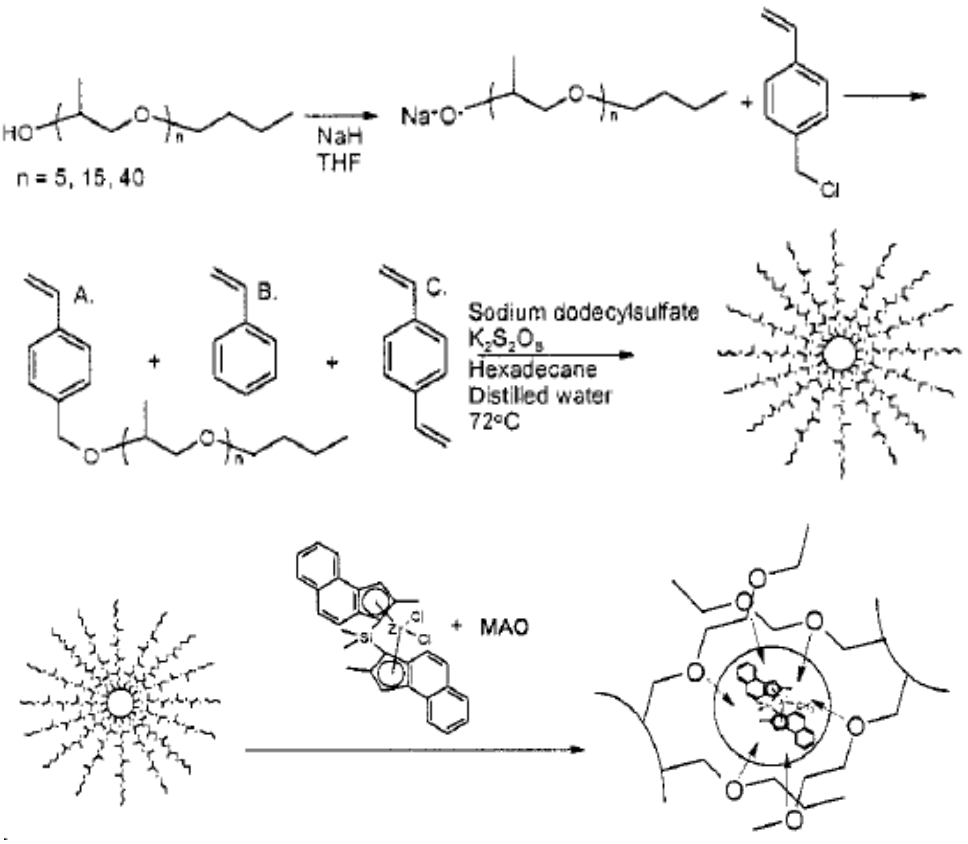


Figura 2-11. Preparación del soporte con cadenas de PPO utilizados en la catálisis de metalocenos.[26]

2.6.-Polimerizaciones en Heterofase para la Preparación de Soportes Orgánicos.

La polimerización en heterofase es un término genérico que describe las reacciones de polimerización bajo condiciones no homogéneas, con respecto a las propiedades físicas y químicas de la mezcla de reacción. Las polimerizaciones en heterofase se definen como procesos resultantes en dispersiones de polímeros, donde los polímeros están finamente dispersados en una fase continua. Esta heterogeneidad se debe a que la fase dispersa (monómero), es en su mayoría insoluble (inmiscible) en la fase continua.

La dispersidad es la responsable de nuevas propiedades para sistemas coloidales, en comparación con los sistemas homogéneos, debido a la existencia de una tensión interfacial y a una energía libre interfacial entre las fases coexistentes. Una dispersión polimérica, es hoy en día con frecuencia también llamada un látex, que significa en estado líquido o fluido. La palabra de látex se ha convertido en un término genérico que comprende todos tipos de dispersiones de polímeros.

Kurt Gottlob, en el año de 1912, utilizó por primera vez una emulsión acuosa de un monómero para una polimerización, siendo el pionero en realizar una polimerización en heterofase utilizando fluidos viscosos como estabilizadores de origen natural, tales como: albúmina de huevo, almidón o gelatina, estas sustancias actúan como protectores hidrófilos además, no son agentes tensoactivos típicos. La adición de una base orgánica condujo a una mejora de la estabilidad del látex mientras que la coagulación fue posible al disminuir el pH.[28]

Hoy en día, las polimerizaciones en dispersión son utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones, tal es el caso, para la síntesis de hules, en pinturas, adhesivos, aglutinantes para la fabricación de telas, aditivos en textiles e industria papelera, tratamientos de cuero, modificadores de impacto en matrices de plástico, aditivos en materiales para la construcción y materiales floculantes. Además también son utilizados en el área farmacéutica y biomédica, para realizar diagnósticos médicos y administración de fármacos.

Normalmente estos materiales son producidos, en polimerizaciones en emulsión, en las que el monómero es dispersado en una solución acuosa con un surfactante a una concentración que exceda la concentración micelar crítica (CMC) y la polimerización se lleva a cabo, debido a la acción de un iniciador generalmente, soluble en agua.[29]

El surfactante o tensoactivo, es una molécula anfifílica, es decir, que posee una estructura molecular constituida por una parte hidrofílica (polar) y una hidrofóbica (apolar), lo que le confiere doble afinidad, se adsorbe en la interface agua/aceite en forma orientada disminuyendo la tensión interfacial. La parte hidrófoba de los surfactantes está constituida por cadenas hidrocarbonadas, aceites, compuestos aromáticos o bien un compuesto de polióxido de etileno u óxido de polipropileno, mientras que la parte polar que contiene heteroátomos como O, S, N y P se presentan como grupos alcohol, tioles, éteres, ésteres, ácido, sulfato, fosfato, amina, amida, etc. Los surfactantes, se utilizan principalmente para ayudar a estabilizar las partículas formadas durante la polimerización en heterofase: al tener doble afinidad y al estar en contacto con el agua (fase continua), las moléculas de surfactante forman micelas o también llamados agregados globulares.[30]

Las micelas más comunes corresponden a las que tienen forma esférica y un número de asociación generalmente comprendido entre 50 y 100 moléculas de surfactante. Sin embargo, se ha encontrado que los surfactantes sintéticos pueden dar origen a micelas globulares o alargadas; Independientemente de la forma de las micelas, éstas consisten en un núcleo formado por los grupos hidrófobos, conteniendo una pequeña cantidad de agua y rodeado de una corteza constituida por los grupos hidrófilos que se extienden en el medio acuoso. La figura 2-12 esquematiza una micela esférica.[31]

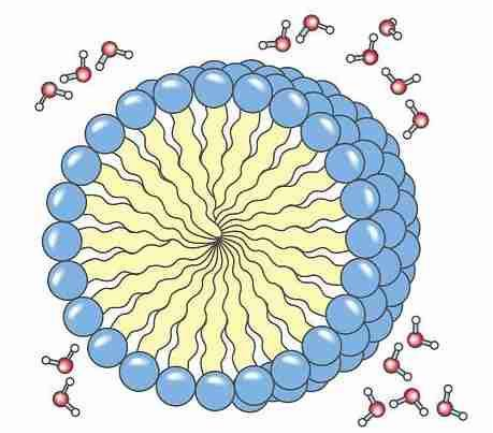
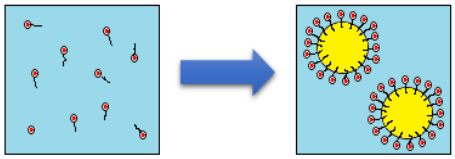
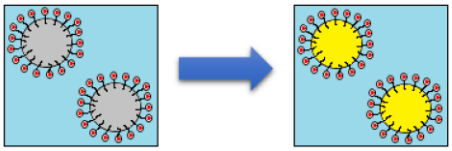
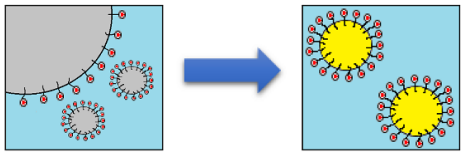
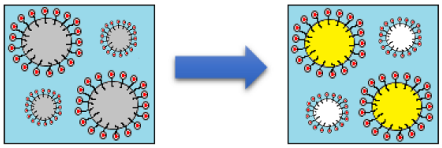
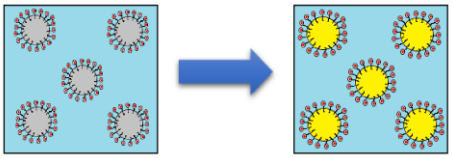


Figura 2-12. Estructura de una micela con forma esférica.

Existen otras técnicas para generar polímeros en dispersión, como la polimerización en suspensión, emulsión, miniemulsión y microemulsión. Todos estos procesos se diferencian por sus mecanismos de polimerización y sus métodos de estabilización (tabla 2-1).[32,33]

Tabla 2-1. Comparación entre las diferentes técnicas para generar polímeros en dispersión.

Proceso	Esfuerzo de corte y estabilización	Localización del iniciador	Estado del sistema inicial y final	Diagrama
Polimerización en dispersión	Agitación mecánica durante la polimerización, uso de estabilizador.	Fase continua.	Estado homogéneo. Diámetro de partículas ~ 1-5µm.	
Polimerización en suspensión	Agitación mecánica durante la polimerización, uso de estabilizador.	Fase dispersa.	Aproximadamente mismo estado. Diámetro de partículas ~ 10-100 µm.	
Polimerización en macroemulsión	Agitación mecánica durante la polimerización, uso de surfactante o estabilizador.	Fase continua.	Gotas de monómero con diámetro ~ 1-10 µm. + micelas con diámetro ~ 5-10 nm. Diámetro de partículas ~ 50-100 µm.	
Polimerización en microemulsión	Débil esfuerzo de corte antes de la polimerización, uso de surfactantes > 10% en peso.	Fase continua o dispersa.	Micelas con diámetro ~ 5-10 nm. Diámetro de partículas ~ 5-50 nm.	
Polimerización en miniemulsión	Sistema de rotor, equipos de ultrasonido o agitador de alta presión.	Fase continua o dispersa	Aproximadamente el mismo estado, gotas y partículas con diámetro de ~ 50-500 nm.	

2.6.1-Concentración micelar crítica.

Las moléculas de tensoactivo, tienden a formar agregados, cuando la concentración es suficientemente alta; estos agregados se les denomina micelas y a la concentración a la cual se forman, se le denomina concentración micelar crítica (CMC). Esta concentración puede ser identificada al observar el comportamiento de algunas propiedades como la presión osmótica, la tensión superficial, entre otras, como se representa en la figura 2-13. Al

determinar la CMC, mediante diferentes propiedades físicas, se revela que ocurre cierta variación entre sus valores, las cuales pueden ser debidas a la presencia de impurezas que afectan al sistema, así como también a la sensibilidad de los aparatos usados para hacer la medición, propios de la técnica utilizada. Sin embargo, aún sin impurezas, diferentes técnicas pueden arrojar valores ligeramente diferentes, ya que la CMC no es propiamente una concentración, sino un intervalo de concentraciones.[34]

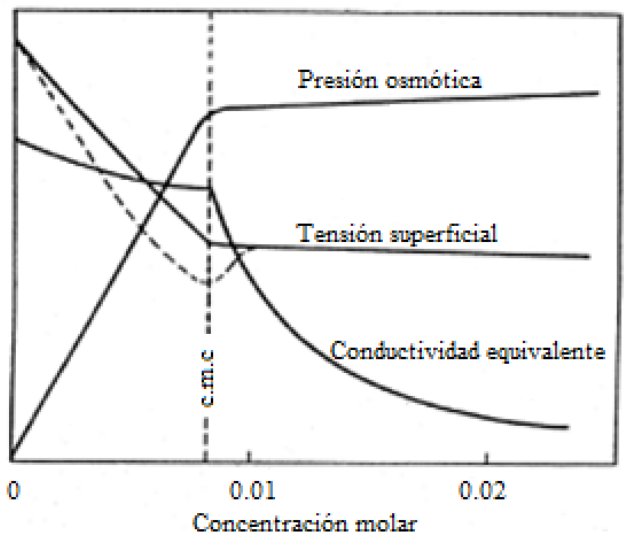


Figura 2-13. Variación de propiedades físicas en función de la concentración de tensoactivo (dodecil-sulfato de sodio).[34]

2.6.2- Polimerización en miniemulsión.

La polimerización en miniemulsión se define como un procedimiento en el que la mezcla de reacción está dispersada en una fase continua (debido a una alta velocidad de agitación), con lo cual se forman gotas, con un tamaño medio inferior a un micrómetro. Este sistema disperso no es termodinámicamente estable, pero se encuentra críticamente estabilizado con respecto a colisiones,[35] por la presencia de un estabilizador: gotas más pequeñas, con una cobertura de surfactante más baja, ya se han fusionado, mientras que todas las gotas grandes fueron separadas. La mezcla de polimerización se formula de manera que cualquier transferencia de masa entre las gotas es insignificante durante el tiempo necesario para que se lleve a cabo la reacción de polimerización.

La polimerización en miniemulsión implica al menos cuatro componentes básicos: la fase continua, la fase dispersa, el coestabilizador (hidrófobo), que se disuelve en la fase dispersa y el estabilizador que a menudo se disuelve en la fase continua (pero no siempre).

La fase continua es muy a menudo una fase acuosa e influye en la polimerización a través de su pH y fuerza iónica; además, generalmente cualquier parámetro que se modifique afecta significativamente a la estabilidad coloidal de la dispersión.

La fase dispersa contiene a los monómeros y es el lugar donde se llevan a cabo los procesos de propagación; además puede contener otros reactivos (iniciador, agente de transferencia de cadena, etc.) o compuestos no reactivos como un disolvente o una molécula.

Esta técnica de polimerización tiene en común con la polimerización en suspensión, que en ambas el número de gotas iniciales no difiere en gran manera del número de partículas finales. Sin embargo a diferencia de la polimerización en suspensión el iniciador, puede ser soluble o no en el monómero. Las gotas de monómero van de tamaños de 50 a 500 nm y las micelas no son deseables. La nucleación se da en las gotas de monómero en donde se lleva a cabo la polimerización (nano-reactores) hasta alcanzar la conversión final. En la figura 2-14, se muestra un esquema del principio de la polimerización en miniemulsión. [36]

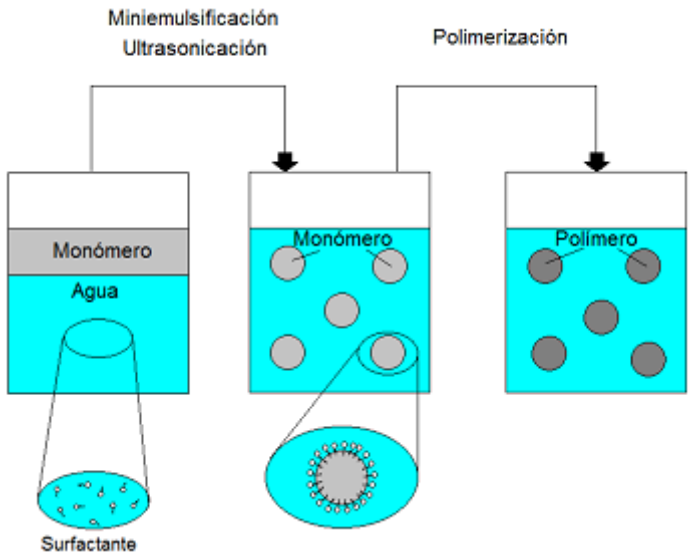


Figura 2-14. Principio de polimerización en miniemulsión.[32]

Se debe evitar la coalescencia de las gotas durante la etapa de emulsificación y la agregación de partículas durante el tiempo necesario para la polimerización con el fin de mantener el

tamaño de las partículas semejante al de las gotitas de monómero, producidas en la etapa de emulsificación. El coestabilizador o hidrófobo (por ejemplo hexadecano o alcohol cetílico) es una molécula con muy poca solubilidad en la fase continua y es el que se encarga de retrasar el envejecimiento de la emulsión, durante un tiempo suficiente, para garantizar la nucleación y polimerización de las gotas. El envejecimiento de la emulsión, puede producirse por el efecto de maduración de Ostwald, es decir la difusión de pequeñas gotas hacia las más grandes, inducido por la diferencia en el potencial químico de la fase dispersa y las gotas. La presencia de coestabilizadores, ralentiza la maduración de Ostwald, debido a su incapacidad para difundirse a través de la fase continua. En la figura 2-15, se muestra la coalescencia de las gotas y el efecto de la maduración de Ostwald que puede ocurrir entre las gotas de monómero.[36]

La emulsificación incluye dos pasos importantes, en primer lugar, ocurre una deformación así como un rompimiento de las gotas, con lo cual se incrementa el área superficial especifica de la emulsión, y en segundo lugar, la estabilización, por el tensoactivo, de la nueva interface formada.

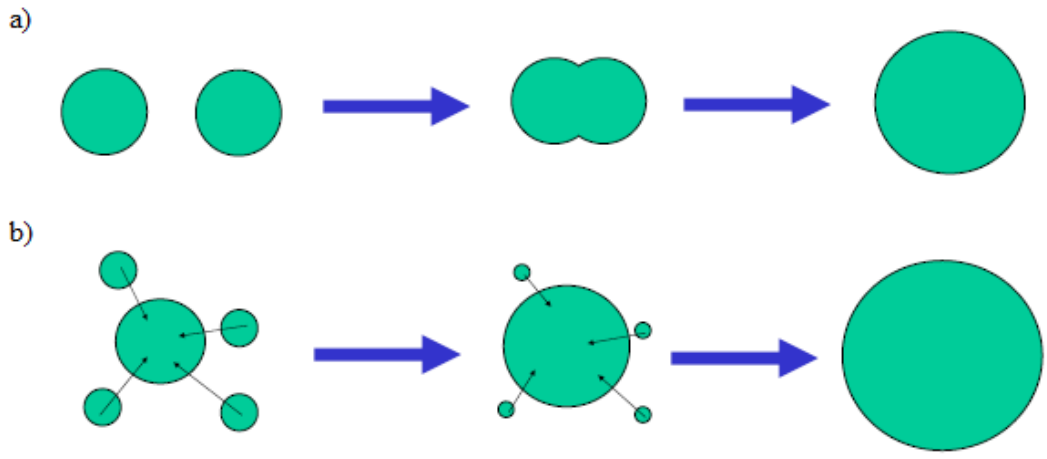


Figura 2.15. a) Coalescencia de gotas; b) efecto de maduración de Ostwald.[6]

La homogenización en las miniemulsiones, puede lograrse mediante diferentes métodos. En un principio solamente se utilizaba agitación, sin embargo, la energía transferida por este mecanismo, no era suficiente para obtener gotas de tamaño ni forma requerida. Se necesita mucha energía para lograr grandes esfuerzos de corte y de esta manera convertir las grandes gotas en pequeñas. Hoy en día, la ultrasonicación es utilizada especialmente para la

homogenización de pequeñas cantidades de monómero, mientras que un rotor con una geometría especial se encarga de la dispersión, un microfluidificante o un sistema a muy alta presión son favorables para grandes cantidades de emulsión (figura 2-16).[32]

En éste trabajo se prepararon partículas de PS entrecruzadas con DVB y funcionalizadas con ácido acrílico, utilizando surfactantes polimerizables (no-iónicos y aniónicos) de diferente longitud de cadenas de polióxido de etileno. Las partículas de P(S-DVB-AA) serán utilizadas como soportes de los complejos aluminohidruros de metalocenos, anteriormente mencionados, donde se estudiará el efecto de la longitud de las cadenas de polióxido de etileno y carga del surfactante polimerizable (sin carga, con carga negativa), primeramente sobre el contenido de Al y Zr depositado en la superficie de las partículas y posteriormente en las propiedades catalíticas en la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno en "slurry".

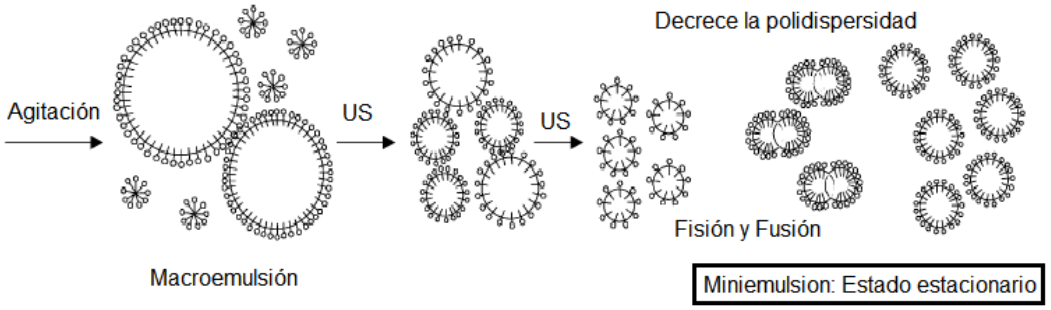


Figura 2-16. Esquema de la formación de una miniemulsión por ultrasonicación.[32]

2.6.3.-Surfactantes polimerizables.

Los surfactantes, tienen una amplia gama de aplicaciones técnicas, como en el área de pinturas, jabones, medicinas, etc. Sin embargo, en la mayoría de casos, solo se necesita una acción del surfactante, en alguna etapa de la operación, la cual no es necesaria, o incluso no deseada, en una etapa posterior.[37] Debido a que los surfactantes tradicionales no son reactivos, estos no se insertan covalentemente al polímero, generando problemas de estabilidad cuando el sistema se somete a ciertas condiciones, como el enfriamiento, la agitación etc., lo cual se traduce en la migración del surfactante hacia la interface del sistema polimérico. Con lo cual se pueden iniciar procesos que afecten la calidad de la película, generando problemas como la adhesión sobre el sustrato, una alta absorción de la humedad y una mala estabilidad dimensional, promoviendo la aparición de defectos o fracturas.[38]

Los surfactantes polimerizables (utilizados por primera vez por Freedman en el año de 1958)[39], son compuestos que aun teniendo la funcionalidad de un tensoactivo convencional, se les suministra a su estructura, un grupo funcional con insaturaciones las cuales permiten vincularse covalentemente con el polímero, debido a que los surfactantes polimerizables quedan fijos en la estructura del polímero (figura 2-17).[38]

Guyot y colaboradores,[40] llevaron a cabo polimerizaciones en miniemulsión de metacrilato de metilo, con surfactantes polimerizables acrílicos, en las cuales agregaron en diferentes porcentajes en peso, otro surfactante, el cual no es polimerizable, el dodecil sulfato de sodio (SDS), con lo cual pudieron observar que al incrementar el contenido de SDS, se obtienen altas conversiones en menores tiempos, además, de una mayor cantidad de surfactante polimerizable injertado en la partícula (titulación conductrimétrica).

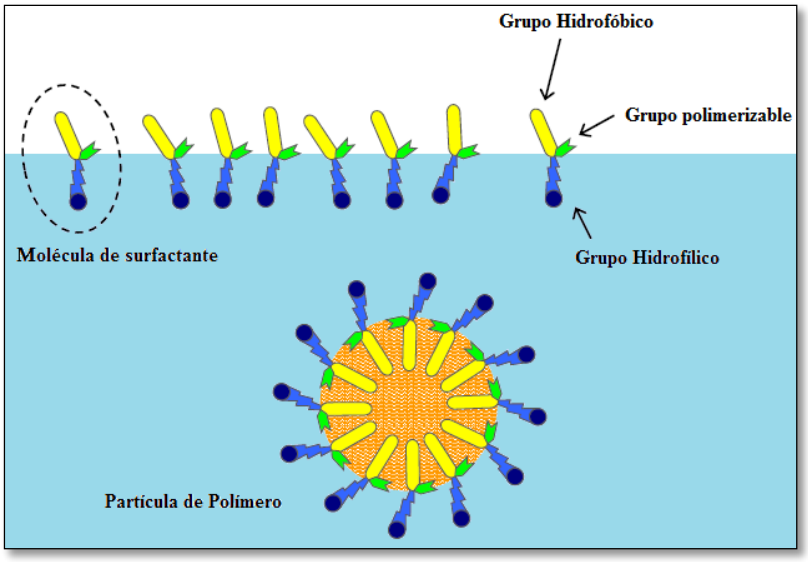


Figura 2-17. Esquema de la estructura de un surfactante polimerizable.[41]

2.6.4.-Potencial Z.

Los sistemas coloidales se encuentran en muchas partes, entre ellos, podemos incluir sistemas complejos biológicos como la sangre o sistemas funcionales, tales como las pinturas. Las fuerzas de unión entre la superficie del coloide y el líquido, son las que determinan su comportamiento, uno de los mayores efectos en la superficie, son los fenómenos electroquinéticos, debido a que cada coloide cuenta con una carga eléctrica en particular, las cuales producen fuerzas de repulsión electrostáticas entre los coloides vecinos. Si esta carga,

es lo suficientemente elevada, las partículas permanecen dispersas y en suspensión, caso contrario, si se eliminan o reducen estas cargas, las partículas se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.

El modelo de la doble capa, se utiliza para visualizar la atmosfera iónica, que rodea al coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas, supongamos que contamos con un coloide con partículas negativas (figura 2-18), lo cual hace que los iones positivos (contra-iones), formen una rígida capa, alrededor de la superficie del coloide, a la cual se le denomina capa de Stern. Otros iones positivos son atraídos aún por la carga negativa del coloide, sin embargo, ahora también son rechazados por la capa de Stern, este equilibrio dinámico, resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones, la cual disminuye gradualmente con la distancia de la superficie, hasta que se obtiene un equilibrio con la concentración de contra-iones en la disolución.

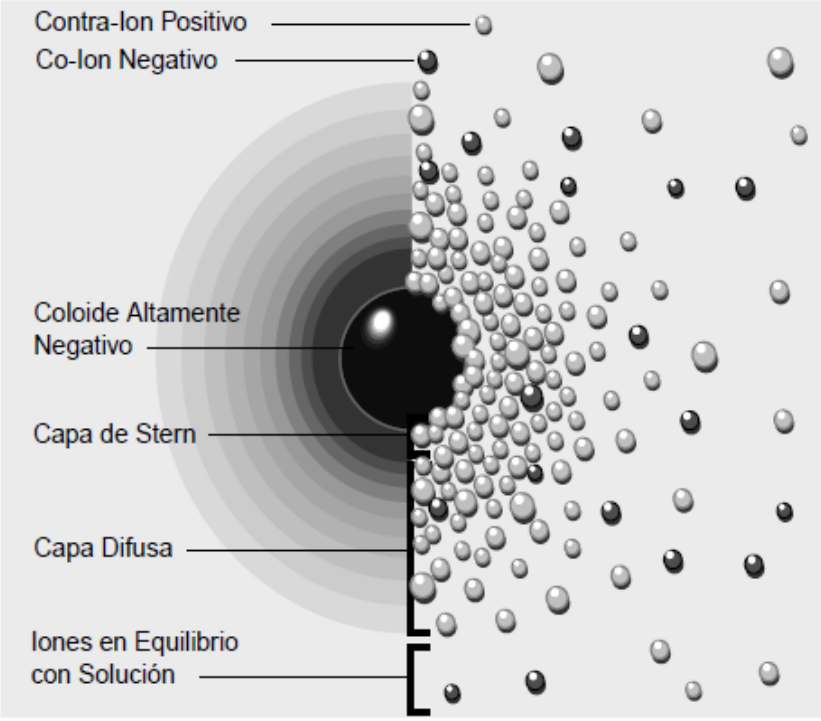


Figura 2-18. Teoría de la doble capa para un coloide altamente negativo.[42]

En la capa difusa, se encuentran también iones negativos, llamados co-iones, los cuales aumentan su concentración gradualmente al alejarse del coloide. El coloide y su atmósfera

cargada, producen un potencial eléctrico, relativo a la solución, el cual tiene un valor máximo en la superficie del coloide y disminuye gradualmente con la distancia.

Un punto en particular es el potencial donde se unen la capa de Stern y la capa difusa (figura 2-19), el cual es conocido como potencial Z, el cual es una manera efectiva de controlar el comportamiento coloidal del sistema, ya que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.[42]

El potencial Z, tiene como unidades a los milivoltios (mV) y se determina creando un campo magnético en la solución, con lo cual el coloide tiende a emigrar y dependiendo de su movimiento y su dirección, se obtiene el valor del potencial Z.[43]

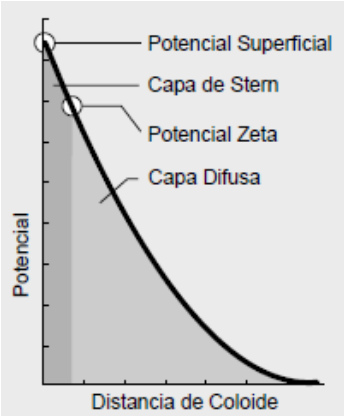


Figura 2-19. Gráfica del potencial eléctrico superficial contra la distancia superficial al coloide.[42]

Con base a lo anterior, la determinación del potencial Z en dispersiones coloidales proporciona información sobre el carácter iónico, y la interacción entre las partículas y sus fuerzas de atracción o repulsión en el medio.

En el presente trabajo de tesis se propone la preparación de partículas basadas en copolímeros de poliestireno entrecruzado, mediante el método de polimerización en miniemulsión, utilizando surfactantes polimerizables, con terminaciones neutras o iónicas, cuyos látex serán dializados y liofilizados para utilizar las partículas como soportes de metalocenos. Este trabajo se basó en los resultados reportados por Klapper y colaboradores,[4] para metalocenos clásicos, y en otros trabajos de tesis llevados a cabo en éste mismo grupo, donde se han utilizado diferentes surfactantes polimerizables, en partículas similares de poliestireno entrecruzado, como soporte de diferentes aluminohidruros de zirconocenos.[6] La principal

diferencia radica en el uso de nuevos surfactantes polimerizables con terminación iónica, y diferentes tamaños de cadena del polióxido de etileno, contenido en los mismos, con la finalidad de estudiar el efecto del número de unidades de óxido de etileno, en las propiedades del soporte del complejo aluminohidruro de zirconoceno $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$. Con la preparación de partículas de poliestireno entrecruzado, estabilizadas con surfactantes polimerizables HITENOL BC y NOIGEN RN, se estudiará el efecto del soporte del aluminohidruro de zirconoceno mencionado, aplicado a la polimerización y copolimerización de etileno y alfa olefinas, como el 1-hexeno, y los resultados serán comparados con los resultados obtenidos previamente en los trabajos mencionados. Cabe recordar que el uso de los soportes poliméricos para la heterogenización de aluminohidruros de zirconocenos puede ser una opción viable para aumentar la concentración de MAO adsorbido en el soporte, antes de la aplicación del metaloceno, lo cual puede disminuir el requerimiento adicional de cocatalizador durante la polimerización. Además, los polietilenos obtenidos tenderán a replicar la morfología esférica y homogénea de los soportes poliméricos, lo cual implicaría un mejoramiento en la morfología del polietileno.

3.-HIPOTESIS Y OBJETIVOS

3.1.-HIPOTESIS.

Con base a lo observado para metalocenos clásicos, los cuales han sido soportados o heterogenizados en diversos soportes orgánicos basados en poliestireno entrecruzado, el aluminohidruro de zirconoceno $(nBuCp)_2ZrH_3AlH_2$ podrá ser heterogenizado en soportes orgánicos basados en copolímeros (PS-DVB-AA), obtenidos mediante polimerización en miniemulsión utilizando surfactantes polimerizables (iónicos y no-iónicos), de diferentes longitudes de cadenas de óxido de etileno, como estabilizadores, con lo cual se podrán estudiar los efectos estéricos y electrostáticos en los sistemas catalíticos aplicados a la polimerización de etileno y copolimerizaciones de etileno-1-hexeno, modificando la morfología de los polietilenos obtenidos.

3.2.-OBJETIVO.

Estudiar el efecto de la longitud de las cadenas de polióxido de etileno y su carga iónica, en surfactantes polimerizables (aniónicos y no-iónicos) sobre la heterogenización de complejos aluminohidruros de zirconocenos (AlHZr), en soportes orgánicos a base de terpolímeros estireno, divinilbenceno y ácido acrílico (PS-DVB-AA), obtenidos mediante polimerización en miniemulsión y el desempeño de los catalizadores en la polimerización y copolimerización de etileno y 1-hexeno en “slurry”.

4.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1.- Síntesis de terpolímeros poli(S-DVB-AA).

4.1.1.- Materiales.

- Monómeros.

Se utilizaron como monómeros el estireno (St), el divinil benceno (DVB), de Sigma-Aldrich, los cuales fueron purificados previamente mediante una columna empacada con óxido de aluminio. Se utilizó además ácido acrílico (AA), de Sigma-Aldrich, el cual fue utilizado sin purificación adicional.

- Surfactante.

Se utilizaron cuatro surfactantes de carácter comercial, dos de la serie HITENOL BC de carácter iónico, con 10 y 30 unidades repetitivas de cadenas de polióxido de etileno y dos de la serie NOIGEN RN de carácter no iónico, con 10 y 30 unidades repetitivas de óxido de etileno (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku, proporcionados por su distribuidor Montello Inc.), los cuales fueron utilizados como se recibieron.

- Agente Hidrófobo.

Como agente hidrófobo se utilizó el hexadecano (HD), de Merck, el cual fe utilizado sin purificación adicional.

- Iniciadores.

Como iniciadores se utilizaron el 2,2’-azobis (2-metilbutironitrilo), (AMBN, comercialmente conocido como V59), de Wako Pure Chemical Industries y el 2,2’-azobis (2-metilpropionitrilo) (AIBN), de Sigma-Aldrich, los cuales fueron usados sin purificación adicional.

4.1.2.-Procedimiento.

Se pesaron 0.9 g de cada surfactante, el cual se disolvió en 24 g de agua destilada para formar la fase acuosa. De manera independiente, se pesan 300 mg de HD, cantidades definidas de monómeros, (en total 6 g) en relaciones en peso de 92:5:3 y 94:5:1 y cantidades definidas de iniciador, ambas cantidades son mostradas en la tabla 4-1 (formulaciones de los látex), las cuales se mezclaron para formar la fase orgánica. Después cada fase se agitó durante 15

minutos a 1000 rpm por separado, con un agitador magnético digital IKA RO10, al concluir este tiempo, se juntaron ambas fases y fueron preemulsificadas por 1 h a 1000 rpm; al momento de agitar, la solución se coloca dentro de un baño de hielo, para evitar el incremento en la temperatura que puede provocar que inicie la polimerización. Este procedimiento se obtuvo de trabajos realizados anteriormente en la estancia de investigación de Clara Villasana[6] en el Instituto Max Plank, en los laboratorios de la Dra. Katharina Landfester.[35,44]

Después se formó la miniemulsion, utilizando un ultrasonicador Sonics de 500 Watts al 81 % de potencia, con un sonotrodo de punta de 12.7 mm; cada muestra se colocó en un baño de hielo, para evitar el aumento en la temperatura, durante un tiempo de ultrasonicación de tres minutos; después, la muestra fue trasferida a un matraz bola cerrado, de 50 ml, con una barra magnética, en el cual se desplazó el aire con flujo de argón, durante 10 minutos, bajo agitación magnética.

Esta miniemulsión fue colocada posteriormente en un baño de aceite a 72 °C, donde comenzó la polimerización, la cual, se llevó a cabo durante 16 h a 400 rpm.

Tabla 4-1. Formulaciones de los látex.

		Iniciador		**Monómero**		
Rep.	Surfactante	V-59 (mg)	AIBN (mg)	S (g)	DVB (g)	AA (g)
6	HITENOL BC30	12	-	5.52	0.3	0.18
6	HITENOL BC10	12	-	5.52	0.3	0.18
5	NOIGEN RN30	-	10	5.64	0.3	0.06
6	NOIGEN RN10	-	10	5.64	0.3	0.06

*t_{US} = 3 min., Potencia $_{US}$ = 500 W (81%).
*$T_{reacción}$ = 72 °C, $t_{reacción}$ = 16 h, $V_{agitación}$ = 400 rpm.

4.2.-Caracterización de los látex.

4.2.1.-Contenido de sólidos y coágulos.

Al concluir el tiempo de polimerización, los látex fueron filtrados con un papel filtro N°5 (Whatman), con la finalidad de retener los coágulos que se formaron durante la reacción, es decir el material aglomerado, para determinar el contenido de sólidos presentes en cada miniemulsión.

El contenido de sólidos, fue determinado por el método de gravimetría, tomando una muestra de látex (~1 g) sobre un plato de aluminio, para después eliminar los componentes volátiles por evaporación.

Para el cálculo de la conversión, se extrajo una muestra de la miniemulsión, a la cual se le eliminó la cantidad de agua presente, para pesarse únicamente el polímero obtenido y obtener el contenido de sólidos experimental (CSE), para compararse con el contenido de sólidos teóricos (CST), mediante la ecuación 4-1.

(Ecuación 4-1) $$X\ \% = \frac{CST}{CSE}\ X\ 100$$

4.2.2.-Dispersión de luz dinámica (DLS) y potencial Z.

Los látex filtrados, fueron caracterizados mediante dispersión de luz dinámica, en un aparato Nanotrac Wave (Microtrac Inc.), todas las mediciones se hicieron a temperatura ambiente de 15-25 °C. Para determinar el diámetro de partícula, fue necesario diluir 0.01 g de los látex en 10 ml de agua destilada. El potencial Z se determinó en el mismo aparato con la misma dilución de la muestra.

4.2.3.-Diálisis y liofilización de los látex.

La diálisis de los látex, se llevó a cabo utilizando membranas para diálisis (40 x 25 mm de Sigma Aldrich), las cuales fueron tratadas con ácido etilendiaminotetra acético (EDTA) al 0.1 mM con 2 % p/v de bicarbonato de sodio, ajustando el pH a 8: la solución se calentó a 90 °C sumergiendo las membranas para diálisis y manteniendo la temperatura por 10 min con agitación manual. Después se dejó enfriar la solución y las membranas se enjuagaron con agua destilada; posteriormente, en otra solución de EDTA 0.1 mM a 90 °C, se sumergieron las membranas y la solución se calentó a 90 °C por 10 min, con agitación manual. Finalmente la solución se dejó enfriar y las membranas sumergidas se almacenaron a 4 °C hasta su uso. Los látex se pasaron a las membranas tratadas y se colocaron en una cubeta con agua destilada para retirar el tensoactivo que no reaccionó durante la polimerización. Durante la prueba, se monitoreó la conductividad eléctrica del agua antes de ser cambiada, con un conductímetro HI 99300, hasta obtener la conductividad del agua pura (~1 μS/cm), el tiempo promedio de la diálisis, fue de tres semanas.

Los látex dializados, fueron liofilizados en un liofilizador marca Labconco. Las muestras fueron previamente congeladas durante dos días y posteriormente fueron puestas a liofilizar por 24 h. Finalmente se obtuvo un polvo blanco el cual contenía las partículas de polímero (soporte orgánico).

4.2.4.-Espectro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

Una pequeña cantidad de la muestra de látex liofilizado fue analizada por espectrometría de infrarrojo, se tomaron aproximadamente 20 mg del soporte orgánico y se mezclaron con bromuro de potasio (KBr), con la finalidad de hacer una pastilla, para ser analizada mediante ésta técnica, la cual proporciona información sobre la estructura química del soporte P(S-DVB-AA), el aparato que se utilizó fue un Nicolet 6700 FT-IR.

4.2.5.-Análisis térmico.

4.2.5.1.-Análisis termo gravimétrico (TGA).

Las muestras de látex secas por liofilización, fueron colocadas en un porta muestras de platino y sometidas a rampas de calentamiento de 10 °C/min, partiendo de temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C y hasta 600 °C, en atmósfera de nitrógeno, el flujo de nitrógeno fue de 50 ml/min. El aparato empleado fue el TGA Q500.

4.2.5.2.-Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las muestras de látex secas por liofilización, fueron sometidas a rampas de calentamiento (Calentamiento 1) de 10 °C/min partiendo de temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C y hasta 200 °C, para eliminar el historial térmico de cada una de las muestras. A está temperatura el material fue enfriado a 10 °C/min hasta 25 °C. Una nueva rampa de calentamiento de 10 °C/min (Calentamiento 2) fue aplicada al material, y de esta última curva se tomó la temperatura de transición vítrea del material. El tratamiento térmico fue aplicado en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min. El aparato utilizado fue un DSC 2920.

4.2.6.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los látex, fueron caracterizados mediante SEM, con la finalidad de observar la morfología de las partículas, las muestras se diluyeron en agua (0.01 g de los látex en 10 ml de agua destilada), de las cuales se puso una gota sobre pequeñas placas de silicio de 0.5 x 0.5 mm y se secaron en condiciones ambientales. Las muestras, fueron observadas directamente en un

microscopio electrónico de barrido (STEM) modelo JEOL JSM-7401F, usado en modo de detección de electrones secundarios en alto vacío (SEI), sin tratamiento adicional empleando 0.7 kV y 2.0 mm de distancia de trabajo.

4.3.-Determinación del AA presente en las partículas.

4.3.1.-Sintesis de partículas sin adición de DVB.

Para comprobar la presencia de ácido acrílico en las partículas, se prepararon miniemulsiones sin agente entrecruzante, con una mezcla de surfactantes, se utilizó el dodecil sulfato de sodio (SDS) de Alfa Aesar, sin purificación adicional y el NOIGEN RN10. Se pesaron 0.4 g de SDS y 0.7 g de NOIGEN RN10, los cuales se disolvieron en 24 g de agua destilada para formar la fase acuosa. De manera independiente, se pesaron 300 mg de HD. Como monómeros, se utilizaron el estireno (6 g) y el ácido acrílico (3 g), P(S-AA). Cabe mencionar que no se utilizó el DVB, para evitar el entrecruzamiento, para poder caracterizar mediante resonancia magnética nuclear (RMN ^{1}H y ^{13}C). Como iniciador, se utilizó el AIBN (0.1 g), para formar la fase orgánica. El procedimiento y condiciones de reacción, fue el mismo descrito en el apartado 4.1.2.

Las partículas que se obtuvieron, se caracterizaron mediante DLS, FT-IR, DSC y RMN de ^{1}H y ^{13}C.

4.3.1.1.-Resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C.

Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C, fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Ascend 400, utilizando como disolvente dimetilsulfóxido (C_2H_6SO) y un capilar con tolueno deuterado (C_7D_8) como referencia externa. La muestra se preparó de la siguiente manera:

En un tubo de resonancia de 5 mm de diámetro, con un capilar de tolueno deuterado como referencia externa, se pesaron 40 mg de polímero, enseguida se agregó >1 ml de dimetilsulfóxido y se puso a calentar a 100 °C, para disolver bien la muestra.

4.4.-Soporte del metaloceno en las partículas obtenidas mediante polimerización en miniemulsión.

La síntesis y soporte del aluminohidruro de zirconoceno se llevó a cabo bajo atmósfera inerte de *Argón*, de ultra-alta pureza (UAP), de Infra Air Products.

4.4.1.-Reactivos.

- *Argón*, de ultra-alta pureza (UAP), de Infra Air Products, se utilizó como se recibió, sin ningún tratamiento adicional.
- *Metilaluminoxano (MAO)*, de Sigma-Aldrich, solución al 10 % en peso en tolueno. Utilizado como "scavenger" y co-catalizador. El tolueno y el trimetilaluminio (TMA), presentes en la solución de MAO, fueron removidos mediante vacío y recolectados en una trampa, enfriada con nitrógeno líquido, se utilizó el MAO resultante en polvo.
- *Dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil) zirconio*, *$(n\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$*, al 98 % de Strem Chemicals, corresponde al metaloceno precursor del aluminohidruro de zirconoceno, el cual fue utilizado sin purificación adicional.
- *Hidruro de aluminio y litio, ($LiAlH_4$)*, de Sigma-Aldrich, solución 1.0 M en éter etílico, es el agente reductor del metaloceno para la formación del aluminohidruro correspondiente, el cual también fue utilizado sin purificación adicional.

4.4.2.-Purificación del tolueno, 1-hexeno e iso-octano.

Debido a que las impurezas próticas, pueden afectar al sistema catalítico, es muy importante que se tenga una alta pureza de los disolventes empleados durante la síntesis del metaloceno, el soporte del mismo, así como en la polimerización del etileno. Por tal motivo se han seguido rigurosos pasos para asegurar la pureza de los solventes los cuales se describen a continuación.

Una cantidad de disolvente (~1.5 L), se decantó en un matraz bola de 2 L, conteniendo ~10 g de $LiAlH_4$ y la solución se puso en reflujo durante 5 h, posteriormente se destiló a otro matraz bola con trozos de sodio, el cual nuevamente se refluyó por 6 h, finalmente, se destiló a un contenedor, donde fue almacenado bajo atmósfera de argón (Ar).

4.4.3.-Modificación de las partículas con MAO.

Una cantidad de 2 g de partículas PS-DVB-AA, se secaron en un matraz Schlenk, por 6 h a vacío. Posteriormente se suspendieron en 20 ml de tolueno previamente purificado.

En otro matraz Schlenk, se agregaron 2.6 g de MAO en polvo, los cuales fueron diluidos en 27 ml de tolueno.

Los dos matraces, cerrados y con atmósfera de Ar, conteniendo las partículas suspendidas y MAO con tolueno, fueron puestos en sonicación por espacio de 1 h, respectivamente, en un baño de ultrasonido, para redispersar y disolver cada mezcla.

Posteriormente se mezclaron las dos soluciones, en un solo matraz Schlenk colocado en un baño de agua-hielo (0 °C) y se calentaron a temperatura ambiente con agitación magnética durante 16 h.

Después de estar en contacto las partículas y el MAO, la mezcla fue filtrada bajo atmósfera inerte y las partículas se lavaron cuatro veces con porciones de 50 ml de tolueno, poniéndolo en agitación por 15 min después de cada adición. Al concluir los lavados, se secaron en vacío por 6 h. Los pasos anteriores fueron aplicados en cada uno de los sistemas catalíticos que se obtuvieron.

4.4.4.-Tratamiento de las partículas con metalocenos.

Se pesó 1 g (2.4×10^{-3} moles) de $(n\text{-}BuCp)_2ZrCl_2$, los cuales se disolvieron en 50 ml de éter etílico recién destilado, después la mezcla se enfrió en un baño de hielo y agua, por 15 min. Enseguida se adicionaron 5.47 ml (5.47×10^{-3} moles) de $LiAlH_4$ (1.0 M, en éter etílico), con lo cual, se observó la formación de un precipitado blanco. La mezcla se retiró del baño de hielo y se dejó en agitación por 30 min a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la solución se filtró para retirar los subproductos (LiCl y AlH_3). A la solución filtrada se le evaporó el éter etílico mediante vacío. En seguida, al precipitado de $(n\text{-}BuCp)_2ZrH_3AlH_2$, se agregaron 100 ml de tolueno, y se filtró la solución; y de esta solución, se utilizaron 25 ml para cada uno de los soportes del $(n\text{-}BuCp)_2ZrH_3AlH_2$.

Por separado se pesaron 2 g de partículas de látex tratadas con MAO, las cuales se suspendieron en 50 ml de tolueno y fueron redispersadas en el ultrasonido durante 30 min.

Posteriormente, la mezcla de $(n\text{-}BuCp)_2ZrH_3AlH_2$, se enfrió en un baño de hielo y agua. Enseguida, se agregaron las partículas de látex dispersas en tolueno; la mezcla se retiró del baño de hielo y se mantuvo en agitación por 15 h a temperatura ambiente, observando un cambio en el color de la solución de incolora de naranja a rojo. Al concluir este tiempo, el sólido se filtró y se lavó cuatro veces con 50 ml de tolueno, poniéndolo en agitación por 15 min después de cada adición. El polvo obtenido se secó a vacío por 12 horas, obteniendo un polvo colorido que varía entre colores del naranja al rojo.

4.4.5.-Determinación de Al y Zr presente en las partículas.

Los aluminohidruros soportados, se analizaron como muestras sólidas, mediante espectrometría de plasma ICP (acoplamiento inductivo), con lo cual se obtuvo el porciento en peso de aluminio y zirconio para cada uno de los soportes preparados.

4.5.-Polimerización de etileno.

Cada una de las reacciones se realizaron bajo las mismas condiciones, utilizando atmósfera de Ar, reactivos y procedimientos descritos a continuación.

4.5.1.-Reactivos.

- *Etileno,* al 99.98 % de pureza, grado CP Infra Air Products.
- *Tri-isobutil aluminio (TIBA),* de Sigma-Aldrich, solución al 25 % en peso en tolueno (1 M), utilizado como "scavenger" en la polimerización.
- *Iso-octano y tolueno, 1-hexeno y MAO,* se utilizaron como se mencionó en los apartados 4.4.1 y 4.4.2

4.5.2.-Características del reactor.

Las reacciones de polimerización de etileno se llevaron a cabo en un reactor Parr con vaso de acero inoxidable con capacidad de 600 mL, provisto con un sistema que controla la temperatura, y la agitación, con entrada de flujo de etileno, argón y una bomba para aplicar vacío. Además de estar equipado con un software (National Instrument LabView), para registrar cada una de las temperaturas del reactor, así como el flujo de consumo de etileno durante la reacción.

4.5.3.-Acondicionamiento del reactor.

El vaso metálico del reactor se secó a 127 °C en una estufa durante 14 h, después se montó en el cabezal y se llevó a cabo el curado a una temperatura de 90 °C durante 1 h, una vez curado el reactor, se bajó la temperatura del reactor hasta 70 °C, a la cual se llevará a cabo la reacción. Al estabilizarse la temperatura del reactor, se purgó la línea de etileno tres veces; posteriormente, se cargó con 200 ml del disolvente seleccionado (tolueno ó iso-octano) y el reactor se presurizó a 0.29 MPa (42 psi) con etileno; cuando se saturó el reactor de etileno, se disminuyó la presión de etileno a 0.13 MPa (20 psi), y se inyectaron 2 ml de tri-isobutil aluminio (TIBA) "scavenger", como purificador del medio (del disolvente y el monómero disuelto en el disolvente). El TIBA se dejó reaccionar por 30 min a 70 °C.

Por otro lado, en un matraz Schlenk se pesó una cantidad determinada de sistema catalítico (tablas 5-5, 5-7 y 5-9), la cual se suspendió en 4 ml de tolueno, y se ultrasónico por 30 min para redispersar las partículas del catalizador. Una vez transcurrido este tiempo se agregó la cantidad necesaria de MAO (al 10 % en peso en tolueno) para establecer una determinada relación molar de Al/Zr (tablas 5-5, 5-7 y 5-9).

4.5.4.-Polimerización.

Las partículas con el catalizador soportado, fueron activadas con MAO adicional, y se introdujeron al reactor, disminuyendo la presión, para poder inyectar, utilizando una jeringa con seguro (lock). Posteriormente, la presión de etileno se fijó a 0.29 MPa (42 psi), a una temperatura de 70 °C y se agitó a 500 rpm durante 1 h (figura 4-1).

Concluido el tiempo de reacción, se suspendió la alimentación de etileno, el calentamiento y el reactor se despresurizó, se continuó con la agitación, hasta que el reactor llegó a temperatura ambiente.

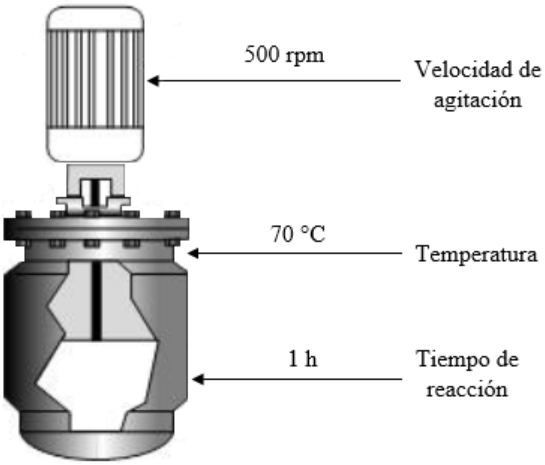


Figura 4-1. Condiciones de reacción para la polimerización de etileno.

La reacción se desactivó adicionando 20 ml de metanol acidificado al 10 % en volumen con HCl concentrado. El polímero se filtró, se lavó varias veces con metanol y se secó en una estufa de vacío por 20 h. La actividad catalítica (AC) se determinó dividiendo el peso de polietileno obtenido en cada polimerización por los moles de Zr y el tiempo de reacción (ecuación 4-2).

(Ecuación 4-2) $$AC = \frac{\left({}^{kg\ de\ PE}/_{hora}\right)}{mol\ de\ Zr}$$

El material de vidrio, que se utilizó se dejó en contacto con una solución de hidróxido de potasio (KOH) en etanol, por 2 horas, para después neutralizarse en una cuba de ácido nítrico (HNO_3), durante una hora, posteriormente el vaso se enjuagó con agua destilada y se secó en el horno a una temperatura de 150 °C, durante 14 horas.

4.5.5.-Reacciones de copolimerización de etileno con α-olefina.

Las copolimerizaciones, fueron llevadas a cabo, de la misma manera que las homopolimerizaciones, sólo que al momento de adicionar el TIBA, también se adicionó 1 gramo de comonómero, 1-hexeno (1.48 ml); posteriormente, se realizó la misma metodología empleada en la homopolimerización hasta el final de la reacción. Estos copolímeros, se caracterizaron igual que los homopolímeros.

4.6.-Caracterización de los polietilenos obtenidos.

4.6.1.-Determinación de la densidad.

4.6.1.1.-Densidad de masa aparente.

Para todas las determinaciones se utilizó un recipiente graduado (10 ml) y tarado, el cual se llenó con la muestra de PE y se determinó el peso del polímero que se necesita para llenar ese volumen determinado.

4.6.1.2.-Densidad por columna de gradiente.

La densidad específica de los polímeros, se determinó mediante el método de columna de gradiente, siguiendo la norma ASTM-D-1505.[45]

En primer lugar, se llenó una columna de 1 metro de largo y 5 cm de diámetro con una mezcla de alcohol isopropílico (A) y agua destilada desgasificada (B), con densidades de 0.79 y 1 g/cm^3 respectivamente y se llevó a cabo a temperatura ambiente ~ 20 ºC. La prueba consistió en mezclar los dos líquidos, como se muestra en la figura 4-2, a un flujo de 10 ml/min, para asegurar la formación del gradiente de densidades.

Una vez generado el gradiente, se introdujeron esferas como estándares, con diferentes densidades, de forma lenta para no romper el gradiente, después, se realizó una gráfica de alturas contra densidad, con la cual, se obtiene una curva de densidad y se determina el coeficiente de correlación (R^2); el cual debe ser mayor a 0.95, para considerar que las mediciones se encuentran en el intervalo de densidades para el HDPE.

Una vez obtenido el gradiente, se prepararon películas delgadas ~1 mm, de cada polímero en prensas hidráulicas PHI 90914 a 200 °C, cuidando de que no tuvieran burbujas de aire presentes, las cuales afectan el cálculo de la densidad. Una vez formada la película, se cortaron pequeñas muestras, las cuales, se introdujeron en la columna, esperando un tiempo máximo de dos horas para tomar las lecturas de las alturas correspondientes de las muestras, para cada polietileno, la medición, se realizó tres veces.

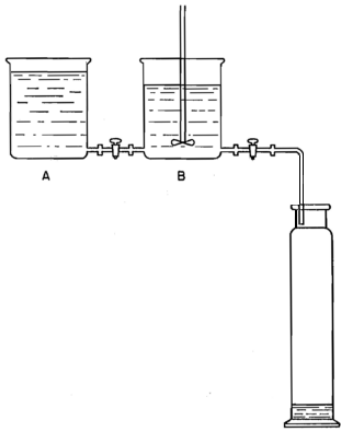


Figura 4-2. Preparación de la columna de gradiente.

Para calcular las densidades, de cada una de las muestras, se utilizó la ecuación 4-3.

(Ecuación 4-3) $$f(x) = a + \frac{(x-y)*(b-a)}{(z-y)}$$

Donde:

- x = Distancia en cm de la muestra, de alguna esfera de referencia.
- a y b = Densidades de las esferas usadas como estándares (donde quedo la muestra) en g/ml.
- y, z = Distancias de las dos esferas de referencia (a y b) en cm.

4.6.2.-Análisis térmico.

4.6.2.1.-Análisis termo gravimétrico (TGA).

Pequeñas muestras de los PE obtenidos (~5 mg), fueron colocadas en un porta muestras de platino y sometidas a rampas de calentamiento de 10 °C/min partiendo de temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C y hasta 600 °C, en atmósfera de nitrógeno, el flujo de nitrógeno fue de 50 ml/min. El equipo empleado fue el TGA Q500.

4.6.2.2.-Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las muestras de PE (~5 mg), fueron sometidas a rampas de calentamiento (Calentamiento 1) de 10 °C/min partiendo de temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C, hasta 200 °C, para eliminar su historial térmico. A está temperatura el PE fundido fue enfriado a 10 °C/min hasta 25 °C. Una nueva rampa de calentamiento de 10 °C/min (Calentamiento 2) fue aplicada al material, de la cual se tomaron las temperaturas de fusión y las entalpías de fusión para la

determinación del porcentaje de cristalinidad. Los tratamientos térmicos fueron aplicados en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min. El equipo utilizado fue un DSC 2920. El porciento de cristalinidad (Xc %) se obtuvo mediante el cociente del cambio en la entalpía de fusión de la muestra, entre el cambio en la entalpía de fusión de un cristal ortorrómbico perfecto de PE, (290 J/g)[46] por 100 (ecuación 4-4).[26]

(Ecuación 4-4) $$Xc\ \% = \frac{\Delta H}{\Delta H^*}\ X\ 100$$

$\Delta H^* = 290$ J/g

4.6.3.-Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los polietilenos, fueron caracterizados mediante SEM, con la finalidad de observar y comparar la morfología de cada uno de ellos, las muestras se diluyeron en metanol, las cuales se pipetearon, sobre un portaobjetos y se secaron en condiciones ambientales en una caja Petri, para evitar la contaminación de las muestras con polvo. Las muestras, fueron observadas directamente en un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo TOPCON SM-510, usado en modo de detección de electrones secundarios en alto vacío (SEI), sin tratamiento adicional, empleando 15 kV.

4.6.4.-Difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXD).

Las muestras más representativas de los polietilenos obtenidos, fueron caracterizadas, mediante un difractómetro de rayos-X Turbo RX Siemens D 5000, utilizando un amperaje de 25 mV y un voltaje de 35 Kv. El tamaño de paso utilizado fue de 0.06 y el tiempo de paso de 3 s y un 2θ de 10-100. El grado de cristalinidad (Xc %), se obtuvo procesando los difractogramas en el software XRD Evaluation Diffract plus Release 2000, instalado en la computadora conectada al equipo. Con el cual se determinaron las áreas, bajo la curva de las muestras analizadas, registrando el área total (AT) de la muestra (área cristalina + el área amorfa) y el área cristalina (AC) de el cociente entre el área cristalina y el área total, multiplicado por 100, se obtiene el grado de cristalinidad (ecuación 4-5).

(Ecuación 4-5) $$Xc\ \% = \frac{AC}{AT}\ X\ 100$$

4.6.5.-Cromatografía de permeación en gel. (GPC).

Los HDPE y LLDPE, obtenidos en este trabajo fueron caracterizadas mediante GPC de alta temperatura, en un cromatógrafo de permeación en gel Agilent PL-GPC 220, a 140 °C, acoplado con 3 columnas lineales. El detector que se utilizó, fue el de índice de refracción (IR).

Las muestras se prepararon en un vial, en el cual, se pesaron 20-25 mg de muestra, enseguida se agregaron 10 ml de 1, 2, 4-triclorobenceno (TCB) y se procedió a calentar la muestra a 170 ºC por 1 h. Terminado el tiempo de calentamiento la solución se pasó a un filtro de 0.45 μm para eliminar el material insoluble, posteriormente, se inyectaron 200 μl de cada muestra, en el cromatógrafo mencionado anteriormente.

La curva de calibración fue construida con base en 10 estándares de poliestireno (PS), cuyos pesos moleculares varían desde 1950 hasta 3,250,000 (g/mol) los cuales fueron preparados bajo las condiciones mencionadas.

4.6.6.-Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN de ^{13}C, fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Ultrashield 500 plus, utilizando como disolvente tetracloro etano ($C_2H_2Cl_4$) anhídro al 99 % y un capilar con tolueno deuterado (C_7D_8) como referencia externa. La muestra se preparó de la siguiente manera:

En un tubo de resonancia de 5 mm de diámetro, con un capilar de tolueno deuterado como referencia externa, se pesaron 40 mg de polímero, enseguida se agregó ~1 ml de $C_2H_2Cl_4$ y el tubo se puso a calentar a 100 °C, para disolver bien la muestra. Los espectros fueron obtenidos en el equipo, a una temperatura de 100 °C.

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de éste trabajo se discuten iniciando con la preparación de los soportes poliméricos, y su caracterización. Posteriormente se analizarán y discutirán los resultados del soporte del complejo aluminohiduro de zirconoceno, su caracterización y las pruebas de polimerización y copolimerización de etileno. Finalmente, los resultados se compararán con los trabajos previamente reportados en el uso de soportes poliméricos de poliestireno con otros surfactantes polimerizables en la heterogenización de aluminohidruros de zirconocenos.

5.1.-Preparación de las partículas del soporte (PS-DVB-AA).

Se seleccionó el método de polimerización en miniemulsión, para la obtención del soporte, debido a que se buscaba obtener partículas, en un intervalo de 50-500 nm, los cuales corresponden a los tamaños de partícula que se obtienen por este tipo de polimerización en heterofase. Además, se requería utilizar bajas concentraciones de surfactante, ya que los residuos de estos compuestos pueden afectar al sistema catalítico en la polimerización de etileno.

En la síntesis de las partículas, que se emplearon como soportes de metalocenos, se utilizaron diferentes surfactantes polimerizables comerciales, dos de carácter aniónico (HITENOL BC) y dos de carácter no iónico (NOIGEN RN), los cuales no habían sido utilizados anteriormente para la preparación de soportes PS-DVB-AA. Las estructuras de cada uno de los surfactantes polimerizables, se muestran en la figura 5-1. Los surfactantes muestran la longitud de cadenas de polióxido de etileno, con 10 y 30 unidades repetitivas ($-CH_2-CH_2-O-$) y la terminación iónica con sulfonato de amonio (figura 5-1a), o una terminación neutra de hidroxilo (figura 5-1b), con la finalidad de estudiar los efectos estéricos y electrostáticos en el soporte del metaloceno, que pueden repercutir en la morfología del polietileno y copolímeros de etileno final obtenidos.

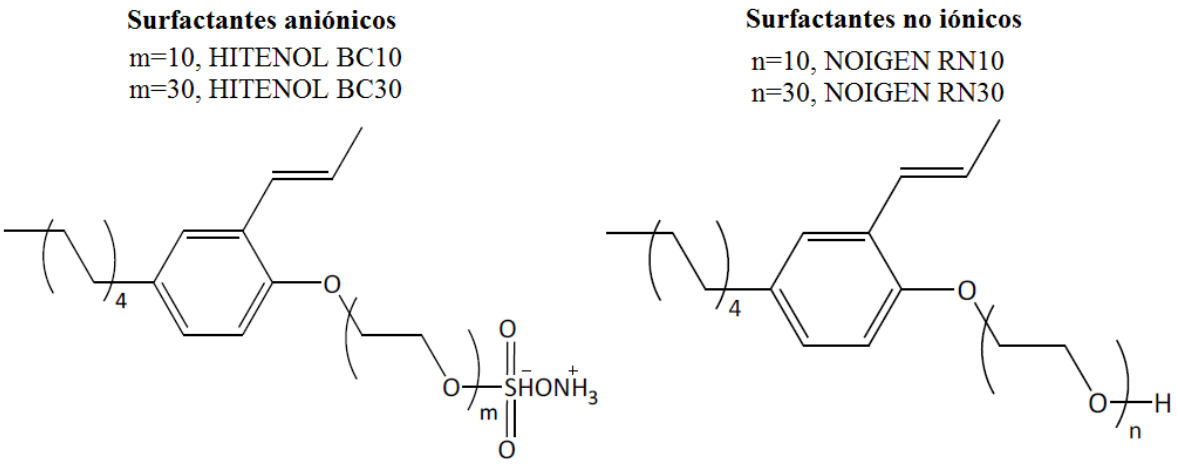


Figura 5-1. Estructura de los surfactantes polimerizables utilizados.

La CMC para el surfactante polimerizable iónico HITENOL BC10, es de 0.9 g/L, mientras que para el surfactante polimerizable no iónico NOIGEN RN10, es de 0.67 g/L, cabe resaltar que no se lograron determinar las CMC, para los surfactantes HITENOL BC30 y NOIGEN RN30, sin embargo, la CMC tiende a disminuir al aumentar el número de cadenas de óxido de etileno,[47] por lo cual en este trabajo se llevaron a cabo polimerizaciones en miniemulsión por encima de la CMC para cada uno de los surfactantes utilizados.

Como ya ha sido reportado en la síntesis de éste tipo de soportes[4–6,48] es importante estabilizar las partículas permanentemente, utilizando surfactantes del tipo HITENOL BC y NOIGEN RN cuyas cadenas queden unidas covalentemente a las partículas de (PS-DVB-AA). La reacción de polimerización por miniemulsión en presencia de un surfactante polimerizable del tipo HITENOL BC y la obtención de las partículas para soporte, preparadas en éste trabajo se representan en la figura 5-2. En esta figura se representa también la formación de una estructura tipo micela, conteniendo en el centro o núcleo de la partícula el polímero entrecruzado de PS-DVB-AA, y en la coraza o superficie de la misma, las cadenas de diferentes tamaños de polióxido de etileno, provenientes de los surfactantes polimerizables, como el HITENOL BC, con terminación iónica del grupo sulfonato de amonio.

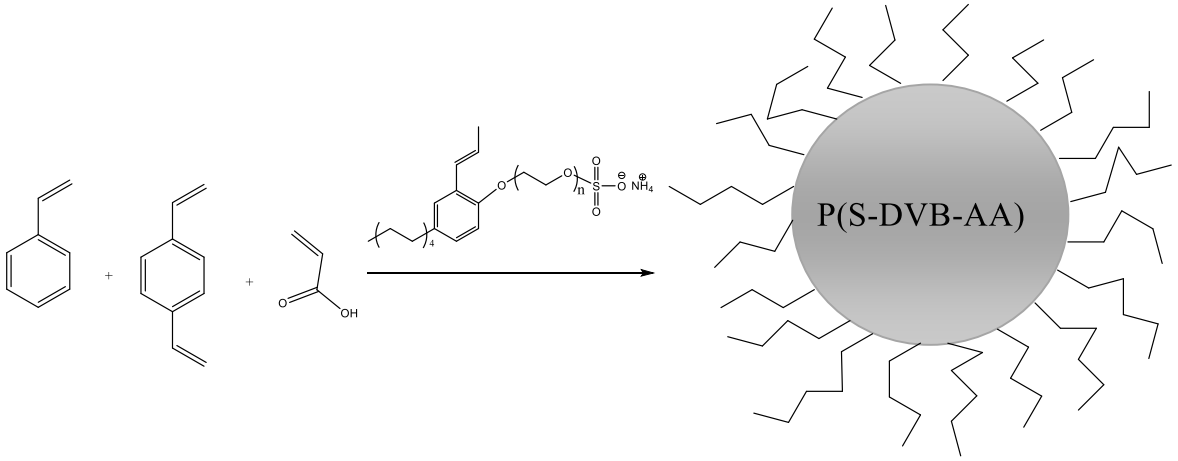


Figura 5-2. Preparación del soporte polimérico PS-DVB-AA.

Para cada tipo de partícula preparada con los dos tipos de surfactantes polimerizables, se utilizaron diferentes iniciadores de carácter hidrófobo, para la serie HITENOL BC, se utilizó el 2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo) (V59)[49] y para la serie NOIGEN RN, el 2,2'-azobis (2-metilpropionitrilo) (AIBN). En todas las partículas se adicionó ácido acrílico como comonómero funcional, con la finalidad de incrementar ligeramente la polaridad del soporte, e inducir su afinidad con el sistema catalítico en la heterogenización del mismo.

En la tabla 5-1, se resumen las condiciones de polimerización en miniemulsión y las características de los látex obtenidos, con los diferentes surfactantes. Los látex fueron caracterizados por dispersión de luz para obtener el diámetro promedio de partícula y determinar su potencial Z, los sólidos de los látex dializados y liofilizados fueron caracterizados por FTIR para comprobar su composición química. Por microscopía de SEM, se determinó también el tamaño promedio de partícula, la dispersidad de tamaños, y se comprobó su morfología esférica. El comportamiento térmico de las partículas sólidas se estudió por DSC, cuyos resultados se muestran también en la tabla 5-1

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 5-1, se obtuvieron miniemulsiones estables, formando partículas poliméricas, para los surfactantes de la serie HITENOL BC, a diferencia de las miniemulsiones llevadas a cabo con los surfactantes de la serie NOIGEN RN, donde no se pudieron obtener miniemulsiones estables con contenidos de ácido acrílico mayor del 1%. Las reacciones llevadas a cabo con 3% en peso de ácido acrílico, mostraron la formación de soluciones espesas, difíciles de filtrar y sin una buena repetibilidad, por lo

cual se tuvo que disminuir la cantidad de ácido acrílico hasta el 1%, para el NOIGEN RN30, mientras que para el NOIGEN RN10, no se lograron obtener miniemulsiones estables aún en ausencia de ácido acrílico, por este método.

Tabla 5-1. Características promedio de los látex obtenidos.

Surfactante	AA (%)	Contenido sólidos (%)	Coágulos (%)	Tg (°C)	Potencial Z (mV)	DP SEM (nm)	DP Dispersor (nm)	DTP* Dispersor
HITENOL BC30	3	21.58 ± 0.3	0.868 ± 0.3	113.05 ± 3	(-)47.9 ± 2.3	59.06 ± 2.5	61.9 ± 2	0.48 ± 0.1
HITENOL BC10	3	21.57 ± 0.4	0.7367 ± 0.2	113.57 ± 3	(-)53.4 ± 2.9	54.02 ± 1.4	54.5 ± 3.4	0.46 ± 0.24
NOIGEN RN30	1	21.99 ± 1.4	0.5623 ± 0.2	89.46 ± 1	(-)20.7 ± 1.9	84.26 ± 11	150.9 ± 7.8	0.61 ± 0.4
NOIGEN RN10	-	-	-	-	-	-	-	-

*DTP= Dispersión de tamaño de partícula.

En algunos reportes, sobre el efecto del uso de diferentes surfactantes de carácter iónico y no iónico, [32,44,49,50] como el dodecil sulfato de sodio (SDS) y el LUTENSOL AT (50 u 80), se ha comparado el efecto iónico en las partículas que se obtienen, donde, en la mayoría de los artículos reportan que utilizando una misma concentración en peso de surfactante, se obtendrá un diámetro de partícula mayor, con el uso del surfactante de carácter aniónico; sin embargo, al comparar la concentración molar de los surfactantes, se encontró que la concentración del SDS es mayor en comparación con la del LUTENSOL AT, debido al mayor peso molecular de esta molécula, lo cual afecta considerablemente el tamaño de la gota, caso contrario a lo que ocurre en los experimentos llevados a cabo en este trabajo, donde ambas concentraciones molares de los surfactantes polimerizables con el mismo número de unidades repetitivas de polióxido de etileno, son muy parecidas ([HITENOL BC30]: 5.3 x 10^{-4} moles y [NOIGEN RN30]: 5.6 x 10^{-4} moles).

Hecht y colaboradores,[51] estudiaron el efecto de estos mismos surfactantes (SDS y LUTENSOL AT50), en la polimerización en miniemulsión de PMMA, utilizando como iniciador el V-59, en la cual observaron, que para cada uno de los sistemas se formaron oligómeros en la fase continua; sin embargo, debido a la diferencia en las características de adsorción para cada surfactante, donde el SDS presenta un bajo equilibrio de adsorción, se tiene, una rápida adsorción y desorción del surfactante, el cual puede reaccionar con los oligómeros que pueden formarse en la fase continua y de esta manera favorecer la nucleación

homogénea. Por el contrario el LUTENSOL AT, presenta una lenta adsorción y desorción, lo cual propicia una menor salida de radicales desde la gota, con lo cual los oligómeros que se encuentran en la fase continua, tienden a incorporarse a la gota, antes de precipitarse y formar nuevas partículas.

Landfester y colaboradores,[49] realizaron experimentos, donde sintetizaron partículas de (PS-AA), mediante polimerización en miniemulsión y compararon el efecto de diferentes surfactantes de carácter no iónico (LUTENSOL AT50) y de carácter iónico (SDS), donde observaron que para el surfactante LUTENSOL AT, cuando se incrementaba el contenido de AA (<3% en peso), el sistema se volvía viscoso, el diámetro de partícula disminuía y ocurría una separación de fases causada por la coagulación del AA, debido a que se encontraba una alta cantidad de monómero hidrófilo en la fase continua, además de que el surfactante no iónico, no provee la suficiente estabilidad estérica, debido a que las cadenas de óxido de etileno del LUTENSOL AT interaccionan con el grupo carbonilo del AA. Bajo estas condiciones, las fuerzas estéricas y electrostáticas que estabilizan las partículas disminuyen, con lo cual las partículas se encuentran más cerca una de la otra, resultando en la coalescencia de éstas y en la coagulación del sistema. En lo que respecta a los resultados que obtuvieron con el surfactante de carácter iónico, cuando se incrementaba el contenido de AA (hasta 20% en peso), el sistema se mantuvo estable, además de no observarse un cambio muy significativo en el diámetro de partícula. Esto debido a que la entrada y salida de especies hacia la gota, es menor en látex estabilizados estéricamente, como el sistema con LUTENSOL AT, que en látex estabilizados electrostáticamente, como el sistema que contiene SDS, además de que al ser un surfactante de mayor peso molecular, esto forma una región viscosa alrededor de la partícula, con lo cual se incrementa el contenido de ácido acrílico en la fase continua, el cual afecta la estabilidad en el látex.

Si se usa una alta concentración de AA, se fomenta la formación de pequeños dominios en la partícula, los cuales son ricos en grupos iónicos, entonces ocurre una competencia entre las cadenas anfifilicas de poliácido acrílico y las del surfactante no iónico, la presencia de estos dominios, le brinda una pequeña estabilización electrostática a una pequeña parte de la partícula, promoviendo su separación para estabilizarse de una manera más favorable.

Aunque siempre existe un equilibrio entre la cantidad de AA, dentro y fuera de la gota de monómero, al tenerse una gran cantidad de AA, comienza a polimerizar fuera de la gota, adquiere un carácter anfifílico y se traslada a la interface, lo cual propicia la formación de una "corona", alrededor de la partícula, con los grupos carboxilos orientados hacia la fase acuosa, con una estructura tipo núcleo coraza, este efecto fue reportado por Muñoz y colaboradores.[52]

Por otro lado, el incorporar AA a las partículas, favorece la actividad catalítica del sistema metaloceno, debido a que se incrementa la polaridad en el medio de reacción, con lo cual se mejora la disociación iónica de la especie activa, lo que genera una mayor cantidad de sitios activos y favorece la coordinación de la olefina.[53]

5.2.- Caracterización de los látex.

5.2.1.-Contenido de sólidos y coágulos.

En la tabla 5-1 se resumen las características promedio de los látex, que se obtuvieron con diferentes surfactantes. En cuanto al contenido de sólidos, se obtuvieron porcentajes similares, para cada uno de los látex, entre el 21-24 % de sólidos, ya que se eliminó la cantidad de agua presente en el sistema; cabe mencionar que la parte de los sólidos incluye iniciador, surfactante polimerizable, así como el copolímero preparado. Con el contenido de sólidos, se pudo determinar la conversión para cada uno de los experimentos, con resultados de ~90 %, es decir, la mayor parte del monómero polimerizó, formando parte de las partículas.

En relación al contenido de coágulos, se observaron bajos contenidos, es decir que casi no se formaron aglomerados durante la reacción. Cabe resaltar que para el surfactante NOIGEN RN30 se obtuvo una menor cantidad de coágulos, debido a que se utilizó una menor proporción de AA, que tiende a formar aglomerados debido a su carácter hidrofílico.

5.2.2.-Diámetro promedio de partícula determinado por dispersión de luz (DLS).

Mediante el análisis de los látex por dispersión de luz, se determinó el tamaño promedio de las partículas. Para la serie de reacciones, donde se utilizó el HITENOL BC, se obtuvieron distribuciones de tamaño de partícula más estrechas (0.4 ± 0.2) y diámetros de partículas

(Dp) pequeños (54.5 y 62 nm, con HITENOL BC10 y HITENOL BC30, respectivamente), en comparación con el de NOIGEN RN30 (151 nm), esto se atribuyó al carácter iónico de la serie HITENOL BC, ya que su terminación sulfonato puede interaccionar con las cadenas de óxido de etileno, con lo cual se desorienta la parte hidrófoba de la molécula y se desfavorece la interacción entre la cadena alifática y la cadena nonil del tensoactivo generando partículas más pequeñas.[54]

Ahora bien, si comparamos entre la series de reacciones con diferentes HITENOL BC, se observa que a medida que se incrementa la longitud de la cadena de polióxido de etileno, se incrementa el Dp, debido a que son moléculas de mayor tamaño y forman una capa más viscosa alrededor de la partícula, lo cual dificulta la difusión de especies a través de las gotas, por lo cual queda más monómero dentro de ellas y el tamaño de las partículas tiende a aumentar.

5.2.3.-Potencial Z.

Con la determinación del potencial Z, se midió el carácter iónico de las partículas, para observar el comportamiento del coloide, tanto en la superficie del mismo, como en las fuerzas de atracción-repulsión entre ellos.

Los valores del potencial Z de las miniemulsiones, preparadas con los diferentes surfactantes polimerizables, se muestran en la tabla 5-1, en la cual podemos observar que para los surfactantes HITENOL BC 10 y 30, se obtuvieron mediciones de ~-50mV (milivolts), mientras que para el surfactante NOIGEN RN30 ~-20 mV. Los látex que se prepararon con los surfactantes iónicos muestran buena estabilidad, con valores del potencial Z, menores de -25mV, lo cual señala la literatura,[55] como valores en los cuales se tiene una buena repulsión entre partículas para evitar el efecto de coagulación, mientras que los látex preparados con el surfactante no iónico, muestran valores mayores, por lo que puede ocurrir la coagulación de las gotas. Ahora bien, si se comparan las dos familias de surfactantes utilizados, se puede comprobar, que los surfactantes de carácter iónico muestran una mejor estabilidad, debido a su carga (negativa), la cual, es considerablemente mayor (más del doble), que los surfactantes neutros, debido a que las interacciones electrostática ejercen un mayor efecto que las interacciones estéricas. Por otro lado, además, la existencia de iones en la fase acuosa proveniente del surfactante remanente, afecta considerablemente el valor del potencial Z.[43]

Si comparamos la estabilidad de las miniemulsiones, preparadas con los surfactantes de la familia HITENOL BC, podemos observar que para el HITENOL BC10, se obtuvieron valores negativos más altos, ya que como tiene un menor peso molecular en comparación con el HITENOL BC30, esto ocasiona que la viscosidad alrededor de la partícula disminuya, con lo cual hay más adsorción y desorción de especies hacia la partícula, aumentando la cantidad de especies alrededor de ella, con lo cual la distancia entre la capa difusa y la capa de Stern aumenta, es decir el potencial Z.

Posteriormente se pasó a la purificación por diálisis de cada uno de los látex obtenidos con cada surfactante, en las cuales se monitoreó la conductividad eléctrica, hasta obtener la conductividad del agua pura (~1 μS), en un tiempo de tres semanas, para después poder ser utilizadas como soportes; sin embargo, antes de realizar el proceso de heterogenización, se analizaron mediante FT-IR, TGA, DSC y SEM.

5.2.4.-Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

En las figuras 5-3 a 5-5, se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos, de las partículas preparadas con cada surfactante, donde se pueden observar las bandas características, de los compuestos presentes en el terpolímero. En la tabla 5-2, se muestran las señales características, con su respectiva correspondencia del terpolímero PS-DVB-AA, las cuales se asignaron de acuerdo a lo reportado en la literatura.[56,57]

Tabla 5-2. Señales de las bandas en FT-IR, para los terpolímero PS-DVB-AA.

Absorbancia cm^{-1}	**Correspondencia**
2922	Estiramiento C-H (metilos)
2850	Estiramiento C-H (metilenos)
1450	Flexiones C-H (metilenos)
3025	Estiramiento C-H (anillo aromático)
1660 y 1490	Estiramiento C=C (anillo aromático)
1950-1750	Señales sobretonos (aromáticos sustituidos)
Dos señales 690 y 770	Flexiones C-H (aromáticos monosustituidos)
800-860	Flexiones aromáticos (p-disustituidos)
1730	Estiramiento grupo carbonilo (C=O)
3440	Enlace O-H
1350 y 1250	Torsión y estiramiento (C=O)
1110	Estiramiento C-O (éteres)

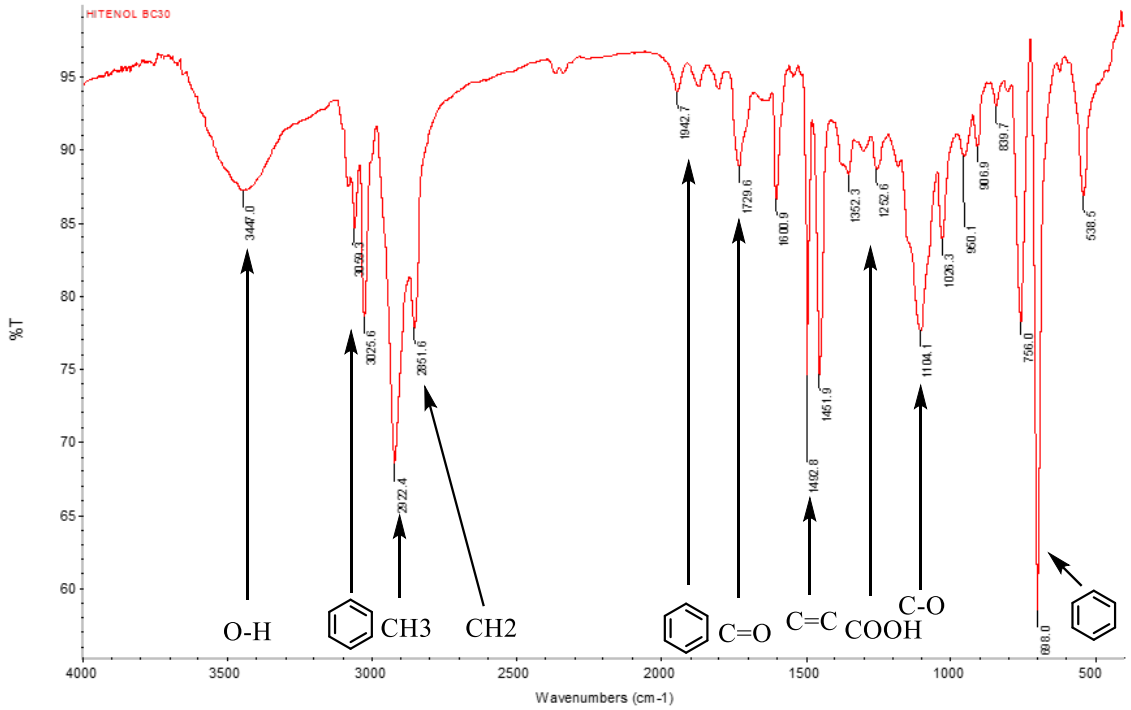


Figura 5-3. Espectro infrarrojo de las partículas elaboradas con el surfactante HITENOL BC30.

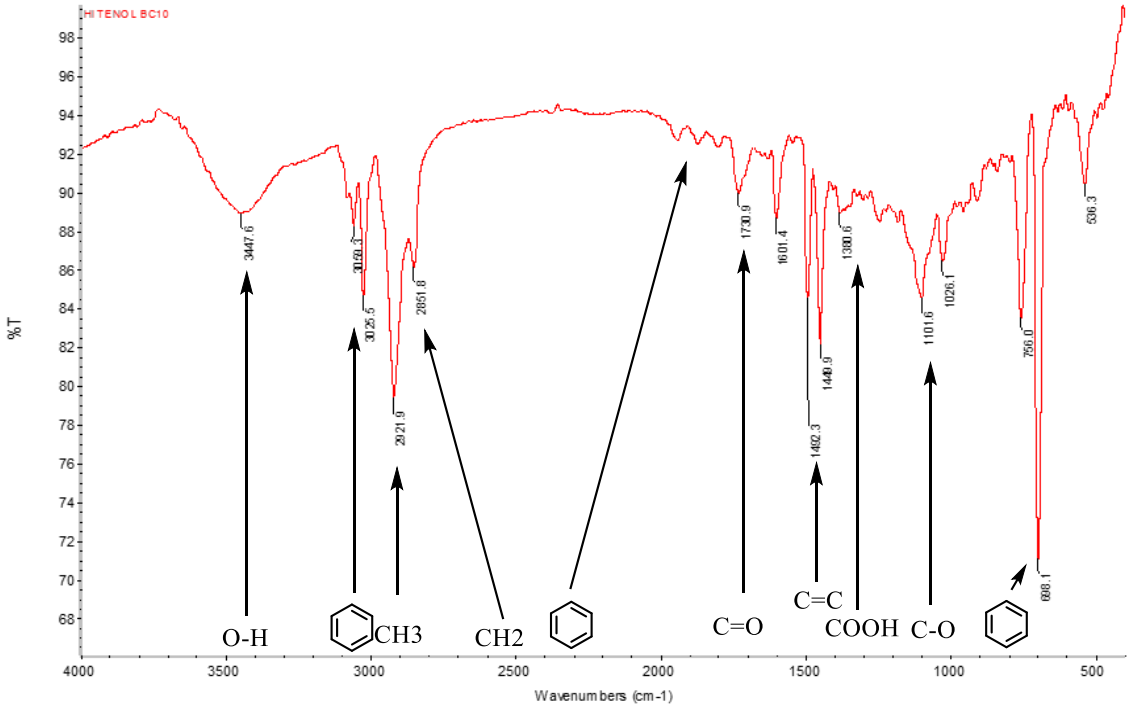


Figura 5-4. Espectro infrarrojo de las partículas elaboradas con el surfactante HITENOL BC10.

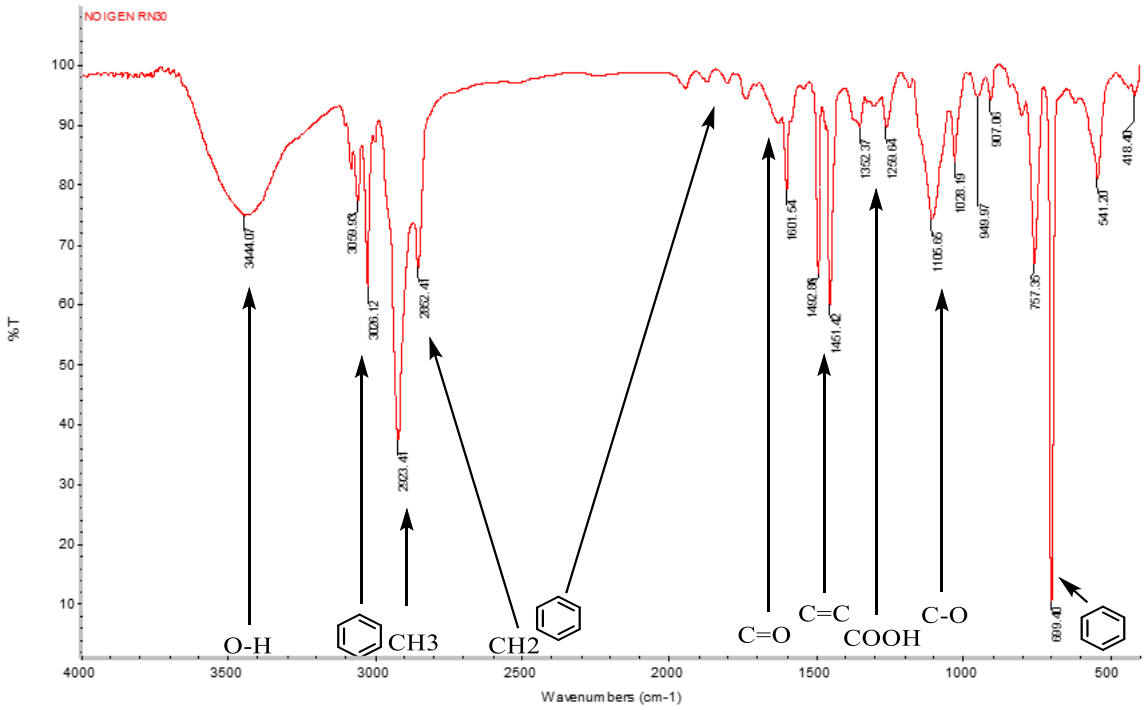


Figura 5-5. Espectro infrarrojo de las partículas elaboradas con el surfactante NOIGEN RN30.

Las señales observadas, por espectroscopía infrarroja, de los tres tipos de partículas corresponden a terpolímeros de PS-DVB-AA, lo cual coincide con la composición química esperada, útil para el soporte de los sistemas catalíticos; sin embargo, otra propiedad importante, es la estabilidad térmica de las partículas, las cuales se comprobaron mediante el análisis térmico de las mismas.

5.2.5.-Análisis térmico.

5.2.5.1.-Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termo gravimétrico (TGA).

El análisis térmico se llevó a cabo para comprobar la estabilidad química y térmica de las partículas, la cual es importante debido a su aplicación posterior, como soporte de sistemas catalíticos, ya que es necesario el contacto con deferentes disolventes, como el tolueno e iso-octano, además de que serán expuestas a temperaturas de 70 °C en la polimerización del etileno.

Los resultados de las temperaturas de transición vítrea (Tg) que se obtuvieron para cada una de las partículas, se muestran en la tabla 5-1, donde se observa, que para la serie HITENOL

BC, se obtuvo una Tg de ~113 °C, mientras que para la serie NOIGEN RN, se obtuvo una Tg de ~90 °C, las cuales son temperaturas adecuadas, para llevar a cabo la polimerización de etileno (70 °C).

En la figura 5-6, se muestran los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC), de las partículas preparadas con cada surfactante a) HITENOL BC30, b) HITENOL BC10, c) NOIGEN RN30, donde se observan Tg mayores a las Tg del PS (~100 °C) para las partículas obtenidas con HITENOL BC, debido a que se cuenta con una mayor cantidad de ácido acrílico, así como al grado de entrecruzamiento esperado por la presencia del DVB. Sin embargo, para las partículas obtenidas con NOIGEN RN30, se obtuvieron Tg menores a las Tg del PS, debido al tipo de surfactante con el que se prepararon, el cual polimerizó con el terpolímero PS-DVB-AA.

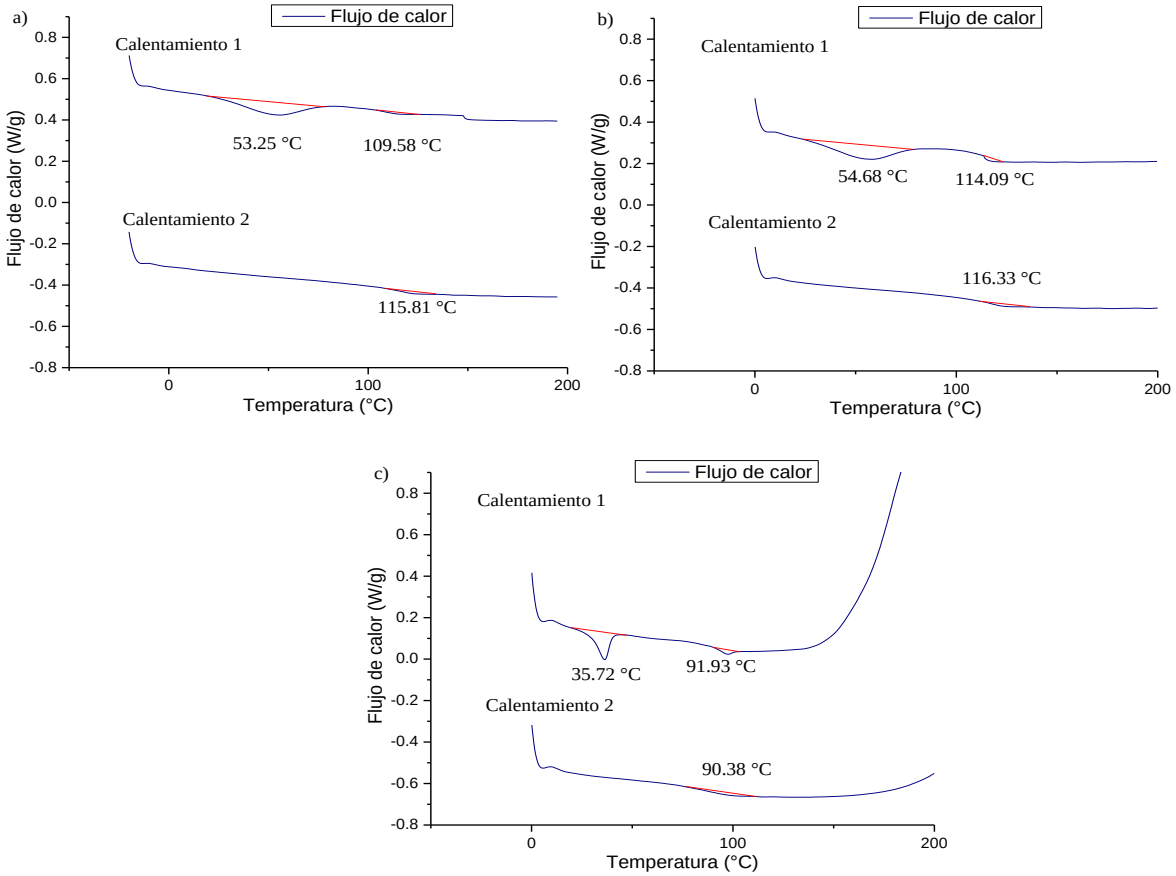


Figura 5-6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las partículas sintetizadas a) HITENOL BC30, b) HITENOL BC10 y c) NOIGEN RN30.

En la figura 5-7, se muestra el termograma del análisis de TGA, que se obtuvo de las partículas preparadas con el surfactante HITENOL BC10 (se obtuvieron termogramas muy similares para cada una de las partículas preparadas con los diferentes surfactantes), en el cual se puede observar la presencia de agua (8.21 %), debido, probablemente a que los grupos aniónicos presentes, son muy afines a la humedad, absorbiendo agua, mediante la formación de puentes de hidrógeno. También se logró confirmar las estabilidad térmica de las partículas a altas temperaturas, debido al entrecruzamiento, causado por el DVB, logrando alcanzar temperaturas de 402.2 °C ± 15, para las partículas sintetizadas con el uso de los surfactantes polimerizables HITENOL BC30, BC10 y NOIGEN RN30.

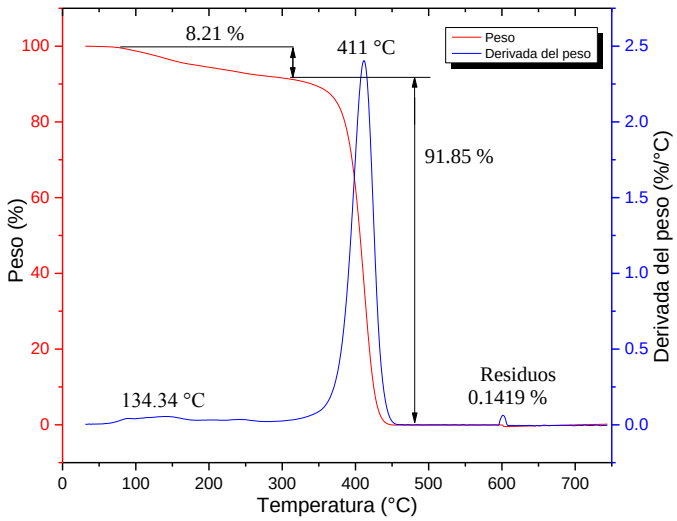


Figura 5-7. Análisis termo gravimétrico de las partículas sintetizadas con el surfactante HITENOL BC10.

5.2.6.-Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En las figuras 5-8 a 5-10 se presentan las micrografías obtenidas por SEM, para cada una de las partículas (serie HITENOL BC y serie NOIGEN RN) con lo cual, se comprobó la morfología esférica de los polímeros entrecruzados, sintetizados con los tres surfactantes polimerizables.

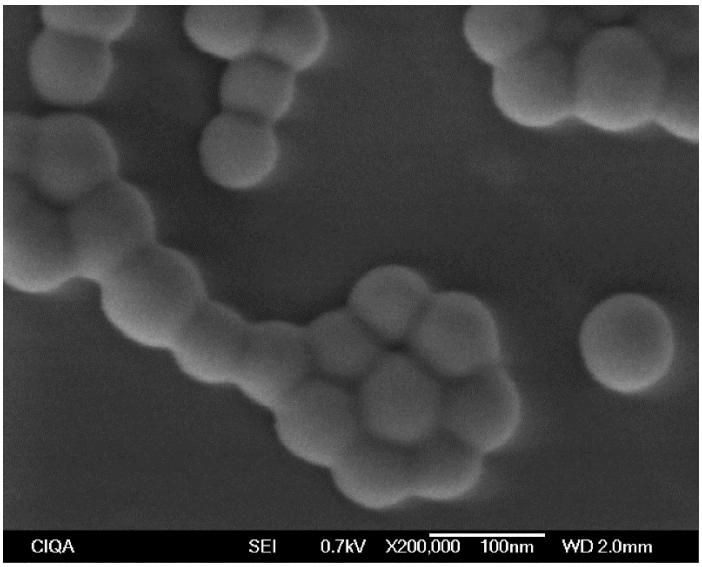


Figura 5-8. Partículas poliméricas PS-DVB-AA, preparadas con el surfactante polimerizable HITENOL BC30.

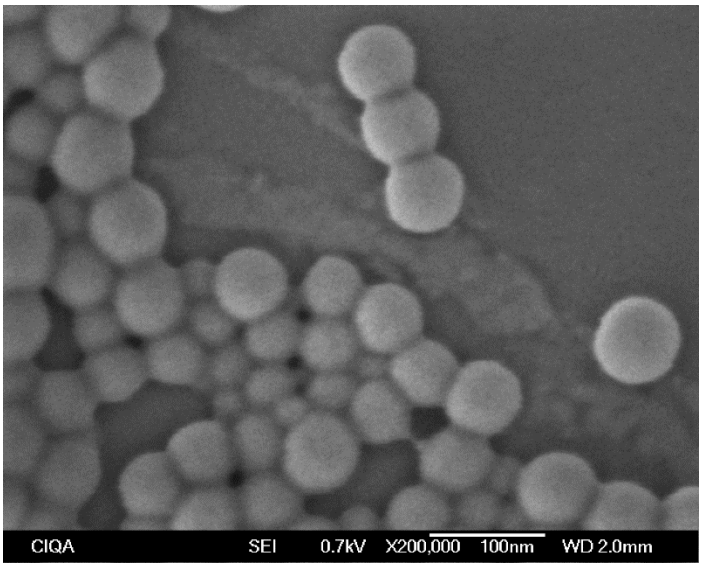


Figura 5-9. Partículas poliméricas PS-DVB-AA, preparadas con el surfactante polimerizable HITENOL BC10.

Como se reportó en la tabla 5-1, se realizó la determinación del diámetro promedio de partícula, midiendo el diámetro de ~400 partículas, para cada una de las formulaciones realizadas, utilizando un software computacional analizador de imágenes (ImageJ, programado en Java, desarrollado en el National Institutes of Health). Los resultados se pueden comparar con el tamaño promedio de partícula obtenido mediante dispersión de luz,

observando que para la serie HITENOL BC, no se tiene una diferencia significativa entre las dos técnicas de medición (>3 nm). Sin embargo en el caso de las partículas obtenidas con el surfactante NOIGEN RN, se puede observar un gran cambio en el Dp (<60 nm). Esto se atribuye, a que hay menos interacciones estéricas entre las partículas con surfactante no iónico, fomentando la formación de pequeños dominios en las partícula que contienen AA, promoviendo la separación de las gotas, para estabilizarse de una manera más favorable tal y como lo reportaron Landfester y colaboradores.[49] Además durante su preparación, se utilizó como iniciador el AIBN, de carácter menos hidrófobo, en comparación con el iniciador V-59, lo cual pudo favorecer que el poco monómero presente en la fase acuosa formara radicales, los cuales se estabilizan con los grupos polares del AA presente y el tensoactivo libre en la fase acuosa, lo que genera una distribución de tamaños de partícula más amplia que no se detectó por dispersión de luz. Alduncin y colaboradores,[58] observaron este efecto al realizar polimerizaciones en miniemulsión de estireno, a las mismas condiciones, variando el tipo de iniciador, los cuales contaban con diferentes solubilidades en la fase acuosa.

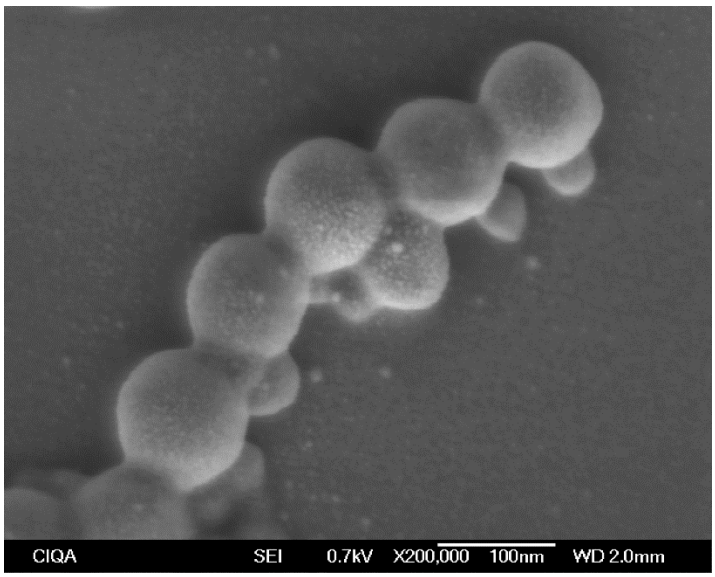


Figura 5-10. Partículas poliméricas PS-DVB-AA, preparadas con el surfactante polimerizable NOIGEN RN30.

5.3.-Síntesis de partículas solubles de PS-AA. Comprobación de la incorporación del AA.

Se prepararon partículas poliméricas solubles en DMSO, de estireno y ácido acrílico (PS-AA), en relación en peso (66.6:33.3), en ausencia del material entrecruzante DVB, para comprobar la presencia de AA dentro de las partículas poliméricas, mediante FT-IR y resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C, debido a que este monómero es hidrofílico, con lo cual, se propicia su polimerización fuera de la gota y la formación de coágulos.

Las partículas preparadas anteriormente con AA, fueron difíciles de estabilizar con el surfactante no iónico (NOIGEN RN). Por lo cual, se realizaron polimerizaciones en miniemulsión, con un alto contenido de AA, para obtener partículas poliméricas, utilizando una mezcla de surfactantes: NOIGEN RN10 y SDS (surfactante iónico). Bajo estas condiciones, se obtuvieron miniemulsiones más estables, en comparación a las miniemulsiones preparadas únicamente con NOIGEN RN10. Lo anterior, puede ser atribuido a la presencia del surfactante SDS, el cual por su carácter aniónico ayuda a estabilizar las miniemulsiones,[49] aún con altas concentraciones de ácido acrílico. Las principales propiedades de las partículas obtenidas, se pueden observar en la tabla 5-3, donde se muestra que se tiene un alto contenido de sólidos de 28 %, con una conversión de 83 %, menor a las obtenidas utilizando únicamente surfactantes polimerizables, debido a la alta concentración de AA, el cual aun estando estabilizado por la presencia del grupo aniónico, tiende a polimerizar fuera de la gota; en éstos experimentos se determinó un diámetro de partícula promedio mediante dispersión de luz de 163 nm y una Tg de 98.6 °C, la cual disminuyó en comparación con las Tg obtenidas utilizando como surfactantes el HITENOL BC 10 y 30 (Tabla 5-1, 113 °C). Estas diferencias en las Tg se pueden atribuir al tipo de surfactante polimerizable utilizado (NOIGEN RN10).

Tabla 5-3. Características promedio de los látex PS-AA.

Surfactantes	Contenido sólidos (%)	Conversión (%)	DP DLS (nm)	Tg (°C)
SDS - NOIGEN RN10	28.32	83.4	163	98.6

Los resultados de la caracterización química de las partículas de PS-AA, que se obtuvieron de los espectros de FT-IR y RMN de ^{1}H y ^{13}C, se muestran en las figuras 5-11, 5-12 y 5-13,

respectivamente, donde se observan las señales características de ácido acrílico. En la figura 5-11, las señales muestran una mayor intensidad, en comparación con las mostradas en los espectros FT-IR del apartado 5.2.4, una banda intensa en 1706 cm^{-1}, correspondiente a la vibración del grupo carbonilo C=O, una banda ancha en 3444 cm^{-1}, que corresponde al estiramiento O-H y dos bandas en 1242 y 1352 cm^{-1}, que correspondientes a la torsión y estiramiento del carboxilo.[57]

En la figura 5-12, se muestra el espectro de RMN de ^{1}H, donde se observa una banda en 12 ppm, característica de los hidrógeno de los grupos carboxilos COOH, las bandas entre 7.5-6.5 ppm, corresponden a las señales de los hidrógenos de anillos aromáticos, las señales que se muestran por debajo de 3 ppm, corresponden a los hidrógenos de los alcanos saturados (CH_3, CH_2, CH), las cuales varían dependiendo de sus grupos vecinos, mientras que la señal en 3.5 ppm es característica del tipo de solvente utilizado (DMSO-d6).[56]

En la figura 5-13, se muestra el espectro de RMN de ^{13}C, donde se observa una banda en 177 ppm, característica de los carbonos de grupos carboxilos COOH, las bandas entre 150-125 ppm, corresponden a las señales de los carbonos de anillos aromáticos, la banda en 140 ppm, corresponde a los carbonos del anillo aromático unidos al enlace C-O del surfactante polimerizable, mientras que la banda en 70 ppm, corresponde a carbonos unidos a heteroátomos, en este caso al enlace C-O, presentes en las cadenas de polióxido de etileno del surfactante, las señales que se muestran por debajo de 65 ppm, corresponden a alcanos saturados (CH_3, CH_2, CH), las cuales pueden variar, dependiendo de sus grupos vecinos, mientras que la señal en 40 ppm, correspondiente al DMSO-d6 utilizado como solvente.[56]

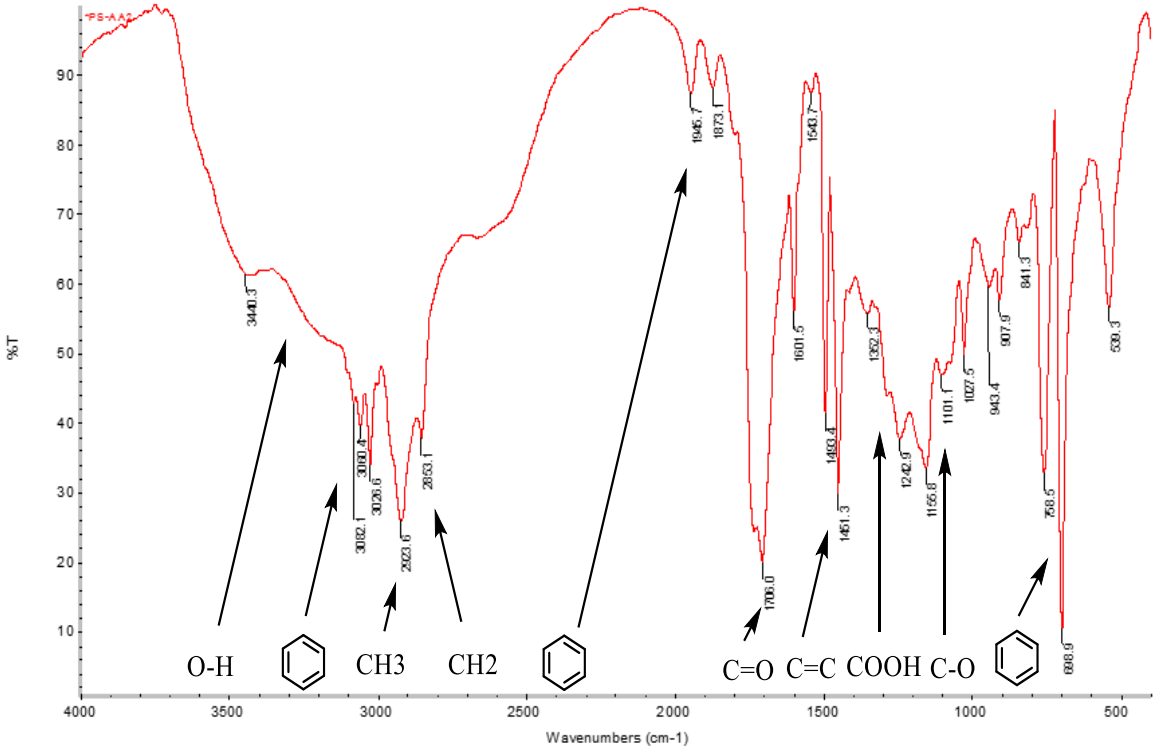


Figura 5-11. Espectro de infrarrojo de las partículas de PS-AA.

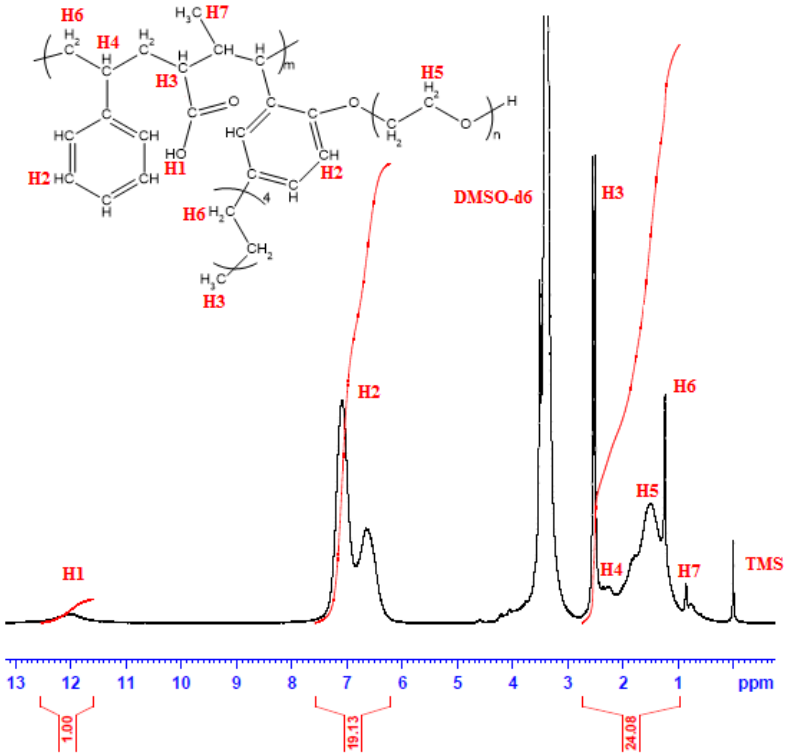


Figura 5-12. Espectro RMN de ^{1}H, de las partículas de PS-AA, DMSO-d6.

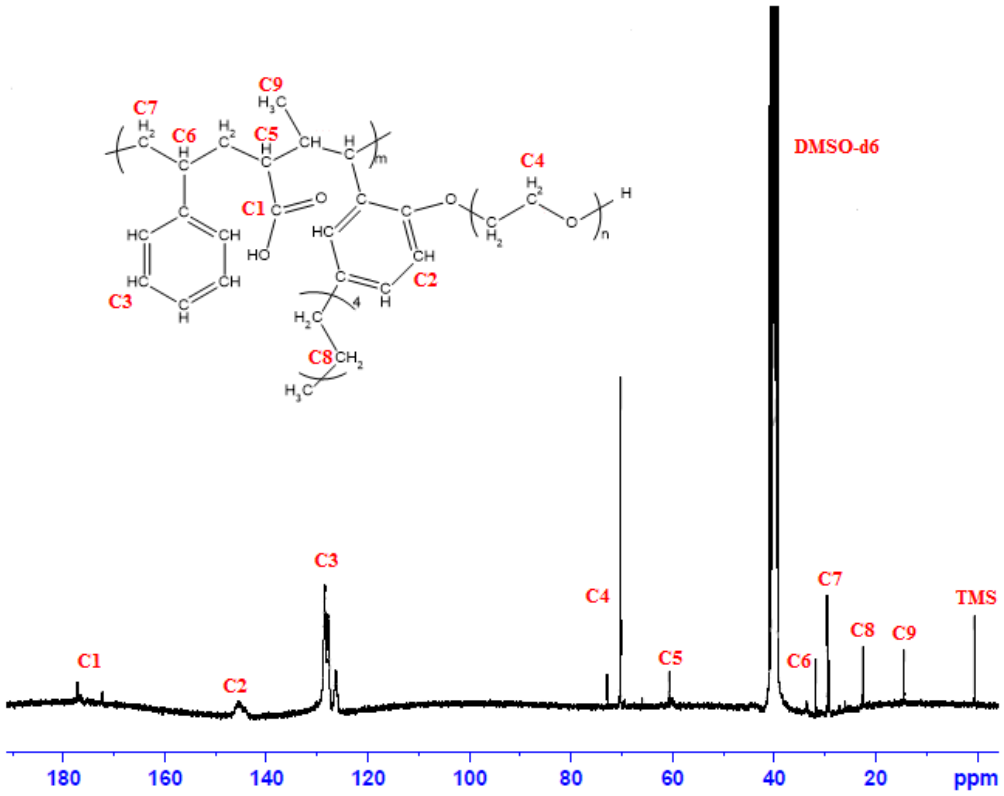


Figura 5-13. Espectro RMN de ^{13}C, de las partículas de PS-AA, DMSO-d6.

De acuerdo a los resultados que se obtuvieron en la caracterización química, fue posible comprobar que el ácido acrílico, si se incorporó a las partículas de PS, tal como se esperaba; debido a las altas conversiones que se obtienen, se puede asumir que la mayor parte de este, se encuentra dentro de las partículas, aún en experimentos realizados a bajas concentraciones iniciales, como en las partículas de PS entrecruzado, que se prepararon para ser utilizadas como soportes de los sistemas catalíticos en la polimerización de etileno.

5.4.-Soporte del metaloceno en las partículas de PS-DVB-AA, obtenidas mediante polimerización en miniemulsión.

Después de la síntesis y caracterización de los látex, se seleccionaron partículas para ser probadas como soportes de metalocenos. El metaloceno que se utilizó como catalizador, es un complejo aluminohidruro de zirconoceno ($(n\text{-}BuCp)_2ZrH_3AlH_2$), y los látex que se seleccionaron como soportes poliméricos, fueron tres lotes de partículas con diferentes

longitudes de cadenas de polióxido de etileno, y terminación iónica, preparados con HITENOL BC30 (con treinta cadenas de óxido de etileno, y terminación aniónica de sulfonato de amonio), HITENOL BC10 (con 10 cadenas de óxido de etileno, y terminación aniónica de sulfonato de amonio) y NOIGEN RN30 (con treinta cadenas de óxido de etileno, y terminación hidroxilo). Los tres látex fueron dializados, para eliminar el surfactante libre que pudiera quedar remanente, y posteriormente fueron liofilizados, para eliminar el agua de las reacciones. Las partículas obtenidas de los látex, fueron redispersadas en tolueno, fueron modificadas con MAO y posteriormente con el aluminohidruro de zirconoceno (figura 5-14), siguiendo el procedimiento utilizado en soportes inorgánicos como la sílice,[3,59,60] utilizando ultrasonido, para su mejor redispersión y modificación.

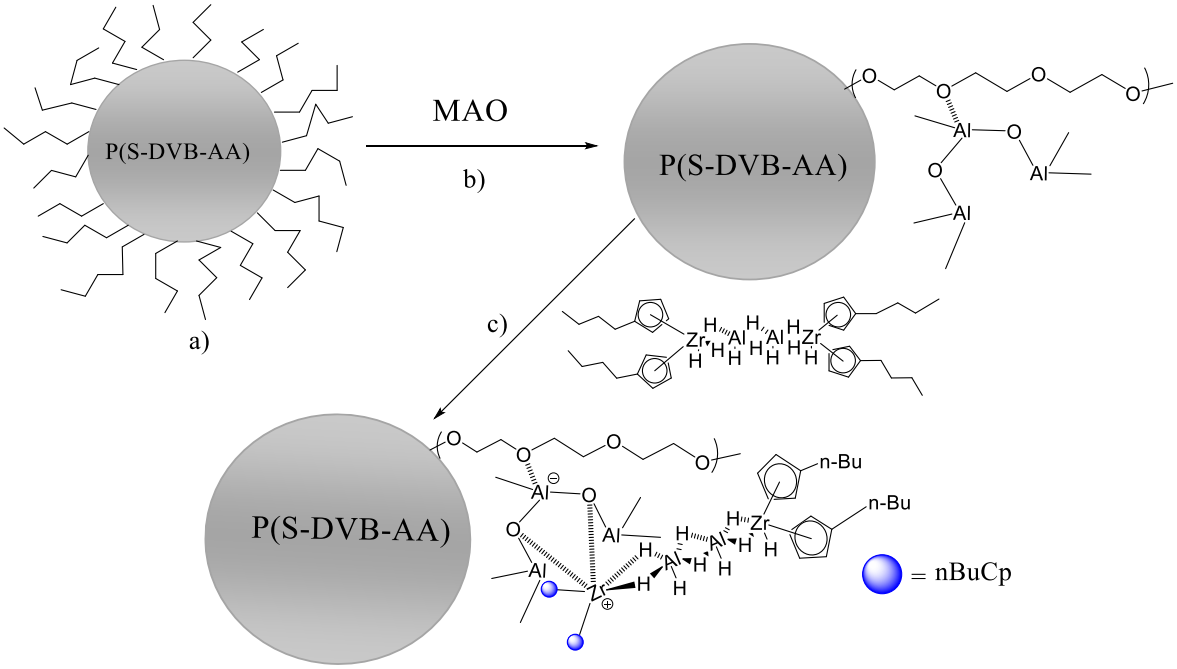


Figura 5-14. Preparación del catalizador soportado a) partícula de PS-DVB-AA, b) modificación con MAO y c) soporte del $(n\text{-}BuCp)_2ZrH_3AlH_2$.

Los aluminohidruros soportados en partículas poliméricas fueron caracterizados por absorción atómica (ICP) para determinar el contenido de Al y Zr en porciento en peso de la muestra total. Las características y resultados de la modificación de las partículas provenientes de los látex se muestran en la tabla 5-4.

Tabla 5-4. Características de los látex seleccionados para la inmovilización del complejo (n-BuCp)$_2$ZrH$_3$AlH$_2$ y resultados de ICP del soporte.

Reacción	Surfactante	AA (%)	DP DLS (nm)	Al (%)	Zr (%)
R60	HITENOL BC30	3	61.3	15.6	1.65
R80	HITENOL BC10	3	55.1	13.04	1.86
R107	NOIGEN RN30	1	152.2	14.73	1.85

Como se mencionó anteriormente, las partículas obtenidas con el surfactante iónico HITENOL BC30 y BC10 lograron estabilizarse con contenidos de AA mayores al 1%, mostrando tamaños de partícula promedio de 55.1 y 61.3 nm, a diferencia, de las partículas obtenidas con el surfactante no iónico (NOIGEN RN) cuyas miniemulsiones no pudieron ser estabilizadas con un contenido de AA mayor al 1%, produciendo partículas de mayor tamaño (152.2 nm).

El contenido de Al y Zr calculado por ICP para cada lote de partículas soportadas con el aluminohidruro de zirconoceno, mostró porcentajes muy similares a los obtenidos en los soportes típicos de sílice porosa. Cabe señalar que las concentraciones del metal de transición (Zr), recomendadas en los soportes se reportan entre 1 y 2% en peso. [61]

5.5.-Polimerización de etileno.

Se realizaron diferentes experimentos preliminares, variando la concentración de catalizador, así como la relación Al/Zr (para la activación del sistema con MAO), para establecer las condiciones con las cuales se obtuviera una mejor actividad catalítica. Con base a éstas pruebas preliminares se determinó utilizar concentraciones molares de Zr entre 3 x 10^{-6} a 4 x 10^{-6} y relaciones Al/Zr de 500 – 2000**.** Posteriormente, se realizaron las pruebas de polimerización con cada lote de partículas modificadas, bajo condiciones similares, para su comparación.

5.5.1.- Polimerizaciones con el catalizador nBuCp$_2$ZrH$_3$AlH$_2$/MAO, soportado en partículas de PS-DVB-AA con HITENOL BC30 como surfactante polimerizable.

Los resultados de las polimerizaciones y copolimerizaciónes, que se llevaron a cabo con el sistema nBuCp$_2$ZrH$_3$AlH$_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA, preparadas con

el surfactante HITENOL BC30, se muestran en la Tabla 5-5. Para este catalizador, se obtuvieron altas actividades catalíticas de 2670 kg PE/(mol Zr*h) con una relación Al/Zr de 1550. Por otra parte se agregó el 10 % en peso de comonómero (1-hexeno), con respecto al peso de polietileno obtenido sin comonómero (blanco) con el cual, se obtuvieron actividades catalíticas de 1300 kg PE/(mol Zr*h).

Tabla 5-5. Resultados de las polimerizaciones y copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno, obtenidos con el $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA con surfactante HITENOL BC30.

Rxn	Rep	Catalizador (g)	Zr (mol*10^{-6})	Al/Zr	Comonómero	Actividad (kg PE/(mol Zr* h))	Đ (Mw/ Mn)	Mw (g/mol)
1[a]	1	0.0611	1.11	500	-	880	2.14	81400
2[a]	2	0.0414	6.83	800	-	1280	3	106800
3[a]	1	0.0236	3.90	1400	-	1860	3.71	114500
4[a]	2	0.02115	3.83	1550	-	2670	1.81	132600
5[a]	1	0.0314	5.68	500	-	560	-	-
6[a]	3	0.0209	3.78	1550	1-HEXENO	1300	3.18	100400
7[b]	1	0.0192	3.47	1550	-	2140	1.66	109600

*Rep= repeticiones, $T_{reacción}$ = 70 °C, $t_{reacción}$ = 16 h, $v_{agitación}$ = 500 rpm, solvente ([a]iso-octano, [b]tolueno)= 200 ml.

En la tabla 5-5, se observa, que a medida que se aumenta la relación Al/Zr, se incrementa la actividad catalítica; como era de esperarse, debido al incremento en la cantidad de MAO, obteniéndose mayores actividades catalíticas en una relación Al/Zr de 1550, la cual fue establecida como parámetro fijo en el estudio de todos los sistemas catalíticos, con la finalidad de comparar los efectos estéricos y electrostáticos de las cadenas de polióxido de etileno presentes en las partículas utilizadas como soportes.

La reacción 7 de la tabla 5-5, se realizó utilizando como disolvente, tolueno, en la cual se obtuvo una alta actividad catalítica de 2140 kg PE/(mol Zr*h), en comparación con la mayoría de las reacciones donde se utilizó iso-octano, lo cual puede ser atribuido al aumento en la polaridad del medio de reacción, con lo cual se mejora la disociación iónica del sistema, lo que genera una mayor cantidad de sitios activos y se facilita la coordinación, incrementando el consumo de monómero.[53]

Las muestras de polietileno, fueron caracterizadas, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), obteniéndose HDPE con pesos moleculares generalmente altos (132,600

g/mol) y copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno, con pesos moleculares de 100,400 g/mol, con dispersidades en un intervalo de 1.6-3.7 (tabla 5-5), valores característicos, para PE obtenidos mediante la catálisis por metalocenos.[5,61]

Generalmente en éste tipo de sistemas, al agregar una alfa-olefina e ir incrementado su concentración, la actividad catalítica tiende a incrementarse, la Tm del polímero disminuye, al igual que el Mw,[13] debido a las reacciones de transferencia de cadena al comonómero, reportado en diferentes reacciones de copolimerización.[62] La R-6 de la tabla 5-5 muestra los resultados de las reacciones de copolimerización de etileno y 1-hexeno, donde se puede observar una disminución del ~50 % de la actividad, comparado con las actividades mostradas en las homopolimerizaciones bajo condiciones similares. A diferencia de las copolimerizaciones llevadas a cabo con catalizadores soportados en otros tipos de soportes (inorgánicos)[63] en éste caso la actividad disminuye, lo cual puede ser efecto de las cadenas de polióxido de etileno en el medio de reacción. Por lo anterior, las reacciones de copolimerización tendrían que probarse a mayores relaciones Al/Zr en la activación, es decir a mayor concentración de MAO.

En la tabla 5-6, se presentan resultados de las propiedades de los polímeros obtenidos en las polimerizaciones descritas en la tabla 5-5, donde se utilizó el sistema catalítico estabilizado con el surfactante el HITENOL BC30. Los resultados de DSC, rayos X y densidad de masa, muestran valores de Tm, cristalinidad y densidad, característicos para polietileno de alta densidad, en el caso de las homopolimerizaciones y una disminución en los valores correspondientes, característicos de copolímeros lineales como el polietileno lineal de baja densidad, en el caso de las copolimerizaciones con 1-hexeno (R-6, tabla 5-6).

En la tabla 5-6 también, se observa un incremento en la densidad de masa aparente y una disminución en la densidad determinada por columna de gradiente para el HDPE obtenido en tolueno (R-7), en comparación con las densidades obtenidas en polietilenos sintetizados utilizando como disolvente el iso-octano.

En la tabla 5-6 también, se observa que las densidades de masa aparente calculadas para los diferentes polímeros mostraron valores muy bajos, comparados con los valores reportados para polietilenos obtenidos con sistemas catalíticos soportados en otro tipo de soportes (mayor a 0.3g/cc),[64] para el experimento R-7, donde se utilizó como solvente tolueno, se

observó un incremento en la densidad de masa aparente en comparación con los polietilenos sintetizados utilizando como disolvente iso-octano. Lo anterior puede ser atribuido a que éste material corresponde al experimento que mostró alta actividad, donde es común observar en éste tipo de polimerizaciones, que la morfología relacionada a la densidad de masa aparente, mejora con el aumento en la actividad catalítica, relacionado con el tipo de crecimiento de la partícula.[22]

Sin embargo, no es muy recomendado utilizar solventes aromáticos, debido a su toxicidad y a su dificultad para ser removido de los productos finales,[3] por lo cual, aunque se obtuvo una alta actividad, así como una mayor densidad de masa, se utilizara como solvente el iso-octano para los sistemas catalíticos. Por otro lado, la densidad específica del material (determinada por columna de gradiente), aunque disminuye de 0.97 a 0.96 g/cc comparando entre los experimentos llevados a cabo en iso-octano y en tolueno, el polímero se encuentra todavía en el rango de HDPE.

Tabla 5-6. Características de los polímeros y copolímeros de etileno y 1-hexeno, obtenidos con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA, utilizando como surfactante el HITENOL BC30.

Rxn	Comonómero	Tm (°C)	Xc DSC	Xc RAYOS X	Densidad de masa (g/ml)	Densidad columna de gradiente (g/ml)
3[a]	-	-	-	-	0.086	-
4[a]	-	133.28	70.82	84.09	0.0695 ± 0.01	0.97
5[a]	-	133.85	77.93	-	0.068	0.97
6[a]	1-HEXENO	126.35	49.87 ± 3.4	72.66	0.064 ± 0.003	0.95
7[b]	-	134.77	75.68	-	0.123	0.96

*$T_{reacción}$ = 70 °C, $t_{reacción}$ = 16 h, $v_{agitación}$ = 500 rpm, solvente ([a]iso-octano, [b]tolueno)= 200 ml.

En la figura 5-15, se muestra el comportamiento cinético de dos de las homopolimerizaciones que mostraron mayor actividad (R-4 y R-7) y la reacción de copolimerización (R-6), del lote de experimentos de la tabla 5-5. Las gráficas relacionan el consumo de etileno durante la polimerización, donde se registra el consumo de monómero a través de un flujómetro instalado entre el suministro de monómero y el reactor, lo cual es proporcional a la actividad del sistema catalítico. Para las polimerizaciones llevadas a cabo con el catalizador soportado en las partículas preparadas con el surfactante HITENOL BC30, del HDPE (R-4), copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno (R-6) en iso-octano y HDPE (R-7) utilizando como

solvente tolueno. En esta figura, se observa que se tiene un mayor consumo de etileno en los HDPE, así como una mayor actividad (tabla 5-5), caso contrario a lo que reportan diferentes investigadores,[26,62] en donde la actividad aumenta al incrementar la cantidad de comonómero, lo cual se puede atribuir a que en las copolimerizaciones, se incrementa la transferencia de cadena, lo cual ocurre en las polimerizaciones con catalizadores Ziegler Natta convencionales en polimerizaciones homogéneas.[65] Además se ha reportado que la actividad catalítica puede disminuir en las copolimerizaciones en bajas relaciones Al/Zr, en polimerizaciones heterogéneas.[53]

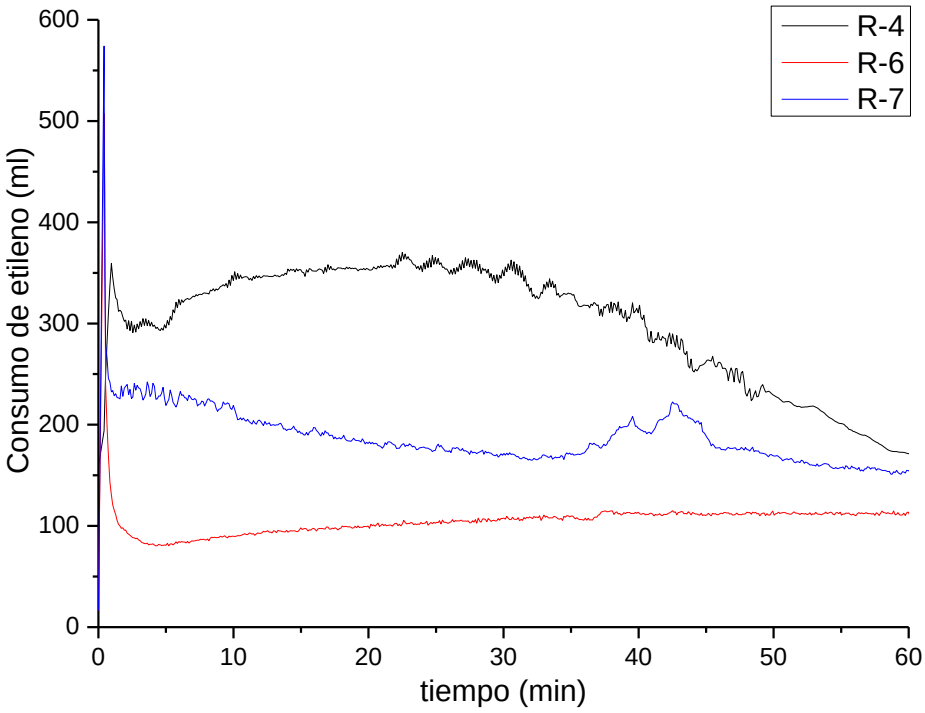


Figura 5-15. Consumo de etileno durante la polimerización con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en partículas de PS-DVB-AA/HITENOL BC30 R-4 (homopolimerización) y R-6 (copolimerización de etileno 1-hexeno) utilizando como solvente el iso-octano y R-7 (homopolimerización) utilizando tolueno como solvente.

5.5.2.-Polimerizaciones con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en partículas de PS-DVB-AA con HITENOL BC10 como surfactante polimerizable.

Los resultados de las polimerizaciones y copolimerizaciónes, que se llevaron a cabo con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA, preparadas

con el surfactante HITENOL BC10, se muestran en la tabla 5-7. Las condiciones de polimerización y copolimerización, se basaron en las polimerizaciones de los experimentos anteriores, llevadas a cabo con el HITENOL BC30 (tabla 5-5), donde se seleccionó una relación Al/Zr de 1550 para la activación de los sistemas soportados, después de varias pruebas preliminares. En las homopolimerizaciones de etileno, se utilizaron 15 mg de catalizador (3 x 10^{-6} mol de Zr), donde se logró obtener una actividad catalítica de 2400 kg PE/(mol Zr*h) con una relación Al/Zr de 1550; sin embargo para las copolimerizaciones, al igual que con el catalizador anterior (tabla 5-5), se obtuvieron menores actividades de 2100 kg PE/(mol Zr*h), a relaciones de Al/Zr de 1550. El mismo efecto de las cadenas de óxido de etileno puede estar teniendo lugar en éste sistema, disminuyendo la actividad en presencia del comonómero (1-hexeno).

Tabla 5-7. Resultados de las polimerizaciones y copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno, obtenidos con el $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA con surfactante HITENOL BC10.

Rxn	Rep	Catalizador (g)	Zr (mol*10^{-6})	Al/Zr	Comonómero	Actividad (kg PE/(mol Zr* h))	Đ (Mw/Mn)	Mw (g/mol)
8	2	0.02105	4.30	1380	-	1830	-	-
9	2	0.0152	3.10	1550	-	2400	1.6	94700
10	2	0.0267	5.45	500	-	1900	2.38	93900
11	3	0.01553	3.17	1550	1-HEXENO	2100	2.59	75100

*Rep= repeticiones, $T_{reacción}$ = 70 °C, $t_{reacción}$ = 16 h, $v_{agitación}$ = 500 rpm, solvente iso-octano = 200 ml.

Las muestras de polietileno, fueron caracterizadas, mediante GPC, obteniendo pesos moleculares altos de 94,700 g/mol, para el HDPE obtenido en las homopolimerizaciones y de 75,100 g/mol para el LLDPE obtenido de las copolimerizaciones, las dispersidades de las masas moleculares para todos los polímeros se calculó en un intervalo de 1.6-2.59 (tabla 5-7), característica de sistemas catalíticos basados en metalocenos. En el análisis de los resultados de la tabla 5-7, se observó el mismo comportamiento que con el $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA con surfactante HITENOL BC30, donde al agregar una olefina, la actividad catalítica tiende a disminuir, al igual que el Mw.

En la tabla 5-8, se muestran los resultados de las propiedades que se obtuvieron, para algunos polietilenos, obtenidos con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas estabilizadas, utilizando como surfactante el HITENOL BC10, donde se observan características similares a los polietilenos y copolímeros de etileno y 1-hexeno, obtenidos con el catalizador soportado en partículas estabilizadas con HITENOL BC30 (tabla 5-6). Se obtuvieron temperaturas de fusión características para HDPE, mientras que alrededor de 8 ^oC menores para los copolímeros, como era de esperarse, al igual que las cristalinidades calculadas por DSC y rayos X, donde también se observó una disminución en los copolímeros. La densidad obtenida por columna de gradiente, es ligeramente menor para los copolímeros, como era de esperarse por la incorporación de comonómero, aún en muy bajas concentraciones. Las densidades de masa aparente, la cual da indicios de la morfología de los polímeros, al igual que en con el catalizador anterior resultó ser muy baja para todos los polímeros y copolímeros; En éste caso la reacción no se llevó a cabo en tolueno, para comparar el efecto de la polaridad del medio de reacción.

Tabla 5-8. Características de los polímeros y copolímeros de etileno y 1-hexeno, obtenidos con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA, utilizando como surfactante el HITENOL BC10.

Rxn	Comonómero	Tm (°C)	Xc DSC	Xc RAYOS X	Densidad de masa (g/ml)	Densidad columna de gradiente (g/ml)
9	-	133.05	68.55	70.85	0.067	0.96
10	-	133.46	70.17	77.86	0.086	0.96
11	1-HEXENO	126.48	63.36 ± 6	73.06	0.0735 ± 0.011	0.95

*$T_{reacción}$ = 70 °C, $t_{reacción}$ = 16 h, $v_{agitación}$ = 500 rpm, solvente iso-octano= 200 ml.

En la figura 5-16, se muestran las curvas del consumo de etileno durante la polimerización, con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA, preparadas con el surfactante HITENOL BC10. Se compararon las reacciones de homopolimerización de etileno (R-9) y la reacción de copolimerización de etileno y 1-hexeno (R-11), en la cual se observa, un mayor consumo de monómero en la reacción de homopolimerización (HDPE), así como una mayor actividad catalítica (tabla 5-7), de la misma manera, a lo observado con el surfactante HITENOL BC30, lo cual se puede atribuir

a que en las copolimerizaciones, se incrementa la transferencia de cadena al comonómero (1-hexeno), debido a la mayor polaridad del medio, proveniente de los grupos polietiléneteres.

Si se comparan las actividades catalíticas para los sistemas obtenidos con los surfactantes polimerizables HITENOL BC30 y BC10 (tablas 5-5 y 5-7 respectivamente), se observa que se obtuvieron mayores actividades, para el sistema soportado en partículas que contiene el surfactante con mayor cantidad de unidades repetitivas de polióxido de etileno (HITENOL BC30, tabla 5-5); lo que puede ser debido a que el mayor número de grupos éteres, confiere mayor polaridad al medio de reacción, además de que estos grupos estabilizan mejor al par iónico aluminohidruro de zirconoceno/MAO ($nBuCp_2H_3AlH_2$/MAO). Una evidencia indirecta de la estabilidad del sistema catalítico, se refleja en los pesos moleculares de los polímeros producidos. A mayor estabilidad del catalizador, los pesos moleculares tienden a ser mayores, pues las cadenas poliméricas crecen en mayor proporción sin sufrir reacciones de transferencia, las cuales detienen el crecimiento de las cadenas poliméricas. Por otro lado, los estudios de Klapper y colaboradores señalan que al contar con una mayor cantidad de unidades de óxido de etileno, se presenta una mayor interacción con otras partículas presentes, lo cual ocasiona una lenta fragmentación del soporte catalítico; sin embargo, al tener una mayor longitud, presentan una mayor flexibilidad, lo cual permite una mayor difusión del monómero hacia los centro activos.[27]

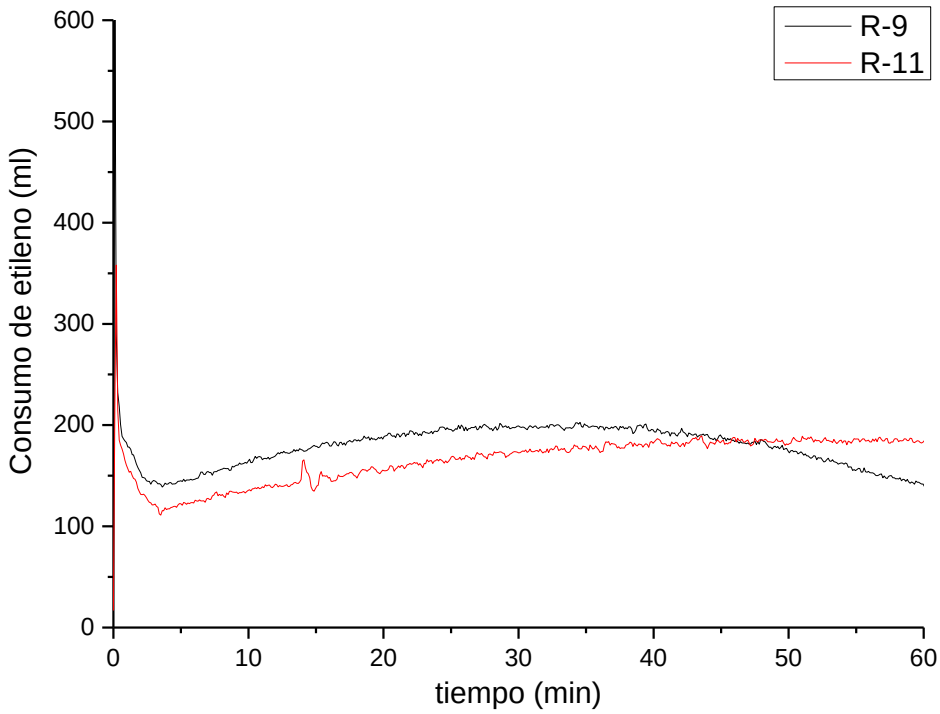


Figura 5-16. Consumo de etileno durante la polimerización con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en partículas de PS-DVB-AA/HITENOL BC10, R-9 (homopolimerización de etileno) y R-11 (copolimerización de etileno 1-hexeno).

5.5.3.- Polimerizaciones con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en partículas de PS-DVB-AA con NOIGEN RN30 como surfactante polimerizable.

Los resultados de las polimerizaciones y copolimerizaciones, que se llevaron a cabo con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en las partículas de PS-DVB-AA, preparadas con el surfactante NOIGEN RN30, se muestran en la tabla 5-9; las condiciones de polimerización y copolimerización, se basaron en las polimerizaciones de los experimentos anteriores, llevadas a cabo con la serie HITENOL BC, donde se utilizaron otras relaciones más bajas Al/Zr de 1250 y 500, con la finalidad de verificar el cambio en la actividad por la transferencia al Al (reduciendo el exceso), sin embargo, las actividades mostraron ser más altas a la relación Al/Zr de 1550.

En la tabla 5-9, se muestra la obtención de altas actividades catalíticas de 1300 kg PE/(mol Zr*h), utilizando 15 mg de catalizador (3×10^{-6} mol de Zr) y actividades de hasta 1940 kg PE/(mol Zr*h) utilizando 20 mg de catalizador (4×10^{-6} mol de Zr), en la

homopolimerización de etileno. Se observó que el incremento en la concentración de catalizador incrementó la actividad en las reacciones de homopolimerización, por lo cual se utilizó esta cantidad de catalizador en las copolimerizaciónes de etileno y 1-hexeno, donde se obtuvieron actividades catalíticas de 1640 kg PE/(mol Zr* h) a la misma relación Al/Zr de 1550. La disminución causada por la presencia del comonómero, puede atribuirse como en los casos anteriores, y en otros sistemas basados en metalocenos, a la transferencia de cadena al comonómero, sin embargo, con los presentes soportes poliméricos, conteniendo cadenas de polióxido de etileno, este efecto se ha visto incrementado, considerando que los grupos poliéteres incrementan la transferencia de cadena al comonómero, debido al aumento en la polaridad del medio.

Tabla 5-9. Resultados de las polimerizaciones y copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno, obtenidos con el $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA con surfactante NOIGEN RN30.

Rxn	Rep	Catalizador (g)	Zr (mol*10^{-6})	Al/Zr	Comonómero	Actividad (kg PE/(mol Zr* h))	Đ (Mw/ Mn)	Mw (g/mol)
12	1	0.0194	3.93	1250	-	1670	-	-
13	3	0.0158	3.19	1550	-	1300	2.07	107800
14	2	0.01955	3.97	1550	-	1940	3.49	94400
15	2	0.0274	5.56	500	-	780	1.16	124100
16	2	0.0192	3.89	1550	1-HEXENO	1640	2.22	75500

*Rep= repeticiones, $T_{reacción}$ = 70 °C, $t_{reacción}$ = 16 h, $v_{agitación}$ = 500 rpm, solvente iso-octano = 200 ml.

Los polietilenos, obtenidos en los experimentos descritos en la tabla 5-9, fueron caracterizados, mediante GPC, mostrando pesos moleculares altos, alrededor de 124,100 g/mol para los HDPE y pesos moleculares un poco más bajos, alrededor de 75,500 g/mol para los LLDPE, obtenidos en las reacciones de copolimerización con 1-hexeno. La dispersidad de las masas moleculares, mostraron dispersidades en un intervalo de 1.16-3.49 (tabla 5-9), característico de sistemas basados en metalocenos.

En la tabla 5-10, se muestran los resultados de las propiedades de algunos polietilenos, obtenidos con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA estabilizadas con el surfactante NOIGEN RN30, donde se observan características similares a las obtenidos con los anteriores sistemas catalíticos al agregar comonómero,

disminución de la Tm, y disminución de la densidad específica. La densidad de masa aparente también es similar a las determinadas en los polímeros obtenidos en los experimentos anteriores, también fue inferior a la observada para polietilenos obtenidos con sistemas comerciales (0.3 g/cc). [64]

Tabla 5-10. Características de los polímeros y copolímeros de etileno y 1-hexeno, obtenidos con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en las partículas de PS-DVB-AA, utilizando como surfactante el NOIGEN RN30.

Rxn	Comonómero	Tm (°C)	Xc DSC	Xc RAYOS X	Densidad de masa (g/ml)	Densidad columna de gradiente (g/ml)
13	-	132.83	68.72	73	0.078	0.96
14	-	-	-	77.15	0.08	0.97
15	-	133.61	69.7	-	0.09	-
16	1-HEXENO	125.99	57.4±.5	69.92	0.0865 ± 0.009	0.95

*$T_{reacción}$ = 70 °C, $t_{reacción}$ = 16 h, $v_{agitación}$ = 500 rpm, solvente iso-octano= 200 ml.

En la figura 5-17, se muestran las gráficas del consumo de etileno de la homopolimerización (R-14) y la copolimerización de etileno y 1-hexeno (R-16), con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en las partículas de PS-DVB-AA, preparadas con el surfactante polimerizable NOIGEN RN30. En la figura 5-17 se observa, un mayor consumo de etileno en la homopolimerización (R-14), así como una mayor actividad, calculada experimentalmente del peso del polímero obtenido (tabla 5-9), comparado con las copolimerizaciones (R-16). La disminución en la actividad catalítica por la presencia del comonómero igualmente puede ser atribuida a la menor estabilidad del sistema en presencia de un monómero de mayor tamaño al etileno, y su diferente carácter electrónico y estérico en la coordinación del mismo, donde en éste caso, al igual que lo ocurrido con los catalizadores soportados en PS-DVB-AA/HITENOL BC, el efecto del comonómero es negativo, incrementando las reacciones de transferencia de cadena.

Comparando las actividades catalíticas obtenidas con los sistemas soportados en las partículas con HITENOL BC30 y NOIGEN RN30, se observó que en las homopolimerizaciones de etileno, se obtuvieron mayores actividades, con los catalizadores $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportados en partículas de PS-DVB-AA/HITENOL BC30 (con mayor longitud de cadenas de polióxido de etileno y terminación iónica), debido a una mayor

polaridad del medio, causado por los grupos aniónicos y la mayor cantidad de AA en el soporte polimérico, con lo cual se propicia la coordinación del monómero hacia los centros activos, incrementando la activad.[66] En el caso de las copolimerizaciones de etileno con 1-hexeno se observó lo contrario, donde el catalizador soportado en las partículas con HITENOL BC 30 mostró menor actividad (comparar experimento R-6, tabla 5-5 con el experimento R-16, tabla 5-9), donde en presencia de comonómero como el 1-hexeno, la terminación iónica no favorece la entrada del comonómero, y posiblemente desestabilice el sistema.

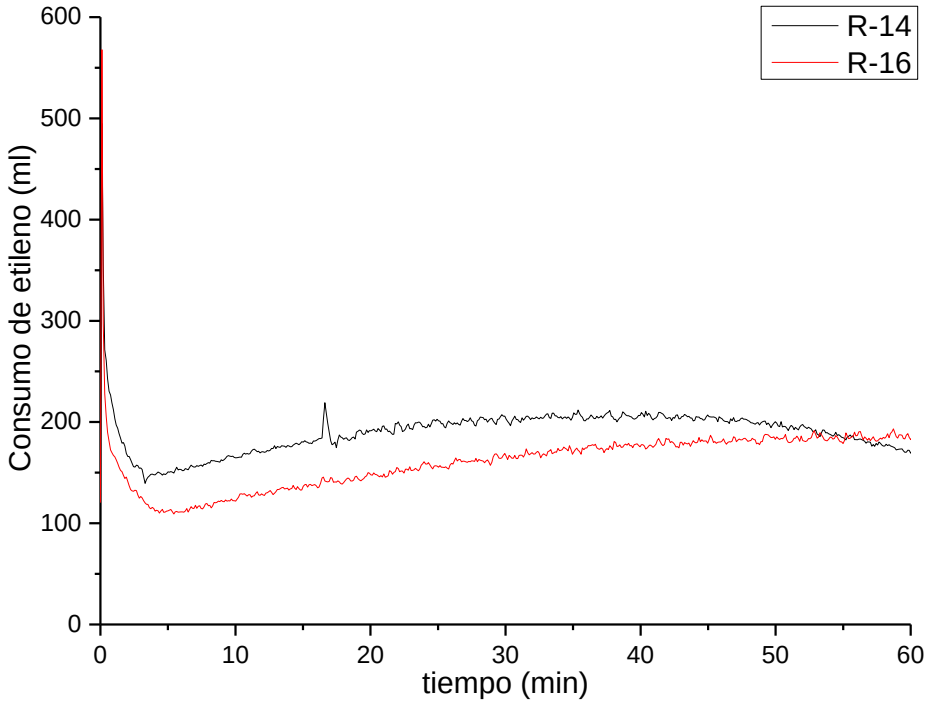


Figura 5-17. Consumo de etileno durante la polimerización, con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en partículas de PS-DVB-AA/ NOIGEN RN30 R-14 (homopolimerización de etileno) y R-16 (copolimerización de etileno 1-hexeno).

5.5.4.- Polimerizaciones a bajas relaciones Al/Zr con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO heterogenizado en los soportes poliméricos.

Se realizaron polimerizaciones de etileno, utilizando los tres catalizadores soportados en las partículas poliméricas conteniendo los surfactantes polimerizables estudiados en éste trabajo

(HITENOL BC30, HITENOL BC10 y NOIGEN RN30), a bajas relaciones Al/Zr ~500, con la finalidad de reducir la cantidad de MAO adicional, requerida para la activación de los sistemas. El uso de MAO adicional para la activación de los catalizadores metalocenos soportados, ha tratado de evitarse, ya que por un lado disminuye el costo del catalizador, y por otro lado, reduce la posible desorción del catalizador, disminuyendo el "leaching", lo cual mejora la morfología de los polímeros. En éstos experimentos también se redujo la concentración molar de Zr a ~5.55 x 10^{-6} moles, con cada uno de los catalizadores soportados, ya que como ha sido discutido anteriormente, y es común de observar en éste tipo de polimerizaciones, existe una concentración mínima óptima del catalizador, a la cual, el sistema es estable a la polimerización, sin sufrir desactivación bimolecular,[67] o reacciones secundarias, en las que el catalizador iónico reacciona con otra molécula similar formando un dímero inactivo a la polimerización. Es bien conocido que la desactivación bimolecular se reduce o totalmente se suprime utilizando bajas concentraciones molares del catalizador, del orden de ppm o 10^{-6} mol, como es el caso de los experimentos que se muestran en la tabla 5-11, donde en algunos casos la actividad fue comparable con las obtenidas a mayores relaciones Al/Zr~2000, en los experimentos anteriormente realizados en éste trabajo.

En la tabla 5-11, se resumen los resultados de las polimerizaciones activadas a relaciones Al/Zr de 500 observando, que para los polietilenos obtenidos con el sistema catalítico soportado, en el cual se utilizó el surfactante HITENOL BC10, se obtuvieron altas actividades promedio, de 1900 kg PE/(mol Zr*h), que con los sistemas con NOIGEN RN30, donde se obtuvieron actividades promedio de 780 kg PE/(mol Zr*h), e igualmente para el sistema con HITENOL BC30, se obtuvieron bajas actividades de 560 kg PE/(mol Zr*h).

Comparando los resultados obtenidos entre la familia HITENOL BC, podemos observar que ocurre un efecto contrario a lo reportado en el apartado 5.5.2, donde se obtuvo mayor actividad al contar con cadenas de polióxido de etileno más largas, lo cual se atribuyó a una mayor estabilidad del catalizador, debido al medio más polar y a la menor concentración de Zr soportado, donde se evitan las reacciones de desactivación bimolecular,[6,67] El llevar a cabo las polimerizaciones a concentraciones más bajas de MAO, pueden cambiar las condiciones de estabilidad del catalizador, donde ahora con cadenas más cortas de polióxido de etileno se observó mayor actividad, a diferencia de las reacciones de Al/Zr = 1550 (apartado 5.5.2) donde el exceso pudo haber causado reacciones de transferencia al Al. Lo anterior sugiere

que en los soportes que contienen surfactantes iónicos se requiere mayor concentración de MAO adicional para su activación, el cual evita la desactivación del catalizador, sobre todo a altas concentraciones de Zr (5.5×10^{-6} mol como se utilizó en los experimentos de la tabla 5-11) debido a que los grupos sulfonato pueden desactivar el catalizador.

Mientras que para las polimerizaciones de etileno con catalizadores preparados con la serie NOIGEN RN30, se comparó con los resultados obtenidos en la tesis de maestría de Clara Villasana,[6] en donde se prepararon partículas orgánicas con el mismo terpolímero PS-DVB-AA, en relaciones en peso de (93:5:2) y (95:5:0), utilizando como surfactante el NOIGEN RN50, en las cuales a las mismas condiciones de operación utilizadas en este trabajo, mostraron actividades catalíticas de ~1620 y 1300 kg PE/(mol Zr*h) respectivamente. Es decir, se encontraron mayores actividades catalíticas para los sistemas con cadenas de óxido de etileno más largas, debido a que el sistema puede ser más estable bajo éstas condiciones. En cuanto a la concentración de Zr en ambos catalizadores heterogenizados en partículas con NOIGEN RN30, el catalizador que contiene cadenas de polióxido de etileno más largas (NOIGEN RN 50, preparado por Villasana) presentó un contenido de Zr de 1.35 %, a diferencia del NOIGEN RN30 (1.85 %), donde su actividad catalítica disminuyo 62 %, debido a la mayor concentración de Zr, que propicia la desactivación bimolecular.

Tabla 5-11. Resultados de las polimerizaciones de etileno con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en partículas con diferentes surfactantes polimerizables.

Rxn	Rep	Surfactante	Catalizador (g)	Zr (mol*10^{-6})	Al/Zr	Actividad (kg PE/(mol Zr* h))
5	1	HITENOL BC30	0.0314	5.68	500	560
10	2	HITENOL BC10	0.0267	5.45	500	1900
15	2	NOIGEN RN30	0.0274	5.56	500	780

* $T_{reacción}$ = 70 °C, $t_{reacción}$ = 16 h, $v_{agitación}$ = 500 rpm, solvente iso-octano = 200 ml.

En cuanto a los catalizadores HITENOL BC30 y NOIGEN RN30, las actividades para ambos sistemas mostraron ser más bajas cuando se activaron a menores relaciones Al/Zr=500, disminuyendo sus actividades catalíticas considerablemente en un ~80 y ~60 % respectivamente, con respecto a las polimerizaciones activadas con mayor concentración de MAO (Al/Zr=1550), debido a la desactivación bimolecular que se presenta a estas concentraciones de Zr. Cabe recordar que los experimentos anteriores (Tablas 5-5, 5-7 y 5-

9) fueron llevados a cabo a menor concentración de Zr en el medio (~3.5 x 10^{-6} mol) y relaciones de Al/Zr=1550.

5.6.-Caracteristicas de los polietilenos obtenidos.

5.6.1.-Determinación de la densidad.

5.6.1.1.-Densidad de masa aparente (densidad de bulto) y densidad por columna de gradiente.

Se determinaron dos tipos de densidades, la densidad de masa aparente, la cual se refiere a la densidad de las partículas, definidas por la morfología del polímero, obtenidas justo después de llevar a cabo la reacción y secar el polímero, e incluye los poros y los volúmenes intersticiales. El segundo tipo de densidad medida, fue por columna de gradiente, la cual se puede considerar, como la densidad del polímero en su estructura lineal o ramificada.

La clasificación del polietileno de acuerdo a su densidad se define como: HDPE (0.94 g/ml < densidad < 0.97 g/ml), LLDPE y LDPE (0.915 g/ml < densidad < 0.93 g/ml), la cual puede aumentar en LLDPE, dependiendo de la cantidad de comonómero agregado y polietileno de mediana densidad (MDPE) (0.93 g/ml < densidad <0.94 g/ml). [10]

En este caso se midieron ambas densidades, para los diferentes polímeros y copolímeros obtenidos con los sistemas catalíticos heterogenizados en los soportes poliméricos con HITENOL BC30 (tabla 5-6), HITENOL BC10 (tabla 5-8) y NOIGEN RN30 (tabla 5-10). Para los dos sistemas con HITENOL, se obtuvieron polímeros con densidades de masa aparente entre 0.06-0.086 g/ml, mientras que los polímeros obtenidos con el catalizador con NOIGEN RN30 mostraron densidades de masa aparente un poco mayor, entre 0.078 – 0.095 g/ml. Las diferencias mostradas, pueden estar relacionadas al diámetro promedio de las partículas iniciales PS-DVB-AA ya que las partículas preparadas con HITENOL BC son de menor tamaño (54-60 nm), a las correspondientes partículas preparadas con NOIGEN RN (150 nm), lo cual puede causar diferencias en el tamaño de las partículas de polímero y por consiguiente en su morfología. Cabe recordar, que las partículas poliméricas donde han sido soportados los catalizadores, no conservan su tamaño inicial desde que son modificadas con MAO (paso inicial del método de soporte) y tienden a formar agregados de partículas, de mayor tamaño, los cuales posteriormente en el proceso de polimerización podrán disgregarse, semejando la etapa de fragmentación del catalizador observada en los soportes inorgánicos como la sílica. El crecimiento de la partícula del polímero en soportes poliméricos se ha

considerado análogo al mecanismo de crecimiento descrito en los soportes inorgánicos,[22] donde al finalizar la polimerización, las partículas iniciales de catalizador quedarán recubiertas por el polietileno o el copolímero de etileno. La morfología del polímero resultante puede ser afectada principalmente por el tamaño inicial de las partículas del catalizador soportado, y por la velocidad de crecimiento de las cadenas del polímero (en éste caso polietilenos o copolímeros).

En el caso de la densidad específica, obtenida mediante la columna de gradientes para los polietilenos y copolímeros de etileno y 1-hexeno, se observaron los valores de densidad esperados (0.96-0.97 g/ml) correspondiente al HDPE y una ligera disminución de la densidad para los copolímeros con 1-hexeno (0.95 g/ml) con baja incorporación de comonómero, los cuales se encuentran en el límite del intervalo de los polietilenos de alta densidad sin embargo, es claro que hubo una disminución por efecto de la incorporación de ramificaciones provenientes del comonómero (1-hexeno).

5.6.2.-Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA).

Los polietilenos, fueron caracterizados mediante DSC, obteniendo sus temperaturas de fusión (Tm), así como el porciento de cristalinidad (Xc), cuyos datos se muestran en las tablas (5-6, 5-8 y 5-10). En estos resultados se puede observar que para todos los homopolímeros (HDPE), presentaron temperaturas de fusión Tm ~133 °C, como se reporta en la literatura[5,8,14] y un porcentaje de cristalinidad de 69 %,[8,59] mientras que para los copolímeros de etileno y 1-hexeno, se obtuvieron temperaturas de fusión más bajas (Tm ~126 °C)[8,26] y un porcentaje de cristalinidad de 55 %,[8,26] debido a la incorporación del comonómero.[68] En la figura 5-18, se muestran los termogramas obtenidos por DSC, del a) HDPE y b) copolímero de etileno y 1-hexeno, sintetizados con las partículas PS-DVB-AA con el HITENOL BC30.

Para la determinación de la estabilidad térmica y residuos inorgánicos en los polímeros y copolímeros, se llevaron a cabo estudios termogravimétricos, en los que se obtuvieron termogramas muy similares con cada uno de los sistemas catalíticos, en la figura 5-19 se muestra un termograma obtenido del copolímero de etileno y 1-hexeno (R-31, tabla 5-7), donde se aprecia que se cuenta con algo de humedad, menor al 5 % en todos los materiales, mientras que la presencia de residuos inorgánicos provenientes del Al y Zr del sistema

catalítico, son prácticamente nulos. La pureza de los polímeros es importante de comprobar, según el tipo de aplicación deseada para los materiales.

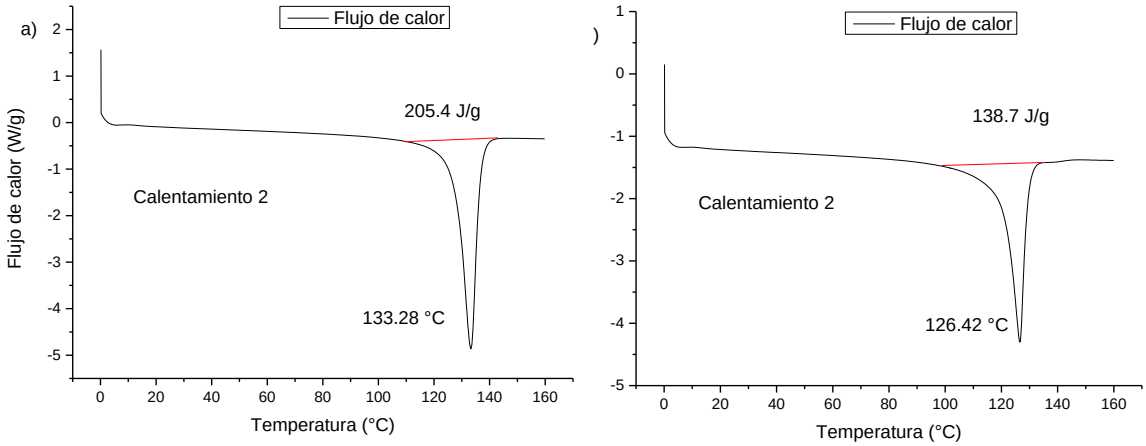


Figura 5-18. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de a) HDPE (R-4) y b) copolimerizaciones de etileno y 1-hexeno (R-6), obtenidos con $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, utilizando como soporte partículas de PS-DVB-AA con HITENOL BC30.

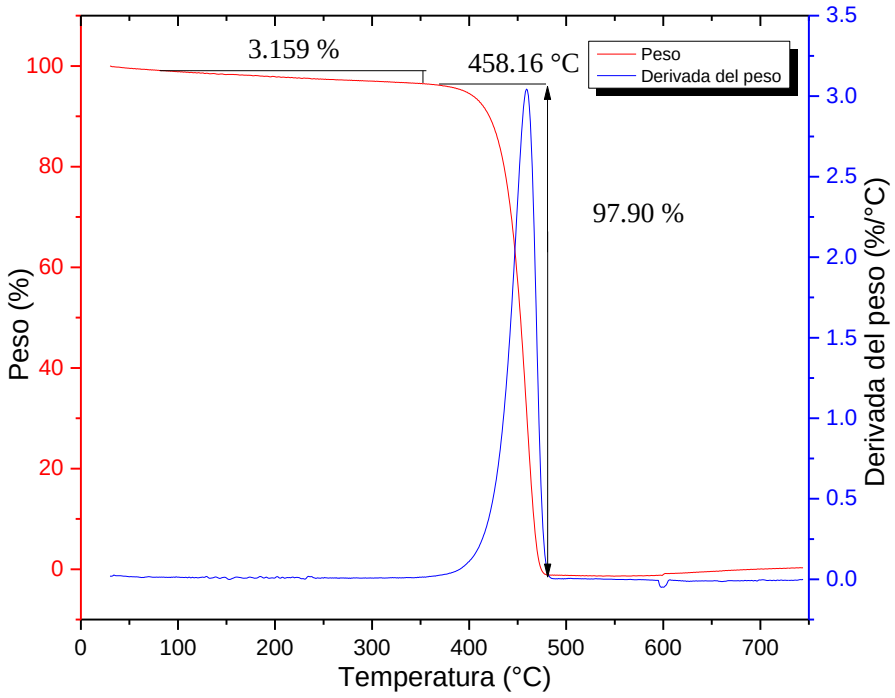


Figura 5-19. TGA del copolímero de etileno y 1-hexeno, obtenido con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en partículas de PS-DVB-AA con HITENOL BC10 (R-10).

5.6.3.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La morfología de los polietilenos, se analizó, mediante SEM (figura 5-20), donde se demostró que los sistemas catalíticos utilizados, son capaces de reproducir la morfología cuasi-esférica (aglomerados de partículas esféricas), proveniente de los soportes poliméricos empleados, donde se observó un incremento en su tamaño de ~200 veces. Los polímeros con una morfología no adecuada, además de no reproducir la forma original del catalizador, darían como resultado una densidad de masa aparente baja (partículas finas), lo cual puede propiciar el ensuciamiento de los reactores.[69] Tal es el caso de algunos sistemas soportados en sílice, los cuales, aunque el polímero generado presenta una morfología similar a la del catalizador,[60] se produce el "leaching" debido a la desorción de los sitios activos, provocado por el exceso de MAO y la baja resistencia mecánica del soporte, generando partículas muy finas de baja densidad de masa aparente.

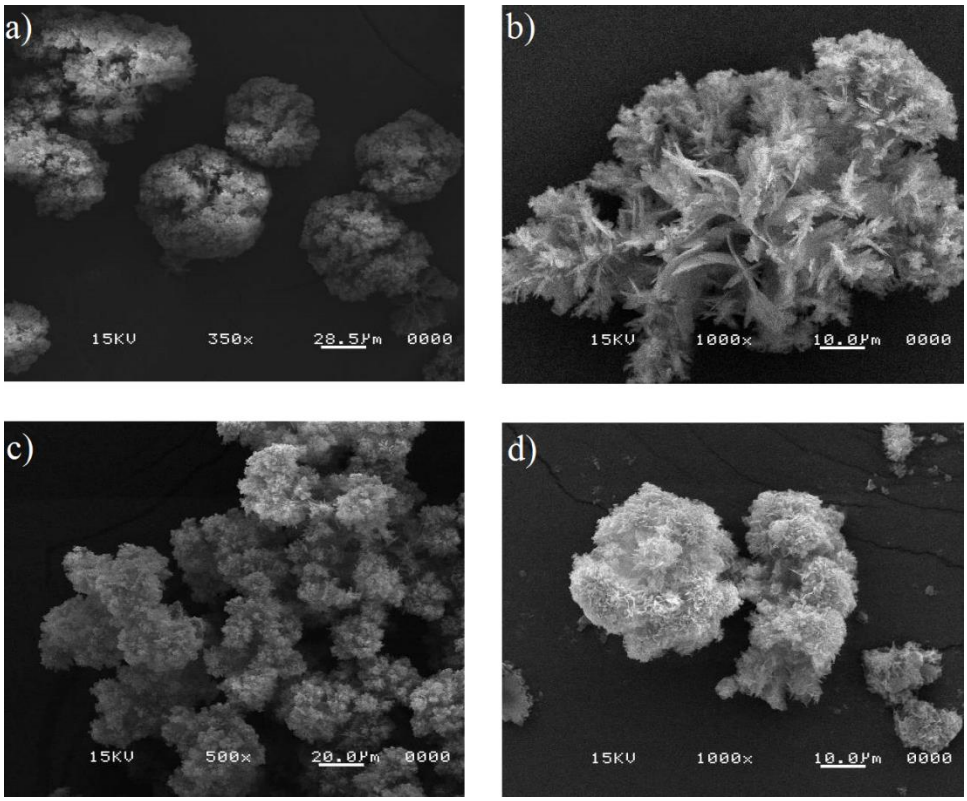


Figura 5-20.- Micrografías obtenidas por SEM de los polietilenos producidos con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en partículas de PS-DVB-AA con a) HITENOL BC 30 (R-2) HDPE, b) HITENOL BC 10 (R-10) HDPE, c) NOIGEN RN30 (R-13) HDPE, y d) NOIGEN RN30 (R-16) copolímero de etileno y 1-hexeno.

5.6.4.- Difracción de rayos X a ángulo amplio (WAXD).

En la figura 5-21, se muestran los difractogramas, del HDPE, R-4 (tabla 5-5) y el copolímero de etileno y 1-hexeno R-6 (tabla 5-5). En ambos difractogramas, se observan principalmente dos picos, los cuales corresponden a las flexiones de los planos (110) y (200) de la escala 2θ, correspondientes a los cristales ortorrómbicos del polímero,[70,71] estos picos, son muy anchos, debido a que existe una gran cantidad de radiación a valores de 2θ, alejados de estos, debido a la dispersión promedio de todo el material, incluyendo zonas amorfas. El pequeño pico en 13° de la escala 2θ corresponde a la parte amorfa del copolímero de etileno y 1-hexeno, como ha sido reportado para polietilenos de este tipo. [72]

Las intensidades debidas a las zonas cristalinas, se suman formando una interacción constructiva, dando lugar a un pico, mientras que en las zonas amorfas, la dispersión tiene lugar en muchas direcciones, obteniéndose interferencias constructivas muy débiles y dando lugar a un pico muy difuso o nulo.[73]

En los experimentos realizados por Minick,[46] se analizaron mezclas de LDPE Y HDPE, a diferentes concentraciones de LDPE y mediante WAXD, observaron, que a medida que se incrementaba la concentración de LDPE, la cristalinidad disminuía, debido a la presencia de ramificaciones en su estructura.

La tabla 5-8, muestra el porciento de cristalinidad (Xc), determinado por rayos X, para el copolímero R-6, donde se puede observar que este valor es menor, comparado con el correspondiente Xc de un HDPE (R-4), debido a las ramificaciones que presenta en su estructura; sin embargo, en la figura 5-21, se muestran picos más altos, para este material, lo cual correspondería a una mayor área cristalina, no obstante, también el área amorfa se ve incrementada, como el pico que se observa en 13° de la escala 2θ, con lo cual el cociente entre el área cristalina y el área total, es mayor para el homopolímero (R-4), por lo cual tiene una mayor Xc, como era de esperarse.

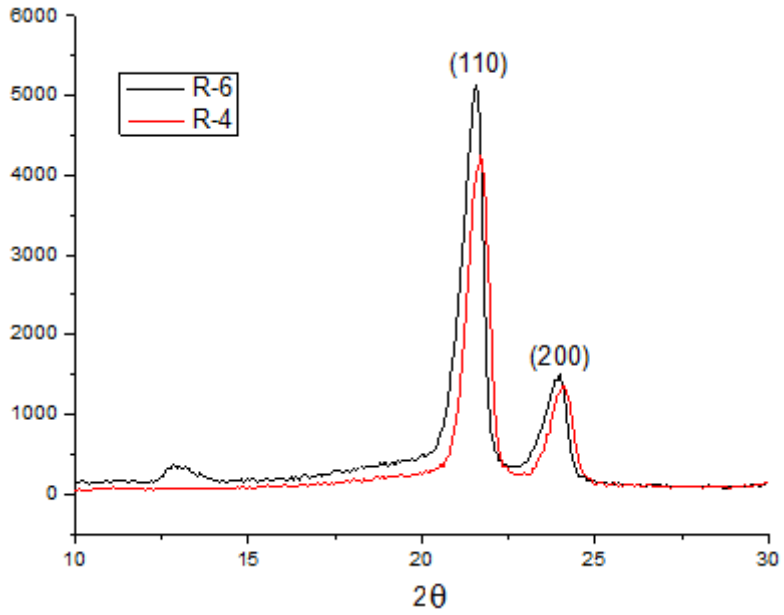


Figura 5-21.- Difractogramas obtenidos por WAXD de HDPE (R-4) y copolímero de etileno y 1-hexeno (R-6).

5.6.5.-Resonancia magnética nuclear (RMN).

La microestructura de los copolímeros, se analizó mediante RMN de ^{13}C, mostrando las señales correspondientes de la incorporación del 1-hexeno, cuyo porcentaje pudo ser cuantificado, relacionando la integración de los carbonos de los grupos metileno (CH_2) de la cadena principal del polímero, con la integración de los carbonos CH, correspondientes a la ramificación generada por la incorporación del comonómero. En la figura 5-22, se representa la estructura ramificada de un copolímero etileno/1-hexeno y la nomenclatura utilizada en la literatura, [74–76] para la asignación de las señales en el espectro.

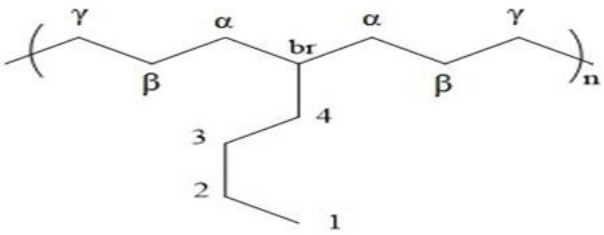


Figura 5-22. Representación esquemática de la estructura del copolímero etileno/1-hexeno.

En la figura 5-23, se muestra el espectro de RMN de ^{13}C, del polietileno, mientras que en las figuras 5-24 a la 5-26, se observan los espectros de RMN de ^{13}C, de los copolímeros

obtenidos, con cada uno de los sistemas catalíticos, con una ampliación de la región 10-40 ppm, donde se observan las señales correspondientes a las ramificaciones, provenientes del comonómero, así como las señales de la cadena principal de polietileno, cercanas a las ramificaciones, las cuales fueron asignadas, de acuerdo a lo reportado en la literatura.[76]

Como se aprecia en la figura 5-23, únicamente, se observa la señal de los CH_2 a 28 ppm y un multiplete en 18 ppm, correspondiente a los CH_3 terminales, las demás señales corresponden al disolvente utilizado (tetracloroetano/ tol D-8).

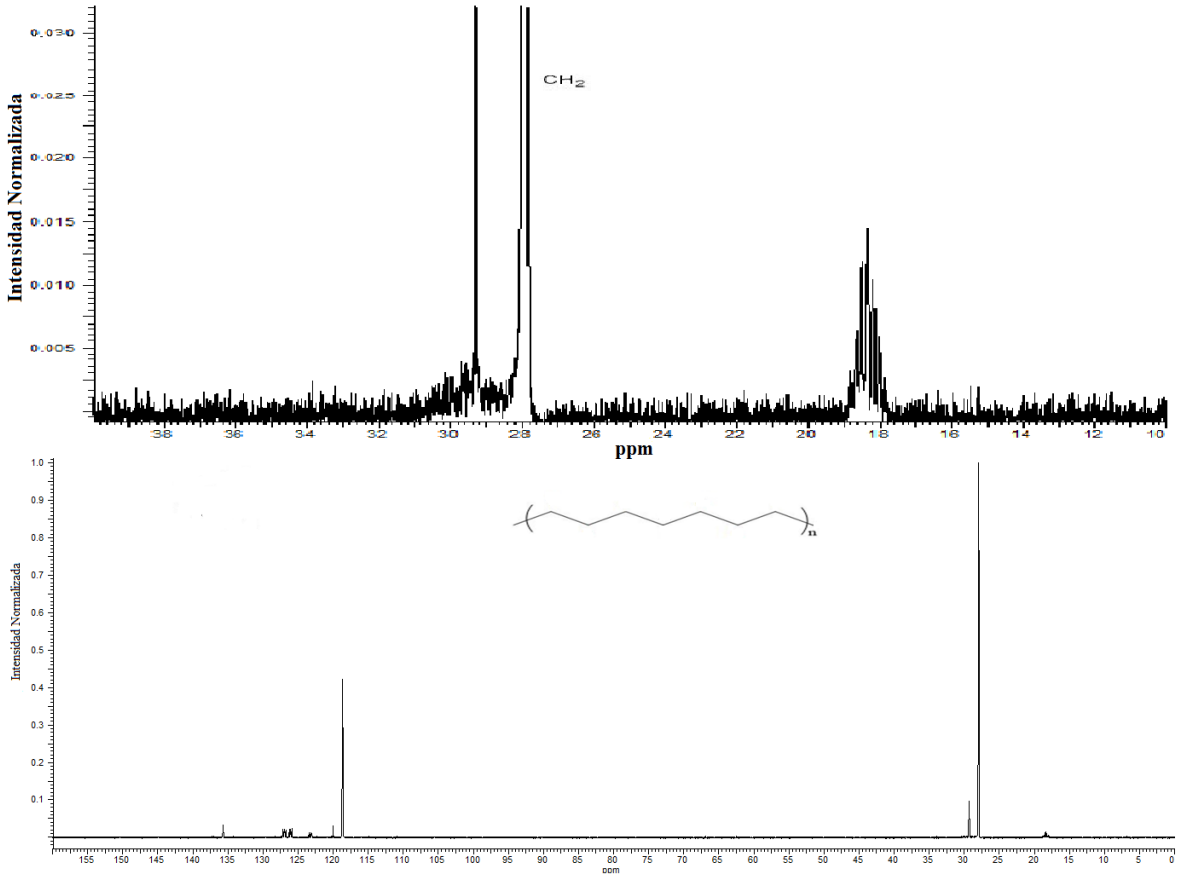


Figura 5-23. Espectro de RMN ^{13}C, del HDPE, obtenido con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en PS-DVB-AA con HITENOL BC10 (R-9), (tetracloroetano/ tol D-8).

En la figura 5.24, se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del copolímero de etileno y 1-hexeno, obtenido con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en partículas de PS-DVB-AA con HITENOL BC30, donde se observan las señales correspondientes a las

ramificaciones de los cuatro carbonos (C1-C4), provenientes del 1-hexeno, además de las señales, de los carbonos aledaños a las ramificaciones (Cα, Cβ y Cγ). En la tabla 5-12, se presentan las señales observadas en el espectro, con sus respectivas asignaciones.

Tabla 5-12. Señales de RMN de ^{13}C, para el copolímero de etileno y 1-hexeno, obtenido con el sistema catalítico $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO con HITENOL BC30.

Señal ppm	**Asignación**
37.5	CH (br)
13.2	C1
22.8	C2
28.8	C3
33.3	C4
33.8	Cα
26.5	Cβ
29.8	Cγ
29.6	CH_2
19.8	CH_3

De acuerdo a la integración de la señal CH (br), en comparación con la correspondiente integración de la señal de CH_2, de la cadena principal del polietileno se calculó un porcentaje de incorporación del comonómero del 0.46 % mol.

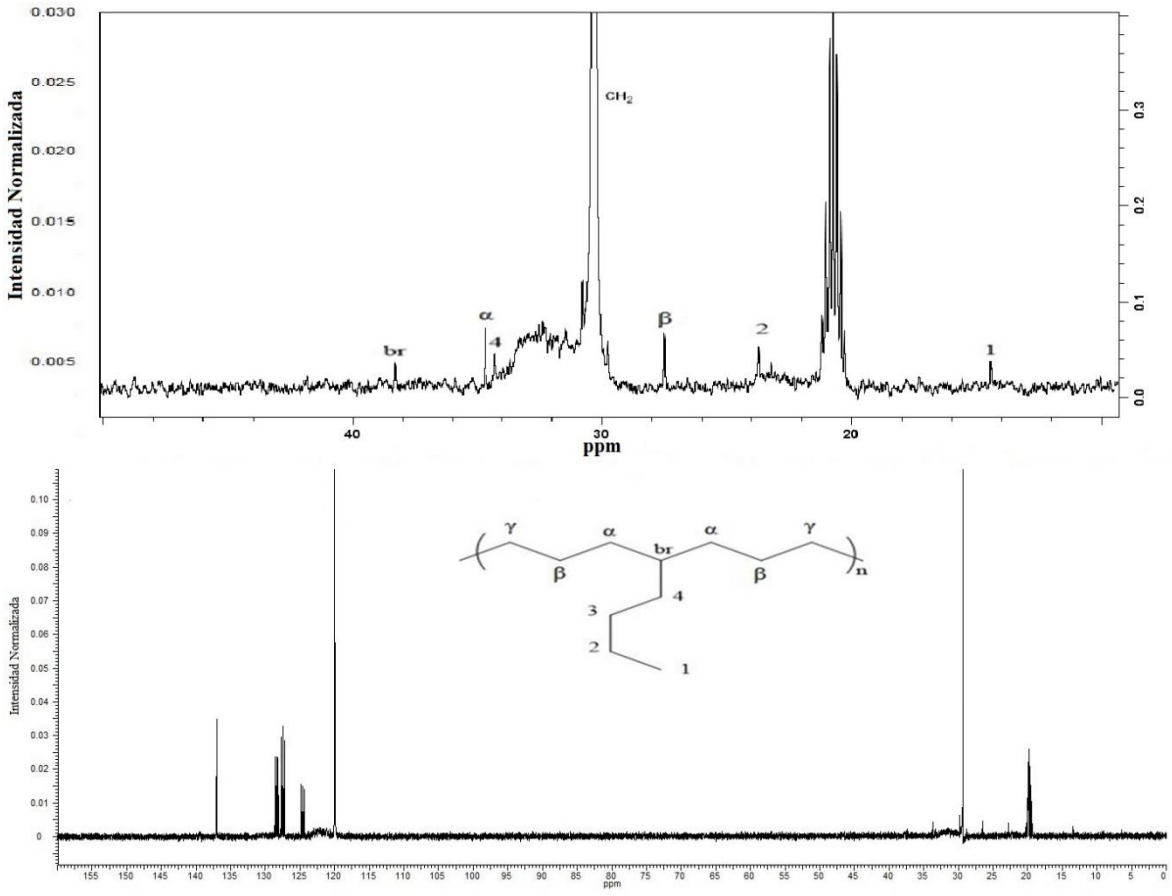


Figura 5.24. Espectro de RMN ^{13}C, del copolímero de etileno y 1-hexeno, obtenido con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en PS-DVB-AA HITENOL BC30 (R-6), (tetracloroetano/ tol D-8).

En la figura 5-25, se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del copolímero de etileno y 1-hexeno, obtenido con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO soportado en partículas de PS-DVB-AA con HITENOL BC10, donde se observan las señales correspondientes a las ramificaciones de los cuatro carbonos (C1-C4), provenientes del 1-hexeno, además de las señales, de los carbonos aledaños a las ramificaciones (Cα, Cβ y Cγ), cuyos desplazamientos coinciden con el espectro anteriormente asignado. Con la integración y relación de las señales de los CH y CH_2 de la cadena principal, se determinó un valor de 0.08 % mol de incorporación de 1-hexeno.

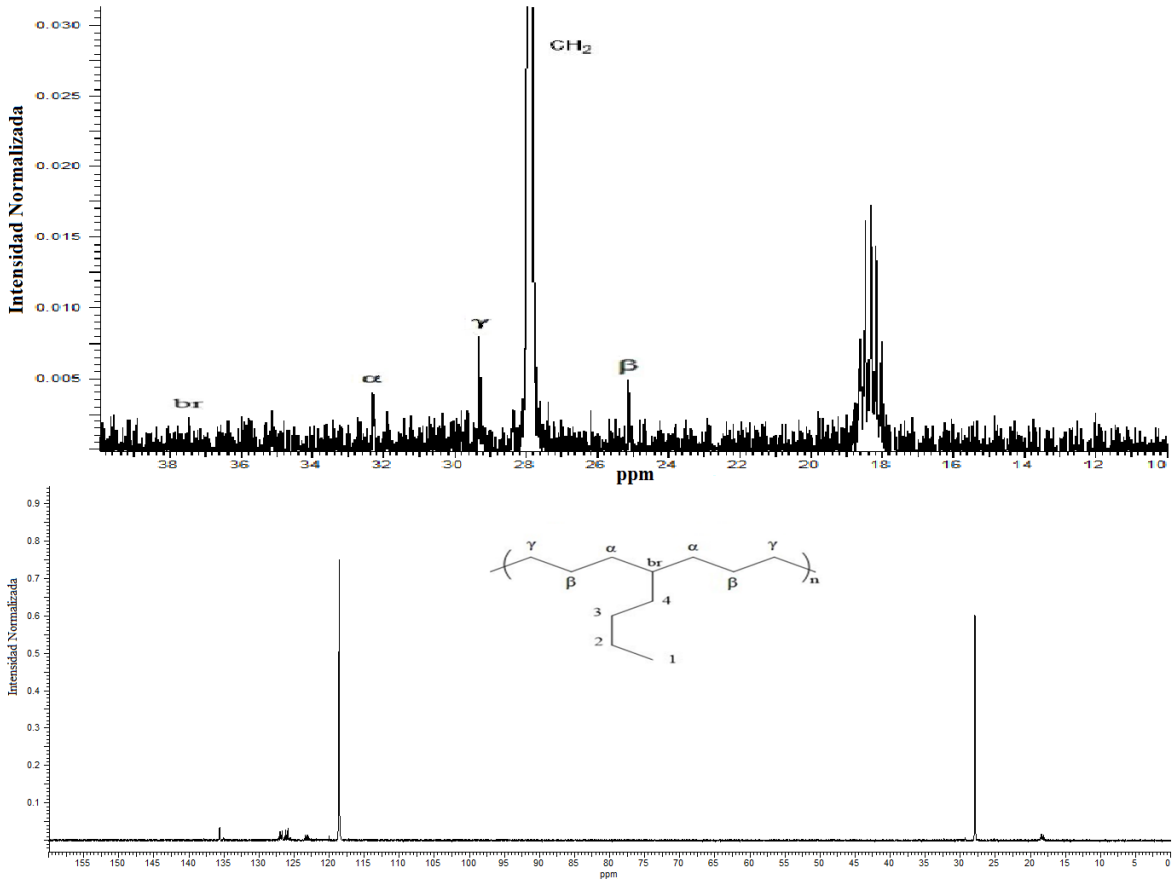


Figura 5-25. Espectro de RMN ^{13}C, del copolímero de etileno y 1-hexeno, obtenido con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en PS-DVB-AA con HITENOL BC10 (R-11), (tetracloroetano/ tol D-8).

En la figura 5-26, se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del copolímero de etileno y 1-hexeno, obtenido con el sistema catalítico NOIGEN RN30, el cual muestra las señales esperadas, las cuales son similares a los espectros mostrados en las figuras 5-24 y 5-25 cuyas asignaciones ya han sido discutidas. Para este sistema, se obtuvo un porcentaje de incorporación del copolímero del 0.13 % mol.

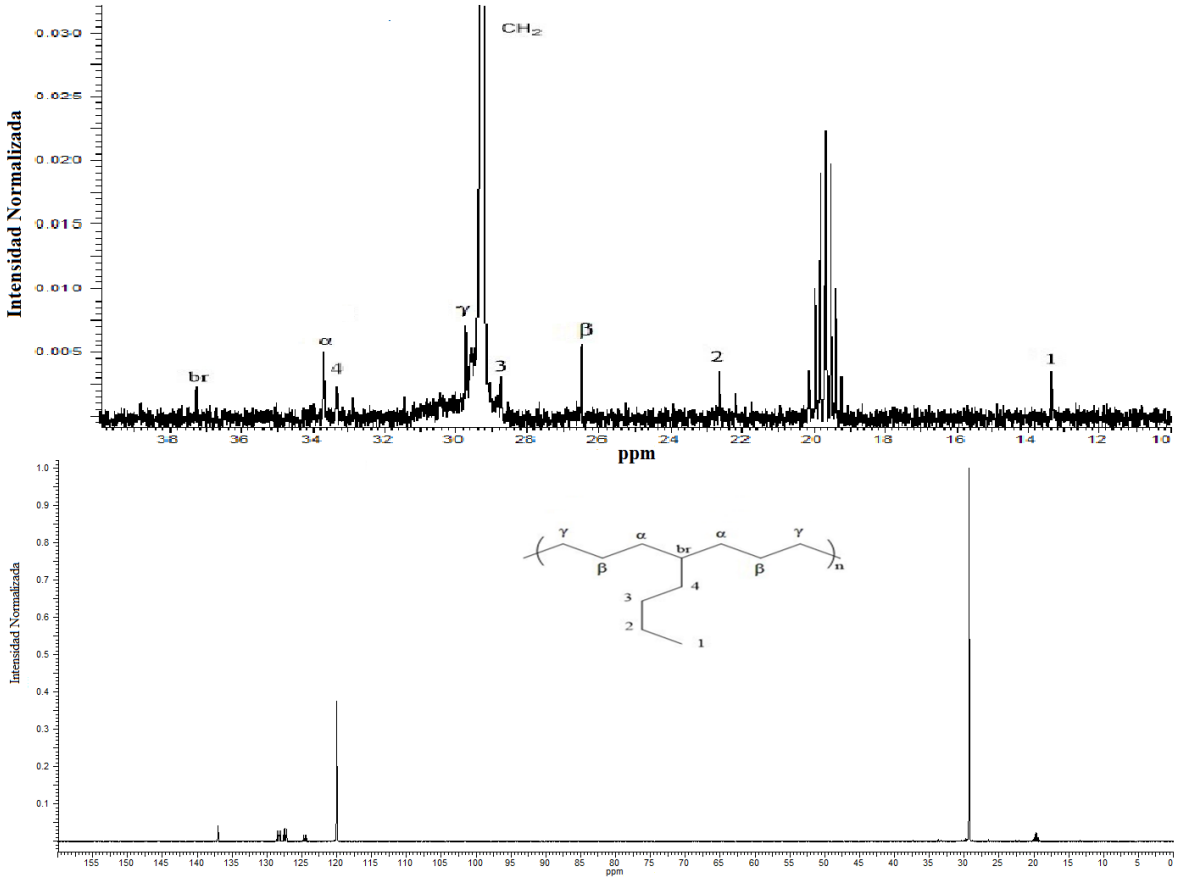


Figura 5-26. Espectro de RMN ^{13}C, del copolímero de etileno y 1-hexeno, obtenido con el catalizador $nBuCp_2ZrH_3AlH_2$/MAO, soportado en PS-DVB-AA con NOIGEN RN30 (R-16), (tetracloroetano/ tol D-8).

De la caracterización llevada a cabo por RMN de ^{13}C de los copolímeros de etileno-1-hexeno obtenidos con los catalizadores soportados en partículas de PS-DVB-AA preparadas con diferentes surfactantes polimerizables, se observa que hubo una menor incorporación en las polimerizaciones realizadas con el catalizador soportado en las partículas con HITENOL BC10, debido probablemente al menor número de cadenas de óxido de etileno, ahora bien; si se comparan las incorporaciones de comonómero obtenidas con los catalizadores soportados en las partículas de PS-DVB-AA con los surfactantes con el mismo número de unidades repetitivas de polióxido de etileno (HITENOL BC30 y NOIGEN RN30), el catalizador soportado en las partículas de PS-DVB-AA con el surfactante iónico HITENOL BC30 que mostró ser menos activo en las copolimerizaciones, mostró un porcentaje de incorporación mayor, debido probablemente a la mayor cantidad de cadenas de óxido de

etileno, y a la presencia de las cargas iónicas, que generan un medio de reacción más polar, ionizando en mayor proporción el catalizador, haciéndolo más accesible a la coordinación del comónomero.[53]

6.- CONCLUSIONES

Se prepararon látex de terpolímeros de PS-DVB-AA, con tres surfactantes polimerizables: dos de la serie HITENOL BC, con terminación iónica (sulfonato de amonio) y uno de la serie NOIGEN RN, con terminación neutra (hidroxilo), con cadenas de polióxido de etileno de diferentes tamaños, los cuales no habían sido anteriormente utilizados en la preparación de soportes poliméricos para metalocenos.

Para la serie HITENOL BC (HITENOL BC10 y HITENOL BC30), se obtuvieron partículas con Dp de ~54.5 y 62 nm respectivamente, mientras que para el NOIGEN RN30, se obtuvieron partículas con Dp mayores, de ~151 nm, utilizando una concentración menor de AA (1% en peso) como comonómero.

No se lograron obtener látex estables con el surfactante NOIGEN RN10, en ausencia de ácido acrílico.

Se demostró la presencia de AA en partículas de copolímeros de PS-AA, mediante FTIR y RMN de ^{1}H y ^{13}C, donde se observaron las señales características del grupo carbonilo en todos los espectros.

El sistema catalítico de sitio único $(n\text{-}BuCp)_2ZrH_3AlH_2$/MAO) logró ser heterogenizado y estabilizado en las nanopartículas de PS-DVB-AA, preparadas con los tres surfactantes polimerizables.

Los sistemas soportados, mostraron altas actividades catalíticas en la síntesis de polietilenos lineales HDPE y copolímeros de (PE-HEX) con actividades catalíticas entre 1,000 y 2,600 kg PE/mol Zr*h.

Se comprobó el efecto estérico y electrostático de los soportes poliméricos en los catalizadores, relacionados a la polimerización de etileno, donde se observó que al aumentar el número de unidades de óxido de etileno, se incrementa la actividad catalítica del sistema, mismo efecto que se observa al utilizar surfactantes iónicos, ya que aumenta la polaridad del medio, haciéndolo más activo a la polimerización, sin destruir el catalizador.

Los polímeros obtenidos, mostraron ser polietilenos lineales de alta densidad (HDPE), con temperaturas de fusión de 133 °C y los copolímeros de etileno y 1-hexeno, con temperaturas de fusión de 126 °C, debido a la presencia de sustituyentes butilo en su estructura, cuya incorporación fue demostrada por RMN de ^{13}C.

El sistema catalítico soportado en las partículas esféricas de PS-DVB-AA, fue capaz de reproducir la morfología esférica del soporte durante la polimerización de etileno, obteniéndose partículas de PE con morfología cuasi esférica de aglomerados.

Se obtuvieron polietilenos con altas masas moleculares (60,000 – 130,000 g/mol) y distribuciones de masas moleculares estrechas (Đ~2), características de polímeros producidos con sistemas metalocenos.

7.-TRABAJO A FUTURO

Optimización de las condiciones de polimerización de etileno con los nuevos soportes poliméricos, variando las relaciones Al/Zr con MAO como activador, o utilizando otros tipos de co-catalizadores basados en compuestos de boro. Además utilizar otros comonómeros de cadena larga como el 1-octeno, o de cadena corta como el 1-buteno.

8.- REFERENCIAS

1. Kaminsky, W. & Laban, a. *Appl. Catal. A Gen.* **222,** 47–61 (2001).

2. Klapper, M., Nenov, S., Diesing, T. & Mu, K. *Macromol. Symp.* 90–97 (2007). doi:10.1002/masy.200751413

3. Bianchini, D., Stedile, F. C. & Dos Santos, J. H. Z. *Appl. Catal. A Gen.* **261,** 57–67 (2004).

4. Stork, M. *et al. Macromol. Rapid Commun.* **20,** 210–213 (1999).

5. Dorresteijn, R. *et al. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **52,** 450–459 (2014).

6. Villasana Salvador, C. I. (Centro de Investigación en Química Aplicada, 2013).

7. Sagel, E. Polyethylene Global Overview Today' s. in *Foro Pemex* (2012).

8. Peacock, A. J. *HANDBOOK OF POLYETHYLENE*. (Marcel Deker, Inc, 2000).

9. Fred W. Billmeyer, J. *Ciencia de los polímeros*. (Reverté, 2004).

10. Malpass, D. B. *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes*. (Wiley, 2010).

11. *Encyclopedia of Chemical Technology*. (2006).

12. Reddy, S. S., Radhakrishnan, K. & Sivaram, S. *Polym. Bull.* **36,** 165–171 (1996).

13. Nidia, A. & Ramirez, E. (Centro de Investigación en Química Aplicada, 2008).

14. Delgado, K. (Universidad de Chile, 2007).

15. Grieken, R. Van, Carrero, A., Suarez, I. & Paredes, B. *Eur. Polym. J.* **43,** 1267–1277 (2007).

16. Nenov, N., Koch, M., Klapper, M. & Müllen, K. *Polym. Bull.* **47,** 391–398 (2002).

17. Cheng, X. (Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001).

18. Heurtefeu, B. *et al. Prog. Polym. Sci.* **36,** 89–126 (2011).

19. Qin, Y., Tang, T., Zhao, Z. & Huang, B. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **41,** 3313–3319 (2003).

20. Hong, S. C., Teranishi, T. & Soga, K. *Polymer (Guildf).* **39,** 7153–7157 (1998).

21. Liu, S., Meng, F., Yu, G. & Huang, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **71,** 2253–2258 (1999).

22. Klapper, M., Joe, D., Nietzel, S., Krumpfer, J. W. & Müllen, K. *Chem. Mater.* **26,** 802–819 (2014).

23. Koch, M., Falcou, A., Nenov, N., Klapper, M. & Müllen, K. *Macromol. Rapid Commun.* **22,** 1455–1462 (2001).

24. Charles, R. *et al. J. Mol. Catal. A Chem.* **307,** 98–104 (2009).

25. González, R. *et al. Organometallics* **25,** 5366–5373 (2006).

26. Jang, Y. J., Nenov, N., Klapper, M. & Müllen, K. *Polym. Bull.* **50,** 343–350 (2003).

27. Jang, Y. J., Nenov, N., Klapper, M. & Müllen, K. *Polym. Bull.* **68,** 61–68 (2003).

28. Antonietti, M. & Tauer, K. *Macromol. Chem. Phys.* **204,** 207–219 (2003).

29. Asua, J. M. *Prog. Polym. Sci.* **27,** 1283–1346 (2002).

30. Hernández M, C. (Universidad de Los Andes, 2004).

31. Katime, I., Quintana, J. R. & Villacampa, M. *Rev. Iberoam. Polímeros* **4,** 123–151 (2003).

32. Landfester, K. *Macromol. Rapid Commun* **22,** 896–936 (2001).

33. Crespy, D. (Universität Ulm, 2006).

34. Díaz, J. J. G. (Universidad de Santiago de Compostela, 2008).

35. Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F. & Antonietti, M. *Macromolecules* **32,** 5222–5228 (1999).

36. Durand, A. & Marie, E. *Adv. Colloid Interface Sci.* **150,** 90–105 (2009).

37. Holmberg, K. *Prog. Org. Coatings* **20,** 325–337 (1992).

38. Rios, L. A., Ocampo, D., Franco, A., Cardona, J. F. & Cardeño, F. *Polímeros* **23,** 352–357 (2013).

39. Summers, M. & Eastoe, J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **100-102,** 137–152 (2003).

40. Guyot, A., Graillat, C. & Favero, C. *C.R. Chim.* **6,** 1319–1327 (2003).

41. Co., D. New Polymerizable Surfactants for Emulsion Polymerization History of Polymerizable Surfactants (1). (2014).

42. Inc, Z.-M. *Potencial Zeta : Un Curso Completo en 5 Minutos*.

43. Conde, Kosegarten, C. E. & Munguía Jiménez, M. T. *Temas Sel. Ing. Aliment.* **2,** 1–18 (2012).

44. Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F. & Antonietti, M. *Macromolecules* **32,** 2679–2683 (1999).

45. American Society for Testing Materials DI505. Standard Test Method for Density of Plastics by the Density-Gradient Technique. 473–480 (2003).

46. Minick, J., Moet, A. & Baer, E. *Polymer (Guildf).* **36,** 1923–1932 (1995).

47. Attaphong, C., Asnachinda, E., Charoensaeng, A., Sabatini, D. a. & Khaodhiar, S. *J. Colloid Interface Sci.* **344,** 126–131 (2010).

48. Jang, Y. J., Naundorf, C., Klapper, M. & Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **206,** 2027–2037 (2005).

49. Musyanovych, A., Rossmanith, R., Tontsch, C. & Landfester, K. *Langmuir* **23,** 5367–5376 (2007).

50. Cardoso, P. B. *et al. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **52,** 1300–1305 (2014).

51. Hecht, L. L. *et al. Macromol. Chem. Phys.* **214,** 812–823 (2013).

52. Muñoz-Espí, R., Weiss, C. K. & Landfester, K. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17,** 212–224 (2012).

53. Forlini, F., Fan, Z., Tritto, I., Locatelli, P. & Sacchi, M. C. *Macromol. Chem. Phys* **198,** 2397–2408 (1997).

54. Atta, A. M., Dyab, A. K. F. & Al-Lohedan, H. A. *J. Surfactants Deterg.* **16,** 343–355 (2013).

55. Zanetti Ramos, B. G. *et al. Mater. Sci. Eng.* **28,** 526–531 (2008).

56. Silverstein, R., Webster, F. & Kiemle, D. Spectrometric Identification of Organic Compunds. 550 (2005).

57. Rojas de Gáscue, B., Ramírez, M. & Prin, J. *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* **30,** 28–39 (2010).

58. Alduncin, J. a, Forcada, J. & Asua, J. M. *Macromolecules* **27,** 2256–2261 (1994).

59. Li, K., Dai, C. & Kuo, C. *Catal. Commun.* **8,** 1209–1213 (2007).

60. Fink, G., Steinmetz, B., Zechlin, J., Przybyla, C. & Tesche, B. *Chem. Rev.* **100,** 1377–1390 (2000).

61. Bianchini, D., Bichinho, K. M. & dos Santos, J. H. Z. *Polymer (Guildf).* **43,** 2937–2943 (2002).

62. Charles, R., Estrada, A. N., Lugo, L. & Revilla, J. *Macromol. Symp.* **285,** 90–100 (2009).

63. Li, C., Soares, J. B. P. & Penlidis, A. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **40,** 4426–4451 (2002).

64. Hlatky, G. G. *Chem. Rev.* **100,** 1347–1376 (2000).

65. Chien, J. C. W. & Nozaki, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **21,** 227–237 (1993).

66. Cramail, H. & Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **200,** 1208–1214 (1999).

67. Carrión L., P. (Universidad de Castilla-la Mancha, 2006).

68. WADE. *Química Orgánica*. (2004).

69. Chien, J. C. W. *Top. Catal.* **7,** 23–36 (1999).

70. Mcdaniel, P. B., Deitzel, J. M. & Gillespie, J. W. *Polymer (Guildf).* **69,** 148–158 (2015).

71. Vittoria, V. *J. Mater. Sci.* **30,** 3954–3958 (1995).

72. Alsaygh, A. A., Al-hamidi, J., Alsewailem, F. D., Al-Najjar, I. M. & Kuznetsov, V. L. *Appl. Petrochemical Res.* **4,** 79–84 (2014).

73. Llorente Uceta, M. A. & Horta Zubiraga, A. *Técnicas de caracterización de polímeros*. (1991).

74. Izzo, L., Caporaso, L., Senatore, G. & Oliva, L. *Macromolecules* **32,** 6913–6916 (1999).

75. Liu, W., Iii, D. G. R. & Rinaldi, P. L. *Macromolecules* **32,** 3817–3819 (1999).

76. Rojas de Gáscue, B. *et al. Polymer (Guildf).* **43,** 2151–2159 (2002).