

SÍNTESIS DEL POLI(5-VINIL-2-NORBORNENO) MEDIANTE POLIMERIZACIÓN TIPO ZIEGLER-NATTA

Fidel Muñoz Pinto^{*1}, *Lorena González*¹, *Marvelis Ramírez*¹, *Hugo Martínez*¹, *Andrés Mora*²

¹) Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Correo electrónico: fidelmun@ula.ve

²) Grupo de Investigación LAQUEM, Departamento de Física. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela

Recibido: Febrero 2011; Aceptado: Marzo 2011

RESUMEN

En este trabajo se estudió la polimerización del 5-vinil-2-norborneno empleando catalizadores heterogéneos del tipo *Ziegler-Natta* soportados sobre cloruro de magnesio $MgCl_2$ y fosfato de aluminio $AlPO_4$. Se utilizaron los sistemas catalíticos: $TiCl_4-AlClEt_2/MgCl_2$ y $TiCl_4-AlClEt_2/AlPO_4$; ambos fueron modificados con etil benzoato, para estudiar su influencia como donador de electrones interno y externo. Los soportes fueron caracterizados a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX). Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de *Fourier* (FT-IR), (MEB) y la cantidad de titanio, se determinó por espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Los polímeros obtenidos se caracterizaron por FT-IR, MEB, termogravimetría (TGA) y resonancia magnética nuclear protónica (RMN 1H). Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en atmósfera inerte, con una relación molar Al/Ti = 92 a 60°C y durante dos horas. Los resultados demuestran que los catalizadores preparados ejercieron un efecto réplica en los polímeros obtenidos. La experiencia de la síntesis del poli(5-vinil-2-norborneno) fue bastante interesante, ya que este polímero resultó ser un termoplástico, el cual presenta una temperatura donde puede ser moldeado sin llegar a la descomposición.

Palabras claves: Polimerización, catalizadores *Ziegler-Natta*, poli(5-vinil-2-norborneno)

ABSTRACT

In this work, the polymerization of 5-vinyl-2-norbornene was studied making use of heterogeneous catalysts *Ziegler-Natta* type supported on magnesium chloride ($MgCl_2$) and aluminium phosphate ($AlPO_4$). Two catalytic systems, $TiCl_4-AlClEt_2/MgCl_2$ and $TiCl_4-AlClEt_2/AlPO_4$, were used and both were modified with ethyl benzoate to study his influence as internal and external electrons donors. The supports were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-Ray spectroscopy (EDS). The catalysts were analysed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), SEM and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), which was used to determine titanium quantity. The synthesized polymers were studied by FT-IR, SEM, thermogravimetric analysis (TGA) and nuclear magnetic resonance (RMN 1H). The polymerization reactions were carried out under inert atmosphere, with a molar ratio (Al/Ti) of 92 at 60°C for two hours. The results show that the prepared catalysts generated a reply effect in the produced polymers. The experience of synthesizing the poly(5-vinyl-2-norbornene) was interesting enough because of this polymer turned out to be a thermoplastic one, which shows a temperature where it can be moulded without coming to the decomposition.

Keywords: Polymerization, *Ziegler-Natta* catalysts, poly(5-vinyl-2-norbornene)

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores *Ziegler-Natta*, están constituidos fundamentalmente por sales de metales de transición [titanio (Ti), circonio (Zr), vanadio (V) o hafnio (Hf)], activado por un alquil aluminio o

un alquil halógeno aluminio como cocatalizador, usando hidrocarburos como disolventes; estos sistemas poseen propiedades especiales que permiten la polimerización estereoespecífica de *alfa*-olefinas. En estos catalizadores la naturaleza de sus constituyentes representa un factor importante en el proceso de polimerización. A continuación se describen algunos factores que influyen en este proceso: 1) Metal de transición: El estado de oxidación del metal de transición es determinante en la actividad catalítica, frecuentemente se utiliza el titanio como $TiCl_4$, ya que con un agente reductor alquílico las especies Ti^{4+} pasan a Ti^{3+} , y 2) compuesto organometálico (cocatalizador): Los compuestos organometálicos mas utilizados en este tipo de sistemas son los alquialuminio, que tienen la capacidad de reducir el metal de transición y alquilar el sistema catalítico. La eficiencia de la polimerización *Ziegler-Natta* es influenciada también, por parámetros experimentales, tales como: relación Al/Ti, temperatura, tiempo de reacción y concentración de reactivos [1]. Debido a lo importante de esos sistemas, en este artículo se reporta la polimerización del 5-vinil-2-norborneno, el cual es un derivado del norborneno. Por su estructura, se considera como un sistema suficientemente reactivo, al poseer dos dobles enlaces. Dependiendo del sistema catalítico usado, la polimerización puede proceder a través del doble enlace del vinilo o por el doble enlace del biciclo. Este monómero ha sido estudiado utilizando sistemas catalíticos homogéneos como níquel-acetilacetato, activado por metilaluminoxano $[Ni(acac)_2/MAO]$, en donde se demostró que para este sistema, la polimerización ocurre por el doble enlace del biciclo[2]. En este trabajo se ha planteado la polimerización vía catalizadores *Ziegler-Natta* heterogéneos, los cuales son altamente reactivos y se espera obtener polímeros con excelentes propiedades físicas y mecánicas. Es importante señalar que este monómero ha sido muy poco estudiado con sistemas catalíticos heterogéneos.

METODOLOGÍA

Síntesis del $AlPO_4$ y secado del $MgCl_2$. Para preparar el fosfato de aluminio ($AlPO_4$), se mezclan 82 mmol en partes iguales de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y de ácido fosfórico H_3PO_4 85% y se agita con adición lenta de una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 25% p/p hasta la formación de un gel, luego se deja en reposo por 24 horas en un exceso de amoníaco, posteriormente se centrifuga el precipitado obtenido, decantando el líquido y lavándolo con agua destilada hasta alcanzar un $pH = 7$; el sólido neutro se seca en una estufa a $130^\circ C$ por 22 horas, finalmente se calcina a $400^\circ C$ durante 2 horas bajo corriente de nitrógeno seco [3]. El cloruro de

magnesio (MgCl_2) anhidro al 98% de pureza, de origen comercial, marca *Sigma*, se secó a 120°C por dos horas aplicando vacío para eliminar la humedad. La morfología del AlPO_4 y MgCl_2 se estudió por microscopía electrónica de barrido MEB, utilizando un microscopio electrónico marca *Hitachi*, modelo S-2500. Las muestras se prepararon sobre láminas de plata, colocando una pequeña cantidad de la muestra del soporte, haciendo vacío, a 1.000 voltios hasta formar una capa de plata sobre las muestras, con el fin de obtener una mejor definición de las imágenes.

Síntesis de los sistemas catalíticos [4-6].

a) Sistema catalítico 1 (SC1).- $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl/AlPO}_4$. Se agregaron 0,82 mmol de AlPO_4 en un reactor de vidrio con, aproximadamente, 80 mL de n-heptano seco, luego se impregnó el soporte añadiendo 9,0 mmol de TiCl_4 a la mezcla. Toda la síntesis se llevó a cabo bajo corriente de nitrógeno. La mezcla se mantuvo en reflujo a 60°C durante 2 horas; concluido este tiempo, se lavó el catalizador con n-heptano seco y se añadió el cocatalizador dietilcloraluminio (AlClEt_2), de acuerdo a la relación Al/Ti en estudio. El sistema catalítico se mantuvo en reflujo por 1 hora bajo corriente de nitrógeno, antes de llevar a cabo la reacción de polimerización.

b) Sistema catalítico 2 (SC2). $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl/MgCl}_2$. Para el sistema (SC2), se mantuvieron las mismas condiciones de la síntesis anterior, sólo que se utilizó como soporte el MgCl_2 seco.

c) Sistema catalítico 3 (SC3). Con benzoato de etilo como donador interno $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl/AlPO}_4\text{-EB}$. Se adicionaron 0,82 mmol de AlPO_4 en un reactor de vidrio con 80 mL de n-heptano seco, después se agregaron 43,6 mmol de benzoato de etilo (EB) permitiendo una interacción soporte-EB por 20 minutos en reflujo bajo corriente de nitrógeno y agitación continua; luego se llevó a cabo la impregnación por 2 horas añadiendo 9,0 mmol TiCl_4 , se lavó el catalizador con n-heptano seco y finalmente se adicionó la cantidad de cocatalizador (AlClEt_2) de acuerdo con la relación Al/Ti en estudio. El sistema catalítico se mantuvo en reflujo durante una hora bajo corriente de nitrógeno, antes de llevar a cabo la reacción de polimerización.

d) Sistema catalítico 4 (SC4). Con benzoato de etilo como donador externo $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl-EB/AlPO}_4$. Se agregaron 0,82 mmol de AlPO_4 y 80 mL de n-heptano seco en un reactor de vidrio, el soporte se impregnó añadiendo 9,0 mmol de TiCl_4 a la mezcla y fue refluja a 60°C durante 2 horas. Concluido el tiempo de impregnación, se lavó el catalizador con n-heptano seco, después se añadió el cocatalizador (AlClEt_2), de acuerdo a la relación Al/Ti en estudio, se dejó en reflujo por 1 hora bajo corriente de nitrógeno, luego se adicionaron 43,6 mmol de benzoato de etilo

(EB) permitiendo una interacción catalizador- EB durante 20 minutos bajo las mismas condiciones de reflujo, corriente de nitrógeno y agitación continua, antes de llevar a cabo la reacción de polimerización.

e) Sistema catalítico 5 (SC5). Con benzoato de etilo como donador externo $TiCl_4-AIEt_2Cl-EB/MgCl_2$. Para el sistema (SC5), se mantienen las mismas condiciones de la síntesis anterior, sólo que se utilizó como soporte el $MgCl_2$ seco.

f) Sistema catalítico 6 (SC6). Con benzoato de etilo como donador interno y externo $TiCl_4-AIEt_2Cl-EB/AlPO_4-EB$. Se agregaron 0,82 mmol de $AlPO_4$ y 80 mL de n-heptano seco en un reactor de vidrio, luego se adicionó 43,6 mmol de etil benzoato (EB) permitiendo una interacción soporte-EB por 20 minutos en reflujo bajo corriente de nitrógeno y agitación continua, luego se llevó a cabo la impregnación durante 2 horas añadiendo para ello 9,0 mmol $TiCl_4$, se lavó el catalizador con n-heptano seco, seguidamente se adicionó la cantidad de cocatalizador ($AlClEt_2$) de acuerdo con la relación Al/Ti en estudio. El sistema catalítico se mantuvo en reflujo bajo corriente de nitrógeno durante una hora; por último, se agregaron 43,6 mmol de benzoato de etilo (EB) permitiendo una interacción catalizador- EB durante 20 minutos bajo las mismas condiciones de reflujo, corriente de nitrógeno y agitación continua, antes de llevar a cabo la reacción de polimerización.

Polimerización del 5-vinil-2-norborneno [6]. La síntesis del polímero se realizó agregando 42 mmol de 5-vinil-2-norborneno a cada sistema catalítico, gota a gota con un embudo de separación con nivelador de presión, para mantener la temperatura constante, ya que esta reacción es exotérmica. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se agregó al sistema 10 mL de una solución de metanol acidificada con ácido clorhídrico al 1%, para detener la polimerización. Todas las síntesis se realizaron en un sistema de reflujo con agitación continua y flujo constante de nitrógeno. La purificación de los polímeros se realizó por disolución en tetrahidrofurano (THF) y filtrándolos por gravedad, para eliminar residuos insolubles; luego la solución filtrada se llevó a una estufa con vacío a 60°C para evaporar el disolvente y secar los polímeros.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del $AlPO_4$ y el $MgCl_2$ [6,7]. En las Figuras 1 y 2 se muestran las micrografías del $AlPO_4$ y $MgCl_2$, respectivamente. Se observó que el $AlPO_4$ presenta básicamente

dos tipos de formas: láminas mayoritariamente rectangulares de superficie bastante lisa y uniforme con un tamaño entre 20-25 μm , y partículas pequeñas sobre la misma con un tamaño que oscila entre 1-5 μm ; por otro lado, el MgCl_2 presenta una morfología totalmente distinta en forma de aglomerados de partículas, tendiendo a la esfericidad con radios entre 25-45 μm , con una superficie bastante irregular y rugosa.

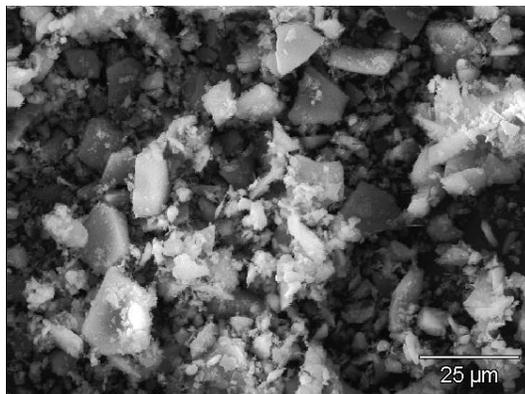


Figura 1. Micrografía del AlPO_4 .

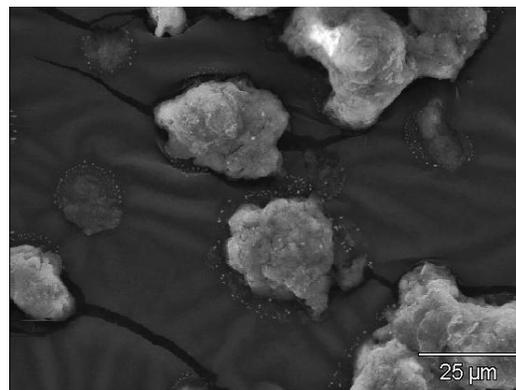


Figura 2. Micrografía del MgCl_2 .

Los estudios por espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX), realizados al soporte AlPO_4 , mostraron una relación $\text{Al/P} = 1,15$. También se estudió el MgCl_2 , observándose los átomos de magnesio y cloro, respectivamente, así como también una pequeña cantidad de oxígeno, proveniente de agua adsorbida.

Caracterización de los sistemas catalíticos [6,8]. La cantidad de titanio presente en los catalizadores sintetizados se determinó por espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP), en equipo ICP-AES *Liberty* serie II marca *Varian* con antorcha en posición axial, aunque a todos los sistemas catalíticos se les determinó su contenido de titanio por esta técnica, sólo se reportan los de los sistemas SC4 y SC5, dado que fueron los mas estudiados.

Los resultados muestran que la cantidad de titanio impregnada en cada soporte (Tabla 1), para dar lugar a los sistemas catalíticos, es aceptable comparado con lo que teóricamente debe encontrarse [9]. Esto se debe al efecto de quimisorción que ocurre, observándose que en el sistema soportado sobre AlPO_4 se impregna mayor cantidad de titanio debido a que éste posee una mayor área superficial (13,6 m^2/g) que el MgCl_2 (9,3 m^2/g), permitiendo anclar con mayor facilidad los centros activos sobre su superficie y mejorando así la actividad catalítica.

Tabla 1. Resultados de la concentración de titanio en los sistemas catalíticos SC4 y SC5.

<i>Sistemas catalíticos</i>	<i>Porcentaje de Ti en la muestra</i>	<i>Porcentaje de RSD</i>
SC4	7,2	0,8
SC5	5,7	0,7

(SC4) Sistema catalítico. Con benzoato de etilo como donador externo $TiCl_4-AIEt_2Cl-EB/AlPO_4$; (SC5) Sistema catalítico. Con benzoato de etilo como donador externo $TiCl_4-AIEt_2Cl-EB/MgCl_2$

Los sistemas catalíticos SC4 y SC5 fueron estudiados por espectroscopia de infrarrojo con transformada de *Fourier* (FT-IR), con el propósito de identificar los principales grupos funcionales correspondientes al benzoato de etilo, y así poder verificar la coordinación del donador externo en el catalizador. Los análisis fueron realizados en un espectrómetro *Perkin Elmer*, modelo *System 2000* y las muestras fueron preparadas tomando una pequeña porción de los catalizadores, previamente desactivado en nujol, formando una película entre dos ventanas de NaCl. Las bandas características se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Bandas del IR de los principales grupos funcionales de los sistemas catalíticos SC4 y SC5.

<i>Bandas</i>	<i>Sistema catalítico (SC4): $TiCl_4-AIEt_2Cl-EB/AlPO_4/cm^{-1}$</i>	<i>Intensidad</i>	<i>Sistema catalítico (SC5): $TiCl_4-AIEt_2Cl-EB/MgCl_2/cm^{-1}$</i>	<i>Intensidad</i>
Tensión C-H	2.750-3.000	Fuerte	2.750-3.000	Fuerte
Tensión C=O	1.729	Débil	1.729	Débil
Tensión C=C	1.645	Débil	1.645	Débil
Estiramiento Ti-EB	1.604	Débil	1.604	Débil
Tensión asimétrica C-O-C	1.463	Fuerte	1.463	Fuerte
Tensión simétrica C-O-C	1.379	Fuerte	1.379	Fuerte
Deformaciones C-H	1.000-1.300	Débiles	1.000-1.300	Débiles
Deformaciones =C-H fuera de plano	690-900	Débiles	690-900	Débiles

A los sistemas catalíticos SC4 y SC5 se les estudiaron sus rasgos morfológicos, a través de microscopia electrónica de barrido (MEB), para compararlos con la morfología observada en los soportes y en los polímeros obtenidos a partir de estos catalizadores (Figuras 3 y 4, respectivamente).

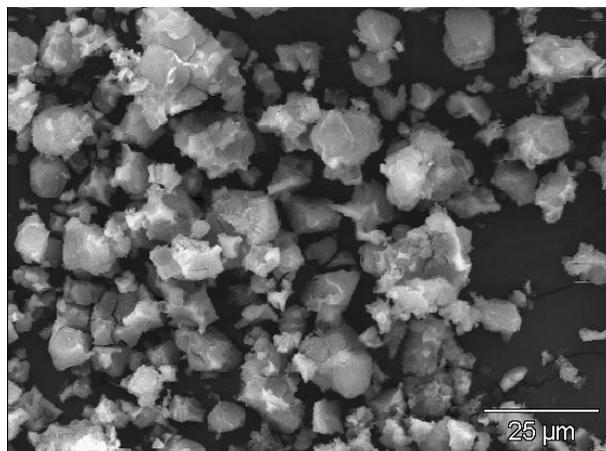


Figura 3. Micrografía del $\text{TiCl}_4\text{-AlClEt}_2\text{-EB/AlPO}_4$.

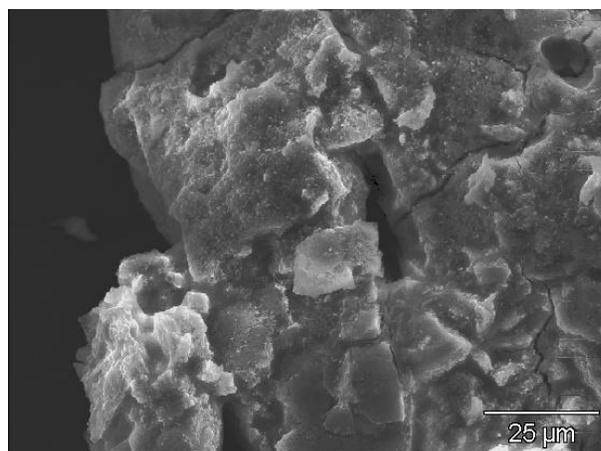


Figura 4. Micrografía del $\text{TiCl}_4\text{-AlClEt}_2\text{-EB/MgCl}_2$.

Claramente se observan de los resultados la diferencia entre las morfologías de los sistemas catalíticos usados. El catalizador preparado con AlPO_4 como soporte presenta un tamaño de granos pequeños y una superficie uniforme, mientras que el otro presenta un tamaño de granos grandes y una superficie irregular. Esto era de esperarse, ya que por lo general cada sistema catalítico se asemeja morfológicamente al soporte del cual se origina.

Polimerización del 5-vinil-2-norborneno. Para la polimerización del 5-vinil-2-norborneno se variaron algunos parámetros, los cuales se describen a continuación:

a) Efecto de la relación molar Al/Ti. En la Figura 5 se observa que las relaciones Al/Ti afectan el porcentaje de conversión o la cantidad de polímero obtenido para cada experimento, lográndose un aumento progresivo de la cantidad de poli(5-vinil-2-norborneno) a medida que aumenta dicha relación molar, hasta llegar a un máximo en la relación $\text{Al/Ti} = 91,81$, para luego observarse una disminución de la conversión debido, presumiblemente, al exceso de cocatalizador ($\text{Al/Ti} = 107,11$).

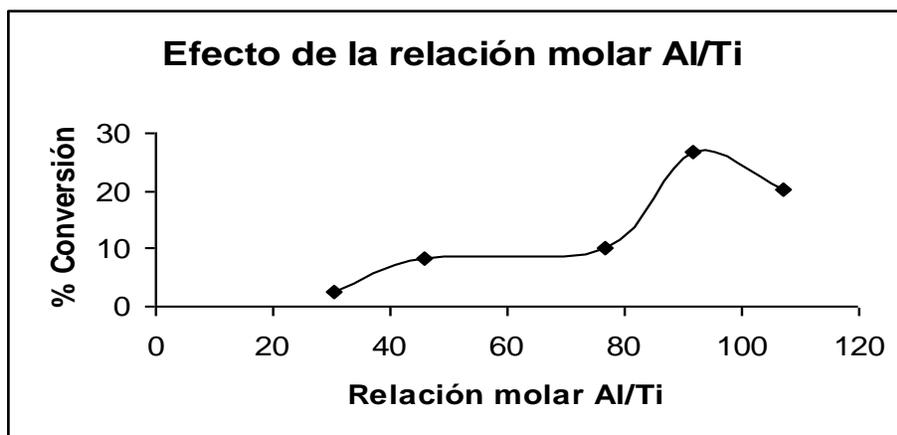


Figura 5. Efecto de la relación Al/Ti en la polimerización del 5-vinil-2-norborneno.

b) Efecto de la temperatura de reacción. El estudio muestra que la temperatura afecta considerablemente la polimerización; en la Figura 6 se observa un aumento del porcentaje de conversión, a medida que aumenta la temperatura, llegando a un máximo (60°C), en donde se obtiene la mayor cantidad de poli(5-vinil-2-norborneno), para luego experimentar una pequeña disminución de la conversión debido a que un incremento de temperatura afecta el sistema catalítico, desactivándolo paulatinamente.

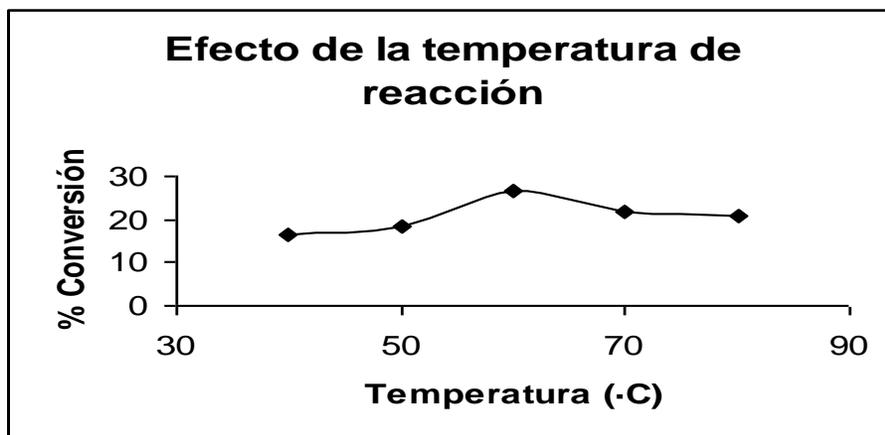


Figura 6. Efecto de la temperatura de polimerización del 5-vinil-2-norborneno.

c) Influencia del tiempo de reacción. Estos estudios se realizaron variando el tiempo de polimerización y manteniendo constante la mejor relación Al/Ti previamente optimizada (Al/Ti = 91,81), con la mejor temperatura de polimerización a 60°C. Los resultados en la Figura 7, indican

que el tiempo de reacción afecta considerablemente la polimerización, observándose un aumento en la conversión a medida que aumenta el tiempo de reacción, llegando a un máximo a las 2 horas, para luego sufrir una caída drástica, que pudiera estar asociada a la degradación mecánica del polímero, producto de la agitación en el reactor.

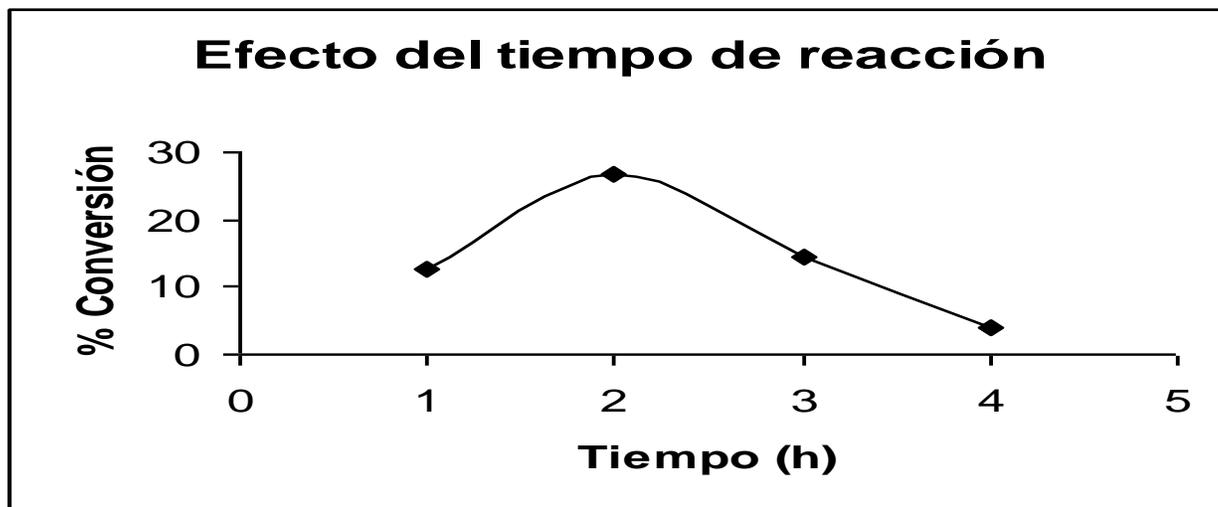


Figura 7. Efecto del tiempo de reacción en la polimerización del 5-vinil-2-norborneno.

Tabla 3. Estudio de la variación del soporte en la polimerización del 5-vinil-2-norborneno.

<i>Experimento</i>	<i>Soporte</i>	<i>Porcentaje de conversión</i>
Sop-Al	AlPO ₄	26,78
Sop-Mg	MgCl ₂	6,87

Estudio de la variación de los soportes. En este estudio se utilizaron los sistemas catalíticos SC4 y SC5, con las mejores condiciones estudiadas en las secciones anteriores, para comparar el porcentaje de conversión de acuerdo a la utilización de cada soporte. En la Tabla 3 se muestran los resultados, los cuales indican que la variación del soporte afecta de forma importante la actividad de los sistemas catalíticos, reflejado según el porcentaje de conversión. En el caso del AlPO₄, se obtuvo mayor cantidad del poli(5-vinil-2-norborneno) lo que indica que dicho soporte da mejor resultado para este tipo de polimerización, como era de esperarse de acuerdo con el análisis de ICP, en los cuales se determinó la cantidad de titanio impregnada sobre dichos soportes, resultando que

el AlPO_4 es capaz de impregnar mayor cantidad de centros activos por poseer mayor área superficial.

Caracterización del poli(5-vinil-2-norborneno).

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Tanto el monómero como los polímeros obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), utilizando un espectrofotómetro *Perkin-Elmer*, modelo 2000 *System*, acoplado a una computadora. Los espectros se realizaron en películas del polímero y el monómero en una celda de NaCl.

Con esta técnica se logró la identificación de los principales grupos funcionales, tanto del monómero como de los polímeros sintetizados. En la tabla 4 se muestra, de manera comparativa, las bandas de dichos compuestos, observándose la formación del polímero según la disminución de intensidad de las bandas C=C del doble enlace del vinilo y la desaparición de la banda C=C del doble enlace del biciclo en el monómero; mientras que las demás bandas características del monómero se ven claramente en el espectro del polímero, pero con señales más ensanchadas, debido quizás a que la vibración es más limitada en una molécula mas grande como los polímeros. La disminución de estas dos bandas implica la posible polimerización del monómero por sus dos sitios reactivos.

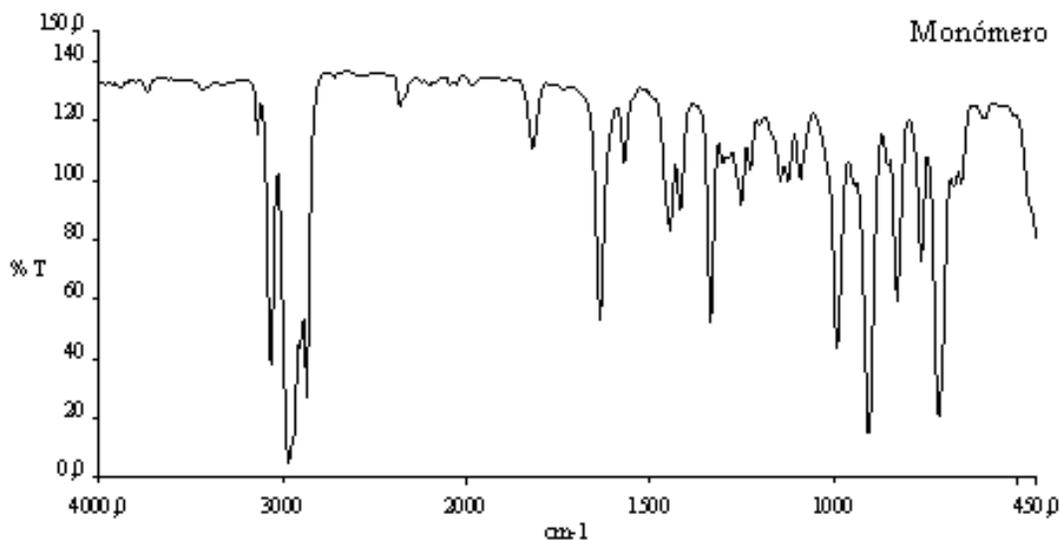


Figura 8. Espectro del 5-vinil-2-norborneno.

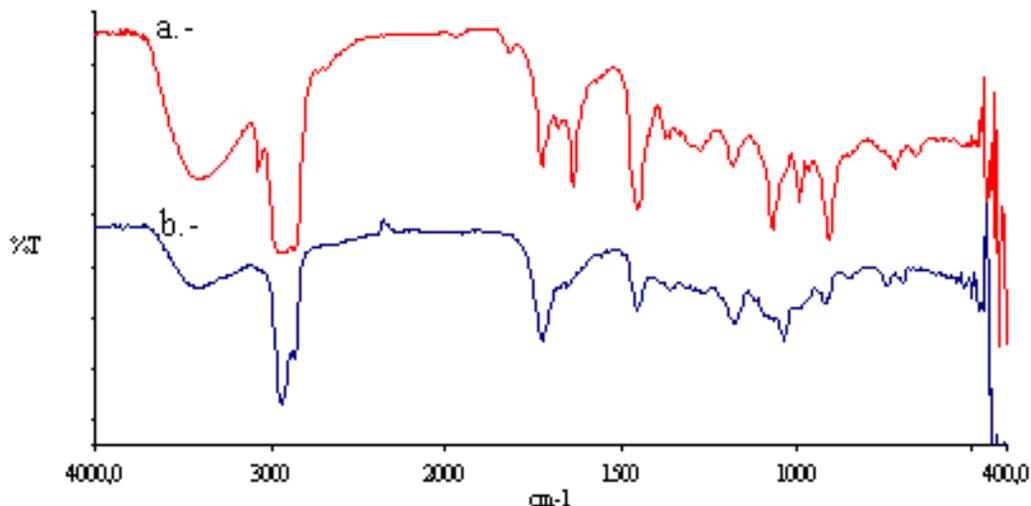


Figura 9. a) Espectro del poli(5-vinil-2-norborneno), obtenido con el sistema catalítico 1 (SC4). Con benzoato de etilo como donador externo $TiCl_4-AlEt_2Cl-EB/AlPO_4$, b) Espectro del poli(5-vinil-2-norborneno), obtenido con el sistema catalítico 2 (SC5), Con benzoato de etilo como donador externo $TiCl_4-AlEt_2Cl-EB/MgCl_2$.

Tabla 4. Bandas comparativas de IR de los principales grupos funcionales del monómero (5-vinil-2-norborneno) y poli(5-vinil-2-norborneno).

<i>Bandas</i>	<i>Absorción del monómero cm^{-1}</i>	<i>Intensidad</i>	<i>Absorción del polímero cm^{-1}</i>	<i>Intensidad</i>
Tensión =C-H	3.070	Moderada	3.070	Débil
Tensión C-H	2.750-3.000	Fuerte	2.750-3.000	Fuerte
Sobretonos	1.817	Débil	-	-
Tensión C=C del grupo vinilo	1.635	Fuerte	1.635	Débil
Tensión C=C endocíclico	1.561	Moderada	-	-
Deformación C-H	1.340-1.500	Moderadas	1.340-1.500	Débiles
Deformación =C-H fuera del plano	690-1.000	Fuertes	690-1.000	Débiles
Deformación = CH ₂	907	Fuerte	902	Débiles

Análisis termogravimétrico (TGA). Se utilizó la técnica termogravimétrica para evaluar la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición de los poli(5-vinil-2-norborneno) sintetizados, utilizando un equipo TGA-7 *Perkin-Elmer* acoplado a un controlador de análisis térmico TAC 7/*Perkin Elmer*, tomándose entre 7-8 mg del polímero y colocándolos en un portamuestra de platino; la velocidad de calentamiento fue de 10 grados/min, con una velocidad de flujo de gas de 50 mL/min y en un intervalo de temperatura de 20 a 700°C.

En la Figura 10 se puede observar la estabilidad térmica de los polímeros sintetizados, así como las principales pérdidas de masa con respecto al incremento de temperatura, detectándose dos etapas principales de pérdidas de masa: en la primera etapa (20-280°C) una del 15%, debido a la pérdida de agua adsorbida físicamente por el polímero, en la segunda etapa (280-584°C) una del 71,4%, correspondiente a la descomposición térmica del polímero.

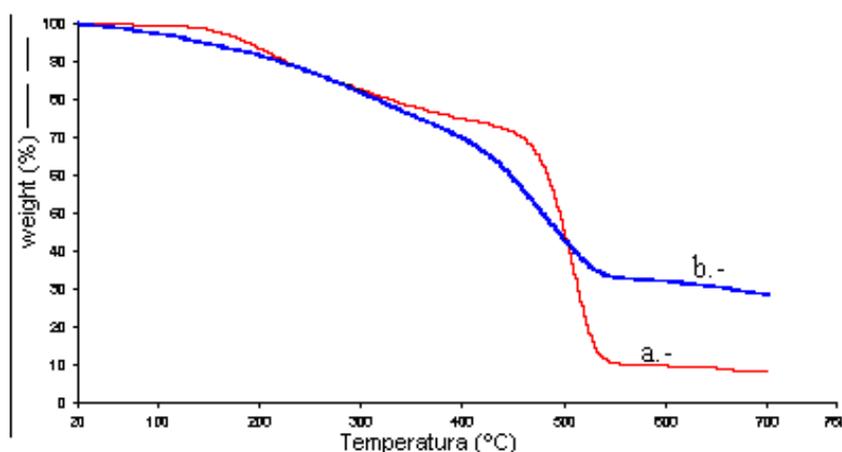


Figura 10. Curvas de TGA del poli(5-vinil-2-norborneno). a) Obtenido con el sistema catalítico (SC4). Con benzoato de etilo como donador externo $TiCl_4$ - $AlEt_2Cl$ -EB/ $AlPO_4$, b) Obtenido con el sistema catalítico (SC5).-Con benzoato de etilo como donador externo $TiCl_4$ - $AlEt_2Cl$ -EB/ $MgCl_2$.

Microscopia electrónica de barrido (MEB). Esta técnica se utilizó para conocer la relación entre la morfología y la estructura a nivel atómico o molecular de los polímeros obtenidos. Los análisis se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca *Hitachi*, modelo S-2500, operado a 20 keV.

Las muestras se prepararon sobre láminas de plata colocando una pequeña cantidad de la muestra de los polímeros. Posteriormente estas placas se montaron en el portamuestra del

microscopio para proceder a su metalizado con plata por medio de un cubridor iónico (*sputtering-DC*), este procedimiento permite obtener una mejor calidad de imagen (Figuras 11 y 12).

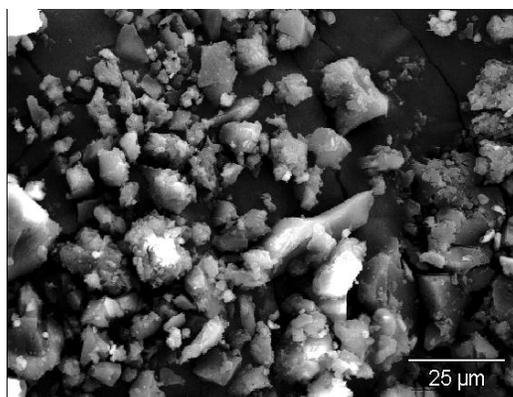


Figura 11. Micrografía del poli(5-vinil-2-norborneno).
Obtenido con el sistema catalítico (SC4).

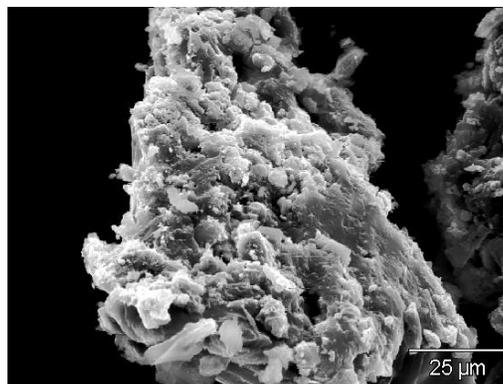


Figura 12. Micrografía del poli(5-vinil-2-norborneno).
Obtenido con el sistema catalítico (SC5).

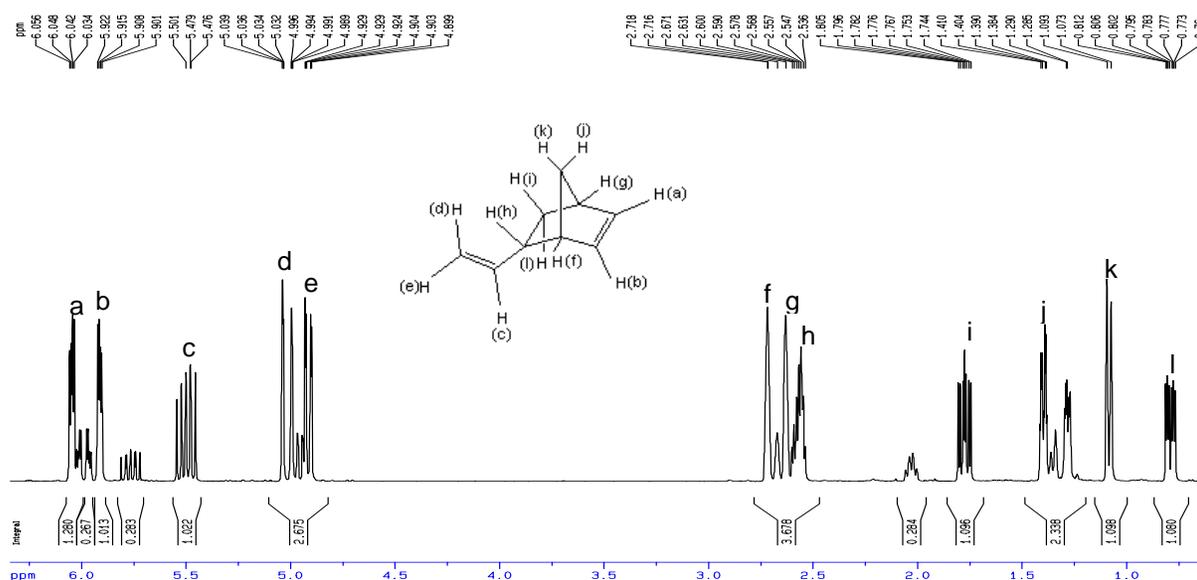


Figura 13. Espectro de ¹HRMN del 5-vinil-2-norborneno.

En la micrografía de la Figura 11, se observa una superficie uniforme con partículas pequeñas, mientras que la micrografía de la Figura 12, presenta partículas grandes de superficie irregular. Comprando las micrografías de los sistemas catalíticos SC4 y SC5 (Figuras 1 y 2, respectivamente), con las micrografías de los polímeros obtenidos (Figuras 11 y 12,

respectivamente), se observa el llamado efecto réplica, es decir que sus morfologías son bastante similares.

Resonancia magnética nuclear (RMN ^1H). El monómero 5-vinil-2-norborneno (Figura 13) y el poli(5-vinil-2-norborneno) (Figura 14) fueron caracterizados por RMN ^1H , en un espectrómetro Bruker AMX300. Se empleó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Las muestras se prepararon usando, aproximadamente, 7 mg disueltos en benceno deuterado (0,5 mL).

En la Figura 13, se observa una mezcla de isómeros (endo y exo) en el 5-vinil-2-norborneno. De acuerdo a sus integrales, el mayoritario es el isómero endo (80%), mientras que el isómero exo se encuentra en un 20%. En la Tabla 5 se indican, detalladamente, las asignaciones de cada hidrógeno de la molécula (isómero mayoritario) con su respectivo desplazamiento químico.

Tabla 5. Principales asignaciones en el RMN- ^1H del 5-vinil-2-norborneno (isómero mayoritario endo).

<i>Señales</i>	<i>Desplazamiento químico σ (ppm)</i>	<i>Multiplicidad</i>	<i>Constante de acoplamiento J(Hz)</i>
a	6,04	dd	5,7 ; 3,1
b	5,91	dd	5,8 ; 3,0
c	5,50	ddd	17,3; 10,1; 8,7
d	5,12	ddd	17,1; 1,81; 0,9
e	4,91	dd	10,2 ; 2,1
f	2,72	s (ancho)	-
g	2,63	s (ancho)	-
h	2,57	m	-
i	1,70	ddd	11,7; 9,1; 3,7
j	1,40	dc	8,1 ; 1,9
k	1,08	dt	8,1
l	0,80	ddd	11,7; 4,4; 2,5

Según las asignaciones colocadas, se logró verificar la identidad estructural del monómero de acuerdo a su ambiente químico, observándose que los hidrógenos que se encuentran en el doble enlace del biciclo (a y b) salen a campos más bajos debido a la influencia del doble enlace. Luego se observan las señales pertenecientes a los hidrógenos que se encuentran en el doble enlace del vinilo

(c, d y e), los hidrógenos cabeza de puente (f y g) y así, sucesivamente; además la Tabla 5 muestra las constantes de acoplamiento de cada hidrógeno y la multiplicidad causada por dichos acoplamientos.

El RMN ^1H del poli(5-vinil-2-norborneno) indica que, efectivamente, se trata de un polímero; aunque en general las señales son complejas, por los momentos uno de los resultados mas interesantes, observado por esta técnica, es que la polimerización ocurrió por ambos dobles enlaces ya que las señales de 4 a 6 ppm disminuyen, pero no desaparecen completamente (Figura 14).

De acuerdo a estos resultados, se puede decir que la polimerización coordinativa del 5-vinil-2-norborneno se puede producir por adición al doble enlace vinílico o por el doble enlace del biciclo (Figuras 15 y 16).

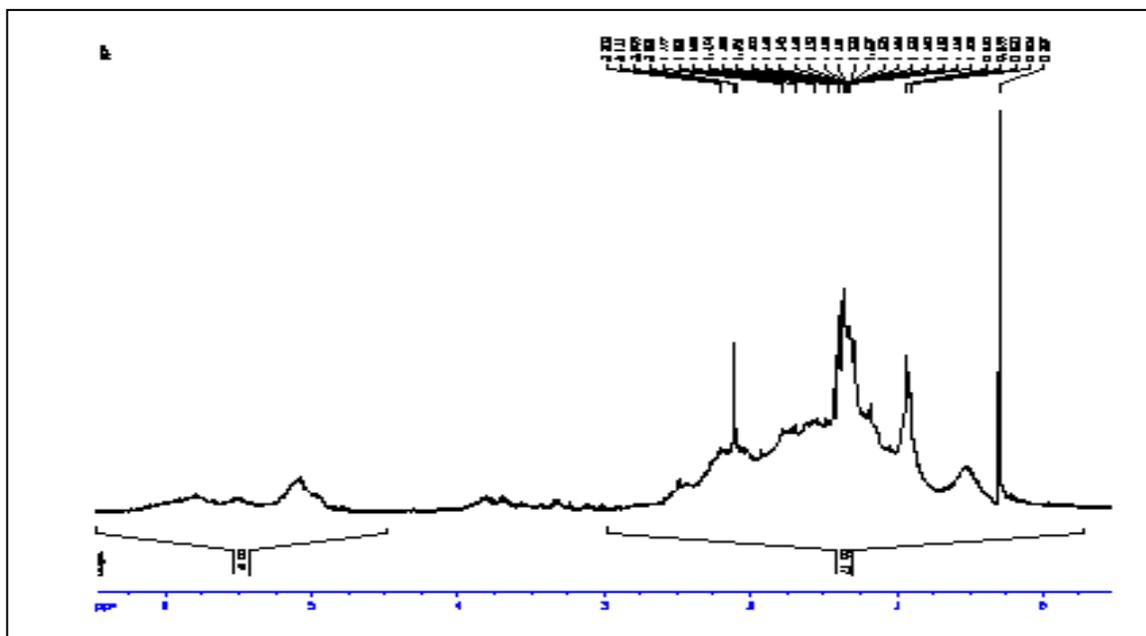


Figura 14. Espectro de RMN- ^1H del poli (5-vinil-2-norborneno).

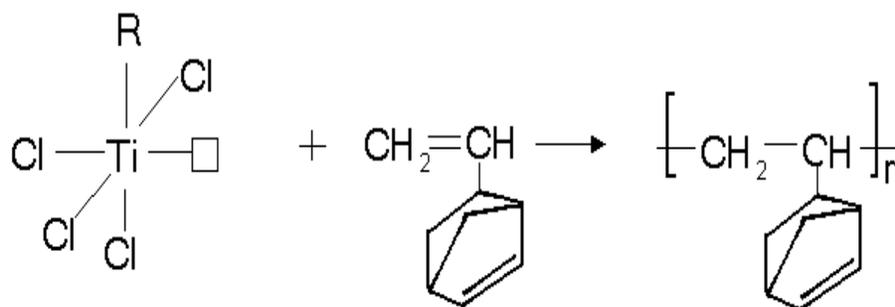


Figura 15. Polimerización coordinativa del 5-vinil-2-norborneno por adición al doble enlace vinílico.

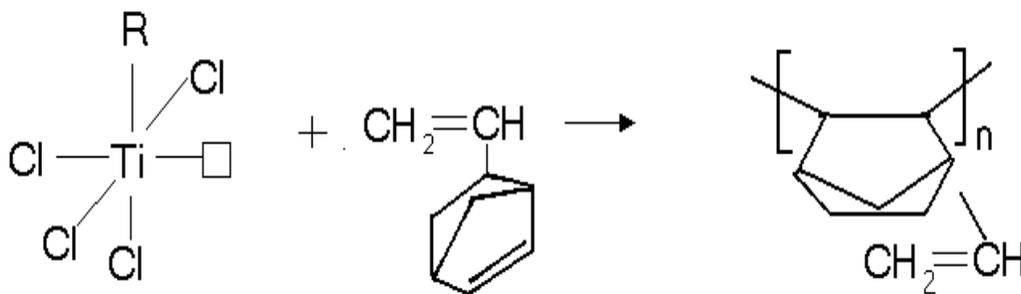


Figura 16. Polimerización coordinativa del 5-vinil-2-norborneno por adición del doble enlace del biciclo.

CONCLUSIONES

La síntesis del poli(5-vinil-2-norborneno), usando catalizadores heterogéneos del tipo *Ziegler-Natta* clásicos y modificados es una experiencia novedosa, ya que este polímero sólo ha sido obtenido, hasta ahora, empleando catalizadores en fase homogénea.

El poli(5-vinil-2-norborneno) es un material de características interesantes, ya que se comporta como un termoplástico, con una estabilidad térmica hasta los 280°C.

Mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB), se logró establecer la capacidad que tienen las partículas de los catalizadores para definir la morfología de los polímeros obtenidos; lo que se conoce en estos sistemas como efecto réplica.

La polimerización del 5-vinil-2-norborneno, ocurrió por ambos dobles enlaces, de acuerdo a los resultados obtenidos por las técnicas de infrarrojo con transformada de *Fourier* (FT-IR) y resonancia magnética nuclear protónica (RMN¹H).

Agradecimientos. Los autores desean agradecer al *ministerio de ciencia y tecnología FONACIT*, de la *República Bolivariana de Venezuela*, el financiamiento otorgado a través del proyecto S-1.2602, al *consejo de desarrollo científico humanístico y tecnológico de la universidad de los andes cdcht* el financiamiento otorgado a través del proyecto c-547-92, así como al M.Sc. *Carlos Torres Guzmán* y al técnico microscopista *Jorge Fernández* por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Muñoz F, “*Síntesis y caracterización de soportes usados en catalizadores heterogéneos tipo Ziegler-Natta*”, IX Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela (2007)
2. Zhao C, Ribeiro M, Farinha M “*Addition polymerization of 5-vinyl-2-norbornene with nickel bis(acetylacetonate)/methylaluminumoxane system*”, *J. Molecular Catalysis A: Chemical.*, **185**, 81 (2002)

3. Marcelin G, Vogel R, Swift H “Alumina-aluminum phosphate as a large-pore support and its application to liquid phase hydrogenation”, *J. Catalysis*, **83**, 42 (1983)
4. Bosowska K, Nowakowska M, “The roles for a Lewis base and $MgCl_2$ in third-generation Ziegler-Natta catalysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1005 (1998)
5. Chirinos J, Hidalgo M, Rajmankina T, Parada A “The effect of electron donors in Ziegler-Natta catalysts supported on recrystallized $MgCl_2$ ”, *Revista Técnica*, Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia, **20(3)**, 267 (1997)
6. Muñoz F, “Síntesis y caracterización de catalizadores tipo Ziegler-Natta y su utilización en la polimerización de alfa-olefinas”, Trabajo de Postgrado (M.Sc.) en Química, Departamento de Química, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela (1998)
7. Martínez J, “Síntesis y Caracterización de Aluminofosfatos”. Trabajo de Pregrado en Química, Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná-Venezuela (2000)
8. Chirinos J, Hidalgo M, Rajmankina T, Parada A “Comparación de técnicas analíticas para la determinación de titanio en catalizadores Ziegler-Natta”, *Revista de la Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia*, **6(3)**, 182 (1998)
9. Wang L, Wang C “Low isotactic polypropylene synthesized with a $MgCl_2/AlCl_3$ supported Ziegler-Natta”, *J. molecular electron A: Chemical*, **244**, 146 (2005)