

EVALUACIÓN DE UN CATALIZADOR Ziegler–Natta BIMETÁLICOS HACIA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS DE CADENA LARGA

Alex Méndez*, José Campos, Erwin Villalobos, Ariana Delgado,
Darmenia Ibarra, Ángel Morillo

Laboratorio de Polímeros. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo–Venezuela. Correo electrónico: alexmendezd85@gmail.com

Recibido: Enero 2021; Aceptado: Febrero de 2021

RESUMEN

La síntesis de materiales poliméricos se ha convertido en una práctica que sigue llamando la atención desde el ámbito industrial y científico, esto esta sustentado en la creciente necesidad de conseguir materiales con excelentes propiedades que cumplan con las necesidades del mercado. Lo descrito anteriormente, deja en claro las razones por las cuales en los últimos años se ha venido incrementado los esfuerzos por diseñar sistemas catalíticos que sean altamente eficientes para la polimerización de olefinas con cadenas de tamaño superiores a cuatro carbonos, debido a que, estos materiales cuentan con múltiples bondades que los convierten en materiales con gran atractivo. Con base a lo anterior, en este trabajo se sintetizó y evaluó un catalizador del tipo Ziegler–Natta bimetálico titanio–hierro, el mismo fue caracterizado por las técnicas de UV–visibles y fluorescencia de rayos X. De igual forma, el catalizador en cuestión resultó ser activo hacia la polimerización de las olefinas 1–hexeno, 1–deceno y 1–hexadeceno, empleando TEA como cocatalizador. La olefina con la que se obtuvo el mejor desempeño catalítico resultó ser 1–hexadeceno. Por otro lado, los polímeros sintetizados fueron caracterizados por viscosimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia infrarroja.

Palabras Claves: Catalizadores Ziegler–Natta, olefinas de cadena larga, polimerización.

ABSTRACT

The synthesis of polymeric materials has become a practice that continues to attract attention from the industrial and scientific field, this is supported by the growing need to obtain materials with excellent properties that meet the needs of the market. What has been described above makes clear the reasons why, in recent years, efforts have been increased to design catalytic systems that are highly efficient for the polymerization of olefins with chains larger than four carbons, since these materials have with multiple benefits that make them highly attractive materials. Based on the above, in this work a Ziegler–Natta bimetallic Titanium–iron catalyst was synthesized and evaluated, it was characterized by UV–visible and X–ray fluorescence techniques. Similarly, the catalyst in question It was found to be active towards the polymerization of olefins 1–hexene, 1–decene and 1–hexadecene, using TEA as a cocatalyst. The olefin with which the best catalytic performance was obtained turned out to be 1–hexadecene. On the other hand, the synthesized polymers were characterized by viscometry, differential scanning calorimetry, and infrared spectroscopy.

Key words: Ziegler–Natta catalysts, long chain olefins, polymerization.

INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas sintetizadas a partir de monómeros de cadena larga, han atraído gran interés desde el punto de vista científico e industrial, esta atención se debe a las destacables propiedades que presentan estos materiales como estabilidad térmica y oxidativa, buena fluidez, alta biodegradabilidad, adecuados índices de elasticidad, entre otras. Estas bondades por parte de estas poliolefinas, han derivado en su aplicación en múltiples campos de la industria, así como, un incremento notable en los últimos años en el número de investigaciones y patentes sobre el estudio de éstos [1–4].

Así mismo, las reacciones de homopolimerización de este tipo de monómeros son fuertemente influenciadas por el tipo de catalizador empleado para su síntesis y como es de esperarse, hasta el

momento, se han evaluados una gran variedad de sistemas catalíticos que van desde precursores homogéneos del tipo ácidos de *Lewis* (AlCl_3 , BF_3) y complejos de metales de transición, hasta catalizadores heterogéneos en los cuales se ha estudiado fuertemente la influencia de varios soportes entre los cuales podemos destacar óxidos metálicos, sales inorgánicas, zeolitas, alúminas y materiales mesoporosos [1–2].

Así pues, de este último grupo de catalizadores mencionados anteriormente, los del tipo *Ziegler–Natta* (ZN) basados en TiCl_4 soportados en MgCl_2 , han logrado convertirse en los sistemas preferidos para la producción de poliolefinas con monómeros de cadena larga, dado que son precursores que cuentan con altos rendimientos, confiriéndole a su vez, excelentes propiedades finales a los productos poliméricos de este tipo [3,5–7].

En el mismo orden de ideas, se debe destacar que la evolución de los catalizadores ZN se ha mantenido en un ritmo vertiginoso desde su descubrimiento hasta la actualidad, donde aún la comunidad científica sigue aportando cambios a las rutas de síntesis de estos materiales, con el objetivo de mejorar sus desempeños y hacerlos cada día más atractivos en los procesos industriales ya mencionados. Uno de los últimos aportes que se le ha brindado a los sistemas en cuestión, son los catalizadores ZN bimetálicos, los cuales han demostrado una gran capacidad para producir homopolímeros con olefinas de cadena larga, siendo los precursores bimetálicos con base a titanio y hierro uno de los más destacados, logrando polimerizar 1–hexeno y 1–octeno en productividades superiores en comparación con los catalizadores ZN convencionales [2,8–9].

Tomando en cuenta lo descrito anteriormente, así como, la poca información encontrada en la literatura sobre la polimerización de monómeros con cadenas mayores a 1–octeno, en este trabajo se planteó sintetizar y evaluar un catalizador *Ziegler–Natta* bimetálico del tipo $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2.\text{SiCl}_4\text{-}_n(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$ hacia la homopolimerización de 1–hexeno (C6), 1–deceno (C10) y 1–hexadeceno (C16).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos. El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en condiciones anaeróbicas, bajo atmósfera de nitrógeno, empleando técnicas estándar de *Schlenck*. Los disolventes *n*–hexano e isooctano (*Aldrich*), fueron destilados por reflujo con sodio/benzofenona antes de su uso. El 1–hexanol (*Aldrich*), SiCl_4 (*Witco*), TiCl_4 (*Aldrich*), 1–hexadeceno (C16), 1–deceno (C10) y 1–hexeno (C6) (*Aldrich*), se destilaron bajo presión reducida previo a su uso. El FeCl_3 (*Rielsd–Hand*) y el MgCl_2 (*Aldrich*) se secó con calentamiento bajo presión reducida. El trietilaluminio (TEA) (*Schering*), así como el gas nitrógeno (*Praxair*) y el etileno grado monómero (*Matheson*, 99,99%), se usaron sin tratamiento previo.

Síntesis del catalizador Ziegler–Natta bimetálico (Cat. Ti–Fe). Este catalizador fue sintetizado a un % m/m igual al 25% de hierro con respecto al MgCl_2 , la ruta de síntesis en cuestión y la caracterización del mencionado catalizador, fueron descritos en un trabajo previo realizado por Méndez et al. [10].

Reacciones de polimerización. Las actividades catalíticas se evaluaron a través de las reacciones de polimerización, las cuales se realizaron con α -olefinas de cadena larga utilizando el precursor catalítico descrito anteriormente. Estas reacciones se llevaron a cabo en reactores de 250 mL provistos de agitación mecánica constante, bajo las siguientes condiciones: 50 mL de isooctano, 10 μmol de Ti, 5 mL del monómero correspondiente para cada polimerización (C16, C10 y C6) utilizando como cocatalizador (TEA) a una relación molar Al/Ti = 100, a una temperatura de reacción de 25°C. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un tiempo establecido para cada una de 1, 2, 4, 6 y 24 horas con cada monómero y fueron detenidas mediante el envenenamiento del sistema catalítico con una mezcla alcohol acidificado al 3%. Los polímeros obtenidos se lavaron de forma convencional en una mezcla de etanol/agua, se filtraron y se secaron a 45°C en una estufa durante 8 horas.

Caracterización de los polímeros. Para determinar la viscosidad intrínseca de los polímeros $[\eta]$ se utilizó un viscosímetro capilar tipo *Ubbelohde* equipado con un baño termostático controlado por un recirculador de aceite dieléctrico (*LAUDA PVSI*). Las muestras de polímeros se prepararon utilizando el disolvente *o*-diclorobenceno a 90°C. La concentración inicial de los polímeros fue $6,67 \cdot 10^{-3}$ g/mL aproximadamente en todos los casos y se prepararon cuatro diluciones ($5,56 \cdot 10^{-3}$, $4,76 \cdot 10^{-3}$, $4,17 \cdot 10^{-3}$ y $3,70 \cdot 10^{-3}$ g/mL). Una vez establecidas las condiciones de trabajo se procedió a medir el tiempo de caída de cada una de las disoluciones poliméricas, con cinco réplicas, para determinar los parámetros viscosimétricos. La viscosidad intrínseca fue determinada graficando la variación de la viscosidad reducida (η_{red}) de las soluciones de los polímeros en función de la concentración (c), obteniéndose una línea recta donde $[\eta]$ es el intercepto en el eje de las coordenadas, aplicando la ecuación de *Huggins* [11].

Los espectros infrarrojos de los polímeros se determinaron por medio de un equipo FTIR de la marca *Bruker* modelo Tensor II. Las mediciones se realizaron con el accesorio de Platinum ATR (Reflectancia total atenuada) en ella se dispuso las muestras de polímero sólido sobre la lámina de 1 mm de espesor. Los espectros infrarrojos se tomaron en la región comprendida entre 3.000–500 cm^{-1} , después de 32 barridos espectrales a una resolución nominal de 4 cm^{-1} .

El estudio de las propiedades térmicas tales como temperatura de fusión y calor de fusión, se realizó en un calorímetro diferencial de barrido marca *Mettler Toledo* modelo DSC822° calibrado

con indio. El programa de calentamiento, así como, las ecuaciones aplicadas para determinar la cristalinidad y la densidad de las poliolefinas, fueron descritos anteriormente en la referencia [10].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación catalítica hacia la polimerización de C2, C6, C10 y C16. Se llevó a cabo la síntesis de un catalizador bimetálicos con base a Ti-Fe del tipo $TiCl_4/FeCl_3/MgCl_2 \cdot SiCl_4 \cdot n \cdot (OC_6H_{13})_n$, en la Tabla 1 se hace referencia a la composición elemental del precursor catalítico bajo estudio.

Tabla 1. Análisis elemental del catalizador $TiCl_4/FeCl_3/MgCl_2 \cdot SiCl_4 \cdot n \cdot (OC_6H_{13})_n$

<i>Especie</i>	<i>%m/m</i>				
	<i>Mg</i>	<i>Cl</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>
Cat. Ti-Fe	11,5	67,8	11,4	4,2	5,9

Después de conocer la composición del catalizador Cat. Ti-Fe, se procedió a realizar su evaluación hacia la polimerización de las olefinas C2, C6, C10 y C16, para tal fin, se utilizó TEA como cocatalizador a una relación molar Al/Ti igual a 100, temperatura de 25°C y una presión de 1 atm, variando los tiempos de reacción.

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de las evaluaciones catalíticas realizadas, donde podemos destacar que el precursor bimetálico resultó ser activo para la polimerización de los cuatro monómeros empleados en este trabajo, logrando ser más eficiente para la síntesis del polietileno, esto concuerda con lo reportado por la literatura, donde se establece que los sistemas ZN van disminuyendo su capacidad de polimerización con el aumento del tamaño de los monómeros, aspecto que está justificado por el impedimento estérico que se origina en las cadenas laterales voluminosas, lo que limita la accesibilidad por parte del monómero voluminoso a los sitios activos [12].

Por otro lado, al analizar los resultados de las polimerizaciones de las olefinas de mayor tamaño, donde se estudiaron las variables del tiempo de reacción y la longitud de la cadena, podemos señalar que el mejor tiempo de reacción para los casos C6, C10 y C16, fue de una hora.

Así mismo, al considerar el tamaño de la cadena de la olefina en el desempeño del catalizador en cuestión, podemos destacar que la mayor productividad se obtuvo en la homopolimerización de C16, donde se logró una actividad de 1,70 kgP/g.Ti.h y al compararla con las olefinas C6 y C10 en iguales condiciones, esta productividad fue superior en un orden de casi de

5 veces, este comportamiento observado con la olefina C16 es algo particular, debido que lo observado comúnmente con olefinas de tamaños entre C2 a C10, es que a medida que aumenta el tamaño de la cadena, disminuyen los rendimientos de los catalizadores ZN [3]. Sin embargo, resultados similares a los encontrados en este trabajo fueron obtenidos por Galland et al. [13], la posible justificación puede estar relacionada con las propiedades electrónicas de los monómeros, las cuales afectan el grado de interacción que existe entre la α -olefina y el catalizador.

Tabla 2. Evaluación catalítica del catalizador $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4\text{-n}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_n$.

<i>Monómero</i>	<i>t(h)</i>	<i>Actividad^b</i>
Etileno	1	11,82
C₁₆	1	1,70
	2	1,50
	4	0,50
	6	0,40
	24	0,30
C₁₀	1	0,29
	2	0,15
	4	0,08
	6	0,06
	24	0,05
C₆	1	0,30
	2	0,16
	4	0,09
	6	0,06
	24	0,02

a) Condición experimental: precatizador 10 μmol de Ti; P = 1 atm; T = 25 °C.

b) Actividad expresada en $\text{kgP/gTi} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$.

Cuando la interacción aumenta, la olefina está más tiempo unida al centro metálico, lo que produce una disminución en la velocidad de intercambio y por consecuencia en la velocidad de polimerización, por lo que, en el caso del C16 los 14 carbonos adyacentes le brindan una mayor densidad electrónica al doble enlace (efecto inductivo positivo +I) en comparación con sus homólogos, esto refuerza el doble enlace y le permite tener una mayor interacción con el centro metálico que está desprovisto de densidad electrónica, este efecto se compensa con el impedimento estérico de la olefina más grande que ralentiza su inserción en la cadena del polímero. Por otro lado, al comparar los desempeños catalíticos entre las α -olefinas C10 y C6, podemos observar que no se presentaron diferencias destacables entre sí.

Caracterización de los polímeros.

Después de ser evaluado el catalizador bimetálico hacia la polimerización de las α -olefinas, se procedió a la caracterización de los productos obtenidos en las mencionadas reacciones, en la

Figura 1 se ilustran los espectros infrarrojos de los polímeros obtenidos.

Figura 1. Espectros FTIR de los polímeros obtenidos.

Al analizar los espectros en la zona desde 3.000 a 2.800 cm^{-1} se evidencian tres bandas las cuales se atribuyen a las bandas de estiramiento C–H, las mismas pertenecen a los carbonos sp^3 . Por otro lado, se observa la banda de 1.464 cm^{-1} donde prevalece la flexión $-\text{CH}_2-$ y las bandas de 1.377 cm^{-1} indican la flexión del $-\text{CH}_3$. De igual manera, La desaparición de la banda de estiramiento C–H del grupo vinilo a 1.395 cm^{-1} y la banda de estiramiento $\text{C} = \text{C}$ a 1.640 cm^{-1} , aunado a la banda débil observada en los 725 cm^{-1} , la cual podría ser el resultado de ramificaciones laterales, nos brindan evidencias de la formación de las poliolefinas sintetizadas [14–15].

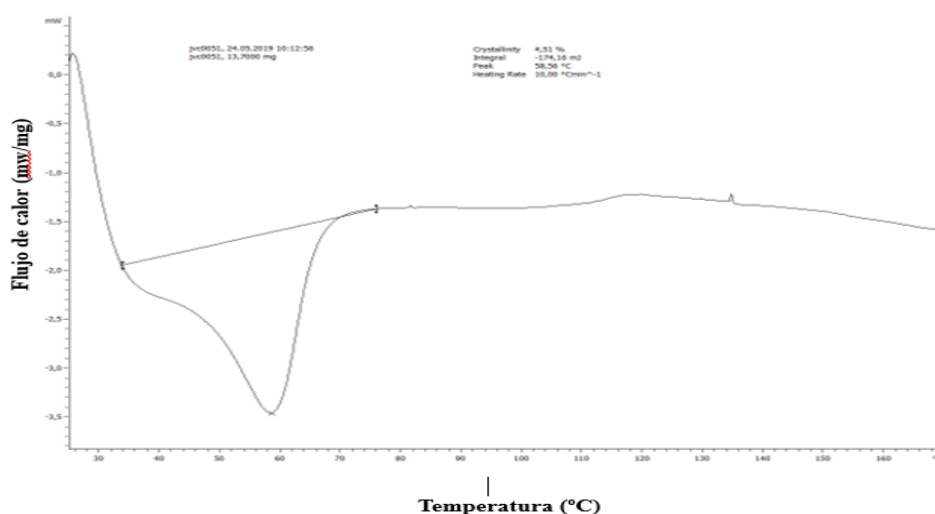


Figura 2. Termograma de polihexadeceno.

Por otro lado, en la Figura 3, se presenta el termograma correspondiente al polideceno

sintetizado con el catalizador Cat. Ti-Fe.

Estas mismas poliolefinas se caracterizaron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (de sus siglas en inglés, DSC), En la Figura 2 se muestra el termograma para polihexadeceno, donde se puede observar el pico endotérmico alrededor de 58°C, este corresponde a la temperatura de fusión del producto, dando a conocer que se trata de un polímero de baja cristalinidad (4,51%) y baja densidad, lo cual es característico de este tipo de material, debido a sus largas cadenas moleculares y ramificaciones las cuales no logran tener un buen empaquetamiento, lo que justifica la baja cristalinidad y a su vez, crean una estructura más voluminosa por lo tanto se tiene menor masa en un volumen determinado lo que conlleva a materiales con baja densidad [9,16–17].

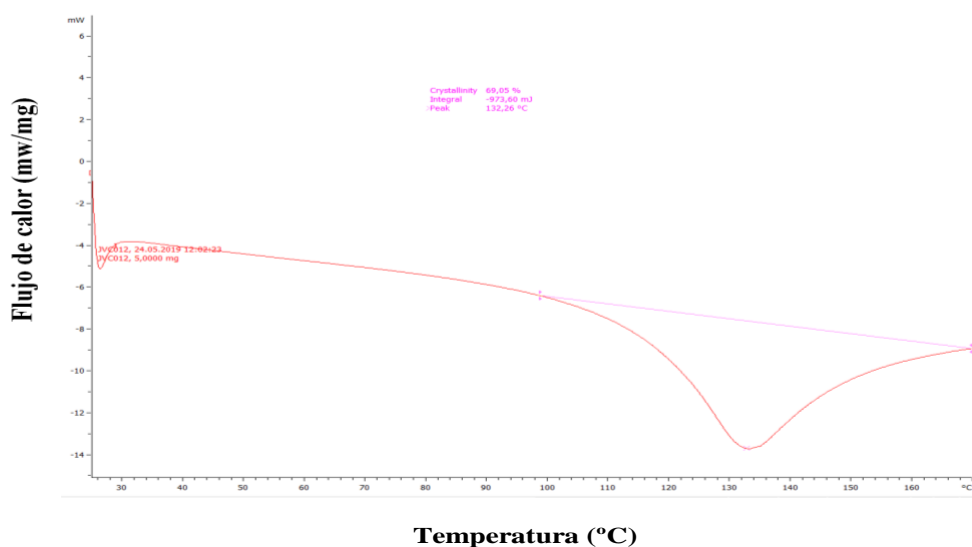


Figura 3. Termograma de polideceno.

El material antes mencionado presentó un punto de fusión de 132,26°C y un porcentaje de cristalinidad de 69,05%, resultados que lo caracterización como un material con una alta cristalinidad y una alta densidad.

Así mismo, en la Figura 4, se presenta el termograma del polihexeno, donde se puede observar una variedad de picos endotérmicos, haciendo constar que se obtuvo un material polimérico con una gran diversidad en el ordenamiento molecular, donde predomina un polímero de alta densidad, el cual se evidencia en el pico endotérmico mostrado alrededor de 143,79°C. Los cuatro picos endotérmicos observados desde 40,05 hasta 50,11°C, muestran que se obtuvo una poliolefina con regiones amorfas, estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros investigadores reportados en la literatura [3,8–9,14]. Una posible explicación puede estar basada en que la olefina sufre además de la cristalización de la cadena principal, la cristalización de las cadenas laterales, donde éstas últimas no llevan a cabo un buen proceso de cristalización, observándose de esta manera un material con las características antes mencionadas [3].

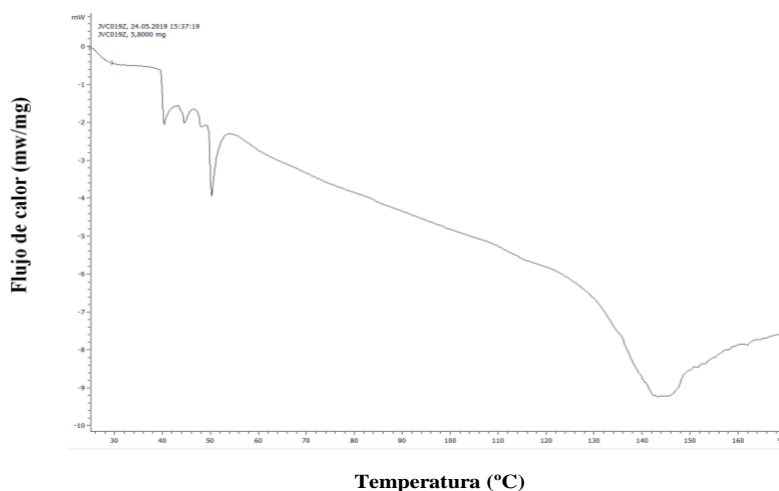


Figura 4. Termograma de polihexeno.

En la Tabla 3 se pueden observar de manera resumida los valores de temperatura de fusión, entalpía de fusión, porcentaje de cristalinidad y densidad, obtenidos de cada polímero a partir de los termogramas DSC descritos anteriormente.

De igual manera, es importante subrayar que la viscosidad intrínseca mide el volumen específico efectivo de un polímero aislado, su valor depende del tamaño y forma de la molécula del soluto, así como de su interacción con el disolvente y la temperatura de trabajo. Así pues, se logró determinar este parámetro en los productos obtenidos y los resultados los podemos evidenciar en la Tabla 4, donde se destaca que tanto el tiempo de reacción, como la longitud de la cadena influenciaron en las masas viscosimétricas de las poliolefinas, para todos los casos estudiados, las poliolefinas que se obtuvieron con un mayor tiempo de reacción (24 horas), mostraron las mayores masas viscosimétricas, para el caso de la longitud de la cadena, la viscosidad va decreciendo conforme disminuye la longitud de la olefina.

Tabla 3. Propiedades térmicas de las poliolefinas de cadena larga.

<i>Muestras</i>	<i>T_f(°C)</i>	<i>ΔH_f(J/g)</i>	<i>%X</i>	<i>ρ*10²</i>
C₁₆	58,56	174,16	4,51	94,76
C₁₀	132,26	973,60	69,05	126,74
C₆	40,05	—	—	—
	44,82	—	—	—
	48,17	—	—	—
	50,11	—	—	—
	143,79	—	—	• —

T_f: temperatura de fusión; ΔH_f: calor de fusión; ρ: densidad (g/cm³).

%X: cristalinidad

Tabla 4. Viscosidad intrínseca de polímeros obtenidos.

<i>[n]</i>					
Tiempo de reacción (h)	1	2	4	6	24
C16	21,85	28,49	37,25	46,34	51,70
C10	17,67	27,29	33,69	42,92	46,56
C6	17,52	25,92	31,95	41,35	44,21

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar, caracterizar y evaluar un catalizadores ZN bimetálicos del tipo $TiCl_4/FeCl_3/MgCl_2.SiCl_4-n.(OC_6H_{13})_n$, el cual resultó ser activo hacia la polimerización de olefinas de cadena larga. De igual manera, de las α -olefinas estudiadas en este trabajo (C16, C10 y C6), se alcanzó la mayor productividad con la de mayor tamaño, sin embargo, en cuanto a las propiedades térmicas se refiere, con la única olefina que se logró un material altamente cristalino fue con 1-deceno. Por otro lado, las masas viscosimétricas observada en los materiales poliméricos obtenidos, fueron característicos de poliolefinas sintetizadas a partir de α -olefinas de cadena larga, dichas masas, estuvieron influenciada por el tiempo de reacción y el tamaño de la cadena del monómero.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hui Sun, Benxian Shen, Di Wub, Xiaofeng Guo, Deng Li, *Journal of Catalysis*, **339**, 84–92 (2016).
- [2] Hui Sun, Xingxing Lei, Jialun Tan, Zhongwei Sun, Xiao Han, Jichang Liu, Jigang Zhao, Benxian Shen, Xianghui Zhang, Xiaofeng Guo, Di Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2018).
- [3] Sedigheh Shirbakht, Seyed Amin Mirmohammadi, Khadijeh Didehban, Samaheh Sadjadi, Naeimeh Bahri-Laleh, *Adv Polym Technol.*, **37**, 2588–2596 (2018).
- [4] A. Tavgorkina, I. Gavrilenko, N. Kostitsyna, S. Korchagina, M. Chinova, *Russ. J. Appl. Chem.*, **93** (6), 788–793 (2020).
- [5] L. Echevskayaa, M. Matskoa, V. Zakharov, *Catal Ind*, **11** (3), 224–233 (2019).
- [6] Zhiqiang Fan, Letian Zhang, Shengjie Xia, Zhisheng Fu, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **311**, 93–99 (2011).
- [7] M. Matskoa, L. Echevskayaa, V. Zakharova, *Kinet. Catal.*, **61**(1), 40–57 (2020).
- [8] Farshid Nouri-Ahangarania, Naeimeh Bahri-Laleha, Mehdi Nekoomanesh-Haghighia, Milad Karbalaieb, *Des. Monomers Polym.*, **19** (5), 394–405 (2016).
- [9] Nouri F, Nekoomanesh A, Mirmohammadi S, Bahri N, *Polym. J.*, **4** (2), 253–260 (2017).
- [10] Méndez A, Machado N, Chirinos J, Ibarra D, Delgado A, Morillo A, *Rev.Iberoam.Polímeros*, **21**(4), 147–162 (2020).
- [11] M. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716–2720.
- [12] Sedigheh Shirbakht, Seyed Amin Mirmohammadi, Khadijeh Didehban, Samaheh Sadjadi, Naeimeh Bahri-Laleh, *Adv Polym Technol.*, **37**, 2588–2596 (2018).
- [13] Griselda Galland, Luciano Forgiarini, Adriana Nicolini, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **43**, 4744–4753 (2005).
- [14] S. Ahmadjo, *Polym. Adv. Technol.*, 201–212, (2016).
- [15] Y. Yan, D. Wang, S. He, H. Ren, Y. Xu, *e-Polymers*, **19**, 511–518, (2019).
- [16] Morillo A, Paz D, Méndez A, Chirinos J, Delgado A, Ibarra D, Guerra M, *Ciencia*, **24**(3), 207 (2016).
- [17] Bazvand R, Bahri-Laleh N, Nekoomanesh M, Abedini H, *J. Des. Monomers Polym.*, **18**(7), 599 (2015).