

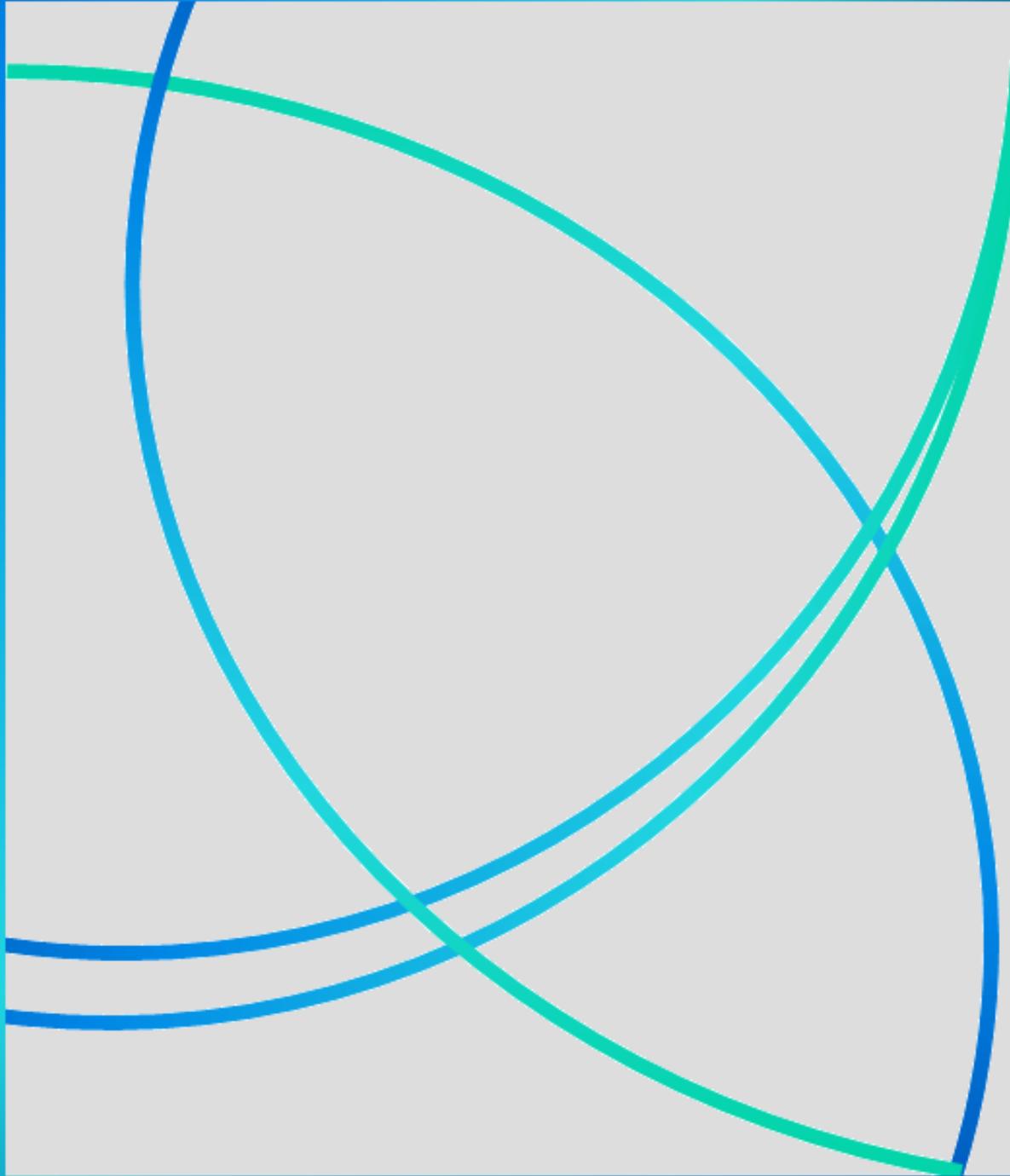
Depósito Legal ppi 201502ZU4668



Vol. 24, N° 4

Octubre - Diciembre 2016

CIENTIFICA



Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa
Depósito Legal: pp 199302ZU47
ISSN: 1315-2076

**An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia**

CIENCIA 24(3), 207-219, 2016
Maracaibo, Venezuela

Copolimerización de etileno con poliolefinas de cadenas largas empleando un catalizador Ziegler-Natta modificado

Angel Morillo, Delcys Paz, Alex Méndez, Juan Chirinos, Ariana Delgado, Darmenia Ibarra y Mayamarú Guerra*

Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

Recibido: 12-07-16 Aceptado: 30-09-16

Resumen

En este trabajo se sintetizaron homo y copolímeros de etileno con α -olefinas de cadena larga empleando catalizadores del tipo Ziegler-Natta modificados. 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. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas estándares. El contenido de titanio presente en los catalizadores se determinó mediante análisis de FRX encontrándose valores entre 3-13% m/m, mientras que el rango de concentración en el "slurry", determinado por espectroscopia UV-VIS, fue de 0,008-0,051 mmol Ti/mL. La evaluación catalítica se exploró a diferentes tiempos de "maduración" t_{IC} (tiempo de inyección del comonomero). La mayor actividad se encontró con $t_{IC} = 5$ min en todos los casos, variando en el orden 1-hexadeceno > 1-deceno > 1-octeno > 1-hexeno. En el caso de los comonomeros 1-hexadeceno y 1-deceno se evidenció un efecto sinérgico, "efecto de comonomero positivo" con valores de actividad para el 1-hexadeceno de aproximadamente nueve (9) veces mayores al encontrado en la homopolimerización de etileno. Mientras que, las α -olefinas con longitudes de cadenas más cortas presentaron un efecto de comonomero negativo. La incorporación de la α -olefinas en las cadenas polietilénicas causó la disminución de las temperaturas de fusión, de la densidad y del porcentaje de cristalinidad de los copolímeros con respecto al homopolímero de etileno, como se esperaba.

Palabras clave: Copolimerización, Olefinas, Catalizadores Ziegler-Natta.

Copolymerization of ethylene with polyolefins of long chains using a modified Ziegler-Natta catalyst

Abstract

In this work, polyethylene and poly-ethylene-co- α -olefins were synthesized by mean of modified Ziegler-Natta catalysts. The support used to prepare the catalysts and the catalyst itself were subject of ultrasound wave in order to avoid material aggregation and to assets its effect on catalytic activity. The catalysts obtained were characterized by standard spectroscopic techniques. Titanium content in catalysts, as determined by FRX spectroscopy, ranges between 3 and 13 % wt/wt, while titanium concentration in the slurry, as determined by UV-VIS spectroscopy, ranges between 0.008 and 0.0551 mmol Ti/mL. Catalysts were evaluated towards ethylene polymerization and ethylene- α -olefins

*Autor para la correspondencia: amorillo@fec.luz.edu.ve

(1-hexadecene, 1-decene, 1-octene, 1-hexene) co-polymerization. The catalytic tests were carried out at different times of "maturation" t_{IC} (time of injection of the comonomer). The highest activity was found with $t_{IC} = 5$ min in all cases. The catalytic activity varies in the order 1-hexadecene > 1-decene > 1-octene > 1-hexene. A synergistic effect or positive comonomer effect was observed when 1-hexadecene or 1-decene co-monomers were added. Activity for 1-hexadecene/ethylene copolymerization was nine (9) times higher than the activity found for ethylene polymerization. An opposite effect in catalytic activity or negative comonomer effect was found when α -olefins with shorter chain lengths were used. Incorporation of the α -olefins into the polyethylene chains resulted in a sharply decrease of the melting temperatures, density and crystallinity of the copolymers.

Key words: Copolymerization, Olefins, Ziegler-Natta Catalysts.

Introducción

La polimerización de etileno y/o copolimerización de etileno con α -olefinas vía catalítica es una forma eficiente de obtención de materiales poliméricos a escala industrial (1-4).

La producción de poliolefinas elastómeras tales como copolímeros de etileno/ α -olefinas de cadena larga pueden ser obtenidas con catalizadores Ziegler-Natta. Estos catalizadores tienen una gran aplicación, alto desempeño y versatilidad, por poseer altas actividades hacia la homo y copolimerización de olefinas y bajos costos de producción (1-6). Sin embargo, a pesar de las ventajas que presentan estos catalizadores, sus centros activos no son uniformes, de modo que presentan distintas reactividades que conllevan a la obtención de materiales polímeros muy heterogéneos en cuanto a su composición. Debido a este, la utilización de nuevas alternativas para controlar la distribución de masas molares de los polímeros obtenidos; tales como la utilización de catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos con un control de morfología ha sido objeto de investigación (7). En tal sentido, el $MgCl_2$ ha resultado el soporte catalítico más apropiado para la obtención de catalizadores Ziegler-Natta, basados en

$TiCl_4$, altamente activos para producir α -olefinas (5-7). Diversos estudios han demostrado que, en este tipo de sistemas catalíticos, las copolimerizaciones de etileno con α -olefinas de cadena larga tienen la característica inusual de mostrar una actividad mayor que las homopolimerizaciones de etileno. Este fenómeno es conocido como "efecto del comonomero" (1,4). Sin embargo, el aumento de la actividad catalítica por la presencia del comonomero es lejos de ser comprendido y es un objetivo de investigación desafiante. Por ello se requiere del desarrollo de nuevos trabajos basados en el estudio de este fenómeno y proporcionar nuevas evidencias para el entendimiento de este efecto. En tal sentido, el objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad del catalizador y las propiedades de los copolímeros obtenidos de etileno con α -olefinas de cadena larga utilizando un catalizador $TiCl_4/MgCl_2.Si(OR)_nCl_{4-n}$ modificado.

Materiales y métodos

Este trabajo se llevó a cabo en condiciones anaeróbicas, bajo atmósfera de nitrógeno, empleando la técnica Schlenk. Los solventes n-heptano, n-hexano e iso-octano (J.T. Baker), fueron secados por reflujo sobre sodio/benzofenona y destilados bajo nitrógeno antes de su uso.

El TiCl_4 (Aldrich), *n*-hexanol (Aldrich), SiCl_4 (Witco) y las olefinas 1-hexadeceno, 1-deceno, 1-octeno y 1-hexeno (Aldrich), se destilaron bajo presión reducida. El MgCl_2 (Aldrich) fue secado a 160°C por 8 horas bajo presión reducida. El trietilaluminio (TEA, Witco), así como los gases: etileno (Matheson) y nitrógeno (Praxair) se usaron sin tratamiento previo.

Síntesis y caracterización de los catalizadores Ziegler-Natta modificados

La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo en dos etapas: (1) la formación del soporte, a partir de la modificación química del MgCl_2 y (2) la obtención del catalizador por medio de la impregnación del soporte con la especie activa, en este caso TiCl_4 . Dos soportes (A y B) fueron preparados según lo reportado en la literatura (6-11) con algunas modificaciones. En un Schlenk, provisto de agitación magnética, se colocaron MgCl_2 y *n*-hexanol a una relación molar $\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$ de 1:3. La disolución resultante se colocó en reflujo a

a 110°C por 4 horas. Después de enfriar, se adicionó la cantidad necesaria de SiCl_4 para una relación molar $\text{SiCl}_4/\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ de 1:1. La mezcla de reacción se calentó a 120°C por un periodo de 4 horas. Después de alcanzada la temperatura ambiente el soporte se lavó con isooctano para extraer el exceso de SiCl_4 y se suspendió en *n*-heptano. Finalmente, los soportes obtenidos fueron sometidos a diferentes tiempos de radiación ultrasónica.

La siguiente etapa se llevó a cabo a través de la impregnación con TiCl_4 de los soportes en una relación molar 1:1 de $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$. Las mezclas de reacción resultante se calentaron a 120°C por 4 horas. Una vez que éstas alcanzaron la temperatura ambiente, se realizaron lavadas con *n*-heptano hasta que no se detectará Ti en el sobrenadante, por medio de la prueba peroxo-titanato. Posteriormente los catalizadores obtenidos se sometieron a irradiación ultrasónica (40 kHz), por diferentes intervalos de tiempo. En la Tabla 1 se muestran las condiciones experimentales utilizadas para la síntesis de los catalizadores.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la síntesis de los catalizadores

Catalizador	MgCl_2 (mol)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ (mol)	SiCl_4 (mol)	TiCl_4 (mol)	Ti/Mg	t_{ss} (min)	t_{sp} (min)
A	0,011	0,033	0,033	0,011	1	30	30
B	0,012	0,036	0,036	0,012	1	60	0

t_{ss} : tiempo de sonicación del soporte; t_{sp} : tiempo de sonicación del precatalizador

La composición elemental de los catalizadores se realizó en un equipo de energía dispersiva de rayos X (EDX), marca Shimadzu modelo EDX-700HS con un porta muestra de polipropileno de $6\ \mu\text{m}$ y lámpara de Rodio. El contenido de titanio se realizó por el método de espectrofotometría

UV-Visible marca Perkin Elmer modelo labda 2S, descrito por Chirinos y col. (12), observándose la formación del complejo peroxotitanato $(\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2))\text{SO}_4$. Por otro lado, se realizó un estudio morfológico en un equipo de microscopía óptica marca Perkin Elmer equipado con el software AutoIMAGE v5.1.0.

Homopolimerización de etileno

Las homopolimerizaciones de etileno se llevaron a cabo en un tubo de reacción tipo Schlenk, provisto de agitación magnética cargado con la cantidad necesaria de catalizador para obtener de 5-10 μmol de especie activa (Ti); TEA como cocatalizador a una relación molar Al/Ti = 100. El suministro de monómero se hizo después de la maduración del sistema catalítico a presión constante de 1 atm por tiempos de 30 y 60 min a 50 °C. Una vez cumplido el tiempo de reacción establecido, esta se inhibió mediante la suspensión del suministro de monómero seguido por el envenenamiento del sistema.

Copolimerización de etileno con olefinas de cadenas largas

Las copolimerizaciones de etileno-1-hexadeceno, etileno-1-deceno, etileno-1-octeno y etileno-1-hexeno, se llevaron a cabo en un tubo de reacción tipo Schlenk, provisto de agitación magnética cargado con 5 μmol de catalizador, TEA como cocatalizador a una relación molar Al/Ti=100 y heptano como solvente. El suministro de monómero (etileno) se hizo después de la maduración del sistema catalítico a presión constante de 1 atm y 50 °C, cada uno de los comonómeros de las α -olefinas con cadena larga fueron inyectados al sistema en corriente de etileno en tiempos variables de reacción de 0, 5 y 10 min para evaluar el comportamiento del sistema catalítico hacia la copolimerización de etileno. Una vez cumplido el tiempo de reacción establecido (1 h), la reacción se inhibió mediante la suspensión del suministro de monómero seguido por el envenenamiento del sistema catalítico con una mezcla de isopropanol/HCl al 3%. Los copolímeros obtenidos se lavaron, filtraron y secaron hasta masa constante.

Caracterización de las poliolefinas

Masa Molar Promedio Viscosimétrica, \bar{M}_v : la \bar{M}_v se estimó a partir de la viscosidad intrínseca, (η), del material a $135 \pm 0,01$ °C en un sistema automático Lauda PVS1. La \bar{M}_v se obtuvo sustituyendo la (η) en la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a, \quad K = 6,2 \times 10^{-3} \text{ ml/g} \text{ y } a = 0,7 \quad (1)$$

Análisis vibracional de grupos funcionales: las mediciones se realizaron con películas moldeadas obtenidas a través de la técnica de prensado en caliente o modelo por compresión. Los espectros infrarrojos se tomaron en la región comprendida entre $3500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, después de 32 barridos espectrales a una resolución nominal de 4 cm^{-1} .

Análisis calorimétrico y densitométrico: el análisis térmico se realizó a cantidades conocidas de muestras en un calorímetro diferencial de barrido. Las muestras se sometieron a un programa de calentamiento de 35 °C a 150 °C a una velocidad de 10 °C/min, luego se mantuvo una isoterma por 3 min, y al cabo de ese tiempo, se enfrió hasta 35 °C a la misma velocidad, todo en atmósfera de nitrógeno con un flujo de arrastre de 10 mL/min. Los datos fueron tomados de un segundo programa de calentamiento/enfriamiento. La temperatura de fusión T_f se registró como la correspondiente al máximo del pico endotérmico, mientras que el proceso de entalpia, ΔH_f , se calculó como el área del mismo. El porcentaje de cristalinidad (%X) de los polímeros fue calculada a partir de los valores de las entalpías de fusión de las muestras y la entalpia de fusión de un polímero 100% cristalino ($\Delta H_f^\circ = 282,84 \text{ J/g}$ (37)) para polietileno, mediante la ecuación (2).

$$\%X = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) * 100 \quad (2)$$

La densidad de los polímeros se determinó a partir de la relación empírica propuesta por Wanna y col. (3,4) (ecuación 3).

$$d = (2195 + \Delta H_f)/2500 \quad (3)$$

Análisis morfológico: El estudio morfológico de los polímeros se realizó en un equipo de microscopía óptica, marca Perkin Elmer con software AutoIMAGE v5.1.0.

Resultados y discusión

La síntesis de los se llevó a cabo en dos etapas:

En la preparación del soporte y del catalizador se empleó la metodología anteriormente descrita y se hizo uso el tratamiento de sonicación a fin de lograr una efectiva dispersión de las partículas del soporte y la homogenización de los centros metálicos.

Los resultados obtenidos del análisis químico multielemental de los reactantes, el soporte y los catalizadores mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) se muestran en la Tabla 2.

El $MgCl_2$ presentó menos de 1% de impurezas y se evidencia la incorporación de átomos de silicio, posiblemente a partir de aductos de $SiCl_{4-n}(OC_6H_{13})_n$ en el material de soporte. Ambos catalizadores presentan una composición relativamente uniforme en términos de la relación Mg:Cl, con diferentes proporciones de metal soportado que varía desde el 2 a 13% m/m. La concentración de titanio determinada por UV-Vis para cada uno de los catalizadores (A y B) fue de 0,008 y 0,051 mmol Ti/mL respectivamente.

Dado a que la morfología (tamaño/distribución de partículas, forma y porosidad) del catalizador influye en el proceso difusión-reacción que experimenta el monómero en su migración, desde el disolvente hasta los centros donde ocurre la reacción y por consiguiente en la actividad o productividad, se realizó la caracterización morfológica mediante microscopía óptica de uno de los catalizadores, dado que no se encontraron diferencias significativas en la actividad. En la Figura 1 se muestra la micrografía y se observan partículas con un rango entre 500 a 800 μm , con un escaso control morfológico.

Tabla 2. Análisis elemental de los catalizadores del tipo Ziegler-Natta

Especies	% m/m				
	Mg	Cl	Si	Ti	Otros
$MgCl_2$	41,31	57,91	0,00	0,00	0,88
Soporte ($MgCl_2 \cdot SiCl_{4-n}(OC_6H_{13})_n$)	16,70	53,70	1,80	0,00	27,80
Catalizador A	7,43	71,55	2,81	12,85	5,36
Catalizador B	8,19	76,70	8,23	2,47	4,41

Evaluación catalítica hacia la homopolimerización de etileno

Con el fin de investigar el efecto de

la irradiación ultrasónica sobre la actividad catalítica, se sintetizaron dos catalizadores del tipo Ziegler-Natta.

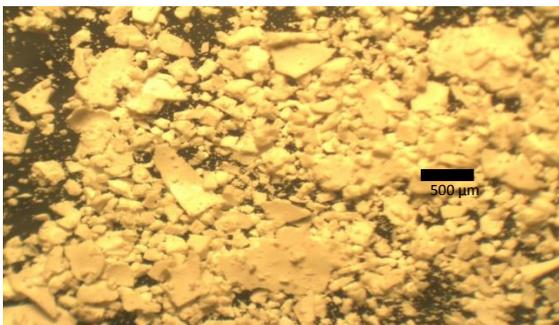


Figura 1. Micrografía óptica del precatizador del tipo Ziegler-Natta

Estos fueron sometidos a la radiación antes y después a la impregnación del soporte en diferentes intervalos de tiempo. En la Tabla 3 se muestran las actividades obtenidas para cada uno de los catalizadores. Los resultados sugieren que la irradiación con ultrasonido, independientemente de la composición química del catalizador, tiene poca influencia sobre la actividad catalítica. Sin embargo, esta influye en la cantidad de Ti soportado (Tabla 2).

Tabla 3. Resultados de la actividad de los catalizadores del tipo Ziegler-Natta para la homopolimerización de etileno

Catalizador	t_{ss} (min)	t_{sp} (min)	Actividad (g PE (g Ti atm h) ⁻¹)
A	30	30	5994
B	60	0	5569

t_{ss} : tiempo de sonicación del soporte; t_{sp} : tiempo de sonicación del precatizador; T: 50 °C; tiempo de polimerización: 0,5 h; solvente: heptano; cocatalizador: TEA; $\mu\text{mol Ti}$: 10; Al/Ti: 100

Por otra parte, a fin observar el efecto del número de moles de Ti y el tiempo de polimerización, sobre la actividad del catalizador, se procedió a probar con el catalizador B, dado que no se encontraron diferencias en la actividad (Tabla 3) y que el catalizador B, estaba sintetizado más recientemente. En este sentido, fue

evaluado para 5 y 10 μmol del precursor metálico (Ti) a diferentes tiempos de polimerización (Tabla 4). Se puede observar que las actividades del catalizador B, no variaron significativamente cuando se modificaron los tiempos de polimerización y el número de moles de Ti empleados. Debido a esto, se tomó el tiempo de 60 min y 5 μmol para realizar las copolimerizaciones las cuales requieren un tiempo más largo de polimerización.

Tabla 4. Resultados para la homopolimerización de etileno bajo diferentes condiciones de reacción

Catalizador	t_p (min)	$\mu\text{mol Ti}$	Actividad (g PE (g Ti atm h) ⁻¹)
B	30	10	5569
	30	5	5890
	60	5	5618

t_p : tiempo de polimerización; T: 50 °C; solvente: heptano; cocatalizador: TEA; Al/ Ti: 100

Además, al evaluar la morfología de los polietilenos obtenidos (Figura 2) se observó partículas entre un rango de 2700 y 3700 μm y un escaso control morfológico, al igual que en el catalizador.



Figura 2. Micrografía óptica del homopolímero de etileno obtenido con el precatizador

Evaluación catalítica hacia la copolimerización de etileno con α -olefinas de cadena larga

La copolimerización de etileno con α -olefinas resulta en una modificación

notable de la actividad catalítica. Este fenómeno es conocido como “efecto del comonomero”, el cual viene modulado tanto por las condiciones de polimerización como por la naturaleza del catalizador. El origen de este efecto de activación ha sido objeto de muchas hipótesis que van desde efectos de difusión a explicaciones puramente cinéticas (1, 3, 4, 13-16). Sin embargo, la causa de esto aún no se conoce. El catalizador del tipo $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4 \cdot n(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$, también fue susceptible a éste efecto.

El catalizador B se evaluó hacia la copolimerización de etileno/ α -olefinas de cadena larga. En la Figura 3 se comparan las actividades catalíticas hacia la copolimerización de etileno/ α -olefinas de cadena larga para un tiempo de inyección del comonomero (t_{ic}) de 0 min. Como se muestra, la actividad decae en las copolimerizaciones de etileno/1-hexeno (E-Hex) y etileno/1-octeno (E-Oct) con respecto a la homopolimerización de etileno (E). Este resultado se puede atribuir a la competencia entre las dos α -olefinas por los centros activos. Sin embargo, para las copolimerizaciones de etileno/1-deceno (E-Dec) y etileno/1-hexadeceno (E-Hexd) se observa un incremento en la actividad. Este efecto sinérgico, expresado en una mayor actividad, puede ser a consecuencia de una disminución de la cristalinidad del

polímero que rodea a los centros activos, los cuales se forman durante la copolimerización de etileno/ α -olefinas de cadena larga. La baja cristalinidad es producto del alto volumen que ocupa el polímero naciente provocado por las ramificaciones largas de comonomeros insertadas en la cadena creciente del polietileno, lo que favorece la difusión del monómero hacia los centros activos y en consecuencia causa el aumento de la actividad para la copolimerización con respecto a la homopolimerización. Este mecanismo ha sido previamente propuesto por Taniike y col. (17). Por otro lado Kissin y col. (13) plantean la hipótesis que en la polimerización de etileno se producen inmediatamente una gran proporción de centros activos $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$ que tienen baja reactividad. Esto se debe al equilibrio entre las especies $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$ que presentan interacción β -agóstica con el átomo de hidrógeno del grupo metilo. Como el sitio vacante para coordinarse el etileno lo ocupa un hidruro coordinado al átomo de Ti, se reducen las actividades de los catalizadores en la reacción de homopolimerización de etileno. Sin embargo, cuando la α -olefina se introduce en la polimerización de etileno, esta se inserta en el enlace Ti-H con una formación inmediata del enlace Ti-polímero. En consecuencia, la reactividad hacia la inserción C-Ti se regenera con repercusiones significativas en la actividad catalítica.

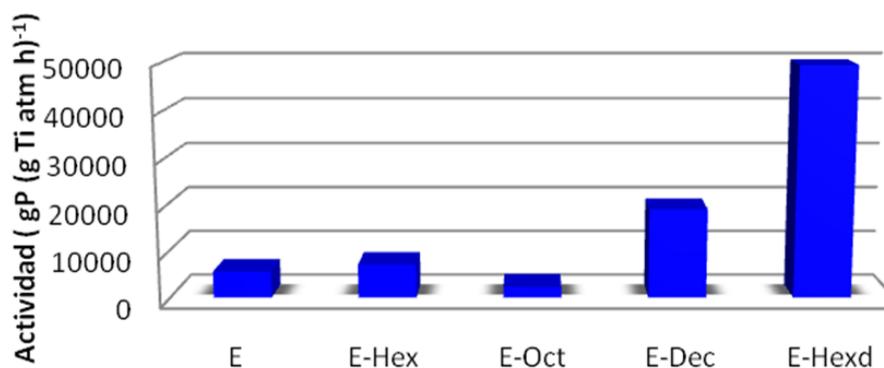


Figura 3. Actividad catalítica para la homopolimerización de etileno y las copolimerizaciones etileno/ α -olefinas de cadena larga con un tiempo de inyección del comonomero de 0 min

En las figuras 4 y 5 se comparan las actividades obtenidas para la copolimerización de etileno/ α -olefinas de cadenas largas, a tiempos de inyección del comonomero de 5 y 10 min, respectivamente. Como se puede observar en ambos casos, la actividad tiende a incrementar a medida que el número de átomos de carbono aumenta en la cadena de la α -olefina, exceptuando el valor de actividad obtenido para E-Oct.

La dependencia de la actividad catalítica del catalizador con la longitud de cadena del comonomero y los tiempos de inyección de este último se resumen en la Figura 6. Se observa que indistintamente de la longitud de cadena del comonomero la actividad presenta un cambio con el tiempo de inyección siendo el orden: t_{ic} 5 min > t_{ic} 10 min > t_{ic} 0 min.

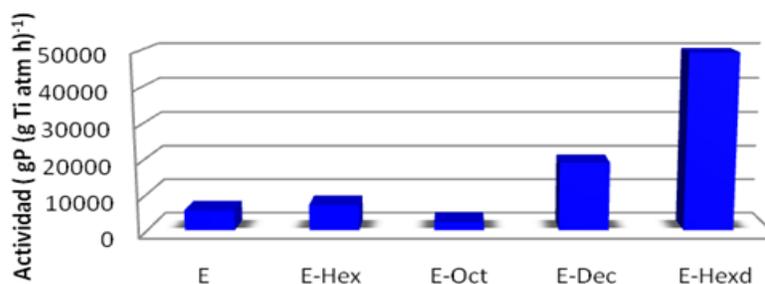


Figura 4. Actividad catalítica para la homopolimerización de etileno y las copolimerizaciones etileno/ α -olefinas de cadena larga con un tiempo de inyección del comonomero de 5 min

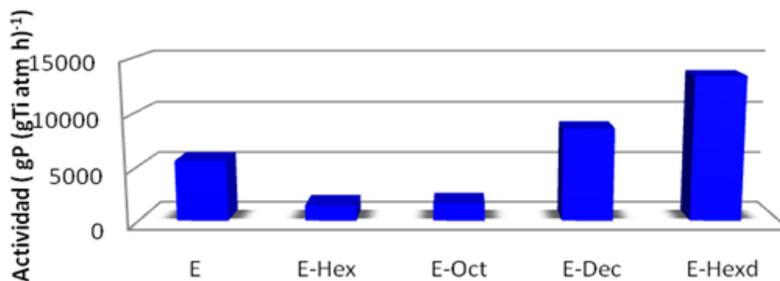


Figura 5. Actividad catalítica para la homopolimerización de etileno y las copolimerizaciones etileno/ α -olefinas de cadena larga con un tiempo de inyección del comonomero de 10 min

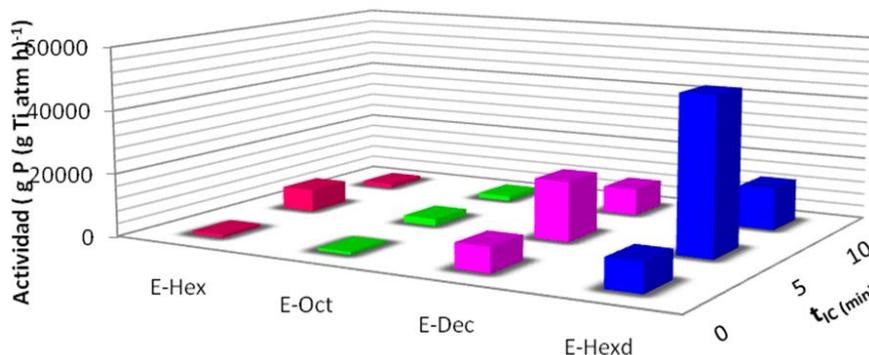


Figura 6. Efecto del comonomero sobre la actividad catalítica en las copolimerizaciones de etileno con α -olefinas de cadena larga

Por otro lado, el incremento relativo de actividad catalítica, definido por $I_A = A_C / A_H$ (donde I_A es el incremento de la actividad, A_H la actividad en la homopolimerización y A_C la actividad en la copolimerización) se resume en la Tabla 5. Los mayores I_A se obtuvieron para el comonomero 1-hexadeceno y los menores I_A para el comonomero 1-octeno, esto indica que a mayor tamaño de la cadena del copolímero mayor es la actividad catalítica.

Tabla 5. Factores para el incremento de la actividad (I_A) en la copolimerización de etileno/ α -olefinas de cadena larga en diferentes t_{IC}

Comonomero	t_{IC} (min)		
	0	5	10
1-hexadeceno	1,6	8,8	5
1-deceno	1,4	3,4	1,5
1-octeno	0,2	0,4	0,3
1-hexeno	0,2	1,3	0,3

Caracterización de los homopolímeros y copolímeros de etileno

Los polímeros de etileno/ α -olefinas de cadena larga y el homopolímero de etileno fueron caracterizados mediante η , espectroscopia FT-IR, ρ , DSC y microscopia óptica.

En la Tabla 6 se muestran las propiedades físicas (ρ), térmicas (T_f , ΔH_f , % X) y viscosimétricas (\bar{M}_v) para las series de los copolímeros (E-Hexd, E-Dec, E-Oct, E-Hex) y el homopolímero (E). Los copolímeros, presentaron un descenso en sus parámetros térmicos y físicos (T_f , ΔH_f , % X) y (ρ), con respecto al homopolímero de etileno obtenido en condiciones similares. Esta disminución es el resultado de la inserción de las α -olefinas de cadena larga en las cadenas del polietileno. Las ramificaciones en la cadena polimérica no permiten un buen empaquetamiento en la red cristalina originando con ello este comportamiento.

En general, se observó una variación de las propiedades fisicoquímica de los copolímeros con la variación del t_{IC} y el comonomero empleado. Como se observa estas variaciones no responden sistemáticamente a un orden establecido (Tabla 6). Todos los copolímeros presentaron menores \bar{M}_v , con respecto al homopolímero. Es conocido que la inserción de α -olefinas de cadenas largas regula la velocidad de propagación en la polimerización dada su baja reactividad. Mediante el análisis por espectrometría FTIR se estimó los grupos terminales tipo CH_3 totales en cada secuencia de 1000 átomos de carbono de la estructura de polietileno. Estos grupos permiten estimar el número total de ramificaciones en la cadena polimérica.

Tabla 6. Propiedades de los copolímeros de etileno/ α -olefinas de cadenas largas y el homopolímero de etileno

Polímero	t_{IC} (min)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	% X	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$ (g/mol)	$\rho \cdot 10^{-2}$ (g/cm ³)
E	----	137,50	163,28	57,73	240,00	94,33
	0	134,38	136,61	48,30	51,00	93,26
	5	125,57	140,11	49,53	13,00	93,40
E-Hexd	10	135,13	129,84	45,90	66,00	92,99
	0	128,94	127,05	44,92	41,00	92,88
	5	131,43	123,21	43,56	37,00	92,72
E-Dec	10	133,57	141,25	49,94	89,00	93,45
	0	132,92	123,57	43,69	6,10	92,74
	5	134,35	157,02	55,52	67,00	94,08
E-Oct	10	135,05	141,31	49,96	160,00	93,45
	0	125,76	85,33	30,17	54,00	91,21
	5	128,17	115,43	40,81	84,00	92,41
E-Hex	10	123,77	95,15	33,64	4,30	91,60

E: homopolímero de etileno; E-Hexd: copolímero de etileno/1-hexadeceno; E-Dec: copolímero de etileno/1-deceno; E-Oct: copolímero de etileno/1-octeno; E-Hex: copolímero de etileno/1-hexeno; t_{IC} : tiempo de inyección del comonomero; X: cristalinidad

En la Tabla 7 se muestra la relación de grupos $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ para cada uno de los copolímeros y se resume en que hubo una eficiente incorporación de las α -olefinas en cada serie de copolímeros, con una proporción inversa del número de grupos $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ con los porcentajes de cristalinidad y las densidades de los copolímeros de las diferentes series.

Tabla 7. Número de CH_3 por cada 1000 átomos de carbono para los copolímeros de etileno/ α -olefinas de cadena larga

Copolímero	t_{IC} (min)		
	0	5	10
E-Hexd	143	60	212
E-Dec	82	84	47
E-Oct	183	146	147
E-Hex	218	33	167

La morfología de los productos fue observada mediante microscopía óptica.

En la Figura 7 se muestra las características morfológicas para el homopolímero de etileno (Figura 7a) y para las series de copolímeros de E-Hexd (Figuras 7b, 7c, 7d). Donde se observa que las partículas del homopolímero de etileno tienden a tener una morfología semiesférica con tamaños de partículas entre un rango de 2700 a 3700 μm . Por otro lado el copolímero de E-Hexd obtenido para un $t_{\text{IC}} = 0 \text{ min}$ (Figura 7b), presenta una morfología semejante a la del homopolímero pero con partículas en el rango de 1000 a 1500 μm . Para el copolímero de esta misma serie obtenido en un $t_{\text{IC}} = 5 \text{ min}$ (Figura 7c), se observa la formación de partículas que tienden a ser esféricas y aglomeraciones de estas con partículas de tamaños comprendidos entre 1500-2000 μm . En la Figura 7d se muestra el copolímero obtenido para un $t_{\text{IC}} = 10 \text{ min}$ que presenta partículas de irregular forma con un rango de 1500 a 2700 μm .

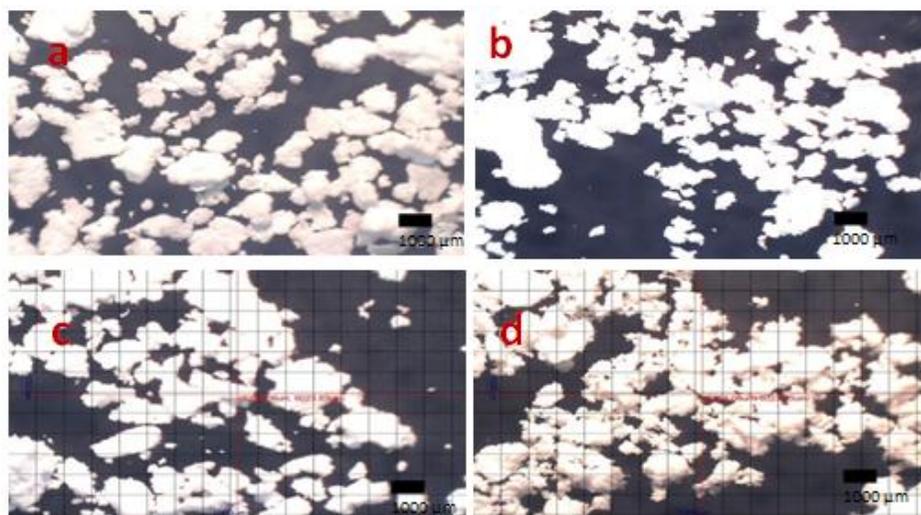


Figura 7. Micrografías ópticas del E (a) y los copolímeros de las series E-Hexd (b: $t_{\text{IC}} = 0 \text{ min}$, c: $t_{\text{IC}} = 5 \text{ min}$, d: $t_{\text{IC}} = 10 \text{ min}$)

Por otra parte, el copolímero de E-Dec (Figura 8b) obtenido en un $t_{\text{IC}} = 0 \text{ min}$ presenta un gran cambio con respecto al homopolímero, presentando aglomeraciones de partículas de menor tamaño. Por otro lado, el copolímero de esta serie obtenido para un $t_{\text{IC}} = 5 \text{ min}$ (Figura 8c), se observan

partículas irregulares de tamaños comprendidos entre 500-900 μm con algunas partículas que tienden a ser esféricas. Para un $t_{\text{IC}} = 10 \text{ min}$ el copolímero de esta serie (Figura 8d) presenta partículas de formas irregulares con tamaños en el rango de 900-1200 μm .

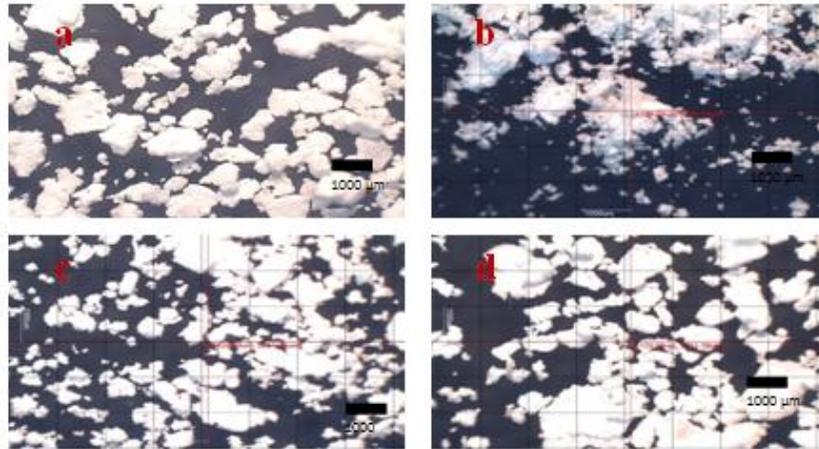


Figura 8. Micrografías ópticas del E (a) y los copolímeros de las series E-Dec (b: $t_{IC}= 0$ min, c: $t_{IC}= 5$ min, d: $t_{IC}= 10$ min)

Del mismo modo en la Figura 9 se presenta las micrografías para el homopolímero de etileno (Figura 9a) y para las serie de copolímeros de E-Oct (Figuras 9b, 9c, 9d). El copolímero de la serie E-Oct para un $t_{IC}= 0$ min (Figura 9b), muestra una morfología tipo cerebro,

mientras que el obtenido para un $t_{IC}= 5$ min (Figura 9c), presenta partículas irregulares de gran tamaño (3200-4000 μm). Por otro lado el copolímero obtenido en un $t_{IC}= 10$ min (Figura 9d), presenta una morfología de tipo cinta corrugada.

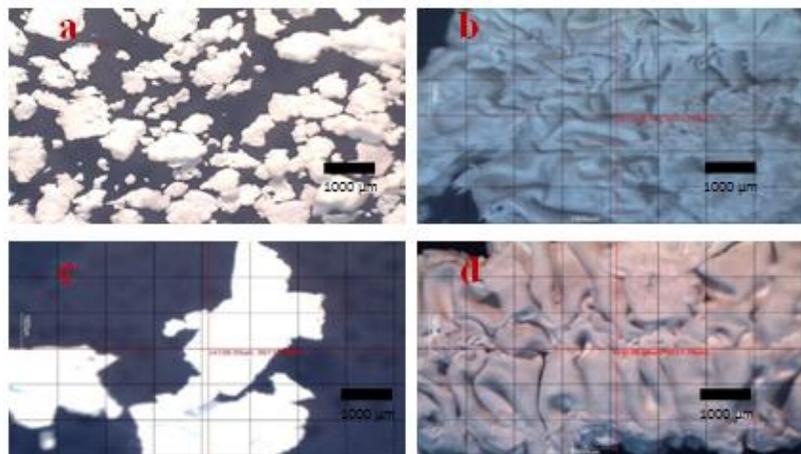


Figura 9. Micrografías ópticas del E (a) y los copolímeros de las series E-Oct (b: $t_{IC}= 0$ min, c: $t_{IC}= 5$ min, d: $t_{IC}= 10$ min)

Para la serie de copolímero de E-Hex se tiene que para un $t_{IC}= 0$ min (Figura 10b) se producen polímero con aglomeraciones de partículas de pequeño tamaño. A diferencia de éste, en el copolímero formado para un $t_{IC}= 5$ min (Figura 10c) no se producen aglomeraciones presentando partículas de

mayor tamaño (400-600 μm) con distribución más homogénea y tendiendo a poseer una morfología semiesférica. Por último para un $t_{IC}= 10$ min (Figura 10d) se tienen copolímeros de E-Oct con un menor control morfológico con partículas en el rango de 600 a 1400 μm .

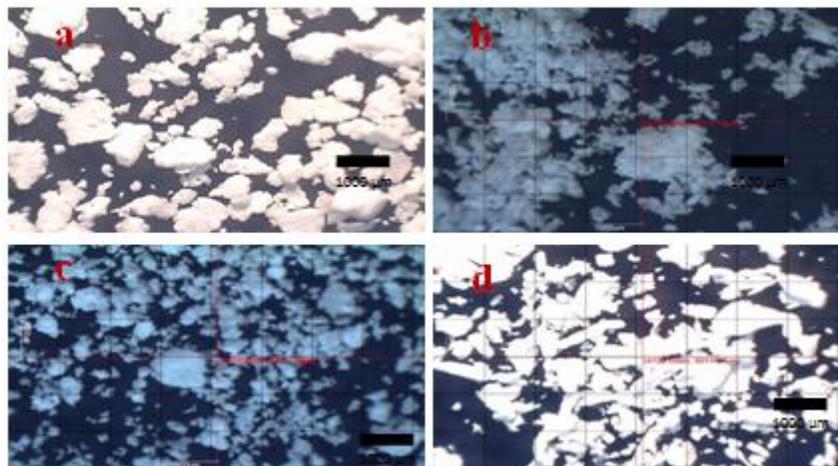


Figura 10. Micrografías ópticas del E (a) y los copolímeros de las series E-Hex (b: $t_{IC} = 0$ min, c: $t_{IC} = 5$ min, d: $t_{IC} = 10$ min)

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron dos precatalizadores Ziegler-Natta del tipo $TiCl_4/MgCl_2 \cdot SiCl_4 \cdot n(OC_6H_{13})_n$; los cuales resultaron ser activos hacia la homopolimerización de etileno. El precatalizador B resultó ser activo hacia la copolimerización de etileno/ α -olefinas de cadena larga. Encontrándose que para los comonómeros 1-hexadeceno, 1-deceno se produce un “efecto de comonómero positivo”, incrementándose la actividad hasta un factor de aproximadamente nueve (9) veces en la copolimerización etileno/1-hexadeceno con respecto a la homopolimerización de etileno. Por otro lado, este tipo de efecto resultó ser negativo para los comonómeros de 1-hexeno y 1-octeno. Las mayores actividades en la copolimerización se obtuvieron para la α -olefina con mayor número de átomos de carbono 1-hexadeceno. Y en todos los casos, las mayores actividades se observaron en un $t_{IC} = 5$ min para cada una de las α -olefinas de cadena larga.

Se caracterizaron tanto el homopolímero de etileno como los copolímeros de las series E-Hexd, E-Dec, E-Oct y E-Hex mediante análisis de DSC; observándose menores puntos de fusión, porcentajes de cristalinidad, entalpías de fusión y densidad para los diferentes copolímeros. De este modo se logró corroborar

la introducción de las diferentes α -olefinas en la cadena de polietileno y la formación de los respectivos copolímeros. Los copolímeros obtenidos para todas las series presentaron menores masas molares promedio viscosimétricas que el homopolímero de etileno, sugiriéndose así que en la copolimerización de etileno con estas α -olefinas la $K_t > K_p$, produciéndose cadenas de menor longitud. Se observó cómo los t_{IC} y la variación del comonómero afecta las propiedades de los copolímeros obtenidos, teniéndose polímeros con propiedades y características morfológicas diferentes (% X, ΔH_f , Tf, d, Mv).

Agradecimientos

Al IVIC-Zulia en especial a los doctores Ysaías Alvarado y Johan Vera por los análisis de micrografía. Al Instituto de Superficie y Catálisis (INSUC) por los análisis de FRX en especial a los doctores Eduardo González y Jeannette Zárraga.

Referencias bibliográficas

- FAN, Z.; LETIAN, Z.; SHENGJIE, X.; ZHISHENG, F.; *J. Mol. Catal A.*, 351, 93-99, 2011.

2. ARCONADA, R., *Estudio de copolímeros etileno / 1-hexeno a partir de técnicas de análisis de fraccionamiento*, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, pp. 1, 2, 9-13, 2010.
3. WANNA, P.; BUNJERD, J.; PIYASAN, P., **J. App. Polym. Sci.**, 130, 1588-1594, 2013.
4. WANNA, P.; BUNJERD, J.; PIYASAN, P., **J. Polym. Sci.**, 32, 84-91, 2014.
5. MORILLO, A.; CHIRINOS, J.; IBARRA, D.; MÉNDEZ, A.; FERNÁNDEZ, A.; GONZÁLEZ, J.; DELGADO, A.; OJEDA, M.; PLAZA, E., **Ciencia** 20, 7-14, 2012.
6. RAJMANKINA, T.; GUARENAS, A.; CHIRINOS, J.; FERNÁNDEZ, J.; PARADA, A.; MÉNDEZ, B., 2002, **Ciencia**, 10, 4, 396-403, 2002.
7. CHIRINOS, J.; IBARRA, D.; MORILLO, A.; HIDALGO, O.; VARGAS, C.; RAJMANKINA, T., **Ciencia**, 20, 111-118, 2012.
8. PARADA, A.; RAJMANKINA, T.; CHIRINOS, J., **Poly. Bull.**, 43, 231-238, 1999.
9. PARADA, A.; RAJMANKINA, T.; CHIRINOS, J.; MORILLO, A., *Eur. Poly. J.*, 38, 2093-2099, 2002.
10. PARADA, A.; RAJMANKINA, T.; CHIRINOS, J.; MORILLO, A., **Desig. Mono. and Poly.**, 6, 1-10, 2003.
11. RAJMANKINA, T.; PARADA, A.; CHIRINOS, J.; FERNÁNDEZ, J.; PÉREZ, D., **J. Mol. Catal A.**, 231, 123-127, 2005.
12. CHIRINOS, J.; GUARNES, A.; CHIRINOS, A.; RAJMANKINA, T.; PARADA, A., **Ciencia**, 6, 3, 182-190, 1998.
13. KISSIN, V.; MINK, I.; NOWLIN, E., **J. Polym. Sci.**, 37, 4255-4272, 1999.
14. YANG, H.; ZHANG, L.; FU, Z.; FAN, Z., **J. App. Polym. Sci.**, 41264, 1-9, 2014.
15. ZHANG, L.; FAN, L.; FAN, Z.; FU, Z., **Polym** 10, 1, 167-176, 2010.
16. ENDRES, L., *Síntesis y caracterización de PEAD obtenido vía catalítica Ziegler-Natta en homo y copolimerización de etileno y 1-buteno*, Universidad Federal de Rio Grande del Sur, Porto Alegre, pp. 12-17, 2004.
17. TANIIKE, T.; NGUYEN, B.; TAKAHASHI, S.; VU, T.; IKEYA, M.; TERANO, M., **Polym. Chem.**, 49, 4005-4012, 2011.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol. 24, N° 4 (2016)

Esta revista fue producida y editada en formato digital en diciembre de 2016,
por el personal de la **Revista CIENCIA**, Oficina de Publicaciones Científicas
de la Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia.

Maracaibo - Venezuela

www.luz.edu.ve

www.serbi.luz.edu.ve

produccioncientifica.luz.edu.ve

BIOLOGÍA/BIOLOGY

Inducción de embriogénesis somática in vitro de *Medicago truncatula* 2HA
In vitro induction of somatic embryogenesis in *Medicago Truncatula* 2HA 169
Maribel Colmenares-Esqueda y Carlos Gimenez Alvarado
(Maracaibo, Venezuela)

Soils with hardened laterites are they really high P-sorbing?
Los suelos con lateritas endurecidas: ¿Son realmente altamente adsorbentes de P? 178
Danilo López-Hernández
(Caracas, Venezuela)

Cuantificación e identificación de hongos filamentosos en condimentos de uso común comercializados en Cumaná, estado Sucre, Venezuela
Quantification and identification phylamentous fungi in spices of common use, commercialized in Cumana, Sucre state, Venezuela 187
Daniel José Muñoz, Crucita Graü de Marín e Hilda Marval
(Sucre, Venezuela)

Adsorción de calcio utilizando carbón activado obtenido de *Cassia fistula* y cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*)
Calcium adsorption using activated carbon obtained from *Cassia fistula* and orange peels (*Citrus sinensis*) 197
Sedolfo Carrasquero, Verónica Gutiérrez, Lily Ocando, Yenifer Ramírez, Julio Cesar Marín y Gilberto Colina
(Maracaibo, Venezuela)

QUÍMICA/ CHEMISTRY

Copolimerización de etileno con poliolefinas de cadenas largas empleando un catalizador Ziegler-Natta modificado
Copolymerization of ethylene with polyolefins of long chains using a modified Ziegler-Natta catalyst 207
Angel Morillo, Delcys Paz, Alex Méndez, Juan Chirinos, Ariana Delgado, Darmenia Ibarra y Mayamarú Guerra
(Maracaibo, Venezuela)