



Evaluación catalítica de complejos terpiridínicos en la polimerización de polietileno y poliestireno

Lissette N. Jiménez T*, Arquimedes Karam

Centro de Química, Laboratorio de Polímeros, IVIC, Caracas, Venezuela

(* lcjimene@ivic.gob.ve)

Recibido: 28/05/2012

Revisado: 19/08/2012

Aceptado: 23/08/2012

Resumen

El presente trabajo evaluó la capacidad catalítica de los precursores TrpMCl_x (donde $M = \text{Ti; Cr; Fe; ó Co}$; $x=2$ ó 3) en la polimerización de etileno y estireno. Adicionalmente se evaluó su capacidad para formar oligómeros. El precursor catalítico que obtuvo el mejor resultado en la formación de polietileno fue el TrpTiCl_3 , presentando una actividad de moderada a alta, con un polietileno de alto y ultra alto peso molecular. También se obtuvieron oligómeros con los complejos de titanio y cobalto. La actividad de los catalizadores frente al estireno fue baja y presentó en todos los sistemas una microestructura atáctica.

Palabras clave: Oligómeros; polimerización; poliestireno; polietileno; terpiridina.

Abstract

This paper evaluated the catalytic ability of precursor TrpMCl_x (where $M = \text{Ti, Cr, Co or Fe}$, and $x = 2$ or 3) in the polymerization of ethylene and styrene. Their ability was additionally assessed to form oligomers. The best result was obtained to used TrpTiCl_3 presenting a moderate to high activity and high and ultra-high molecular weight polyethylene. Oligomers with titanium and cobalt complexes were obtained. From styrene catalysts activity was low and showed for all systems an atactic microstructure

Keywords: Oligomers; Polyethylene; polymerization; polystyrene; terpyridine

Introducción

Las poliolefinas poseen una serie de propiedades interesantes debido a sus múltiples aplicaciones en el área industrial, que dependerá de su rigidez, resistencia a la ruptura o quiebre, su microestructura, longitud de la cadena, presencia y tamaño de sus ramificaciones, etc. Este amplio rango de características ha hecho que en 1997 la producción global de poliolefinas alcanzaba un aproximado de 78500 millones de toneladas, dos tercios de esta cantidad corresponden a la producción de polietileno (PE)¹. En el 2010 la demanda global de poliolefinas fue de 116 millones de toneladas y se espera un incremento del 5% por año entre 2011-2017². El campo de los catalizadores para poliolefinas también ha experimentado un extraordinario crecimiento en la actividad investigativa de los últimos años, enfocándose principalmente en el diseño de pre-catalizadores órgano-metálicos y/o de coordinación para la síntesis controlada de productos poliolefínicos³ demostrando que la selectividad, la productividad y la microestructura en la cadena polimérica, está fuertemente influenciadas por el sistema catalítico y las condiciones de reacción⁴.

El presente estudio evaluó la capacidad catalítica de los precursores del tipo TrpMCl_x ($M = \text{titanio, cromo con } x = 3, \text{ hierro o cobalto con } x = 2, \text{ Trp} = \text{terpiridina}$) en la polimerización de etileno donde se varió las condiciones de reacción, centro metálico (M), el cocatalizador y se estudió la capacidad de los precursores catalíticos para formar oligómeros. También se evaluó en la polimerización frente al estireno.

Parte experimental

Métodos generales

Todos los compuestos sensibles al aire o agua, fueron manipulados utilizando las técnicas Schlenk bajo nitrógeno (N_2) o argón (Ar), en una caja seca modelo HE 63P Pedatrol vacuum atmospher company. Los gases empleados (N_2 , Ar , y Etileno, C_2H_4 : 99,95 %) fueron proporcionados por BOC Gases Industriales de Venezuela y fueron secados y purificados a través de dos columnas, una de tamiz molecular de 5Å y otra de Cu/C (BASF), ambos suministrados por la casa Aldrich. El RMN-¹H fue realizado empleando un espectrómetro Brüker Avance 300 y un Brüker Avance 500. Los IR se realizaron empleando un FT-IR Nicolet 50DCX.

Los análisis calorimétricos fueron obtenidos en un Mettler Toledo DSC 822 con un brazo robótico TSO 801RO. El análisis de índice de fluidez fue realizado bajo las condiciones que indica las normas ASTM D1238 para polietileno utilizando un equipo Ray-Ran Advanced Melt Flow System. La cromatografía de permeación de geles (GPC) y viscosimetría fue realizada en un Waters Alliance GPCV 2000. El análisis estadístico⁵ fue realizado mediante una prueba U de Mann-Whitney para un número de réplicas por corrida (n) igual a 2, y por Anova de una vía cuando $n > 2$.

Material

Los solventes orgánicos utilizados fueron secados mediante los procedimientos descritos en la literatura⁶. Los complejos utilizados, TrpTiCl_3 , TrpCrCl_3 , TrpFeCl_2 y TrpCoCl_2 fueron obtenidos mediante el procedimiento reportado en la literatura⁷.

Polimerización gaseosa con etileno

Las polimerizaciones de etileno fueron realizadas en un reactor Büchi Glauster modelo 8610, constituido por un vaso de vidrio de ½ litro, recubierto por una camisa de vidrio para controlar la temperatura, un controlador de presión y agitación mecánica. La temperatura fue controlada a través de un Haaker (baño termostadado), Cole Palmer Polystat 12101-10. Una vez que el reactor pasó cuatro horas en vacío con el Haaker (baño termostadado) a 70°C, la temperatura del Haaker se reguló para que el reactor tenga la temperatura de reacción deseada. El pre-catalizador disuelto en 10mL de tolueno fue introducido en el reactor a través de técnicas Schlenk con una cánula y seguidamente el cocatalizador disuelto en 90mL de tolueno e introducido en el reactor (las soluciones del pre-catalizador y el cocatalizador fueron preparados en caja seca). Se inició la agitación y se introdujo el monómero (tiempo inicial de reacción) manteniendo la presión constante durante el periodo de la reacción. Una vez terminado el tiempo de reacción seleccionado, se cerró la entrada del monómero y se agregaron 10mL de una solución de HCl/etanol al 10% en volumen. Finalmente se detuvo la agitación y se desconectó el sistema de control de temperatura para permitir que el reactor alcanzara la temperatura ambiente. El polímero obtenido es colocado en un beaker, para ser lavado con más ácido y alcohol, y finalmente secado en vacío.

Polimerización líquida del estireno

Las polimerizaciones de estireno fueron realizadas en un frasco Schlenk, en agitación constante y controlando la temperatura con un baño termostadado. En caja seca se prepararon las soluciones de pre-catalizador y co-catalizador en tolueno. La reacción fue realizada al añadir en el Schlenk el solvente con el precursor catalítico y luego el monómero (reacción por carga) para dejarlo el tiempo seleccionado. Para

finalizar la reacción, fueron inyectados 20mL de una solución de HCl con etanol al 10%. El polímero obtenido fue lavado tres veces con una solución de HCl al 10% y luego con agua destilada y etanol. Finalmente, el polímero fue filtrado y secado al vacío.

Resultados y discusión

Los complejos empleados en este trabajo fueron anteriormente reportados⁴ obteniendo rendimientos entre 68–98%. La actividad catalítica de estos complejos fue evaluada frente a etileno y estireno, variando la mayor cantidad de parámetros para así optimizar el rendimiento de los pre-catalizadores.

Pruebas de polimerización con etileno

Las reacciones fueron realizadas al menos por duplicado y se realizó un blanco por cada serie de datos analizados obteniéndose en cada caso valores de actividad < 1 . Una vez obtenida la temperatura óptima de operación para cada sistema, se evaluó el efecto de la relación Al/M (co-catalizador/pre-catalizador). También se evaluó el efecto de la presión, la masa del pre-catalizador, del cocatalizador y del tiempo en la obtención de polietileno.

El primer catalizador en ser evaluado fue el de titanio para la polimerización de etileno. Las condiciones iniciales fueron fijadas de acuerdo a resultados previamente obtenidos en el laboratorio. Se realizó un análisis exploratorio del co-catalizador (co-cat.) a emplear, tabla 1. El P_{MAO} fue el co-cat. con el cual se formó mayor cantidad de masa de polietileno (PE). A partir de este resultado se procedió a variar la temperatura, manteniendo constante el resto de las variables, 3mg de pre-catalizador (pre-cat), 5 bar de presión, 600rpm de velocidad en la agitación y una relación co-catalizador/pre-catalizador de Ti (Al/Ti) de 3000, tabla 2.

Tabla 1: Selección del co-cat. para el sistema de TrpTiCl_3 .

Co-Cat.	Rendimiento polímero (g)	Actividad (Kg/mol.h.bar)
I_{BAO}	0,03	1
M_{MAO}	0,48	18
P_{MAO}	3,5	90

Masa del pre-catalizador = 3mg; P = 5 bar; T = 25°C; t = 1 h; Al/Ti = 3000; agitación = 600 rpm.

En la tabla 2 se presentan los resultados de la polimerización y el error asociado al variar la temperatura de reacción. La temperatura es un parámetro significativo en la formación de polietileno (Anova de una vía, $p = 0,00020$). Se observa que a temperaturas inferiores o superiores de 25°C disminuye la cantidad de polietileno obtenido. Es importante mencionar que el tiempo de inducción (t_{ind}) en el sistema de titanio (TrpTiCl_3) fue menor a 5 minutos en las diferentes

temperaturas evaluadas. A 25°C y bajo las presentadas en la tabla 2, la actividad del sistema de titanio fue moderada^{8,9}.

Tabla 2: Variación de la actividad catalítica con respecto a la temperatura para el sistema de TrpTiCl₃.

Corrida	T (°C)	Polim. (g)	Actividad (Kg/mol.h.bar)
T1 ^a	15	2,89 ± 0,22	75 ± 6
T2 ^b	25	3,45 ± 0,24	90 ± 6
T4 ^a	60	0,82 ± 0,15	21 ± 4

Masa del pre-catalizador = 3mg; P = 5 bar; t = 1 h; co-cat = P_{MAO}; Al/Ti = 3000; t_{ind.} < 5 min; agitación = 600 rpm; ^an=2; ^bn=4.

En la tabla 3 se presenta la variación de la relación Al/Ti, mostrando que es un factor importante ($p=0,00009$) en la masa de PE obtenido.

Tabla 3: Evaluación de la relación Al/Ti en el sistema de TrpTiCl₃.

Rel Al/Ti	Polim. (g)	Actividad (Kg/mol.h.bar)
500 ^a	0,11 ± 0,07	3 ± 1,8
1500 ^a	2,58 ± 0,14	67 ± 4
3000 ^b	3,38 ± 0,22	88 ± 6

Masa del pre-catalizador =3mg; T =25°C; P =5bar; t =1h; co-cat =P_{MAO}; t_{ind.} <5min; agitación =600rpm. Anova de una vía ^an=2; ^bn=3.

Tabla 4: Variación de parámetros en el sistema de TrpTiCl₃.

Corrida	Pre-cat. (mg)	P (bar)	t (h)	Polim. (g)	Actividad (Kg/mol.h.bar)
1 ^a	1	5	1	1,44 ± 0,14	112 ± 11
2 ^a	3	5	1	3,46 ± 0,26	90 ± 7
3 ^a	3	5	0,5	3,27 ± 0,23	170 ± 12
4 ^a	1	1	1	0,8 ± 0,23	29 ± 3
5 ^b	1	3	1	0,18 ± 0,18	23 ± 4

T = 25°C; Co-cat = P_{MAO}; Al/Ti = 3000; t_{ind.} < 5 min agitación = 600 rpm; ^an=2; ^bn=3

El complejo de cromo mostró en general una baja actividad, tabla 5, y en su evaluación catalítica se varió la temperatura y la relación Al/M buscando optimizar las condiciones iniciales. El precursor catalítico resultó ser más activo a altas temperaturas similar a lo reportado por Esteruelas¹⁰ para los complejos bis(imino)piridina de cromo. Sin embargo, las actividades obtenidas con el TrpCrCl₃ fueron muy bajas alcanzando la temperatura óptima de trabajo a 70°C, siendo este parámetro significativo en la cantidad de masa obtenida de PE (Anova de una vía, $p=0,00272$).

Al comparar la masa de PE obtenido variando masa del pre-cat.(corrida 1 y 2, tabla 4) y tiempo de reacción (corridas 2 y 3, tabla 3) mediante la prueba U de Mann-Whitney obteniéndose una $p=0,1213$ y $p=1$ respectivamente. Esto indica que variaciones de estos parámetros no son significativas para la formación de PE.

Por otro lado, cuando se varía la presión (corridas 1, 4 y 5, tabla 4) se obtienen diferencias significativas en la masa de PE formada (Anova de una vía, $p=0,00085$) alcanzando los mejores resultados a 5bar.

Con respecto a la variación del tiempo, se observó que la cantidad de polímero formado es prácticamente igual en 0,5h que en 1h. Esto indica que la mayor cantidad de PE es formada en la primera media hora de reacción y concuerda con los cortos periodos de inducción que presentaron las reacciones catalizadas por el complejo de titanio, sugiriendo una rápida formación de la especie activa y del proceso de propagación de cadena. Tomando en cuenta los parámetros significativos para la obtención de PE en este sistema se tomó como condiciones óptimas 25°C, P_{MAO} como co-cat. con una relación de 3000 Al/Ti, 5 bar, 3mg de pre-cat, y 0,5h de tiempo de reacción (corrida 3, tabla 4), obteniéndose altas actividades^{5,6}.

Tabla 5. Variación de la temperatura para el sistema de TrpCrCl₃.

T (°C)	Polim. (g)	Actividad (Kg/mol.h.bar)
25 ^b	0,44 ± 0,01	11 ± 1
50 ^a	0,11 ± 0,04	3 ± 1
70 ^b	0,52 ± 0,05	14 ± 1

Masa del pre-catalizador = 3mg; P = 5 bar; t = 1 h; Co-cat = P_{MAO}; Al/Cr = 3000; t_{ind.} >20 min; agitación = 600 rpm; ^an=2; ^bn=3.

Las cantidades de PE obtenida utilizando Al/Cr = 1500 y Al/Cr = 500 no pudieron ser cuantificadas, por ello se utilizó una relación Al/Cr=3000 para todas las reacciones. Igual que en el sistema de titanio, los mejores resultados fueron obtenidos empleando P_{MAO} como cocatalizador.

El complejo de hierro presentó en general una muy baja actividad catalítica. La mejor condición fue utilizando una relación Al/Fe = 3000, a 70°C (0,7g ± 0,2; 17 ± 4 actividad) condiciones diferentes a esta, producen una masa de polímero menor a 0,2g, con una $p = 0,8$ es decir que la temperatura como variable no es significativa. Es probable que este comportamiento se deba a la ausencia de grupos sustituyentes en las posiciones orto de la terpiridina, disminuyendo la protección del centro metálico y favoreciendo los mecanismos de terminación de cadena. Para todos los sistemas probados se realizó su blanco correspondiente, obteniendo actividades menores a 1.

Al igual que el complejo de hierro, el complejo de cobalto presentó muy baja actividad catalítica y al variar los parámetros de reacción no produjo polímero. La única condición de reacción con la que se obtuvo PE fue a 70°C y una relación Al/Co = 3000, (0,42 ± 0,03g; 10 ± 1 actividad). Al comparar el comportamiento catalítico de los complejos estudiados, sistemas terpiridínicos donde su principal diferencia es el centro metálico, se observa una disminución de la actividad catalítica en el siguiente orden Ti >>> Cr ≈ Fe ≈ Co. La mejor actividad catalítica se obtiene con el complejo de titanio, sugiriendo un factor electrónico predominante, donde más electrofílico es el centro metálico, mejor será su respuesta catalítica.

Caracterización de los polietilenos

La caracterización de los polímeros obtenidos fue realizada por RMN ¹³C, FT-IR, DSC y viscosimetría, obteniendo los datos mostrados a continuación. Los polietilenos con una temperatura de fusión por encima de 135°C y un porcentaje de cristalinidad por encima de 50%, correspondieron a un polietileno de alta densidad (PEAD).

Tabla 6. Propiedades físicas de los polietilenos obtenidos por cada pre-catalizador (DSC) a sus condiciones óptimas.

Complejo	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	Cristalinidad (%)
TrpTiCl ₃	160,88	140	55
TrpCrCl ₃	120,13	137	41
TrpFeCl ₂	177,85	139	61
TrpCoCl ₂	167,97	139	57

De esta forma se puede decir que los pre-catalizadores terpiridínicos de Ti, Fe y Co producen PE con temperaturas de fusión por encima de 135°C, tabla 6, y entalpías de fusión

que indican la presencia de un PE lineal o con un porcentaje muy bajo de ramificaciones, como lo evidencia el espectro de RMN ¹³C. El sistema de Cr presenta una cristalinidad por debajo del rango y un ΔH_f bajo para ser un PEAD, debido a las pequeñas cantidades producidas por este sistema no se pudo calcular el peso molecular del PE obtenido y solo se puede decir que es un PE lineal dada su temperatura de fusión.

Los resultados espectroscópicos de la caracterización por RMN ¹³C mostraron poca diferencia entre los desplazamientos de los carbonos metilénicos de los PE obtenidos con los diferentes catalizadores con señales características entre 30,269-29,231ppm, figura 1, las cuales permiten concluir que los PE poseen una alta linealidad, esto puede ser consecuencia de una mayor tendencia al proceso de propagación de cadena que al de transferencia de cadena durante la reacción de polimerización. Esto es corroborado para el sistema de titanio que posee ultra altos pesos moleculares como se discutirá más adelante.

Debido a las cantidades de polietileno obtenido, los valores de peso molecular (PM) solo fueron calculados para el polímero del sistema de titanio. Estos mostraron altos valores de PM que fueron obtenidos a 25°C indicando la formación de polímeros de muy alto o ultra alto peso molecular (UHMWPE), tabla 7, esto concuerda con el hecho de que, a los polímeros sintetizados a ésta temperatura fue imposible realizar las pruebas de índice de flujo. También se observó una tendencia a disminuir el peso molecular del polímero a medida que se aumentaba la temperatura de reacción, esto sugiere que el aumento en la temperatura favorece las reacciones de transferencia de cadena y probablemente también a la degradación o desactivación del catalizador, lo cual explicaría la disminución drástica de la actividad catalítica al aumentar la temperatura de reacción de polimerización.

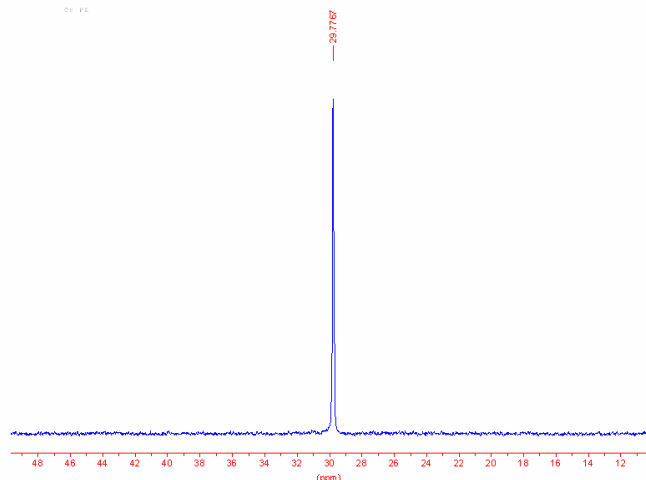


Fig. 1: Espectro de RMN 13C para los PE obtenidos

Tabla 7: Valores de Mw/Mv de los PE en función de la temperatura, usando como pre-catalizador el TrpTiCl₃.

Catalizador	Condiciones de reacción	Método	M _w
TrpTiCl ₃	60° C	GPC	816.520
	35° C	GPC	1.928.148
	25° C	Viscosimetría	>5000000

Con respecto a la formación de oligómeros (tabla 8) estos fueron obtenidos solamente con los pre-catalizadores de titanio y cobalto luego de la destilación de la fase orgánica de la reacción.

La producción de oligómeros fue mayor en el sistema de titanio, tabla 8, en donde la baja actividad catalítica en la formación de PE puede verse recompensada por la alta producción de oligómeros.

Tabla 8: Producción de oligómeros de los pre-catalizadores estudiados.

Prueba	Temperatura (°C)	Condiciones de reacción	Oligómero (g)	Actividad (Kg./mol.h.bar)
TrpTiCl ₃	25	Al/M= 4000	2,02	104
TrpCoCl ₂	70	Al/M= 3000	0,19	4

Tabla 9: Comportamiento de los pre-catalizadores sobre el Estireno.

Prueba	Temperatura (°C)	Polímero (g)	Actividad (Kg./mol.h.)
TrpTiCl ₃	25	0,32	3
TrpCrCl ₃	25	0,91	8
TrpFeCl ₂	25	0,54	4
TrpCoCl ₂	25	0,46	4

Pre- catalizador= 3mg, Al/M=2000, tiempo= 16h, Monómero= 12ml, RPM= 600.

Conclusiones

Se observó una fuerte variación de la actividad catalítica al cambiar el centro metálico Ti>Cr>Fe>>Co. El pre-catalizador de titanio puede ser clasificado de actividad moderada a alta dependiendo de las condiciones de reacción, y los de cromo, hierro y cobalto de actividad baja. Las mejores condiciones obtenidas en la polimerización de etileno de los complejos evaluados fue 5 bar, 3000 Al/Ti, 25°C, 3mg de pre-catalizador, PMAO como co-catalizador y 1h de reacción para el pre-catalizador TrpTiCl₃. A través de los resultados obtenidos de FTIR, DSC, IF y RMN se concluye que los polietilenos obtenidos con los pre-catalizadores de titanio (III), hierro

Polimerización y caracterización de los poliestirenos

La producción de poliestireno (PS) fue muy baja para todos los sistemas estudiados, tabla 5, sin embargo, fue cuantificable, tabla 9.

Este bajo rendimiento puede ser consecuencia de la rigidez presente en el ligando en combinación con su efecto estérico, aumentando las repulsiones estéricas con un monómero altamente impedido y la posibilidad de propagación de cadena. El complejo que mostró mayor actividad catalítica fue el TrpCrCl₃, con el cual se obtuvo casi un gramo del PS, sin embargo haría falta aumentar el número de ensayos en cada sistema y hacer un estudio estadístico para corroborar dicha afirmación. Las señales obtenidas en el RMN ¹³C indicaron que el PS obtenido es atáctico.

(II) y cobalto (II), son PEAD. El análisis viscosimétrico del PE obtenido con el complejo de titanio indica que es un UHMWPE. El precursor catalítico con mejor actividad en la polimerización de estireno fue el TrpCrCl₃ pero debe hacerse un estudio más profundo para confirmar esta información, en cada caso se obtuvo un poliestireno atáctico. Finalmente podemos concluir que el complejo terpiridinico de titanio presenta el mejor comportamiento catalítico siendo la temperatura, la presión y la relación Al/Ti los parámetros significativos en el proceso de obtención de PE y se pueden adaptar las condiciones experimentales dependiendo de lo que se desee obtener, polietileno, oligómeros o poliestireno.

Referencias

1. A Bennett. Novel, Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for Olefin Polymerization. **ChemInform**, **30** (41), 24-28 (1999).
2. Nexant Asia Limited. Independent Market Report on the Global and Indonesian Petrochemicals Industry for Board of PT. Chandra Asri Petrochemical Tbk. April (2011). Disponible: <http://www.chandra-asri.com/UserFiles/201105151926340.Nexant%20Industry%20Report%202011.pdf>
3. W Kaminsky, A Laban. Metallocene catalysis. **Applied Catalysis A**, **222**, 47-61 (2001)
4. D Meinhard, M Wegner, G Kipiani, A Hearley, P Reuter, S Fischer, O Marti, B Rieger. New Nickel (II) diimine complexes and the control of Polyethylene Microstructure by catalyst Design. **J. Am. Chem. Soc.**, **129**, 9182-9197 (2007).
5. StatSoft, Inc. (2007). **STATISTICA** (data analysis software system), version 8.0. www.statsoft.com.
6. D Perryn, W Armarego. Purification of laboratory chemicals, 3th edition. Pergamon Press (1989).
7. L Jimenez, A Karam. Síntesis y caracterización de complejos Terpiridínicos de metales de transición de los grupos 4,6,8 y 9. Evaluación de sus propiedades catalíticas en la polimerización de olefinas. Trabajo de maestría del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). <http://biblioteca.ivic.gob.ve/bases/consulta/index00t.php>
8. G Britovsek, V Gibson. D Wass. The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes. **Angewandte Chemie International Edition**, **38**, 428447- (1999).
9. V Gibson, S Spitzmesser. Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis. **Chemical Reviews**, **103**, 283-315 (2003).
10. M Esreruelas, A López, I Méndez, M Oliván, E Oñate. Preparation, Structure, and Ethylene Polymerization Behavior of Bis(imino)pyridyl Chromium(III) Complexes. **Organometallics**, **22**, 395-406(2003)