

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO DIIMINA DE HIERRO (II) Y SEMIMETALOCENO DE TITANIO (IV) PARA SER USADOS COMO SISTEMAS HÍBRIDO Y SOPORTE EN ARCILLA MONTMORILLONITA CÁLCICA, PARA LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS NANOCOMPOSITOS DE ETILENO, ESTIRENO Y METIL METACRILATO.

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la Br. María Alejandra Camero Padilla, para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, Abril 2009

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO DIIMINA DE HIERRO (II) Y SEMIMETALOCENO DE TITANIO (IV) PARA SER USADOS COMO SISTEMAS HIBRIDO Y SOPORTE EN ARCILLA MONTMORILLONITA CÁLCICA, PARA LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS NANOCOMPOSITOS DE ETILENO, ESTIRENO Y METIL METACRILATO**. Presentado por la Br. María Alejandra Camero Padilla, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Prof. Carlos China

(Director)

Prof. Guillermo Arribas

(Jurado)

Prof. Carmelo Bolívar

(Jurado)

SIMBOLOGÍA

Ca-MMT: Arcilla Montmorillonita cálcica original.

Ca-MMT tt: Arcilla Montmorillonita cálcica tratada térmicamente.

N-MMT: Arcilla Montmorillonita modificada con sal de amonio.

N-MMT tt: Arcilla Montmorillonita modificada con sal de amonio, tratada térmicamente.

M-MMT: Arcilla Montmorillonita pre-tratada con MMAO.

Fe-MMT: Arcilla Montmorillonita con catalizador diimina de Fe soportado.

MMAO: Metilaluminoxano modificado.

MMA: Metilmetacrilato.

PE: Polietileno.

PMMA: Polimetilmetacrilato.

E-MMA: Copolímero etileno-metilmetacrilato.

PS: Poliestireno.

S-MMA: Copolímero estireno-metilmetacrilato.

IR (FTIR): Espectroscopía de Infrarrojo.

RMN ¹H: Resonancia magnética nuclear de protones.

RMN ¹³C: Resonancia magnética nuclear de carbono 13.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido.

TGA: Análisis termogravimétrico.

DRX: Difracción de Rayos X.

MET: Microscopía electrónica de transmisión.

Tg: Temperatura de transición vítrea

AGRADECIMIENTOS

...Ante todo a DIOS dueño de mi vida, por ser mi cimiento y fortaleza, por darme la sabiduría y paciencia sin la cuales no habría alcanzado este logro.

...A mi mami, no hay palabras que expresen mi agradecimiento hacia ti, no hay mayor ejemplo de amor y entrega absoluta, fortaleza y perseverancia. Eres mi modelo a seguir.

...A mi papi, por el amor inmenso, el apoyo y los consejos durante todo mi vida, por instarme a ser la mejor, por esperar lo mejor de mi y darme la confianza para creer en mi misma y lograr con éxito lo que me propongo.

...A mis hermanas y hermano, cuñados y a mi Adri, por creer en mi, por su apoyo, tolerancia, comprensión e inspiración, Victo y Jonathan mi ejemplo de independencia, Virgi y Nell el de constancia frente a las adversidades, Angelu , Mery y Adri el reflejo del amor de familia.

...A mi familia, por su apoyo y colaboración incondicional, el orgullo que expresan y la unión que nos caracteriza que me hace sentir plena.

...A Fabi, Gracias por ser mi amiga, hermana, compañera, gemela y (si definitivamente a veces madre), por la gran amistad que nos une, los momentos vividos, los consejos brindados, la calma en la desesperación, la complicidad y apoyo para lo que sea y las innumerables risas, lágrimas y alegrías compartidas; compañera de principio a fin!!.

...A mis amigos por las horas de estudio en las que nunca creí se pudiera disfrutar tanto (Fabi obvio que acá sigues incluida): Jesús, por sobreponer la amistad a las diferencias, por ser mi segundo tutor y pagar los favores recibidos, Jane, por las alegrías y tristezas (y complicidad) de las chicas polímero y ponerle rumba al laboratorio, Yudith, la prima que mas me hace reir y aun no entiendo porque se pica, pero que es ejemplo de aguante.

... A todos mis "tecno" y los infiltrados (Rorro y Daynellys) por todos los buenos momentos vividos, cumpleaños, bailes, papelitos y risas que nunca olvidaré, que hicieron amena mi vida universitaria y que espero se sigan multiplicando.

...A los hermanitos Peña, Diego por parecerse tanto a mi, su complicidad y amistad brindada, Manuel por la panadería a su manera.

...A los chicos polímero, por los buenos ratos y apoyo para seguir adelante.

...A mi tutor, Prof. Carlos China, por compartir su experiencia y sabiduría en su labor como mentor, y las “horas nalgas” con las que me he enriquecido.

... A mis jurados, Profesores: Guillermo Arribas y Carmelo Bolívar, por su interés, comprensión, recomendaciones y apoyo para llevar a término mi trabajo especial de grado.

...A los todos los profesores de la Facultad de Ciencias que a lo largo de la carrera aportaron su visión, sabiduría, experiencia, éxitos, fracasos y valiosas enseñanzas, logrando fortalecer mi amor por la Química. A la profe, Lola de Lima, por su colaboración y entrega en las consultas de elucidación. Al Prof. Juan Álvarez, por su paciencia y colaboración en el trabajo de hombres. A Edgar Cañizales, por su experticia y esmerada labor en el microscopio electrónico.

... A la ilustre Universidad Central de Venezuela, que nunca me defraudó y como “casa que vence las sombras” me brindó los medios para mi crecimiento y formación académica, ciudadana y moral.

...A ti mi Eze mío, quien ha llegado a mi vida justo a tiempo, a llenarla de poesía y amor, quien con su esencia, palabras y miradas me enamora cada día y me muero por seguir descubriendo, quien me ha brindado su apoyo llegando a ser mi sostén y mi razón.

...Y a todas aquellas personas que me han mostrado su aprecio, orgullo y preocupación, a quienes han colaborado de una manera u otra en el trabajo, aquellos que me han inspirado en alguna circunstancia o simplemente apoyado, extendiendo mi más sincero agradecimiento.

RESUMEN

En el presente trabajo se procedió a la síntesis y soporte del complejo 2,6-diacetil-piridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro, en arcilla montmorillonita cálcica modificada con una sal de amonio, a fin de estudiar su actividad catalítica en la síntesis de polímeros y copolímeros nanocompositos de etileno y metilmetacrilato. Se comparó la actividad catalítica del complejo soportado y el mismo en fase homogénea, así como estudios comparativos en los análisis térmicos e inflamabilidad realizados a los polímeros obtenidos en ambas fases. El complejo diimina de Fe presentó una mayor actividad en fase homogénea tanto para las homopolimerizaciones como para la reacción de copolimerización.

Los polímeros: polimetilmetacrilato y polietileno sintetizados en fase heterogénea fueron caracterizados mediante Microscopía electrónica de transmisión, determinándose una mezcla de los tres estados nanocompositos tactoíde, intercalado y exfoliado en cada uno de ellos. El polietileno nanocomposito resultó con mayor estabilidad térmica que el obtenido en fase homogénea, determinado a través de Análisis Termogravimétrico, así como una estructura con mayor tendencia cristalina según los resultados del análisis por Calorimetría diferencial de barrido y espectroscopía de Infrarrojo. Por otra parte, se determinó por medio de análisis de Resonancia Magnética nuclear de portones estructura atáctica del PMMA obtenido en fase homogénea, quien a su vez presentó una degradación térmica más lenta que la del PMMA obtenido con el catalizador soportado, según el análisis Termogravimétrico, sin embargo, el índice de inflamabilidad de este último, resultó mucho menor, determinado mediante pruebas a la llama de láminas del polímero. El copolímero etileno-MMA, resultó con una estructura diversa entre fracciones estadísticas (por las inserciones de PMMA) y otras cristalinas, lo que se derivó del análisis DSC.

Se logró la homopolimerización de poliestireno sindiotáctico con el complejo semimetaloceno sintetizado (pentametil)-ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro; donde la tacticidad fue determinada por los análisis de Calorimetría diferencial de barrido y Resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13. Además fue posible, la obtención del copolímero estireno-metilmacrilato mediante el uso del catalizador híbrido “diimina de Fe (II)- semimetaloceno Ti (IV)” previamente sintetizados, estudiándose la influencia de la temperatura en la actividad del catalizador híbrido, resultando una desactivación del complejo diimina de Fe a 50°C, obteniendo menos MMA en el copolímero. El copolímero S-MMA que fue separado en dos fracciones, soluble e insoluble en hexano, en la fracción insoluble se determinó mayor inserción de MMA en su estructura, según lo determinado por Resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13, además empleando como técnica de análisis Calorimetría diferencial de barrido se determinaron fragmentos de PS sindiotáctico, mientras que para la fracción soluble solo se determinó PS atáctico.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
II.1. Evolución de catalizadores en la polimerización de etileno y α -olefinas	5
II.2. Catalizadores de complejos α -diiminas de metales de transición tardíos.....	12
II.3. Mecanismo de reacción de los catalizadores α -diiminas de metales de transición tardíos.	15
II.3.1. Mecanismo de reacción de copolimerización de etileno con monómeros polares	20
II.4. Ligandos Tridentados	22
II.5. Soporte de Catalizadores	26
II.6. Polímeros Nanocompositos.....	30
II.6.1. Nanocompositos	30
II.6.1. Características de Polímeros Nanocompositos	30
II.6.2. Arcillas	35
II.6.2.1. Montmorillonita (MMT).....	36
II.6.3. Síntesis de polímeros nanocompositos.....	39
II.6.3.1. Intercalación de la arcilla	40
II.6.3.2. Polimerización “in-situ”	42
III. OBJETIVOS.....	44
III.1. Objetivo General	44
III.2. Objetivos Específicos.	44
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	46

IV.1. Materiales y Reactivos	46
IV.2. Equipos utilizados y Análisis Realizados.....	48
IV.3. Síntesis de Complejos	52
IV.3.1. Síntesis del complejo de Hierro tipo Diimina.....	52
IV.3.1.1. Síntesis del ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina).	52
IV.3.1.2. Síntesis del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro	53
IV.3.2. Síntesis del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.....	54
IV.3.2.1. Síntesis del intermediario Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienil-silano.....	54
IV.3.2.2. Síntesis del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.....	55
IV.4. Funcionalización de la arcilla Montmorillonita (Ca-MMT).....	56
IV.4.1. Método I	56
IV.4.2. Método II	56
IV.5. Intercalación del complejo α -diimina de Fe (II) en la N-MMT	57
IV.6. Reacciones de Polimerización	58
IV.6.1. Polimerización de etileno.....	58
IV.6.2. Polimerización de metilmetacrilato.....	59
IV.6.3. Copolimerización de etileno con metilmetacrilato.	59
IV.6.4. Polimerización de estireno.....	60
IV.6.5. Copolimerización de metilmetacrilato con estireno.	60
V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	61
V.1.1. Estudio de la síntesis del complejo α -diimina de Fe (II).	61
V.1.1.1. Análisis de la síntesis del ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina). 61	
V.1.1.2. Análisis de la síntesis del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro	64

V.1.2.1. Análisis de la síntesis del intermediario Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienilsilano.....	68
V.1.2.2. Análisis de la síntesis del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.....	69
V.2. Estudio de las arcillas Montmorillonita funcionalizadas con la sal amina cuaternaria $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	71
V.2.1. Caracterización por análisis Termogravimétrico (TGA) de las arcillas funcionalizadas.....	71
V.2.2. Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) de las arcillas funcionalizadas.....	73
V.2.3. Estudio del efecto del tratamiento térmico previo a la funcionalización de las arcillas con la sal de amina cuaternaria.....	75
V.3. Estudio de la Intercalación del complejo α -diimina de Fe (II) en la N-MMT.	76
V.4. Estudio de las Reacciones de Polimerización.	78
V.4.1. Polimerización de etileno.....	78
V.4.1.1. Caracterización de Polietileno.....	79
V.4.1.1.1. Análisis del Estudio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).	79
V.4.1.1.2. Análisis del Estudio Térmico (DSC).....	83
V.4.1.1.3. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).....	84
V.4.1.1.4. Análisis del Estudio de Difracción de Rayos X (DRX).....	85
V.4.2. Polimerización de Metilmetacrilato.....	88
V.4.2.1. Caracterización de Polimetilmetacrilato.....	90
V.4.2.1.1. Análisis del Estudio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).	90
V.4.2.1.2. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H).	93
V.4.2.1.3. Análisis del Estudio Térmico (DSC).....	96
V.4.2.1.4. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).....	97
V.4.2.1.4. Análisis del Estudio de Difracción de Rayos X (DRX).....	98

V.4.2.1.5. Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	99
V.4.2.1.6. Análisis del Estudio de inflamabilidad.	102
V.4.3. Copolimerización de etileno y metilmetacrilato.	104
V.4.3.1. Caracterización del copolímero etileno-metilmetacrilato (E-MMA).....	105
V.4.3.1.1. Análisis del Estudio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).	105
V.4.2.1.2. Análisis del Estudio Térmico (DSC).....	108
V.4.2.1.3. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).	110
V.4.1.1.4. Análisis del Estudio de Difracción de Rayos X (DRX).....	111
V.4.1.1.5. Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	113
V.4.4. Polimerización de estireno.....	116
V.4.4.1. Caracterización de Poliestireno.....	117
V.4.4.1.1. Análisis del Estudio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).	117
V.4.4.1.2. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹ H).	119
V.4.4.1.3. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ¹³ C).	120
V.4.4.1.4. Análisis del Estudio Térmico (DSC).....	123
V.4.4.1.5. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).	125
V.4.5. Copolimerización de estireno y metilmetacrilato (S-MMA).	126
V.4.5.1. Caracterización del copolímero estireno-metilmetacrilato.....	128
V.4.5.1.1. Análisis del Estudio Infrarrojo (IR).	128
V.4.5.1.2. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹ H).	133
V.4.5.1.3. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ¹³ C).	138
V.4.5.1.4. Análisis del Estudio Térmico (DSC).	144

V.4.5.1.5. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).....	147
VI. CONCLUSIONES.....	150
VII. RECOMENDACIONES.....	153
VIII. ANEXOS	154
VIII.1. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Protones y Carbono 13 (RMN ¹ H y C ¹³).	154
VIII.2. Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).	162
VIII.3. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido de polímeros y copolímeros.	163
VIII.4. Anexos de Patrones RX, TEM y Referencias.	172
IX. BIBLIOGRAFÍA.....	174
X. APÉNDICE	181
X.1. Cálculo de Rendimiento. (Ejemplo: Ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina) (PM= 397g/mol)).	181
X.2. Cálculo de Relación intercalada de Amina por gramo de amina Ca-MMT.....	181
X.3. Cálculo del espacio interlamina de arcillas con resultados de DRX.....	181
X.4. Cálculo de MMAO en tolueno utilizado para pre-tratamiento de arcillas según relación de Amina intercalada.....	182
X.5. Cálculo de Complejo diimina de Fe en tolueno utilizado en la intercalación de arcillas según relación de Amina intercalada.....	182
X.6. Cálculo de % Fe soportado en arcilla según resultados de EAA-llama.....	182
X.7. Cálculo de Arcilla pesada con 20 μ mol de complejo diimina de Fe soportados para polimerizaciones heterogéneas.....	183
X.8. Cálculo de preparación de suspensión de complejo catalizador en tolueno para polimerizaciones homogéneas.	183
X.9. Cálculo de actividad.	183
X.10. Cálculo de relación de inserción de monómeros en copolímero S-MMA.	184

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura general de catalizadores metalocénicos.	8
Figura 2. Estructura del complejo catalizador α -diimina de Níquel (II) reportado por Brookhart.	11
Figura 3. Reacción de copolimerización de etileno con metilacrilato.	14
Figura 4. Esquema de mecanismo de polimerización catalizado por complejos α -diimina de metales tardíos.	16
Figura 5. Mecanismo catalítico referido como “Cadena caminante”	19
Figura 6. Mecanismo de polimerización de monómeros polares.	22
Figura 7. Síntesis del ligando diimina.	24
Figura 8. Síntesis del complejo precatalizador.	24
Figura 9. Complejo de hierro con ligandos sustituidos con bromo.	25
Figura 10. Complejos α -diiminas de Níquel soportados sintetizados por Me ylin Chiu y Col.	28
Figura 11. Diferentes estados de dispersión de las nanopartículas en un nanocomposito.	31
Figura 12. Picos de aumento de calor para el poliestireno y sus tres nanocompositos	34
Figura 13. Representación de la estructura de la MMT.	37
Figura 14. Métodos de síntesis de polímeros nanocompositos.	40
Figura 15. Montaje usado para el secado de solventes.	48
Figura 16. Equipo IRFT Nexus 470 Thermo Nicolet (Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo)	48
Figura 17. Equipo JEOL superconducting magnet 270MHz. (Análisis RMN).....	49
Figura 18. Difractómetro de RX Bruker-AXS, modelo D8 Advance. 35kv *25mA	49
Figura 19. Equipo TGA 6 Perkin Elmer.	50
Figura 20. Equipo G.B.C, Modelo Avanta (Análisis EAA-llama).	50

Figura 21. Equipo JEOL JEM 2100 Electron Microscope (TEM). 250kV. Lámpara LaB ₆	51
Figura 22. Equipo DSC 7 Perkin Elmer.....	51
Figura 23. Espectro infrarrojo del ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina) y de los reactivos 2,6-diacetilpiridina y o-isopropilanilina.....	62
Figura 24. Espectro infrarrojo de 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina) y complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) hierro (II) bicloruro.....	66
Figura 25. Termogramas de la sal de amonio empleada y las arcillas originales y funcionalizadas con y sin tratamiento térmico previo.	72
Figura 26. Difractogramas de las arcillas originales y funcionalizadas con y sin tratamiento térmico previo.	74
Figura 27. Termogramas de las arcillas M-MMT, Fe-MMT y Ligando α -diimina.	77
Figura 28. Espectros IR de PE obtenido en fase homogénea y heterogénea.....	80
Figura 29. Termogramas de polietileno obtenido en fase heterogénea y homogénea.....	85
Figura 30. Difractogramas de PE nanocomposito, Ca-MMT y N-MMT.	86
Figura 31. Espectros IR de PMMA obtenido en fase heterogénea y homogénea.....	90
Figura 32. Espectro RMN ¹ H del PMMA sintetizado en fase homogénea.....	93
Figura 33. Estructura de PMMA.	94
Figura 34. Termogramas de PMMA sintetizados en fase heterogéneas y homogéneas.	97
Figura 35. Difractogramas de PMMA nanocomposito, Ca-MMT y N-MMT.	98
Figura 36. Análisis TEM de PMMA nanocompuesto. (a, b, c, d: Micrografías de diferentes cortes a escala de 20nm. 1,2,3: Acercamiento y filtrado de puntos de difracción de luz con FFT con respectivos histograma para medida de distancia interlaminar).	100
Figura 37. PMMA homogéneo en proceso de inflamación. (1: Lámina de PMMA, 2:PMMA encendido inmediato, 3: Gota en llama de PMMA (20seg de inicio de inflamación), 4: PMMA aun encendido (25 seg), 5: Final de inflamación (30seg)).	102
Figura 38. PMMA heterogéneo en proceso de inflamación. (1: Lámina de PMMA, 2: PMMA encendido (3er intento), 3: PMMA apagado (1seg de inicio de inflamación), 4: PMMA fundido).....	103

Figura 39. Espectros IR de copolímero E-MMA, PE y PMMA sintetizados en fase heterogénea.	105
Figura 40. DSC de copolímero E-MMA.	109
Figura 41. Termogramas de copolímero etileno-metilmetacrilato y homopolímeros en fase heterogénea.	111
Figura 42. Difractogramas de Copolímero E-MMA nanocomposito, Ca-MMT y N-MMT.....	112
Figura 43. Análisis TEM de E-MMA nanocompuesto. (a y b: Micrografías de diferentes cortes a escala de 20nm con acercamientos y filtrado de puntos de difracción de luz con FFT con respectivos histograma para medida de distancia interlamina 1, 2 y 3)	114
Figura 44. Análisis TEM de E-MMA nanocompuesto. (a, b y c: Micrografías de diferentes cortes y escalas).	115
Figura 45. Espectro IR de poliestireno.	117
Figura 46. Espectro RMN ^1H del poliestireno.	121
Figura 47. Curvas de calentamiento y enfriamiento de análisis DSC de poliestireno (Acercamiento 227-300 °C).	124
Figura 48. Termograma de poliestireno.	126
Figura 49. Espectro IR de las fracciones f1 y f2 de copolímero S-MMA, sintetizado a 25 °C. ...	129
Figura 50. Espectro IR de las fracciones f1 y f2 de copolímero S-MMA, sintetizado a 50 °C. ...	131
Figura 51. Espectros RMN ^1H de las fracciones insoluble y soluble en hexano (f1 y f2) del copolímero S-MMA.	134
Figura 52. Espectros RMN ^{13}C de las fracciones insoluble y soluble en hexano (f1 y f2) del copolímero S-MMA.	139
Figura 53. Termogramas de PMMA, PS y las fracciones insolubles (f1) y solubles (f2) en hexano del copolímero S-MMA a 25 y 50 °C.	148
Figura 54. Espectro RMN ^1H de Ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina).....	154
Figura 55. Espectro RMN ^1H del complejo intermediario Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienilsilano.	155
Figura 56. Espectro RMN ^1H del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.	156

Figura 57. Espectro RMN ¹ H de Poliestireno.	157
Figura 58. Espectro RMN ¹ H de fracción insoluble en hexano (f1) de copolímero.....	158
Figura 59. Espectro RMN ¹ H de fracción soluble en hexano (f2) de copolímero	159
Figura 60. Espectro RMN ¹³ C de fracción insoluble en hexano (f1) de copolímero	160
Figura 61. Espectro RMN ¹³ C de fracción soluble en hexano (f2) de copolímero	161
Figura 62. Espectro IR de Arcilla N-MMT.	162
Figura 63. DSC de polietileno obtenido en fase homogénea.....	163
Figura 64. DSC de polietileno obtenido en fase heterogénea.	163
Figura 65. DSC de PMMA obtenido en homogénea.....	164
Figura 66. DSC de PMMA obtenido en fase heterogénea.....	164
Figura 67. DSC de polietileno extraído del copolímero E-MMA nanocomposito con lavados de decalina a 135 °C.	165
Figura 68. DSC de polimetilmetacrilato extraído del copolímero E-MMA nanocomposito con lavados de cloroformo.....	165
Figura 69. DSC de poliestireno.	166
Figura 70. DSC de fracción insoluble (f1) 25 °C de copolímero S-MMA. (Calentamiento entre 85-105 °C).....	166
Figura 71. DSC de fracción insoluble (f1) 25 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento entre 130-180 °C).	167
Figura 72. DSC de fracción insoluble (f1) 25 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento entre 280-290 °C).....	167
Figura 73. DSC de fracción insoluble (f1) 25 °C de copolímero S-MMA (Enfriamiento entre 280-290 °C).	168
Figura 74. DSC de fracción insoluble (f1) 50 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento entre 85-108 °C).....	168
Figura 75. DSC de fracción insoluble (f1) 50 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento y Enfriamiento entre 280-298 °C).	169

Figura 76. DSC de fracción soluble (f2) 25 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento entre 75-97 °C).....	169
Figura 77. DSC de fracción soluble (f2) 25 °C de copolímero S-MMA. (Calentamiento y Enfriamiento entre 230-300 °C).	170
Figura 78. DSC de fracción soluble (f2) 50 °C de copolímero S-MMA. (Calentamiento entre 84-102 °C).....	170
Figura 79. DSC de fracción soluble (f2) 50 °C de copolímero S-MMA. (Calentamiento 121-300 °C).	171
Figura 80. DSC de fracción soluble (f2) 50 °C de copolímero S-MMA. (Enfriamiento entre 200-300 °C).....	171
Figura 81. Patrón DRX de referencia de Polietileno.....	172
Figura 82. Mezcla de arcilla Ca-MMT pilareada con oligómero de aluminio. ⁸⁴	172
Figura 83. Micrografía PMMA nanocomposito con acercamiento y cálculo de distancia interlaminar de la arcilla intercalada con polímero.	173

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de formación del ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina)...	52
Esquema 2. Formación del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro.....	53
Esquema 3. Reacción de formación del intermediario Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienilsilano.	54
Esquema 4. Reacción de formación del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (II) tricloruro.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de las reacciones de polimerización de estireno para la obtención de polímeros nanocompositos mediante el soporte de catalizadores α -diiminas de níquel en arcilla montmorillonita funcionalizada.....	29
Tabla 2. Agentes desecantes empleados en el tratamiento de solventes y/o reactivos.....	47
Tabla 3. Asignaciones de las bandas observadas en el espectro IR del ligando α - diimina.....	63
Tabla 4. Asignaciones de las señales observadas en el espectro de RMN H^1 del ligando α - diimina.....	64
Tabla 5. Asignaciones de las bandas observadas en el espectro IR del complejo α - diimina de Fe.....	67
Tabla 6. Asignaciones de las señales observadas en el espectro RMN H^1 del intermediario Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienilsilano.....	69
Tabla 7. Asignación de las señales observadas en el espectro H^1 RMN del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.....	70
Tabla 8. Cantidades relativas de Agua y Sal de amonio en las arcillas Ca-MMT y N-MMT, determinadas según pérdidas de peso y expresadas en % p/p y relación mmol/g. Arcilla.	73
Tabla 9. Distancia interlaminar de las arcillas determinada por DRX.....	74
Tabla 10. Determinación por EAA-llama de Si, Al y Fe de N-MMT y Fe-MMT.....	77
Tabla 11. Resultados de reacciones de polimerización de etileno.....	78
Tabla 12. Asignación de las bandas observadas en los espectros IR de PE obtenido en fase homogénea y en heterogénea.....	81
Tabla 13. Resultados del análisis térmico de polietilenos sintetizados.....	83
Tabla 14. Distancia interlaminar de las arcillas Ca-MMT, N-MMT y PE heterogéneo.....	86
Tabla 15. Resultados de reacciones de polimerización de MMA.....	89
Tabla 16. Asignación de las bandas observadas en los espectros IR de PMMA obtenido en fase homogénea y heterogénea.....	92
Tabla 17. Asignaciones de las señales observadas en el espectro RMN 1H del PMMA sintetizado en fase homogénea.....	95

Tabla 18. Resultados del análisis térmico de PMMA sintetizados.....	96
Tabla 19. Distancia interlaminar de las arcillas Ca-MMT, N-MMT y PMMA heterogéneo.....	99
Tabla 20. Resultados de reacción de copolimerización de etileno y metilmetacrilato.....	104
Tabla 21. Asignación de las bandas observadas en el espectros IR del copolímero E-MMA sintetizado en fase heterogénea.....	107
Tabla 22. Análisis térmico del copolímero E-MMA y los homopolímeros extraídos.....	110
Tabla 23. Distancia interlaminar de las arcillas Ca-MMT, N-MMT y Copolímero E-MMA heterogéneo.....	112
Tabla 24. Resultados de reacciones de polimerización de estireno.....	116
Tabla 25. Asignación de las bandas observadas en el espectro IR del poliestireno.....	118
Tabla 26. Asignaciones de las señales observadas en el espectro RMN ¹ H del poliestireno. .	120
Tabla 27. Asignaciones de las señales observadas en el espectro RMN ¹³ C del poliestireno.	122
Tabla 28. Análisis térmico de poliestireno.....	125
Tabla 29. Resultados de reacción de copolimerización de estireno y metilmetacrilato.....	127
Tabla 30. Asignación de las bandas observadas en el espectro IR de las fracciones f1 y f2 de copolímero S-MMA, sintetizado a 25 °C.....	130
Tabla 31. Asignación de las bandas observadas en el espectro IR de las fracciones f1 y f2 de copolímero S-MMA, sintetizado a 50 °C.....	132
Tabla 32. Asignaciones de las señales observadas en los espectros RMN H ¹ de las fracciones f1 y f2 del copolímero S-MMA.....	136
Tabla 33. Relación de inserción metilmetacrilato/estireno en las fracciones f1 y f2 del copolímero S-MMA, según RMN H ¹	137
Tabla 34. Asignaciones de las señales observadas en los espectros RMN ¹³ C de las fracciones f1 y f2 del copolímero S-MMA.....	141
Tabla 35. Relación de inserción metilmetacrilato/estireno en las fracciones f1 y f2 del copolímero S-MMA, según RMN ¹³ C.....	144
Tabla 36. Análisis térmico de las fracciones insolubles (f1) y solubles (f2) en hexano del copolímero estireno-metilmetacrilato a 25 y 50 °C.....	145

I. INTRODUCCIÓN

La síntesis de poliolefinas es una industria multibillonaria con una producción mundial en exceso de 160 billones de libras al año, donde solamente la producción de polietileno cubre 100 billones de libras. A pesar del tamaño y la naturaleza de negocio, la producción de poliolefinas es el segmento de la industria de polímero de más rápido crecimiento.^{1, 2} Aunque ha pasado casi medio siglo desde el inicio de la comercialización de polietileno, la industria de las poliolefinas sigue siendo altamente impulsada por la tecnología.³

Desde el descubrimiento de los catalizadores Ziegler- Natta, han ocurrido enormes avances en el área de diseño de catalizadores para polimerización, éstos evolucionaron dando un giro de suma importancia en la polimerización de olefinas con la introducción de catalizadores tipo metallocenos.

La introducción de los catalizadores homogéneos tipo metallocenos conocidos como catalizadores *de "sitio único"*, han supuesto una innovación relevante en el campo de la obtención de poliolefinas ya que los catalizadores metallocénicos permiten un alto control estereoquímico de la cadena creciente, debido a la simetría del complejo organometálico. Al variar la simetría del complejo, se pueden obtener polímeros con diferentes microestructuras, reflejándose en cambios de las propiedades físicas y mecánicas del material,⁴ además conducen a bajas polidispersidades e incorporaciones de co-monómeros de α -olefinas mucho más uniformes que las obtenidas por catalizadores Ziegler-Natta convencionales.

Los catalizadores metalocénicos han sido utilizados para producir poliolefinas comercialmente desde 1991. Los metales más comúnmente utilizados como centros metálicos en los catalizadores metalocénicos para la polimerización de olefinas son: Zr, Ti y Hf, en ese orden, conocidos como metales de transición tempranos. Mientras que el auge de este tipo de catalizador con metales de transición tardíos (Ni, Pd, Fe y Co) a fin de emplear las ventajas que ofrecen, como baja oxofilicidad y la gran tolerancia a los grupos polares funcionales, se vió retardado al exhibir bajas actividades para la inserción de la olefina en relación con los catalizadores de metales tempranos. Sin embargo, el interés en los metales de transición tardíos se ha retomado nuevamente, con el reporte de complejos de Ni y Pd y en los últimos años de Fe, con ligandos tipo diiminas multidentadas, como catalizadores a base de metales de transición tardíos. Brookhart y Col. logran la homopolimerización e incluso copolimerización de olefinas con monómeros polares con elevados pesos moleculares, controlando este factor por medio del cambio en los sustituyentes de los grupos arilos de los ligandos con los cuales se crean los catalizadores.⁵

La obtención de polietileno y poliolefinas lineales y ramificados, conjuntamente con la capacidad de controlar la extensión de las ramificaciones y el peso molecular, así como el logro de los copolímeros con monómeros polares, ha hecho de estos catalizadores una interesante opción en el mercado debido a la importancia que poseen estos polímeros. El polietileno, con infinidad de usos, es también el más barato, siendo uno de los plásticos más comunes evidenciado con tan alta producción mundial.

Las tres principales clases de polietileno son descritas bajo las siglas: HDPE, LDPE y LLDPE.⁶ Polietileno de alta densidad (HDPE) es un homopolímero de etileno lineal y semicristalino (T_m : 135 °C). El polietileno lineal de baja densidad (PELBD) es un copolímero estadístico de etileno y α -olefinas. El polietileno de baja densidad (PEBD), es un polietileno ramificado obtenido a altas temperaturas y altas presiones a través de un proceso vía radical libre. Existen otros copolímeros de etileno con monómeros polares, tales como, metilmetacrilato, ácido metacrílico y acetato de vinilo que también son comercialmente muy importantes.⁷

Sin embargo estos materiales en general presentan ciertas desventajas para diferentes aplicaciones, entre ellas: malas propiedades termomecánicas, resistencia al desgaste por frotación y la baja temperatura continua de trabajo, comparada con algunos metales y cerámicas. Estas desventajas pueden mejorarse con la formación de copolímeros o terpolímeros, a fin de que cada monómero imparta una o todas sus propiedades al material.⁸ Como por ejemplo, el uso de polimezclas: polietileno-poliestireno o el reforzamiento del etileno al copolimerizar con metacrilato de metilo ya que la resistencia a la tracción de este último llega hasta las 10000 psi, así mismo sus temperaturas de flexión térmica son mayores de 90° C por lo que pueden aprovecharse las calidades resistentes al calor de poli metacrilato de metilo.

Es así, como debido a las numerosas aplicaciones de los polímeros y con la finalidad de desarrollar propiedades específicas conforme a sus usos, se ha desarrollado también la nanotecnología en este campo. Los más recientes trabajos en el área de polímeros, se centran en la obtención de mejores propiedades de los polímeros convencionales, mediante la adición de nanopartículas en su estructura, resultando así, los llamados polímeros nanocompositos. Estos últimos tienen

propiedades superiores y pueden ser sintetizados empleando métodos simples y económicos.⁹ Entre las técnicas empleadas se encuentra la adición de nanopartículas de arcilla a los polímeros, lo que produce mejoras no solo en las propiedades mecánicas sino también en la estabilidad térmica, pueden llegar a ser materiales electroactivos, ofrecen extraordinaria relación resistencia/masa y también se observa un decrecimiento en la inflamabilidad del material.¹⁰

El estudio de los nanocompositos, se ha llevado a cabo con la creación de nuevos nanocompositos polímeros-arcilla y copolímeros-arcilla, utilizando nuevos catalizadores, como los complejos tipo diimina soportados, para de esta manera sumar los beneficios de control de crecimiento que estos brindan; además se han investigado mejores métodos de síntesis de estos materiales. Innovando en este campo en crecimiento ya que existen muy pocos trabajos de complejos diiminas de metales soportadas en arcillas.

En este trabajo, nos hemos propuesto tanto la síntesis de polímeros y copolímeros nanocompositos de etileno y metilmetacrilato, en fase homogénea y heterogénea, a partir de un catalizador tipo diimina de hierro, soportado en arcillas modificadas, comparando y determinando actividades catalíticas y ventajas entre el material polimérico obtenido en ambas fases; como, copolímeros de estireno y metilmetacrilato en fase homogénea con un sistema catalizador híbrido diimina de hierro-semimetaloceno de titanio; con la finalidad de sumar los beneficios que suponen ambos complejos catalíticos y características particulares de los homopolímeros.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1. Evolución de catalizadores en la polimerización de etileno y α -olefinas

Los trabajos en la polimerización estereoespecífica de olefinas por Karl Ziegler en Alemania y por Giulio Natta en Italia^{11,12}, tuvieron un notable impacto en el área académica y científica de la química macromolecular y en el gran desarrollo de la industria de los polímeros. Desde 1955 los catalizadores del tipo Ziegler-Natta han sido objeto de una enorme cantidad de estudios químicos, de investigación y aplicación, con lo que se han producido numerosos avances en estudios de nuevos sistemas catalíticos.

La primera generación de catalizadores industrialmente comerciales, se debió a la ampliación del trabajo pionero de Natta^{1,12}, sobre la relación entre la estructura cristalina de los cloruros de titanio con la actividad general y la selectividad de los catalizadores. Natta y sus colaboradores descubrieron la estereoselectividad observada en el sistema catalítico de TiCl_3 , utilizando dietilaluminio como cocatalizador; y además encontraron que sólo tres modificaciones estructurales (denominadas α , γ , δ), de los cuatro posibles para TiCl_3 (α , β , γ y δ), resultaban altamente estereoselectivos. Desde 1964 se añadió al catalizador una base de Lewis, esencialmente con el fin de mejorar la estereoregularidad del polímero. Probablemente, la primera patente pertenece a Montecatini para un sistema catalítico compuesto por $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ y piridina.¹³ La adición de una base de Lewis es una "estrategia química", basada en el conocimiento de la química de coordinación. Sin embargo, la mayor estereoespecificidad lograda no se correspondía a un aumento similar en la actividad.¹⁴ Así, una variedad de agentes complejantes han sido utilizados y "la mayoría de las sociedades comerciales tiene su propia receta para la modificación del catalizador con bases de Lewis".¹³

Un verdadero progreso se obtuvo más tarde, cuando Solvay¹⁵ presentó la segunda generación de catalizadores. En este caso, el paso decisivo hacia el aumento de la actividad se realizó a raíz de un procedimiento de la química del estado sólido: la transformación del β -TiCl₃ en la forma estereoselectiva δ -TiCl₃ a bajas temperaturas (<100 °C) en presencia de TiCl₄, quien actúa como un catalizador para el cambio de fase. La reducción de la temperatura de 160-200 °C a 65 °C impidió el crecimiento de las partículas del catalizador.¹⁵ Este tipo de innovación aumentó la actividad de los catalizadores en un factor de 5 y su estereospecificidad mucho más, de modo que se logró omitir la eliminación de la fracción de polímero atáctico en el producto final. Es importante destacar que el éxito de los catalizadores de segunda generación, se debió a la nueva morfología de las partículas de catalizador. Eran más pequeños y por medio de un tratamiento previo con éter (para extraer AlCl₃), se obtuvo una matriz porosa.

La morfología de las partículas de catalizadores Ziegler-Natta es un tema muy delicado desde el punto de vista industrial. De hecho, las propiedades morfológicas de las partículas de polímero resultante dependerán de las de las partículas de catalizador. Se trata de un proceso de réplica: un catalizador de partículas esféricas proporciona un crecimiento (mucho mayor) de partículas esféricas de polímeros.¹⁶

Los inicios de la tercera generación de catalizadores, comenzaron en 1960, cuando la empresa Shell patentó un sistema catalítico para la polimerización de propileno utilizando TiCl₄ soportado por MgCl₂. Un decisivo avance se logró en 1968, cuando Montecatini y Mitsui independientemente reportaron catalizadores preparados a partir de TiCl₄, MgCl₂ y un donante de electrones, activados por una mezcla de triálquilaluminio con otro donante de electrones. La preparación de los complejos catalíticos y el soporte de los mismos marcó un papel determinante en la ciencia de los materiales, aun mayor papel que el descubrimiento del proceso de réplica por Galli. El

uso de los catalizadores de tercera generación incrementó 50 veces la actividad, de modo que la eliminación de los restos de catalizador del producto final no fue necesaria.

La cuarta generación de catalizadores, que ha evolucionado hacia un éxito industrial, utiliza compuestos metalocénicos por primera vez desarrollados por Natta¹⁷ y Breslow¹⁸ en 1957, quienes reemplazaron el cloruro del metal de transición del sistema catalítico Ziegler-Natta por derivados ciclopentadienilos, obteniendo compuestos bis(ciclopentadienilos)Titanio(IV) que fueron usados para estudios mecanísticos.

El desarrollo de la cuarta generación de catalizadores es muy interesante, porque es “accidental”. Kaminsky y sus colaboradores poseían conocimiento de la formación de metil aluminoxano (MAO), como producto de la reacción del trietilaluminio con agua. Por lo que deciden utilizar este producto oligomérico como cocatalizador de complejos homogéneos metaloceno; descubriendo un incremento significativo de la actividad catalítica de estos sistemas.¹⁹ El éxito de los sistemas metalocénicos activados con MAO, radica en que presentan un alto control de la estereoquímica de la cadena creciente debido a la simetría del complejo organometálico, propiedad por la que se conoce como catalizadores *de “sitio único”*. Al variar la simetría del complejo, se pueden obtener polímeros con cambios en su microestructura, reflejándose en cambios de las propiedades físicas y mecánicas del material.²⁰

Los catalizadores metalocénicos se caracterizan por una estructura típica de un átomo central metal de transición temprano (Zr, Ti o Hf) impedido estéricamente entre ligandos aniónicos ciclopentadienil, fluorenil o indenil; tal como se esquematiza en la figura 1, donde M es el metal de transición; A es un átomo opcional que sirve como puente entre los ligandos; R es un grupo alquilo, H o hidrocarburo y X es un halógeno o un grupo alquilo.

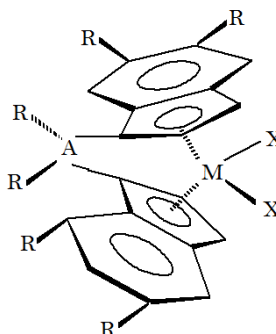


Figura 1. Estructura general de catalizadores metallocénicos.

Aunque la catálisis basada en los metallocenos es marcadamente diferente a los métodos de catálisis utilizados en generaciones anteriores. Por ejemplo, su naturaleza homogénea conduce a bajas polidispersidades e incorporaciones de co-monómeros de α -olefinas mucho más uniformes que las obtenidas por catalizadores Ziegler-Natta. Las mejoras en las propiedades del polímero producidas por metallocenos, usualmente llevan a mayores costos, por lo que la penetración en el mercado no ha sido tan grande como fue previsto originalmente.^{21, 22}

Aunado a esto, la alta oxofilicidad de los catalizadores de metales de transición temprana (Titanio, Zirconio y Cromo) causa su envenenamiento por la mayoría de las olefinas funcionalizadas, particularmente por los co-monómeros polares comercialmente disponibles ya que se ancla el heteroátomo del monómero polar al catalizador, ocupando el sitio vacante necesario para la polimerización.²³

Aunque, hay ejemplos de copolimerizaciones con ácidos de Lewis incorporados en el sistema de polimerización para proteger la funcionalidad polar a través de formación del complejo.^{24, 25} La mayoría de los copolímeros de olefinas funcionalizadas con etileno siguen siendo producidas para mercados a grandes escala por polimerización vía radical libre.²⁶

Sin embargo, se ha mejorado el proceso utilizando catalizadores híbridos, una mezcla de dos precursores catalíticos en la reacción de polimerización, obteniendo así, polímeros con diferentes propiedades y de gran variedad de pesos moleculares, comparados con los obtenidos al utilizar los catalizadores por separado. Se comienza a hablar de catalizadores híbridos en el área de polímeros en 1998, con el estudio de Cho *et al*²⁷, quienes combinan catalizadores metallocénicos con sistemas Ziegler- Natta soportados por $MgCl_2$, obteniendo polímeros de alto peso molecular y amplia distribución de pesos moleculares, donde cada cualidad es aportada por cada especie de catalizador, lo que sugiere la actuación del catalizador híbrido: cada catalizador actúa como un sitio activo individual en el soporte. Este estudio da inicio a una serie de investigaciones, en la que se combinan las propiedades de diferentes catalizadores de propiedades conocidas, a fin de manipular las características de los polímeros obtenidos. Tal como Beigzadeh, Soares y Duever en 1999,²⁸ quienes al combinar catalizadores metallocénicos de Titanio y Zirconio, logran el control de la longitud de las cadenas ramificadas con la variación en la relación de los catalizadores en el reactor.

Sin embargo, la baja oxofilicidad y la presumida mayor tolerancia a los grupos funcionales de los metales de transición tardíos, respecto a los metales tempranos, provocó el desarrollo de catalizadores para la copolimerización de etileno con otros comonomeros. En contraste con la riqueza de información que describen en las

polimerizaciones de olefinas basadas en metales de transición tempranos, hasta hace poco, hubo relativamente pocos informes de los catalizadores de metales de transición tardía para la polimerización de etileno y α -olefinas. Debido a que tales catalizadores, generalmente mostraron actividades reducidas para la inserción de olefinas con respecto a los catalizadores de metales tempranos y la β -hidruro eliminación normalmente compite con el crecimiento de cadena, resultando en la formación de los dímeros u oligómeros.²⁹

Los oligómeros de etileno y α -olefinas en el rango de C_6 - C_{20} producidos por los catalizadores de metales de transición tardíos se han utilizado en la preparación de detergentes, plastificantes y otros fines químicos, así como los co-monómeros para la síntesis de polietileno de baja densidad.

Keim fue el pionero en el desarrollo de los catalizadores de Ni(II) solubles para la oligomerización de etileno, que es la base del proceso comercial SHOP (Shell Higher Olefin Process).^{30,31} Estos catalizadores contienen ligandos bidentados fósforo/oxígeno y muestran alta selectividad para α -olefina.³¹ Keim demostró la alta influencia de la estructura del catalizador en la actividad y selectividad.³² Así mismo, Murray reportó nuevos sulfatos órgano-fósforos de níquel incrementando la actividad relativa comparando con SHOP.^{33, 34}

En el año 2000 una investigación a cargo de Kunrath, de Souza y Casagrande Jr.³⁵, logra la síntesis y caracterización de polietileno preparado a partir de mezclas de diferentes relaciones de complejos de Níquel y Titanio con ligandos nitrogenados activados con MAO como catalizadores, con diferentes propiedades, ramificaciones y distribución de los pesos moleculares al variar la relación de ambos precursores catalíticos. Hallazgo importante de este estudio, es que logran establecer que la actividad no se correlaciona linealmente con la relación de los catalizadores, lo que

indica que ambos precursores catalíticos trabajan independientemente y la mayor actividad se obtiene con la mayor proporción del catalizador con el que el efecto sinérgico del metal es mayor.

Brookhart y colaboradores en 1995, actualizaron el área de los catalizadores de metales tardíos cuando reportaron una familia de nuevos sistemas catalíticos catiónicos α -diiminas de Pd(II) y Ni(II) como se muestra en la figura 2, del tipo $(ArN=C(R)-C(R)=NAr)M-CH_3^+$, los cuales han emergido como una promisoriosa alternativa a los sistema Ziegler-Natta y a los catalizadores tipo metalloceno para la polimerización de olefinas. Con dichos catalizadores se logró obtener polímeros de etileno, α -olefinas y ciclo olefinas con altos pesos moleculares, así como, copolímeros de olefinas no polares con una gran variedad de olefinas funcionalizadas.³⁶

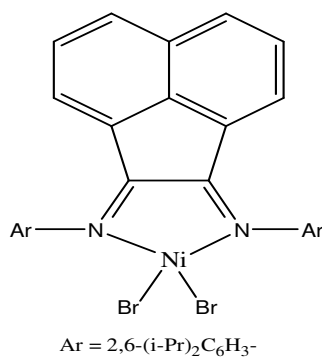


Figura 2. Estructura del complejo catalizador α -diimina de Níquel (II) reportado por Brookhart.

II.2. Catalizadores de complejos α -diiminas de metales de transición tardíos.

Brookhart inicia la nueva etapa en los catalizadores de metales tardíos con el desarrollo de complejos α -diiminas de Ni (II) y Pd (II) como complejos metil catiónicos con sustituyentes voluminosos incorporados al ligando diimina. Las reacciones de polimerización con el éter aducto Pd (II) de etileno, propileno y 1-hexeno resultaron en la formación de polímeros de alto peso molecular y fueron aislados como sólidos amorfos. El espectro de RMN C^{13} de este polietileno indicó extensas ramificaciones a lo largo de la cadena principal al azar y de longitudes variables, incluso con más ramificaciones que el polietileno de baja densidad. Mientras que el polietileno producido por el catalizador de Ni (II) resultó de lineal a moderadamente ramificado, donde las ramificaciones eran metilos, pero igualmente con altos pesos moleculares.³⁶

Las características que llaman la atención de estos sistemas al ser reportados son:

1. Alta electrofilicidad de los centros catiónicos de Níquel y Paladio, que se refleja en una rápida velocidad de inserción de la olefina.
2. El uso de α -diiminas como ligandos estéricamente voluminosos, favoreciendo la inserción sobre la reacción de transferencia de cadena. A diferencia, la mayoría de los catalizadores de los metales tardíos la transferencia de la cadena en estos sistemas α -diiminas es bastante lenta, relativo a la propagación de la cadena y así se obtiene un polímero de alto peso molecular.

3. El uso de contraiones no coordinantes o el uso de reactivos que producen contraiones no coordinantes, de manera que se provee un sitio accesible de coordinación para la siguiente molécula de olefina.³⁷

La importancia de los resultados reportados por Brookhart en esta oportunidad, se resumen en la obtención de los altos peso moleculares en los polímeros de etileno y α -olefinas como consecuencia de la lenta transferencia de cadena con relación a la propagación por el impedimento axial de los orto-sustituyentes del anillo aromático voluminoso del ligando diimina, así como la capacidad de producir polietileno altamente ramificado sin la adición de ningún co-monómero durante la polimerización. Esta habilidad para formar polímeros con tales niveles de ramificaciones a partir de etileno sin presencia de co-monómero no tiene precedente.³⁸

La versatilidad de los sistemas α -diiminas de metales tardíos aumenta, cuando en busca del control en la extensión de ramificaciones, más adelante se procede a eliminar el impedimento estérico en el catalizador de Ni(II) a fin de favorecer ahora la propagación de cadena en vez del crecimiento, aunque con esto se sacrificaba la obtención de altos pesos moleculares, obteniendo oligómeros selectivos a la polimerización de α -olefinas mucho más lineales, encontrando que al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de transferencia de cadena en relación a la propagación y que la selectividad a la α -olefina depende de la concentración de etileno ya que aumenta la transferencia de cadena.³⁹

Así mismo, Brookhart y colaboradores conjuntamente con Dupont, continúan enfocados en el desarrollo de estos sistemas y más adelante reportan copolímeros acrilato-etileno de alto peso molecular a partir de catalizadores de Pd(II)⁴⁰ motivados por la marcada baja oxofilicidad de estos complejos a base de metales de transición

tardíos con la incorporación de grupos voluminosos en las diiminas que bloquean el intercambio asociativo de la olefina y retardan la transferencia de cadena.

La tolerancia a los grupos funcionales, por parte de estos sistemas catalíticos, es extendida a los co-monómeros con funcionalidad polar. Por lo que los mismos han sido utilizados en la catálisis de copolímeros de etileno y α -olefinas con grupos funcionales, aunque los rendimientos de los copolímeros son menores en comparación con la formación de sus homopolímeros.

Con los complejos catiónicos α -diiminas de paladio se ha producido copolímeros estadísticos de alto peso molecular. Mientras que los copolímeros obtenidos con catalizadores de níquel, con bajas concentraciones de metilacrilato produce copolímeros relativamente lineales, con bajos niveles de co-monómero incorporado.⁴¹ La fracción de acrilato incorporada es directamente proporcional a su concentración en el medio de reacción. Los grupos ésteres fueron encontrados en las terminaciones de las ramificaciones como se muestra en la figura 3.

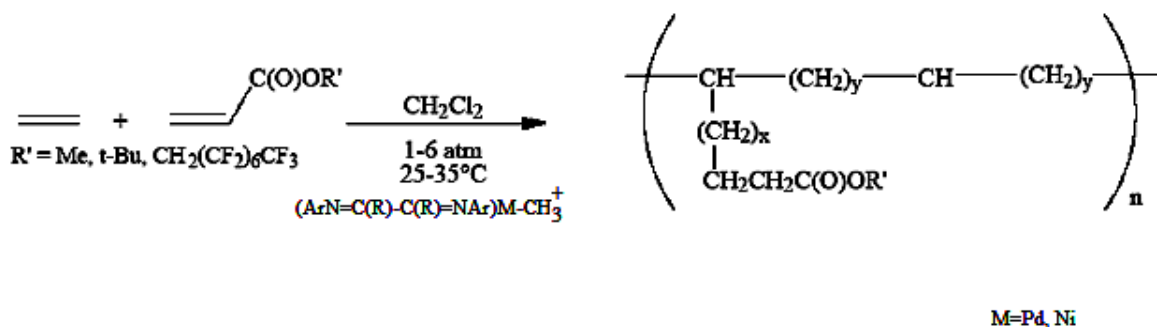


Figura 3. Reacción de copolimerización de etileno con metilacrilato.

Las actividades mostradas por estos sistemas catalíticos han llamado también la atención, dado que exhiben altas actividades, incluso comparables con las presentadas por los catalizadores metalocénicos.⁴²

Conjuntamente con las altas actividades que exhiben los complejos α -diiminas de metales tardíos orto-arilsustituídos, estos son deseables en las aplicaciones comerciales debido que es posible variar la micro-estructura del polímero cambiando los grupos voluminosos del catalizador, presión o temperatura. Así, con solo variar estos parámetros es posible diseñar el producto deseado ya sea un material lineal ó ramificado.

Las estructuras ramificadas confieren al polímero propiedades únicas. Por ejemplo, la topología de los polietilenos varía de lineal con moderada ramificación a estructuras altamente ramificadas que se traducen en materiales con propiedades de elastoméricos, semicristalinos a aceites hiperamificados. El control topológico mostrado por los catalizadores de complejos α -diiminas de metales tardíos puede ser atribuido al mecanismo catalítico referido como “cadena caminante” descrito en la sección siguiente.⁴³

II.3. Mecanismo de reacción de los catalizadores α -diiminas de metales de transición tardíos.

La mayoría de los trabajos mecanísticos y teóricos publicados hasta la fecha han sido dirigidos a los complejos α -diimina de níquel y paladio. Donde el esquema

general de la polimerización con las diferentes rutas de crecimiento o propagación de cadena, que conllevan al polímero lineal o ramificado, es mostrado en la figura 4.

El mecanismo de reacción explica como la competencia de la β -hidruro eliminación seguida de la reinserción 2,1 o de la transferencia de cadena, es lo que produce el polietileno ramificado; dado que los complejos poseen una estructura planar cuadrada la transferencia de cadena está impedida por los grupos orto sustituyentes voluminosos del ligando diimina que se aproximan perpendicularmente al cuadrado plano y bloquean axialmente la olefina, por lo que la propagación de cadena es mayor que la transferencia de cadena y se forman polímeros de alto peso molecular.³⁶

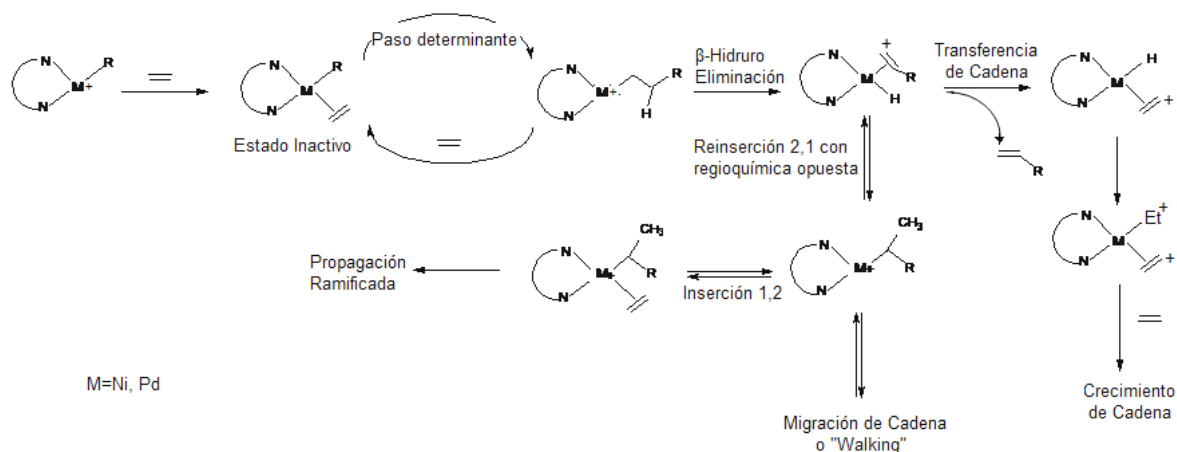


Figura 4. Esquema de mecanismo de polimerización catalizado por complejos α -diimina de metales tardíos.

Es posible seguir el crecimiento de la cadena de etileno con complejos α -diimina catiónicos con centro de níquel y paladio por espectroscopia de RMN a baja temperatura.⁴⁴ Bajo estas condiciones el complejo alquil etileno mostrado en la figura 4 es el catalizador en estado inactivo. Lo que convierte a la inserción migratoria del complejo alquil etileno en el paso limitante de la reacción y como resultado, el crecimiento de la cadena es de orden cero en etileno. La barrera para la inserción migratoria es medida por espectroscopía RMN a baja temperatura en el sistema de paladio entre el rango 17 – 18 Kcal/mol con sistemas de ligandos voluminosos exhibiendo la barrera de inserción más baja. La barrera para la inserción en los complejos de níquel, es sustancialmente baja y el rango está comprendido entre 13-14Kcal/mol.

Utilizando el método híbrido de densidad funcional, (B3LYP) Morokwa y colaboradores, estudiaron el esquema mecanístico propuesto por Brookhart. Se determinó que tanto el mecanismo de coordinación e inserción de la olefina de donde se obtiene el polímero lineal, como la β -hidruro eliminación y reinserción 2,1 de la olefina para producir el polímero ramificado son exotérmicas; el primer mecanismo comienza, sin embargo, con la coordinación del etileno al centro metálico sin barrera energética, mientras que la activación de la β -hidruro eliminación requiere una pequeña barrera. Se esperaría entonces una mayor producción de polímero lineal que ramificado, mas sin embargo se evidencia la influencia de los sustituyentes voluminosos que por impedimento estérico desfavorecen la transferencia de cadena y peso moleculares bajos y como la β -hidruro eliminación requiere rotación será influenciado por el tamaño del sustituyente.⁴⁵

La β -hidruro eliminación seguida por la inserción 2,1 (figura 4) es conocida como mecanismo de “cadena caminante”, dicho mecanismo expuesto la figura 5 y puede ser descrito como se narra a continuación.

El complejo alquílico catiónico níquel diimina I, formado luego de la reacción del precursor catalítico con el cocatalizador (MAO), se coordina al monómero para resultar en II (cadena creciente), el cual a través de una abstracción de un hidrógeno- β produce un complejo hidruro olefina III. A diferencia de los sistemas metalocénicos, el tiempo de vida de complejos similares a III puede ser lo suficientemente largo para permitir la competencia de mecanismos siguientes, tal como se observa en la figura 4, la inserción de la α -olefina coordinada ya sea a través de una inserción 1,2 para dar de nuevo I u ocasionalmente con regioquímica de inserción 2,1, produciendo complejos con ramificaciones metílicas en la cadena creciente IV. La terminación podría ocurrir solamente por desplazamiento asociativo de una olefina coordinada por una nueva molécula de monómero (o por intercambio de un grupo alquilo con el aluminio del cocatalizador).

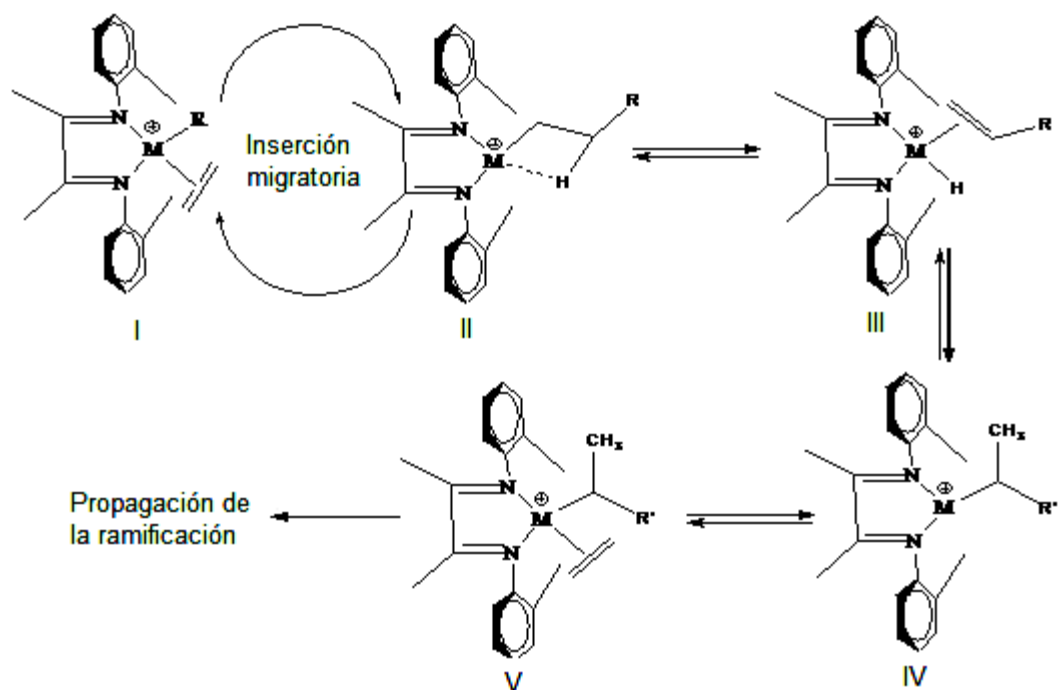


Figura 5. Mecanismo catalítico referido como “Cadena caminante”

En el mecanismo de cadena caminante (figura 5) puede ser observado claramente el acercamiento de los orto-sustituyentes arílicos del ligando diimina. El incremento del volumen estérico del sustituyente conduce a un incremento en la energía del estado fundamental de la especie en estado inactivo (I), relativo al estado de transición en la inserción migratoria en especies de níquel.⁴⁶ En consecuencia la baja barrera de inserción migratoria fue esperada con sustituyentes voluminosos diimínicos. Conforme a las observaciones para los sistemas de paladio, la barrera para la inserción en el complejo etileno metálico de níquel fue similar a la barrera para la inserción subsiguiente.

Resultados cristalográficos demuestran que los anillos arílicos del plano rectangular de los complejos α -diiminas están aproximadamente perpendicular al plano y los sustituyentes en posición orto son luego colocados por encima y debajo del plano.^{47, 48, 49} Situación que retarda la transferencia de la cadena en estos sistemas α -diiminas en comparación con la propagación de la cadena y así se obtiene un polímero de alto peso molecular. Es claro que conforme a que el volumen de los ligandos en los sitios axiales del plano, la transferencia se retardará.

II.3.1. Mecanismo de reacción de copolimerización de etileno con monómeros polares

El impulso de los complejos α -diiminas de metales de transición tardíos, viene dado por la incapacidad de los catalizadores metallocenos para copolimerizar etileno y α -olefinas con comonómeros polares. La síntesis de polímeros de monómeros polares o la copolimerización de estos con olefinas era posible solo por radicales libres. Con el avance científico y la incorporación de la catálisis de metales tardíos, este problema disminuyó.

Uno de los más importantes de este tipo de copolímeros que se han obtenido con aplicaciones comerciales es el copolímero de etileno con monóxido de carbono,^{50, 51, 52} resaltante por sus propiedades permeables al agua e impermeables al oxígeno, convirtiéndolo en una alternativa para material de embalaje de alimentos.

El mecanismo de reacción para las reacciones de copolimerización de olefinas con monómeros polares ha sido postulado gracias a los estudios RMN a bajas temperaturas de reacción y es mostrado en la figura 6.

La reacción del aducto-dietileter (A) con el metilacrilato a una temperatura de -80°C produce el complejo (B), el cual sufre una inserción 2,1-migratoria con un 95% de regioselectividad formando un quelato de 4 miembros (C). Al aumentar la temperatura, de -80°C a -60°C , el complejo (C) isomeriza formando un quelato de 5 miembros (D) (o formando (E) si la inserción es 1,2), el cual se rearregla para formar un quelato de 6 (F) miembros al aumentar la temperatura hasta -20°C .

Durante la copolimerización, el anillo quelato de seis miembros es formado luego de la inserción del acrilato (G). El crecimiento de la cadena requiere la coordinación e inserción del etileno, convirtiendo el paso de (F) a (G) el paso lento de la reacción, debido a la marcada estabilidad del anillo quelato de seis miembros (F).⁵³

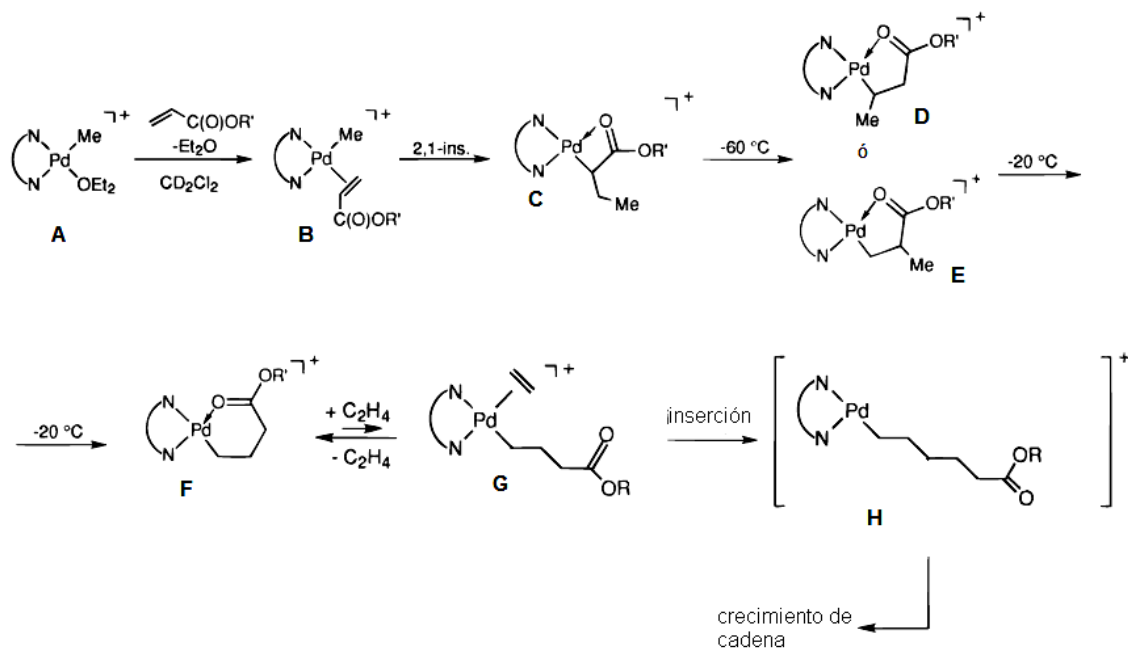


Figura 6. Mecanismo de polimerización de monómeros polares.

II.4. Ligandos Tridentados

El estudio de polimerización de olefinas por metales de transición es un área en crecimiento; se ha ampliado enfocándose en las pruebas catalíticas con otros metales de transición y diferentes ligandos.

Gibson inicia una nueva rama de los catalizadores de metales de transición tardíos con el descubrimiento de catalizadores de hierro y cobalto altamente activos en la polimerización de etileno con ligandos voluminosos tridentados piridil bis(iminas).⁵⁴

En 1998 Brookhart y colaboradores ⁵⁵ reportan la síntesis de complejos piridil bis(imina) de Hierro (II) y de Cobalto (II), reduciendo los grupos voluminosos de los ligandos piridina-bis(iminas) reportados anteriormente por Gibson, resultando estos ser activos para la polimerización de etileno, obteniéndose polietileno altamente lineal (HDPE), no se observaron ramificaciones aun con ligandos voluminosos, altas temperaturas y bajas presiones de etileno. Describen que al aumentar los grupos voluminosos aumenta el peso molecular, al igual que los resultados de los catalizadores de Ni(II) y Pd(II); así como al aumentar la cantidad de catalizador se amplía la polidispersidad del polímero.

La estructura cristalina reportada indica que estos complejos pentacoordinados presentan una conformación pseudopirámide de base cuadrada, determinada por Resonancia Paramagnética Electrónica. En contraste con los sistemas de Paladio y Níquel, durante las reacciones de polimerización de etileno no se produce el proceso de “cadena caminante” y el polietileno es estrictamente lineal. ⁵⁶

Generalmente los sistemas de hierro producen materiales de mayor peso molecular respecto a los análogos de cobalto. Para los sistemas de hierro particularmente, incrementando la cantidad de activador se ensancha la polidispersidad. Esta observación es consistente con la propuesta que la transferencia de cadena es una ruta viable para la formación de materiales de bajo peso molecular al principio de la polimerización. Así, por usar grandes cantidades de activador o reacciones en tiempo muy corto, predominarán polímeros de bajo peso molecular.

Los ligandos tridentados que se usan en este estudio son de tipo diimina-piridina, los cuales se sintetizan por una reacción condensación, utilizando 2 equivalentes de una aril amina con un equivalente de 2,6-diacetilpiridina, representados en la figura 7. El complejo precatalizador se forma por la adición de un dihaluro del metal, hierro o cobalto, al ligando en una relación 1:1 (figura 8).

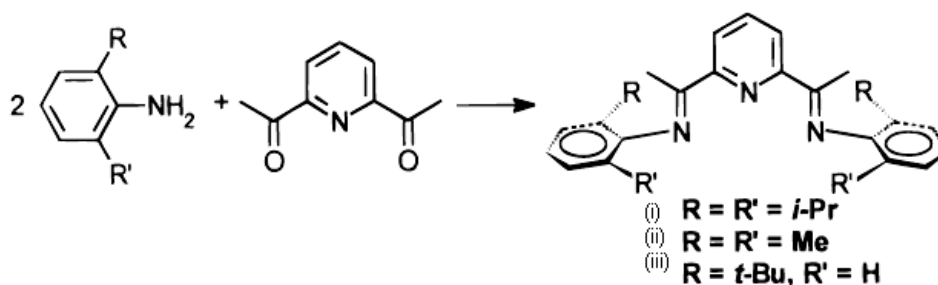


Figura 7. Síntesis del ligando diimina.

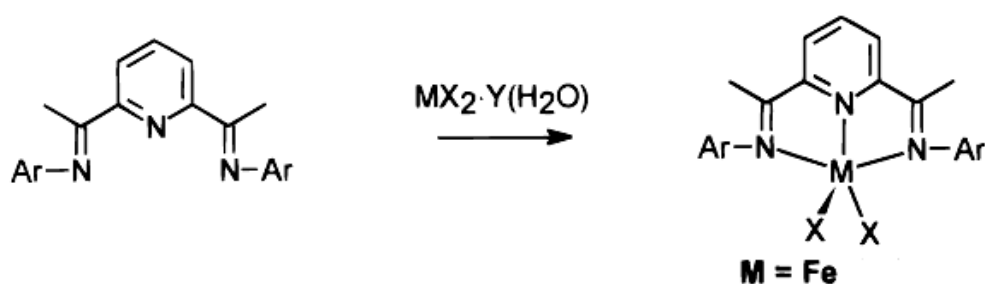


Figura 8. Síntesis del complejo precatalizador.

Otros ligandos nitrogenados han sido probados en complejos de hierro para la polimerización de etileno, pero la escasa solubilidad de los mismos en solventes orgánicos comunes, ha restado importancia a su desarrollo y aplicaciones.⁵⁷

Así mismo, se han sintetizado complejos en los cuales el ligando diimina contiene sustituyentes diferentes a cadena carbonadas. En la figura 9 se muestra una estructura general, que contiene sustituyentes bromuro en las posiciones para a la imina. El efecto electrónico producido por el grupo para-bromo-arilo resulta en un incremento en la actividad y una disminución de la masa molar. Incrementando la relación aluminio/hierro se produce polietileno con rendimientos más altos y mayores pesos moleculares, mientras que la variación de la presión de etileno no cambió las propiedades del polímero.^{58,59}

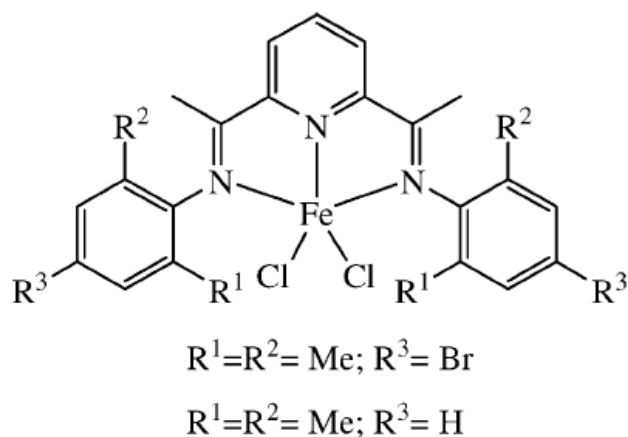


Figura 9. Complejo de hierro con ligandos sustituidos con bromo.

Mientras que el efecto del sustituyente bromuro en las posiciones R¹, R² y R³ en el anillo bencénico de la figura 9, proporciona un efecto atractor de electrones, incrementando el carácter electrofílico del centro metálico favoreciendo así la propagación de la cadena.⁶⁰

II.5. Soporte de Catalizadores

En comparación con los sistemas catalíticos Ziegler-Natta, los catalizadores metalocénicos y tipo diiminas ofrecen mayor versatilidad y control de la estructura del polímero. La obtención de poliolefinas hechas a la medida, polímeros con propiedades controlables tales como: masa molecular y distribución de masa molecular, así como la estructura estereoquímica según el ligando en el centro metálico son las razones por las cuales los catalizadores tipo metalocénicos y tipo diimina han ido desplazando a los catalizadores Ziegler-Natta en procesos industriales comerciales. Sin embargo, la comercialización de estos sistemas depende de su compatibilidad con las plantas de polimerización instaladas, las cuales operan con procesos en masa o en fase gas con catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos, por lo que el soporte de estos catalizadores de sitio único y α -diiminas es esencial para su uso en las tecnologías de polimerización existentes.

El auge de los catalizadores soportados, convirtiéndose en heterogéneos, se inicia entonces al observar problemas claves como la dificultad del control de la morfología del polímero con los catalizadores homogéneos solubles y por consecuencia su incapacidad para ser usados en los procesos en masa y en fase gas y las grandes cantidades de metilaluminoxano (MAO) necesitadas para lograr la máxima actividad catalítica.⁶¹

La técnica común con catalizadores de metales tempranos es tratar la sílice con una solución de MAO y luego la reacción con el precursor, se realizó con el catalizador α -diimina de Ni(II), pero las actividades reportadas fueron bajas con este método, sobre todo a altas temperaturas debido a que el MAO desactiva los catalizadores de metales tardíos por la reducción del metal Ni(II).⁶²

Se han reportado resultados intercalando primero el ligando al material de soporte donde los ligandos contienen grupos funcionales (hidroxi o aminas) y sílice pretratadas con trimetilaluminio como soporte activado. Estos complejos pueden ser usados para polimerizar etileno con altas actividades usando haluros de alquil-aluminio en bajas relaciones Al:Ni.⁶³

Carlos China y Col.⁶⁴ sintetizaron el complejo bicloruro de 2,6-diacetilpiridina-bis-(2,4,6-trimetil-fenil-imino) de hierro(II) y compararon su actividad en fase homogénea y heterogénea soportado en sílice y MCM41, presentó actividad para la homo y la copolimerización de etileno y metacrilato de metilo en fase heterogénea, mientras que en fase homogénea las actividades para las polimerizaciones eran bajas y ninguna para el copolímero de etileno- metacrilato de metilo .

Al mismo tiempo María de Fátima V. Marques y Col.⁶⁵ estudiaba el soporte de catalizadores Cp_2ZrCl_2 y $\text{SiMe}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ en sílice en presencia de MAO, con lo que logró obtener polipropileno con mayor actividad y menor variabilidad en el peso molecular, a diferencia de cuando se trabajó la síntesis utilizando un medio homogéneo.

Me ylin Chiu y Col.⁶⁶ trabajaron en la síntesis de complejos α -diiminas de Níquel, soportando los mismos en una matriz polimérica. Para lograr soportarlos, se partió de una resina con 6% de entrecruzamiento de poliestireno- divinilbenceno clorometilada, la cual se funcionalizó formando un grupo amino que con 2-3- butanodiona con lo que se formó uno de los grupos imino; el segundo grupo imino se formó ya sea gracias a la reacción de la 2,4,6-trimetillanilina ó bencilamina con el carbonilo sobrante de la especie soportada, formando el ligando sorportado, que se hizo reaccionar con la sal $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ para formar los complejos α - diimina de Níquel soportados que se observan en la figura 10.

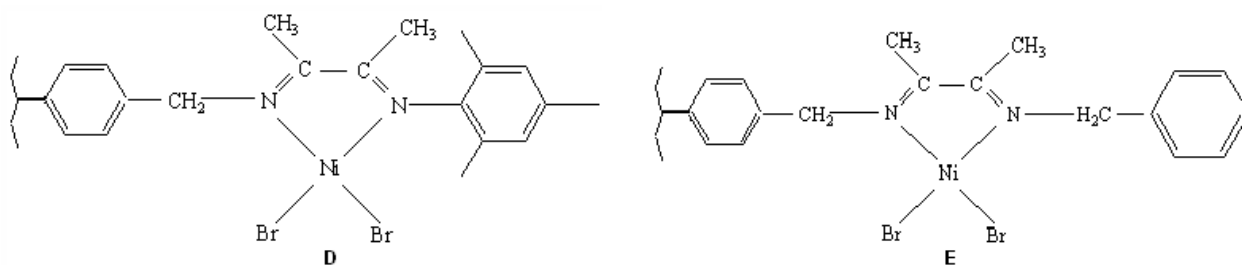


Figura 10. Complejos α -diiminas de Níquel soportados sintetizados por Me ylin Chiu y Col.

En dicho trabajo, al probarse tanto los complejos homogéneos como los soportados, en la polimerización de estireno y metilmetacrilato, así como también en la copolimerización de estos monómeros, se obtuvo una mayor actividad en las polimerizaciones de estireno y metilmetacrilato para el catalizador simétrico homogéneo. Así como también que el uso de ligandos poco voluminosos favorece la polimerización de estos monómeros.

En este estudio el soporte de los catalizadores en arcillas es esencial para la obtención de polímeros nanocompositos y sigue el método de soporte diseñado por Keidd y Gallardo y Col.⁶⁷

Keidd y Col. diseñaron el método de modificación de arcillas con sales de amina cuaternaria así como su estudio como soporte de catalizadores tipo α -diiminas en la polimerización de estireno, para esto funcionalizaron previamente arcilla montmorillonita (Ca-MMT) y probaron dos rutas en el soporte de catalizadores. En la primera soportaron directamente el catalizador α -diimina de níquel en la arcilla para obtener una arcilla a la que llamaron G-KLM_{US}A3, mientras que en la segunda intercalaron primero solución de MAO y luego el catalizador de níquel obteniendo una arcilla que denominaron GM-KLM_{US}A3.

Al realizar las reacciones de polimerización con ambas arcillas y comparar las actividades obtenidas con cada una de ellas se obtuvo una mayor actividad con la arcilla GM-KLM_{US}A3 tratada primeramente con MAO y luego el soporte del catalizador (Tabla 1).⁶⁷

Tabla 1. Resultados de las reacciones de polimerización de estireno para la obtención de polímeros nanocompositos mediante el soporte de catalizadores α -diiminas de níquel en arcilla montmorillonita funcionalizada.

Arcilla	Activación (Minutos)	Temp (°C)	Relación Al/Ni	%Ni	Poliestireno (g)	Actividad (g/(moles.h.Atm)) ^a
G-KLM _{US} A3	10	25	500/1	6.1	0.1410	293
GM-KLM _{US} A3	10	25	500/1	4.9	0.2784	580

II.6. Polímeros Nanocompositos

II.6.1. Nanocompositos

Se denomina nanocompositos a materiales compuestos por dos o más componentes en los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga, la cual debe estar en tamaño nanométrico. La matriz, así como la carga, pueden ser de diversos materiales; es así como se pueden obtener nanocompositos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) entre otras y cargas de estos mismos materiales. Esto permite obtener nanocompositos de matriz-carga, metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras.

II.6.1. Características de Polímeros Nanocompositos

Los compositos basados en polímeros han mostrado una gran y creciente atracción en los campos académicos e industriales, debido principalmente a las aplicaciones mecánicas. La razón es el gran reforzamiento mecánico de los polímeros cuando partículas de tamaño nanométrico son dispersadas en comparación a cuando las partículas son de tamaño macrométrico.⁶⁸

Típicamente las cargas más adicionadas a matrices poliméricas son: partículas esféricas (sílica, metal y otras partículas orgánicas e inorgánicas), partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos laminados y otros materiales laminados). El cambio en el diámetro de la esfera, diámetro de la fibra y espesor de la lámina, del tamaño micrométrico

(compositos) al tamaño nanométrico (nanocompositos) presenta dramáticas modificaciones en el incremento del área interfacial y con esto de las propiedades del material compuesto. Por tanto, cuando las nanopartículas de carga se dispersan en la matriz polimérica, involucrando la intercalación ó exfoliación de capas inorgánicas al polímero, las propiedades de estos materiales se ven altamente afectados no sólo por la extensión sino también por las características de la interfase entre los componentes, lo cual hace que para algunos sistemas polímero-carga, sea necesaria la adición de un tercer componente denominado *compatibilizante* para obtener efectivas modificaciones en sus propiedades.

Comúnmente se usan tres términos para describir el grado de dispersión de la arcilla en el nanocomposito. Si el polímero rodea la estructura de la arcilla se genera el estado *tactoide o inmiscible*, por otro lado el polímero tiene la posibilidad de introducirse entre las láminas de la arcilla resultando un estado altamente ordenado conteniendo las láminas de arcilla y el polímero denominado *estado intercalado*. En contraste el tercer estado es la dispersión de las láminas de las arcillas en la matriz polimérica, *estado exfoliado*. Un esquema de estos es mostrado en la Figura 11 donde se pueden apreciar sus características.

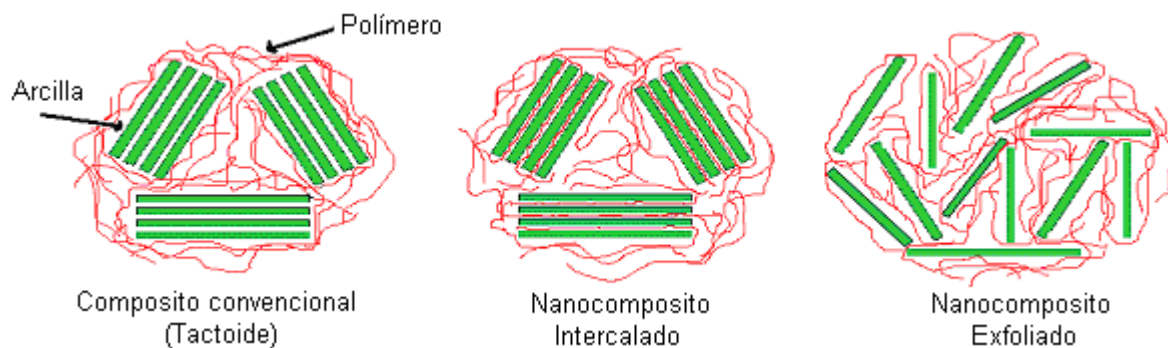


Figura 11. Diferentes estados de dispersión de las nanopartículas en un nanocomposito.

La determinación de los diferentes estados de las partículas en el nanocomposito se lleva a cabo mediante técnicas de caracterización tales como: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis de estabilidad térmica y propiedades mecánicas.

Los trabajos pioneros en la obtención de polímeros nanocompositos pertenecen a Toyota ya que en 1993 reportan un material nanocomposito Nylon 6/ montmorillonita, el cual con muy poca carga del silicato presentaba notables mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas con respecto al polímero puro.⁶⁸

El interés en las modificaciones generadas por las nanocargas a los polímeros se centran en incrementos de las propiedades mecánicas como módulo elástico y límite elástico, incremento de la resistencia al calor, decrecimiento de la permeabilidad a los gases, un incremento de la biodegradabilidad de polímeros biodegradables y han llegado a presentar un decrecimiento en la inflamabilidad del material, siendo esta última una propiedad especial para las aplicaciones de transporte donde la selección de material está influenciada por la seguridad.⁶⁹

Jin Zhu y Col.⁷⁰ trabajaron en la obtención poliestireno nanocomposito utilizando la arcilla montmorillonita sódica (Na-MMT) modificada con sales de amonio y una de fosfato, a fin de estudiar el índice en la inflamabilidad de los polímeros. Obtuvieron una gran disminución en esta propiedad al comparar con el poliestireno puro, evidenciada por una degradación térmica de los polímeros nanocompositos a una mayor temperatura que el poliestireno puro.

Encontraron que el índice de calor disminuía en el nanocomposito a medida que se tenía mayor porcentaje de arcilla. Jin Zhu propone que esto se debe a la formación de carbón al tener la arcilla en el material, donde el carbón actúa como barrera en contra del transporte de energía, por lo que al aumentar el porcentaje de arcilla la cantidad de carbón aumenta y el índice de calor disminuye, sin embargo, ha y que tomar en cuenta que al aumentar en gran proporción el porcentaje de arcilla esta propiedad comienza a perderse, al mismo tiempo que el reforzamiento mecánico que le confiere la arcilla al polímero es mucho mayor cuando el tamaño de partícula de sílice.⁷⁰

Así mismo, Jin Zhu y Col. logran establecer diferencias con respecto a la cantidad de arcilla presente en el nanocomposito y al hecho de estar intercalada o exfoliada en el material. Se obtuvo que la arcilla intercalada resulto ser más efectiva para retardar el fuego, pues para el nanocomposito oh16-3 que se encontraba casi totalmente intercalada disminuyó el índice de calor, a diferencia de los otros dos sistemas (vb16-3 y p16-3) que contenían una significativa exfoliación (figura 12).

Pero en contraste, las características mecánicas presentadas por el nanocomposito exfoliado resultaron mucho más altas que los sistemas intercalados y esto se logró confirmar con los análisis de Microscopia de Transmisión Electrónica (MTE). El nanocomposito vb-16 mostraba exfoliación de la arcilla casi total, sugiriéndose que este hecho se debía a que la sal de amonio con la que se funcionalizó la arcilla poseía un doble enlace reactivo y se hace posible la iniciación de la polimerización con esta sal, al encontrarse la sal entre las láminas de la arcilla, de ocurrir polimerización con esta las posibilidades de que ocurra una exfoliación aumentan.⁷⁰

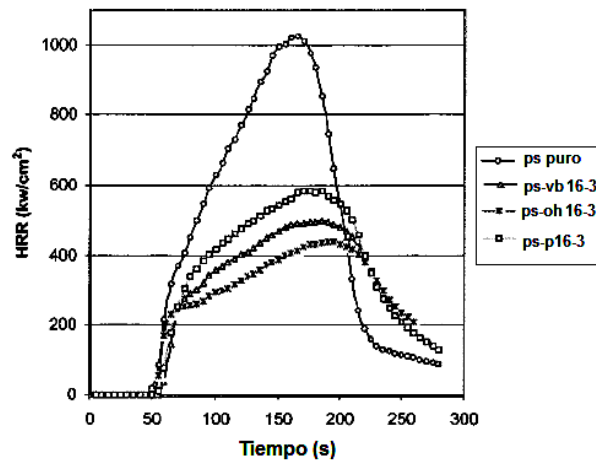


Figura 12. Picos de aumento de calor para el poliestireno y sus tres nanocompositos

Más adelante, Jin Zhu y col.⁷¹ prosiguen sus estudios en el área de polímeros-arcillas nanocompositos, con la preparación de nanocompositos de metil-metacrilato y poliestireno por diferentes métodos de síntesis y variando el tratamiento orgánico de la arcilla, afirmando que definitivamente la presencia de un doble enlace en la sal orgánica al funcionalizar la arcilla aumenta la posibilidad de obtener un nanocomposito exfoliado. Comienzan los estudios de los diferentes métodos de síntesis y se determinó que la preparación de nanocompositos en solución produce con mayor frecuencia sistemas intercalados, mientras que las técnicas de emulsión y suspensión producen nanocompositos intercalados o exfoliados según el tratamiento previo de la arcilla.

T. C. Chung y Col.⁷² variaron el grado de dispersión de la arcilla en el polímero, usando en la síntesis de nanocompositos de propileno, polipropileno con terminales hidrofílicos quienes anclan la cadena creciente de polipropileno por intercambio de iones a la superficie inorgánica y esta cadena hidrofóbica de polímero a medida que crece realiza la exfoliación.

Mientras que el grupo de I. J. Chung⁷³ llega a conclusiones interesantes acerca del papel protagónico del efecto de los monómeros y solventes en el espaciamiento basal de la arcilla montmorillonita sódica (Na-MMT) y la estructura resultante del polímero nanocomposito, encontrando que la dispersión de Na-MMT en solventes con mayor capacidad de formar puentes de hidrógeno es mejor, así como los monómeros de mayor polaridad expanden en mayor orden el espaciamiento basal de las láminas de arcilla y por tanto conducen en mayor porcentaje a nanocompositos exfoliados, mientras que los monómeros con menor polaridad aumentan la probabilidad de obtener sistemas intercalados.

Uno de los sistemas más utilizados en la formación de nanocompositos y con mayor investigación es la obtención de nanopartículas mediante tratamiento de arcillas y su dispersión en diferentes polímeros. Las arcillas más utilizadas son las del tipo esmectitas como: montmorillonita, hectorita, saponita, vermiculita, entre otras.

II.6.2. Arcillas

En términos generales una arcilla se compone de aluminio-silicatos y trazas de elementos alcalino terreos, la estructura de estas se hace ideal para la síntesis de polímeros nanocompositos, siendo las unidades básicas del mineral arcilloso:

- Tetraedro de silicio: con un ión Silicio coordinado con cuatro átomos de Oxígeno.

- Octaedro: formado por átomos centrales de Aluminio o Magnesio coordinado con 6 átomos (2 ó 4 Oxígenos y 4 ó 2 Hidróxilos), manteniéndose de esta manera la carga de la estructura equilibrada.

Las capas octaédricas y tetraédricas se acoplan produciendo láminas que al acoplarse forman estructuras cristalinas. De esta manera, las arcillas son clasificadas acuerdo a su estructura cristalina en base a la secuencia, número y arreglo de las capas tetraédricas y octaédricas. Pudiendo clasificarse como: Caolinita, Montmorillonita, Vermiculita o Cloritas.

La arcilla más usada en la síntesis de polímeros nanocompositos es montmorillonita, debido a su propiedad de expansión del espaciado interlaminar. Las razones por las cuales sucede este fenómeno son a continuación explicadas en detalle.

II.6.2.1. Montmorillonita (MMT)

También llamado grupo de la Esméctita, cada unidad estructural está formada por una capa octaédrica situada entre dos tetraédricas, por lo que la relación es de 2:1 tal como se muestra en la figura 13; es posible de aumentar el espacio interlaminar entre unidades estructurales adyacentes debido a las sustituciones isomórficas que se producen.

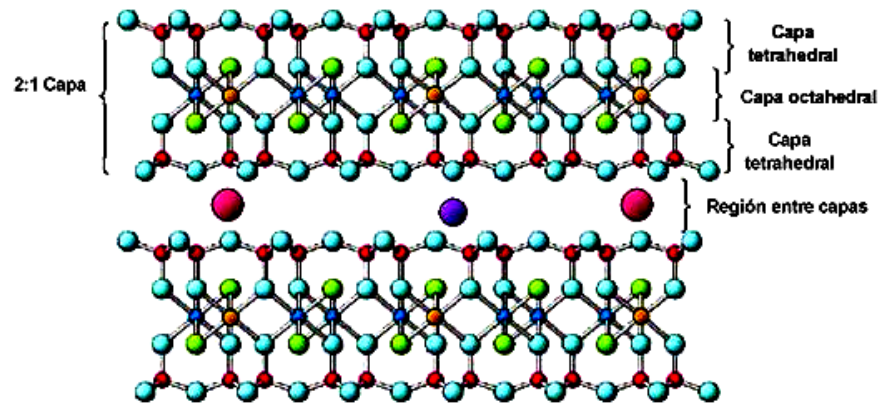


Figura 13. Representación de la estructura de la MMT.

En las unidades estructurales que conforman la arcilla, ocurren las denominadas sustituciones isomórficas, esto es sustituciones e intercambios de cationes en los tetraedros y octaedros. En la capa tetraédrica parte del silicio puede ser reemplazado por aluminio y en la capa octaédrica parte del aluminio es reemplazado por magnesio o hierro. Razón por la cual, suele encontrarse en la capa tetraédrica que de cada cuatro tetraedros tres son de silicio y uno de aluminio, debido a que los cationes poseen diferentes cargas (Al^{3+} y Si^{4+}) se modifica el balance de cargas de la capa; y el aumento, que generalmente es de carga negativa es contrarrestado por cationes potasio, calcio o sodio, que se sitúan en los espacios interlaminares para contrarrestar el déficit de cargas positivas.

Sin embargo, el tipo de enlace que se establece es de tipo Van der Waals por lo que la atracción entre las láminas es débil y fácil de separar por rompimiento o absorción de agua u otras sustancias polares, produciéndose la expansión del espacio basal o interlaminar de la montmorillonita de 9,6 a 19Å.⁷⁴ El tamaño entre sus láminas puede ser estudiado por medio de difracción de rayos X o por microscopía electrónica.

Esta propiedad de la montmorillonita, junto con su pequeño tamaño de partícula, ha sido pilar de sus aplicaciones a niveles industriales ya que es posible modificarla formando una estructura porosa y aumentando sus propiedades adsorbentes.

Las propiedades mecánicas de las láminas arcillosas montmorillonita han sido estudiadas mediante la modelación del módulo elástico en la dirección de la lámina, siendo entre 50 a 400 veces mayor que la de los polímeros típicos. Estas láminas tienen una alta razón longitud/espesor y cada una es aproximadamente de 1 nm de espesor y en sus otras direcciones puede ser de 30 nm hasta algunos micrones.⁷⁵

Cientos y/o miles de láminas se encuentran apiladas unidas por fuerzas de van der Waals en cada partícula de arcilla lo que permite, si están completamente dispersadas en el polímero, con la presencia de un gran número de nanoláminas se refuerza al polímero que las contenga. Es por esto que en los nanocompositos se pueden conseguir significativas modificaciones a las propiedades del polímero con muy bajos contenidos de carga. En general y dependiendo del tipo de matriz polimérica, se usan entre 1% y 5% de carga.

II.6.3. Síntesis de polímeros nanocompositos

Los métodos desarrollados para la síntesis de los nanocompositos polímero/arcilla involucran como objetivo final la intercalación de nanopartículas de arcilla en el polímero, tal como se muestra en la figura 14.⁷⁶

1. Mezclado en Solución o Exfoliación-Adsorción: La arcilla es exfoliada en capas usando una solución del polímero ya formado. La arcilla y el polímero son disueltas en un solvente apropiado y se coloca agitación al sistema para que el polímero pueda introducirse entre las láminas de la arcilla, posteriormente se evapora el solvente hasta obtener una muestra sólida, en la cual se espera obtener el nanocomposito.
2. Polimerización In-Situ: consiste en intercalar el sistema catalítico o iniciador necesario para la reacción de polimerización en la región inter-laminar de las arcillas, introducir el nuevo sistema al reactor de polimerización y realizar la reacción. A medida que crece la cadena de polímero, esta irá separando las láminas hasta dispersarlas.
3. Intercalación por Fundido: consiste en usar un mezclador mecánico, el cual calienta el polímero hasta el punto de fundido, además el mezclador posee unas muelas que aplican un torque a la muestra generándole fuerza de cizalla. Cuando es adicionada la arcilla el polímero es introducido entre las láminas de ésta. Fue Giannelis⁷⁷ quien amplió las rutas sintéticas para la obtención de nanocompositos por esta técnica, mediante el fundido de polímeros con arcillas sin el uso de solventes orgánicos.

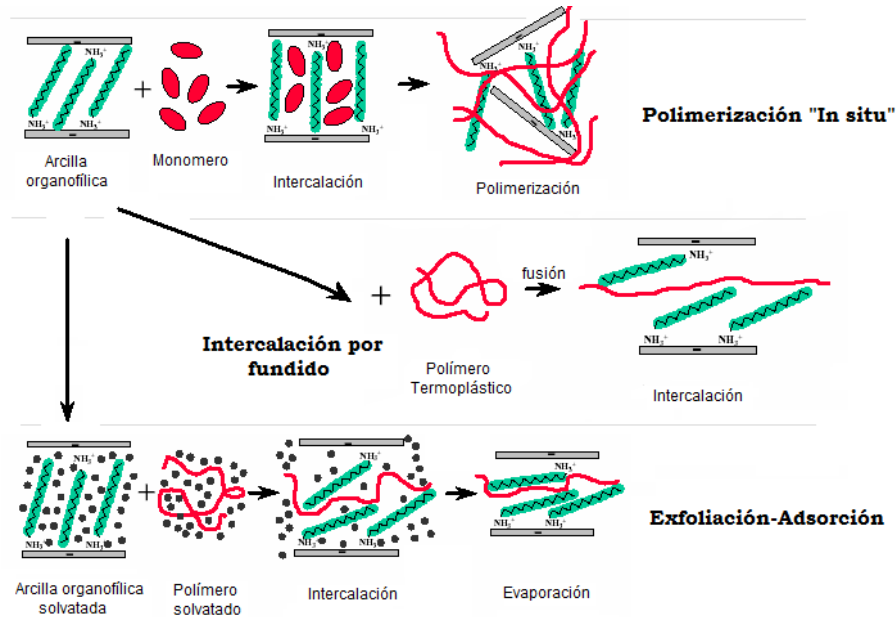


Figura 14. Métodos de síntesis de polímeros nanocompositos.

II.6.3.1. Intercalación de la arcilla

Aprovechando las propiedades encontradas en la arcilla montmorillonita, dadas por la estructura de sus láminas y sabiendo que los cationes que posee son fácilmente sustituibles por otros cationes, se busca intercalar especies entre las láminas, las cuales cumplen dos funciones pilares en la síntesis de los nanocompositos: hacen compatible a la especie inorgánica con el polímero, así como también pueden ayudar a que la polimerización se lleve a cabo en la capa interna de la arcilla, generándose el proceso de dispersión de las capas de la arcilla al aumentar el espacio basal interlamilar de la arcilla. Esta modificación forma una estructura porosa y aumenta sus propiedades adsorbentes.

Desde la década de los 50 ha se ha venido trabajando con sales de amina cuaternarias para lograr la modificación de arcillas incluyendo trabajos de Hauser⁷⁸ y Jordan,⁷⁹ donde las aminas reaccionan químicamente con bentonita para tranformarlas en sistema organofílicos compatibles con las características de la gran mayoría de los polímeros.

Ha y una significativa adsorción tipo Van der Waals que causa que la cadena alifática de la amina sea adsorbida dentro de las láminas de la arcilla. Esto se manifiesta con un significativo cambio entrópico, lo que ocasionó que Slabaugh en 1953 trabajara en la determinación de la entalpia y la constante de equilibrio de ese intercambio.⁸⁰ Durante este estudio determinó que el intercambio iónico se concierne en 4 factores, que han ayudado a formular mejores procedimientos para la funcionalización de la arcilla, los cuales son:

1. Disociación del ión de sodio de la arcilla a la solución
2. El ión amonio deja la fase acuosa de la solución y se asocia con las partículas coloidales.
3. La amina se orienta en los sitios de intercambio balanceando los sitios iónicos de la arcilla.
4. La cadena alifática de la amina es absorbida en las láminas de la arcilla acompañado por la remoción de las moléculas de agua adsorbidas en la red cristalina; lo que indica, que las láminas hidrofílicas son transformadas en una superficie hidrofóbica.

Otro trabajo importante fue el de K. G. Gatos y Col.⁸¹ quienes estudiaron el efecto de la intercalación de la arcilla montmorillonita con una amina primaria (octadecilamina) y otra terciaria (octadecil trimetilamina) en la síntesis de polímeros nanocompositos de cauchos con diferentes polaridades, obteniéndose que ambas aminas favorecen el proceso de intercalación de los polímeros, mientras que en la intercalación del intermediario de vulcanización (ZnO) la amina primaria mostró mejor efecto. De igual manera determinaron que la proporción ideal de arcilla modificada con amina (órgano-arcilla) fue de 10 partes por 100 de caucho.

En los trabajos ya citados de Jin Zhu y Col.⁷⁰ probaron la funcionalización de la arcilla tanto con sales de amina como de fósforo determinando que al emplear la arcilla de fósforo la arcilla organofílica resultaba más estable, al igual que determinan, como fue mencionado, que el empleo de sales de aminas con dobles enlaces en la estructura proporcionaba sistemas exfoliados.

II.6.3.2. Polimerización “in-situ”

El predominio de este método de polimerización para la obtención de nanocompositos se basa en las eficiencias obtenidas con respecto a los otros dos, además que permite el crecimiento del polímero en el seno del silicato modificado primeramente con los grupos catiónicos, tales como sales de amonio, que aumentan el espacio basal de la arcilla y luego con el soporte de los catalizadores deseados en la arcilla para hacer posible la reacción de polimerización dentro de las láminas y provocando su dispersión con el crecimiento de la cadena polimérica. Por esta razón el logro del espaciado basal de las arcillas es fundamental para lograr la intercalación posterior del catalizador sea activa.

Chengbin Liu y Col.⁸² realizaron el proceso de soporte de catalizador en arcilla MMT para un estudio de polimerización “in-situ” e involucraron dos rutas para soportar el catalizador en la MMT, de manera muy similar al mencionado trabajo de K. Gallardo y Col.⁶⁴, siendo una de estas fijar primero el MAO para luego proceder con el catalizador; y la segunda el catalizador directamente soportado en la MMT; ellos observan como los diversos tratamientos previos y la modificación de la MMT y modo de preparación de los catalizadores soportados dan lugar a diversas características en los polímeros obtenidos.

Liu y colaboradores determinaron la cantidad de complejo de Zr soportado sin MAO es mucho más alta que los que contienen. Ensayaron diferentes factores a fin de buscar un soporte eficiente del catalizador, con lo que pudieron determinar que la acidificación de MMT disminuye en parte la cantidad de complejo de Zr soportado, así como, el uso de MAO en la preparación de catalizadores soportados no aumenta siempre la actividad catalítica, resultado que difiere de los obtenidos por parte de K. Gallardo y colaboradores.

III. OBJETIVOS.

III.1. Objetivo General

Síntesis de polímeros y copolímeros nanocomposito de etileno y metilmetacrilato con complejo tipo diimina de Hierro (II) soportado en arcilla montmorillonita cálcica y empleo de catalizador híbrido complejo tipo diimina de Hierro (II) semimetaloceno de Titanio (IV) para la síntesis de copolímero estireno-metilmetacrilato en fase homogénea.

III.2. Objetivos Específicos.

1. Síntesis del complejo α -diimina de Fe (II).
2. Síntesis del complejo semimetaloceno (pentametil)ciclopentadienil Ti (IV) tricloruro.
3. Caracterización de los complejos preparados mediante espectroscopia de FTIR, ^1H RMN.
4. Modificación de la arcilla Ca-MMT con la sal de amonio, bromuro de cetil-trimetilamonio.
5. Caracterización de la arcilla modificada por medio de análisis termogravimétrico y espectroscopía de Difracción de Rayos X.
6. Soporte del complejo α -diimina de Fe (II) sintetizado, en la arcilla modificada.

7. Reacciones de polimerización y copolimerización de etileno y metilmetacrilato con catalizador de Fe (II) en fase homogénea y heterogénea.
8. Reacciones de polimerización de estireno con catalizador semimetaloceno de Ti (IV) en fase homogénea.
9. Reacciones de copolimerización de metilmetacrilato y estireno con el catalizador híbrido Fe-Ti en fase homogénea.
10. Caracterización de los polímeros sintetizados mediante análisis de espectroscopía infrarroja, Calorimetría diferencial de barrido, Resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13, Análisis termogravimétrico, Microscopía electrónica de transmisión y Difracción de rayos X.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1. Materiales y Reactivos.

- Arcilla Montmorrillonita. PC Catal yst Grade American Cullold Compan y.
- Bromuro de Cetil-trimetil-amina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$).
- 2,6-(diacetil)piridina ($\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_3\text{NCOCH}_3$). Aldrich Chemical Compan y Inc.
- O-isopropil-anilina ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$). Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Ácido fórmico (CH_2O_2). Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Cloruro ferroso (FeCl_2). Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Cloruro de Trimetil-silano. ($\text{C}_3\text{H}_9\text{SiCl}$) Aldrich Chemical Compan y Inc.
- (Pentametil)ciclopentadienilo de Litio. (Cp^*Li) Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Tetracloruro de Titanio. Aldrich Chemical Compan y Inc
- Metilaluminoxano Modificado (MMAO). Akzo Nobel
- Etileno (CH_2CH_2). Atheson Gas Products, Inc.
- Metilmetacrilato. ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$) Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Estireno (C_8H_{10}) Aldrich Chemical Compan y Inc.
- Ácido Clorhídrico (HCl). Riedel-De Haën
- Metanol (CH_3OH) Riedel-De Haën
- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) Riedel-De Haën

- ➔ Butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$) Riedel-De Haën
- ➔ Tolueno ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) Riedel-De Haën
- ➔ Tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) Riedel-De Haën
- ➔ Hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) Riedel-De Haën
- ➔ Diclorometano (CH_2Cl_2). Allied Signal. pa.
- ➔ Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) Riedel-De Haën
- ➔ Cloroformo (CHCl_3) Riedel-De Haën
- ➔ Decalina ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) Riedel-De Haën
- ➔ Argón (Ar) AGA Gases
- ➔ Nitrógeno (N_2) AGA Gases

Los solventes fueron previamente secados, empleando para ello los agentes desecantes mostrados en la tabla 2; y posteriormente destilados bajo atmósfera inerte de Nitrógeno o Argón, con el montaje esquematizado en la figura 15.

Tabla 2. Agentes desecantes empleados en el tratamiento de solventes y/o reactivos.

Solvente y/o Reactivo	Agente desecante
Acetona, Cloroformo, Diclorometano, Hexano, *Metilmetacrilato, *Estireno.	Hidruro de Calcio
Butanol	Magnesio Metálico
Tolueno, Tetrahidrofurano	Sodio Metálico y Benzofenona.

(*) Destilado a presión reducida.

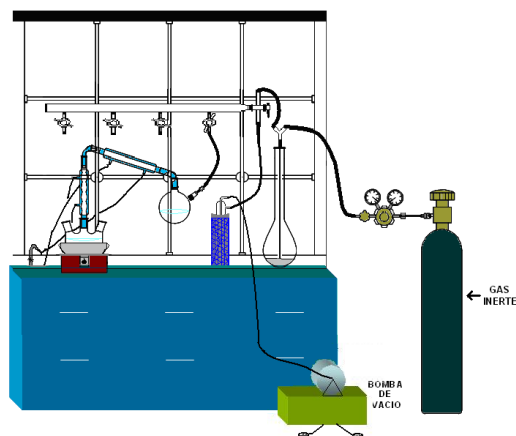


Figura 15. Montaje usado para el secado de solventes.

IV.2. Equipos utilizados y Análisis Realizados.



Figura 16. Equipo IRFT Nexus 470 Thermo Nicolet (Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo)

(Análisis sólidos: fueron tomadas mínimas cantidades de muestra y mezcladas con KBr, (1:10), fueron pulverizadas y colocadas en una prensa para formar una pastilla, finalmente se colocaron en un porta muestra para realizar el análisis. Análisis de película líquida: se tomaron mínimas cantidades de muestra y se disolvieron en diclorometano. Posteriormente se colocó una película líquida de la solución, en placas de KBr que al secar se colocan en un porta muestra para realizar el análisis)

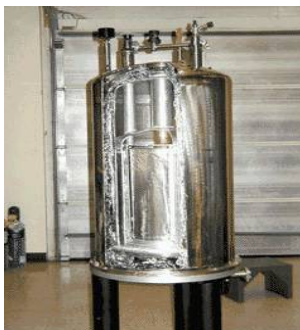


Figura 17. Equipo JEOL superconducting magnet 270MHz. (Análisis RMN)

(Análisis RMN de ^1H y ^{13}C : solución de complejos y polímeros en CDCl_3 que se colocó en tubo de cuarzo y se introdujo en el porta muestra para realizar análisis)



Figura 18. Difractómetro de RX Bruker-AXS, modelo D8 Advance. 35kv *25mA (Análisis DRX)

(Análisis de DRX de arcillas: porciones de 0.5g compactas en porta muestra se introdujeron en un difractómetro Compact X-Ra y Diffractometer System modelo PW1840, con lámpara de Cromo ($\lambda=2,29\text{Å}$). Análisis de DRX de polímeros nanocompuestos: porciones de 0.5g compactas en porta muestra se introdujeron en el difractómetro de la figura 18, con lámpara de Cobre ($\lambda=1,54\text{Å}$). Los datos fueron procesados con un factor de conversión de las longitudes de onda, a fin de concordar con los obtenidos en el análisis de la arcilla con lámpara de cromo.)



Figura 21. Equipo JEOL JEM 2100 Electron Microscope (TEM). 250kV. Lámpara LaB₆.

(Microscopía Electrónica de Transmisión: Inclusión de muestras en resina epoxi, seguida de cortes ultramicrotomo con cuchilla de diamante, los cortes fueron introducidos en el porta muestras del equipo para la toma de micrografías)



Figura 22. Equipo DSC 7 Perkin Elmer.

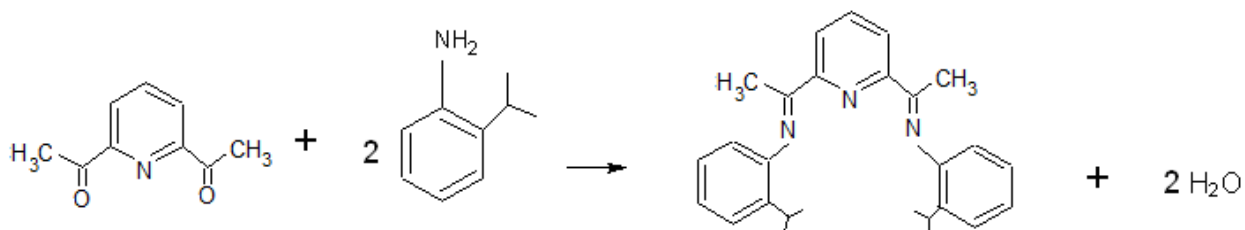
(Análisis de Calorimetría Diferencial de barrido: aproximadamente 10 mg de los polímeros se les sometió a un calentamiento y enfriamiento gradual de temperatura entre 25°C y 300°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera inerte de Nitrógeno)

IV.3. Síntesis de Complejos

IV.3.1. Síntesis del complejo de Hierro tipo Diimina.

IV.3.1.1. Síntesis del ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina).

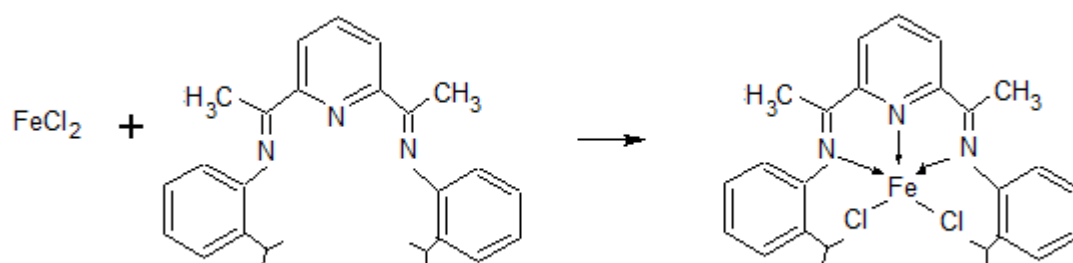
Se colocó en un schlenk una suspensión de 0,4996g de 2,6-diacetilpiridina (3,06mmol) en 10mL de metanol. Para luego añadir 0,87mL de o-isopropilanilina (6,14 mmol) seguido de 2 gotas de ácido fórmico como catalizador de la reacción, manteniéndose luego en agitación la mezcla durante 72 horas a temperatura ambiente. Culminado el tiempo se observó la formación del producto sólido de color amarillo, al cual se le realizaron sucesivos lavados con metanol a fin de eliminar restos de amina para posteriormente filtrar y secar bajo vacío obteniendo el complejo seco, procediendo luego a su caracterización por medio de espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protones.



Esquema 1. Reacción de formación del ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina).

IV.3.1.2. Síntesis del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro

A una suspensión de 0,21g de FeCl_2 (1,66 mmol) en 5mL butanol seco se agregó una suspensión de 0,6687g de 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina) (1,68 mmol) en la mínima cantidad de butanol seco. Al unir ambas suspensiones, fue observada una coloración azul índigo instantánea. Se mantuvo la reacción en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, luego de dejar sedimentar se realizaron lavados con butanol, seguidos de lavados con hexano. Se evaporó el solvente bajo vacío, para obtener el producto seco y caracterizar mediante espectroscopia de infrarrojo.

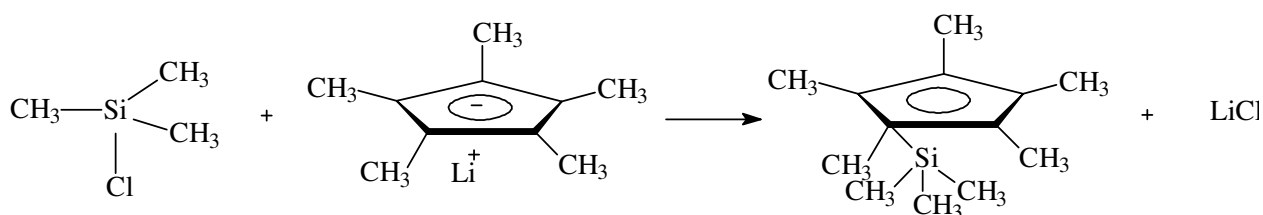


Esquema 2. Formación del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro.

IV.3.2. Síntesis del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.

IV.3.2.1. Síntesis del intermediario Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienil-silano.

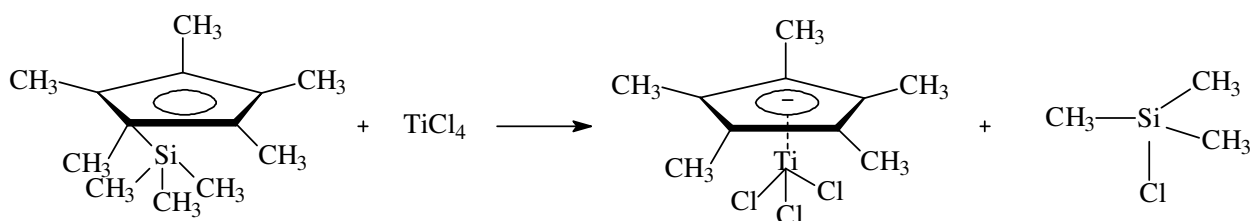
Se agregó gota a gota aproximadamente 1 mL de Cloruro de trimetil-silano (7,91mmol) sobre una suspensión de 0,94g de (pentametil)ciclopentadienilo de litio (M=6,61 mmol) en 10 mL de THF seco, manteniendo una temperatura de 0°C y observando la formación de coloración amarilla en la solución. Se mantuvo en agitación durante 2 horas, luego de las cuales, se procedió a filtrar en atmósfera inerte a través de celita. Se secó el solvente mediante vacío, a fin de obtener el producto seco que se caracterizó por medio de resonancia magnética nuclear de protones.



Esquema 3. Reacción de formación del intermediario Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienilsilano.

IV.3.2.2. Síntesis del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.

Fue agregada una suspensión de 1mL Tetracloruro de Titanio (9,12 mmol) en tolueno seco, gota a gota, a una suspensión en 20mL de tolueno de 0,04g del intermediario precursor Trimetilo de (pentametil)-ciclopentadienilsilano (0,19 mmol) previamente obtenido y se colocó en agitación durante 2 horas, para finalmente al evaporar el solvente, lavar con pentano y secar bajo vacío; el producto seco fue caracterizado por medio de resonancia magnética nuclear de protones.



Esquema 4. Reacción de formación del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (II) tricloruro.

IV.4. Funcionalización de la arcilla Montmorillonita (Ca-MMT)

IV.4.1. Método I

Fueron pesados 6,0348g de la arcilla Ca-MMT y trasvasados a un balón con 50 mL de una solución etanol/agua (1/4 v/v) para dejar en agitación por un espacio de 30 minutos. Pasado el tiempo, se retiró el balón de la agitación para añadir 4,6271 g (12,7mmol) de la sal de amina cuaternaria $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ disuelta previamente 50mL de una solución etanol/agua (1/1v/v) y se sometió a radiación ultrasónica durante 3 horas. Se procedió luego, a centrifugar la arcilla funcionalizada lavando varias veces con solución etanol/agua (1/1 v/v) a fin de eliminar los restos de amina no intercalada y por último se secó en la estufa a 60 °C por 48 horas.

IV.4.2. Método II

A fin de asegurar la máxima intercalación de la amina en la arcilla se llevó a cabo un tratamiento térmico previo en el que la arcilla Ca-MMT fue colocada en un schlenk conectado a un sistema de vacío y se sometió a calentamiento, durante 3 horas a 120 °C para retirar las moléculas de agua adsorbidas en la arcilla y facilitar la intercalación de la amina. Luego se prosiguió con el procedimiento descrito en el método 1, usando 6,0945g de la arcilla con el tratamiento térmico y 4,4321g (12,2 mmol) de la sal de amina cuaternaria.

La caracterización de las arcillas originales y las modificadas, para su comparación, se realizó mediante Análisis de Espectroscopía de Difracción de Rayos X y Análisis Termogravimétrico. Además por Espectroscopía de absorción atómica a la arcilla funcionalizada N-MMT.

IV.5. Intercalación del complejo α -diimina de Fe (II) en la N-MMT

Fue preparada una solución en atmósfera inerte, de 1,7 mL de MMAO(7%) en 10 mL, equivalente a una relación de 0,7mmol Al/g de Arcilla, la cual fue agregada a una suspensión de 6,5 g de arcilla N-MMT en tolueno y colocada bajo reflujo durante 24 horas a una temperatura de 110 °C. Transcurrido este tiempo la arcilla obtenida fue lavada repetidas veces con tolueno para eliminar el MMAO no intercalado y luego se evaporó el tolueno a vacío para obtener la arcilla intercalada con MMAO seca, denominada M-MMT.

Seguidamente fueron pesados 0,62g equivalente a una relación de 0,7mmol Fe/gArcilla, del complejo α - diimina: 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro, disueltos en acetona y agregados a 1,838g de la arcilla pretratada con MMAO (M-MMT), esta mezcla se colocó en el Ultrasonido por dos horas. Al culminar dicho tiempo, se dejó reposar hasta sedimentar la arcilla para extraer con una pipeta la solución. La arcilla se sometió a reiterados lavados con acetona con la finalidad de disolver y eliminar el complejo no intercalado.

Finalmente se evaporó la acetona bajo vacío, obteniendo la arcilla intercalada con el catalizador Fe-MMT, para su posterior análisis termogravimétrico y determinación de Si, Al y Fe realizando Análisis de Espectroscopia de Absorción Atómica para comparar con Ca-MMT.

IV.6. Reacciones de Polimerización

IV.6.1. Polimerización de etileno.

Se prepararon suspensiones, en atmósfera de argón, de MMAO en tolueno con la relación de Al/Fe determinada en estudios anteriores (500/1)⁶⁴, a las cuales se le agregó 20 μ moles de complejo α - diimina de Hierro, en suspensión en tolueno para polimerizaciones en fase homogénea o soportado en la arcilla para polimerizaciones en fase heterogénea. Seguidamente se colocó por espacio de 10 minutos en agitación para formar la especie activa del catalizador.

Concluido el tiempo fue extraído todo el argón del sistema mediante vacío y se hizo pasar etileno por un período de una hora. Terminado el tiempo de polimerización se detuvo la agitación y se indujo la precipitación del polímero agregando una mezcla de ácido clorhídrico-etanol al 10 %. Se realizaron varios lavados con etanol, para luego filtrar y dejar evaporar el solvente obteniendo el polímero seco a caracterizar.

IV.6.2. Polimerización de metilmetacrilato.

En un schlenk se agregaron suspensiones de tolueno con MMAO con la relación de Al/Fe deseada, a la cual se le añadieron 20 μ moles de complejo α - diimina de Hierro, en suspensión en tolueno para polimerizaciones en fase homogénea o soportado en la arcilla para polimerizaciones en fase heterogénea. Seguidamente se colocó por espacio de 10 minutos en agitación envejeciéndose hasta formar la especie activa del catalizador. Concluido el tiempo se agregaron 2 mL metilmetacrilato (MMA). Para terminar la reacción de polimerización se agregó una mezcla de ácido clorhídrico-metanol al 10 %, precipitando el polímero el cual fue filtrado y lavado con etanol para su posterior caracterización.

IV.6.3. Copolimerización de etileno con metilmetacrilato.

En un schlenk fue agregada la suspensión de tolueno con la cantidad de MMAO necesaria para cumplir la relación Al/Fe estimada y 20 μ moles del complejo correspondiente de Hierro soportado en la arcilla para polimerización en fase heterogénea, dejando dicha mezcla en agitación por 10 minutos. Una vez envejecido el sistema catalítico, se añadió 2 mL del monómero metil metacrilato. Se aplicó vacío al sistema y se hizo pasar etileno, a un flujo constante durante 1 hora. Terminado el tiempo de polimerización se detuvo la reacción para inducir entonces la precipitación del copolímero, agregando una mezcla de ácido clorhídrico-etanol al 10 %. Se realizan varios lavados con etanol y luego se evaporó el solvente obteniendo el polímero seco. El cual fue sometido a lavados con cloroformo y decalina a 135°C para eliminar los homopolímeros de metilmetacrilato y etileno y proceder a la caracterización del copolímero.

IV.6.4. Polimerización de estireno.

En un schlenk se agregó suspensión de MMAO en tolueno con la relación de Al/Ti deseada, a la cual se le añadieron 20 μ moles de complejo de Titanio en suspensión en tolueno. Seguidamente se colocó por espacio de 10 minutos en agitación envejeciéndose hasta formar la especie activa del catalizador. Concluido el tiempo se agregaron 2 mL estireno y se colocó en agitación durante 24 horas. Para terminar la reacción de polimerización se agregó una mezcla de ácido clorhídrico-metanol al 10 %, precipitando el polímero el cual fue filtrado y lavado con etanol para su posterior caracterización.

IV.6.5. Copolimerización de metilmetacrilato con estireno.

En un schlenk fue agregada la suspensión de tolueno con la cantidad de MMAO necesaria para cumplir la reacción Al/Fe y Al/Ti y 20 μ moles del complejo de Hierro y 20 μ moles del complejo de Titanio, en suspensión en tolueno, colocando dicha mezcla en agitación por 10 minutos. Una vez envejecido el sistema catalítico híbrido Fe-Ti, se añadió 2 mL del monómero estireno y 2mL de metilmetacrilato y se colocó en agitación por 24 horas. Terminado el tiempo de polimerización se detuvo la reacción para inducir entonces la precipitación del copolímero, agregando una mezcla de ácido clorhídrico-etanol al 10 %. Se separaron dos fracciones de copolímero con hexano, una soluble y otra insoluble en el solvente, para su caracterización.

V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.1.1. Estudio de la síntesis del complejo α -diimina de Fe (II).

V.1.1.1. Análisis de la síntesis del ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina).

Fueron obtenidos 0,6687g en la reacción de preparación del ligando según la metodología descrita, lo que representa un rendimiento de 55%. Esta síntesis se siguió mediante espectroscopía infrarroja, (figura 23) donde se observa como desaparece la banda correspondiente al estiramiento del doble enlace C=O del grupo carbonilo en 1709 cm^{-1} de la 2,6-diacetilpiridina y aparece una banda a 1632 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del doble enlace C=N del nuevo grupo imino formado en el ligando; así mismo, se observa la desaparición de las bandas alrededor de $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ asociadas al estiramiento del enlace N-H del grupo amino observado en el espectro de la o-isopropilanilina.

La presencia o ausencia de las señales más importantes en el espectro infrarrojo del ligando, en superposición con los reactivos, son resaltadas en la figura 23, así como sus asignaciones en la tabla 3 posterior a la figura.

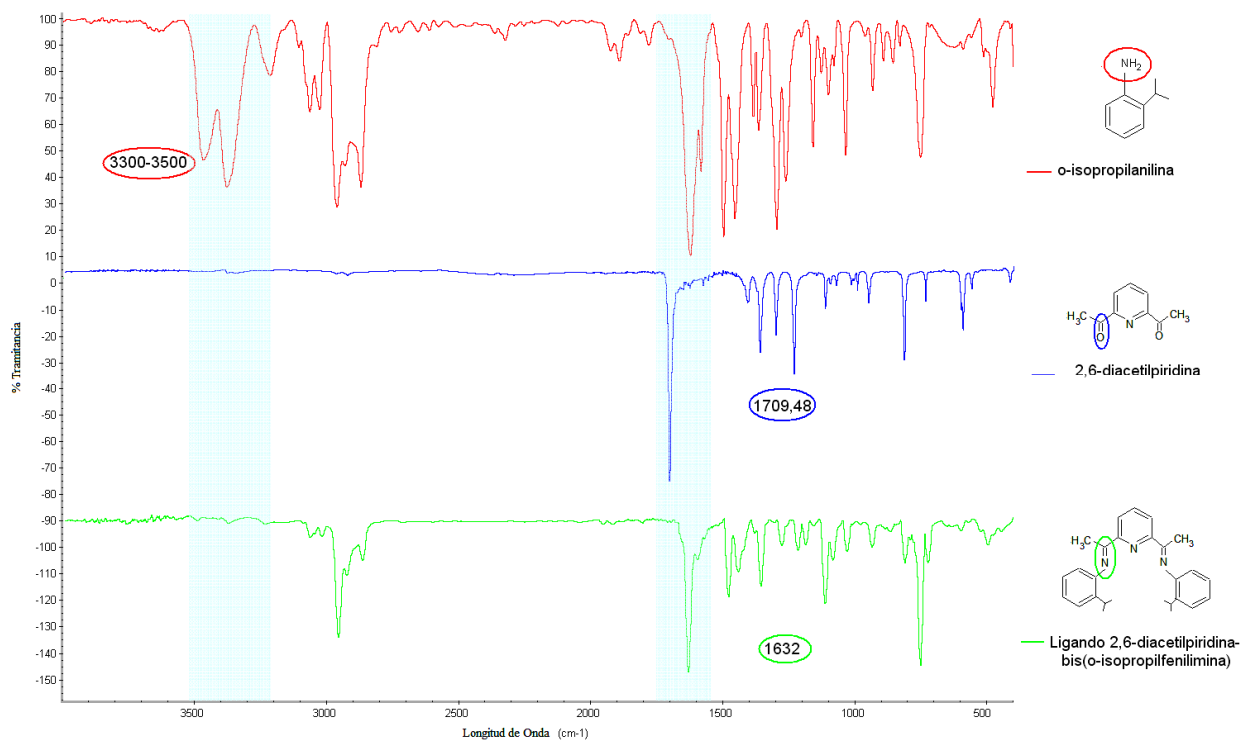


Figura 23. Espectro infrarrojo del ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina) y de los reactivos 2,6-diacetilpiridina y o-isopropilanilina.

Tabla 3. Asignaciones de las bandas observadas en el espectro IR del ligando α -diimina.

Asignación	Intervalo reportado (cm^{-1})	Observación espectro (cm^{-1})
Tensión C-Hsp ² aromático	3080-3030	3063 y 3020
Tensión sim. C-H ₃ sp ³	~2872	2866
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2962	2957
Tensión as. C-H ₂ sp ³	~2926	2926
Anillo monosustituido	~2000 (4 picos poca intensidad)	2000 a 1720
Tensión C=N	1650 – 1550	1632
Tensión C=C aromático	1590 – 1490	1597
Flexión as. y sim. -CH ₃	1450 -1485 y 1365-1380 doble en iso-propilo	1480 y 1357
Flexión C-H en plano.	1300-1100	1217-1187 y 1114-1085
Flexión C-H fuera de plano. monosustituido aromático	~900, 770-730, 710-690	936, 753 y 724

La caracterización del ligando α -diimina fue realizada por medio de espectroscopia de RMN ¹H (CDCl₃) y los resultados son mostrados en la tabla 4, indicando las señales encontradas y asignadas para la formación del ligando. El espectro de RMN ¹H correspondiente se encuentra como anexo en la figura 54, donde se observan las señales asignadas en la tabla 4, que evidencian la formación del ligando y unas señales poco intensas, que corresponden a trazas de o-isopropilnilina en la muestra, apareciendo un doblete en 1,2 y una señal en 2,8 ppm por el desplazamiento de los protones del grupo isopropilo y en 6,1ppm un multiplete por del desplazamiento del grupo fenilo.

Tabla 4.Asignaciones de las señales observadas en el espectro de RMN H¹ del ligando α - diimina.

Desplazamiento δ (ppm)		Multiplicidad	Integral	Asignación	Molécula
Observado	Esperado				
1,27	1,3	d	12H	H _f	
2,38	2,2	s	6H	H _{α}	
2,96-3,01	2,8	m	2H	H _e	
6,65	6,7	m	2H	H _d	
6,96	7,28	m	2H	H _b	
7,22	7,38	m	2H	H _c	
7,89	7,77	m	2H	H ₂	
8,10	7,9	m	2H	H _a	
8,49	8,2	m	1H	H ₁	

V.1.1.2. Análisis de la síntesis del complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro

En la síntesis del complejo α - diimina de Hierro se obtuvo un rendimiento de 73% (0,6432g) siguiéndose la reacción por espectroscopía de Infrarrojo.

El rendimiento obtenido en la reacción de síntesis del complejo diimina de Fe (II), evidencia mejor rendimiento en la obtención del complejo que en la del ligando, atribuible a la ausencia de la etapa de filtrado como fuente de pérdidas. El complejo, producto de la síntesis fue caracterizado por medio de espectroscopia de Infrarrojo (figura 24), donde se observa el desplazamiento de la banda correspondiente al estiramiento del enlace imino desde 1632 cm^{-1} hasta $1623,53\text{ cm}^{-1}$, debido a formación del enlace dativo hacia el centro metálico. De igual forma, es evidente un ensanchamiento en esta banda, que sucede por el cambio de orden del enlace C=N del grupo amino y se corresponde con la formación del complejo.

Las señales correspondientes a la flexión en el plano de los sustituyentes aromáticos $\text{Csp}^3\text{-H}$, que en el ligando se observaban en $1114\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$; en el espectro del complejo se observan más intensas y desplazadas a longitudes de onda menores, $1087\text{-}1023\text{ cm}^{-1}$, debido a que se incrementa la flexión del enlace C-H de los isopropilos al permitir al ligando acomplejarse al FeCl_2 .

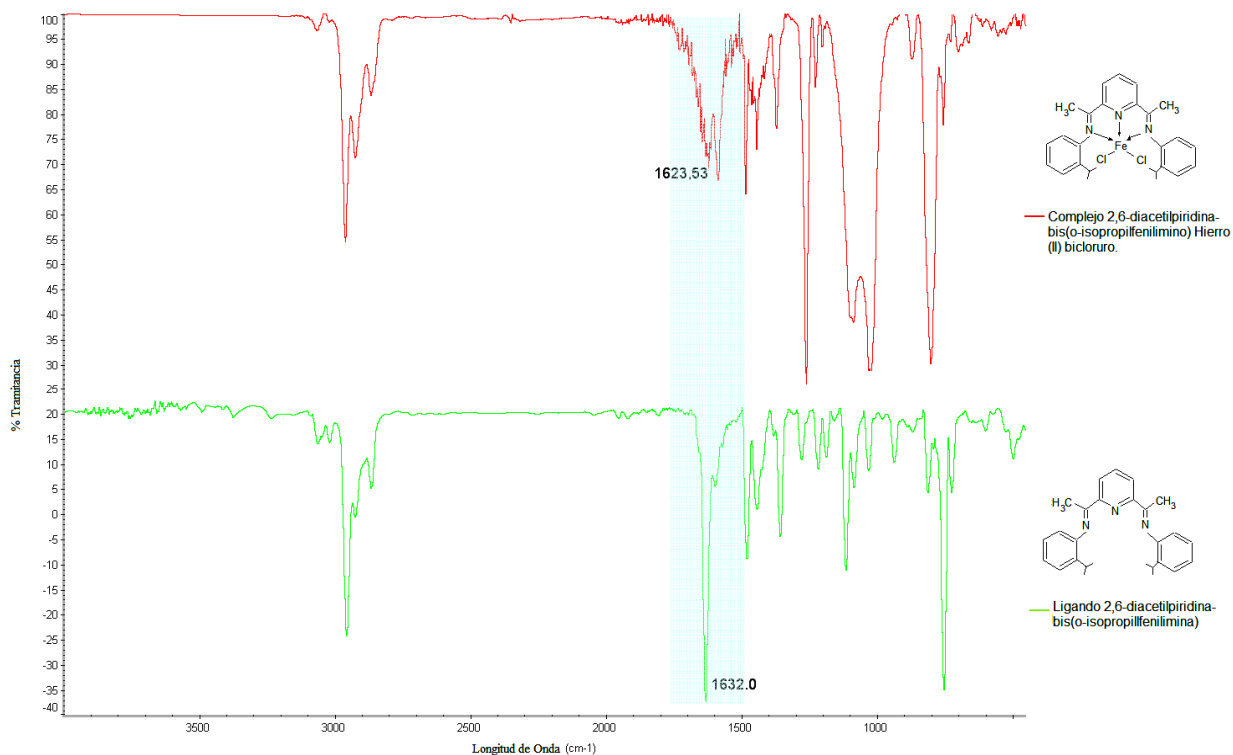


Figura 24. Espectro infrarrojo de 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina) y complejo 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) hierro (II) bcloruro.

Las asignaciones de las señales más importantes observadas en el espectro infrarrojo del complejo, según el intervalo reportado característico, son mostradas en la tabla 5.

Tabla 5. Asignaciones de las bandas observadas en el espectro IR del complejo α -diimina de Fe.

Asignación	Intervalo reportado (cm^{-1})	Observación espectro (cm^{-1})
Tensión C-Hsp ² aromático	3080 - 3030	3061
Tensión sim. C-H ₃ sp ³	~2872	2862
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2962	2962
Tensión as. C-H ₂ sp ³	~2926	2925
Anillo monosustituido	~2000 (4 picos poca intensidad)	2000 a 1720
Tensión C=N	1650 - 1550	1621
Tensión C=C aromático	1590 - 1490	1586
Flexión as. y sim. -CH ₃	1450 -1485 y 1365-1380 doblete en iso-prop.	1484 y 1371
Flexión C-H ip.	1300-1100	1261 y1087-1023
Flexión C-H op. monosustituido aromático	~900, 770-730, 710-690	801, 760 y 704

V.1.2. Estudio de la síntesis del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.

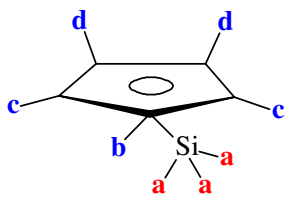
V.1.2.1. Análisis de la síntesis del intermediario Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienilsilano.

Del procedimiento mencionado en la metodología se obtuvo un rendimiento de 7,3% al recuperarse solo 0,1010 g del intermediario, luego del paso de la filtración con celita, metodología que aumenta las pérdidas de producto, en especial cuando se trabajan con pocas cantidades, como fue el caso.

La caracterización del complejo precursor fue realizada por medio de espectroscopia de RMN ^1H (CDCl_3) y los resultados son mostrados en la tabla 6, indicando las señales encontradas y asignadas para la formación del complejo. El espectro de RMN ^1H correspondiente se encuentra como anexo en la figura 55, donde se muestra una ampliación de la zona de interés a fin de apreciar las señales del complejo precursor.

La asignación de las señales que evidencian la formación del producto, se muestran resumidas en la tabla 6.

Tabla 6. Asignaciones de las señales observadas en el espectro RMN H^1 del intermediario Trimetil de (pentametil)ciclopentadienilsilano.

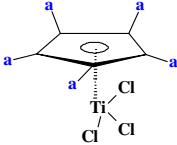
Desplazamiento δ (ppm)		Multiplicidad	Asignación	Molécula
Observado	Esperado			
0,92	0,94	m	H _a	
1,23	1,29	s	H _b	
1,62	1,63	s	H _c	
2,13	2,02	m	H _d	

V.1.2.2. Análisis de la síntesis del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.

El complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro, fue preparado obteniéndose un rendimiento de 76,7%, al recuperarse 0,046g de producto de tonalidad rojiza.

Los resultados de la caracterización del complejo por medio de RMN 1H ($CDCl_3$) son mostrados en la tabla 7 y el espectro correspondiente se muestra como anexo (figura 56). Se observa, además de la señal única de los protones de los metilos del pentametilciclopentadienil en 1,58 ppm, trazas de las señales correspondientes al complejo precursor, entre ellas lo que se observa en 1,23 ppm.

Tabla 7. Asignación de las señales observadas en el espectro H^1 RMN del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.

Desplazamiento δ (ppm)		Multiplicidad	Asignación	Molécula
Observado	Esperado			
1,58	1,7	s	H _a	

El espectro característico del complejo muy sencillo, debido a la simetría de la molécula, se esperaba con una sola señal alrededor de 1,7 ppm correspondiente a los protones de los metilos sustituyentes del ciclopentadienilo, químicamente equivalentes.

La señal correspondiente al complejo de Ti (IV), se observa con intensidad menor a las presentadas por la señal del solvente utilizado $CDCl_3$ en 7,24 ppm y a una señal en 5,28 ppm, que puede ser atribuida, por el desplazamiento químico, la multiplicidad y la intensidad similar a la señal asociada al solvente, a protones de agua en el solvente de análisis.

V.2. Estudio de las arcillas Montmorillonita funcionalizadas con la sal amina cuaternaria $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$

V.2.1. Caracterización con análisis Termogravimétrico (TGA) de las arcillas funcionalizadas.

Los resultados del análisis termogravimétrico realizado a las arcillas, mediante la técnica de TGA, son reportados en la tabla 8 y mostrados en la figura 25, donde se observa la diferencia entre los patrones de pérdida de masa de la arcilla original Ca-MMT y la arcilla original tratada térmicamente previo a la modificación Ca-MMTtt, con respecto al de las arcillas intercaladas con sal de amonio, denominadas N-MMT y N-MMTtt respectivamente y al de la sal de amonio empleada. En el termograma de Ca-MMT se observa una pérdida de peso (>10%) entre 100 y 150°C atribuible al agua adsorbida en el espacio interlamilar de la arcilla, apreciando la menor cantidad de agua adsorbida por la Ca-MMTtt (<10%), evidenciada por la caída de la curva, menos brusca en dicho rango en el termograma correspondiente y los porcentajes de pérdidas de peso calculados.

Mientras que en el termograma de la arcilla intercalada N-MMT, no se aprecia pérdida importante de peso alrededor de 100°C, sino a partir de 250°C donde la caída en la curva representa un 23,7% de peso en la N-MMT, no muy diferente del 25% perdido por N-MMTtt, correspondiente a la amina cuaternaria intercalada en las arcillas, que se descompone en un rango de 250 a 350°C como puede observarse en la curva correspondiente. Con estos resultados se evidencia la intercalación de las moléculas de amina cuaternaria, así como el desplazamiento de las moléculas de agua originalmente adsorbidas en las arcillas.

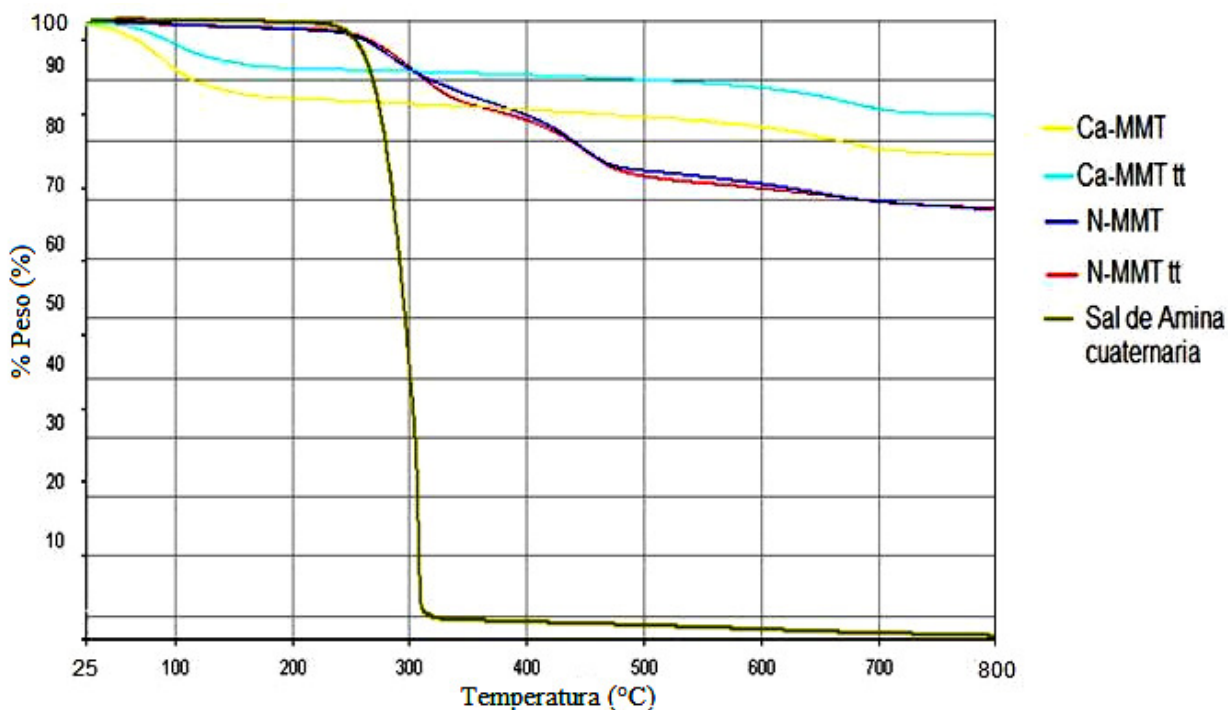


Figura 25. Termogramas de la sal de amonio empleada y las arcillas originales y funcionalizadas con y sin tratamiento térmico previo.

En la tabla 8, además de las cantidades expresadas en porcentaje de agua y sal de amonio en las arcillas, también se observa la relación intercalada de sal de amonio por gramo de arcilla funcionalizada, calculados a partir de los datos de los termogramas, obteniéndose una relación aproximada de 0,7 mmol por gramo de arcilla, tanto para la N-MMT como para N-MMTtt concordando estos datos con los reportados en estudios anteriores en la funcionalización de la misma arcilla empleada.⁶⁴

Tabla 8. Cantidades relativas de Agua y Sal de amonio en las arcillas Ca-MMT y N-MMT, determinadas según pérdidas de peso y expresadas en % p/p y relación mmol/g. Arcilla.

Muestra	Pérdida de H ₂ O en peso (%)	Pérdida de sal de amonio en peso (%)	Relación intercalada de sal de amonio (mmol/g. Arcilla)
Ca-MMT	11,7	---	---
Ca-MMT tt	7,4	---	---
N-MMT	1,3	23,7	0,65
N-MMT tt	1,2	25,0	0,69

V.2.2. Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) de las arcillas funcionalizadas.

La caracterización de las arcillas mediante la técnica de difracción de Rayos X evidencia la expansión de la distancia interlamina de las arcillas modificadas con la sal de amina cuaternaria, tal como se observa en los difractogramas mostrados en la figura 26; donde los ángulos de mayor intensidad y área, para las arcillas modificadas (N-MMT y N-MMTtt) se encuentran a ángulos menores que los correspondientes a las arcillas originales (Ca-MMT y Ca-MMTtt), indicando el aumento del espacio basal. En la tabla 9, se muestran los resultados tomados a partir de los datos de los mencionados difractogramas y calculados a partir de la “Ley de Bragg”; el espacio basal “d” se incrementa de aproximadamente 15 Å en las montmorillonitas originales Ca-MMT (con y sin tratamiento térmico previo), a un valor de 20 Å en las arcillas modificadas con la sal de amonio N-MMT, atribuido al intercambio de cationes Calcio (Ca^{+2}) por cetil-trimetilamonio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) que se establece; al ser este último de mayor tamaño

ocasiona la expansión de las láminas, primordial objetivo de la funcionalización de las arcillas, para el posterior soporte de catalizadores dentro de la estructura laminar.

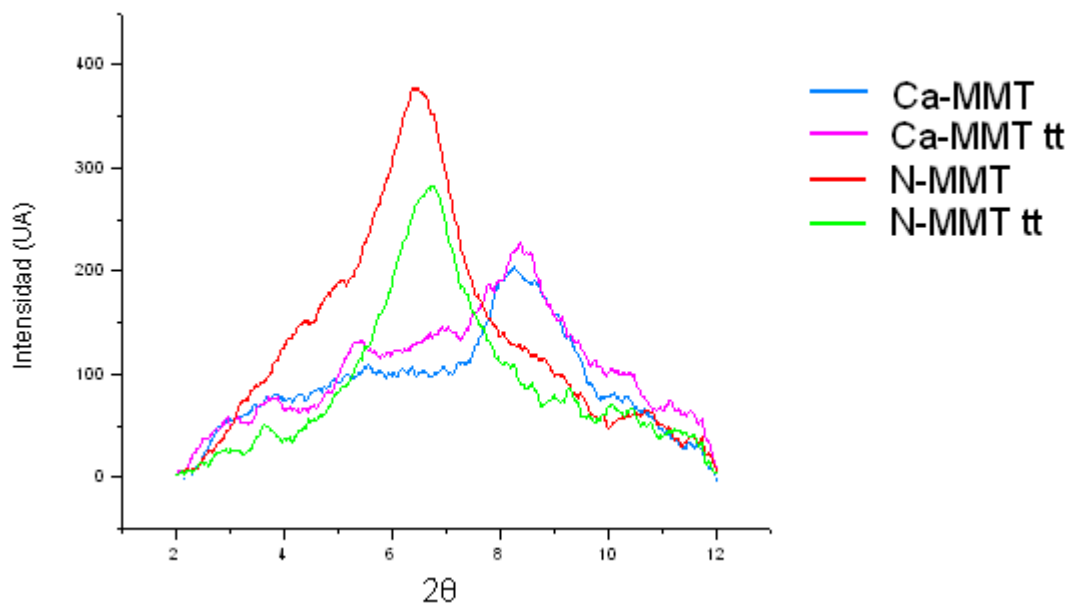


Figura 26. Diffractogramas de las arcillas originales y funcionalizadas con y sin tratamiento térmico previo.

Tabla 9. Distancia interlamilar de las arcillas determinada por DRX.

Muestra	d (Å) ^a
Ca-MMT	15,2
Ca-MMT tt	15,3
N-MMT	20,1
N -MMT tt	19,5

^a Calculado según la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$. $\lambda_{Cr} = 2,29 \text{ \AA}$ y $n=1$

V.2.3. Estudio del efecto del tratamiento térmico previo a la funcionalización de las arcillas con la sal de amina cuaternaria.

La funcionalidad del tratamiento térmico de las arcillas planteado, a fin de retirar las moléculas de agua adsorbidas en la arcilla y facilitar la intercalación de la amina, fue refutada luego de observar los termogramas característicos y comparar tanto las arcillas originales (Ca-MMT) tratadas térmicamente con las convencionales, como los patrones de pérdidas de peso de las mismas ya funcionalizadas con la amina cuaternaria (N-MMT). Se observó en la figura 25, que en efecto las arcillas tratadas térmicamente presenta menor porcentaje de agua evidenciado por la menor pérdida de peso alrededor de 100 °C, sin embargo, la cantidad de amina intercalada resulta muy similar a la presente en la arcilla original, según los patrones de pérdidas de peso alrededor de 300 °C.

De esta manera, al no apreciarse diferencias significativas en la cantidad de sal de amonio intercalada en las arcillas con y sin tratamiento térmico, determinada según los patrones de pérdida de pesos de las mismas, se establece el tratamiento térmico previo a la funcionalización de las arcilla poco práctico, siendo la diferencia de tan solo 1,3 % y 0,4mmol de Sal de amina intercalada por gramo de arcilla de mas, claramente apreciable en los datos mostrados en la tabla 8. De igual forma, las diferencias en el espaciamiento laminar de las arcillas, determinado por DRX y reportados en la tabla 9, así como en el corrimiento de los ángulos en los difractogramas de las arcillas, observados en la figura 26, no resultan significantes.

V.3. Estudio de la Intercalación del complejo α -diimina de Fe (II) en la N-MMT.

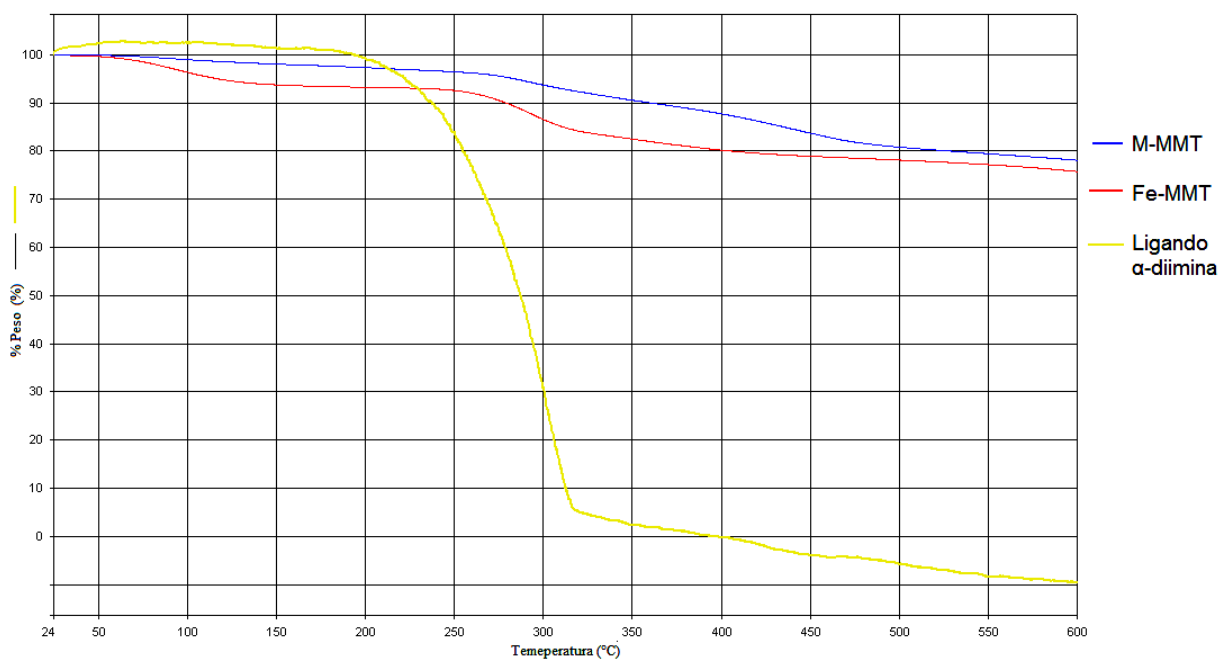
Los resultados del análisis de las arcillas por EAA-llama señalan un $0,7 \pm 0,1\%$ de Hierro y por tanto complejo diimina de Hierro soportado en la arcilla, determinado por la diferencia en los datos de %Fe en la arcilla N-MMT y la Fe-MMT, observados en tabla 10. Se distingue también de los datos, el aumento de % de Al en Fe-MMT, por el tratamiento con MMAO, como asistente al soporte del catalizador.

El resultado obtenido por EEA-llama coincide con lo observado en el análisis termogravimétrico realizado al ligando α -diimina del catalizador y a la arcilla soportada con el catalizador (Fe-MMT) y mostrado en la figura 27; la degradación térmica del ligando sucede bruscamente entre 200 y 300 °C; por lo que la caída en el patrón de pérdida de peso de Fe-MMT en 250 °C evidencia la descomposición del catalizador soportado en su estructura, correspondiente aproximadamente a un 1% del peso de la arcilla.

A fin de asegurar la asignación de la pérdida de peso a la degradación del catalizador, se comparó con el termograma de la arcilla M-MMT (tratada con MMAO previamente al soporte del catalizador), en cuyo patrón de pérdida de peso no se observa la degradación brusca entre 250 y 300 °C correspondiente al ligando, sino la asociada a la sal de amonio en el rango de 250-350 °C, discutida anteriormente con el análisis de la modificación de la arcilla.

Tabla 10. Determinación por EAA-llama de Si, Al y Fe de N-MMT y Fe-MMT.

Muestra	% Si	% Al	% Fe	Relación Fe/Si	Relación Fe/Al
N-MMTtt	20 ± 1	6,71 ± 0,04	2,52 ± 0,09	0,130 ± 0,008	0,38 ± 0,01
Fe-MMT	17,25 ± 0,04	6,9 ± 0,2	3,2 ± 0,2	0,19 ± 0,01	0,46 ± 0,03

**Figura 27.** Termogramas de las arcillas M-MMT, Fe-MMT y Ligando α-diimina.

V.4. Estudio de las Reacciones de Polimerización.

V.4.1. Polimerización de etileno.

Las reacciones de polimerización de etileno se realizaron tanto en fase homogénea como en fase heterogénea con el complejo α -diimina de Fe como precursor catalítico, fijando una relación con el co-catalizador MMAO de 500 Al/Fe; procediendo luego a la comparación de las actividades presentadas por el sistema catalítico (complejo activado con MMAO) en ambas fase y a la comparación de los materiales resultantes.

Los datos de las reacciones de polimerización de etileno en ambas fases se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados de reacciones de polimerización de etileno.

Fase	Relación Al/Fe ^a	Complejo (μ moles) ^b	Gramos de Polietileno (g)	Actividad (g/(mol.h.Bar) ^c
Homogénea	500	20	0,2306	19476
Heterogénea	500	20	0,0403	242

^a 3,8mL de MMAO 7%, en 20 mL de tolueno seco.

^b Fase homogénea: 0,041g de complejo α - diimina de Fe se disolvieron en 20 mL de tolueno seco, tomando 5 mL de esta suspensión para cada polimerización. Fase heterogénea: Teniendo el %Fe soportado (0,7%) fue pesada la cantidad de Fe-MMT (0,16g) con 20 μ moles de complejo soportados.

^c Actividad = g polímero/(mol cat . tiempo (h) . Presión (Bar)). Donde tiempo=1h, Presión= 1,01Bar.

Se observó una actividad sumamente alta del complejo α -diimina Fe en la polimerización de etileno en fase homogénea y aunque se mostró activo en fase heterogénea, la actividad disminuyó considerablemente al estar soportado en la arcilla. Lo que puede ser atribuido, a que en fase heterogénea, además de presentarse problemas de difusión, la superficie de contacto sitio activo-monomero es menor ó a que el monómero no siempre llega con la orientación adecuada al centro activo: el complejo soportado dentro de la estructura laminar de la arcilla.

V.4.1.1. Caracterización de Polietileno.

V.4.1.1.1. Análisis del Estudio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

La caracterización por medio de espectroscopía de infrarrojo de los polietilenos sintetizados sugiere linealidad de las estructuras, debido a la predominancia de las bandas asociadas a la vibración de grupos metilenos y la ausencia de aquellas que se asociarían a los grupos metilos. Tal como puede observarse en la figura 28 a continuación y la asignación de las bandas que se condensaron en la tabla 12.

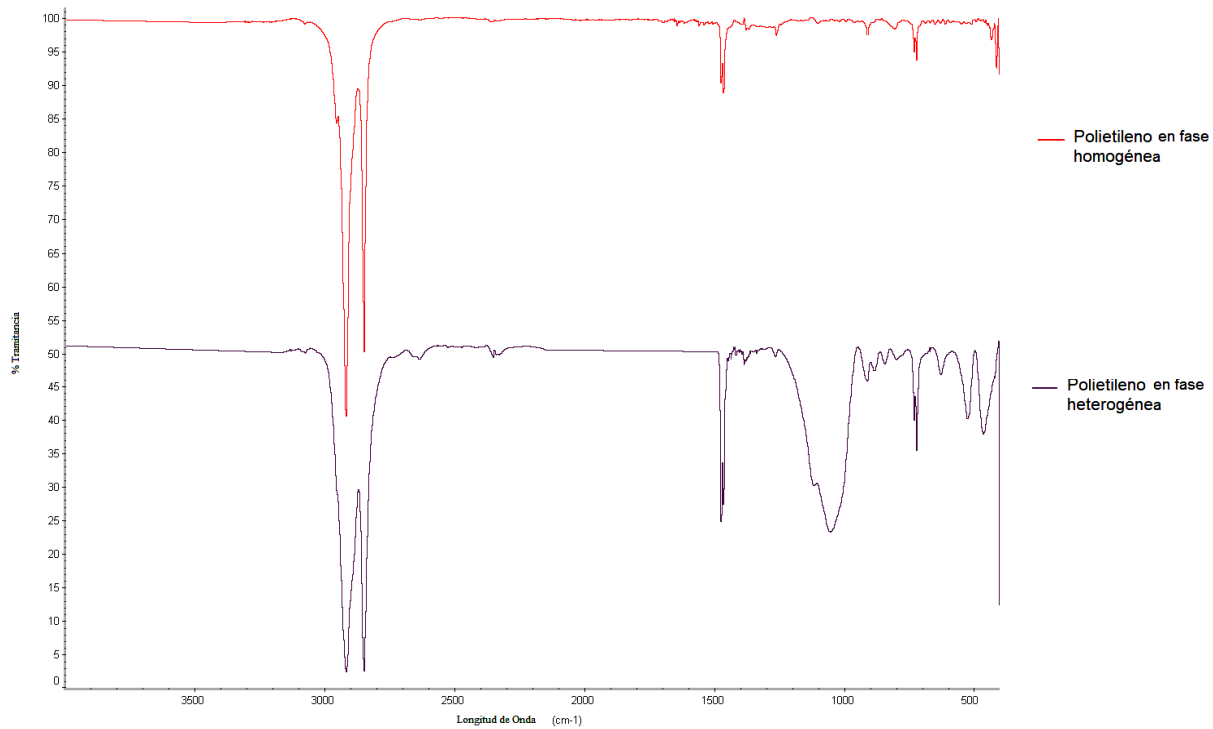


Figura 28. Espectros IR de PE obtenido en fase homogénea y heterogénea.

Tabla 12. Asignación de las bandas observadas en los espectros IR de PE obtenido en fase homogénea y en heterogénea.

Asignación	Intervalo reportado (cm^{-1})	Observación espectro (cm^{-1})	
		PE fase homogénea	PE fase heterogénea
Tensión sim. C-H ₃ sp ³	~2872	---	---
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2962	2958	---
Tensión sim. C-H ₂ sp ³	~2853	2849	2849
Tensión as. C-H ₂ sp ³	~2926	2918	2918
Flexión oop.as. C-H ₃	1375-1380	---	---
Flexión ip.sim. C-H ₃	1450-1460	1463 mas intensa	1463
Flexión oop.as. C-H ₂	1460-1480	1472	1472 mas intensa
Flexión ip.sim. (C-H ₂) _n	$\left\{ \begin{array}{l} 720 \text{ } n \geq 4 \text{ una banda} \\ 720 \text{ } n \geq 10 \text{ se desdobra} \end{array} \right.$	720 doble menos intensa	720 doble mas intensa
Tensión Si-O y Al-O de la arcilla MMT	1000-1100	---	1010-1100
Arcilla MMT	500-700	---	490-550 y 661

En ambos espectros se ausenta la señal correspondiente a la tensión simétrica del enlace C-H de los grupos metilos y solo, en el espectro del polietileno obtenido en fase homogénea se observa (poco intensa) la correspondiente a la tensión asimétrica C-H de los metilos. Mientras que, las señales correspondientes a las tensiones simétricas ($\sim 2853\text{cm}^{-1}$) y asimétricas ($\sim 2926\text{cm}^{-1}$) del enlace C-H de los grupos metilenos (-CH₂-) aparecen intensamente en ambos espectros.

Estos hechos apuntan a una estructura lineal con pocas terminaciones metálicas; así como, a una estructura con cadenas de gran tamaño (muchos grupos metilenos vecinos) que son confirmadas al observar la banda desdoblada en 720cm^{-1} asociada a la flexión en el plano de metilenos, que solo se desdobla cuando el número de metilenos vecinos es mayor o igual a 10.

Al comparar ambos espectros IR, es posible distinguir cadenas de mayor tamaño y menos ramificadas en el polietileno (nanocomposito) obtenido en fase heterogéneo, donde la banda mencionada anteriormente en 720cm^{-1} , se observa más intensa. Aunado a esto, en el doblete encontrado en $1463\text{-}1472\text{ cm}^{-1}$, donde la primera señal corresponde a la flexión simétrica en el plano del enlace C-H de los grupos metilos y la segunda a la flexión asimétrica fuera del plano de los metilenos, está última aparece con mayor intensidad en el polímero nanocomposito, mientras que en el espectro del polietileno sintetizado en fase homogénea sucede lo contrario. Situación esperada, debido al fenómeno de selectividad de forma, con el catalizador soportado entre las láminas de arcilla que aumenta la probabilidad del crecimiento del polímero paralelo a dichas láminas y por ende la formación de una estructura más lineal.

El espectro infrarrojo del polietileno nanocomposito, muestra, en los intervalos $1000\text{-}1100$ y $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, bandas anchas que son asociadas a las vibraciones de los alumino-silicatos que conforman la arcilla y a las sales minerales presentes.⁸³ El espectro infrarrojo de la arcilla se presenta como anexo en la figura 62, donde son apreciadas las mencionadas bandas.

V.4.1.1.2. Análisis por Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).

En los resultados del análisis térmico realizado a los polímeros presentados en la tabla 13, es notable una menor temperatura de fusión del polietileno obtenido en fase homogénea que la determinada para el polietileno nanocomposito obtenido en fase heterogénea, pudiendo indicar además de bajo peso molecular, mayor cristalinidad por parte de este último. Dado que la cristalinidad en este caso depende intrínsecamente del arreglo lineal del polímero, los resultados del análisis térmico son consistentes con lo deducido en el análisis infrarrojo de los polímeros, con respecto a la comparación en la longitud de cadena y linealidad de la estructura entre los materiales obtenidos en fase homogénea y heterogénea.

En el anexo VIII.3 se presentan los gráficos del análisis de calorimetría diferencial de barrido realizado a los polímeros como figuras 63 y 64, de donde se han obtenido los datos que se exhiben en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados del análisis térmico de polietilenos sintetizados.

Fase	Actividad (g/(mol.h.Bar)	Temperatura de Fusión (°C)	Temperatura de Cristalización (°C)
Homogénea	19476	117,9	102,3
Heterogénea	242	125,7	113,0

V.4.1.1.3. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).

El estudio termogravimétrico realizado a los polietilenos se realiza a fin de determinar y comparar la estabilidad térmica entre el polímero sintetizado en fase homogénea y en heterogénea; en la figura 29 se observan los termogramas de ambos materiales, en los cuales es posible apreciar que aunque los patrones de pérdida de peso de ambos polímeros son muy similares, en los rangos de temperatura donde ha y caídas de la curva el porcentaje de peso perdido en el polímero cargado con arcilla es siempre menor, lo que supone mayor estabilidad del material nanocomposito, con una degradación térmica más lenta, debido a que la arcilla actúa como material aislante al carbonizarse durante el calentamiento.

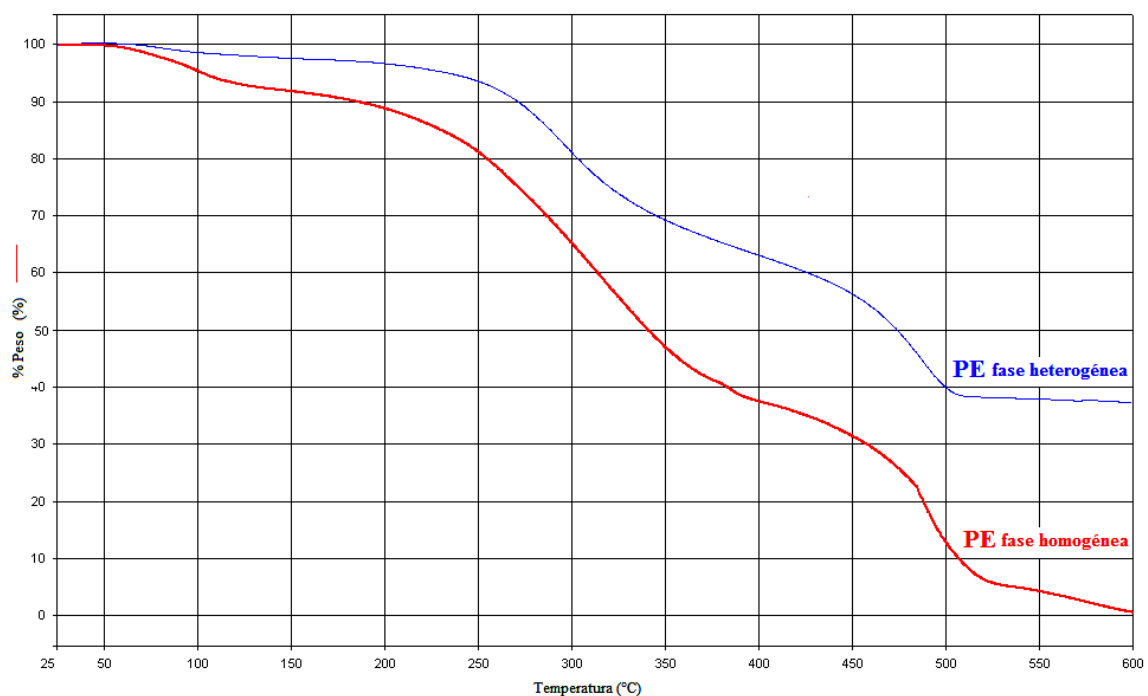


Figura 29. Termogramas de polietileno obtenido en fase heterogénea y homogénea.

V.4.1.1.4. Análisis del Estudio de Difracción de Rayos X (DRX).

A fin de determinar el grado de dispersión de la arcilla en el polímero y por lo tanto determinar el tipo de material nanocompuesto, se procedió a realizar análisis de Rayos X, al polietileno obtenido en fase heterogénea y comparar con los difractogramas de las arcillas originales y modificadas. En la figura 30 se muestran las diferencias de los difractogramas y en la tabla 14 la distancias interlaminares, calculadas por la ley de Bragg, según los resultados de difracción de Rayos X.

El resultado observado en el difractograma correspondiente al polímero, entra en discrepancia con lo esperado, según resultados de estudios previos. Al tratarse de un nanocompuesto polímero-arcilla, obtenido con la polimerización dentro de la estructura laminar de la arcilla, debido al soporte del catalizador, el producto podría tratarse de un material tactoíde, intercalado o exfoliado; según el crecimiento de la cadena polimérica.

Para el primero de los estados, el polímero crece y rodea la estructura laminar de la arcilla, en el segundo la cadena polimérica crece dentro de la arcilla aumentando la distancia basal pero manteniendo el arreglo laminar obteniéndose un nanocomposito intercalado; con ambos estados se obtendría en el difractograma un pico muy cercano a cero indicando aumento del espacio basal de las láminas de arcilla, en cambio si el polímero crece de tal manera que colapse el arreglo laminar de la arcilla provocando su exfoliación en el análisis RX no se observaría ningún pico en la zona característica de la arcilla (ángulos de de 2 a 12°).

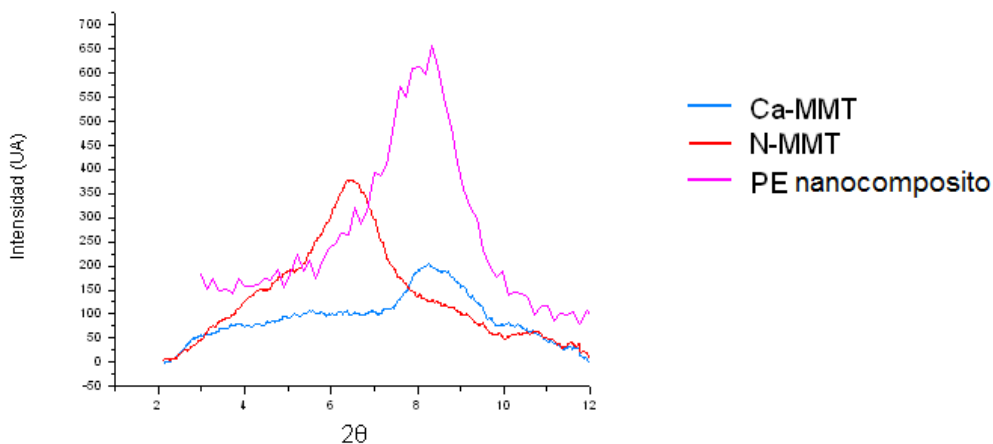


Figura 30. Diffractogramas de PE nanocomposito, Ca-MMT y N-MMT.

Es notable que el difractograma del PE nanocomposito exhibe un pico de mayor intensidad, coincidiendo con el de la arcilla original (Ca-MMT), resultando una distancia interlaminar similar a Ca-MMT (tabla 14). Sin embargo, se aprecian picos solapados de menor intensidad, a ángulos menores que corresponderían al aumento de la distancia interlaminar en las láminas arcilla, debido a la dispersión causada por el crecimiento del polímero. De igual forma, el ancho del pico indica diferentes apilamientos de la arcilla contribuyentes a la señal.

Tabla 14. Distancia interlaminar de las arcillas Ca-MMT, N-MMT y PE heterogéneo.

Muestra	d^a (Å)
Ca-MMT	15,2
N-MMT	20,1
PE heterogéneo	15,8

^a Calculado por la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$. $\lambda_{Cr} = 2,29 \text{ \AA}$ y $n = 1$

Una explicación para esta observación se basa, en que el pico intenso correspondiente a una distancia de $15,8\text{\AA}$, se debe a porciones de la arcilla en las que no hubo soporte del complejo catalítico (consistente con el escaso %Fe por gramo de arcilla, determinado por EAA-llama); posteriormente el tratamiento con MMAO desplazó la sal de amonio, quien con la cadena alquílica cetil era la responsable del aumento interlaminar y cuya interacción con la misma es muy débil. Al no haber sitios activos dentro de las láminas de dichas porciones de arcilla, la polimerización no ocurre allí, por lo que no quedan dispersas en el polímero intercaladas con MMAO, pero se encuentran mezcladas con el polímero nanocompuesto formado entre las porciones de arcilla con complejo soportado.

Así mismo se ha determinado en estudios anteriores,⁸⁴ que el tratamiento con oligómeros de aluminio de Montmorillonita cálcica, forma una mezcla de material pilareado con espacio de $18,5\text{\AA}$ con porciones de de arcilla colapsadas (similar a lo ocurrido con arcillas colapsadas donde se destruye el orden de las mismas) con espacio de $9,7\text{\AA}$. (Observar figura 82 en el anexoV.III.4). Confirmándose de esta manera, lo expresado anteriormente.

Aunado a la explicación mencionada, los resultados de los estudios de Lagal y⁹⁰ y Lazo⁹¹, en cuanto a la dependencia de la adsorción en el espacio basal de las láminas de arcillas, contribuyen a la observación de los diferentes espaciados o apilamientos de los fragmentos de arcilla en el polietileno nanocomposito (según el ancho del pico en el difractograma característico). Ya que ellos concluyen en diferentes espaciados según la disposición de cadenas hidrocarbonadas paralelas a la superficie interlaminar en arcillas del tipo esmectitas, determinando para una adsorción de monocapa una distancia de 13\AA , si la disposición es de una bicapa de cadena hidrocarbonada la distancia aumenta a 17\AA y un valor de 21\AA se relaciona con la

presencia de una pseudocapa de espesor equivalente a tres cadenas hidrocarbonadas paralelas a la superficie de las láminas. Siendo así, un crecimiento del polímero paralelo a las capas de arcilla variará la distancia interlaminar según su disposición.

Aunque el análisis de DRX proporciona una visión útil de la dispersión de la arcilla no permite determinar el estado nanocompuesto del polietileno obtenido en fase heterogénea. Las características del polímero no resultaron aptas para la metodología usada en el estudio de microscopía electrónica, con el que se completó el análisis de los polímeros nanocompuestos, dificultándose la inclusión de la muestra en la resina para el análisis, por lo que se hizo imposible la determinación del estado nanocomposito de manera directa.

V.4.2. Polimerización de Metilmetacrilato.

Se realizó la polimerización tanto en fase homogénea como en fase heterogénea de metilmetacrilato catalizada por el complejo α -diimina de Fe, fijando nuevamente una relación con el co-catalizador MMAO de 500 Al/Fe; en las cuales el sistema catalítico α -diimina de Fe activado con MMAO resultó activo. Y se procedió luego, a la comparación de las actividades presentadas por el catalizador en ambas fase y a la comparación de los materiales resultantes.

Los resultados de las reacciones de polimerización de metilmetacrilato en ambas fases son presentados en la tabla 15. Al observar dichos resultados, se hace evidente una menor actividad catalítica por parte del complejo α -diimina de Fe en las reacciones de polimerización de metilmetacrilato, con respecto a la mostrada para la polimerización de etileno en ambas fases.

Al igual que en el caso de etileno, para la polimerización de metilmetacrilato la actividad del complejo en fase heterogénea resulta menor que en fase homogénea, por las menor superficie de contacto del monómero con el sitio activo.

Tabla 15. Resultados de reacciones de polimerización de MMA.

Fase	Rel. Al/Fe ^a	Complejo (μ moles) ^b	Gramos de PMMA (g)	Actividad (g/(mol.h) ^c
Homogénea	500	20	0,1185	258
Heterogénea	500	20	0,0860	147

^a 3,8mL de MMAO 7%, en 20 mL de tolueno seco.

^b Fase homogénea: 0,041g de complejo α - diimina de Fe se disolvieron en 20 mL de tolueno seco, tomando 5 mL de esta suspensión para cada polimerización. Fase heterogénea: Teniendo el %Fe soportado (0,7%) fue pesada la cantidad de Fe-MMT (0,16g) con 20 μ moles de complejo soportados.

^c Actividad = g polímero/(mol cat . tiempo (h)) Donde tiempo=24h.

V.4.2.1. Caracterización de Polimetilmetacrilato.

V.4.2.1.1. Análisis del Estudio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

La caracterización mediante espectroscopía de IR de los polimetilmetacrilatos es presentada en la figura 31 y la respectiva asignación de las bandas en la tabla 16. Se hace apreciable la similitud en ambos espectros, a salvedad de las bandas anchas en 1000 y de 700 a 500 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los minerales de la arcilla (anexo VIII.1) en el espectro del PMMA nanocomposito.

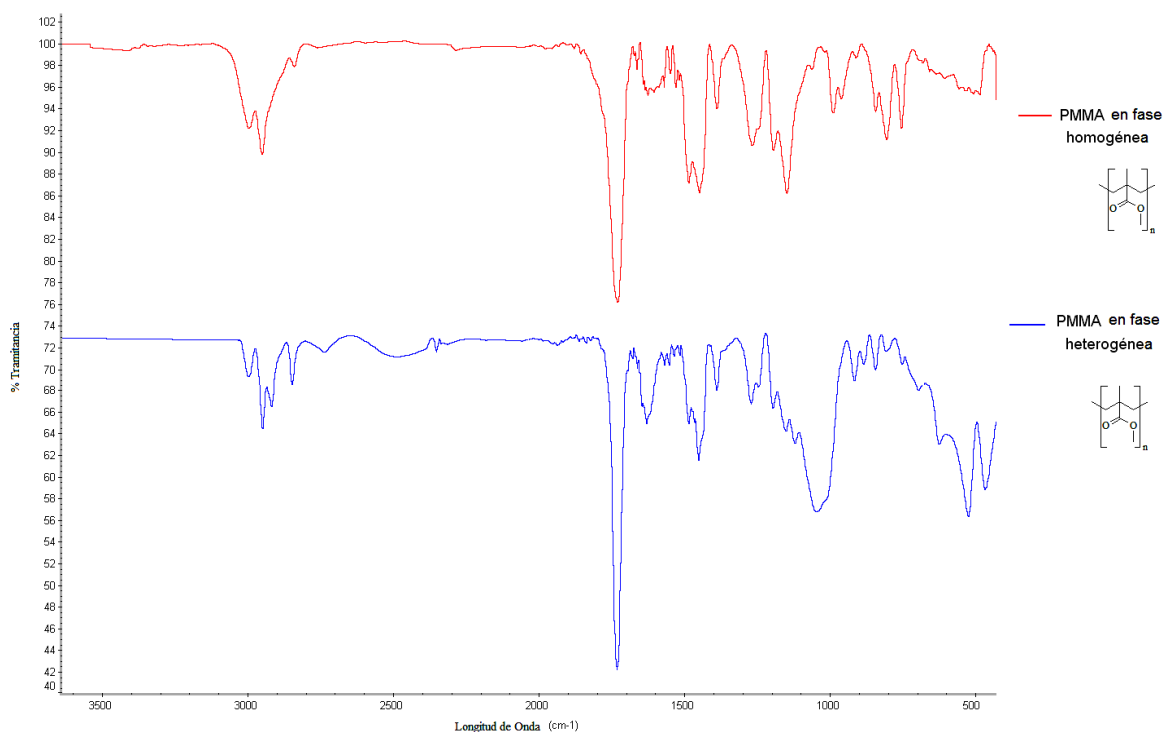


Figura 31. Espectros IR de PMMA obtenido en fase heterogénea y homogénea.

Se pueden observar en ambos espectros, las bandas características del estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H de los metilos en las ramificaciones del polímero, así como, la banda correspondiente a la tensión del enlace C-H de los metilenos que conforman el esqueleto de la cadena principal del polímero. También se observa, las señales en $1450-1480\text{cm}^{-1}$ asociadas a la flexión C-H en el plano de metilos y flexión C-H fuera del plano de metilenos; siendo predominante el pico correspondiente al metilo en ambos espectros, indicando gran número de ramificaciones metílicas (α -metilo).

Se hacen evidentes los picos intensos en 1730cm^{-1} correspondientes a la tensión del enlace C=O del grupo carbonilo y los dobletes debidos a las tensiones simétricas y asimétricas del enlace C-O-C en $1200-1100\text{cm}^{-1}$ (enmascarado por la banda en 1045cm^{-1} asociada a la arcilla en el polímero heterogéneo), de las ramificaciones metilacrílicas.

Tabla 16. Asignación de las bandas observadas en los espectros IR de PMMA obtenido en fase homogénea y heterogénea.

Asignación	Intervalo reportado (cm^{-1})	Observación espectro (cm^{-1})	
		PMMA fase homogénea	PMMA fase heterogénea
Tensión sim. C-H ₃ sp ³	~2872	2870	2850
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2962	2998	2998
Tensión as. C-H ₂ sp ³	~2926	2953	2951
Tensión C=O	~1735	1729	1731
Flexión ip.sim. C-H ₃	1450-1460	1447 mas intensa	1451
Flexión oop.as. C-H ₂	1460-1480	1485	1480
Flexión oop.as. C-H ₃	1375-1380	1388	1388
Tensión C-O-C sim./as.	Doblete 1310-1000	1266 y 1193	1270 y 1147
Tensión Si-O y Al-O de la arcilla MMT	1000-1100	---	1045
Arcilla MMT	500-700	---	523

V.4.2.1.2. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H).

Debido a condiciones de solubilidad la caracterización mediante RMN ^1H (CDCl_3) solo fue realizada al polimetilmetacrilato obtenido en fase homogénea. En el espectro mostrado en la figura 32, pueden observarse las señales características, así como la ampliación de la zona más importante para el análisis ya que nos brinda información sobre de la micro-tacticidad del polímero.

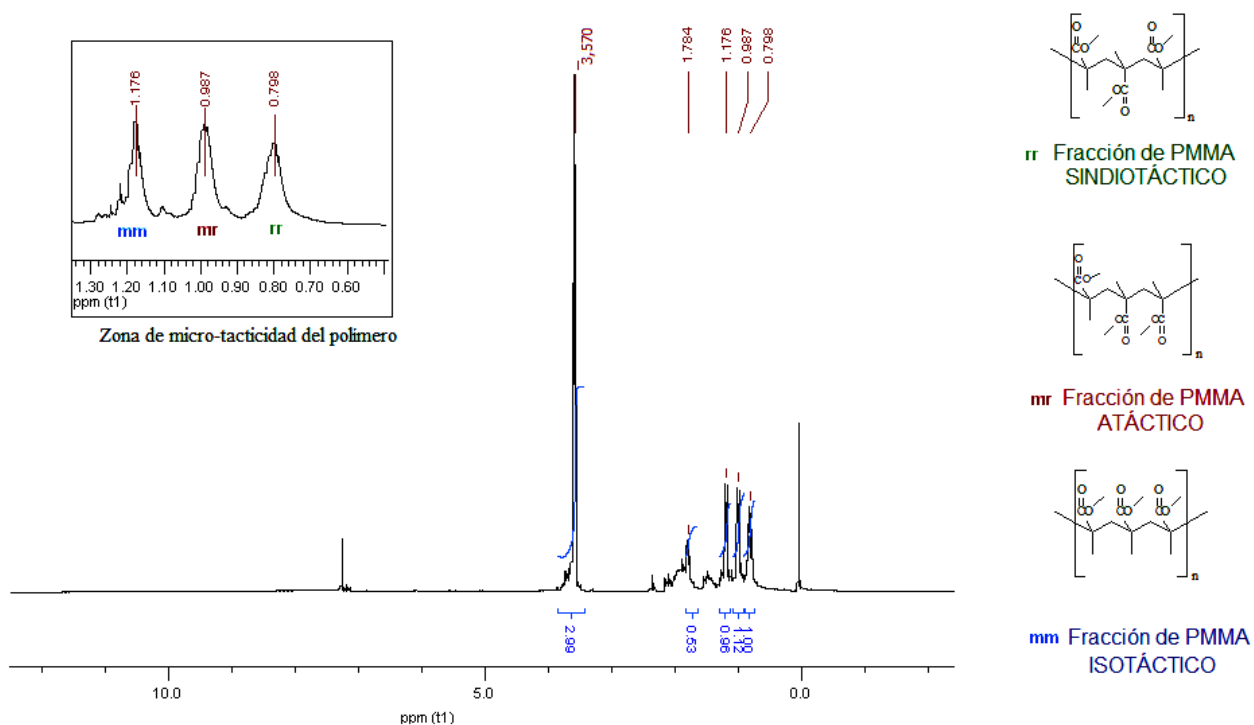


Figura 32. Espectro RMN ^1H del PMMA sintetizado en fase homogénea.

El espectro observado, muestra la señales características de cada uno de los protones de los diferentes grupos de la unidad metilmetacrilato; se observa en 3,57 el singlete intenso correspondiente a la resonancia de los protones del grupo metoxi (O-CH₃) y alrededor de 1,7 ppm un grupo de señales que se asocian a los desplazamientos de los metilenos de la molécula según la configuración de la estructura; que se ve definida por las señales de los α -CH₃.

En la zona de 0,9-1,3 ppm se encuentran los desplazamientos correspondientes a los protones del grupo α -CH₃ (figura 33), quienes según la estructura o tacticidad del polímero poseen desplazamientos diferentes. Para la conformación "meso" (mm), polímero *isotáctico*, los protones de dicho grupo son apantallados y se observa un corrimiento de su desplazamiento a campo bajo 1,18 ppm. Mientras que en la conformación racémica (rr), polímero *sindiotáctico* el desplazamiento de los protones del metilo se observa entre 0,8 y 0,85 ppm. La forma *heterotáctica* (mr o rm) se encuentra en la región central de los anteriores desplazamientos, en 0,9 ppm.

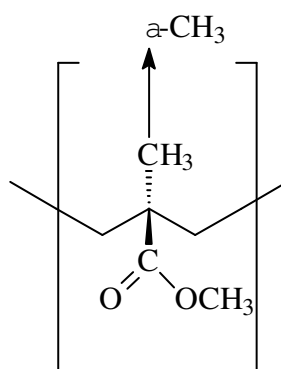


Figura 33. Estructura de PMMA.

La presencia y además la similaridad en intensidad de los picos correspondientes a la tríada en la zona de micro-tacticidad, correspondientes a los desplazamientos de los protones de los grupos metilos (α -CH₃) de las fracciones de polímero formado según sus formas, sindiotáctica (rr), heterotáctica (mr o rm) e isotáctica (mm) respectivamente (ver asignaciones en tabla 17), son índices de un polímero de estructura *atáctica*, un polímero estadístico, sin una tendencia apreciable hacia un orden único o específico.

Las señales observadas corresponden a las reportadas en estudios previos, que se usaron para asignar los desplazamientos resumidos en la tabla a continuación.⁸⁵

Tabla 17. Asignaciones de las señales observadas en el espectro RMN ¹H del PMMA sintetizado en fase homogénea.

Desplazamiento δ (ppm)		Multiplicidad	Asignación	Moléculas
Observado	Reportado			
0,79	0,8	s	H ₁	
0,99	0,9	s	H ₂	
1,18	1,2	s	H ₃	
1,78	1,9	m	H _a	
3,57	3,63	s	H _b	

V.4.2.1.3. Análisis del Estudio Térmico (DSC).

La diferencia en las temperaturas de transición vítrea, determinadas a partir del análisis de calorimetría diferencial, de ambos polimetilmetacrilatos es muy estrecha (tabla 18); ubicándose en el rango esperado ($< 90^{\circ}\text{C}$), a pesar de que los rangos de temperaturas de transición vítrea reportadas para el PMMA en sus formas *isotácticas*, *atácticas* y *sindiotácticas* son 43-45, 105-110 y 116-126 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Debido a que se ha determinado en estudios previos, que el tipo de complejo catalítico empleado suele disminuir las temperaturas de transición vítrea de estos polímeros, formándose un polimetilmetacrilato de alto peso molecular menos rígido, debido a las ramificaciones del polímero formadas durante el crecimiento, según los sustituyentes voluminosos y su orientación en el ligando, en este caso en los isopropilos ubicados en posición orto al enlace imino.

Las curvas calorimétricas de los PMMA sintetizados tanto en fase homogénea como heterogénea, derivadas del análisis se muestran como figuras 65 y 66 en el anexo VIII.3.

Tabla 18. Resultados del análisis térmico de PMMA sintetizados.

Fase	Actividad (g/(mol.h.Bar)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
Homogénea	258	87,2
Heterogénea	147	86,9

V.4.2.1.4. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).

Los termogramas de los polimetilmetacrilatos sintetizados en fase heterogénea y homogénea, resultantes del análisis termogravimétrico (mostrados en la figura 34), son muy distintos entre sí; la degradación del PMMA obtenido con el complejo en fase homogénea ocurre con una pérdida de peso muy leve hasta 300 °C donde comienza a cambiar la pendiente y luego en 400 °C cae bruscamente; mientras que el patrón del PMMA obtenido con el complejo soportado en la arcilla es por etapas, se asemeja en un principio al de la arcilla M-MMT (figura 27) hasta 300 °C donde se comienza a degradar igual al polímero homogéneo pero con una pendiente mucho más suave. Esto indica una carga alta de arcilla en la estructura del PMMA heterogéneo o nanocomposito. Aunque el material heterogéneo se va degradando progresivamente, no puede hablarse de mejoras en la estabilidad térmica del polímero.

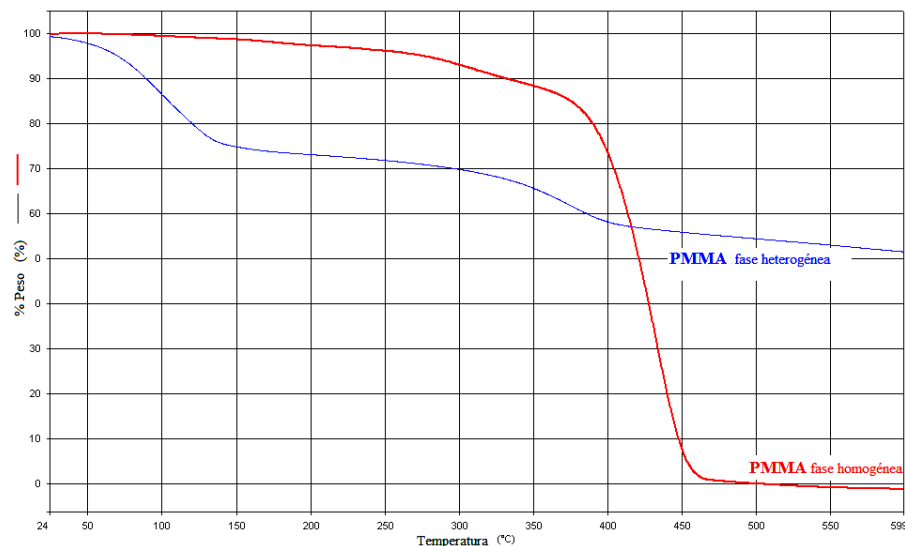


Figura 34. Termogramas de PMMA sintetizados en fase heterogéneas y homogéneas.

V.4.2.1.4. Análisis del Estudio de Difracción de Rayos X (DRX).

En la determinación del grado de exfoliación de la arcilla en el PMMA nanocompuesto, por medio de difracción de Rayos X, se observa un pico intenso correspondiente a la arcilla en el polímero que se sitúa entre los encontrados en la arcilla original, Ca-MMT y la modificada N-MMT. Resultando en este caso, al calcularse el espaciado interlaminar, una distancia mayor a la del arreglo en la arcilla original, pero menor al de la arcilla modificada. Tal como puede apreciarse en los difractogramas mostrados en la figura a continuación y en la tabla 19 las distancias interlaminares, calculadas por la ley de Bragg, según los resultados de Rayos X.

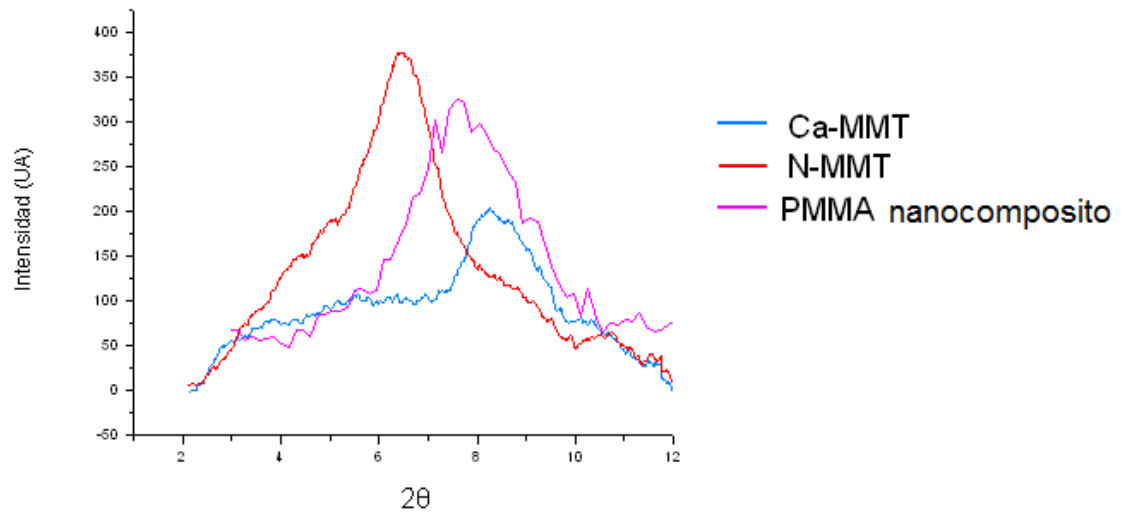


Figura 35. Difractogramas de PMMA nanocomposito, Ca-MMT y N-MMT.

Tabla 19. Distancia interlaminar de las arcillas Ca-MMT, N-MMT y PMMA heterogéneo.

Muestra	d ^a (Å)
Ca-MMT	15,2
N-MMT	20,1
PMMA heterogéneo	17,4

^a Calculado por la Ley de Bragg: $n\lambda=2d \text{ sen}(\theta)$. $\lambda_{\text{Cr}}=2,29\text{Å}$ y $n=1$

Nuevamente se observa un pico muy ancho que indica diferentes apilamientos de las fracciones de arcilla, que podría atribuirse a porciones de la arcilla en las que no hubo soporte del complejo catalítico; y el tratamiento con MMAO desplazó la sal de amonio, de débil interacción y quien con la cadena alquílica cetil era la responsable del aumento interlaminar de 20 Å, quedando dicha porción de arcilla pilareada con MMAO, pero mezclada con el polímero que si logró dispersar la arcilla y según su disposición varía la distancia de dichas láminas y al realizarse la medición con rayos X, la contribución de todos esos fragmentos de arcilla es la que se observa. Hecho que se respalda en el estudio de tratamiento de arcillas con oligómeros de aluminio⁸⁴, en el que se obtuvo un espaciado de 18,5 Å y las diferentes distancias interlaminares de arcillas con cadenas hidrocarbonadas paralelas a la superficie de sus láminas.^{90,91}

V.4.2.1.5. Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El estudio de microscopía electrónica del PMMA heterogéneo evidencia la mezcla de estados tactoíde, intercalado y exfoliado del material, encontrándose zonas donde se aprecia bloques de arcilla ordenada rodeadas de polímero (zonas oscuras y densas), así como láminas de arcilla con separación mayor (líneas oscuras y claras

intercaladas en diferente proporción) que indica el crecimiento del polímero dentro de ellas y zonas donde el estado de las láminas es desordenado indicando una exfoliación parcial de las mismas (líneas o conjunto de líneas dobladas o desalineadas).

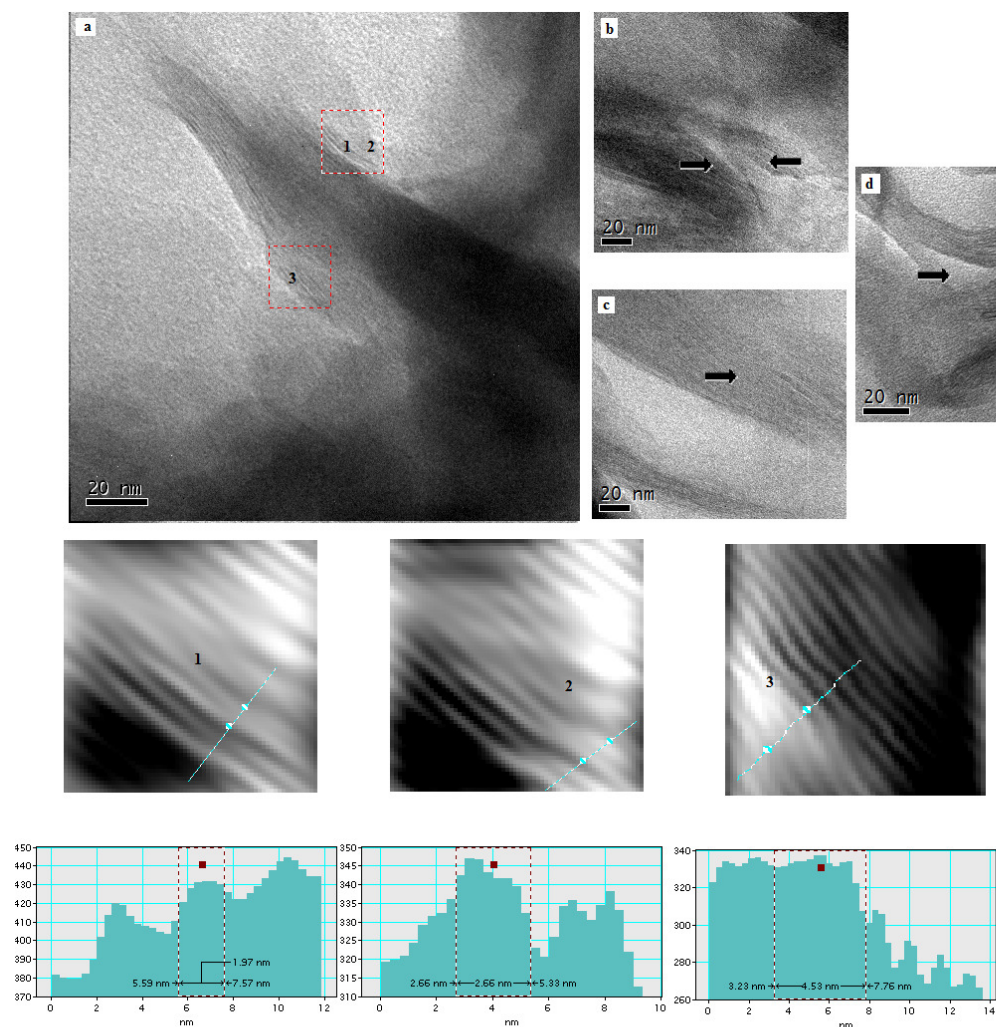


Figura 36. Análisis TEM de PMMA nanocompuesto. (a, b, c, d: Micrográficas de diferentes cortes a escala de 20nm. 1,2,3: Acercamiento y filtrado de puntos de difracción de luz con FFT con respectivos histograma para medida de distancia interlaminaar).

En la figura anterior, se aprecian las micrografías tomadas al polímero con la señalización de las zonas de interés, que evidencian diferente orden de las láminas de arcilla y con esto, los distintos estados de dispersión de arcilla mencionados. En la micrografía a, se realizaron tres acercamientos alrededor de un fragmento de arcilla, a los que se les hizo tratamiento con transformada de Fourier y filtrado de los puntos de difracción de la luz, a fin de suavizar la imagen y realizar las mediciones de la distancia interlaminar con mayor exactitud en los histogramas definidos. Las distancias determinadas en los acercamiento 1, 2 y 3 fueron de 1,97 2,66 y 4,53 nm respectivamente (19,7 26,6 y 45,3 Å). La primera distancia es similar a la determinada en el análisis RX, con el pico intenso observado. En la misma zona se aprecia una separación mayor de las láminas hacia afuera y al medir en la zona adyacente se obtuvo una distancia mayor indicando crecimiento del polímero en las láminas exteriores del bloque. Al igual que en el acercamiento 3, donde la distancia resulta aún mayor y en el histograma se observa a la derecha patrones iguales de las láminas y a la izquierda un aumento del espaciado.

En la micrografía b se observa un crecimiento de polímero dentro de dos bloques apiñados de arcilla, generando una zona de nanocomposito tactoíde, el polímero que crece gracias al catalizador en una de las láminas rodea aquellas porciones sin sitio activo. Mientras que en la c, se aprecia un estricto orden de las láminas de arcillas, cuyas distancias se encuentran en 0,9nm (ver figura 83 en el anexo VIII.4) corroborando lo derivado del análisis RX y sustentado con la referencia ⁸⁴ con respecto a los fragmentos de arcilla en los que no ocurrió la intercalación, por no tener catalizador soportado, pero el tratamiento con MMAO formó arcilla pilareadas y colapsadas. Por otra parte, la imagen d, muestra como el orden de las arcillas es interrumpido por el polímero causando la exfoliación.

V.4.2.1.6. Análisis del Estudio de inflamabilidad.

A los PMMA obtenidos se les realizaron pruebas de inflamabilidad, encendiendo láminas delgadas de estos con la finalidad de observar si se encontraban cambios entre el polímero obtenido en fase homogénea y el nanocomposito cargado con arcilla. En el polímero obtenido en fase homogénea se observó un encendido rápido y flameante, goteando polímero en llama hasta encenderse por completo (Figura 37), lo cual indica una inflamabilidad bastante alta.

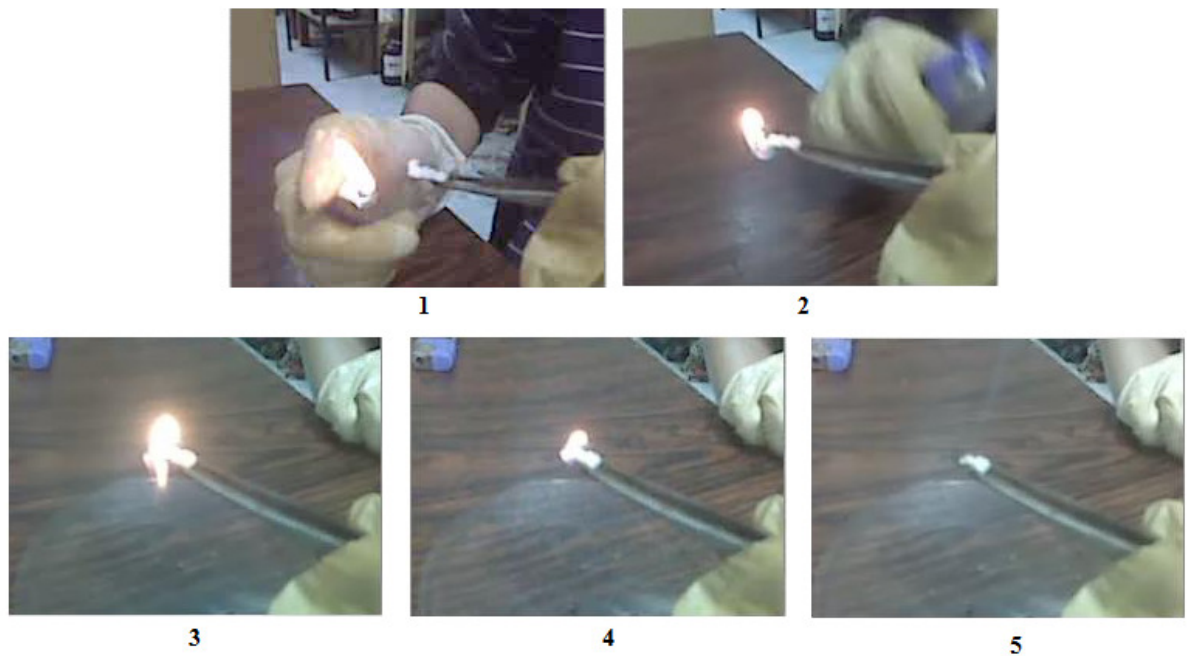


Figura 37. PMMA homogéneo en proceso de inflamación. (1: Lámina de PMMA, 2:PMMA encendido inmediato, 3: Gota en llama de PMMA (20seg de inicio de inflamación), 4: PMMA aun encendido (25 seg), 5: Final de inflamación (30seg)).

El proceso de inflamación del PMMA nanocomposito resultó a diferencia, muy corto, se necesitaron varios intentos para observar el polímero en llamas, las cuales solo duraron 1seg, apagándose con emanación de humo, quedando fundido solo el fragmento sometido a las llamas. Lo que puede apreciarse en la figura siguiente.

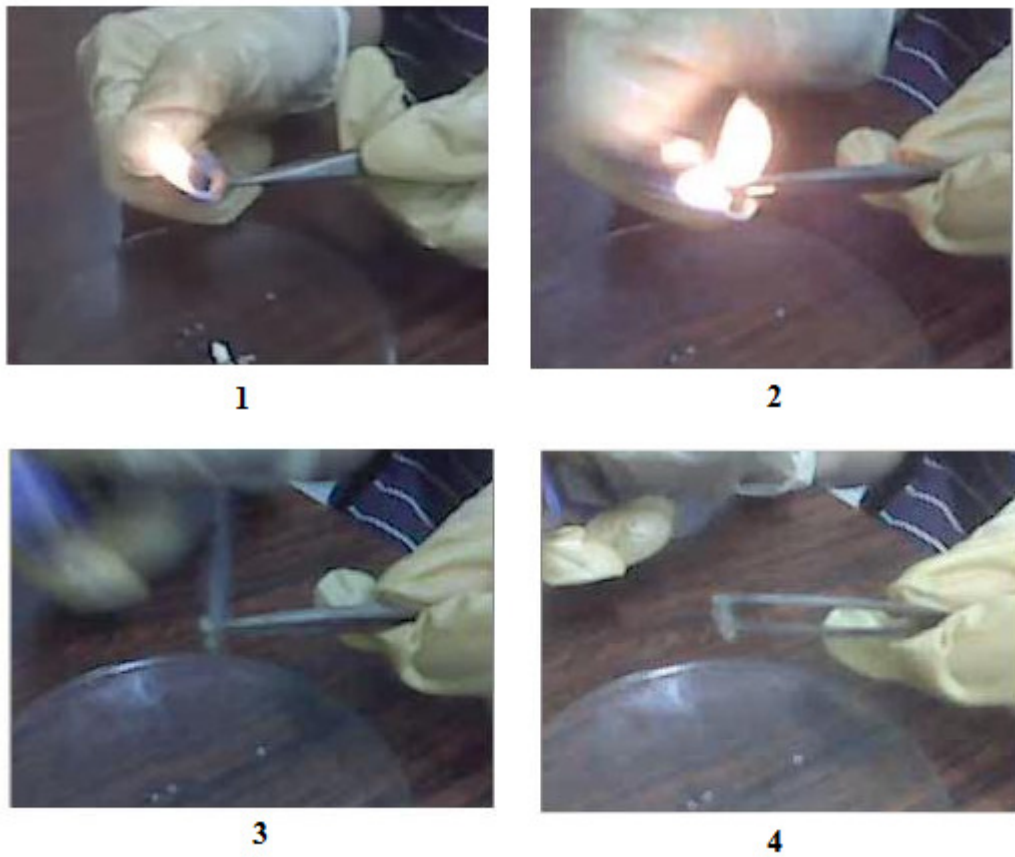


Figura 38. PMMA heterogéneo en proceso de inflamación. (1: Lámina de PMMA, 2: PMMA encendido (3er intento), 3: PMMA apagado (1seg de inicio de inflamación), 4: PMMA fundido).

V.4.3. Copolimerización de etileno y metilmetacrilato.

La actividad del complejo α -diimina de Fe para la copolimerización de etileno y metil-metacrilato, fue probada en fase heterogénea; obteniendo una mezcla de copolímero cargado con arcilla y los correspondientes homopolímeros, los cuales se extrajeron según se describió en la metodología.

Los datos y resultados de dicha reacción son presentados en la tabla 20, donde es posible apreciar que la actividad alcanzada se encuentra en el mismo orden de las obtenidas en las anteriores reacciones de homopolimerización en fase heterogénea.

Tabla 20. Resultados de reacción de copolimerización de etileno y metilmetacrilato.

Fase	Rel. Al/Fe ^a	Complejo Fe (μmoles) ^b	Gramos de Copolímero(g)	Actividad (g/(mol.h.Bar) ^c
Heterogénea	500	20	0,0723	110

^a 3,8mL de MMAO 7%, en 20 mL de tolueno seco.

^b Teniendo el %Fe soportado (0,7%) fue pesada la cantidad de Fe-MMT (0,16g) con 20 μ moles de complejo soportados.

^c Actividad = g polímero/(mol cat . tiempo (h). Presión (Bar)) Donde tiempo=24h. Presión= 1,01 Bar.

V.4.3.1. Caracterización del copolímero etileno-metilmetacrilato (E-MMA).

V.4.3.1.1. Análisis del Estudio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

La caracterización por medio de espectroscopía IR del copolímero se presenta a continuación en la figura 39, junto con los espectros de PE y PMMA obtenidos en fase heterogénea; a fin de apreciar y destacar la presencia de las bandas características de ambos homopolímeros, en el copolímero sintetizado.

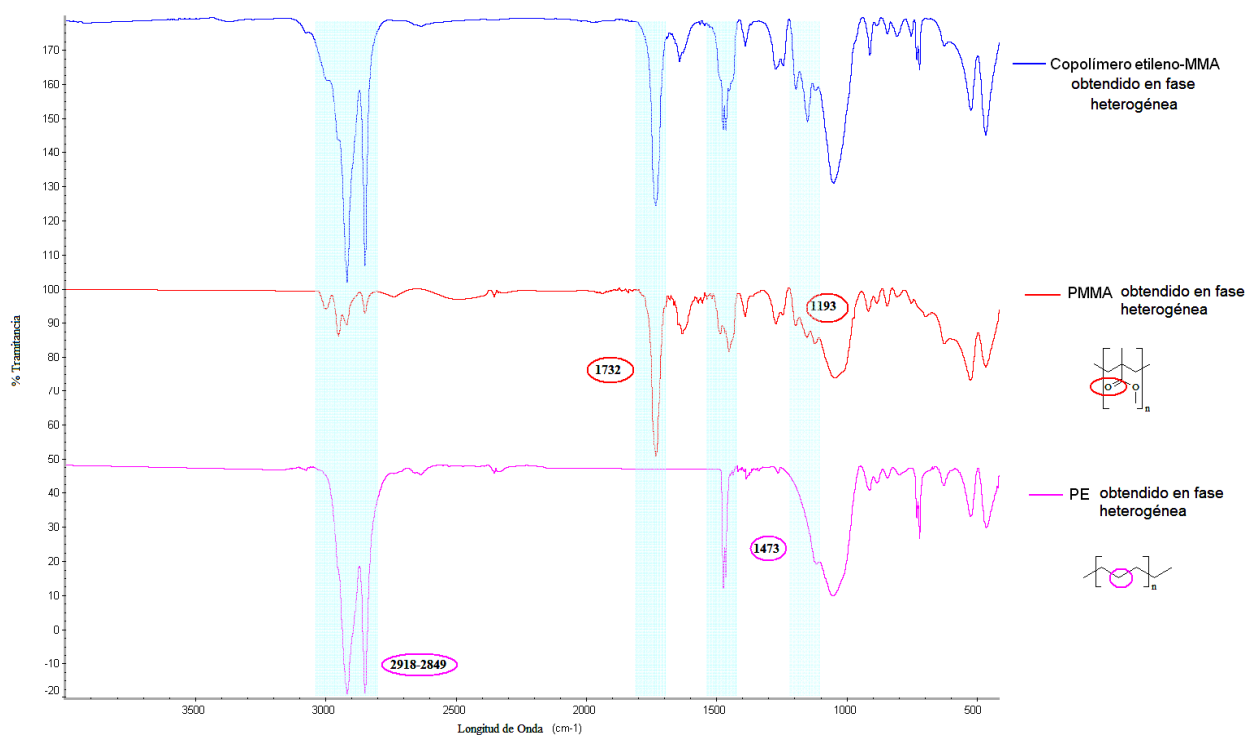


Figura 39. Espectros IR de copolímero E-MMA, PE y PMMA sintetizados en fase heterogénea.

Se aprecia en el espectro del copolímero las señales intensas $<3000\text{cm}^{-1}$, correspondientes a las tensiones simétricas ($\sim 2853\text{cm}^{-1}$) y asimétricas ($\sim 2926\text{cm}^{-1}$) del enlace C-H de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) aparecen intensamente, indicando que al igual que el homopolímero de etileno se trata una estructura lineal con pocas terminaciones metílicas; así como, a una estructura con cadenas de gran tamaño (muchos grupos metilenos vecinos); hecho que se deduce al observar la banda desdoblada en 720cm^{-1} asociada a la flexión en el plano de metilenos, al igual que ocurre en el espectro del polietileno heterogéneo.

Como evidencia de metilmetacrilato en la estructura, se observa el pico intenso en 1730cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace C=O del grupo carbonilo y los dobletes debidos a las tensiones simétricas y asimétricas del enlace C-O-C en $1200-1100\text{cm}^{-1}$ (enmascarado por la banda en 1045cm^{-1} asociada a la arcilla en el polímero heterogéneo) de las ramificaciones metil-acrílicas.

En la tabla 21 son resumidas y asignadas las bandas más importantes observadas en el espectro IR del copolímero etileno-metilmetacrilato.

Tabla 21. Asignación de las bandas observadas en el espectros IR del copolímero E-MMA sintetizado en fase heterogénea.

Asignación	Intervalo reportado (cm ⁻¹)	Observación espectro (cm ⁻¹) Copolímero E-MMA fase heterogénea
Tensión sim. C-H ₃ sp ³	~2872	---
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2962	---
Tensión sim. C-H ₂ sp ³	~2853	2849
Tensión as. C-H ₂ sp ³	~2926	2918
Tensión C=O	~1735	1732
Flexión ip.sim. C-H ₃	1450-1460	1462
Flexión oop.as. C-H ₂	1460-1480	1473
Flexión ip.sim. (C-H ₂) _n	$\left\{ \begin{array}{l} 720 \text{ } n \geq 4 \text{ una banda} \\ 720 \text{ } n \geq 10 \text{ doble} \end{array} \right.$	719 doble
Flexión oop.as. C-H ₃	1375-1380	1388
Tensión C-O-C sim./as.	Doblete 1310-1000	1269 y 1193
Tensión Si-O y Al-O de la arcilla MMT	1000-1100	1049
Arcilla MMT	500-700	522 y 465

V.4.2.1.2. Análisis del Estudio Térmico (DSC).

Del estudio de calorimetría diferencial de barrido realizado al copolímero, se infiere la obtención de un material con una estructura muy diversa, disminuyendo como consecuencia la cristalinidad. En la figura 40 se presenta el estudio DSC realizado al material; en la curva de calentamiento, aunque no es posible determinar un cambio de pendiente asociado a la temperatura de transición vítrea de la fracción de polimetilmetacrilato en el copolímero, se distinguen dos endotermas, la primera de ellas, menos definida y a temperatura entre 80 y 105°C, indica la presencia de pequeñas fracciones de co-polímero con un arreglo estadístico pseudo-cristalino. Pudiéndose tratar de una estructura alternante de etileno-metilmetacrilato, donde la cristalinidad no se observa debido a las repetidas inserciones del último monómero. Mientras que la segunda endoterma, aunque con un área menor, es índice de otra fracción de copolímero con mayor porcentaje etileno y por ende mayor cristalinidad; por lo que exhibe una temperatura de fusión como tal.

Al observar la curva de enfriamiento, se observa el comportamiento análogo con la cristalización del material, apreciándose dos exotermas.

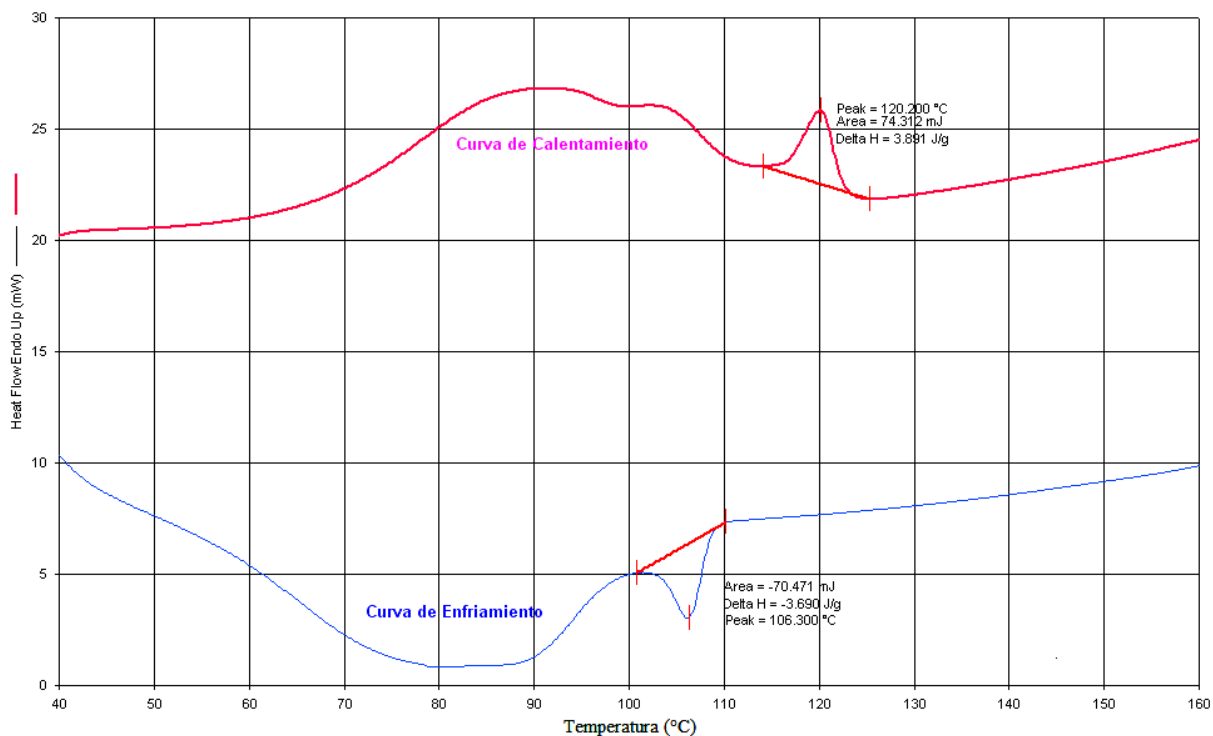


Figura 40. DSC de copolímero E-MMA.

En la tabla 22 se muestran las temperaturas de fusión y cristalización del copolímero obtenido, según los resultados de la endoterma definida que se observa en la figura anterior; así como del homopolímero de etileno extraído en los lavados con decalina y la temperatura de transición vítrea del homopolímero de metilmetacrilato extraído con cloroformo, (según figuras 67 y 68 en Anexo VIII.3)

Tabla 22. Análisis térmico del copolímero E-MMA y los homopolímeros extraídos.

	Tg (°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Temperatura de Cristalización (°C)
Copolímero E -MMA	--	120	106
PE extraído	--	126	---
PMMA extraído	92	---	---

V.4.2.1.3. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).

La figura 41, muestra la superposición de los termogramas del copolímero y homopolímeros de etileno y metilmetacrilato en fase heterogénea, ilustrando la semejanza entre la degradación térmica del material copolímero a la del polietileno, hasta 400 °C donde el porcentaje en pérdida de peso es menor, pudiendo ser atribuido al polimetilmetacrilato en su estructura quien, según la curva característica de degradación, a esa temperatura presenta mayor estabilidad térmica que el polietileno.

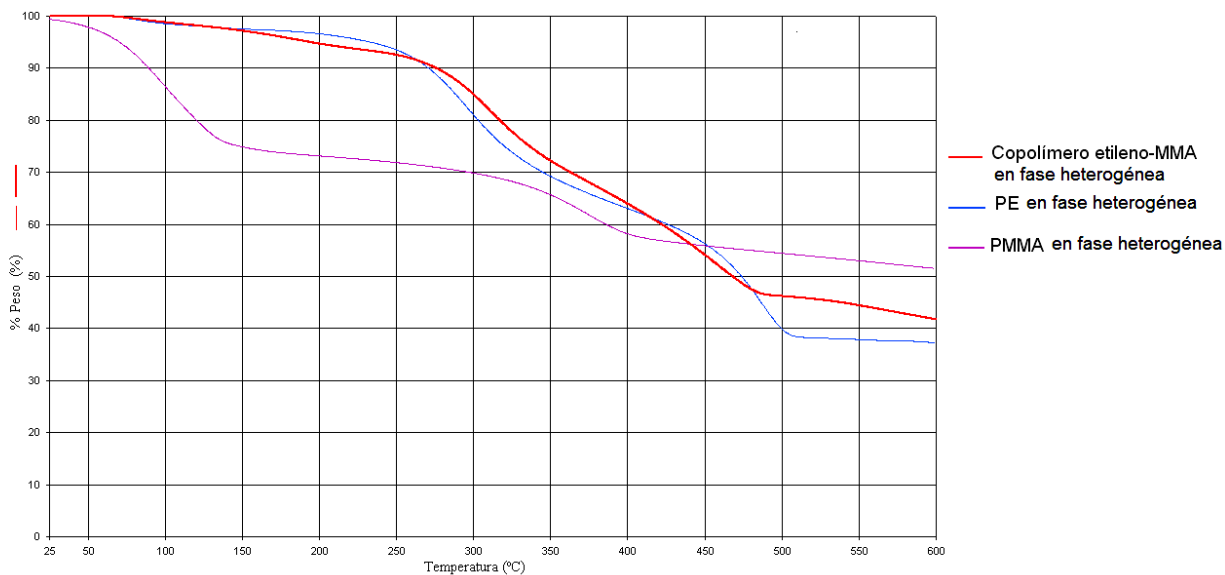


Figura 41. Termogramas de copolímero etileno-metilmetacrilato y homopolímeros en fase heterogénea.

V.4.1.1.4. Análisis del Estudio de Difracción de Rayos X (DRX).

Tal y como se observó en el análisis DRX del PE y el PMMA nanocomposito, el copolímero exhibe un resultado similar; se observa un pico intenso de la arcilla en el polímero que se sitúa entre el correspondiente a la arcilla original, Ca-MMT y la modificada N-MMT. Resultando en este caso, al calcularse el espaciado interlaminar, una distancia mayor a la del arreglo en la arcilla original, pero menor al de la arcilla modificada. Tal como puede apreciarse en los difractogramas mostrados en la figura 42 y en la tabla 23 las distancias interlaminares, calculadas por la ley de Bragg, según los resultados de Rayos X. Aunque se hace notar un menor ancho del pico lo que indica menos apilamientos diferentes de la arcilla.

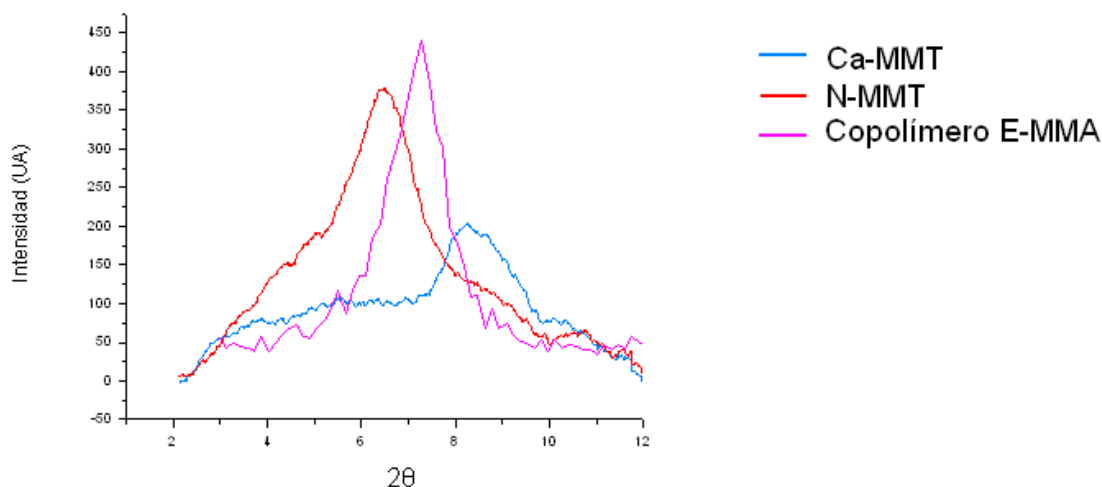


Figura 42. Difractogramas de Copolímero E-MMA nanocomposito, Ca-MMT y N-MMT.

Nuevamente se atribuye lo observado a la arcilla sin soporte del complejo catalítico, donde el tratamiento con MMAO desplazó la sal de amonio, por lo que no quedó dispersa en el polímero, pero se encuentra mezclada con el producto de polímero intercalado entre las láminas de arcilla con diferentes disposiciones paralelas causando diferentes distancias y perpendiculares causando exfoliación. Los patrones de difracción de todas las porciones de arcilla contribuyen a la señal observada.

Tabla 23. Distancia interlaminar de las arcillas Ca-MMT, N-MMT y Copolímero E-MMA heterogéneo.

Muestra	d^a (Å)
Ca-MMT	15,2
N-MMT	20,1
Copolímero E-MMA heterogéneo	18,0

^a Calculado por la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$. $\lambda_{Cr} = 2,29 \text{ \AA}$ y $n=1$

V.4.1.1.5. Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Se evidenció la mezcla de estados tactoíde, intercalado y exfoliado del material nanocomposito E-MMA, mediante las imágenes derivadas del estudio TEM. Pudiendo apreciar claramente zonas donde se aprecia bloques de arcilla ordenada rodeadas de polímero (zonas oscuras y densas), láminas de arcilla con separación mayor y dobladas (líneas oscuras y claras intercaladas en diferente proporción) que indica el crecimiento del polímero dentro de ellas y zonas donde el estado de las láminas es disperso, indicando una exfoliación parcial de las mismas (líneas o conjunto de líneas ensanchadas o desalineadas).

En la figura 43, son mostradas dos imágenes del copolímero con la señalización de las zonas de interés, que evidencian diferentes apilonamientos de las láminas de arcilla y con esto, los distintos estados del material nanocomposito mencionados. En la micrografía a, se realizaron dos acercamientos a los que se les hizo tratamiento con transformada de Fourier y filtrado de los puntos de difracción de la luz, a fin de suavizar la imagen y realizar las mediciones de la distancia interlamina con mayor exactitud en los histogramas definidos, también mostrados.

Las distancias determinadas en los acercamiento 1 y 2 fueron de 2,97 y 1,64 nm respectivamente (29,7 y 16,4 Å). La segunda distancia, que correspondería dentro del error con la determinada por medio de DRX, correspondería a la arcilla que se mantuvo pilareada con MMAO, por la ausencia de sitios activos para permitir la polimerización dentro. Así mismo, se observa en la imagen, las mismas láminas a otro nivel de extensión, con una separación mayor, resultando la distancia de 2,97 nm que

corresponde a nanocomposito intercalado; es decir la intercalación de las láminas no se dió en toda la extensión sino solo a nivel donde se encontraban los sitios activos q eran pocos. Mientras que en la micrografía b es claramente apreciable la exfoliación de las láminas de arcilla por el copolímero, donde la distancia calculada en el acercamiento alcanza 14,5 nm (145 Å).

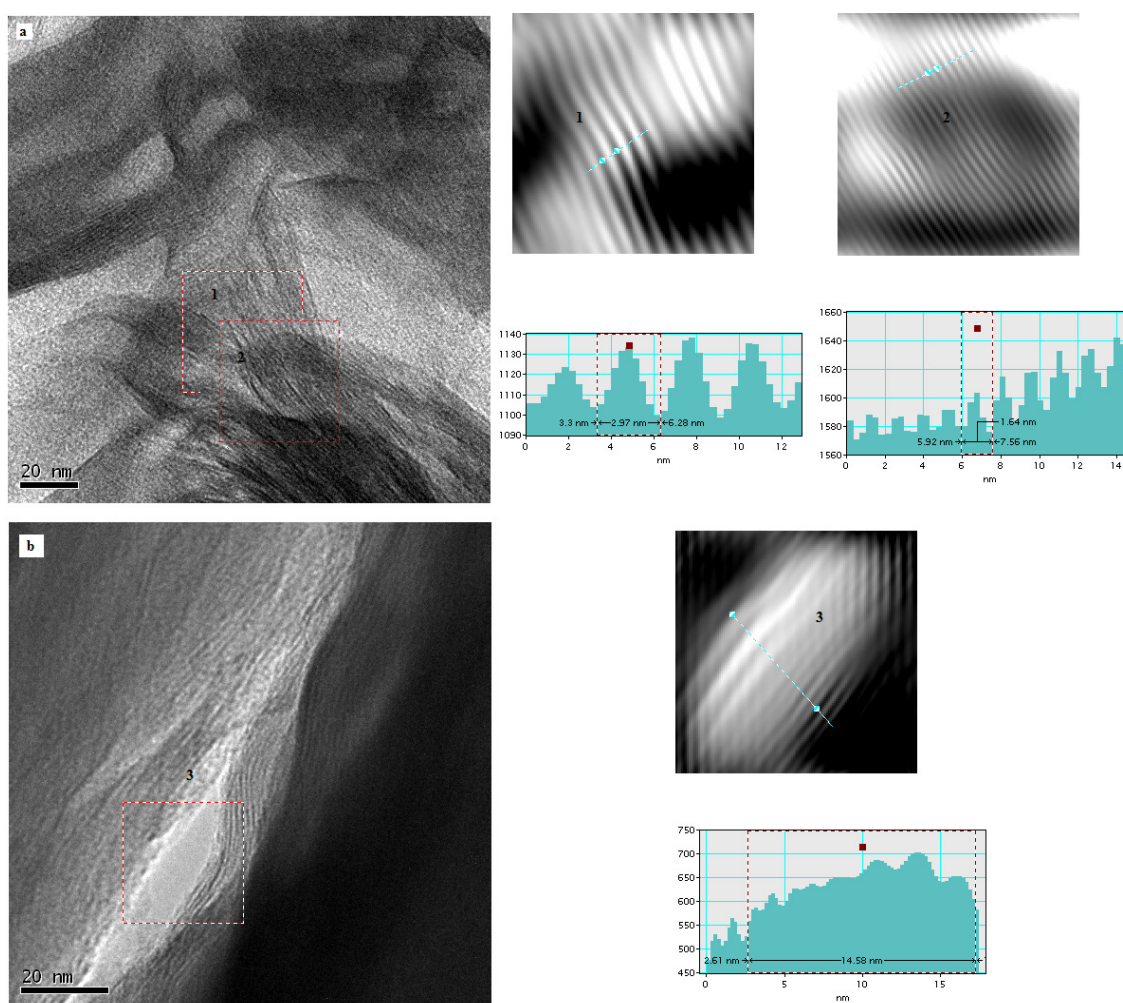


Figura 43. Análisis TEM de E-MMA nanocompuesto. (a y b: Micrografías de diferentes cortes a escala de 20nm con acercamientos y filtrado de puntos de difracción de luz con FFT con respectivos histograma para medida de distancia interlamina 1, 2 y 3)

A continuación se presentan en la figura 44, más imágenes en las que se aprecia a escalas de 50 y 20nm diferentes zonas de interés señaladas. En las imágenes a y b, se observa aglomeración de la arcilla por el crecimiento del polímero en las capas mas externas; mientras que en la imagen c, la exfoliación es evidente, encontrando una delaminación multidireccional de las capas de arcillas.

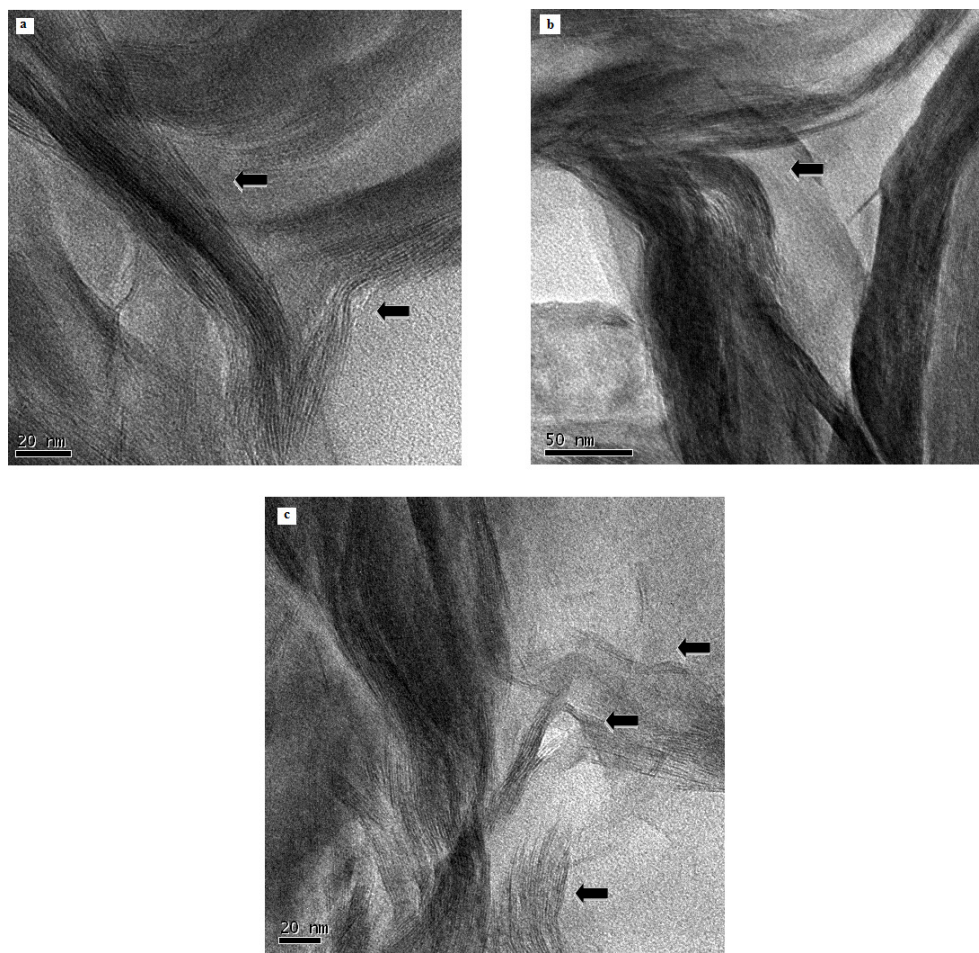


Figura 44. Análisis TEM de E-MMA nanocompuesto. (a, b y c: Micrografías de diferentes cortes y escalas).

Es importante acotar, que al comparar con las imágenes derivadas del análisis TEM del PMMA nanocomposito, el copolímero E-MMA presenta mayor número de secciones exfoliadas, lo que puede atribuirse a los fragmentos de PE en la estructura, siendo esto una medida indirecta de la exfoliación en el PE nanocomposito, al cual no fue posible realizar el estudio de TEM.

V.4.4. Polimerización de estireno.

La actividad del complejo semimetaloceno de Ti fue probada en fase homogénea, en la reacción de polimerización de estireno, con una relación con el co-catalizador MMAO de 500 Al/Ti; condiciones en las cuales el catalizador resultó activo y los resultados se exhiben en la tabla a continuación.

Tabla 24. Resultados de reacciones de polimerización de estireno.

Fase	Relación Al/Fe ^a	Complejo (μ moles) ^b	Gramos de Poliestireno (g)	Actividad (g/(mol.h.Bar)) ^c
Homogénea	500	20	0,1556	324

^a 3,8mL de MMAO 7%, en 20 mL de tolueno seco.

^b 0,046g de complejo Cp*TiCl₃ se disolvieron en 40 mL de tolueno seco, tomando 5 mL de esta suspensión para cada polimerización.

^c Actividad = g polímero/(mol cat . tiempo (h)) Donde tiempo=24h.

V.4.4.1. Caracterización de Poliestireno.

V.4.4.1.1. Análisis del Estudio de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

La caracterización del poliestireno sintetizado, mediante espectroscopía IR se presenta a continuación en la figura 45 y más adelante en la tabla 25 son asignadas las señales encontradas, de mayor importancia. Se aprecian en la figura, las señales en el espectro luego de 3000 cm^{-1} , correspondientes a la tensión C-H del grupo fenilo, sin embargo se ausentan las correspondientes a la tensión simétrica y asimétrica del enlace C-H de los grupos metilos. Mientras que, las señales correspondientes a las tensiones simétricas ($\sim 2853\text{ cm}^{-1}$) y asimétricas ($\sim 2926\text{ cm}^{-1}$) del enlace C-H de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) aparecen intensamente, signo de pocas terminaciones metílicas, es decir largas cadenas de polímero.

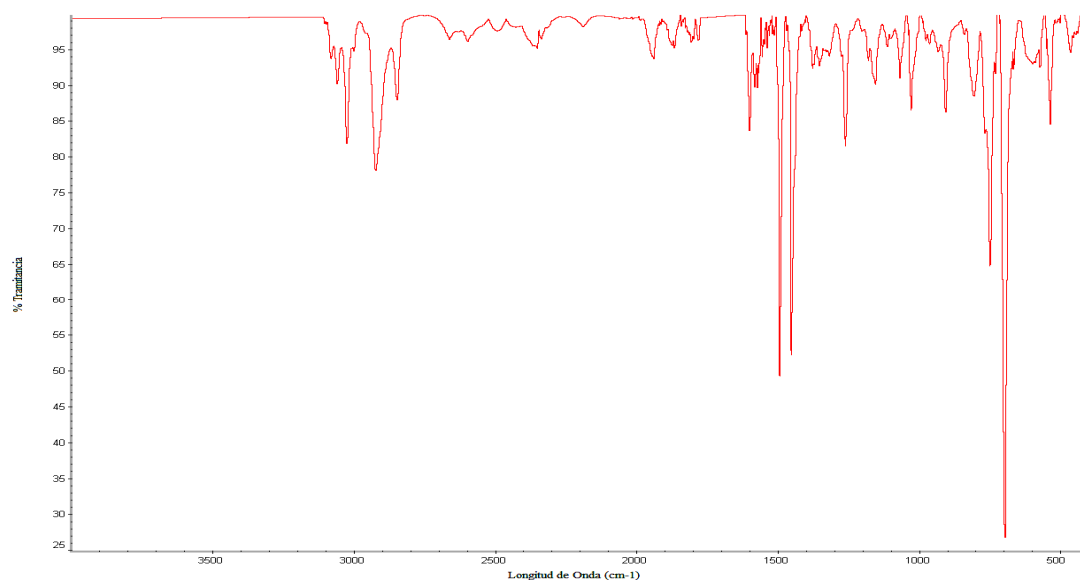


Figura 45. Espectro IR de poliestireno.

También se distinguen las señales de la tensión C=C en 1600-1573 cm^{-1} y la flexión C-H en 1261 cm^{-1} de los enlaces del anillo y las asociadas a la flexión asimétrica fuera del plano del enlace C-H entre 900 y 700 cm^{-1} del anillo mono sustituido.

Tabla 25. Asignación de las bandas observadas en el espectro IR del poliestireno.

Asignación	Intervalo reportado (cm^{-1})	Observación espectro (cm^{-1})
Tensión =C-H sp^2	3080-3030	3026-3060-3084
Tensión sim. C-H ₃ sp^3	~2872	---
Tensión as. C-H ₃ sp^3	~2962	---
Tensión sim. C-H ₂ sp^3	~2853	2847
Tensión as. C-H ₂ sp^3	~2926	2923
Tensión C=C	~1600-1585 una señal ~1500-1444 doblete	1600 1573
Flexión ip.sim. C-H ₃	1450-1460	1452
Flexión oop.as. C-H ₂	1460-1480	1493
Flexión ip.sim. C-Hanillo	1300-1100	1261
Flexión oop.as. C-H ₃	1375-1380	1352
Flexión oop.as. C-H anillo mono sustituido	~900, 770-730, 710-690	906, 749, 696

V.4.4.1.2. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H).

Se realizó el análisis de RMN ^1H en CDCl_3 y el espectro obtenido es mostrado como anexo en la figura 57; donde se observan las señales resueltas que se asignan en la tabla 26, concordando con las señales reportadas en estudios anteriores.^{86, 87.}

Las señales encontradas corresponden a los protones de metilenos y metinos de la cadena principal del polímero, así como las de los protones del anillo, sin embargo el doblete correspondiente a los metilos terminales no se distingue *a priori*, por lo que en el espectro mostrado en el anexo se muestra la expansión alrededor de 0,9ppm donde se encuentra la señal con una intensidad despreciable al integrar; este hecho es índice de una larga cadena de polímero con pocas terminaciones.

Según los desplazamientos y multiplicidad de las señales observadas, así como los valores de integrales de las mismas, no se aprecia la posibilidad de diferentes estructuras de poliestireno; las señales encontradas son asignadas según los desplazamientos esperados con la multiplicidad definida, sin hallarse señales adicionales en el rango adyacente por diferencias en la tacticidad del polímero. Por lo que el análisis de RMN ^1H , aunque permitió la determinación de un polímero con tacticidad única, no permite hacer la distinción de tacticidad del poliestireno sintetizado.

Tabla 26. Asignaciones de las señales observadas en el espectro RMN ^1H del poliestireno.

Desplazamiento δ (ppm)		Multiplicidad	Integral	Asignación	Molécula
Observado	Esperado				
1,28	39	dd	2	H b	
1,79	43	t	1	H a	
6,54	7,08	t	3	H 4 y H 3	
7,06	7,13	d	2	H 2	
7,24	7,26	s	----	CDCl_3	

V.4.4.1.3. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C).

A fin de determinar la tacticidad del poliestireno, se recurrió al análisis de RMN ^{13}C en CDCl_3 , debido a que se encuentran reportados en estudios anteriores⁸⁸ la tacticidad de los diferentes desplazamientos del carbono cuaternario del anillo aromático (C_1), según la micro-estructura del polímero; siendo este el carbono más susceptible a los cambios en el entorno químico de la molécula.

El espectro obtenido se muestra a continuación como figura 46.

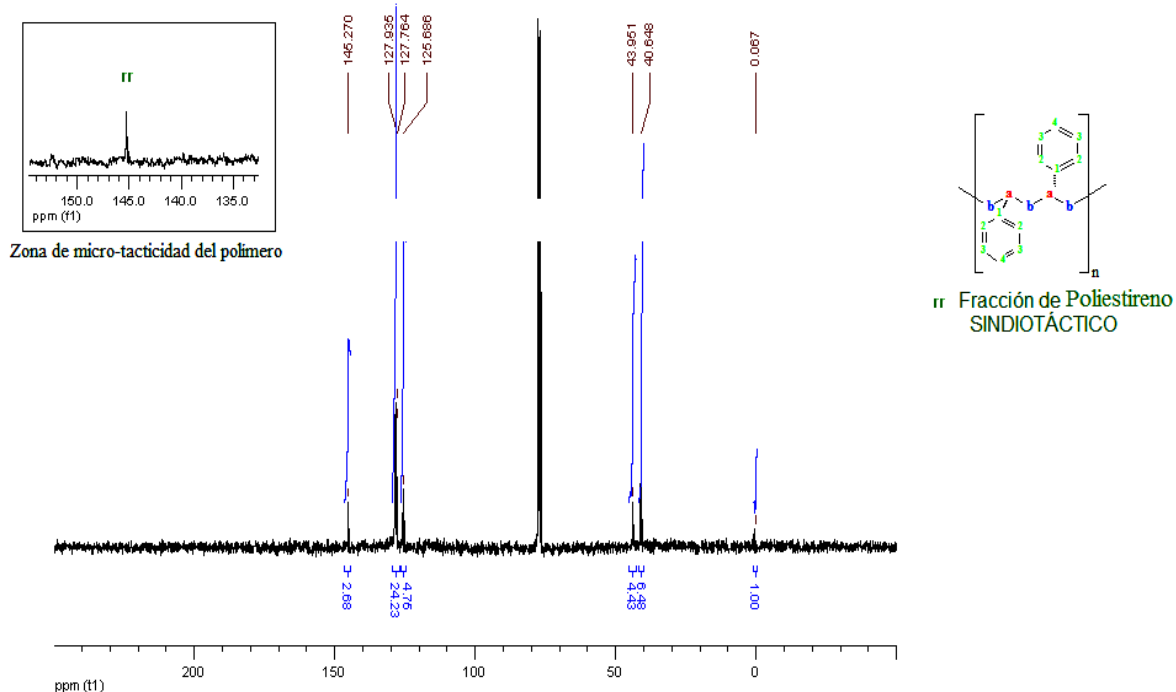


Figura 46. Espectro RMN C^{13} del poliestireno.

Se distinguen en el espectro las señales en 40ppm, propias de los desplazamientos de los metilenos y metinos de la cadena principal del polímero, luego en 125ppm la correspondiente al carbono C_4 en posición *para* del anillo, mientras que en 127ppm se encuentran las dos señales asociadas a los pares de carbono C_2 y C_3 en posiciones *orto* y *meta*. Al observar el rango de 145 a 146,5 ppm, en donde se esperaría la zona de micro-tacticidad del polímero, siendo el rango de desplazamiento del carbono cuaternario del anillo, C_1 , según las distintas configuraciones del polímero, es notable la ausencia de las señales de las estructuras *heterotáctica* e *isotáctica* se ubicarían en 125,6-126 y 126,5-126,8ppm respectivamente, según los reportes anteriores.

Distinguiéndose en el espectro, una sola señal en 145,27ppm, que se asocia al desplazamiento del carbono en una configuración *racémica*, que da como resultado una estructura *sindiotáctica* del poliestireno sintetizado. Las asignaciones de las señales encontradas en el espectro RMN ^{13}C del poliestireno, determinado según el análisis como un polímero *sindiotáctico*, se encuentran en la siguiente tabla.

Tabla 27. Asignaciones de las señales observadas en el espectro RMN ^{13}C del poliestireno.

Desplazamiento δ (ppm)		Integral	Asignación	Molécula
Observado	Esperado			
40,64	39	2	C a	rr
43,95	43	1	C b	
125,68	125	1	C 4	mr ó rm
127,76	127	3	C 3	
127,93	128	3	C 2	
145,27	145 rr	1	C 1	
---	145 < mr/rm < 146			
---	146,5 mm			

V.4.4.1.4. Análisis del Estudio Térmico (DSC).

El estudio de calorimetría diferencial de barrido realizado al poliestireno sintetizado, permite inferir, coincidiendo con los resultados del análisis RMN ^{13}C , la obtención de un poliestireno con una estructura *sindiotáctica*, el cual es un polímero semicristalino con una temperatura de fusión que ronda en 270°C , justamente donde se observa la endoterma correspondiente a la temperatura de fusión del polímero obtenido, como puede observarse en la figura 47.

En la mencionada figura se observa, el estudio térmico completo con acercamiento a la zona de interés ya que alrededor de 100°C no se distinguió ningún cambio de pendiente que se asociaría a fracciones de poliestireno *atáctico*, quien al no ser cristalino presentaría una temperatura de transición vítrea en mencionada temperatura. La primera curva de calentamiento exhibe una endoterma en 264°C ; sin embargo, a la muestra se le realiza un primer calentamiento y luego se le permite enfriar gradualmente a fin de que si se trata de un polímero cristalino logre el ordenamiento cristalino y al realizar un segundo calentamiento tomar su temperatura de fusión exacta, que en este caso se ubicó en $269,8^\circ\text{C}$. La curva de enfriamiento muestra una temperatura de cristalización del material de 235°C . En la tabla 28 posterior a la figura, se resume la información del estudio térmico del poliestireno.

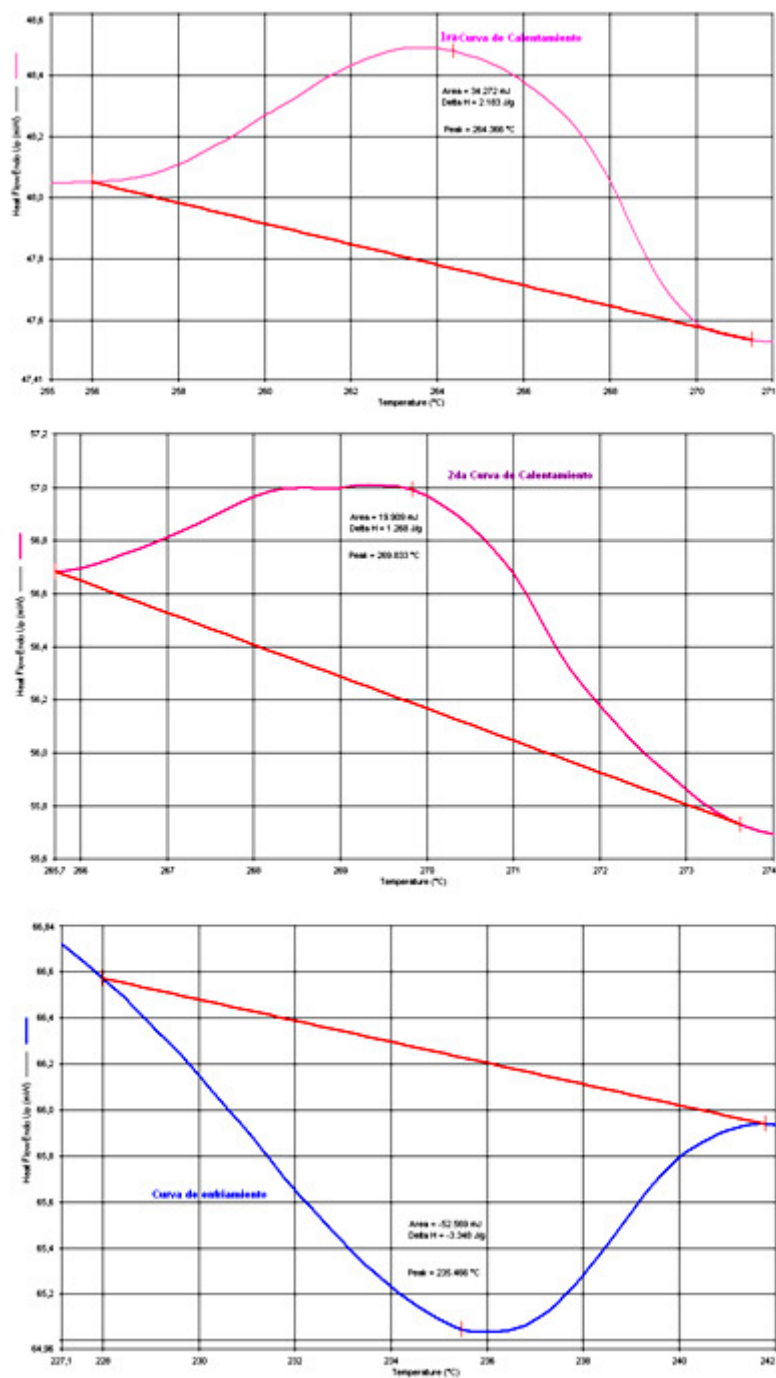


Figura 47. Curvas de calentamiento y enfriamiento de análisis DSC de poliestireno (Acercamiento 227-300 °C).

Tabla 28. Análisis térmico de poliestireno.

	Temperatura de Fusión (°C)	Temperatura de Cristalización (°C)
Poliestireno	270	235

V.4.4.1.5. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico realizado al poliestireno, con la finalidad de determinar la estabilidad térmica del polímero se encuentra a continuación en la figura 48. En la misma se observa un patrón de pérdida de peso que comienza con una caída en antes de 100 y hasta 125°C aproximadamente, donde se observa un cambio de pendiente y el patrón de pérdida se hace más suave hasta casi 250°C, a partir de esta temperatura y hasta 400°C el material presenta una estabilidad, luego de la cual se degrada; a 500°C el polímero se ha degradado por completo.

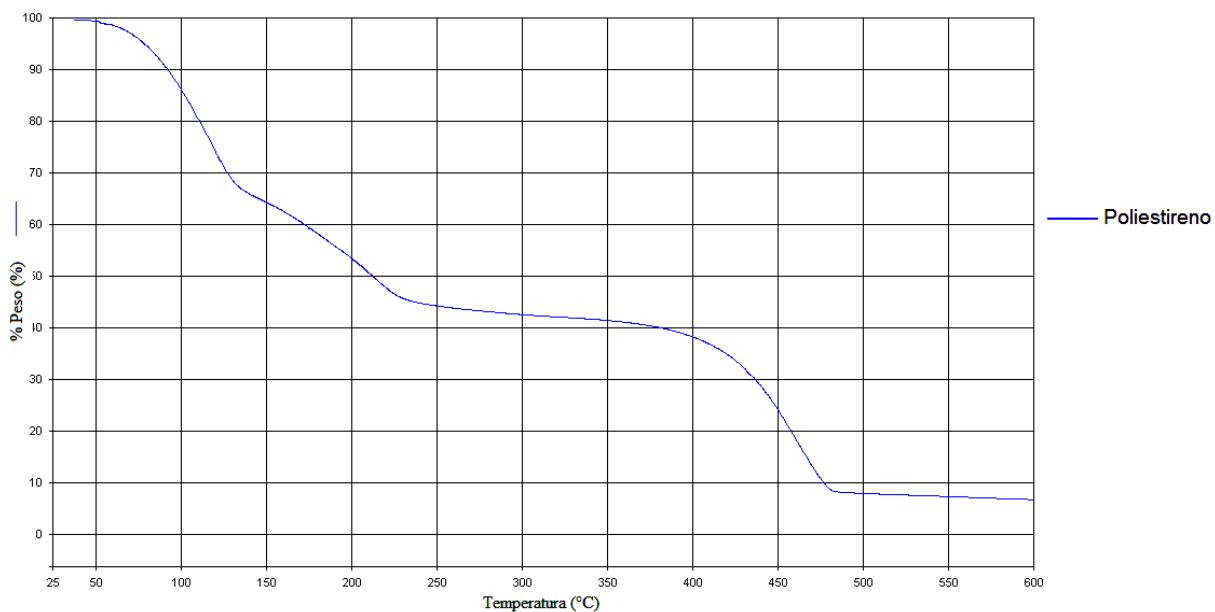


Figura 48. Termograma de poliestireno.

V.4.5. Copolimerización de estireno y metilmetacrilato (S-MMA).

Fue ensayada la actividad del catalizador híbrido Ti-Fe en la copolimerización de estireno y metil-metacrilato, en fase homogénea, aprovechando la actividad mostrada del complejo α -diimina de Fe (II) en la polimerización de metilmetacrilato, así como la del complejo semimetalloceno de Ti (IV) en la obtención de poliestireno con estructura *sidiotáctica*. Empleando para ello, MMAO como co-catalizador con la misma relación Al/Fe y Al/Ti de 500/1 utilizada con ambos precursores catalíticos en las homopolimerizaciones de los correspondientes monómeros.

Se realizó estudio de la influencia de la temperatura en la reacción, realizando la reacción de polimerización a 25 y a 50 °C. En ambas ocasiones el copolímero obtenido se separó en dos fracciones: una insoluble en hexano, a la que hemos denominado f1 y la otra fracción soluble denominada f2. Los datos y resultados de la reacción de copolimerización son presentados en la tabla 29,

Tabla 29. Resultados de reacción de copolimerización de estireno y metilmetacrilato.

Temperatura (°C)	Rel. Al/Fe ^a	Complejo Ti-Fe (μmoles) ^b	Gramos de Copolímero (g)		Actividad (g/(mol.h) ^d
			f1 ^c	f2 ^c	
25	500	20-20	1,8811	0,1324	4195
50	500	20-20	0,9425	0,1119	2197

^a 3,8mL de MMAO 7%, en 20 mL de tolueno seco.

^b Fe: 0,041g de complejo α- diimina de Fe se disolvieron en 20 mL de tolueno seco, tomando 5 mL de esta suspensión para cada polimerización. Ti: 0,046g de complejo Cp*TiCl₃ se disolvieron en 40 mL de tolueno seco, tomando 5 mL de esta suspensión para cada polimerización..

^c f1=fracción de copolímero insoluble en hexano; f2=fracción de copolímero soluble en hexano.

^d Actividad = g polímero/(mol cat . tiempo (h)) Donde tiempo=24h.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, la actividad del catalizador híbrido Ti-Fe decrece al aumentar la temperatura, observando que el parámetro de actividad disminuye a casi la mitad al aumentar la temperatura solo 25°C. Esto pudiese suceder debido a la desactivación de los complejos catalíticos con la temperatura.

Si se observan los pesos de las fracciones de copolímero obtenidas, se distingue que al aumentar la temperatura el peso de la fracción insoluble en hexano (f1) es la que disminuye; dado que la diferencia de solubilidad de ambas fracciones se debe a la diferencia en los porcentajes de cada monómero en cada fracción de copolímero; el determinar el monómero de mayor porcentaje en la fracción f1 de copolímero, permite establecer cuál de los complejos se ve más afectado por la temperatura, siendo cada catalizador activo solo a uno de los monómeros.

V.4.5.1. Caracterización del copolímero estireno-metilmecrilato.

V.4.5.1.1. Análisis del Estudio Infrarrojo (IR).

El análisis por medio de espectroscopía de infrarrojo de cada una de las fracciones de copolímero, devela la presencia de las señales características de ambos homopolímeros, tal y como puede observarse en los espectros en las figuras 49 y 50, correspondiente a las fracciones a 25 y a 50°C respectivamente, donde se ha señalado la presencia de las bandas más importantes.

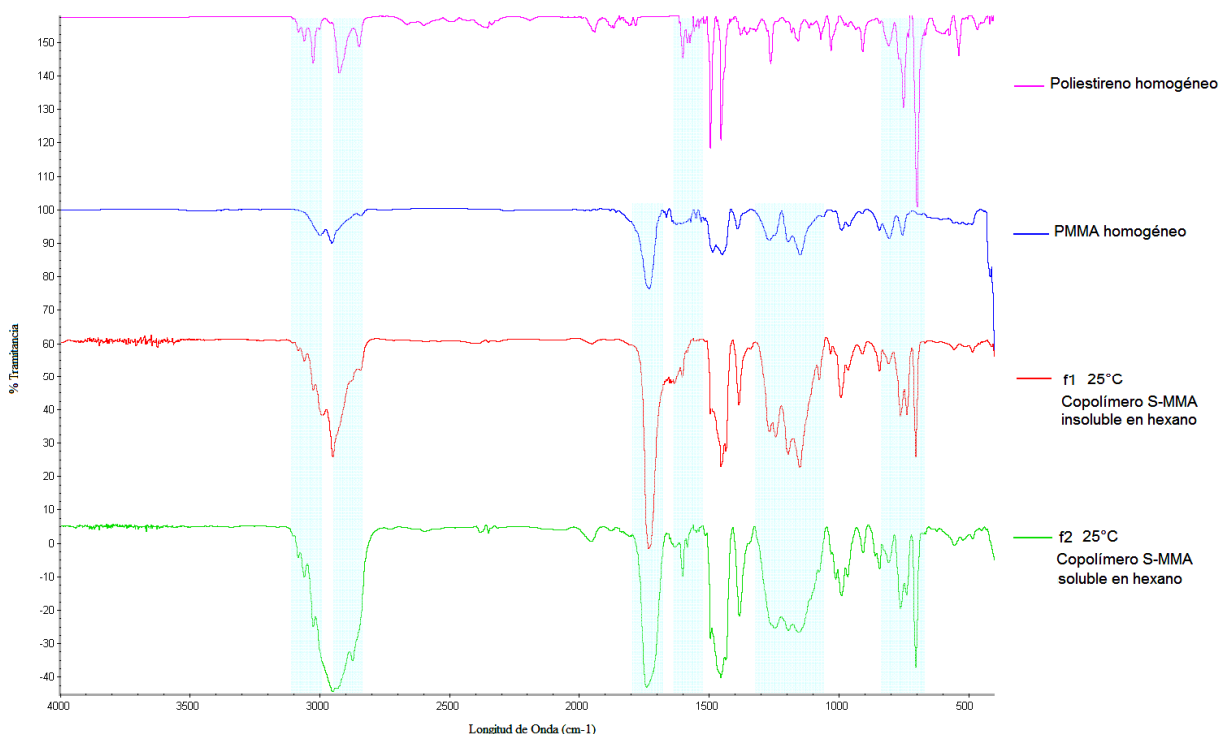


Figura 49. Espectro IR de las fracciones f1 y f2 de copolímero S-MMA, sintetizado a 25°C.

En ambas fracciones del copolímero obtenido a 25°C, se observan las señales correspondientes al estiramiento $C_{sp^2}-H$ del anillo del poliestireno, así como los estiramientos C-H de los metilos y metilenos tanto del polimetilmetacrilato como del poliestireno, la señal asociada a la tensión C=O del polimetilmetacrilato y la del estiramiento C-O-C; alrededor de 1600cm^{-1} se observa en ambas fracciones las bandas asociadas al estiramiento del enlace C=C del poliestireno, pero en f1 se encuentra superpuesta con la del enlace del grupo carbonilo, mientras que en el espectro f2 si se observa bien resuelta.

En la tabla 30 a continuación, se presentan las asignaciones de las señales encontradas en los espectros IR de las dos fracciones de copolímero a 25°C.

Tabla 30. Asignación de las bandas observadas en el espectro IR de las fracciones f1 y f2 de copolímero S-MMA, sintetizado a 25°C.

Asignación	Intervalo reportado(cm ⁻¹)	Observación espectro (cm ⁻¹)			
		PMMA	PS	f1 25°C	f2 25°C
Tensión =C-H sp ²	3080-3030	---	3084- 3060-3026	3057-3028	3060-3025
Tensión sim. C-H ₃ sp ³	~2872	2870	---	---	2873
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2962	2998	---	2991	---
Tensión as. C-H ₂ sp ³	~2926	2953	2923	2949	2949
Tensión sim. C-H ₂ sp ³	~2853	---	2847	2839	---
Tensión C=O	~1735	1729	---	1731	1739
Tensión C=C	~1600-1585	---	1600	1626	1629
	1500-1444 _{doblete}	---	1573	1602	1601-1583
Flexión oop.as. C-H ₂	1460-1480	1485	1493	1497	1493
Flexión ip.sim. C-H ₃	1450-1460	1447	1452	1453	1454
Flexión oop.as. C-H ₃	1375-1380	1388	1352	1384	1382
Tensión C-O-C sim./as.	1310-1000 _{doblete}	1266 y 1193	---	1266 y 1194	1244 y 1193
Flexión ip.sim. C-H _{anillo}	1300-1100	---	1261	---	---
Flexión oop.as. C-H anillo mono sustituido	900, 770-730, 710-690	---	906, 749, 696	990,760- 736,701	988, 760- 737, 701

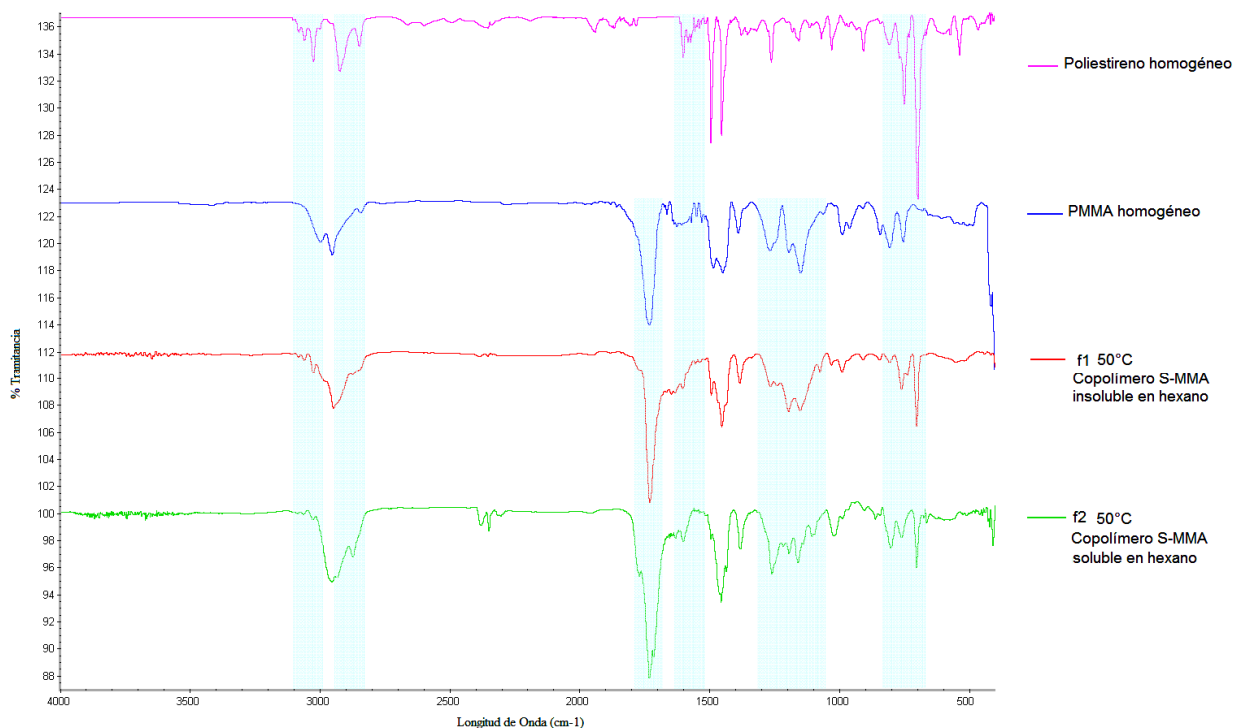


Figura 50. Espectro IR de las fracciones f1 y f2 de copolímero S-MMA, sintetizado a 50°C.

Similar a lo explicado previamente, sucede en los espectros IR de las fracciones del copolímero obtenido a 50°C, observándose las señales correspondientes al estiramiento $C_{sp^2}-H$ del anillo del poliestireno, así como los estiramientos C-H de los metilos y metilenos tanto del polimetilmetacrilato como del poliestireno, la señal asociada a la tensión C=O del polimetilmetacrilato y la del estiramiento C-O-C; las bandas asociadas al estiramiento del enlace C=C del poliestireno, en ambas fracciones superpuestas con la del enlace del grupo carbonilo.

En la tabla 31 a continuación, se presentan las asignaciones de las señales encontradas en los espectros IR de las dos fracciones de copolímero a 50°C.

Tabla 31. Asignación de las bandas observadas en el espectro IR de las fracciones f1 y f2 de copolímero S-MMA, sintetizado a 50°C.

Asignación	Intervalo reportado(cm ⁻¹)	Observación espectro (cm ⁻¹)			
		PMMA	PS	f1 50°C	f2 50°C
Tensión =C-H sp ²	3080-3030	---	3084- 3060-3026	3060-3025	3025 poco intensa
Tensión sim. C-H ₃ sp ³	~2872	2870	---	---	2869
Tensión as. C-H ₃ sp ³	~2962	2998	---	---	2952
Tensión as. C-H ₂ sp ³	~2926	2953	2923	2947	2925
Tensión sim. C-H ₂ sp ³	~2853	---	2847	2840	---
Tensión C=O	~1735	1729	---	1728	1735
Tensión C=C	~1600-1585l	---	1600	1625	1623
	~1500-144 <small>doblete</small>	---	1573	1602	1596
Flexión oop.as. C-H ₂	1460-1480	1485	1493	1492	1493
Flexión ip.sim. C-H ₃	1450-1460	1447	1452	1452	1457
Flexión oop.as. C-H ₃	1375-1380	1388	1352	1383	1381
Tensión C-O-C sim./as.	1310-1000 <small>doblete</small>	1266 y 1193	---	1266 y 1194	1259 y 1193
Flexión ip.sim. C-H <small>anillo</small>	1300-1100	---	1261	---	---
Flexión oop.as. C-H <small>anillo mono sustituido</small>	900, 770-730, 710-690	---	906, 749, 696	989, 760- 739, 701	988, 796- 759, 697

V.4.5.1.2. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ^1H).

En el estudio RMN ^1H de polímeros el desplazamiento químico de cada protón de la molécula (de unos más que otros) se va a ver afectado por la configuración de la estructura según sea la alternabilidad de las unidades de cada monómero, incrementándose cuando se trata de copolímeros, en donde la presencia de más de un monómero, aumenta el número de configuraciones posibles y señales con distintos desplazamientos para un mismo protón con diferentes entornos químicos.

En el caso del copolímero estireno-metimetacrilato, los protones más sensibles a los cambios en la configuración de la molécula son los protones del grupo α -metilo y los del grupo metoxi (O-CH_3), del metilmetacrilato; esto debido a las interacciones dipolo-dipolo con el anillo aromático de la unidad de estireno en cada una de las diferentes configuraciones posibles.

Partiendo de una escala de tres unidades de monómero con configuración alternada: estireno-metilmetacrilato-estireno, se han reportado los desplazamientos químicos de los protones de los grupos mencionados, para las diferentes estructuras *sindiotácticas*, *isotácticas* o *heterotácticas*.⁸⁹ Hecho en el cual se inició el análisis de las dos fracciones obtenidas del copolímero estireno-metilmetacrilato, teniendo en cuenta que a medida que el orden alternado de la estructura se pierda y aumente el carácter estadístico del copolímero, aumentan las configuraciones posibles y con esto la aparición de nuevas señales de los protones estudiados o simplemente cambios en los desplazamientos químicos en el rango reportado.

El análisis de RMN ^1H en CDCl_3 , de las dos fracciones de copolímero estireno-metilmetacrilato insoluble y soluble en hexano, f1 y f2, a continuación como figura 51^(*), señala un mayor orden de la estructura f1. Notándose en el espectro de f1 mayor resolución de las señales que concuerdan con los desplazamientos esperados en las triadas rr, mr o rm y mm (correspondiente a las estructuras sindiotáctica, atáctica e isotáctica, respectivamente) en los grupos α -metilo y metoxi, para un arreglo alternante estireno-metilmetacrilato-estireno.

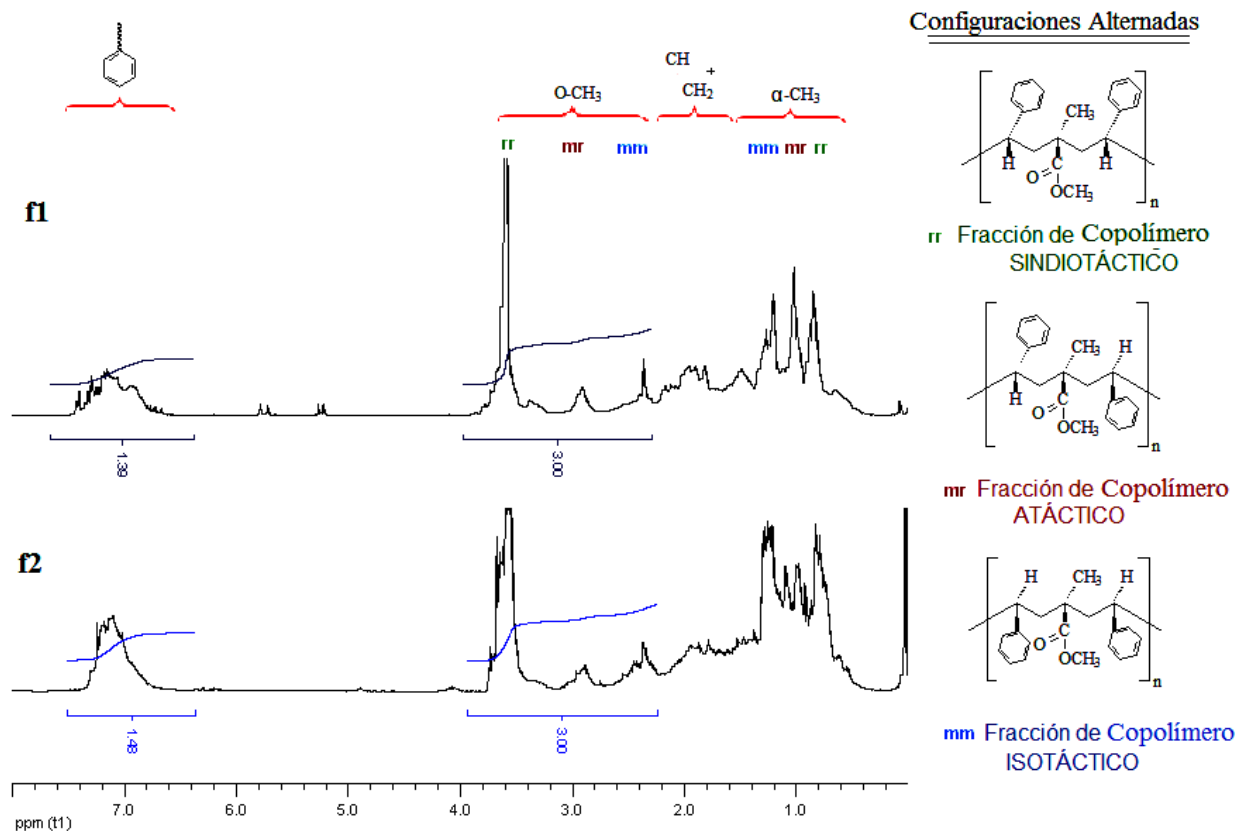


Figura 51. Espectros RMN ^1H de las fracciones insoluble y soluble en hexano (f1 y f2) del copolímero S-MMA.

^(*) Los espectros RMN de cada fracción por separado, con los desplazamientos de cada señal, se encuentran como anexo en las figuras 58 y 59.

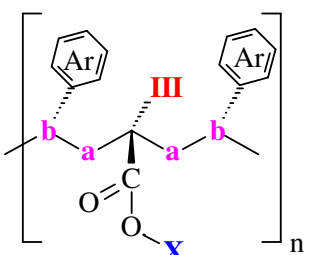
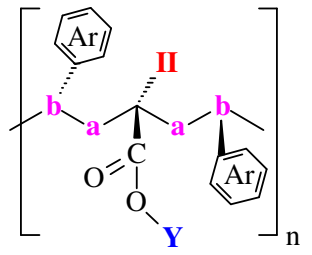
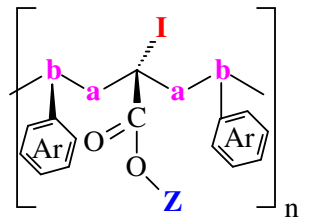
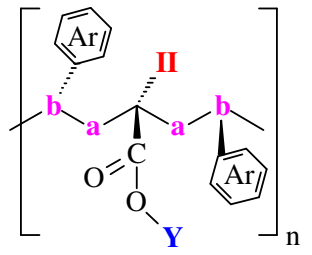
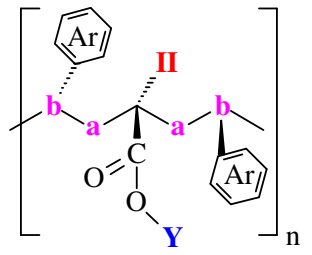
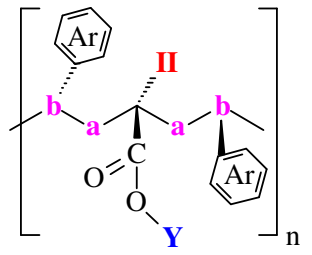
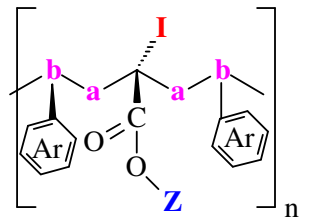
Al observar las señales de los protones del grupo α -metilo, se explica el orden en los desplazamientos para las diferentes configuraciones, según las interacciones con el anillo aromático del estireno. La fracción *sindiotáctica* posee una configuración *meso* con respecto al metilo y a los anillos, por lo que la interacción dipolo-dipolo de los protones de ambos grupos, desplazan la resonancia de los protones del metilo a campo alto y se esperaría mayor desdoblamiento de la señal. En la estructura *heterotáctica* disminuye el efecto y luego en la *isotáctica* la configuración racémica anula la interacción con el anillo, observándose la señal asociada a campo más bajo.

En las señales de los protones del grupo metoxi se acentúa la diferencia en los desplazamientos químicos, según cada configuración, debido a la cercanía con los protones del anillo. En este caso la estructura *isotáctica* posee el entorno *meso* del metoxi con respecto a los anillos, por lo que la interacción dipolo-dipolo apantalla los protones y su resonancia es ahora quien se desplaza a campo alto.

Indudablemente, se aprecian en los espectros de las dos fracciones f1 y f2 del copolímero, las señales de los protones de los grupos α -metilo y metoxi de cada configuración alternante, sin embargo, las del grupo α -metilo se encuentran desplazadas a campo bajo; lo que se aprecia mejor en la tabla 32, donde se han condensado las asignaciones de las señales mejor resueltas, según los desplazamientos esperados para las configuraciones alternantes.

Además, se hacen notar mas señales en los rangos de desplazamiento de los protones de los grupos α -metilo y metoxi, en especial en el espectro de f2. Demostrando que las estructuras no son completamente alternantes y la estructura de la fracción f2 posee un orden más estadístico que el de la fracción f1.

Tabla 32. Asignaciones de las señales observadas en los espectros RMN H^1 de las fracciones f1 y f2 del copolímero S-MMA.

Desplazamiento δ (ppm)		Multiplicidad	Asignación	Moléculas de copolímero alternadas	
Observado	Esperado				
f1	f2				
0,85	0,81	0,6-0,5	s (varios)	H_{III}	
1,01	0,98	0,8-0,65	s (varios)	H_{II}	
1,20	1,26	1,0-0,85	s (varios)	H_I	
1,4-1,8-1,9	1,5- 1,7-1,9	2,0-1,0	m (varios)	H_a y H_b	
2,35	2,35	2,7-2,2	s (varios en f2)	H_Z	
2,90	2,87	3,0-2,8	s (varios en f2)	H_Y	
3,59	3,55	3,2-3,5	s (varios en f2)	H_X	
6,9-7,18	7,1-7,18	6,5-7,1	m	H_{Ar}	

Fue posible la determinación de la relación de inserción de los monómeros, tomando para ello, las integrales de las señales más definidas y menos solapadas de cada uno de los monómeros, siendo para el metilmetacrilato las señales correspondientes a los protones del grupo metoxi, mientras que en el estireno se tomaron las señales de resonancia de los protones del anillo. El resultado obtenido de la relación de las integrales, que se muestra en la tabla 33 siguiente, indica mayor inserción de metilmetacrilato en ambas fracciones de copolímero, siendo la relación de metilmetacrilato: estireno, aproximadamente 2:1 y ligeramente mayor en la fracción f1.

Tabla 33. Relación de inserción metilmetacrilato/estireno en las fracciones f1 y f2 del copolímero S-MMA, según RMN ^1H .

Fracción de Copolímero	Relación MMA/Estireno ($\int ^1\text{H}(\text{O}-\text{CH}_3) / \int ^1\text{H}(\text{Fenilo})$)
f1	2,16
f2	2,03

V.4.5.1.3. Análisis del Estudio de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C).

En el estudio RMN C^{13} de polímeros y copolímeros, sucede lo análogo al estudio RMN ^1H , con el desplazamiento químico de cada carbón de la molécula (de unos más que otros), que se verán afectados por los cambios en la configuración de la estructura según sea la alternabilidad de las unidades de cada monómero; y al aumentar el carácter estadístico en el copolímero, se incrementa a el número de configuraciones posibles y señales con distintos desplazamientos para un mismo carbón con diferentes entornos químicos.

En el estudio de RMN de carbono, para el caso del copolímero estireno-metimetacrilato, los carbonos más sensibles a los cambios en la configuración de la molécula son el carbón del grupo α -metilo, del metilmetacrilato y el carbono cuaternario del anillo aromático de la unidad de estireno (C_1); al igual que en protones, se debe al apantallamiento del anillo aromático de la unidad de estireno con el metilo del metilmetacrilato, en cada una de las diferentes configuraciones posibles. El carbono del grupo metoxi ya no es de interés para definir micro-tacticidad debido al que el desplazamiento se encuentra en la misma zona que el desplazamiento de la resonancia del carbono de los metilos de la macromolécula.

Nuevamente, se realizó el análisis partiendo de una escala de tres unidades de monómero con configuración alternada: estireno-metilmetacrilato-estireno, teniendo en cuenta que a medida que el orden alternado de la estructura se pierda y aumente el carácter estadístico del copolímero, aumentan las configuraciones posibles y con esto la aparición de nuevas señales de los carbonos estudiados o simplemente cambios en los desplazamientos químicos en el rango reportado.⁸⁹

Los espectros del análisis de RMN ^{13}C en CDCl_3 , de las dos fracciones de copolímero estireno-metilmetacrilato insoluble y soluble en hexano, f1 y f2, son mostrados a continuación como figura 52. (*) Se observa que al igual que en el análisis de protones, la fracción f1 denota un mayor orden que la f2. En este caso no por concordar con los desplazamientos esperados en las triadas rr, mr o rm y mm de los carbonos de los grupos α -metilo y el anillo, para un arreglo alternante estireno-metilmetacrilato-estireno, sino por menor número de señales encontradas.

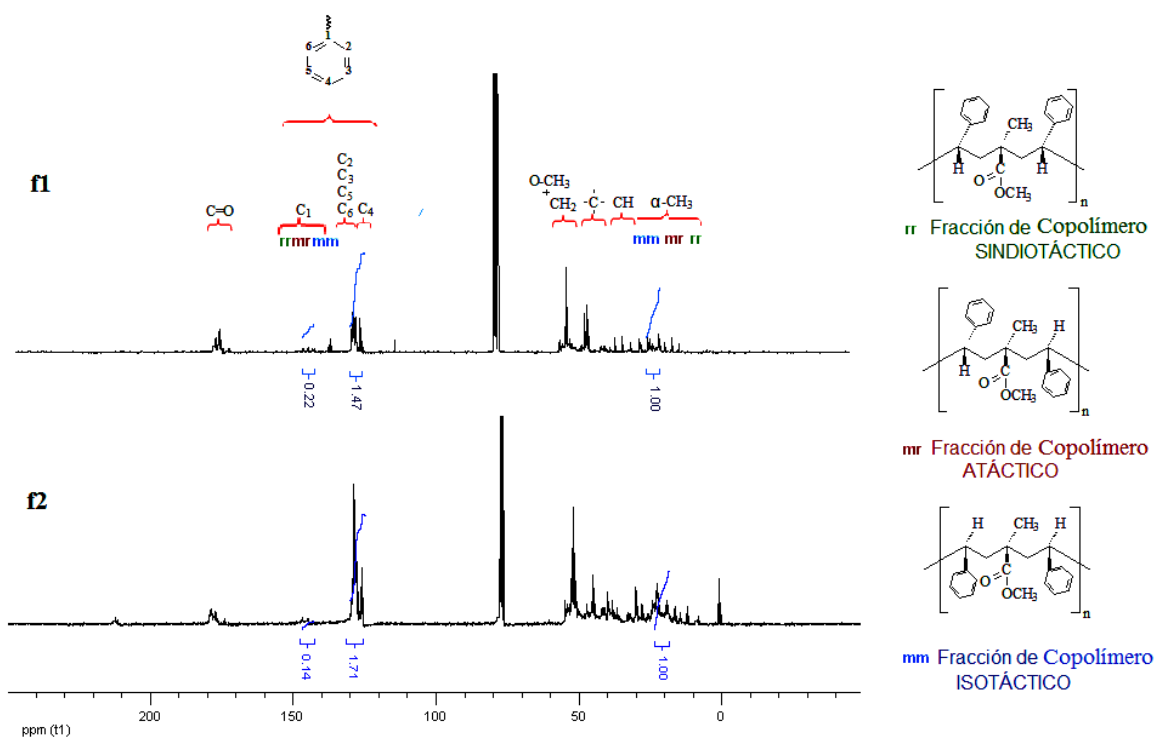


Figura 52. Espectros RMN ^{13}C de las fracciones insoluble y soluble en hexano (f1 y f2) del copolímero S-MMA.

(*) Los espectros RMN de cada fracción por separado, con los desplazamientos de cada señal, se encuentran como anexo en las figuras 60 y 61.

El apantallamiento por la interacción del anillo con los metilos define nuevamente el orden en los desplazamientos de las señales de los carbonos de ambos grupos según la tacticidad. Se espera entonces, que las señales del carbono del α -metilo, aparezcan, en el orden observado en protones: sindiotáctico, heterotáctico y por último la isotáctico, moviéndonos de campo alto a bajo.

La asignación de las señales encontradas en el rango de desplazamiento de la resonancia del α -metilo se dificultó, debido a la presencia de múltiples señales tanto en el espectro de f1 como en el f2; y aunque se observa mayor número de señales en este último, las señales que exhibe el espectro de f1 se encuentran mas corridas a campo alto. Por lo que se tomaron en cuenta, desplazamientos reportados para copolímero estadístico con mas configuraciones.⁸⁹ La asignación de las señales mas definidas, tomando en cuenta los desplazamientos reportados tanto para el copolímero alternado como el estadístico, se encuentran en la tabla 34.

Siguiendo con lo visto en los espectros, se observa gran cantidad de señales en el rango de 48-50, por el solapamiento de las señales asociadas a la resonancia del carbono del metoxi, con desplazamiento diferente según la configuración, con las del carbono de los metilos de la cadena y el carbono cuaternario de la unidad de metilmetacrilato.

Tabla 34. Asignaciones de las señales observadas en los espectros RMN ^{13}C de las fracciones f1 y f2 del copolímero S-MMA.

Desplazamiento δ (ppm)		Asignación		Moléculas de fracciones alternadas
Observado		Esperado		
f1	f2	Alternado	Estadístico	
16,34	16,3	20,2-19,8	17,8-16,5	C_{III}
20,77	18,89	21,0-20,2	19,8-17,8	C_{II}
21,52	---	---	21,2-19,8	*
22,03	22,45			*
22,70 -	22,75	22,8-22,0	23,0-21,2	C_{I}
--	23,09			
38,40	38,41			
38,70	39,47	38-40	38-40	C_{b}
	39,83			
44,51	44,57			
44,88	44,95	45	45	C_{c}
45,51	45,57			
50,89	50,95			
51,84	51,83	49-53	49-53	C_{a} y C_{d}
54,50	54,54			
125,34	125,97	126	126	C_{4}
126,22	126,83			
127,83	127,52			
128,26	127,88	130-127	130-127	$\text{C}_{\text{2,3,5,6}}$
128,55	127,97			
129,06	128,30			
142,80	---	144-143	145,1-143,5	C_{z}
144,50	144,81	145,5-144,5	146,8-145,1	C_{y}
144,88				
146,21	146,80	148-147,0	147,5-146,8	C_{x}
176,54-	173,41-	175-178	175-178	C_{e}
178,17	178,19			

Asignación de carbonos del anillo

(*) Carbonos con desplazamiento diferentes por configuración estadística.

Las señales de los carbonos del anillo aromático se observan con mayor intensidad y definición, en el espectro de la fracción soluble en hexano, f2, pudiendo señalar mayor inserción de estireno. Asignadas a la resonancia del carbono para del anillo (C_4), se observan en ambos espectros dos bandas en 125 y 126ppm, resultando notablemente más intensa la de 126ppm en f1, mientras que en el espectro de f2 se observa lo contrario.

El grupo de señales asociadas al desplazamiento químico del carbono cuaternario del anillo, C_1 , según las diferentes configuraciones de la estructura, aparece en el orden mm, rm y rr (iso, hetero y sindio-táctico); tanto en los desplazamientos reportados para las estructuras alternadas como para las estadísticas, sin embargo en esta última, las señales son más cercanas y se reporta gran cantidad de señales en el rango.

Al concentrarnos en esta zona tanto en los espectros de ambas fracciones, como en la tabla con las asignaciones, observamos en f1 mayor cantidad de señales definidas en la zona 142 a 146ppm, que fueron asignadas según lo reportado para la resonancia del carbono tanto en estructuras de copolímero alternadas como estadísticas. Mientras que en f2, las señales son poco definidas y se encuentran concentradas en 144-146 ppm, siendo más difícil su asignación. Además por los desplazamientos químicos de las señales distinguidas no se evidencia la señal correspondiente a la resonancia de C_1 en la configuración mm, o isotáctica.

Culminando con el análisis de los espectros RMN de carbono, se hace notar la diferencia en los espectros de ambas fracciones con respecto a las señales $\sim 176\text{ppm}$, asociadas a la resonancia del carbono del grupo carbonilo de la unidad de metilmetacrilato. Mostrándose más intensa en el espectro de f1, que indicaría mayor proporción de metilmetacrilato que en f2.

La relación de inserción de ambos monómeros fue determinada con la relación de integrales de las señales más definidas y menos solapadas de cada uno de los monómeros, siendo para el metilmetacrilato las señales correspondientes al carbono del grupo α -metilo, mientras que en el estireno se tomaron las señales de resonancia del carbón C_1 del anillo, cuya integral se sumó con las correspondientes señales del resto de los carbonos del anillo; completando de esta manera el análisis análogo realizado con los resultados de resonancia de protones. Los resultados, a continuación en la tabla 35, no son consistentes a lo obtenido con el análisis de protones resultando inversos, al presentarse una relación de metilmetacrilato a estireno aproximadamente 1:2. Sin embargo, concuerdan con la similaridad en la relación de inserción de ambos monómeros en cada una de las fracciones, siendo nuevamente ligeramente mayor la proporción de metilmetacrilato en f1.

Estos resultados determinados tanto por RMN ^{13}C y ^1H , que indican mayor porcentaje de metilmetacrilato en f1, fracción insoluble en hexano, permiten concluir con respecto a lo observado en la notable disminución de gramos obtenidos de esta fracción al aumentar la temperatura de reacción a 50°C , una menor estabilidad térmica del complejo diimina de Fe (activo a la polimerización de MMA), responsable de la disminución de actividad con el aumento de la temperatura.

Tabla 35. Relación de inserción metilmetacrilato/estireno en las fracciones f1 y f2 del copolímero S-MMA, según RMN ^{13}C .

Fracción de Copolímero	Relación MMA/Estireno ($\int ^{13}\text{C}(\alpha\text{-CH}_3) / \int ^{13}\text{C}(\text{Fenilo})$)
f1	0,59
f2	0,54

V.4.5.1.4. Análisis del Estudio Térmico (DSC).

El estudio de calorimetría diferencial de barrido realizado al fracciones insolubles (f1) y solubles (f2) en hexano del copolímero S-MMA a 25 y 50°C, muestra una estructura de copolímero bastante compleja; encontrándose para algunas de las fracciones varios cambios asociados a más de una temperatura de transición y más de una endoterma correspondiente varias temperaturas de fusión y por ende diferentes estructuras o configuraciones dentro de una misma fracción; información que se encuentra resumida en la tabla 36 a continuación; y cada uno de los análisis a las diferentes fracciones y los acercamientos a las zonas de interés son mostrados, por practicidad, en el anexo VIII.3.

Tabla 36. Análisis térmico de las fracciones insolubles (f1) y solubles (f2) en hexano del copolímero estireno-metilmacrilato a 25 y 50 °C.

	Tg ₁ °C	Tg ₂ °C	Tg ₃ °C	Temp. Fusión ₁ °C	Temp. Fusión ₂ °C	Temp. de Cristalización ₁ °C	Temp. de Cristalización ₂ °C
f1 25 °C	87	96	101	284	285	273	280
f1 50 °C	89	97	---	290	---	290	---
f2 25 °C	87	91	---	---	---	---	---
f2 50 °C	87	95	---	---	---	---	---

En el análisis de la fracción insoluble obtenida a 25 °C, se observan 3 diferentes temperaturas de transición vítrea. El estudio previo realizado al homopolímero de metilmacrilato sintetizado con el complejo de Fe mostró tanto en homogéneo y heterogéneo, una temperatura de transición vítrea en 87 °C; por lo que el primer cambio de pendiente a 87 °C en la curva del análisis DSC de f1 a 25 °C, correspondería a los fragmentos de polimetilmacrilato en el copolímero. Las otras temperaturas de transición vítrea determinadas a 96 y a 101 °C pudiesen ser atribuidas a fragmentos formados en el copolímero de poliestireno con arreglo *atáctico*; que como ya se mencionó presenta una temperatura de transición vítrea alrededor de 100 °C.

La complejidad de la estructura del copolímero f1 a 25 °C aumenta al observarse dos endotermas en 284 y 285 °C correspondientes a poliestireno con estructura semicristalina, *sindiotáctico*. Observando en la curva de enfriamiento las dos exotermas

correspondientes a las temperaturas de cristalización de los dos fragmentos de poliestireno semicristalino en 273 y 280 °C (figuras 70, 72 y 73, anexo VIII.3.).

Es importante reparar en que en el análisis térmico de f1 a 25°C se apreció además, al realizar un acercamiento en el rango de temperatura de 130 a 180°C, inestabilidad térmica, evidenciada por un comportamiento irregular en el flujo de calor. Que puede ser explicado por posibles reacciones o re-arreglos del material activado con el calentamiento (figura 71, anexo VIII.3.).

Por su parte, el análisis de la misma fracción pero obtenida a 50 °C, presenta dos temperaturas de transición vítrea en 89 y 97 °C correspondiendo la primera, según el análisis anterior, a fragmentos de polimetilmetacrilato y la segunda o poliestireno con arreglo *atáctico*. En la curva de calentamiento a 290°C se encuentra una sola endoterma bien definida, asociada la fusión del fragmento semicristalino de poliestireno en la estructura del copolímero y en la curva de enfriamiento, nuevamente bien definida se observa una exoterma de cristalización a 290 °C (figuras 74 y 75, anexo VIII.3.).

El estudio de las fracciones de copolímero solubles en hexano tanto a 25 y a 50°C se muestran algo diferentes, encontrándose en la obtenida a 25°C dos temperaturas de transición vítrea en 87 y 91 °C, asociadas como se ha mencionada a fragmentos de polimetilmetacrilato y poliestireno *atáctico*. Sin embargo, no se hace apreciable endotermas en la curva de calentamiento ni exotermas en la de enfriamiento, de las cuales pueda inferirse estructuras de poliestireno semicristalino en la fracción f2 a 25°C de copolímero (figuras 76 y 77, anexo VIII.3.).

En la fracción f2 obtenida a 50°C se observan las dos temperaturas de transición vítrea correspondientes a los fragmentos de polimetilmetacrilato y poliestireno *atáctico* a 87 y 95°C.

Al igual que en la curva de calentamiento de f2 a 25°C, en la curva correspondiente a f2 a 50°C no se distinguen endotermas definidas ni exotermas en la curva de enfriamiento; con lo que se deduce que las fracciones solubles en hexano de copolímero S-MMA, sintetizadas a ambas temperaturas, no presentan fragmentos de poliestireno sindiotáctico en su estructura (figuras 78, 79 y 80, anexo VIII.3)

V.4.5.1.5. Análisis del Estudio Termogravimétrico (TGA).

En el análisis termogravimétrico realizado a cada una de las fracciones del copolímero S-MMA, puede observarse en la figura 53. En donde se han superpuesto los termogramas de las fracciones del copolímero, junto con los del poliestireno y metilmetacrilato, con la finalidad de ilustrar el comportamiento característico de cada homopolímero y permitir establecer la similaridad entre los patrones de pérdida de peso.

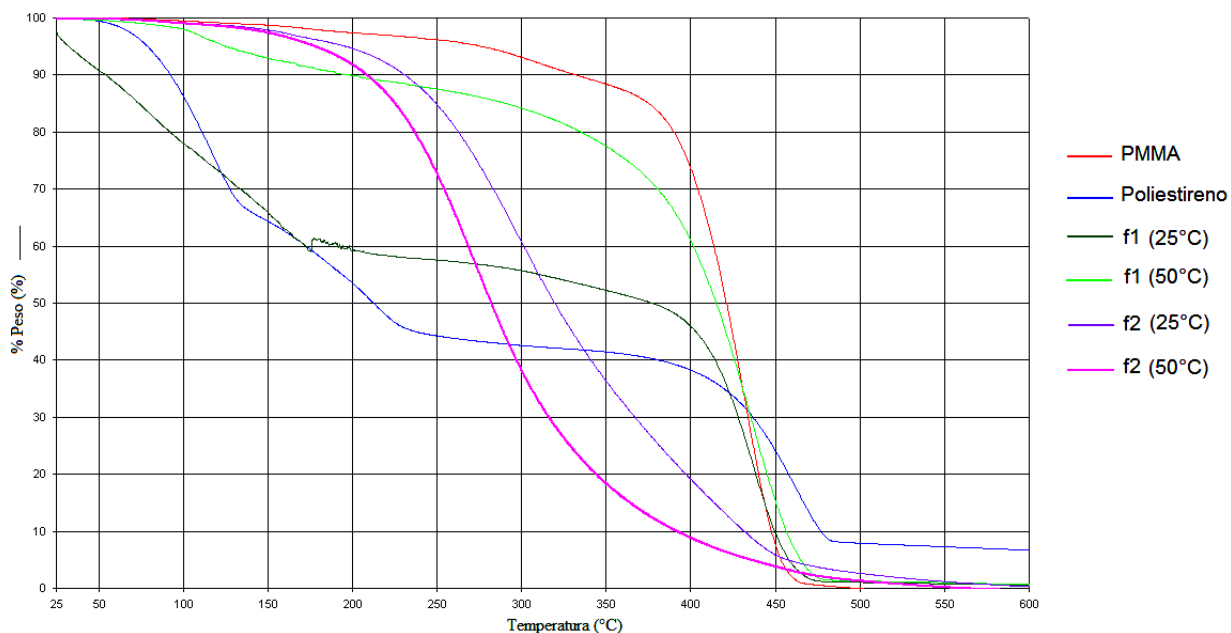


Figura 53. Termogramas de PMMA, PS y las fracciones insolubles (f1) y solubles (f2) en hexano del copolímero S-MMA a 25 y 50 °C.

Al examinar los termogramas correspondientes a la fracción insoluble en hexano (f1) a 25 y a 50 °C, se observan patrones de pérdida de peso algo diferentes; la curva de f1 a 25 °C cae desde que inicia el calentamiento perdiendo un 40% de su masa hasta después de 150 °C donde se observa un comportamiento irregular, que coincide con el encontrado en el análisis térmico (figura 71, anexo VIII.3.), que se atribuyó a reordenamientos del polímero activado por el calentamiento. A partir de ese punto, el comportamiento de la curva se asemeja a la características del poliestireno, manteniéndose estable hasta 400 °C donde cambia la pendiente y baja, pero a diferencia del poliestireno, luego de 450 °C ya se ha degradado todo, similar a lo que se observa en la curva de polimetilmetacrilato. Mientras que f1 a 50 °C, comienza similar al patrón de poliestireno con un cambio de pendiente antes de 100 °C, pero pierde muy poco porcentaje de peso y a partir de 150 °C el comportamiento es similar al patrón de degradación del polimetilmetacrilato.

Por su parte, los termogramas de las fracciones solubles en hexano (f2) a 25 y a 50 °C, presentan patrones de pérdida de peso muy similares iniciando con un cambio de pendiente a partir de 200 °C donde comienza una degradación térmica gradual hasta 550 °C, donde han perdido toda su masa. Estas curvas características no presentan similitud con ninguno de los homopolímeros de estireno y metilmetacrilato.

VI. CONCLUSIONES

1. La reacción de formación del ligando tipo diimina tridentado: *2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina)*, se obtuvo con un rendimiento de 55% debido a que este proceso ocurre a través de un equilibrio químico que favorece a los reactantes.
2. Se sintetizó el complejo tipo diimina de Fe (II): *2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro*, obteniéndose un rendimiento de 73% lo que indica una alta afinidad del ligando hacia el metal.
3. Se obtuvo con un rendimiento de 7,3% en la reacción de formación del precursor intermediario ciclopentadienilo: *Trimetilo de (pentametil)ciclopentadienilsilano*, donde el bajo rendimiento se atribuye a la metodología de filtrado con celita empleada.
4. La síntesis del complejo semimetaloceno: *(pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro*, resultó con un rendimiento de 76,7%.
5. Se obtuvo un 25% de amonio intercalado en la arcilla montmorillonita cálcica modificada con la sal de amonio, bromuro de cetil-trimetil-amonio, lográndose un aumento del espacio interlaminar de 5Å (de 15 a 20 Å) determinado por difracción de rayos X.

6. El análisis de espectroscopía de absorción atómica determinó 0,7% del complejo α -diimina de Fe (II) sintetizado, soportado en la arcilla modificada.
7. El complejo tipo diimina de Fe (II): *2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro* activado con MMAO, resultó altamente activo a la polimerización de etileno, en fase homogénea.
8. El complejo tipo diimina de Fe (II): *2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro* activado con MMAO, resultó activo en la reacción de polimerización de metilmetacrilato, en fase homogénea, obteniéndose un polímero estadístico.
9. El complejo tipo diimina de Fe (II): *2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro* activado con MMAO, soportado en la arcilla, resultó con actividad a la reacción de homopolimerización y copolimerización de etileno y metilmetacrilato, resultando materiales nanocompositos con mezcla de estados tactoíde, intercalado y exfoliado.
10. Se determinó mayor estabilidad térmica del polietileno nanocomposito comparada a la observada en el polietileno obtenido en fase homogénea, ya que la arcilla actúa como material aislante al carbonizarse durante el calentamiento.

- 11.El complejo semimetaloceno: *(pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro* activado con MMAO, resultó activo en la reacción de polimerización de estireno, en fase homogénea, obteniéndose un polímero semicristalino con estructura sindiotáctica .

- 12.El complejo híbrido Fe-Ti, *(2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro- pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro)* activado con MMAO, resultó con actividad a la reacción de copolimerización de estireno-metilmacrilato, en fase homogénea.

- 13.El copolímero estireno-metilmacrilato sintetizado con complejo híbrido Fe-Ti activado con MMAO, fue separado en dos fracciones soluble e insoluble en hexano y en la estructura de esta última fueron determinados fragmentos con estereoquímica regular sindiotáctica de poliestireno.

VII. RECOMENDACIONES

- Cambiar la metodología de filtrado con celita en la reacción de preparación del complejo (*pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro*, por filtrado con placa porosa, para evitar bajos rendimientos.

- Emplear una técnica de mayor precisión para la determinación cuantitativa de amina intercalada en la arcilla, en la etapa de funcionalización de la misma.

- Realizar los análisis de Difracción de rayos X y de Microscopía Electrónica de transmisión a las arcillas modificada con amina cuaternaria y a la pretratada con MMAO, a fin de realizar el seguimiento de la disposición de las láminas de arcilla para cada una de las etapas.

- Realizar las reacciones de copolimerización de estireno-metilmetacrilato con catalizador híbrido Fe-Ti, (*2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimino) Hierro (II) bicloruro- pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro*), variando las cantidades de monómero para observar su dependencia con la actividad y con el porcentaje de incorporación de estos en el copolímero.

- Realizar las reacciones de copolimerización de estireno-metilmetacrilato con catalizador híbrido Fe-Ti en fase heterogénea para comparación del copolímero nanocomposito con el sintetizado en el presente trabajo.

VIII. ANEXOS

VIII.1. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Protones y Carbono 13 (RMN¹H y C¹³).

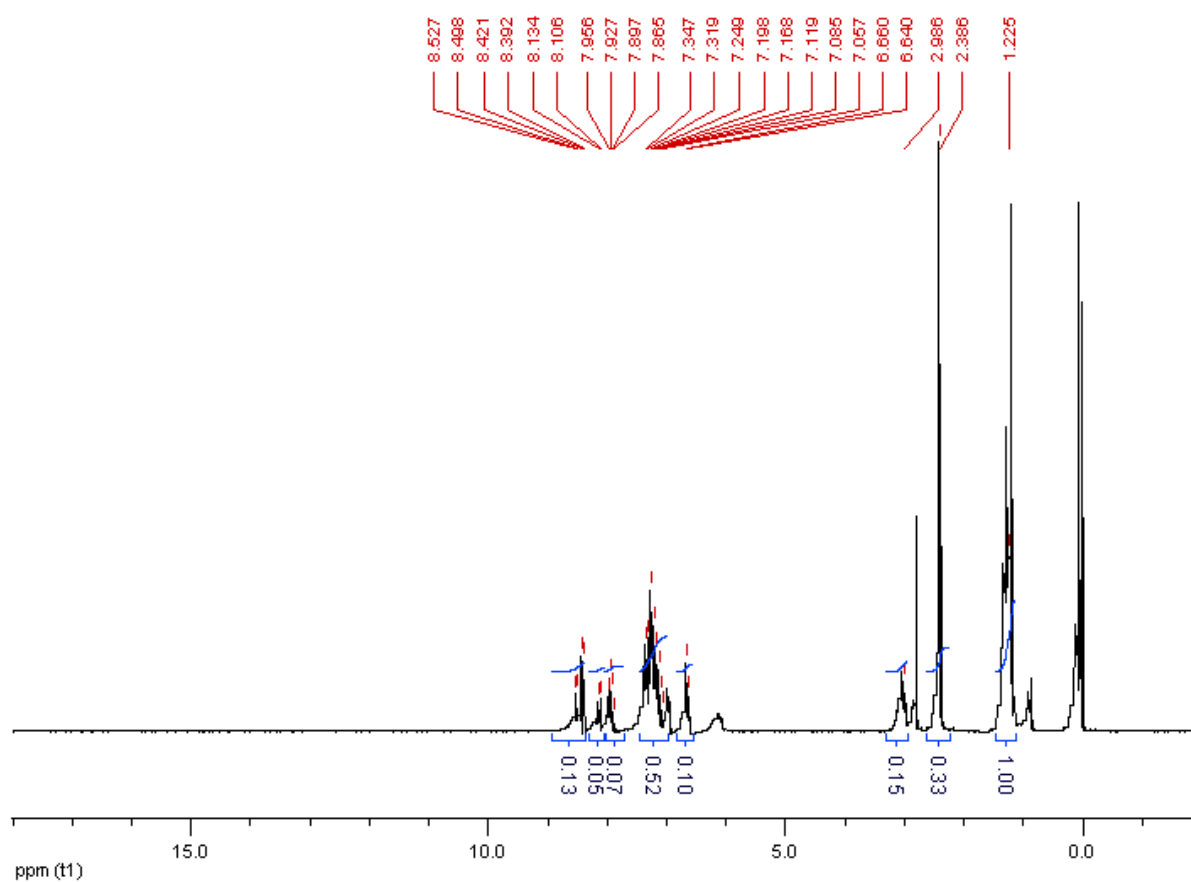


Figura 54. Espectro RMN ¹H de Ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina).

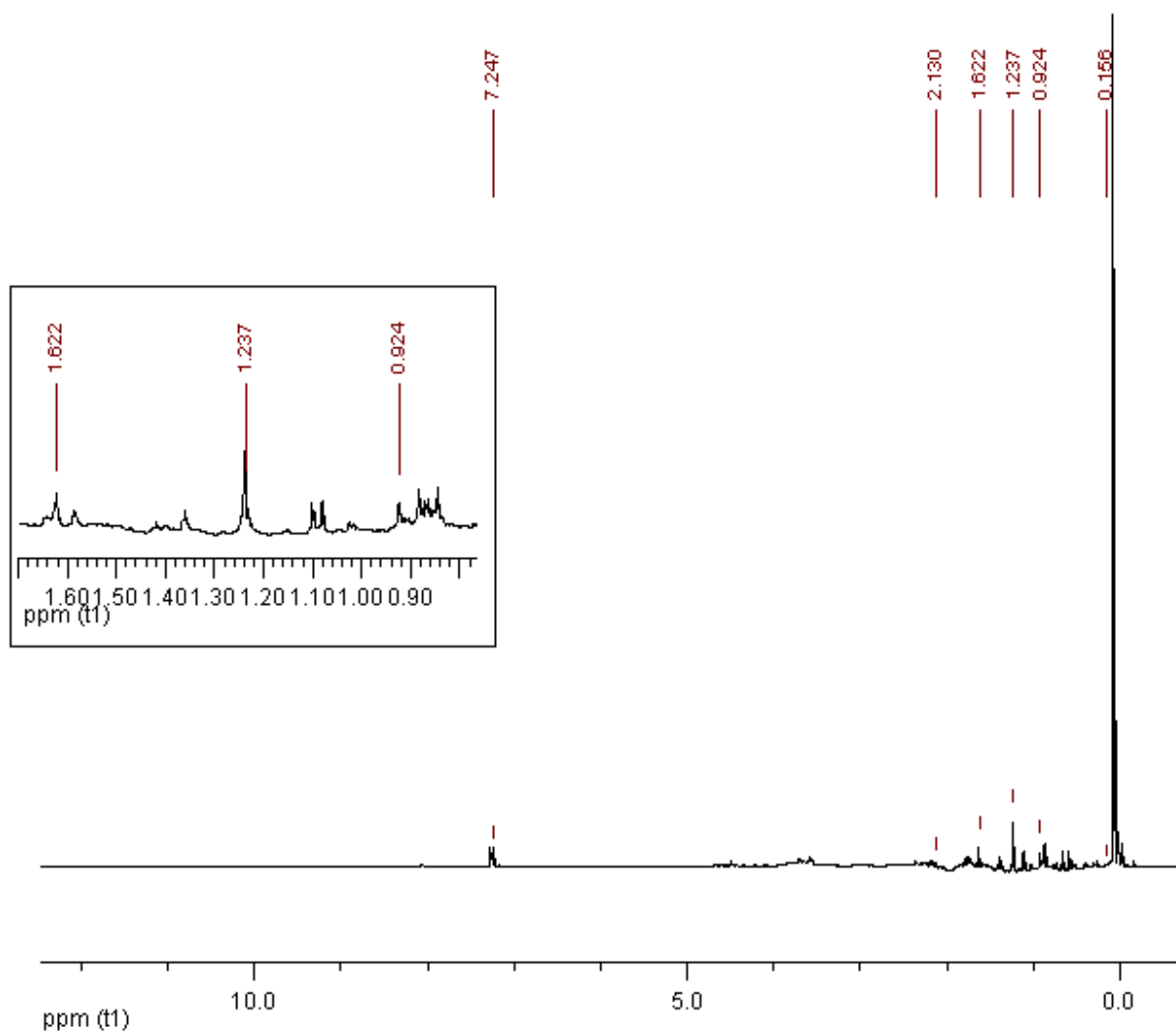


Figura 55. Espectro RMN ^1H del complejo intermediario Trimetilo de (pentametilo)ciclopentadienilsilano.

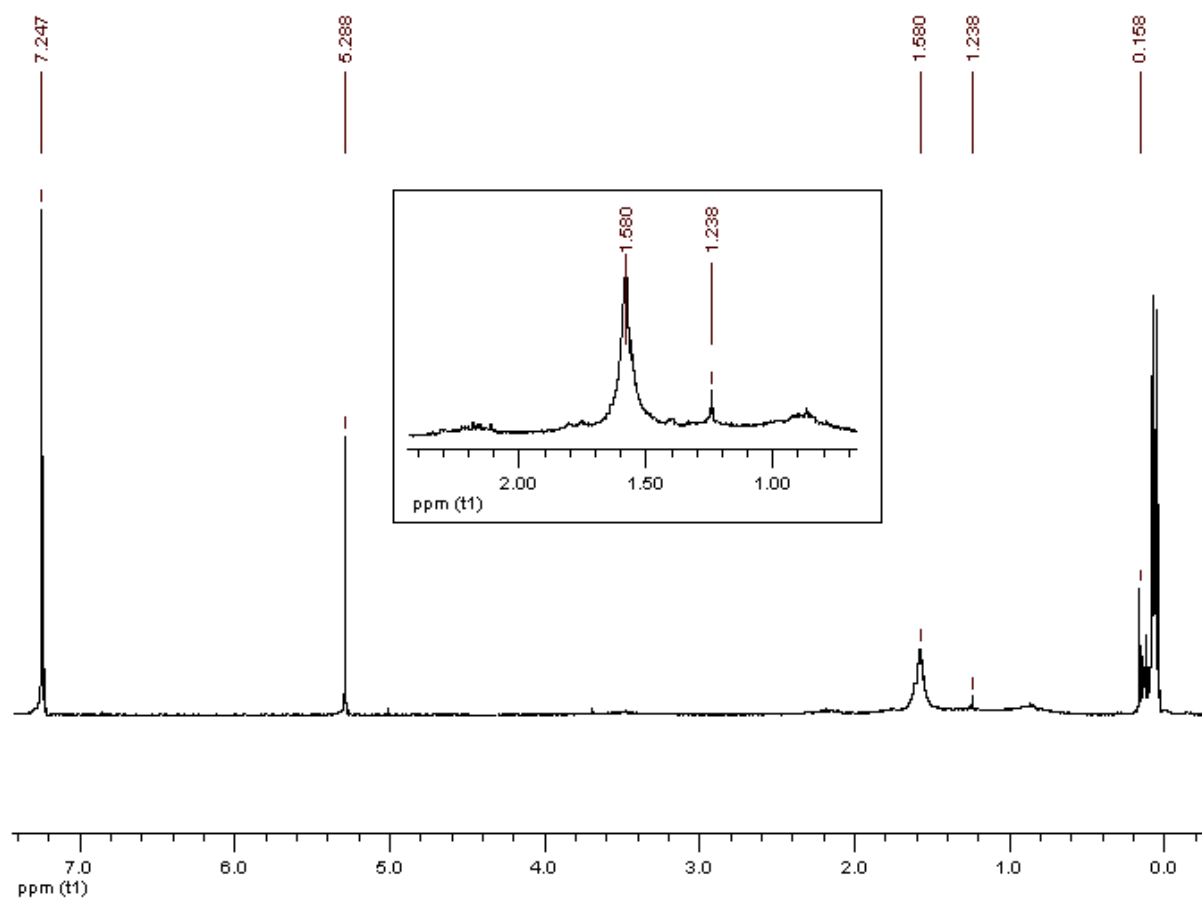


Figura 56. Espectro RMN ^1H del complejo (pentametil)ciclopentadienil Titanio (IV) tricloruro.

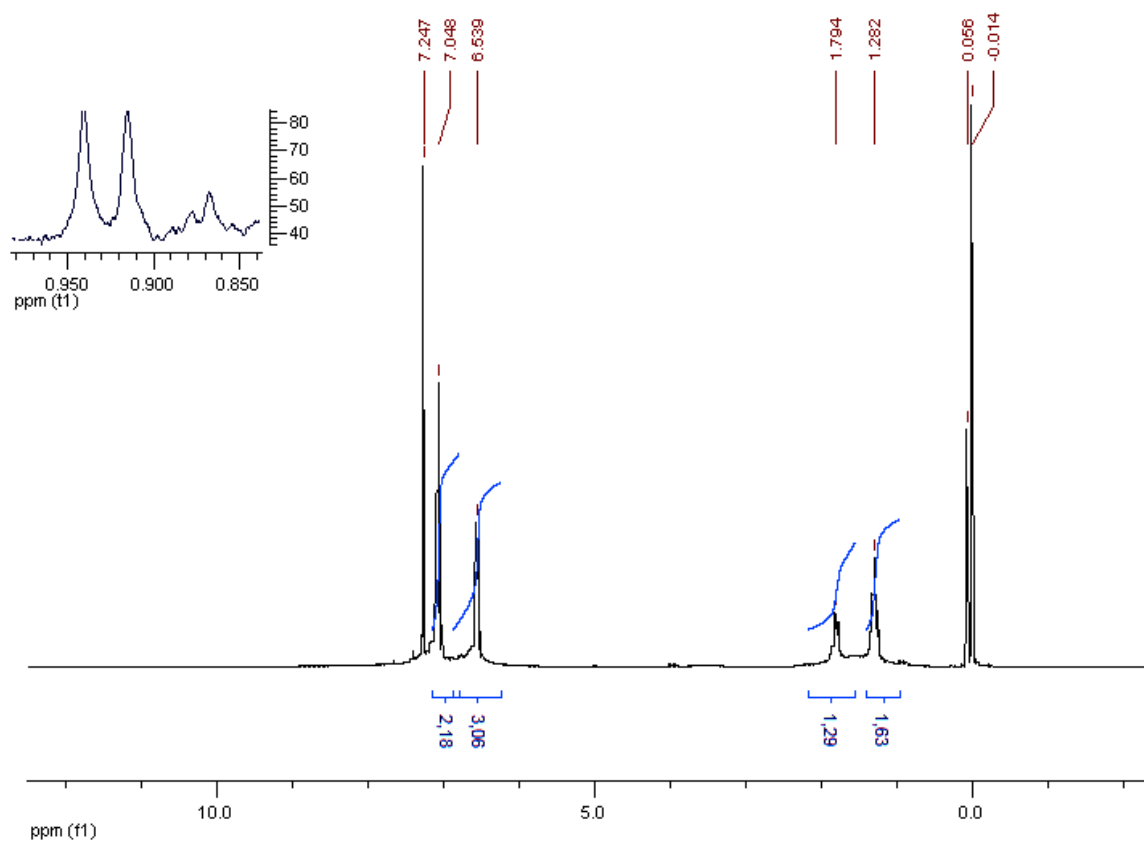


Figura 57. Espectro RMN ^1H de Poliestireno.

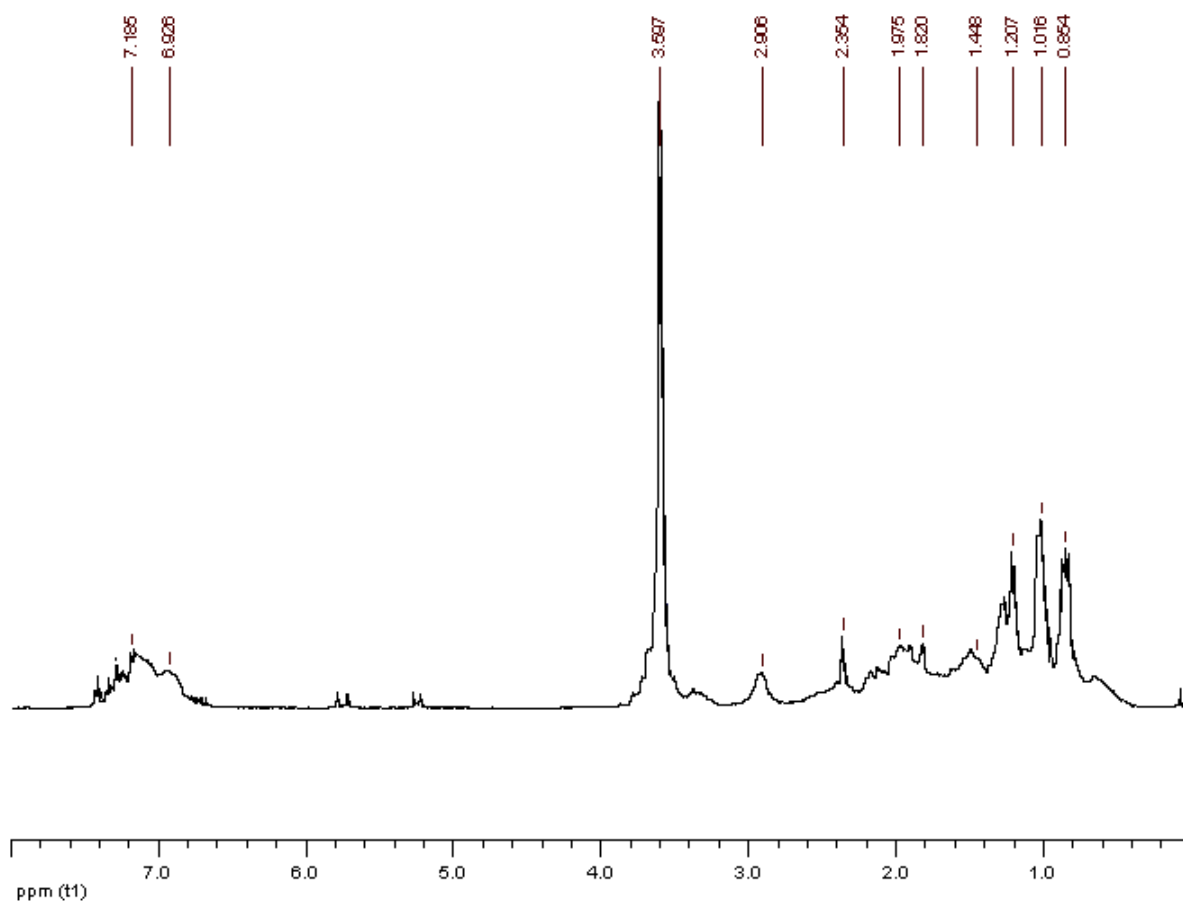


Figura 58. Espectro RMN ^1H de fracción insoluble en hexano (f1) de copolímero S-MMA.

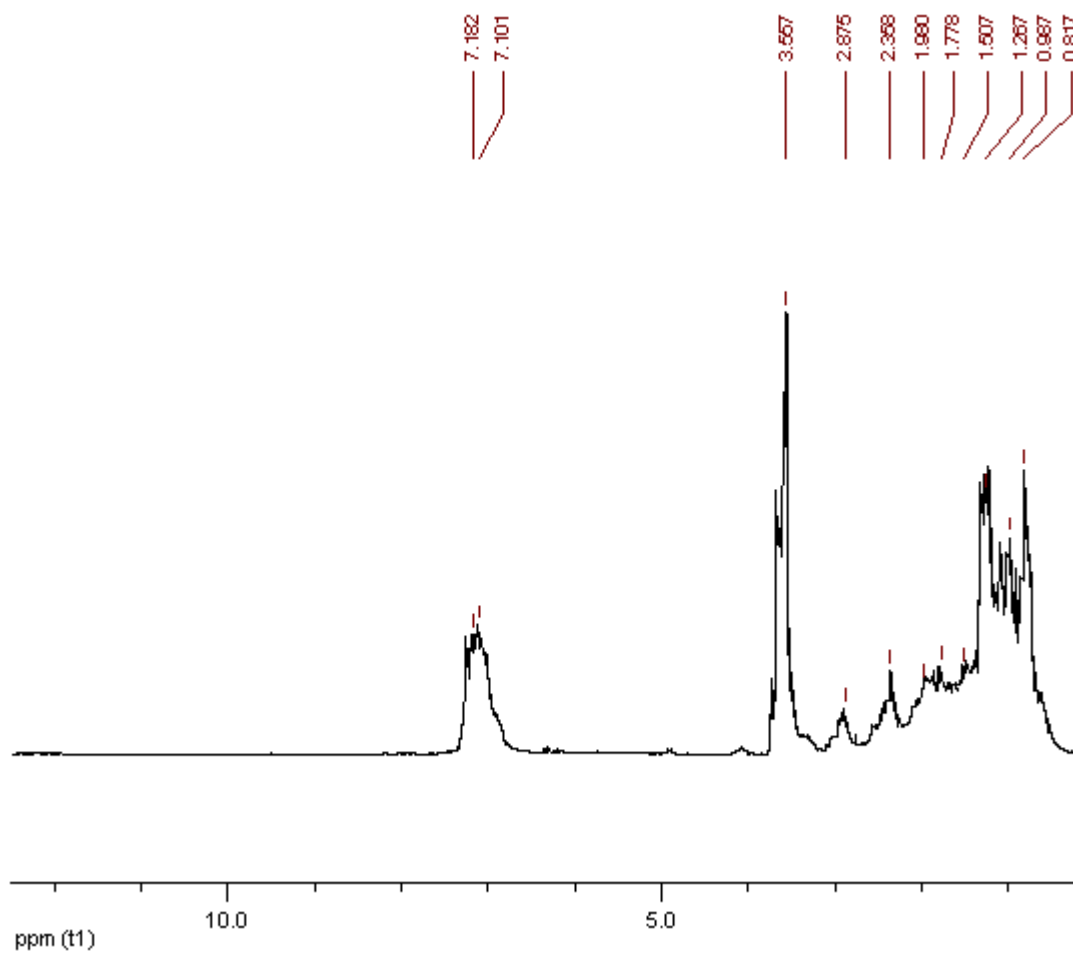


Figura 59. Espectro RMN ^1H de fracción soluble en hexano (f2) de copolímero S-MMA.

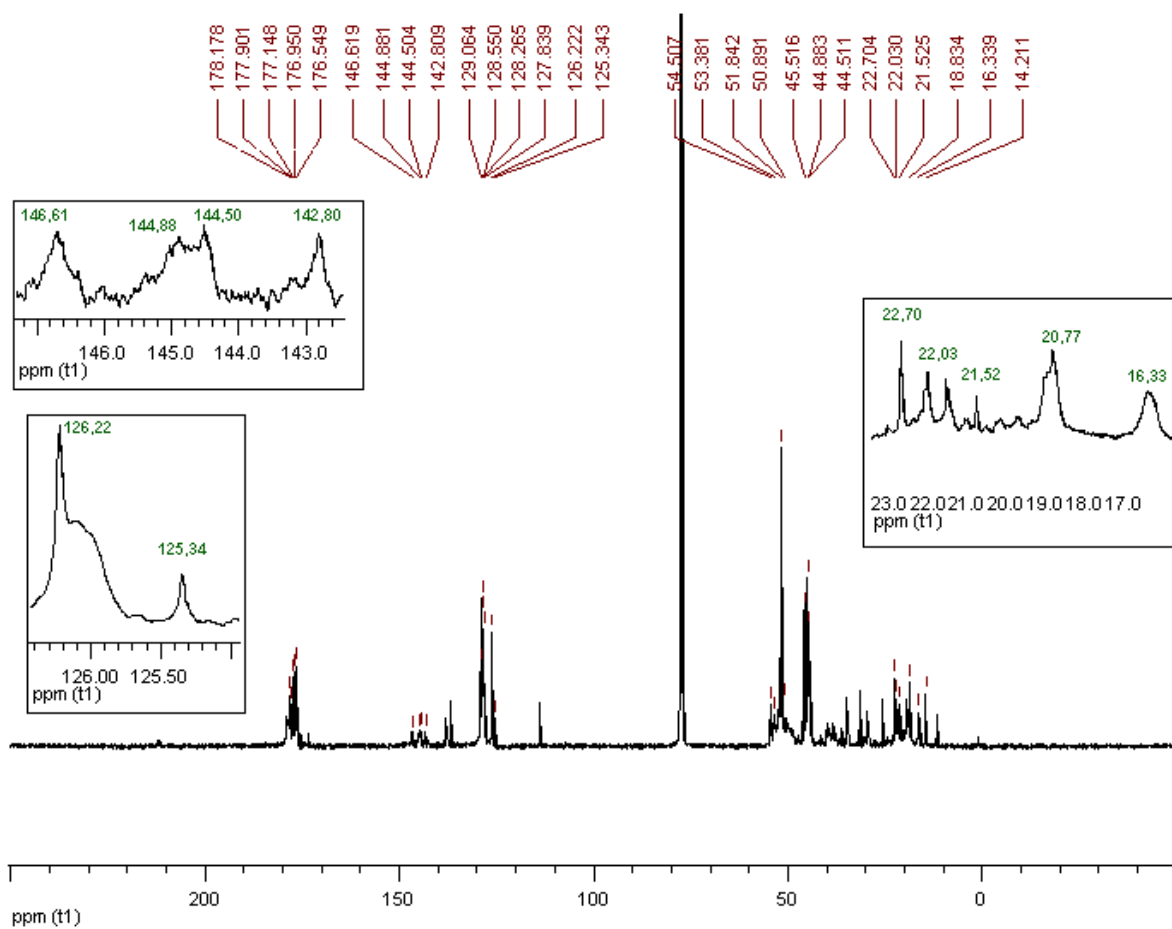


Figura 60. Espectro RMN ^{13}C de fracción insoluble en hexano (f1) de copolímero S-MMA.

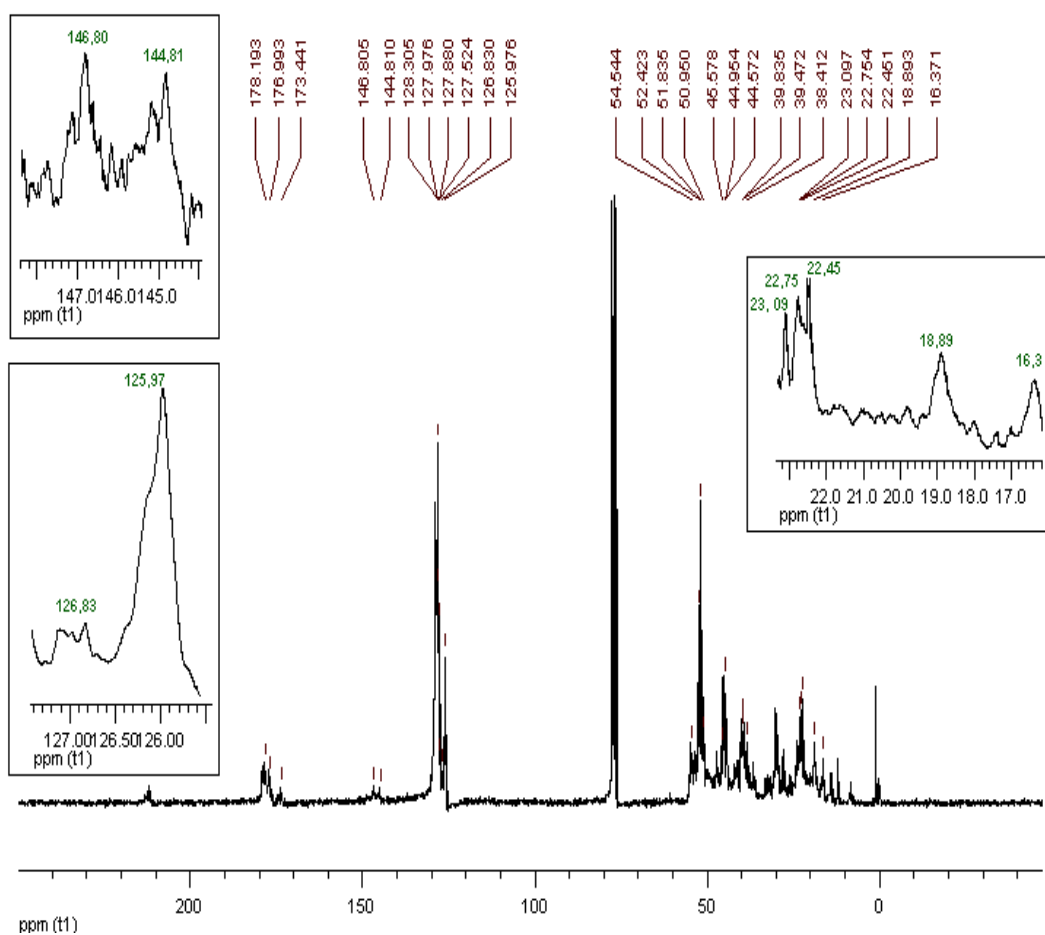


Figura 61. Espectro RMN ^{13}C de fracción soluble en hexano (f2) de copolímero S-MMA.

VIII.2. Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

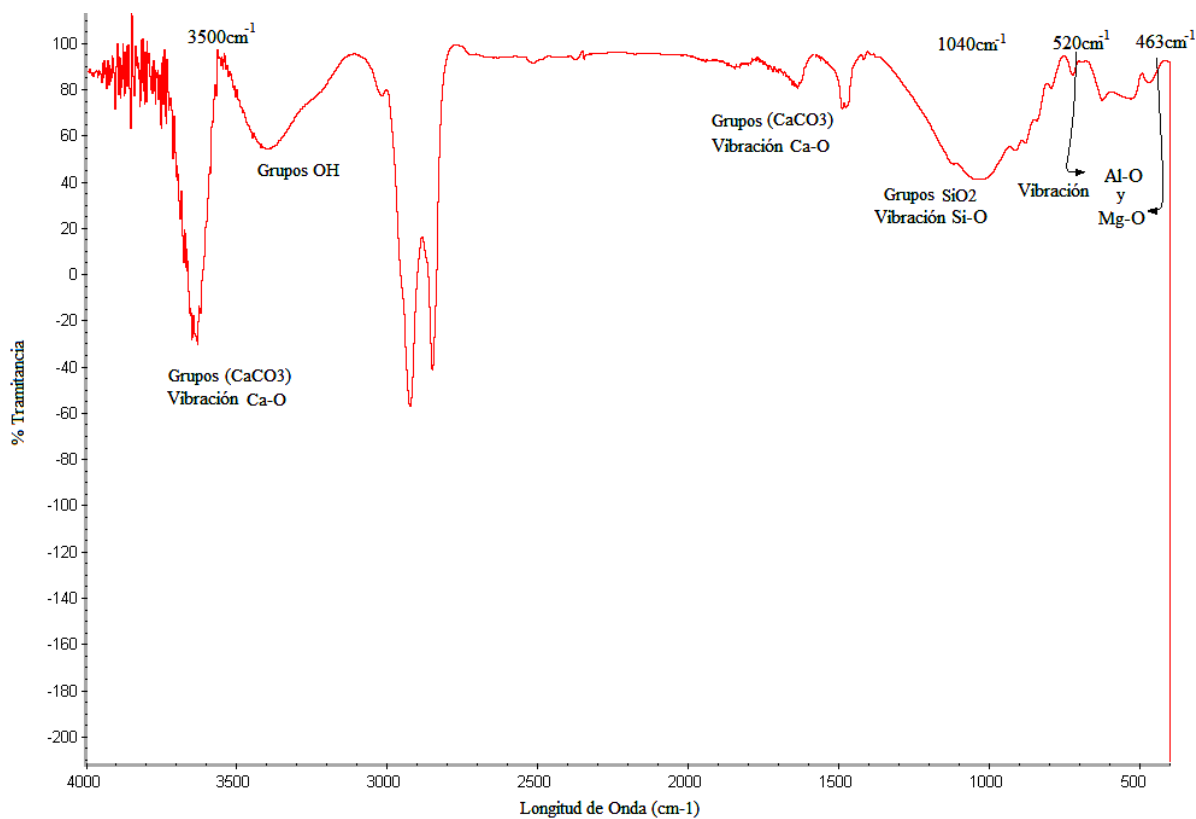


Figura 62. Espectro IR de Arcilla N-MMT.

VIII.3. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido de polímeros y copolímeros.

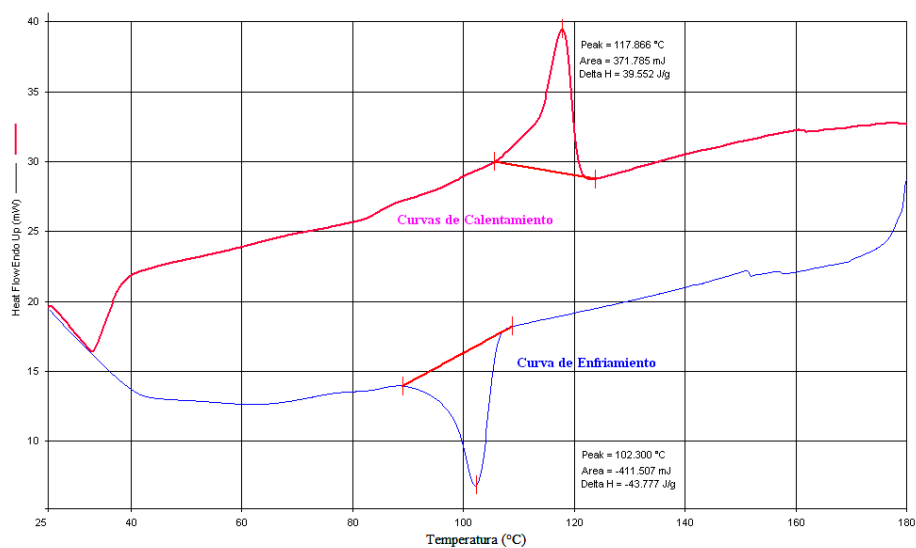


Figura 63. DSC de polietileno obtenido en fase homogénea.

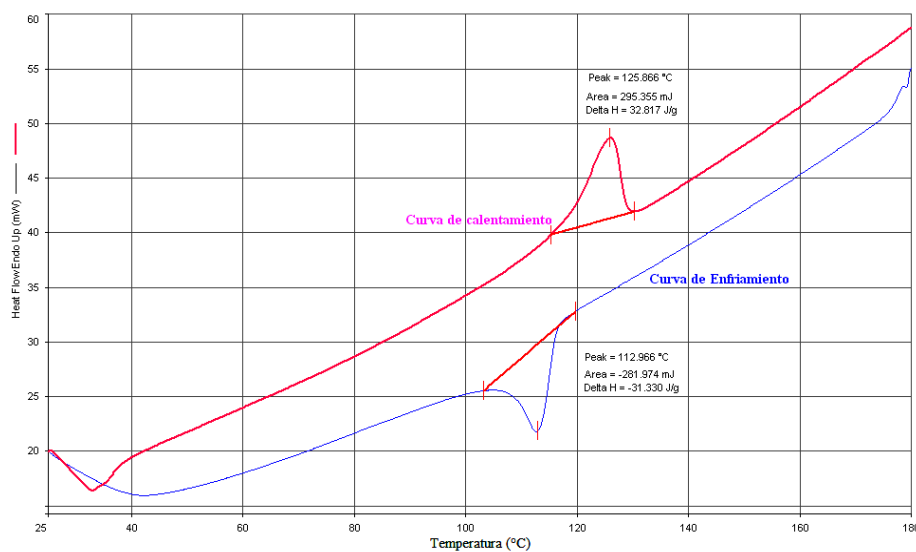


Figura 64. DSC de polietileno obtenido en fase heterogénea.

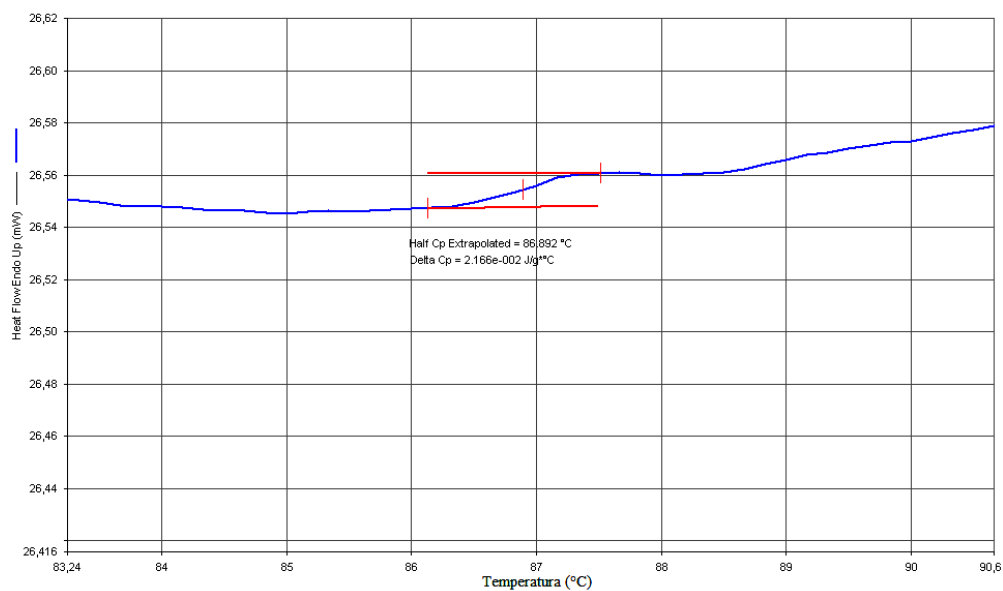


Figura 65. DSC de PMMA obtenido en homogénea.

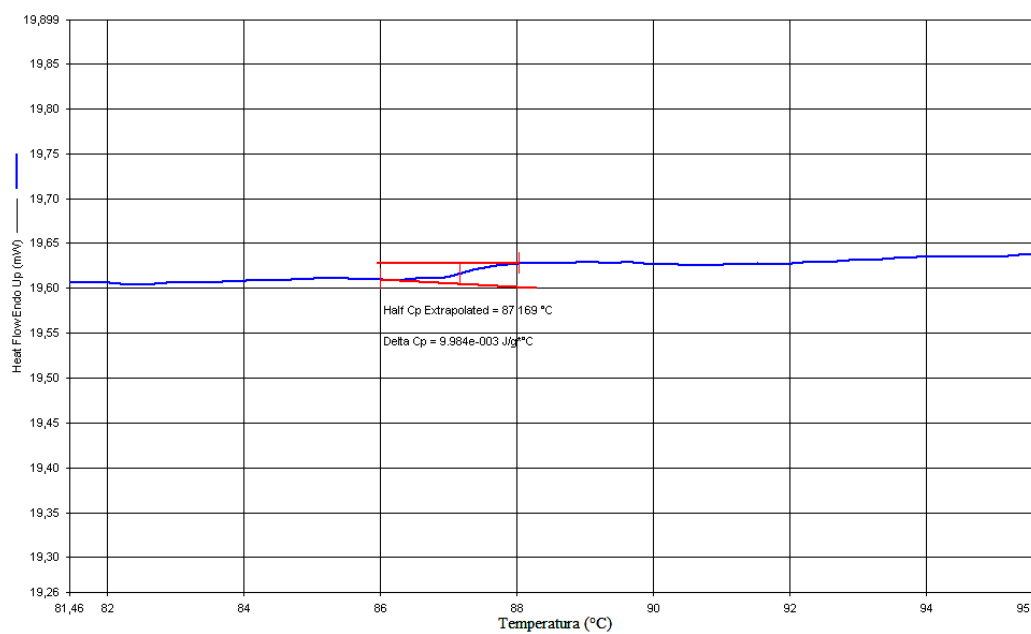


Figura 66. DSC de PMMA obtenido en fase heterogénea.

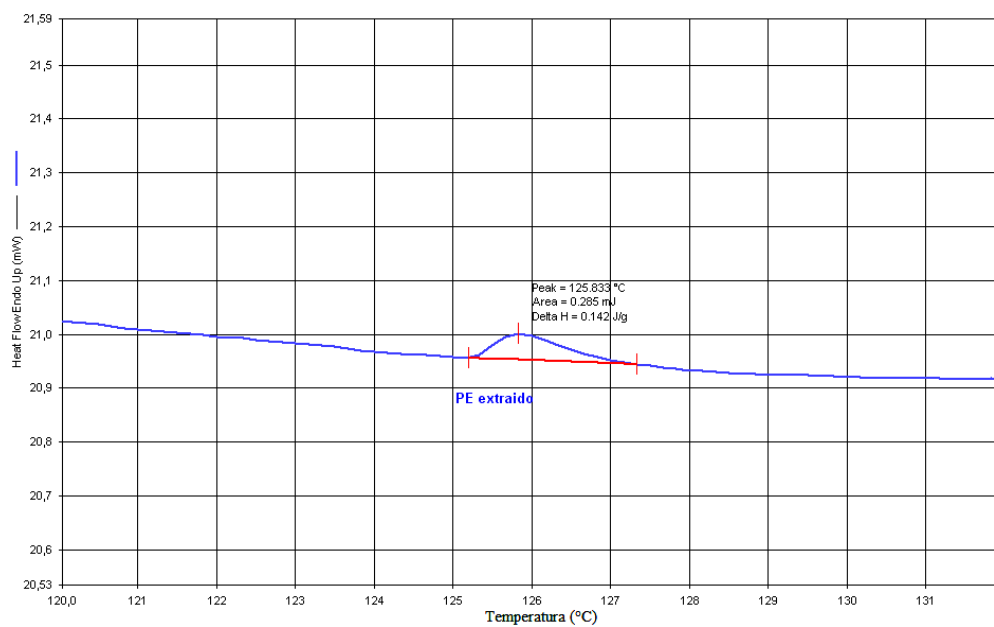


Figura 67. DSC de polietileno extraído del copolímero E-MMA nanocomposito con lavados de decalina a 135 °C.

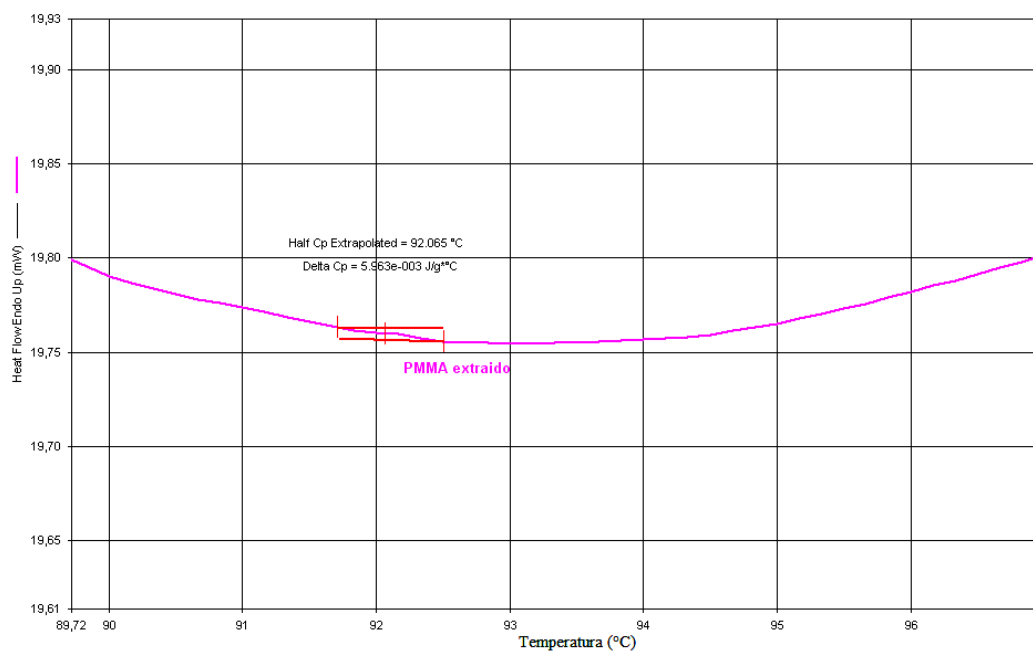


Figura 68. DSC de polimetilmetacrilato extraído del copolímero E-MMA nanocomposito con lavados de cloroformo.

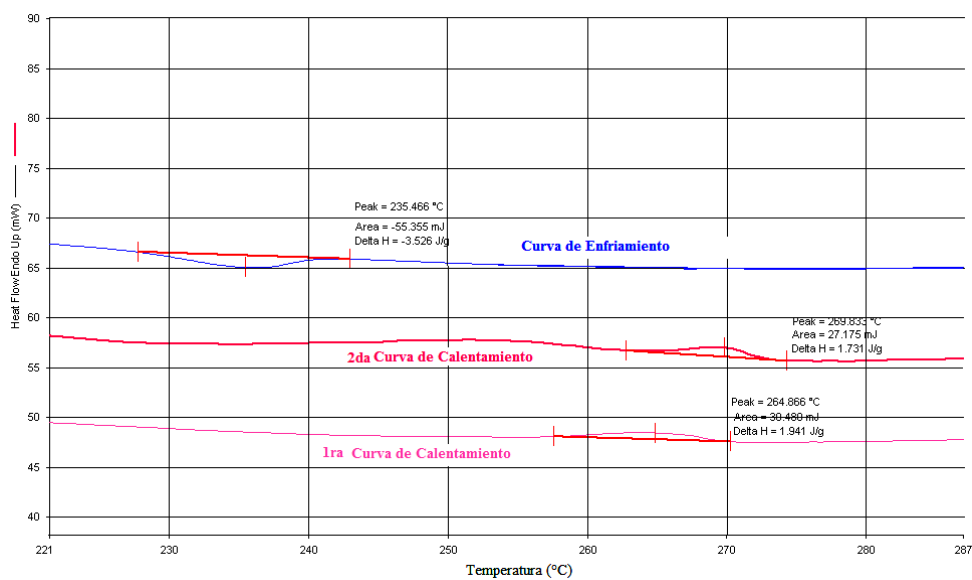


Figura 69. DSC de poliestireno.

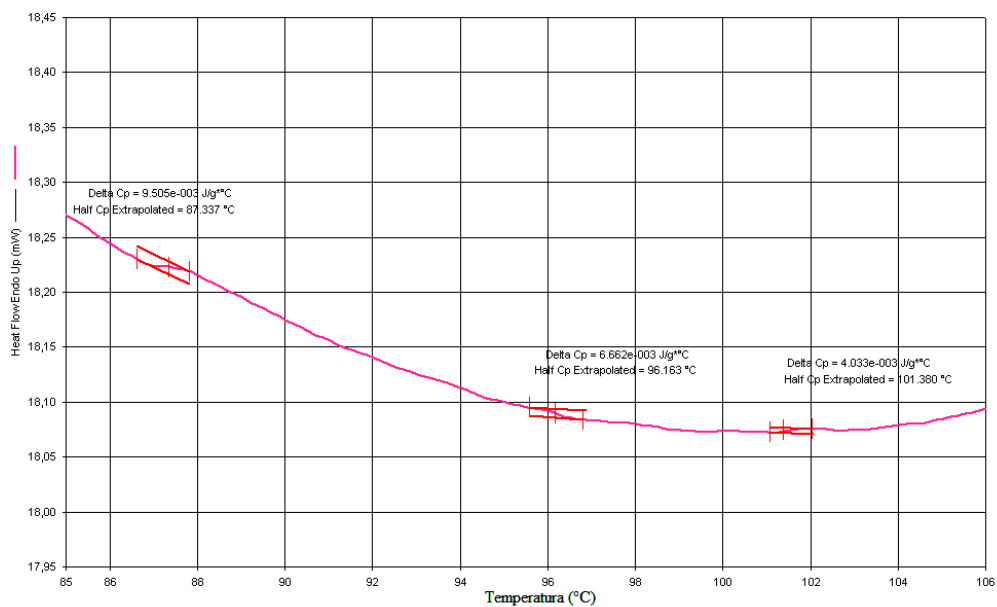


Figura 70. DSC de fracción insoluble (f1) 25 °C de copolímero S-MMA. (Calentamiento entre 85-105 °C).

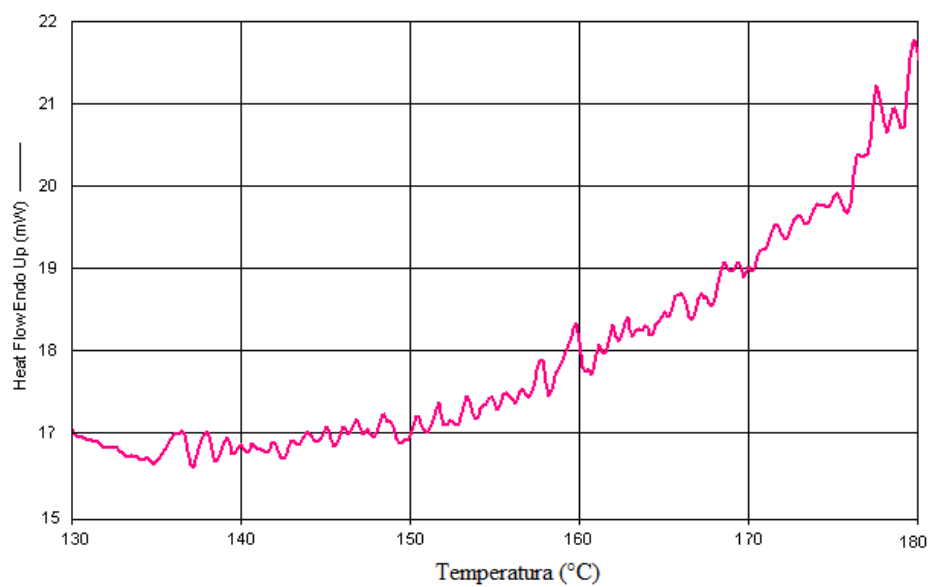


Figura 71. DSC de fracción insoluble (f1) 25 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento entre 130-180 °C).

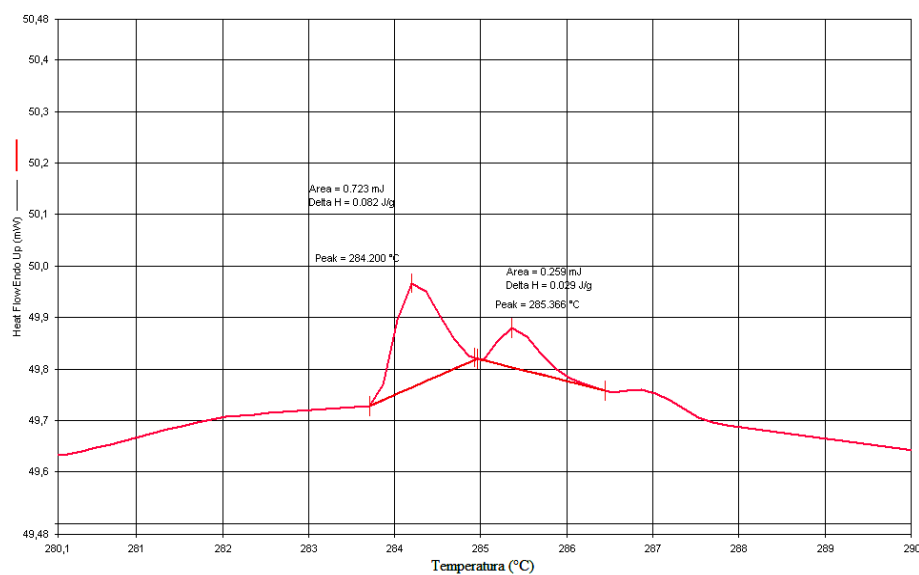


Figura 72. DSC de fracción insoluble (f1) 25 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento entre 280-290 °C).

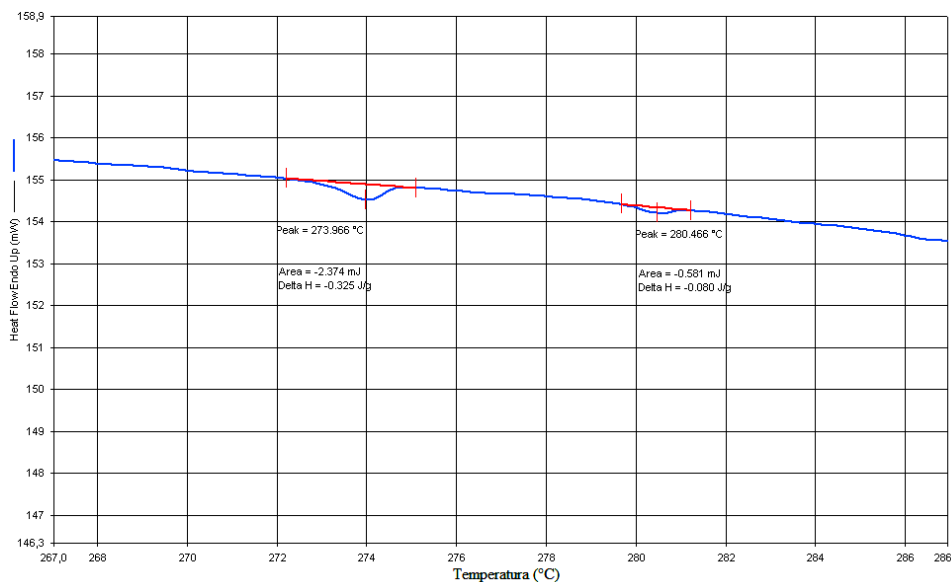


Figura 73. DSC de fracción insoluble (f1) 25 °C de copolímero S-MMA (Enfriamiento entre 280-290 °C).

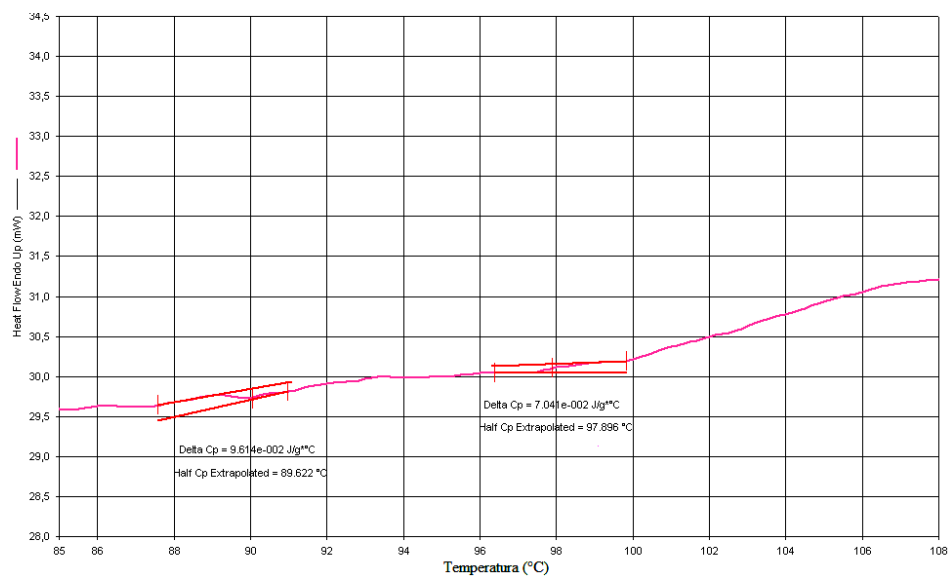


Figura 74. DSC de fracción insoluble (f1) 50 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento entre 85-108 °C).

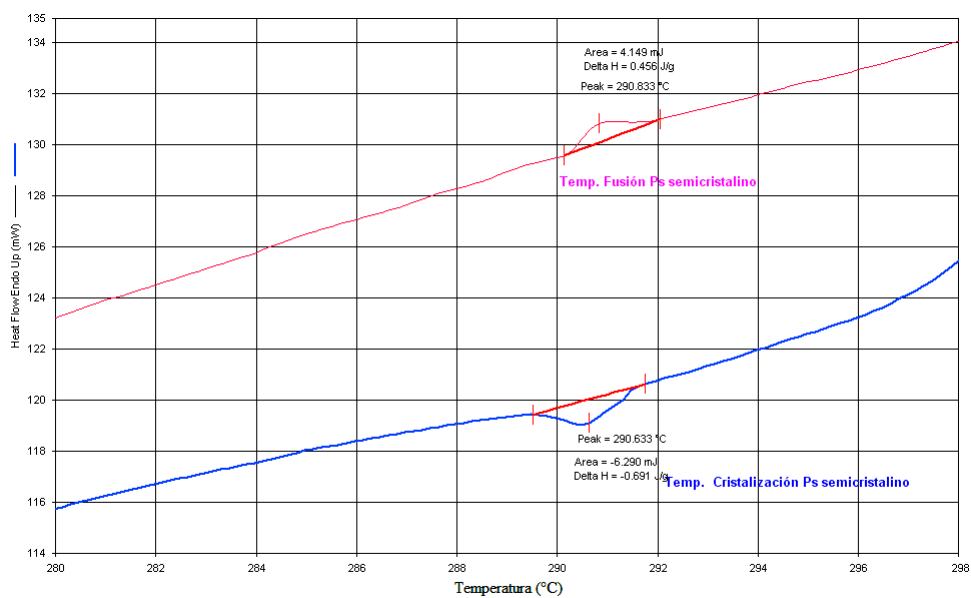


Figura 75. DSC de fracción insoluble (f1) 50 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento y Enfriamiento entre 280-298 °C).

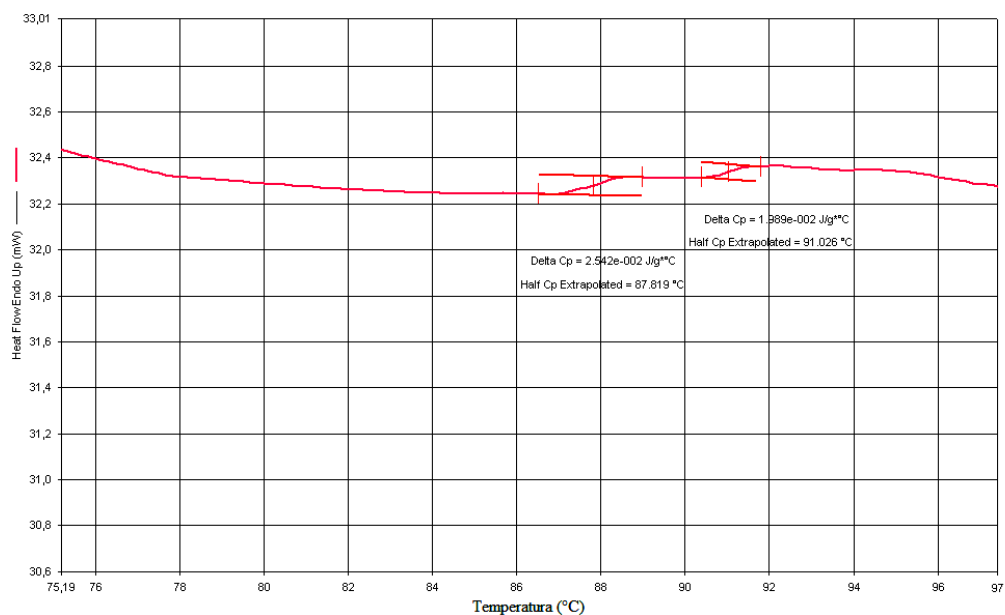


Figura 76. DSC de fracción soluble (f2) 25 °C de copolímero S-MMA (Calentamiento entre 75-97 °C).

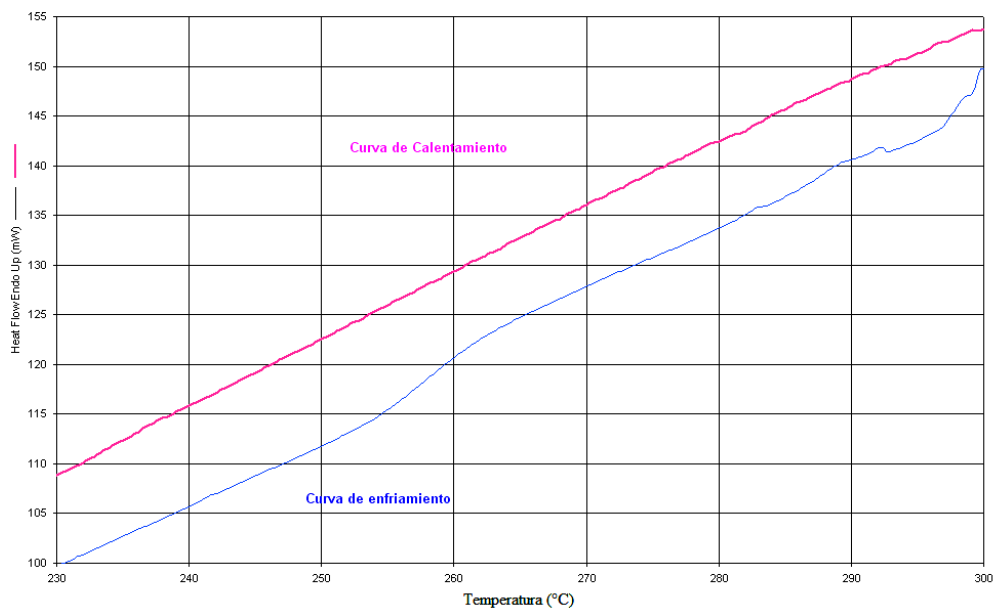


Figura 77. DSC de fracción soluble (f2) 25 °C de copolímero S-MMA. (Calentamiento y Enfriamiento entre 230-300 °C).

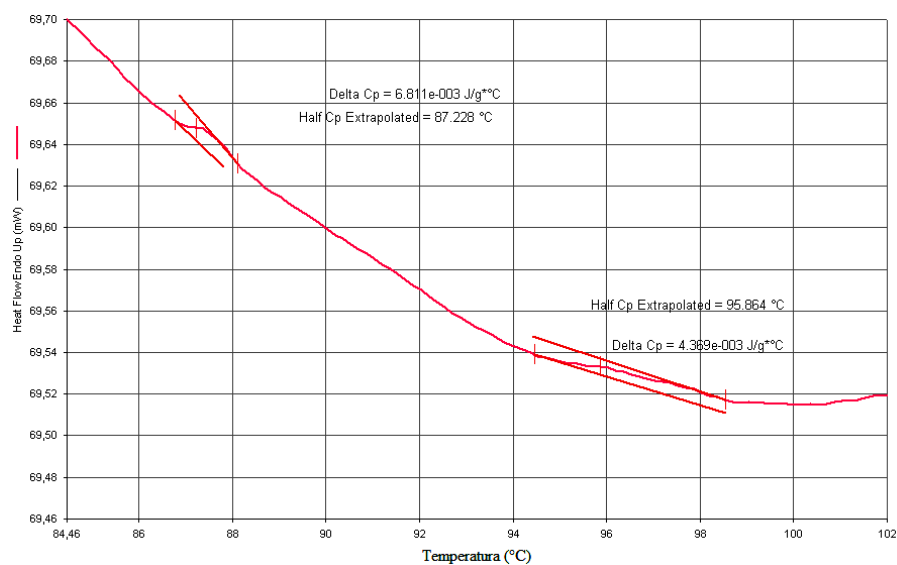


Figura 78. DSC de fracción soluble (f2) 50 °C de copolímero S-MMA. (Calentamiento entre 84-102 °C).

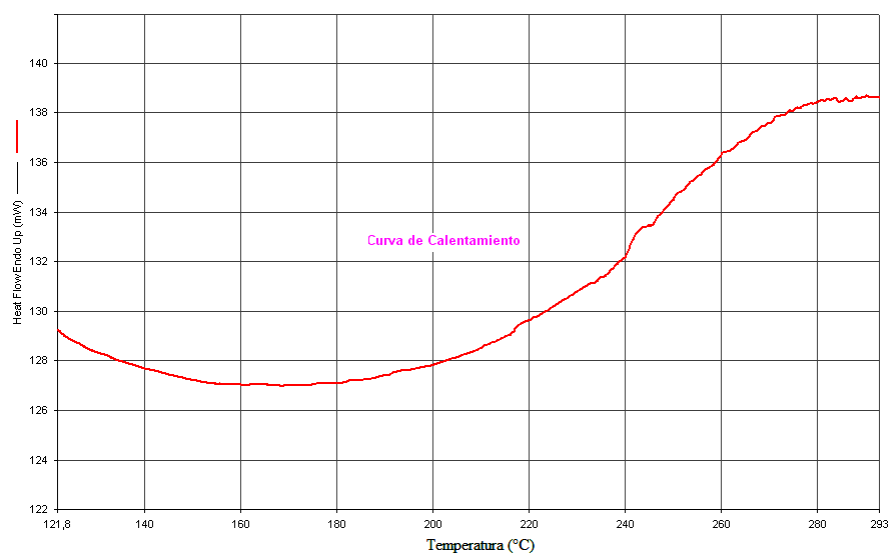


Figura 79. DSC de fracción soluble (f2) 50 °C de copolímero S-MMA. (Calentamiento 121-300 °C).

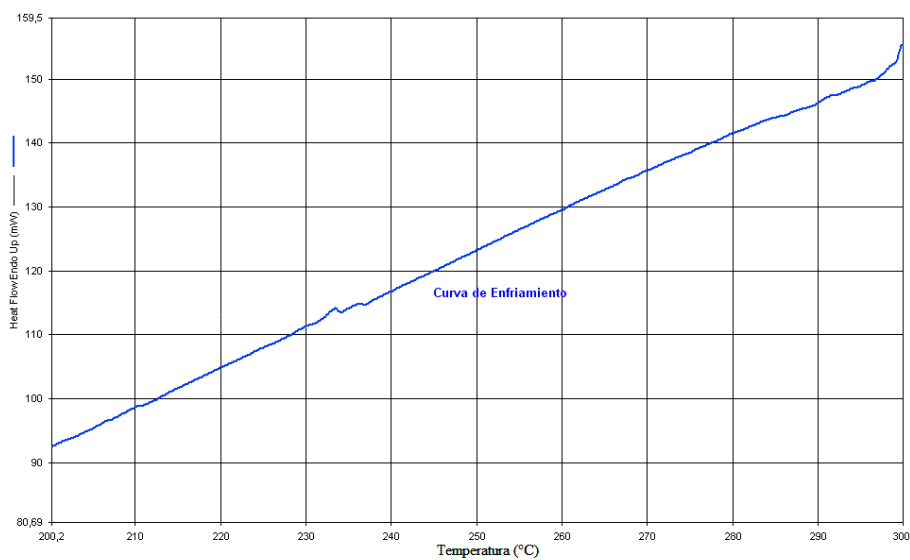


Figura 80. DSC de fracción soluble (f2) 50 °C de copolímero S-MMA. (Enfriamiento entre 200-300 °C).

VIII.4. Anexos de Patrones RX, TEM y Referencias.

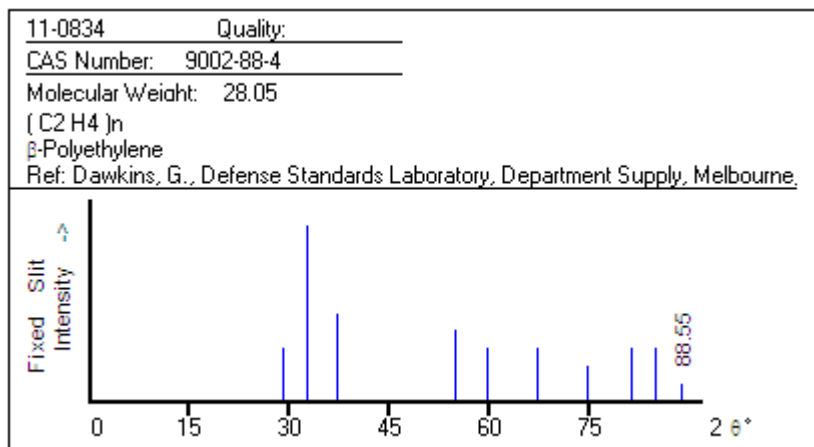


Figura 81. Patrón DRX de referencia de Polietileno.

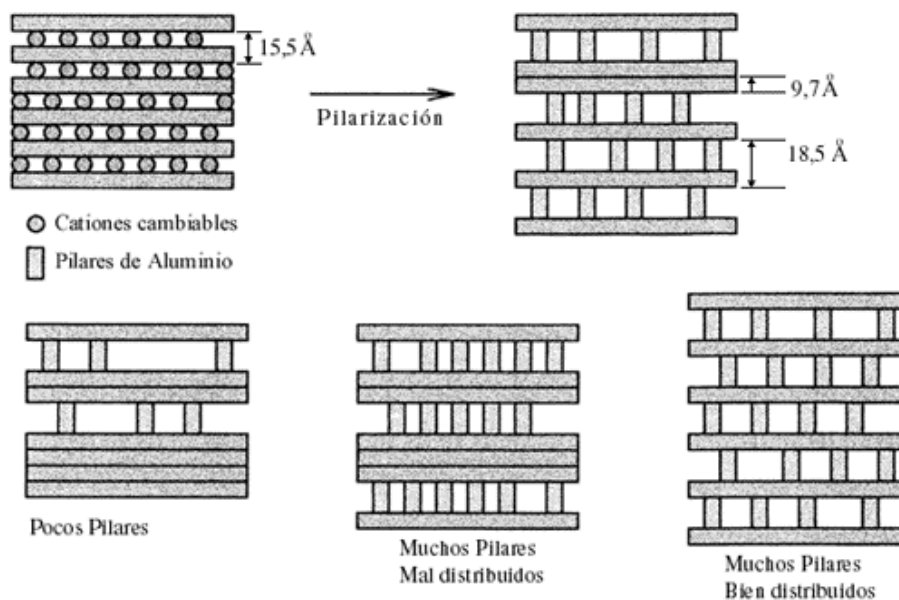


Figura 82. Mezcla de arcilla Ca-MMT pilareada con oligómero de aluminio.⁸⁴

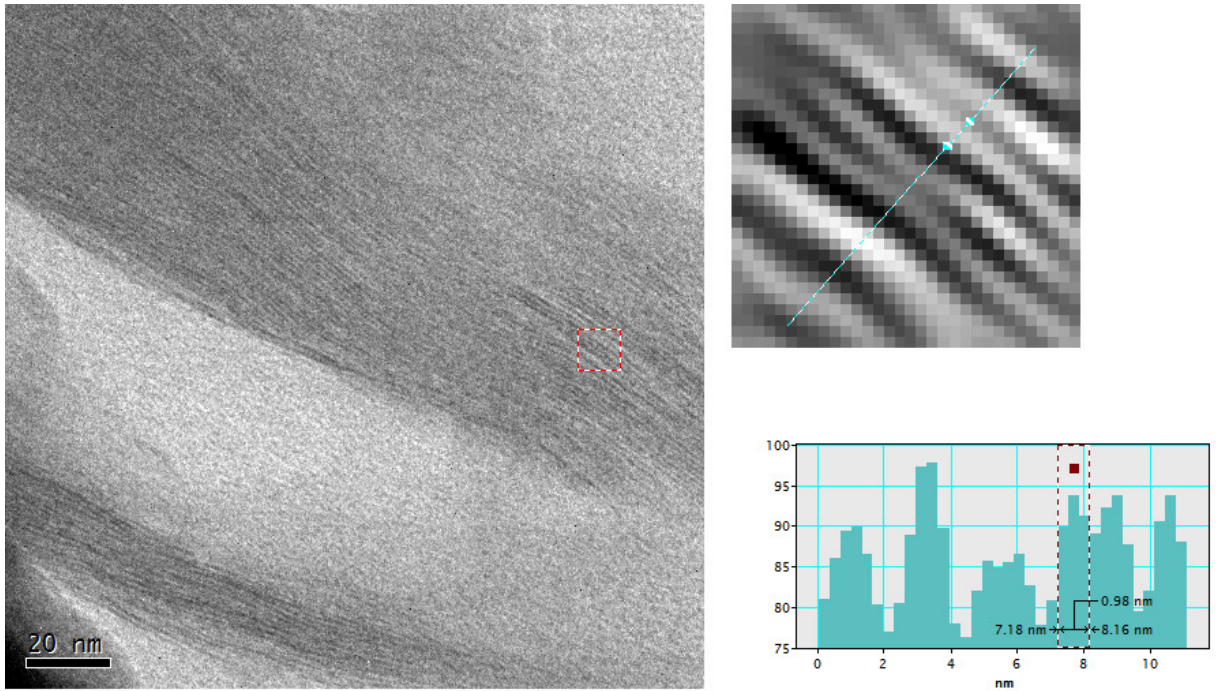


Figura 83. Micrografía PMMA nanocomposito con acercamiento y cálculo de distancia interlaminar de la arcilla intercalada con polímero.

IX. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Thayer, A. M. *Chem. Eng. News.* **1995**, 73, 15.
- 2 Schumacher, J. *In Chemical Economics Handbook*; SRI International:Menlo Park, CA; **1994**, 530.
- 3 Kaminsky,W., Ed.; *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **1999**.
- 4 Angermund K., Fink G., Jensen V., Kleinschmidt R., *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1457-1470.
- 5 L. Oro, E. Sola; *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, **2000**
- 6 Kissen y. V. *Olefin Polymers-Pol yeth ylene*. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.; Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M., Eds.; Wiley-Interscience: New Yorkl. **1996**, 17, 702.
- 7 Doak, K. W. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H. F., Ed.; John Wiley & Sons: New York; **1986**, 6, 386.
- 8 T. Hanemann, J. R. Binder, J. Bohn, E. Ritzhaupt- Kleissl; “*Revista de micro y nano tecnología para la América Latina*”, N°5, Año I, **2005**.
- 9 *Revista de químicos especializados READE*, Vol. 1, N° 5, **2005**.
- 10 Y.H. Jin, H.J. Park, S.S. Im, S. Y.Kwak, S. Kwak; *Macromol, Rapid Commun.* **2002**, 23.
- 11 Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 54.
- 12 Natta G.; Pino P.; Corradini P.; Danusso F.; Mantica E.; Mazzanti G.; Moraglio G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1708.

- 13** Tait, P.J.T. "The Development of High Activity Catalysts in α -olefins Polymerization", in: Seymour & Cheng. **1986**, 213-242.
- 14** Crespi, G.; Luciani, L. "Olefin Polymers (Polypropylene)", in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 16*, Wiley, New York, **1981**, 453-469.
- 15** Goodall, B.L. "The History and Current State of the Art of Propylene Polymerization Catalysts", *Journal of Chemical Education*, **1986**, *63*, 191-195.
- 16** Galli, P.; Luciani, L.; Cecchin, G. "Advances in the Polymerization of polyolefins with coordination Catalysts", *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1981**, *94*, 63-89.
- 17** Natta, G., Pinto, Mazzanti, G., Giannini, U., Mantica, E., Paraldo, M., *Chim. Id. Milan*, **1959**, *39*, 19.
- 18** Breslow, D., Newgurg, U., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 5072.
- 19** Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H., Wordt, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1980**, *19*, 392.
- 20** Angermund K., Fink G., Jensen V., Kleinschmidt R., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1457-1470.
- 21** Bochmann, M. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *6*, 639-646.
- 22** Kashiwa, N.; Shinozaki, T. *Plast. Eng. (N. Y.). (Macromolecular Design of Polymeric Materials)*, **1997**, *40*, 273-293.
- 23** Iltel S., Jonson L., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169 - 1203.
- 24** Novak, B. M.; Hiromitsu, T. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 45.
- 25** Marques, M. M.; Correia, S. G.; Ascenso, J. R.; Ribeiro, A. F. G.; Gomes, P. T.; Dias, A. R.; Foster, P.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2457.

- 26** Hagman, J. F.; Craray, J. W. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., Eds.; Wiley-Interscience: New York, **1985**, *1*, 325.
- 27** Cho et al. *J. App. Pol. Sci.* **70**, 1707-1715 (**1998**)
- 28** D. Beigzadeh., J. Soares., T., *Duever. Macromol.Rapid. Commun.***20**, 541-545 (**1999**)
- 29** Brookhart, M., Jonhson, L., Killian, C., Mecking, S., Tempel, D. *J. Plo ym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Pol ym. Chem.)*. **1996**, *37 (1)*, 254.
- 30** Keim, W.; Kowaldt, F.H.; Goddard, R.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 466.
- 31** Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 235-244.
- 32** Keim, W.; Schulz, R. P. *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 21-33.
- 33** Murra y R. E. U. S. Patent 4689437, **1987**.
- 34** Murra y R. E. U. S. Patent 4716138, **1987**.
- 35** F. Kunrath., R. de Souza., O. Casagrande Jr., *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 277-280 (**2000**)
- 36** Linda K. Jonhson, C. M. Killian, M. Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- 37** S. D. Ittel.; L. K. Johnson.; M. Brookhart. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- 38** Farol, F., Karapinka, G., Wu, C., Dow, A., Jonson, R., Carrick, W., *J. Pol ym. Sci.* **1972**, *10 (A-1)*, 2621.
- 39** Christopher. M. Killian, Lynda. K. Jonhson, M. Brookhart. *Organometallics.* **1997**, *16*, 2005-2007.

- 40** Linda K. Jonhson, Stefen Mecking.; M. Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.
- 41** Mecking S., Jonhson L., Wang L., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888 – 899.
- 42** Brookhart, M., Small, B., *Polym, Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 417.
- 43** Arthur, S., Brookhart, M., Cott, P., Guan, Z., Johnson, L., Killian, C., McCord, E., Mclain, S., *WO Patent Application 9947572 to E. f. Du. Pont De Nemours and Co. and Universit y of North Carolina At Chapel Hill, priority date March 17, 1998.*
- 44** Abu – Surrah A., Rieger B., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (21).
- 45** Djamaladdin G. Musaev, Mats Svensson, Keiji Morokwa. *Organometallics.* **1997**, *16*, 1933-1945.
- 46** Alobaidi F., Zhibin Ye. Shiping Zhu, *Polymer.* **2004**, *45*, 6823 – 6829.
- 47** Helldorfer M., Wolfgang Milius, Helmut G., *Alt Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **2003**, *197*, 1-13.
- 48** Hodge P., Sherrington D., *Polymer – Sopported Reaction in Organic Synthesis*, Jhon Wiley & Sons, Inc, New York .**1980**.
- 49** Widde H. Br., *Pol ym. J.* **1984**, *16*, 188.
- 50** Shultz C., DeSimon J., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9172-9173.
- 51** Shultz C., DeSimon J., Brookhart M., *Organometallics.* **2001**, *20*, 16 – 18.
- 52** Rix F., White P., Brookhart ., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4746 – 4764.
- 53** Johnson L., Mecking S., Brookhart M., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267 - 268.

- 54** Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Sloan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem Commun.* **1998**, 849.
- 55** Small B., Brookhart M., Bennett A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049 – 4050.
- 56** Britovsek G., Bruce M., Gibson V., Kimberley B., Maddox P., Mastroianni S., McTavish S., Redshaw C., Solan G., Stromber S., White A., Williams D., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (38), 8728 – 8740.
- 57** Britovsek G., Baugh S., Hoarav O., Gibson V., WassD., White A., Williams D., *Inorganic Chimica Acta.* **2003**, *345*, 279 – 291.
- 58** Paulino I., Schuchardt U., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **2004**, *211*, 55 – 58.
- 59** Pelascini F., Peruch F., Pierre L., Wesolek M., Kress J., *European Polymer.* **2005**, *41*, 1288 – 1295.
- 60** Liu J., Zheng Y., Li Yan-Guo, Pan L., Li Yue-Sheng, Hu N., *Journal of Organometallic Chemistry.* **2005**, *690*, 1233 – 1239.
- 61** M. R. Ribeiro; A. Deffieux; M. F. Portela. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224-1237.
- 62** Preruch, F.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromolecules.* **1999**, *32*, 7977.
- 63** Peter Preishuber-Pflugl, M. Brookhart. *Macromolecules.* **2002**, *35*, 6074-6076.
- 64** C. Chinea, A. Isma yel, S. Valenti, A. Altomare, F. Ciardelli, G. Arribas; *Revista iberoamericana de polímeros.* **2003**, *Vol. 4*.
- 65** M. de Fátima, V. Marques, C. Pombo, R. Silva, A. Conte, *European Polymer Journal.* **2003**, *39*.

- 66** M. Chiu.; C. China.; “Polimerización y Copolimerización de estireno y metacrilato de metilo empleando catalizadores α -diimina de níquel soportados en una matriz polimérica” Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV, **2005**.
- 67** K. Gallardo, C. China, J. Scott.. “Diseño de método para La modificación de arcillas con Sales de amina cuaternarias y estudio de su posible aplicación como soporte de catalizadores en La reacción de polimerización de estireno” Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV. **2007**.
- 68** Kojima y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kuranchi, T.T.; Kamigato. O. *J.Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 983.
- 69** E.P Giannelis; *Advances Materials.* **1996**, *8*.
- 70** J. Zhu.; A. B. Morgan.; F. J. Lamelas.; C. A. Wilkie. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3774-3780.
- 71** D. Wang.; J. Zhu.; Q. Yao.; C. A. Wilkie. *Chem Mater.* **2002**, *14*, 3837-3843.
- 72** Z. M. Wang.; H. Nakajima.; E. Manias.; T. C. Chung. *Macromolecules.* **2003**, *36*, 8919-8922.
- 73** Y. S. Choi.; H. T. Ham., I. J. Chung. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2522-2529.
- 74** R. E. Grim. “Clay Mineralog y” Mc Graw Hill Book Company, INC. **1953**.
- 75** S.S. Ra y.; M. Okamoto, *Progress Polym. Sci.* **2003**, *28(11)*, 1539.
- 76** E. Moncada Acevedo. NANOTECNOLOGIA Y NANOCOMPOSITOS
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.
- 77** Vaia, R. A.; Ishi, H.; Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1694-1696.

- 78 E. A. Hauser in Jerome Alexander, "Colloid Chemistry." Vol. VII, Reinhold Publ. Corp., New York, N. Y. **1950**, 431-32;(U. S. Patents 2,531,427 and 2,531,812).
- 79 J. W. Jordan; B. J. Hook; C. R. Finlayson. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 64, 11913.
- 80 W. H. Slabaugh. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 58, 162-165.
- 81 K. G. Gatos, J. K. Kocsis; *Polymer*, **2005**, Vol. 46, Edic. 9.
- 82 C. Liu, T. Tang, B. Huang; *Journal of Catalysis*. **2004**, 221.
- 83 J.-M. Yeh, Kung, C., *Mater. Chem. Phys.* **2009**.
- 84 S. B. C. Pergher et. al. "Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio". *Quím. Nova*, **1999**, Vol. 22, No. 5.
- 85 Yamamoto, A., Shimizu, T., *Polymer Journal*, **1970**, Vol. 1, No. 2, pp. 171- 180
- 86 R. Pastorino et. al. *Macromolecules*, **2009**.
- 87 L. F. Johnson; et. al *Macromolecules*, **1970**, Vol. 3, No. 2. 175.
- 88 T. K. Chen; H. J. Harwood; *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1983**, 4, 463-468.
- 89 A. M. Aerdt; J. W. Haan; A. L. German; *Macromolecules*. **1993**, 8, 26.
- 90 Lagaly, G. *Clays and Clay Minerals*, **1982**, 30, 215.
- 91 J. C. Lazo; *Rev Soc Quím Perú*. **2008**, 74, N° 1 (3-19)

X. APÉNDICE

X.1. Cálculo de Rendimiento. (Ejemplo: Ligando 2,6-diacetilpiridina-bis(o-isopropilfenilimina) (PM= 397g/mol)).

a) Rendimiento teórico:

Gramos usados de 2,6-diacetilpiridina (PM=163,18g/mol): 0,4996g = $3,06 \cdot 10^{-3}$ mol

$$3,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{397 \text{ g}}{\text{mol}} = 1,2155 \text{ g teóricos}$$

b) Rendimiento porcentual:

Rendimiento experimental: 0,6687g

$$\frac{0,6687 \text{ g}}{1,2155 \text{ g}} \cdot 100 = 55,015\%$$

X.2. Cálculo de Relación intercalada de Amina por gramo de amina Ca-MMT.

Pérdida de %peso a 300°C = 23,75 %peso

$$\frac{23,75 \text{ g Amina}}{100 \text{ g Arcilla}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{364,46 \text{ g Amina}} = 6,52 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol Amina}}{\text{g Arcilla}} = 0,65 \frac{\text{mmol Amina}}{\text{g Arcilla}}$$

X.3. Cálculo del espacio interlamilar de arcillas con resultados de DRX.

Ca-MMT= Pico de mayor intensidad (488) en 8,62.

$$2\theta = 8,62 \quad n=1 \quad \lambda = 2,29 \text{ \AA}$$

$$\text{Ley de Bragg } n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \rightarrow d = \frac{1 \cdot 2,29 \text{ \AA}}{2 \cdot \text{Sen}\left(\frac{8,62}{2}\right)} = 15,24 \text{ \AA}$$

X.4. Cálculo de MMAO en tolueno utilizado para pre-tratamiento de arcillas según relación de Amina intercalada.

Relación intercalada Ca-MMT: 0,65 mmol Amina/g Arcilla → 0,65mmol Al/g Arcilla

$$6,56 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{gArcilla}} * 26,98 \frac{\text{gAl}}{\text{mol}} * \frac{100\text{mLTolueno}}{7\text{gAl}} * 6\text{gArcilla} \\ = \mathbf{1,7\text{mL MMAO /Tolueno}}$$

X.5. Cálculo de Complejo diimina de Fe en tolueno utilizado en la intercalación de arcillas según relación de Amina intercalada.

Relación intercalada Ca-MMT: 0,65mmol Amina/g Arcilla → 0,65mmol Fe/g Arcilla

$$6,56 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{gArcilla}} * 523 \frac{\text{gdiimina Fe}}{\text{mol}} = \mathbf{0,35 \frac{\text{g diimina Fe}}{\text{g Arcilla}}}$$

$$1,73\text{gArcilla} * 0,35 \frac{\text{g diimina Fe}}{\text{g Arcilla}} = \mathbf{0,62 \text{ g de diimina de Fe}}$$

X.6. Cálculo de % Fe soportado en arcilla según resultados de EAA-llama.

$$\%Fe (Fe - MMT) - \%Fe(N - MMT) = 3,2 - 2,52 = \mathbf{0,68\% Fe}$$

X.7. Cálculo de Arcilla pesada con 20 μ mol de complejo diimina de Fe soportados para polimerizaciones heterogéneas.

$$\frac{0,68gFe}{100gArcilla} * \frac{mol}{55,84gFe} * \frac{1mol\ diimina\ Fe}{1\ mol\ Fe} * \frac{524,308\ g}{mol\ diimina\ Fe} = 0,0638 \frac{g\ diimina\ Fe}{g\ Arcilla}$$

$$20 * 10^{-6} mol\ diimina\ Fe * \frac{524,308\ g}{mol\ diimina\ Fe} * \frac{1g\ Arcilla}{0,0638g\ diimina} = 0,16\ g\ Arcilla$$

X.8. Cálculo de preparación de suspensión de complejo catalizador en tolueno para polimerizaciones homogéneas.

Alícuotas de 5mL con 20 μ mol de complejo diimina de Fe

$$\frac{0,041g\ diimina\ Fe * 5ml\ Tolueno}{20 * 10^{-6} mol * 523g\ diimina\ Fe/mol} = 20mL\ Tolueno$$

Alícuotas de 5mL con 20 μ mol de complejo Cp*TiCl₃

$$\frac{0,046g\ diimina\ Fe * 5ml\ Tolueno}{20 * 10^{-6} mol * 289,46\ g\ diimina\ Fe/mol} = 40mL\ Tolueno$$

X.9. Cálculo de actividad.

$$Actividad = \frac{g\ polímero}{moles\ de\ catalizador * tiempo\ de\ reacción\ (h) * Presión(Bar)}$$

a) Actividad en polimerizaciones homogéneas. (Ejemplo PMMA homogéneo)

-Tiempo de reacción= 24 horas

-Moles de catalizador= 20 μ mol \rightarrow 0,041g de complejo α - diimina de Fe se disolvieron en 20 mL de tolueno seco, tomando 5 mL de esta suspensión para cada polimerización. (Apéndice X.8)

-Peso de PMMA= 0,1185g

$$\text{Actividad PMMA homogéneo} = \frac{0,1185g \text{ PMMA}}{20 * 10^{-6} \text{ mol cat Fe} * 24h} = 258,2 \frac{g}{\text{mol} * h}$$

b) Actividad en polimerizaciones heterogéneas. (Ejemplo PMMA heterogéneo)

-Tiempo de reacción= 24 horas

-Peso de Arcilla= 0,20g

-Moles de catalizador= 24 μ mol

Teniendo el %Fe soportado (0,7%) fue pesada la cantidad de Fe-MMT (~0,16g) con 20 μ moles de complejo soportados. (Apéndice X.7)

-Peso de PMMA= 0,2860g

$$\text{Peso PMMA efectivo} = 0,2860g \text{ de PMMA} - 0,2g \text{ de Arcilla} = 0,086g \text{ de PMMA}$$

$$\text{Actividad PMMA heterogéneo} = \frac{0,086g \text{ PMMA}}{24 * 10^{-6} \text{ mol cat Fe} * 24h} = 147,2 \frac{g}{\text{mol} * h}$$

X.10. Cálculo de relación de inserción de monómeros en copolímero S-MMA.

a) Relación por RMN ^1H (Ejemplo fracción insoluble en hexano obtenida a 25°C).

$$\frac{\int ^1\text{H}(\text{O} - \text{CH}_3)}{\int ^1\text{H}(\text{Fenilo})} = \frac{3}{1,39} = 2,16$$

b) Relación por RMN ^{13}C (Ejemplo fracción insoluble en hexano obtenida a 25°C).

$$\frac{\int ^{13}\text{C}(\alpha - \text{CH}_3)}{\int ^{13}\text{C}(\text{Fenilo}) = \int ^{13}\text{C}1 + \int ^{13}\text{C}2,3,4,5,6} = \frac{1}{1,47 + 0,22} = 0,59$$