

Catalizadores Ziegler-Natta de morfología controlada mediante irradiación de ultrasonido

Juan Chirinos, Darmania Ibarra, Ángel Morillo, Oscar Hidalgo,
Claudia Vargas y Tamara Rajmankina*

*Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias,
Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4002-A, Venezuela.*

Recibido: 14-04-2012 Aceptado: 06-11-2012

Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto de la irradiación de ultrasonido sobre el tamaño de partícula, la distribución de tamaño de partícula y la actividad catalítica hacia la polimerización de etileno de un precatalizador basado en $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\cdot\text{Si}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$. El tratamiento de irradiación con ultrasonido resultó en un precatalizador más activo hacia la polimerización de etileno que produce polímeros de morfología controlada. Tanto la actividad catalítica como la masa molar del polímero resultante incrementaron con el uso del precatalizador tratado con ultrasonido. Para este precatalizador la relación molar Al/Ti tiene un marcado efecto sobre el número de centros activos generados y no sobre la naturaleza de estos. Sin embargo la temperatura de polimerización parece afectar tanto el número de sitios activos formado como su naturaleza según se desprende de los datos de actividad y masa molar viscosimétrica de los polímeros obtenidos en función de la temperatura de polimerización.

Palabras clave: catalizador, ultrasonido, polimerización, Ziegler-Natta, morfología.

Ziegler-Natta catalysts of controlled morphology by ultrasound irradiation

Abstract

In this work the effect of ultrasound treatment on the particle size, particle size distribution and catalytic activity towards ethylene polymerization of a catalyst based on $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\cdot\text{Si}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$ was studied. Treatment of precatalyst with ultrasound resulted in a most active catalyst able to produce polymers with controlled morphology. Catalytic activity and molar mass of polymer increased when the catalyst was treated with ultrasound. For this catalyst Al/Ti molar ratio has a marked effect on the generated active centres rather on the nature of the active centres. However, the polymerization temperature seems to eject an effect on both the number and the nature of the active centres according with catalytic activity results and the molar mass of polymers obtained at different temperature.

Keywords: catalyst, ultrasound, polymerization, Ziegler-Natta, morphology.

* Autor para la correspondencia: jchirinos@fec.luz.edu.ve; jjchirinos@hotmail.com

Introducción

La síntesis de poliolefinas a gran escala está basada principalmente en sistemas catalíticos del tipo Ziegler-Natta (TiCl_4 soportado sobre MgCl_2), dada su alta rentabilidad a nivel industrial (1-3). Las propiedades catalíticas de estos sistemas dependen en gran medida de su morfología, tamaño de partícula y distribución de especies activas sobre la superficie del soporte, parámetros que a su vez dependen del método de síntesis del catalizador (4-6). En este sentido, el uso de irradiación ultrasónica ofrece la posibilidad de activar metales de baja reactividad, así como provocar la fragmentación y reducción del tamaño de partículas del catalizador (incrementando el área superficial efectiva), mejorando por tanto su reactividad. Tales efectos pueden ocurrir en tres distintas etapas: a) durante la formación del soporte catalítico, b) durante la activación del catalizador, o c) durante el transcurso de la reacción catalizada (7).

En catálisis heterogénea el método de irradiación ultrasónica permite actuar en la preparación del catalizador, aumentando su superficie activa y durante la catálisis como agente limpiador de superficie, permitiendo la eliminación de compuestos indeseables depositados, inclusive en las paredes del recipiente de reacción. Esto mantiene el catalizador activo en todo momento, de allí el notable incremento de rendimientos en reacciones heterogéneas, así como la disminución del tiempo de reacción (8).

Mason reportó la reacción de acoplamiento de Ullman, donde el 2-iodonitrobeneno produjo dinitrobifenilo. Ésta requirió de un calentamiento por 48 h y un exceso de 10 veces de polvo de cobre como catalizador. El uso de cobre ultrasonificado generó un rendimiento similar pero dos factores importantes variaron. El tiempo se redujo a 1,5 horas y solo fue necesario 4 veces el exceso de cobre. Se demostró que el tamaño de la partícula de cobre disminuyó por sonicación

de 85 a 25 μm , generando una mayor área de reacción (9).

Por otra parte, Shah et al. investigaron que al sonicar el catalizador Raney nickel empleado en la catálisis de intercambio hidrógeno/deuterio en carbohidratos, incrementó su actividad considerablemente. Estudios extensivos sobre superficie revelaron que el campo acústico incrementó y desarrolló sitios activos, removiendo impurezas pasivas, y causando una redistribución dentro del catalizador (10).

Aunque la irradiación ultrasónica ha demostrado ser una gran fuente de energía y su utilidad se observa en síntesis orgánicas, organometálicas y otras áreas tecnológicas (11-17), son pocos los trabajos reportados hasta la fecha en la obtención de catalizadores Ziegler-Natta. Dentro de los trabajos en esta área se puede mencionar el de Shah *et al.*, estos investigadores reportaron que la sonicación (20-500 kHz, 4-20 W cm^{-2}) del catalizador Ziegler-Natta basado en TiCl_3 suspendido en octano, condujo a una reducción en el tamaño de partícula desde 15-40 μ a 0,1-5 μ y permite la obtención de polímeros con distribución de masas molares mas uniformes que los obtenidos con catalizadores sin tratamiento ultrasónico (10).

En trabajos previos hemos demostrado que la utilización de aductos de cloruro de magnesio con alcoxisilanos como soportes catalíticos para tetracloruro de titanio resulta en catalizadores heterogéneos altamente activos y selectivos para la polimerización de olefinas (18-20). Hasta la fecha no existen reportes en la literatura acerca de la influencia de la sonicación sobre el desempeño de este tipo de catalizadores; al igual que sobre las propiedades de los polímeros sintetizados con estos sistemas. En tal sentido, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la irradiación ultrasónica, en el desempeño del catalizador $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot \text{Si}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$ sobre la actividad y las propiedades de los polietilenos obtenidos.

Materiales y métodos

El desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en condiciones anaeróbicas, bajo atmósfera de nitrógeno, empleando la técnica de "Schlenk". Los solventes *n*-heptano e isooctano fueron secados por reflujo sobre sodio/benzofenona y destilados bajo nitrógeno antes de su uso. El TiCl_4 (Aldrich), *n*-hexanol (Aldrich) y SiCl_4 se destilaron bajo presión reducida previo a su uso. El MgCl_2 (Aldrich) se secó a 160°C por 8 horas bajo presión reducida. El trietil aluminio (TEA), así como los gases: etileno (Matheson) y nitrógeno (Praxair) se usaron sin tratamiento previo.

Preparación del soporte

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{Si}(\text{OR})_n \text{Cl}_{4-n}$

El soporte usado en este trabajo fue preparado empleando el método descrito por Parada y colaboradores con algunas modificaciones (20,21).

En un Schlenk, provisto de agitación magnética, se colocaron 1,5014 g (15,8 mmol) de MgCl_2 y 5,9 mL (47,4 mmol) de *n*-hexanol (relación molar $\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$ de 1:3). La disolución resultante se colocó en reflujo a 80°C por 3 horas. Después de enfriar, se adicionaron 5,43 mL (47,4 mmol) de SiCl_4 (relación molar $\text{SiCl}_4/\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ de 1:3). La mezcla de reacción se calentó a 80°C por un periodo de 2 horas. Después de alcanzada la temperatura ambiente el soporte se lavó con isooctano para extraer el exceso de SiCl_4 y finalmente se suspendió en *n*-heptano.

Síntesis de pre-catalizadores

La preparación de los pre-catalizadores se llevó a cabo a través de la impregnación

del soporte con 1,7 mL (15,8 μmol) de TiCl_4 (relación molar $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ de 1:1). La mezcla de reacción resultante se calentó a 80°C por 4 horas. Después que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente, se realizaron lavadas con *n*-heptano hasta que no se detectó Ti en el sobrenadante, a través de la prueba peroxo-titanato. Parte de este pre-catalizador se trasvasó a un Schlenk y se sometió a irradiación ultrasónica (40 kHz), en un equipo Branson modelo 2510, por 30 minutos. El pre-catalizador sometido a sonicación se identificó como II, como se muestra en la tabla 1. El estudio de los pre-catalizadores mediante microscopía óptica se realizó en un equipo AutoIMAGE v5.1.0 marca Perkin Elmer.

Reacciones de polimerización y caracterización de los polímeros

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo a una presión de 1 bar, en un reactor de vidrio, provisto de agitación magnética y control de temperatura, al que se le adicionaron *n*-heptano y la cantidad necesaria de TEA para obtener la relación Al/Ti deseada (100-300). Esta mezcla se agitó por espacio de 10 min hasta alcanzar la temperatura de trabajo. Posteriormente, se adicionó la cantidad requerida de pre-catalizador equivalente a 1 μmol de Ti. La reacción de polimerización se dejó avanzar después de 5 minutos de maduración del sistema catalítico, mediante el suministro del monómero etileno a una presión de 1 bar y temperatura preestablecida. Las reacciones de polimerización se detuvieron después de 0,5 h mediante la suspensión del suministro de monómero y el envenenamiento del sistema catalítico con HCl 1M e isopropanol.

Tabla 1
Pre-catalizadores sintetizados

Código	Pre-catalizador	Observaciones
I	$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot \text{Si}(\text{OR})_n \text{Cl}_{4-n}$	Sin tratamiento de ultrasonido
II	$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot \text{Si}(\text{OR})_n \text{Cl}_{4-n}$	Tratado con ultrasonido

Los polímeros obtenidos se lavaron en forma convencional con una mezcla hexano/isopropanol, se filtraron y secaron en una estufa a 40°C al vacío hasta peso constante.

El estudio de las propiedades térmicas, temperatura de fusión y calor de fusión, se realizó en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de Rheometric Scientific modelo QC Plus. Las muestras se calentaron hasta 160°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo flujo de nitrógeno y se mantuvieron a esa temperatura por 5 min. Posteriormente, se enfriaron lentamente hasta 30°C. Los termogramas se obtuvieron por recalentamiento de las muestras a una velocidad de 10°C/min.

La viscosidad intrínseca de los polímeros, η , se determinó en decalina a 135°C, en un viscosímetro automático LAUDA PVS1. El cálculo de la masa molar viscosimétrica se realizó empleando la ecuación de Mark-Houwink, $\eta = 62 \times 10^{-3} M_{vis}^{0.7}$.

Microscopia Electrónica de Barrido

Los análisis se realizaron en un microscopio electrónico, marca Quanta 200 FEGTM-TEG en bajo vacío.

Resultados y discusión

Evaluación morfológica del catalizador

El tamaño de partícula del precatizador, así como su dispersión ejercen una gran influencia sobre la morfología del producto de polimerización. Con el objeto de determinar el efecto de la irradiación ultrasónica sobre el tamaño y la distribución de tamaño de partícula se realizaron estudios de microscopia electrónica de barrido al precatizador previo al tratamiento ultrasónico, **I**, y después del tratamiento, **II**.

En las figuras 1 y 2 se muestran las micrografías electrónicas de barrido de los precatizadores **I** y **II**, mientras que en la figura 3 se presenta un histograma de la distribu-

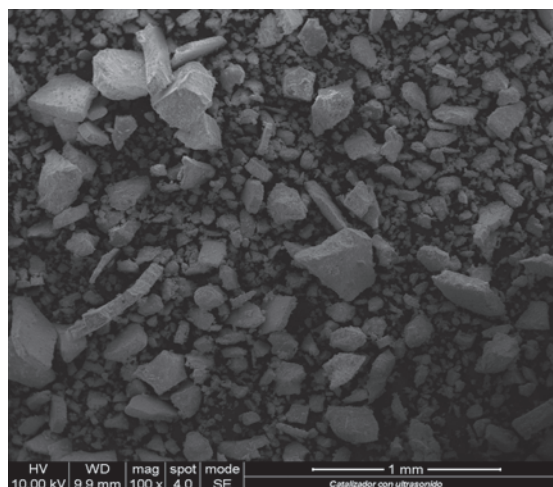


Figura 1. Micrografía Electrónica de Barrido del catalizador (I).

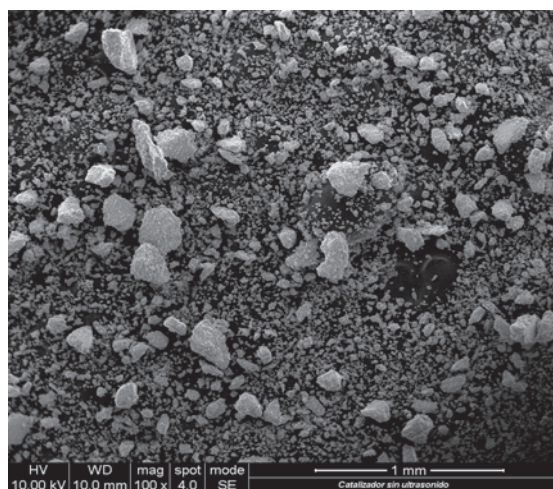


Figura 2. Micrografía Electrónica de Barrido del catalizador (II).

ción de tamaño de partículas de éstos. Como se observa, el precatizador **II** presenta una distribución de tamaño de partícula más uniforme que el precatizador **I**, con tamaño de partículas en el orden de 100 μm para **I** y 50 μm para **II**.

Por otra parte, la morfología de partículas del polímero obtenido se estudió mediante microscopia óptica (figuras 4 y 5). Los polímeros obtenidos a partir de catalizadores

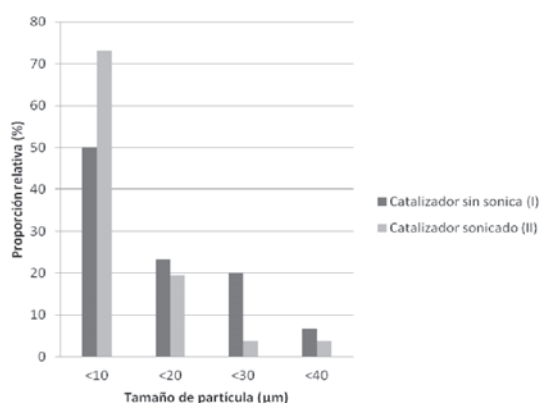


Figura 3. Histograma de tamaño de partícula.

sometidos a tratamiento de irradiación ultrasónica (**II**, figura 4) mostraron morfología semiesférica y tamaño de partículas de aproximadamente 4 μm con una baja dispersión de tamaño de partículas. Mientras que en los obtenidos con catalizadores sin tratamiento ultrasónico (**I**, figura 5) se observan cúmulos o acumulaciones de polímeros con tamaño de partículas de aproximadamente 0,4 μm y con una alta dispersión de tamaño.

Estas características de los polímeros permiten inferir que el tratamiento de irradiación ultrasónica resulta en la homogenización física de partículas de catalizador con alta resistencia mecánica, resultando en partículas indivisibles durante la formación de los granos de polímeros sobre la superficie y en los poros del catalizador favoreciendo el efecto de "replica" morfológica. Mientras que los aglomerados de polímeros obtenidos con catalizadores sin tratamiento ultrasónico se generan a partir de partículas no uniformes de catalizadores fragmentados durante la reacción de catálisis.

Evaluación catalítica

Los precatalizadores **I** y **II** se evaluaron hacia la polimerización de etileno bajo condiciones moderadas de reacción empleando TEA como co-catalizador (tabla 2). A una relación Al/Ti = 100 la actividad de **II**/TEA resultó 34% superior respecto a **I**/TEA, bajo

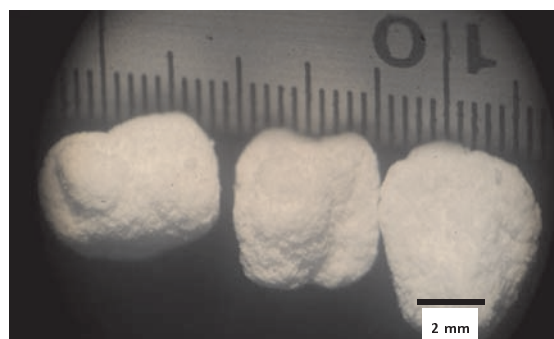


Figura 4. Micrografía óptica de los polímeros obtenidos con el catalizador (II).

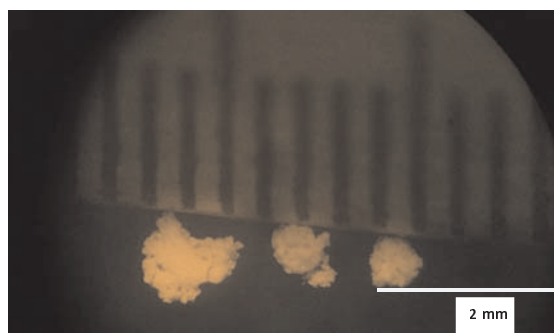


Figura 5. Micrografía óptica de los polímeros obtenidos con el catalizador (I).

las mismas condiciones. Este incremento de la actividad catalítica observado en el precatizador sometido a irradiación ultrasónica podría estar relacionado con una mejor dispersión de centros activos de titanio sobre un soporte con distribución de tamaños de partículas más homogénea. Similarmente, la masa molar viscosimétrica de los polietilenos obtenidos, \bar{M}_v , se incrementó cerca del 20% respecto al obtenido con **I**-TEA, indicando que el efecto de irradiación ultrasónica sobre el precatizador en base a $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot \text{Si}(\text{OR})_n \text{Cl}_{4-n}$ además de afectar el número y la distribución de los centros activos también afecta la naturaleza de estos.

Adicionalmente, en la tabla 2 se observa que la relación molar Al/Ti afecta en forma inversa la producción de polímeros, y por tanto a la actividad catalítica de **II**-TEA, pero no causa efecto alguno sobre la masa molar vis-

Tabla 2
Resultados de la polimerización de etileno con los precatalizadores I y II

Pre-catalizador ^a	Al/Ti	Actividad (g mol ⁻¹ h ⁻¹ atm ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$ (g/mol)
I	100	4600	135	153	54	7,8
II	100	6200	136	155	55	9,6
II	300	1500	137	145	51	9,8
II	500	1400	138	157	56	10,0

^aCondiciones experimentales: T_p= 50°C; 1 μmol de Ti; cocatalizador= TEA.

Tabla 3
Efecto de la temperatura de reacción (T_p) en la polimerización de etileno con el precatalizador II

T _p (°C)	Actividad (gPE/mol.h.atm)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
25	3100	135	121	43
50	6200	136	155	55
70	4400	137	188	67
80	3300	137	189	68

^aCondiciones experimentales: 1 μmol de Ti.; relación Al/Ti=100; cocatalizador= TEA.

cosimétrica de los polímeros obtenidos. Estas observaciones sugieren que altas relaciones Al/Ti causan una desactivación irreversible de centros activos del catalizador sin afectar las constantes de velocidad de propagación ni la de terminación de cadenas. Asimismo, no se observaron variaciones significativas en las propiedades térmicas de los polietilenos obtenidos, los cuales presentaron temperaturas de fusión entre 135 y 138°C y cristalinidades de aproximadamente 53%, indicando que las proporciones relativas del cocatalizador no afectan la naturaleza de los centros activos del catalizador, sino el número generado de estos tal como se sugirió anteriormente.

El efecto de la temperatura de polimerización (T_p) sobre la actividad catalítica y propiedades de los polímeros también fue estudiado para el catalizador II-TEA. En la tabla 3 se muestra que la actividad incre-

menta con la temperatura de polimerización hasta alcanzar un máximo a 50°C, probablemente debido a la formación de mayor número de centros activos. El subsecuente decrecimiento de la actividad indica, probablemente, algún tipo de desactivación de las especies activas que causan la inserción de monómeros y la propagación de cadenas (23-24).

De acuerdo a los resultados de la tabla 3, la temperatura de polimerización afectó las propiedades térmicas de los polímeros: la cristalinidad aumentó con la temperatura de polimerización de 43 a 68%, mientras que la temperatura de fundido fue invariable. Como puede verse, tanto la actividad catalítica como las propiedades finales de los polímeros resultantes pueden ser moduladas a partir de la temperatura de polimerización.

Conclusiones

El tratamiento mediante irradiación ultrasónica de precatalizadores basados en $TiCl_4/MgCl_2.Si(OR)_nCl_{4-n}$ resultó en sólidos precursores con tamaños de partículas en el orden de 50 μm , una dispersión de tamaño de partículas más uniforme y una alta resistencia mecánica en relación a los precatalizadores sin tratamiento ultrasónico, capaces de replicar la morfología de partícula en el polímero producido.

El precatizador irradiado, II, resultó más activo que el no irradiado, I, como consecuencia de una mejor distribución de centros activos en partículas más uniformes.

La relación molar Al/Ti afecta el número de centros activos generados pero no a la naturaleza de estos, según se observa en la dependencia de la actividad catalítica de II y en la constancia de la masa molar de los polímeros resultantes.

Finalmente, tanto las actividades catalíticas de II-TEA como las propiedades finales de los polímeros resultaron ser altamente dependientes de la temperatura de polimerización.

Agradecimientos

Al CONDES de La Universidad del Zulia por el soporte financiero de esta investigación. La microscopía electrónica se realizó en el laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto Zuliano de Investigaciones tecnológicas INZIT.

Referencias bibliográficas

1. PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J., MORILLO A. **Polímeros en la Industria. Catalizadores Heterogéneos y Homogéneos para la Polimerización de Olefinas** Mérida, Venezuela. 2002, pp. 303-310. 2002.
2. ZIFANG G., WEI C., JUNLING Z., HONGXU Y. **Chinese J Chem Eng** 17(3): 530-534. 2009.
3. KONG Y., YI J., DOU X., LIU W., HUANG Q., GAO K., YANG W. **Polymer** 51: 3859-3866. 2010.
4. HASAN K., LIU F., TERANO M. **Polymer** 51: 3627-3635, 2010.
5. LEENA H., KORPELA T., KNUUTTILA H., DENIFL P., LEINONEN T., KEMELL M., LESKELÄ M. **J Mol Catal A Chem** 309: 40-49. 2009.
6. BÖHM L. **Macromol Symp** 173: 55-63. 2001.
7. SUSLICK K., PRICE G. **Annu Rev Mater Sci** 29: 295-326, 1999.
8. ARROYO J., FLORES J. **Rev Per Quím** 2: 3-14, 2001.
9. MASON T. **Chem Soc Rev** 26: 443-451. 1997.
10. SHAH Y., PANDIT A., MOHOLK V. **Cavitation reaction engineering** 1-352, 1999.
11. USLICK K., FANG M., HYEON T., CICHOWLAS A.A. **Materials Research Society Symposia Proceedings** 351: 443-448. 1994.
12. OKITSU K., BANDOW H., MAEDA Y. **Chem Mater** 8: 315-317. 1996.
13. DAZA C., GUÁQUETA S., GALLEGO R. **Scientia et Technica** 49: 292-297. 2011.
14. PERKAS N., JACLYN T., SHOUCANG S., ZHAN W., HIGHFIELD J., ZIYI Z., GEDANKEN A. **Phys Chem Chem Phys** 13: 15690-15698. 2011.
15. BIANCHI C., CARLI R., LANZANI S., LORENZETTI D., VERGANI G., RAGAINI V. **Catal Lett** 22: 319-325. 1993.
16. SUSLICK K. **Adv Organomet Chem** 25: 73-119. 1986.
17. SANABRIA N., CENTENO M., MOLINA R., MORENO S. **Appl Catal A** 356 (2): 243-249. 2009.
18. CENTENO M., ODRIOZOLA J., MOLINA R., MORENO S. **Catal Today** 133: 526-529. 2008.
19. MUÑOZ A., PARADA A. **J of Crystal Growth** 48:250-258. 1980.

20. PARADA A., RAJMANKINA T., CHIRINOS J., MORILLO A. *Eur Polym J* 38: 2093-2099. 2002.
21. CHIRINOS J., FERNÁNDEZ J., PÉREZ D., RAJMANKINA T., PARADA A. *J Mol Catal A Chem* 231: 123-127. 2005.
22. CHIRINOS J., RAJMANKINA T., MORILLO A., IBARRA, D., PARADA A., AREVALO J. *Macromol Chem Physic* 203: 123-127. 2002.
23. TSAI W., CHIEN J. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 32: 149-158. 1994.
24. GREEN M., ISHIHARA N. *J Chem Soc Dalton Trans* 5: 657-665. 1994.