

## ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS $\alpha$ -DIIMINA DE NÍQUEL SOPORTADO EN SÍLICE MODIFICADA CON MAO EN LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE ETILENO, ISOPRENO Y METACRILATO DE METILO

**Iruhany Boyer<sup>1</sup>, Guillermo Arribas<sup>1</sup>, Francesco Ciardelli<sup>2</sup>, Carlos Chinae<sup>1</sup>**

1) Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. Correo electrónico: iruhanyboyer@gmail.com

2) Departamento de Química y Química Industrial, Universidad de Pisa, Italia.

### 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad cualquier persona utiliza una variedad de polímeros sintéticos a diario, muchas veces sin saberlo, cuyos nombres comerciales forman parte del vocabulario común, como el poliéster, acrílico, plexiglas entre otros, tienen algo en común: son polímeros. La versatilidad de estos materiales favorece que se desarrollen aplicaciones en campos tan diversos como el sector textil, automovilístico, farmacéutico o informático.

En 1995, Brookhart y col. reportan una nueva clase de catalizadores con metales de transición tardío de níquel y paladio que contienen ligandos diiminas con sustituyentes voluminosos y que exhibían actividades comparables con la de los catalizadores metalocénicos [1]. Además su baja oxofilicidad y presunta gran tolerancia a los grupos funcionales en relación a los metales de transición tempranos, los hace a ellos blanco para el desarrollo de catalizadores en la copolimerización de etileno con monómeros polares bajo las mismas condiciones [2]. Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen mayor impacto económico, especialmente en los procesos de refinado e industria química. Los soportes más habituales son sólidos porosos, tales como óxido de aluminio, sílice, óxido de magnesio, zeolitas, cerámicas y carbones activados. Con la finalidad de ampliar estos estudios nos hemos propuesto inmovilizar el complejo  $\alpha$ -diimina de níquel en una sílice modificada con MAO y probar luego su actividad en las reacciones de polimerización del etileno, isopreno y metacrilato de metilo.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

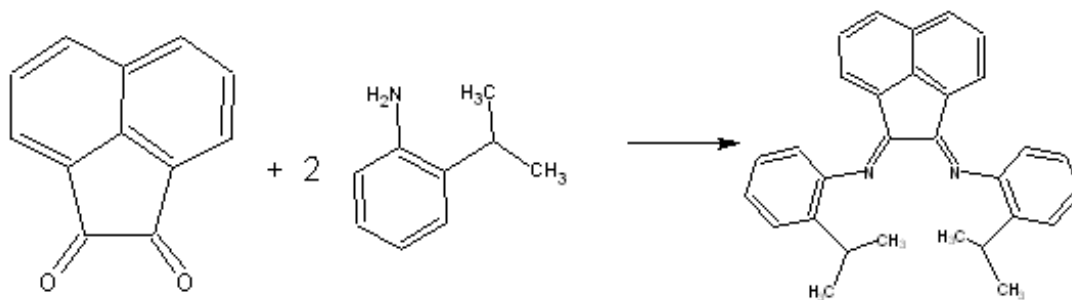
**2.1 Materiales.** Se utilizaron los siguientes materiales, todos ellos de la marca comercial *Aldrich* a excepción de los gases, cuyas marcas señalamos específicamente: acenantrenoquinona ( $C_{12}H_6O_2$ ), o-isopropilanilina ( $C_9H_{13}N$ ), 1,2-difenil dicarbonilo ( $C_{14}H_{10}O_2$ ), ácido fórmico ( $CH_2O_2$ ), dibromuro de níquel ( $NiBr_2$ ), dimetoxietano ( $C_4H_{10}O_2$ ), etanol ( $CH_3CH_2OH$ ), diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), tolueno ( $C_7H_8$ ), metacrilato de metilo ( $C_5H_8O_2$ ), isopreno ( $C_6H_{10}$ ), etileno ( $C_2H_2$ ) (*Theson* Gas Products), 2,3-butanodiona ( $C_4H_6O_2$ ), argón (Ar) (*Boc* Gases), nitrógeno ( $N_2$ ) (*Boc* Gases), sílice modificada con MAO (*MMAO*) (*Akzo Nobel*) y sodio (Na).

### 2.2. Procedimiento experimental.

#### 2.2.1 Síntesis de los ligandos $\alpha$ -diiminas.

##### 2.2.1.1 Síntesis de la acenantrenoquinonil–bis(2-isopropil fenil imina) (Ligando 1).

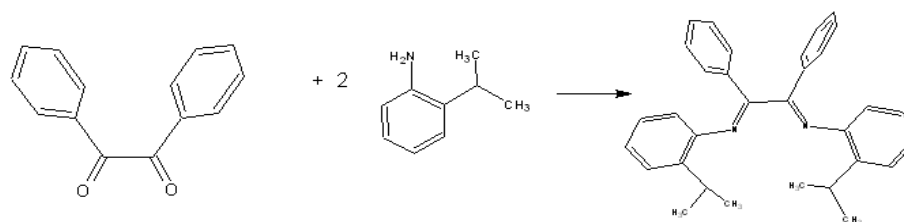
En un matraz *Schlenk* se agrega 0,5641 g de acenantrenoquinona ( $M = 182$  g/mol; 0,0031 mol) y 15 mL de metanol. Se le añade 0,9 mL de o-isopropilanilina ( $M = 135$ ; 0,8595 mol) y dos gotas de ácido fórmico, manteniéndose en agitación durante 72 horas. El precipitado obtenido es lavado con metanol y secado al vacío.



Esquema 1. Reacción para la obtención del ligando 1.

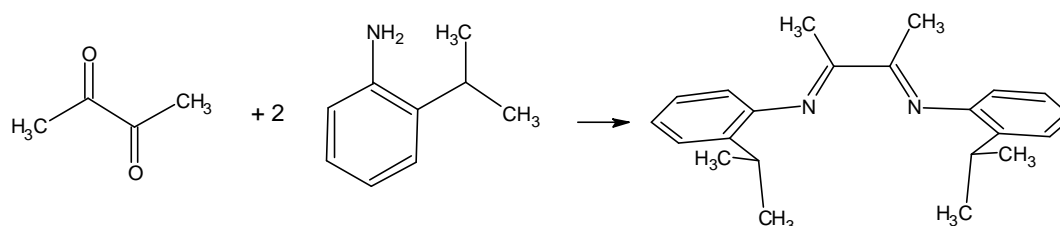
##### 2.2.1.2 Síntesis de 1,2-difenil dicarbonil–bis(2-isopropil fenil imina) (Ligando 2).

En un matraz *Schlenk* se coloca 0,63 g de 1,2-difenil dicarbonilo ( $M = 210$  g/mol; 0,00302 mol) es disuelto en un exceso de etanol. A continuación se le añade 0,9 mL de o-isopropilanilina y se deja en agitación; una vez disuelta se agregan dos gotas de ácido fórmico y la mezcla se agita durante una semana. El producto se filtra y se lava con etanol.



Esquema 2. Reacción para la obtención del ligando 2.

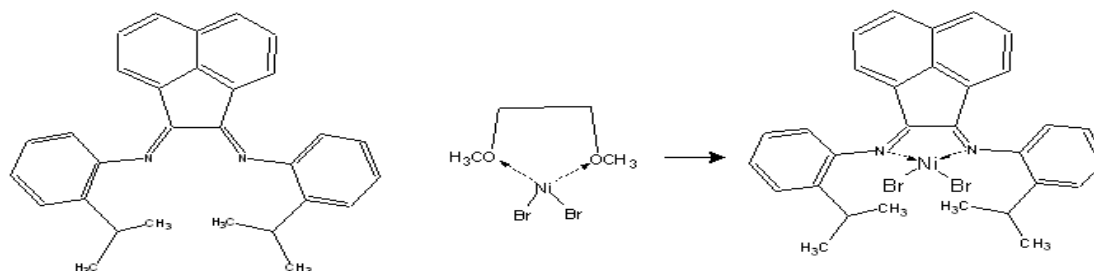
**2.2.1.3. Síntesis del diacetil–bis(2-isopropil fenil imina) (Ligando 3).** Se colocan 0,82 mL de 2,3- butanodiona ( $M = 86 \text{ g/mol}$ ; 0,0094 mol) y se disuelve en 15 mL de metanol. Se añade 2,65 mL de *o*-isopropilanilina ( $M = 135 \text{ g/mol}$ ; 0,0187 mol), se agita y se añade dos gotas de ácido fórmico y se deja en agitación durante 72 horas. El producto es lavado con metanol y secado al vacío.



Esquema 3. Reacción para la obtención del ligando 3.

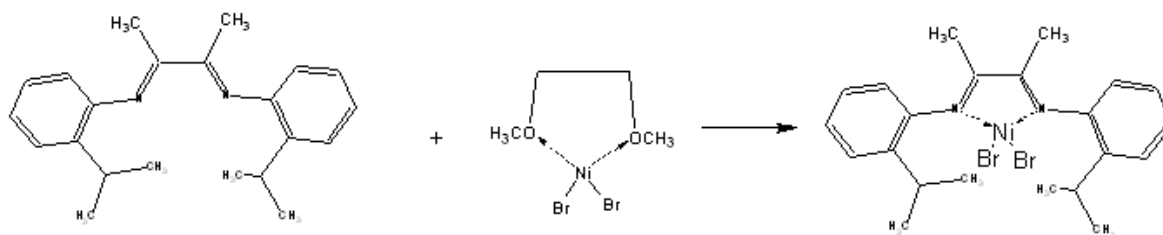
## 2.2.2. Síntesis de complejos $\alpha$ -diiminas.

**2.2.2.1. Síntesis de acenantrenoquinonil–bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) (Complejo 1).** La diimina correspondiente (0,4660 g; 1,159 mmol) es disuelta en 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en un matraz *Schlenk* bajo atmósfera de argón. Esta solución se añade a una suspensión de  $(\text{DME})\text{NiBr}_2$  (0,3600 g; 1,167 mol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla es agitada durante 24 horas. El disolvente es evaporado bajo presión reducida y el producto es lavado y secado con vacío.



Esquema 4. Acenantrenoquinonil–bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) (Complejo 1).

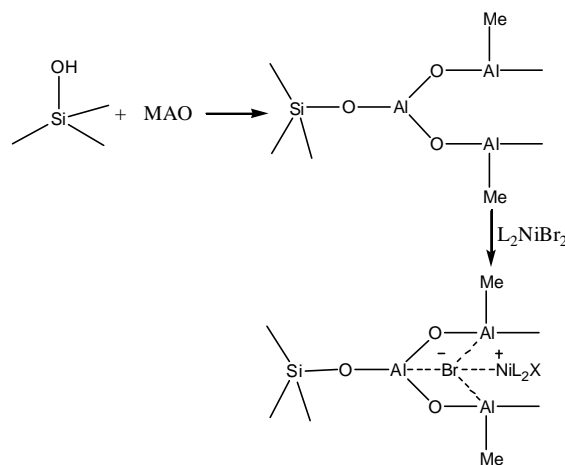
**2.2.2.2 Síntesis del diacetil-bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) (Complejo 3).** La diacetil-bis(2-isopropil fenil) imina (1,1390 g; 3,5594 mmol) es disuelta en 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en un matraz *Schlenk* bajo atmósfera de argón. Esta solución se añade a una suspensión de  $(\text{DME})\text{NiBr}_2$  (1,1460 g; 3,7150 mol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla es agitada por 24 horas. El producto es lavado y secado con vacío.



Esquema 5. Diacetil-bis(2-isopropilfenilimina)dibromuro de níquel (II) (Complejo 3).

### 2.2.3 Preparación de los catalizadores soportados.

**2.2.3.1. Soporte del acenantrenoquinonil-bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) (Complejo 1).** Se prepara una suspensión de la sílice modificada comercial en tolueno en atmósfera de argón (2,300 g de sílice modificada en 20 mL de tolueno seco) a la cual se le añade la solución de catalizador (0,4540 g de catalizador en 35 mL de tolueno) (véase esquema 6), el sólido es lavado con tolueno para disolver el complejo de níquel que no haya sido soportado.



Esquema 6. Estructura propuesta para el proceso de soporte del catalizador diimina en la sílice modificada con MAO.

**2.2.3.2 Soporte del diacetil-bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) (Complejo 3).** De igual forma que el complejo 1, se prepara una suspensión de la sílice modificada comercial en atmósfera de argón (2,6610 g de sílice modificada en 20 mL de tolueno seco) a la cual se le añade la solución de catalizador (0,5380 g de catalizador en 35 mL de tolueno), el sólido es lavado con tolueno y secado bajo presión reducida (Esquema 6).

**2.2.4 Pruebas catalíticas (Reacciones de polimerización en fase homogénea y heterogénea).**

**2.2.4.1. Polimerización del etileno.** Las pruebas catalíticas se realizan en un reactor bajo atmósfera de argón al cual se le agregan 60 mL de tolueno seco, MMAO (metil aluminio xano modificado) según la relación Al/Ni requerida y 20  $\mu$ moles de catalizador, se mantiene en agitación 10 min, culminado el tiempo se extrae el argón mediante vacío y se carga el reactor con etileno hasta una presión de 25 bar y se deja durante una hora. Terminado el tiempo de polimerización se agrega a una solución de ácido clorhídrico-etanol 5% para precipitar el polímero. Se realizan varios lavados con etanol y se evapora el disolvente para obtener el polímero seco.

**2.2.4.2. Polimerización del metacrilato de metilo (MMA).** Las reacciones de polimerización son realizadas en un matraz *Schlenk*, se añade 20 mL de tolueno, MMAO y 20  $\mu$ mol de catalizador bajo atmósfera de argón. Después de 10 minutos se añaden 2 mL de MMA y se deja durante 24 horas. La precipitación del polímero se realiza cuando se agrega a una solución de ácido clorhídrico-etanol 5%.

**2.2.4.3. Polimerización del isopreno.** Las reacciones de polimerización se llevan a cabo en un matraz *Schlenk*, se añaden 20 mL de tolueno, MMAO y 20  $\mu$ mol de catalizador bajo atmósfera de argón. Luego de 10 minutos. Se añade 2 mL de isopreno y se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se añade un inhibidor de radicales libres para evitar la oxidación del polímero resultante y a continuación se precipita añadiendo una solución de ácido clorhídrico-etanol 5%.

Las pruebas de actividad con los catalizadores heterogéneos fueron realizadas de igual manera que con los catalizadores homogéneos.

**2.2.4.4. Copolimerización de etileno con metacrilato de metilo (MMA).** La copolimerización es llevada a cabo en un reactor en el cual se coloca 60 mL de tolueno, MMAO según la relación Al/Ni requerida, 20  $\mu$ mol de catalizador homogéneo o heterogéneo

disueltos en tolueno seco y se deja en agitación durante 10 minutos. Culminado este tiempo se agregan 2 mL de metacrilato de metilo y se reduce la presión en el sistema para desalojar el argón presente y se procede a cargar el reactor con etileno y se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez finalizado este tiempo se realiza la precipitación del polímero cuando se agrega a una solución de ácido clorhídrico-etanol 5%. Los lavados se llevan a cabo con etanol y el homopolímero polar presente se extrae empleando cloroformo y utilizando un aparato de Soxhlet.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Síntesis de los ligandos $\alpha$ -diimina.

##### 3.1.1. Síntesis de la acenantrenoquinonil-bis(2-isopropil fenil imina) (ligando1).

La síntesis del ligando 1 fue confirmada por espectroscopia FTIR, indicando la desaparición de las bandas de la amina primaria y de la dicetona y la aparición de la banda en  $1666,3 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace  $\text{C} = \text{N}$ . El ligando 1 de color amarillo se obtuvo con un rendimiento del 62,7%.

**3.1.1.1. Caracterización del ligando  $^1\text{RMN}$  de  $^1\text{H}$ .** Las señales correspondientes de H5 y H7 no pudieron ser asignadas debido a que se encuentran solapadas en la zona correspondiente a 6,8 y 7,0 ppm (a campo bajo).

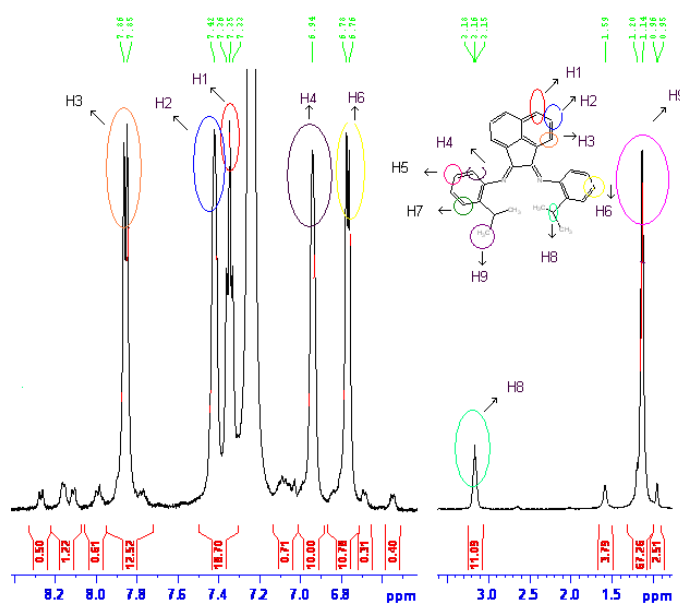


Figura 1. RMN de  $\text{H}^1$  del ligando 1

Tabla 1. Desplazamientos químicos del ligando 1.

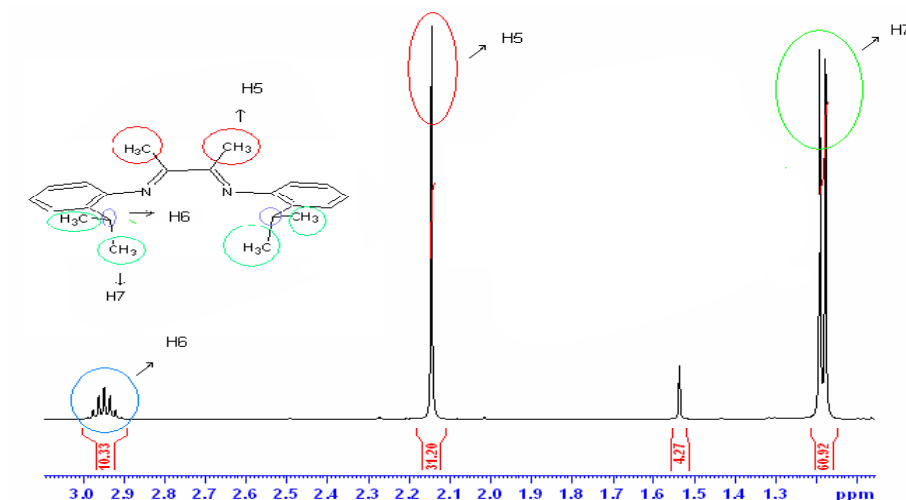
$d$ (ppm)	Señal	Asignación
7,35	Doblete	H1
7,42	Singlete	H2
7,86	Doblete	H3
6,94	Singlete	H4
6,77	Doblete	H6
3.16	Triplete	H8
1,17	Doblete	H9

### 3.1.2 Síntesis del 1,2-difenil dicarbonil–bis(2-isopropil fenil imina) (Ligando 2).

Para realizar la síntesis del ligando 2 se parte del 1,2- difenildicarbonilo en  $1661,9 \text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda de alargamiento C=O de una dicetona. Otro de los compuestos de partida para la obtención del ligando es la o-isopropilanilina, las bandas de alargamiento N-H simétrica y asimétrica de las aminas aromáticas primarias son visibles entre  $3.462,6$  y  $3.376,6 \text{ cm}^{-1}$  y la vibración de flexión N-H se encuentra en  $1.618,7 \text{ cm}^{-1}$ . El ligando 2 no pudo ser sintetizado.

**3.1.3. Síntesis del diacetil–bis(2-isopropil fenil imina) (Ligando 3).** La síntesis del ligando 3 fue confirmada por el espectro FTIR, indicando la desaparición de las bandas características de la amina primaria y de la dicetona y la aparición de la banda en  $1633,2 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace imino C = N. El ligando 3 de color amarillo se obtuvo con un rendimiento del 73,62%.

#### 3.1.3.1. Caracterización del ligando 3 por RMN de $^1\text{H}$ .

Figura 2. RMN de  $^1\text{H}$  del ligando 3 a campo alto.

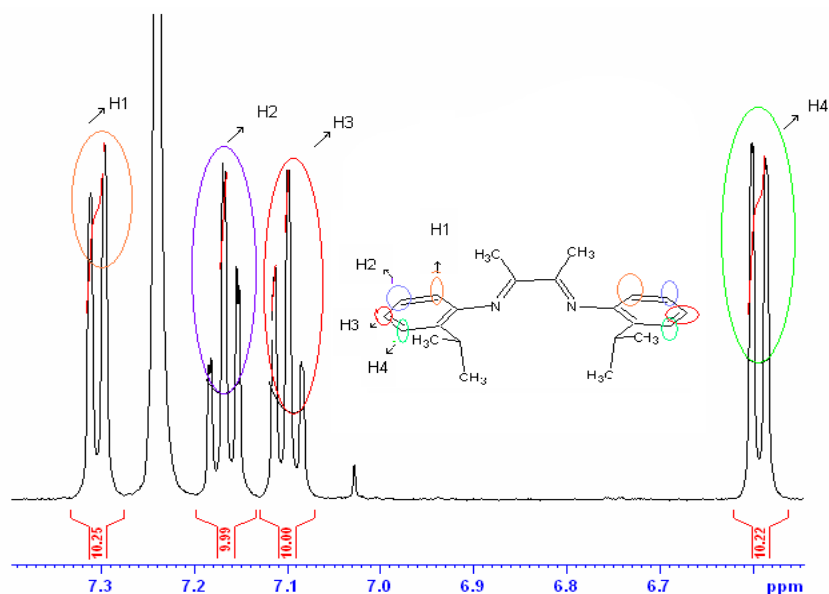


Figura 3. RMN de  $^1\text{H}$  del ligando 3 a campo bajo

Esta técnica nos permite asignar señales correspondientes a los protones presentes en la estructura del ligando.

Tabla 2. Desplazamientos químicos del ligando 3.

$d$ (ppm)	Señal	Asignación
7,30	Doblete	H1
7,17	Triplete	H2
7,10	Triplete	H3
6,59	Doblete	H4
2,14	Singlete	H5
2,95	Multiplete	H6
1,18	Doblete	H7

### 3.2. Síntesis de complejos $\alpha$ -diimina.

**3.2.1. Síntesis de acenantrenoquinonil–bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) (Complejo 1).** El complejo  $\alpha$ -diimina se obtuvo con un rendimiento de 51,37%. A través de FTIR se observa para el ligando 1 la vibración de estiramiento del enlace C=N en



1.666,3  $\text{cm}^{-1}$  y para el complejo 1 un desplazamiento hacia 1.625,7  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual es atribuido a la interacción de los nitrógenos de la imina con el níquel.

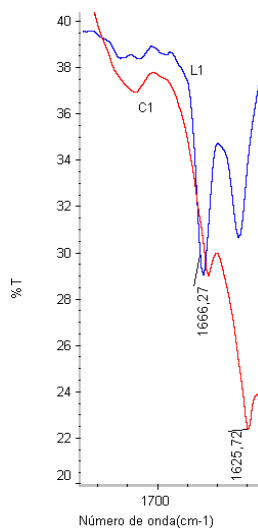


Figura 4. Espectros FTIR del ligando y el complejo 1 (L1 = Ligando1; C1 = complejo 1).

**3.2.2. Síntesis del diacetil-bis (2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) (Complejo 3).** El complejo  $\alpha$ -diimina se obtuvo con un rendimiento de 76,10 %. A través de FTIR se observa para el ligando 3 la vibración de estiramiento del enlace C=N situado en 1.633,2  $\text{cm}^{-1}$  y para el complejo 3 un desplazamiento hacia 1.623,1  $\text{cm}^{-1}$  lo cual es atribuido a la interacción de los nitrógenos de la imina con el níquel.

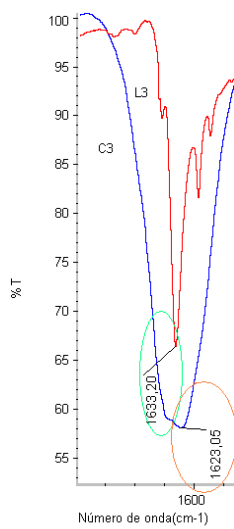


Figura 5. Espectros FTIR del ligando y el complejo 3 (L3 = Ligando 3, C3 = Complejo3).

**3.3. Soporte de los catalizadores  $\alpha$ -diimina.** Una vez sintetizados, caracterizados y soportados los catalizadores, se procedió a determinar la cantidad de níquel presente en la sílice modificada a través del análisis de espectroscopia de absorción atómica (Tabla 3).

Tabla 3. Concentración de níquel en cada uno de los catalizadores soportados.

Catalizador	% de Ni Soportado
Cat 1	1,44 $\pm$ 0,02
Cat 3	1,44 $\pm$ 0,03

**3.4. Pruebas catalíticas (reacciones de polimerización en fase homogénea y heterogénea).** Antes de comenzar con las reacciones de polimerización con los catalizadores sintetizados, se realiza un blanco sin la presencia del catalizador, solo con tolueno, MMAO y los diferentes monómeros a utilizar. Se observó que ninguno de los monómeros polimerizó.

**3.4.1. Polimerización de etileno.** En la Tabla 4 se presentan los valores de productividad obtenidos en la polimerización de etileno para diferentes relaciones Al/Ni, donde se observa una diferencia en las actividades del complejo 1 tanto en fase homogénea como heterogénea.

Tabla 4. Actividad del catalizador 1 homogéneo y heterogéneo de níquel en la polimerización de etileno.

Prueba	Catalizador	Al/Ni	T/°C	Actividad kg PE/mol Ni.h.bar	Productividad g
1	Homo géneo	500	25	1,69	0,85
2	Homo géneo	50	25	14,9	5,97
3	Homo géneo	50	55	0,09	0,06
4	Heterogéneo	500	25	2,80	1,42
5	Heterogéneo	50	25	4,77	2,39
6	Heterogéneo	50	55	0,46	0,26

En las pruebas 1 y 2 (tabla 4), el catalizador es más activo a una relación de 50 posiblemente debido a la formación de complejos; cuando se comparan las pruebas 2 y 3 se observa que cuando hay un aumento en la temperatura hay una disminución en la actividad,

esto se debe posiblemente a la descomposición térmica del catalizador. Las polimerizaciones en fase heterogénea presentan un comportamiento similar a las homogéneas bajo las mismas condiciones. El catalizador resultó más activo para la relación de Al/Ni de 50 en fase homogénea que en fase heterogénea ambas a 25°C.

Tabla 5. Actividad del catalizador 3 homogéneo y heterogéneo de níquel en la polimerización de etileno (No polimerizó).

Prueba	Catalizador	Al/Ni	T(°C)	Actividad kg PE/mol Ni.h.bar	Productividad g
7	Homo géneo	1000	25	-	trazas
8	Homo géneo	500	25	-	trazas
9	Homo géneo	500	55	-	trazas
10	Heterogéneo	1000	25	-	-
11	Heterogéneo	50	25	-	-
12	Heterogéneo	50	55	-	-

Con el diacetil-bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) complejo 3 homogéneo se obtuvo trazas de polietileno en cambio el catalizador 3 heterogéneo no fue activo para la polimerización de dicho monómero.

Se puede apreciar que el catalizador 1 acenantrenoquinonil-bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) resultó ser mas activo que el catalizador 2 diacetil-bis (2-isopropil fenil imina)dibromuro de níquel (II) lo cual coincide con lo reportado por *AlObaidi* [3], para la polimerización de etileno.

**3.4.2 Polimerización del metacrilato de metilo (MMA).** En la Tabla 6, los valores de la actividad aumentan con la relación aluminio-metal. El catalizador acenantrenoquinonil-bis-(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) heterogéneo a una relación de aluminio-metal de 500, y a 25°C, resultó ser más activo que el catalizador 1 homogéneo (pruebas 13 y 16). En las pruebas 17 y 18, el catalizador heterogéneo no se ve afectado por un aumento en la temperatura, esto se debe posiblemente a que la sílice modificada mejora la estabilidad del catalizador a diferencia de las pruebas 14 y 15 donde hay una disminución de la actividad.

Tabla 6. Actividad del catalizador 1 homogéneo y heterogéneo de níquel en la polimerización de MMA (2 mL de monómero).

Prueba	Catalizador	Al/Ni	T/°C	Actividad kg MMA/mol Ni.h	Productividad g
13	Homo géneo	500	25	0,561	0,269
14	Homo géneo	50	25	0,479	0,230
15	Homo géneo	50	55	0,395	0,218
16	Heterogéneo	500	25	0,756	0,363
17	Heterogéneo	50	25	0,238	0,114
18	Heterogéneo	50	55	0,211	0,101

Tabla 7. Actividad del catalizador 3 homogéneo y heterogéneo de níquel en la polimerización de MMA (2 mL de monómero).

Prueba	Catalizador	Al/Ni	T/°C	Actividad kg MMA/mol Ni.h	Productividad g
19	Homo géneo	500	25	0,289	0,14
20	Homo géneo	50	25	0,100	0,05
21	Homo géneo	50	55	0,387	0,19
22	Heterogéneo	500	25	1,049	0,50
23	Heterogéneo	50	25	0,236	0,11
24	Heterogéneo	50	55	0,315	0,15

En la Tabla 7, el catalizador diacetil-bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) homogéneo resultó más activo para la polimerización del metacrilato de metilo a una relación de Al/M de 50 a 55°C (pruebas 20 y 21). El catalizador homogéneo y heterogéneo no se ve afectado cuando hay un aumento en la temperatura.

**3.4.3. Polimerización de isopreno.** El catalizador 1 y 3 no fueron activos para la polimerización del isopreno, es probable que una de las razones de que los catalizadores sintetizados no fueran activos para la polimerización del isopreno sea que este tiene una elevada densidad electrónica ya que tiene dos dobles enlaces conjugados, esto induce a la formación de órgano complejos estables que no permiten el acercamiento de otras unidades monoméricas, por esto el catalizador va a preferir polimerizar olefinas con menor densidad electrónica.

**3.4.4. Copolimerización de etileno con el MMA.** El catalizador no fue activo para copolimerizar el etileno con el MMA. El copolímero se lava en un *Soxhlet*, con cloroformo para extraer el homopolímero polar (MMA) y luego se disuelve en decalina; una vez secos se le realiza un FTIR donde se observa que no hay la formación del copolímero.

**3.5 Caracterización de los polímeros obtenidos por espectroscopia de FTIR.**

**3.5.1. FTIR del PMMA obtenido con el catalizador 1 heterogéneo y homogéneo.**

En la Figura 6 se muestra el espectro de FTIR del PMMA obtenido con los catalizadores 1 homogéneo y heterogéneo donde se observa las bandas características de los grupos funcionales presentes en el polímero.

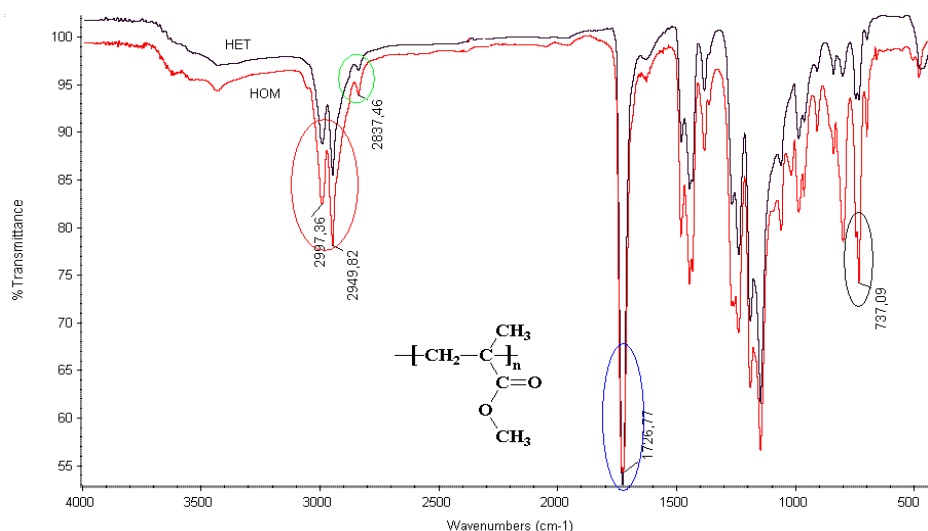


Figura 6. Espectro FTIR del PMMA obtenido con los catalizadores sintetizados (HOM = Homogéneo; HET = heterogéneo)

Tabla 8. Bandas características del PMMA obtenido con el catalizador 1 heterogéneo con una relación Al/M = 500, a T = 25°C.

Asignación	Intervalo	Observación
-C-H	2997,4-2949,8	Flexión
-C-H	2837,5	Flexión O-CH <sub>3</sub> (Éteres metílicos)
C=O	1726,8	Alargamiento Ester alifático
-CH <sub>2</sub>	737,1	Oscilación
C-O-C	1310 – 1000	Flexión asimétrica (éter)
C-O	1330 - 1050	Flexión (éster)

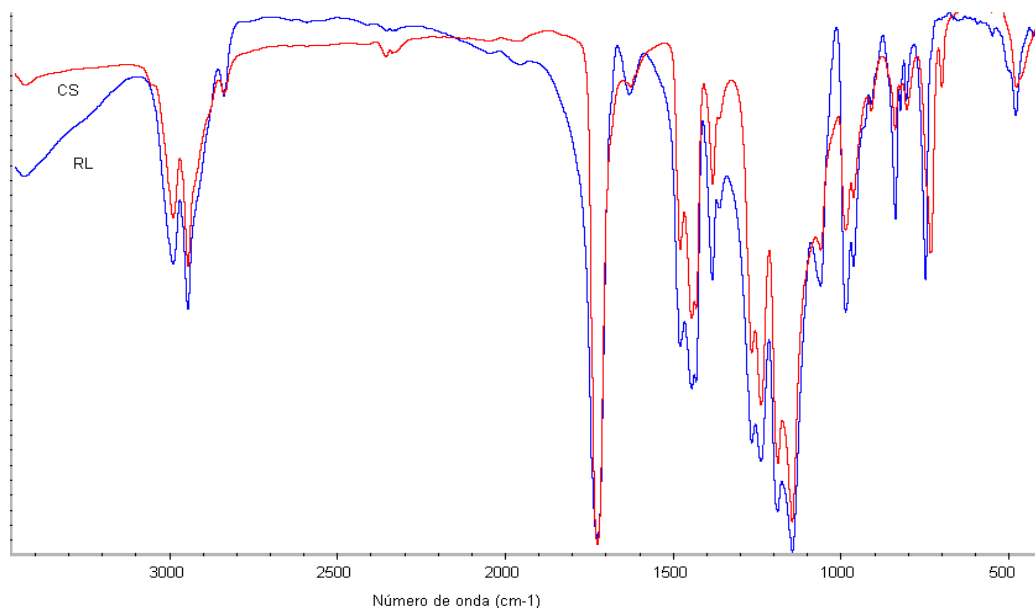


Figura 7. Espectro FTIR del PMMA obtenido con el catalizador sintetizado y con radicales libres (CS= Catalizador 1 Sintetizado; RL= radicales libres).

**5.4.5.2. FTIR de los PE obtenido con el catalizador 1 homogéneo y heterogéneo.**

En la Figura 8 se muestra el espectro de FTIR del PE obtenido con los catalizadores 1 homogéneo y heterogéneo donde se observa las bandas características del polímero.

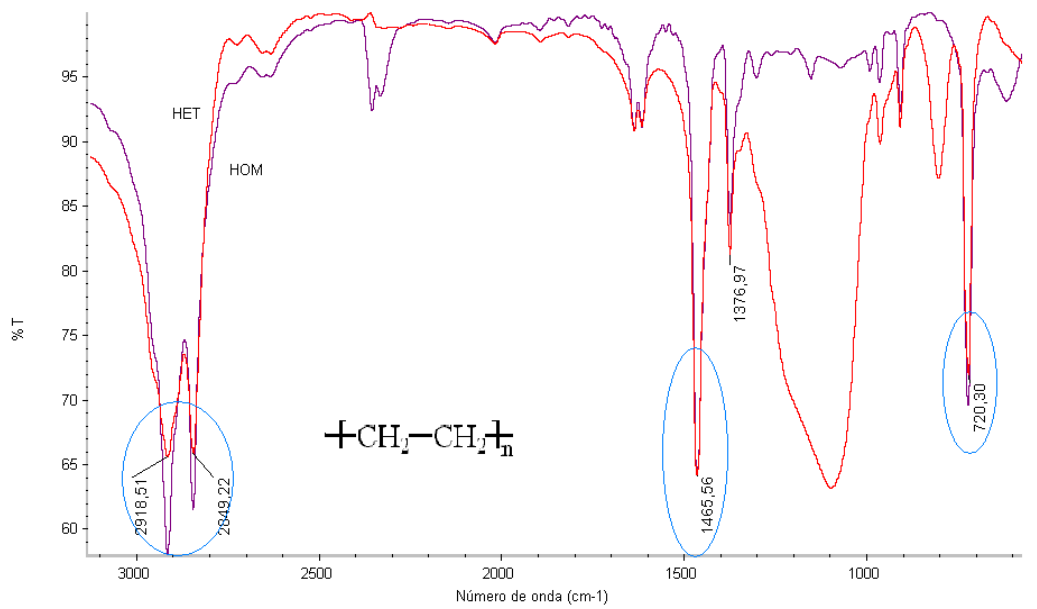


Figura 8. Espectro FTIR PE obtenido con el catalizador sintetizado y con radicales libres (HOM = homogéneo; HET = heterogéneo).

Tabla 9. Bandas características del PE obtenido con el catalizador 1 heterogéneo con una relación Al/M = 50, a 25°C.

Asignación	Intervalo	Observación
- C - H	2.917,7 – 2.848,8	Flexión
-CH <sub>2</sub>	1469,6	Torsión
-CH <sub>2</sub>	720,1	Oscilación

### 3.6. Caracterización de los polímeros obtenidos DSC.

**3.6.1. Curvas calorimétricas del PE obtenido DSC con el catalizador 1 heterogéneo.** En las Figuras 9 y 10 se muestra las curvas calorimétricas correspondientes al polietileno obtenido con el catalizador 1 heterogéneo. Las temperaturas de fusión y cristalización fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), encontrándose los siguientes valores:  $T_F = 120,0^\circ\text{C}$  y  $T_c = 106,8^\circ\text{C}$ .

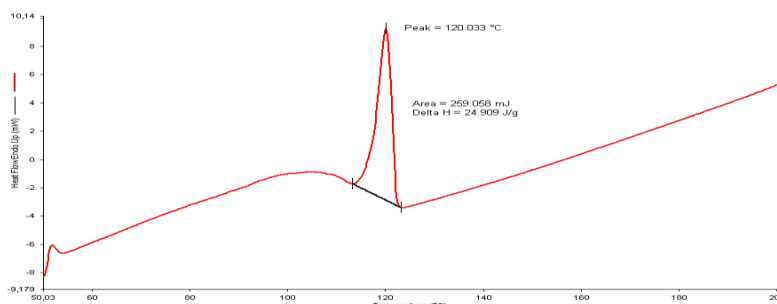


Figura 9. Curva calorimétrica obtenida por DSC, para el polietileno empleando el catalizador 1 heterogéneo Al/M = 50 T = 25°C (Curva de calentamiento).

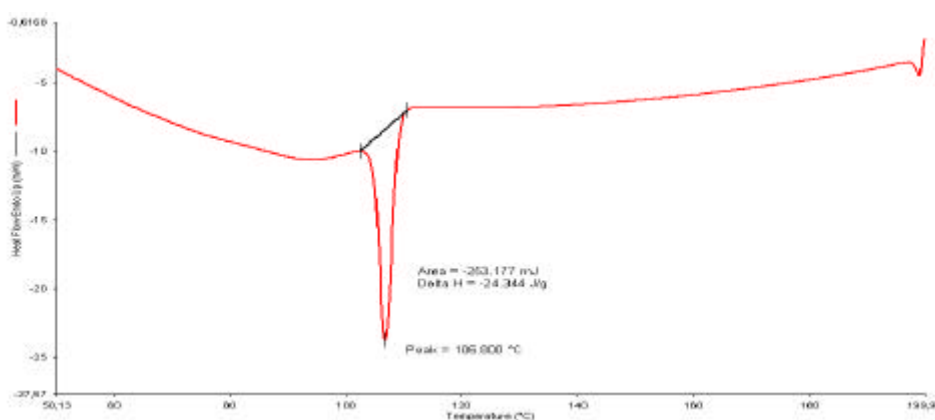


Figura 10. Curva calorimétrica obtenida por DSC, para el polietileno empleando el catalizador 1 heterogéneo Al/M = 50 T = 25°C (Curva de enfriamiento).

Tabla 10. Análisis térmico para los PE obtenidos con el complejo 1 homogéneo y heterogéneo.

Prueba	Catalizador	Al/M	T reacción T <sub>r</sub> /°C	T fusión T <sub>f</sub> /°C	T <sub>c</sub> /°C	porcentaje de cristalinidad
1	Homogéneo	500	25	105,366 110,533	92,133	-
2	Homogéneo	50	25	110,366 118,033	95,800	-
3	Homogéneo	50	55	115,533	104,466	4,40
4	Heterogéneo	500	25	120,533	107,800	10,93
5	Heterogéneo	50	25	120,033	106,800	9,12
6	Heterogéneo	50	55	113,366	98,800	6,32

La Tabla 10 presenta los valores de temperatura de fusión obtenidos mediante DSC. Los polietilenos obtenidos con el catalizador homogéneo 1 con una relación de Al/Ni de 500 y 50, a 25°C presenta dos endotermas de fusión, lo cual presume que se obtiene polietileno con dos formas cristalinas distintas. Estos valores corresponden a polietilenos ramificados o de baja densidad (esto quiere decir que son fusibles y tiene punto de fusión bajos).

**3.6.2. Curva calorimétrica del PMMA obtenido por DSC con el catalizador 1 homogéneo.** En la Figura 11 se muestra la curva calorimétrica del PMMA obtenido utilizando el catalizador 1 homogéneo Al/M = 500 T = 25°C obtenido por DSC donde se muestra la temperatura de transición vítrea 87,7°C.

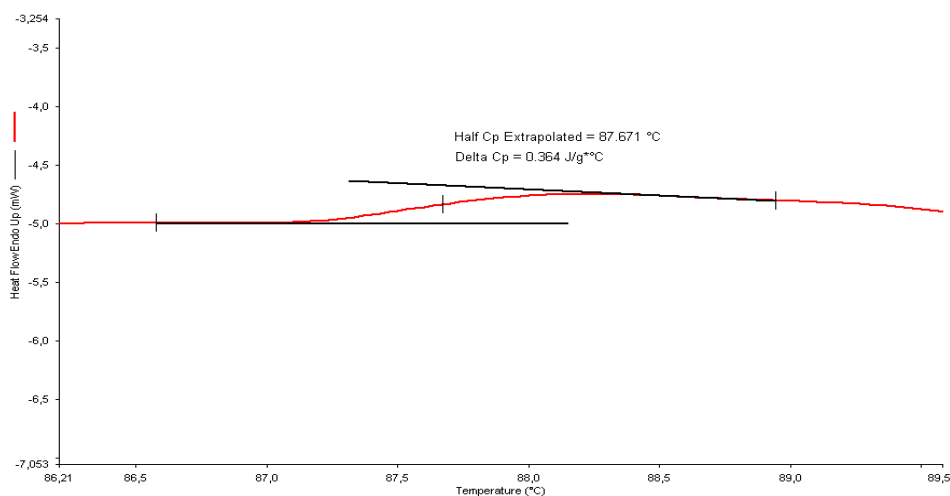


Figura 11. Curva calorimétrica obtenida por DSC, para el PMMA empleando el catalizador 1 homogéneo Al/M = 500 T = 25°C



Tabla 11. Análisis térmico para los PMMA obtenidos con el catalizador 1 homogéneo y heterogéneo.

Prueba	Catalizador	Al/M	T reacción T <sub>r</sub> /°C	T transición vítrea, T <sub>g</sub> /°C
1	Homogéneo	500	25	87,67
2	Homogéneo	50	25	81,28
3	Homogéneo	50	55	81,28
4	Heterogéneo	500	25	82,96
5	Heterogéneo	50	25	89,33
6	Heterogéneo	50	55	89,43

El PMMA que se obtiene con el catalizador 1 homogéneo con la relación Al/M = 500 tiene la mayor temperatura de transición vítrea y en las pruebas 2 y 3 la T<sub>g</sub> permanece constante. A diferencia de las anteriores, el PMMA que se obtiene con el catalizador 1 heterogéneo a una T = 55°C con una relación Al /M = 50 presenta una mayor T<sub>g</sub>, a 25°C.

**3.6.3. Curva calorimétrica del PMMA obtenido DSC con el catalizador 3 homogéneo.** En la figura 12 se muestra la curva calorimétrica del PMMA obtenido utilizando el catalizador 3 homogéneo Al/M = 500, a 25°C obtenido por DSC donde se muestra la temperatura de transición vítrea 91,9 °C.

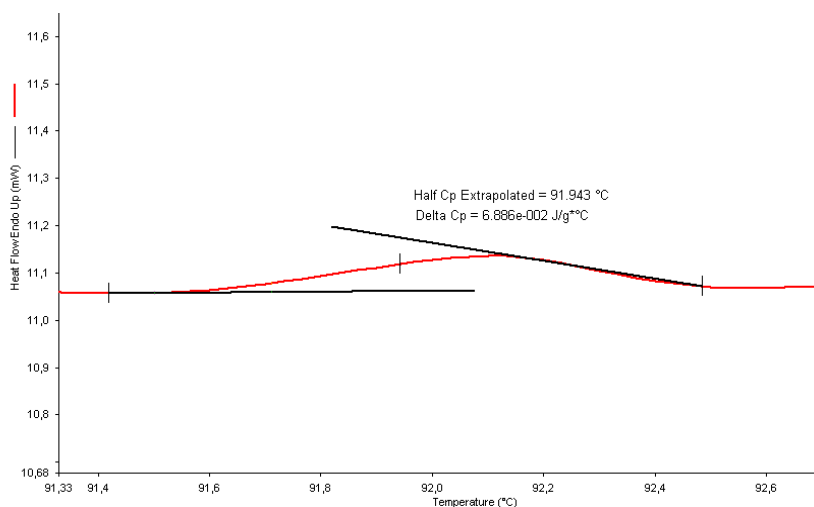


Figura 12. Curva calorimétrica obtenida por DSC, para el PMMA empleando el catalizador 3 homogéneo Al/M = 500, a 25°C.

Tabla 12. Valores de la temperatura de transición vítrea para los PMMA obtenidos con el catalizador 3 homogéneo y heterogéneo.

Prueba	Catalizador	Al/M	T reacción T <sub>r</sub> /°C	T transición vítrea T <sub>g</sub> /°C
1	Homogéneo	500	25	91,9
2	Homogéneo	50	25	89,5
3	Homogéneo	50	55	89,5
4	Heterogéneo	500	25	80,6
5	Heterogéneo	50	25	89,5
6	Heterogéneo	50	55	89,4

El PMMA es un material rígido debido a que el valor de la T<sub>g</sub> está situado por arriba de la temperatura ambiente. Los valores reportados de la temperatura de transición vítrea para este polímero se encuentran en el intervalo de 85-100°C.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1) Se obtuvo polietileno con dos estructuras cristalinas diferentes utilizando el catalizador acenantrenoquinonil–bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) homogéneo,

2) Fue posible polimerizar el metacrilato de metilo (monómero polar) utilizando el catalizador acenantrenoquinonil–bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II), obteniéndose altas actividades,

3) La actividad del catalizador acenantrenoquinonil–bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) homogéneo se ve afectado con un incremento de la temperatura de reacción a diferencia del catalizador heterogéneo,

4) El polietileno obtenido con el catalizador acenantrenoquinonil–bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) presenta temperatura de fusión y una estructura característica de polietileno de baja densidad,

5) En la polimerización del metacrilato de metilo la estabilidad del catalizador

diacetil– bis(2-isopropil fenil imina) dibromuro de níquel (II) homogéneo y heterogéneo no se ve afectado por un aumento en la temperatura y,

6) Fue posible sintetizar un polietileno de baja densidad con los complejos preparados en condiciones de alta presión de etileno.

**Agradecimientos.** Este trabajo fue financiado por el CDCH de la UCV (Caracas, Venezuela) por su apoyo a través del proyecto B03-00-6059-2005.

### **BIBLIOGRAFÍA**

1. Oro L, Sola E “*Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*”. 1<sup>a</sup> edición, 2000
2. Ittel S, Johnson L, Brookhart M, *Chem.Rev.*, **100**, 1169 (2000)
3. AlObaidi F, Ye Z, Zhu S, *Polymer*, **45**, 6823 (2004)