Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

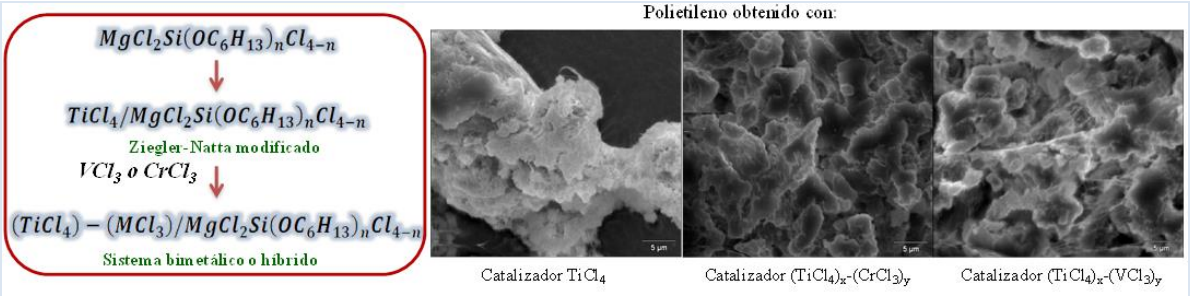
www.rlmm.org

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIETILENOS OBTENIDOS A PARTIR DE CATALIZADORES DEL TIPO ZIEGLER-NATTA (ZN) BASADOS EN ESPECIES MONO Y BIMETÁLICAS SOPORTADOS EN UN ADUCTO DEL TIPO MGCL2/SICL4-N(OHEX)N.

Rita Tenía[1,2], Ángel Morrillo[3], Juan Chirinos[3], Darmenia Ibarra[3], Yanixia Sánchez[4], Blanca Rojas de Gáscue[2]*

1: Departamento de Química, Universidad de Oriente-Núcleo de Sucre. Cumaná, Venezuela.
2: Laboratorio de Polímeros. Departamento de Ciencia de los Materiales. Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO. Cumaná. Venezuela.
3: Laboratorio de Polímeros. La Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
4: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, (IVIC). Altos de Pipe, Estado Miranda, Venezuela.

**e-mail: rtenia@udo.edu.ve*



RESUMEN

En el siguiente trabajo se evaluaron catalizadores del tipo Ziegler-Natta (ZN) basado en especies soportadas en un aducto del tipo $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ para polimerizar etileno. También, se caracterizaron los polietilenos (PE) obtenidos con sistemas mono y bimetálicos mediante calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET). Las propiedades térmicas de los PE (Tm entre 131-136°C y (1-λ) entre 58-64%) se encontraron en el rango para polietilenos de alta densidad. Los resultados TGA mostraron que los polietilenos derivados de los catalizadores $TiCl_4$ y $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ comienzan su degradación a rangos más altos que el polietileno sintetizado con el catalizador $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$, indicando que la presencia del cromo en este último le confirió menor estabilidad térmica. Se observó una morfología tipo esponja en el polietileno obtenido con el sistema catalítico $TiCl_4/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$, la cual varió por efecto de agregar otro centro metálico (Cr y V) a una morfología del tipo globular (racimo de uvas). En las micrografías de los polietilenos obtenidas por MET se apreciaron que la población lamelar de forma general exhibío el siguiente orden decreciente: PETi (11,7 a 23,3 nm) < PETi/V (8,3 a 16,7 nm) < PETi/Cr (5,0 a 16,7 nm).

Palabras claves: *catalizadores, Ziegler-Natta, polietilenos, caracterización.*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENES OBTAINED FROM ZIEGLER-NATTA (ZN) CATALYSTS BASED ON MONO AND BIMETALLIC SPECIES SUPPORTED IN A TYPE ADDITIVE $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHEx)_n$.

ABSTRACT

In this work, Ziegler-Natta (ZN) catalysts based on species supported in an adduct of the type $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ to polymerize ethylene were evaluated. Also, the polyethylenes obtained with mono and bimetallic systems were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The thermal properties of the PE (Tm between 131-136 °C and (1-λ) between 58-64%) were found in the range for high density polyethylenes. The TGA results showed that the polyethylenes derived from the catalysts $TiCl_4$ and $(TiCl_4)_x$-(VCl_3) begin their degradation at higher ranges than the polyethylene synthesized with the catalyst $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)$, indicating that the presence of chromium in the latter gave it lower thermal stability. A sponge-like morphology was observed in the polyethylene obtained with the $TiCl_4/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ catalyst system, which varied by adding another metal center (Cr and V) to a globular type morphology (bunch of grapes). In the micrographs of the polyethylenes obtained by TEM, the lamellar town were observed decreasing in the following order: PETi (11,7 a 23,3 nm) < PETi/V (8,3 a 16,7 nm) < PETi/Cr (5,0 a 16,7 nm).

Keywords: *catalysts, Ziegler-Natta, polyethylenes, characterization*

Recibido: 05-11-2018 ; **Revisado:** 10-02-2019
Aceptado: 15-07-2019 ; **Publicado:** 22-12-2019
DOI: *10.5281/zenodo.7893453*

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2019; **39**(2): 146-155

1. INTRODUCCIÓN

La obtención de nuevos materiales poliméricos mediante diferentes procesos de polimerización es un campo de gran interés académico e industrial. Por ejemplo, la síntesis de poliolefinas con diferentes propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas ha sido posible mediante el empleo de catalizadores especialmente diseñados para tales propósitos.

Una de las principales razones que soporta el enorme desarrollo de las investigaciones sobre nuevos catalizadores para polimerización de olefinas, es el control que se puede lograr sobre las propiedades de los polímeros [1,2].

Desde el descubrimiento del $MgCl_2$ como el mejor soporte para catalizadores Ziegler-Natta (ZN), han sido muchas las investigaciones que se han realizado sobre la alta actividad de catalizadores soportados para la polimerización de α-olefinas [3,4]. Para que estos catalizadores sean de utilidad a nivel industrial se requiere de un soporte capaz de mantener dispersa la especie activa generada, controlar la morfología de las partículas de polímeros formados y producir catalizadores con una alta actividad. Uno de los métodos consiste en la activación química entre el $MgCl_2$ y compuestos donadores de electrones, seguido por la regeneración controlada del soporte activo. Existen diversos tipos de reactivos químicos para su generación, siendo el tratamiento con alcohol y su posterior reacción con $SiCl_4$ uno de los más reportados para la formación de especies alcoxisilanos del tipo $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OR)_n$ (Figura 1), los cuales son capaces de dispersar el $TiCl_4$, generando catalizadores de alta eficiencia hacia la polimerización de etileno y etileno/alfa-olefinas [5-7]. Además, el uso de este tipo de soporte puede extenderse a la obtención de catalizadores bimetálicos, mediante la impregnación sucesiva de haluros metálicos de diferentes grupos [8].

Morillo et al. (2012) [8,9] reportaron los resultados del análisis elemental de los catalizadores ZN modificados obtenidos en un equipo de energía dispersiva de rayos X (EDS). Como se aprecia la cantidad de titanio soportado está en el rango típico de catalizadores ZN reportado en la literatura (~10% m/m). En cuanto a los catalizadores bimetálicos Ti-Cr y Ti-V, el contenido de Cr y V fue de 2,8% m/m y 2,4% m/m, respectivamente.

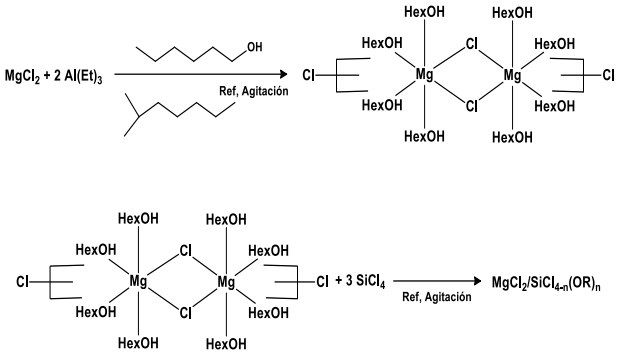


Figura 1. Ruta sintética para la obtención del soporte de $MgCl_2$ modificado

Estos resultados demuestran que tanto las especies de cromo como las de vanadio se impregnaron sobre el precatalizador $Ti_4Mg_{12}Si_2(OC_6H_{13})_4Cl_{25}$ en menores proporciones que el precursor metálico de titanio. Esto último como consecuencia de la saturación previa del soporte con los centros metálicos de titanio.

Por otra parte, también se realizaron pruebas catalíticas hacia la polimerización de etileno con los catalizadores mono y bimetálicos. Los resultados obtenidos de la actividad catalítica indicaron que el catalizador monometálico supera en dos órdenes de magnitud a los bimetálicos, evidenciando que en relación al catalizador ZN de Ti, la incorporación de vanadio o cromo en el catalizador resultó en una caída considerable de la actividad catalítica. Estos resultados según los autores se deben a la formación de complejos menos activos o inertes hacia la polimerización de etileno [8].

El artículo tiene como objetivo revisar la incorporación de los metales vanadio y cromo en un catalizador basado en titanio. En tal sentido, en el siguiente trabajo se evaluaron catalizadores ZN basado en especies soportadas en un aducto del tipo $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ para polimerizar etileno.

También se caracterizaron los polietilenos obtenidos con sistemas mono y bimetálicos mediante calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

©2019 Universidad Simón Bolívar

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se emplearon: catalizador ZN basado en $TiCl_4$ y soportados en un aducto de $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$, polietilenos obtenidos con sistemas $TiCl_4$, $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$ y $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$, soportados en $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$, los cuales fueron sintetizados según el procedimiento descrito en la literatura [8,10].

2.2 Caracterización del catalizador $TiCl_4$ soportado en $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$

El contenido de Ti se determinó a través de la espectroscopia UV-Visible. Se utilizó el método de digestión para cuantificar la cantidad de titanio en el catalizador ZN, descrito en la literatura [11,12]. Este método consistió en adicionar a la muestra HNO_3 concentrado, obteniéndose de esa manera el Ti como elemento libre. El contenido de titanio se determinó mediante el método colorimétrico, y con la ayuda de la curva de calibración, mediante la formación del complejo coloreado de peroxititanato $[TiO(H_2O_2)]SO_4$ y la medición de la absorbancia a una longitud de onda de 410 nm (Chirinos *et al*., 2005). Después de disolver el precatalizador en un medio ácido, todo el titanio del catalizador fue convertido en Ti^{4+} por la adición de H_2O_2. La determinación se realizó en un Espectrómetro de UV-Visible, marca Perkin Elmer Lambda 2S.

La composición elemental de los catalizadores monometálicos de V y Cr y de los bimetálicos se realizó en un equipo de energía dispersiva de rayos X (EDX), marca Shimadzu modelo EDX-700HS con un portamuestra de polipropileno de 6 µm y lámpara de Rodio [**Error! Bookmark not defined.**].

2.3 Reacción de polimerización

Las reacciones se realizaron en tubos "Schlenck" utilizando catalizadores Ziegler-Natta (10 µmol del metal) y TIBA como cocatalizador (Al/Ti: 300) en heptano. Después de 5 minutos de activación, el etileno se suministró a 1 atm de presión por 30 minutos a una temperatura constante. Concluido el tiempo de reacción, el suministro del monómero se detuvo y el exceso de etileno fue venteado. Los polímeros fueron aislados por filtración, lavados y secados en una estufa a 50 °C, para su posterior caracterización.

2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de los polietilenos se determinaron en un calorímetro diferencial de barrido, DSC, (DSC-7 modelo Perkin Elmer). Para la caracterización se pesaron 8±1 mg de PE, sellados en una cápsula de aluminio, la cual se sometió al siguiente ciclo: calentamiento desde 25ºC hasta 170ºC, donde se mantuvo por 3 min. Luego, enfriamiento hasta 25ºC, midiendo la temperatura de cristalización (Tc); y finalmente se calentó hasta 170ºC, registrándose la temperatura y la entalpía de fusión (Tm). Todos los barridos se realizaron a la misma velocidad de calentamiento: 10ºC/min.

2.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Los polímeros obtenidos en polvo fueron previamente recubiertos con cromo y grafito en una cámara de ultra alto vacío modelo HUS-5GB (Hitachi). La morfología de los polietilenos fue estudiada en un microscopio electrónico de barrido (MEB, Hitachi S-800F FE). Además, los polietilenos fueron analizadas en un equipo de dispersión de energía de rayos-X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo Hitachi S-800F FE). Este último tipo de análisis puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semi-cuantitativo. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y, cuya intensidad, para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento

2.6 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La cristalización a partir de polímero en estado fundido conduce a una morfología lamelar, en la que se tienen dos fases: una cristalina y otra amorfa. El efecto de la temperatura sobre la cristalización de los polímeros semicristalinos es bastante complejo de entender, además de llegar a ser determinante

[13-15]. Por tal motivo, los polietilenos fueron sometidos en el DSC-7 al siguiente tratamiento térmico: calentamiento a 10ºC/min desde la temperatura ambiente hasta 160ºC, luego, se mantuvieron a esa temperatura por 30 min y posteriormente se realizó el enfriamiento a 5ºC/min hasta temperatura ambiente.

©2019 Universidad Simón Bolívar

Para revelar la morfología lamelar, los polietilenos se colocaron en ácido clorosulfónico durante 24 horas, a temperatura ambiente, se obtuvieron secciones de aproximadamente 90 nm espesor nominal en un ultramicrótomo y finalmente, se contrastaron con acetato de uranilo al 2% durante 30 minutos, se lavaron con agua destilada y se procedió a su observación en el microscopio electrónico de transmisión (MET), Hitachi, H-600, 100 keV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Reacción de polimerización

Los precatalizadores bimetálicos $(TiCl_4)x$-$(VCl_3)_y$ y $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$, se activaron con triisobutil aluminio (TIBA) y se evaluaron hacia la homopolimerización de etileno bajo condiciones moderadas de reacción (T= 25°C y P= 1 atm).

La actividad catalítica de los sistemas Ziegler-Natta en base a $TiCl_4$ soportados sobre $MgCl_2$, utilizados para la polimerización de olefinas, depende esencialmente de la cantidad de Ti adsorbido por el soporte [**Error! Bookmark not defined.**]. El contenido de titanio soportado en este tipo de catalizadores oscila entre 0,4 a 15% m/m [11,16]. Este amplio rango es consecuencia de la heterogeneidad con la cual se adhiere al soporte. Además, se ha reportado que el porcentaje de titanio no solo depende de la relación Ti/Mg establecida para la impregnación, sino del tipo de tratamiento dado al soporte, debido a que éste determina la dispersión efectiva de los sitios activos del titanio [11,17].

El contenido de titanio se determinó mediante el método colorimétrico y la formación del complejo coloreado de peroxititanato $[TiO(H_2O_2)]SO_4$ y la medición de la absorbancia a 410 nm [**Error! Bookmark not defined.**,**Error! Bookmark not defined.**,**Error! Bookmark not defined.**]. El resultado arrojó un valor promedio de la solución correspondiente al complejo coloreado de 390,664 mg/l, lo cual conllevó a una concentración de titanio de 0,0081723 mmol/ml (Tabla 1). Este valor de la concentración de titanio concuerda con el reportado por Morillo y et al.,[18] para un catalizador ZN de $TiCl_4/MgCl_2.Si(OR)_nCl_{4-n}$ modificado, el cual fue utilizado en la copolimerización de etileno con α-olefinas de cadenas largas y, en donde la modificación consistió en someter el soporte y el catalizador a diferentes tiempos de irradiación ultrasónica, a fin de observar el efecto en la actividad catalítica.

Tabla 1. Valores obtenidos por el UV-visible del catalizador ZN modificado $TiCl_4$

Número	Concentración (mg/l)	Concentración (mmol/ml)
1	6,3055	0,0082
2	6,7916	0,0089
3	5,6548	0,0074
	Promedio	0,0081

Los valores obtenidos del porcentaje en masa (%m/m)de los catalizadores monometálicos de V y Cr y de los bimetálicos (Ti-V y Ti-Cr) se realizaron en un equipo de energía dispersiva de rayos X (EDX) como se muestra en la Tabla 2. Es muy importante conocer estos valores, ya que indican que el método de impregnación secuencial utilizado produce precursores activos sobre el soporte. El efecto del orden de impregnación de los precursores catalíticos para generar catalizadores bimetálicos ha sido estudiado, y se ha encontrado que en la formación de un complejo bimetálico particular, las características finales de las fases soportadas, así como su actividad en diferentes reacciones químicas están condicionadas al orden de adición de los precursores metálicos [**Error! Bookmark not defined.**].

La evaluación de los sistemas se realizó mediante el cálculo de la actividad catalítica. El desempeño de un sistema catalítico hacia la polimerización de etileno viene dado por su actividad, la cual se mide como la masa de polímero generado por mol de catalizador [19]. En la Tabla 5, se presentan las actividades obtenidas con catalizadores mono y bimetálicos. Se aprecia que el catalizador monometálico de Ti presentó una mayor actividad (3800 $kgPE{\cdot}mol^{-1}{\cdot}atm^{-1}{\cdot}h^{-1}$) en comparación a los sistemas bimetálicos (480 y 200 $kgPE{\cdot}mol^{-1}{\cdot}atm^{-1}{\cdot}h^{-1}$ para los sistemas $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ y $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$, respectivamente). Como puede observarse, la actividad del catalizador monometálico basado en Ti supera en dos órdenes de magnitud al resto. Asimismo el catalizador de $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ presentó una mayor actividad en comparación con el de $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$. Esta disminución de la

©2019 Universidad Simón Bolívar

actividad catalítica en el catalizador $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$ no puede atribuirse exclusivamente a un efecto de pantalla del cromo sobre los sitios activos del titanio. Otra posible explicación a este comportamiento catalítico es la formación de complejos bimetálicos menos activos o inertes hacia la polimerización de etileno.

Tabla 2. Valores obtenidos por EDX de los catalizadores ZN modificado mono y bimetálicos.

Cat	% m/m						
	Mg	Cl	Si	Ti	Cr	V	Otros
Ti-Cr	12,8	40,2	1,9	10,6	3,1	0	31,4
Ti-V	11,0	47,1	1,4	10,1	0	2,8	27,6
V	20,8	48,9	3,6	0	0	0,9	25,8
Cr	13,8	53,4	2,7	0	1,3	0	28,8

Tabla 3. Polimerización de etileno con los catalizadores ZN basados en Ti, $(TiCl_4)$x-(VCl_3)yy$(TiCl_4)$x-$(CrCl_3)$y.Ti-V y Ti-Cr

Catalizador ZN modificado	Co-catalizador	Al/Ti	Act.*
$TiCl_4/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$	TIBA	300	3800
$(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$			480
$(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)y/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$			200

*Actividad (Act) expresada en kgPE mol-1atm-1h-1.

3.2 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de los PE se muestran en la Tabla 4. En ella se observa que los valores de Tm, Tc y el grado de cristalinidad, (1-λ) se encuentran en el rango para polietilenos de alta densidad. Por otra parte, se pueden apreciar diferencias en las Tm de hasta 5°C en el caso de los polímeros obtenidos con sistemas bimétalicos respecto al polietileno obtenido con el catalizador monometálico ($TiCl_4$) (Figura 2). La diferencia en los valores de temperatura de fusión entre el polímero producido por el catalizador monometálico y los catalizadores bimetálicos se puede atribuir a las distintas M_v que poseen: PE ($TiCl_4$)(M_{vis}= 8,9*10^5 g mol^{-1}), PE $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ (M_{vis}= 19,0*10^5 g mol^{-1}) y PE $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$ (M_{vis}= 4,6*10^6).

Los niveles medidos de (1-λ) indican el bajo nivel de ramificaciones que presenta la cadena principal, evidenciando en todos los polietilenos la baja velocidad de reacción de transferencia de cadena, característica de los catalizadores de coordinación [8,20,21]. Las diferencias en el grado de cristalinidad de los productos están el orden del ±3%, por lo que no se consideran significativas.

Tabla 4. Propiedades térmicas de los polímeros obtenidos en un 2do calentamientocon los sistemas catalíticos ZN convencional y bimetálicos

Muestras $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$	Tm (ºC)	ΔHf (J g-1)	Tc (ºC)	(1-λ) (%)
$TiCl_4$	131,3	179	113,6	62
$(TiCl_4)$x-$(VCl_3)_y$	132,5	186	114,1	64
$(TiCl_4)$x-$(CrCl_3)_y$	135,6	169	113,8	58

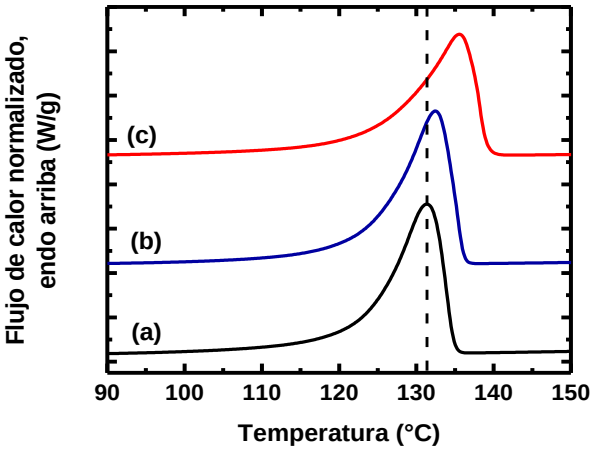


Figura 2. Barrido del 2do calentamiento de los polietilenos obtenidos con los catalizadores ZN. (a) Catalizador $TiCl_4$. (b) Catalizador $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$. (c) Catalizador $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$.

La forma de la endoterma para el polietileno obtenido con el sistema bimetálico de $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$, es ancha en comparación con la forma de los otros dos sistemas, indicando claramente que el material es más heterogéneo y que presenta un mayor número de poblaciones de secuencias lineales

©2019 Universidad Simón Bolívar

cristalinas. Por su parte, las Tc medidas (114°C) no presentaron diferencias por efecto del sistema catalítico.

3.3 Caracterización por Análisis Termo gravimétrico (TGA)

En la Figura 3 se observan las variaciones de masa porcentual en función de la temperatura para los PE sintetizados con los catalizadores ZN modificados mono y bimetálico. En ella se aprecia que los PE obtenidos con los catalizadores de $TiCl_4$ y $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ presentaron un solo proceso de degradación. Sin embargo, en el caso del PE sintetizado con el sistema $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$y exhibe a temperatura ambiente valores porcentuales de masa significativamente inferiores al 100%. También, se evidenció que el proceso de degradación ocurre en dos pasos. La mayor pérdida de masa comenzó alrededor de 292ºC y se extendió hasta 520; y el segundo paso empezó aproximadamente en 540ºC hasta 636ºC.

La Figura 4 muestra la derivada de la descomposición térmica (DTG) para el polietileno sintetizado con el sistema $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$. En ella se aprecian mejor las temperaturas máximas a la cual ocurre la degradación, observando un pico a 450°C acompañado del otro pico pequeño a 550°C para este polietileno.

De los resultados TGA y DTG obtenidos puede apreciarse que los polietilenos derivados de los catalizadores $TiCl_4$ y $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ comienzan su degradación a rangos más altos que el polietileno sintetizado con el catalizador $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$, indicando que este último posee menor estabilidad térmica, ya que inicia el proceso de descomposición a una temperatura significativamente menor.

3.4 Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)

El control de la morfología y tamaño de partículas de los polímeros obtenidos mediante procesos catalíticos a partir de monómeros vinílicos es un parámetro de alta importancia científica y tecnológica. Se ha encontrado que la morfología de los polímeros está principalmente influenciada por la morfología del catalizador (efecto réplica), pero también depende en amplia medida de las condiciones fisicoquímicas de la reacción. Los polímeros obtenidos mediante el uso de catalizadores heterogéneos presentan diversos tipos de morfologías, las cuales han sido descritas como del tipo película o lamela, globulares o esféricas, telaraña, fibrilar, gusano, cinta, coral, hoja [9,22-24].

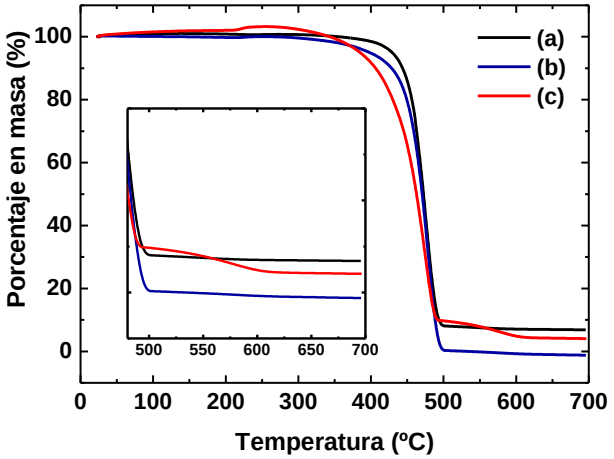


Figura 3.TGA de los polietilenos obtenidos con los catalizadores ZN. (a) Catalizador $TiCl_4$. (b) Catalizador $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$. (c) Catalizador $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$.

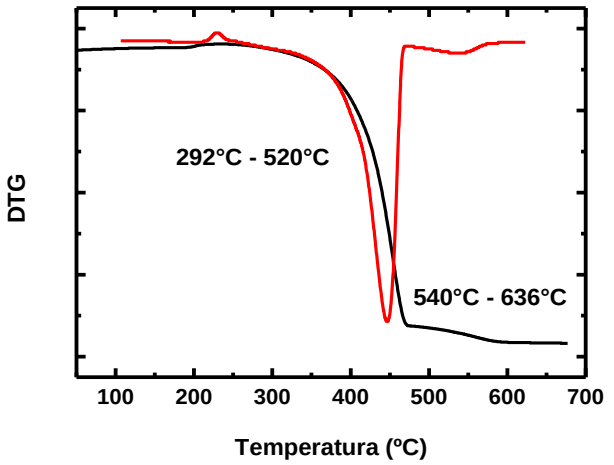


Figura 4.DTG de los polietilenos obtenidos con el catalizador ZN $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$.

En las morfologías presentes en la Figura 5 se puede observar que el polietileno obtenido con el sistema catalítico $TiCl_4/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ presenta una morfología tipo esponja (Figura 5a), la cual varió

por efecto de agregar otro centro metálico (cromo y vanadio) a una morfología del tipo globular (racimo de uvas) (Figura 5b y Figura 5c).

La morfología tipo esponja es característica de este tipo de catalizador Ziegler-Natta de titanio y podría depender del tamaño de partícula del precatalizador, así como su dispersión ejerciendo una gran influencia sobre la morfología del producto de polimerización. Se ha reportado que el análisis de partículas de estos precatalizador de Ti presenta partículas con un tamaño promedio de 120µm, en un rango de 30-160 µm [**Error! Bookmark not defined.**]. Además, la morfología de partículas del polímero obtenida mediante microscopia óptica exhibió cúmulos o agregados de polímeros con tamaño de partículas de aproximadamente 0,4 mm y con una alta dispersión de tamaño [**Error! Bookmark not defined.**]. Estas características permiten inferir que el polietileno sintetizado con el catalizador mono metálico de Ti no presenta el efecto de "replica" morfológica, como muchos autores indican. Más bien, que la morfología de este polímero se debe a partículas no uniformes de catalizadores fragmentados durante la reacción de catálisis.

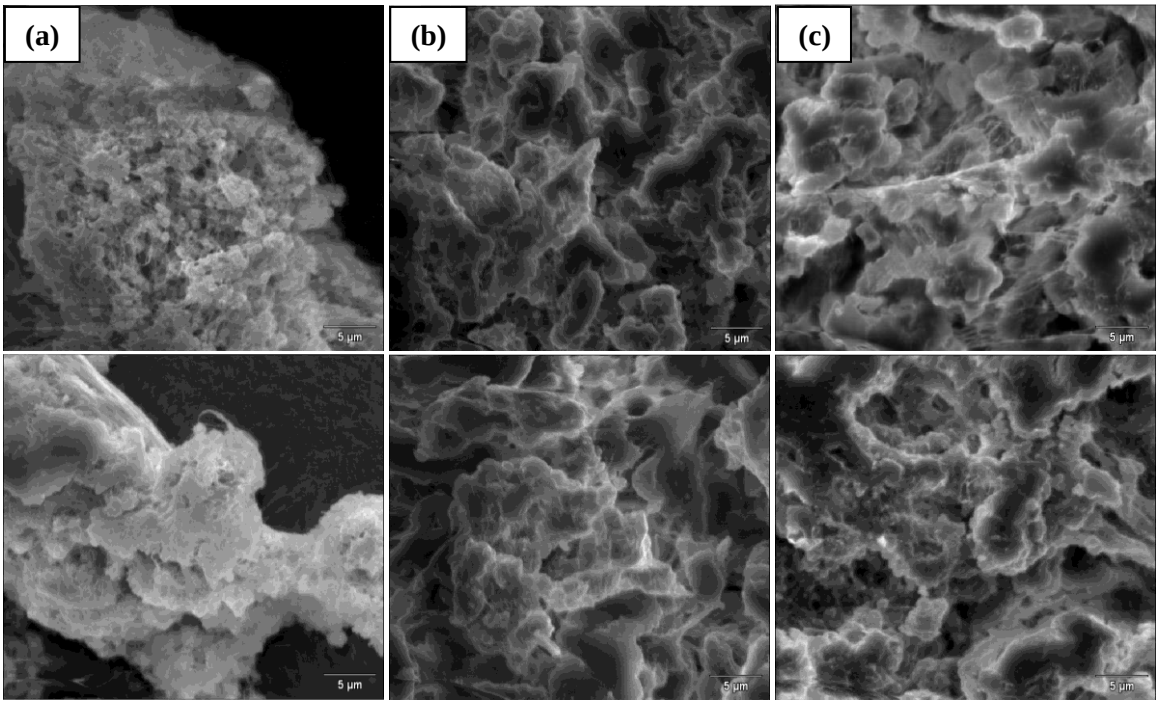


Figura 5. Morfología de polietileno obtenido con catalizador Ziegler-Natta modificado. (a) catalizador $TiCl_4$. (b) $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ y (c) $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)$.

Por otra parte, el efecto del orden de impregnación de los precursores catalíticos para producir catalizadores bimetálicos produce cambio en la morfología del polímero final, como se aprecia en las Figura 5b y c. Este tipo de morfología puede ser modulada mediante el uso de un catalizador híbrido, por ejemplo, compuesto de una mezcla de Ziegler-Natta y $Cp_2Zr(\eta^1\text{-}OC(O)C_6H_5)_2/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$; por lo cual, los catalizadores híbridos pudieran representar un avance hacia la implementación industrial[**Error! Bookmark not defined.**]. Se ha reportado que esta variación es causada por el sistema catalítico empleado y por el medio de reacción [**Error! Bookmark not defined.**].

Estudios previos indican que hay muchos factores que controlan la morfología de los polímeros como: usar soporte con estabilidad morfológica y mecánica adecuada, método de preparación del catalizador, procedimiento de polimerización y condiciones de reacción [**Error! Bookmark not defined.**]. Por lo que, no sorprende que la morfología globular de los sistemas bi-metálicos Ziegler-Natta fue fuertemente influenciada por la adición de un segundo centro

©2019 Universidad Simón Bolívar

metálico al sistema convencional.

Los resultados obtenidos en el analizador EDS acoplado al MEB para los polietilenos arrojaron en todos los casos la presencia efectiva de magnesio, aluminio, silicio, cloro. Además, los EDS de los polímeros revelaron las señales correspondientes a los metales de transición utilizado en cada catalizador, titanio para el $TiCl_4$ y vanadio para el $(TiCl_4)_x$-(VCl_3)y$(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)$[25].

3.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

En la Figura 6 se observan las micrografías de los polietilenos en estudio. Se aprecian regiones oscuras que son asociadas a las regiones amorfas presentes en los polímeros, y más definidamente los cristalitos en formas de lamelas que aparecen como agregados blancos, tal como se ha reportado en la literatura [**Error! Bookmark not defined.**].

En el caso del polietileno obtenido con el sistema catalítico $TiCl_4/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$, la distribución estaba comprendida de poblaciones cristalinas cuyos espesores lamelares se localizaron entre 10 y 24 nm, encontrándose que la población mayoritaria exhiben un espesor en el orden de 16,7 nm con un porcentaje de 36% (ver histograma de la Figura 6a).

Para el polietileno sintetizado con el sistema bimetálico $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ se detectó la presencia de nuevas poblaciones lamelares y ausencia de otras con respecto al polietileno anterior, encontrándose 6 poblaciones cristalinas con espesores lamelares que oscilan entre 8 y 16,7 nm, siendo la de mayor porcentaje los cristalitos de 8,3 nm (27%). Mientras que, para el polietileno obtenido con el catalizador bimetálico de $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$, los espesores lamelares fueron los más pequeños de los 3 sistemas estudiados, encontrándose lamelas hasta de 5 nm. En la Figura 6c se observa que dos poblaciones de espesores lamelares fueron las de mayor porcentaje, el espesor de 10,0 nm con un 26% y el espesor de 11,7 nm con 23%.

Comparando los histogramas correspondiente a los tres polietilenos en estudio, se puede decir que la población lamelar de forma general disminuye en el siguiente orden: PETi (11,7 a 23,3 nm)< PETi/V (8,3 a 16,7 nm)< PETi/Cr (5,0 a 16,7 nm). Se aprecia que la incorporación de un segundo centro metálico al catalizador base de $TiCl_4$ originó la desaparición de poblaciones de lamelas de mayor tamaño y la presencia de menores espesores lamelares en los sistemas PETi/V y PETi/Cr.

©2019 Universidad Simón Bolívar

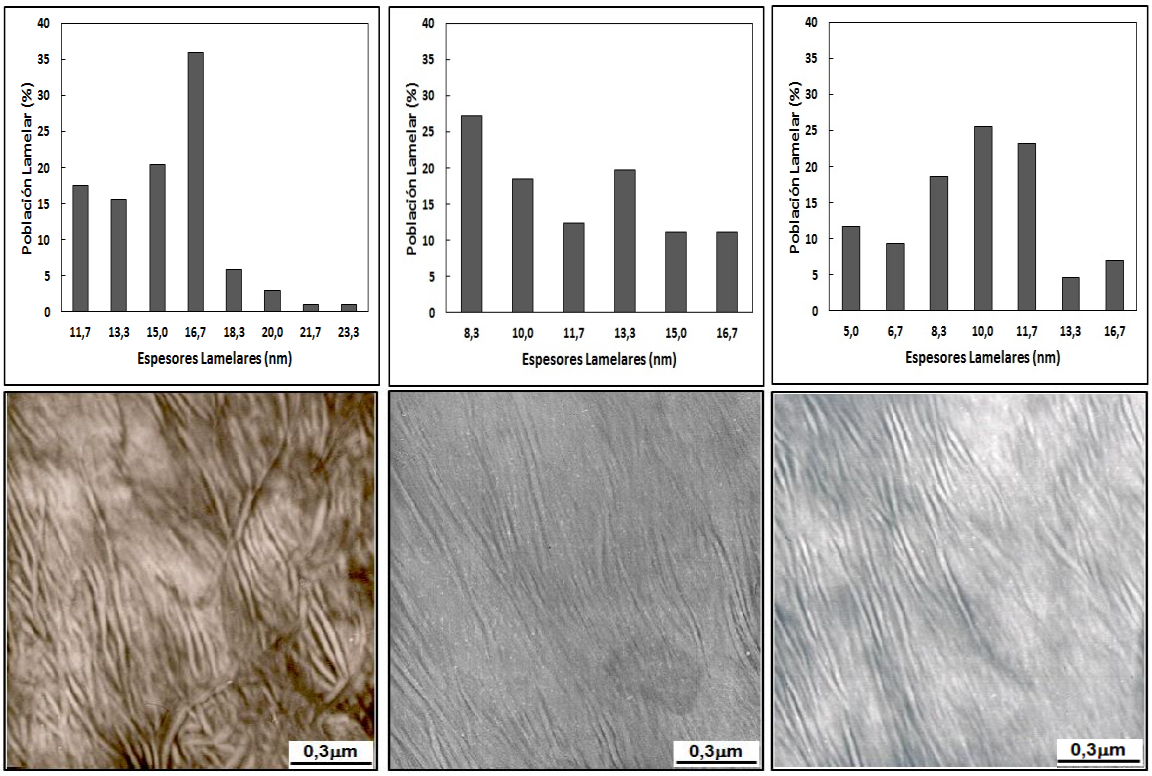


Figura 6. Histogramas y micrografías de los polietilenos sintetizados con los sistema catalítico: (a) $TiCl_4/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$, (b) $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ y (c) $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y/SiCl_{4-n}(OHex)_n$

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por espectrofotometría de absorción UV-Visible permitieron la determinación del contenido de titanio en el catalizador $TiCl_4$, soportados en $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$, en buena concordancia con lo reportado en la literatura.

Los valores obtenidos por EDX de la composición elemental en los catalizadores bimetálicos indicaron que el método de impregnación secuencial utilizado produce un precursor catalítico activo sobre el soporte de $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$.

Los precatalizadores monometálico $TiCl_4$ y bimetálicos $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$y$(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$ soportados en $MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ resultaron ser activos hacia la homopolimerización de etileno. La actividad del catalizador monometálico superó en dos órdenes de magnitud a los sistemas bimetálicos. Además, el catalizador de $(TiCl_4)_x$-$(VCl_3)_y$ presentó una mayor actividad en comparación con el de $(TiCl_4)_x$-$(CrCl_3)_y$.

Por su parte, el análisis termogravimétrico reveló que el polietileno sintetizado con el sistema bimetálico $(TiCl_4)_x$-$(Cl_3)_y/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$, genera menor estabilidad térmica y procesos de degradación en dos pasos.

El orden de impregnación de los precursores catalíticos para producir catalizadores bimetálicos parece producir cambio en la morfología del polímero final, de un tipo esponja característica de los sistemas $TiCl_4/MgCl_2/SiCl_{4-n}(OHex)_n$ a una globular (racimo de uva). Los polímeros no presentan el efecto "replica", sino más bien a partículas no uniforme del catalizador que se fragmenta durante la polimerización.

Los resultados por MET indicaron que la población lamelar de forma general exhibió el siguiente orden decreciente: PETi < PETi/V< PETi/Cr. Por lo tanto, la incorporación de un segundo centro metálico al catalizador base $TiCl_4$ originó la desaparición de poblaciones de lamelas de mayor tamaño y la presencia de espesores lamelares que van desde 5 a 8 nm en los sistemas PETi/Cr y PETi/V, respectivamente.

©2019 Universidad Simón Bolívar

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo de Investigación de la UDO el financiamiento a través del Proyecto CI-010201-1776/12. También, se agradece al FONACIT el financiamiento a través del Proyecto Nº: 2013000395 de esta investigación científica.

6. REFERENCIAS

[1]. Morillo A., Aparicio J., Ibarra D., Rajmankina T., Parada A., Passaglia E. Ciencias. 2008;16: 251-261.

[2]. Jalali Dil; E.; Pourmahdian, S.; Vatankhah, M. y Taromi, F. A. Polymer Bulletin. 2010; 64:445–457.

[3]. Ahmadjo S, Jamjah R., Zohuri G.H., Damavandi S., NekoomaneshM., Javaheri M. Iran. Polym. J. 2007; 16: 31-37.

[4]. Zohuri G., Bonakdar M.A., Damavandi S., Eftekhar M., Askari M., Ahmadjo S. Iran. Polym. J. 2009;18: 593-600.

[5]. Parada, A.; Rajmankina, T.; Chirinos, J.J. y Morillo, A. European Polymer Journal. 2002; 38: 2093-2099.

[6]. Sinthusai, L.; Trakarnpruk, W. y Strauss, R. Journal of Metals, Materials and Minerals. 2009; 19 (2): 27-32.

[7]. Zohuri, G., Bonakdar, M. A., Damavandi, S., Eftekhar, M., Askari, M. y Ahmadjo, S. Iranian Polymer Journal. 2009; 18: 593-600.

[8]. Morillo A., Chirinos J., Ibarra D., Méndez A., Fernández A., González J., Delgado A., Ojeda M., Plaza E. Ciencias. 2012; 20: 7-14.

[9]. Morillo A., Parada A, Ibarra D., Passaglia E., Arévalo J., Rajmankina T. Designed Monomers and Polymers. 2007;10: 507-516.

[10]. Chirinos J., Ibarra D., Morillo A., Hidalgo O., Vargas C., Rajmankina T. Ciencias. 2012;20: 111-118.

[11]. Chirinos J.,Guarenas A., Chirinos A., Rajmankina T.,Parada A. Ciencias. 1998; 6 (3): 182-190.

[12]. Chirinos J., Fernández J., Pérez D., Rajmankina T., Parada A. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005; 231: 123–127.

[13]. Odian G. Principles of Polymerization. Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2004, p-24.

[14]. Prin J.L., Rojas de G. B., Hernández G., Reyes Y., Puig C. Revista Latinoamericana Metalurgia y Materiales. 2004; 24: 3-11.

[15]. Prin J.L., Hernández G., Rojas de Gáscue B. Revista Iberoamericana de Polímero. 2010; 11(1): 58-72.

[16]. Dusseault, J., Hsu, C. Journal of Macromolecular Science, Part C. 1993;(2): 103-145.

[17]. Medina F., Hidalgo M., Sánchez R., Rajmankina T, Parada A. Revista Téc. lng. Univ. Zulia. 1996;19 (2): 97-106.

[18]. Morillo A., Paz D., Méndez A., Chirinos J., Delgado A., Ibarra D., Guerra, M. CIENCIA. 2016; 24(3): 207-219.

[19]. Britovsek G., Gibson V., Kimberley B., Maddos P., McTavish S., Salon G., White A.,Willians, D. Chemical Communication. 1998: 849-850.

[20]. Sinthusai L., Trakarnpruk W., Strauss R. Journal of Metals, Materials and Minerals. 2009; 19(2): 27-32.

[21]. Almeida L.A., Marques M.F.V. Macromolecular Reaction Engineering.2012; 6: 57–64.

[22]. Munoz-Escalona A., Parada A. Journal of Crystal Growth. 1980; 48: 250-258.

[23]. Morillo A., Parada A., Ibarra D., Passaglia E., Arevalo J., Rajmankina T. Acta Microscópica. 2009; 18(2): 158-163.

[24]. Morillo A., Parada A., Ibarra D., Chirinos J., Arevalo J., Rajmankina T. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2009; 10(4): 177-187.

[25]. Tenía R., Morillo A., Carrillo M., Chirinos J., Ibarra D., Rojas de Gáscue B., Prin J. Acta Microscópica. 2012; 21(B): 135-136.

©2019 Universidad Simón Bolívar