

POLIMERIZACIÓN ESTEREOSELECTIVA DE ESTIRENO CON PRECURSORES CATALÍTICOS DE CpTiCl₃ e IndTiCl₃

STEREOSELECTIVE POLYMERIZATION OF STYRENE WITH CpTiCl₃ and IndTiCl₃ CATALYTIC PRECURSORS

Alexander Contreras G. y Ricardo Fierro*

Recibido: 03/05/04 – Aceptado: 29/06/04

RESUMEN

En este trabajo se realizaron reacciones de polimerización estereoselectiva de estireno con los precursores catalíticos (η^5 -ciclopentadienil)-trichlorotitanio [1] e (η^5 -indenil)-trichlorotitanio [2] utilizando polimetilaluminóxano (MAO) como cocatalizador. Se encontró que la polimerización de 1/MAO sólo requiere de relaciones de Al/Ti de 3500 con una actividad de $1,31 \times 10^7 \text{g/mol}^2 \cdot \text{h}$ a 50°C (diez veces superior a la conocida hasta el momento) disminuyendo la cantidad de cocatalizador, precursor catalítico y tiempo de reacción. La polimerización de 2/MAO presenta una mayor actividad ($1,9 \times 10^7 \text{g/mol}^2 \cdot \text{h}$) y estereoselectividad (96,8% sindiotáctica) que 1/MAO en las mismas condiciones de polimerización y alcanzando un valor máximo de $3,5 \times 10^7 \text{g/mol}^2 \cdot \text{h}$ a valores Al/Ti de 4000. El poliestireno sindiotáctico obtenido en estas reacciones fue caracterizado completamente por IR, DSC solubilidad y peso molecular por viscosimetría.

Palabras clave: titanio, estireno, polimerización sindiotáctica, metilaluminóxano.

ABSTRACT

In this work, stereoselective polymerization reactions of styrene with (η^5 -cyclopentadienyl)-trichlorotitanium [1] and (η^5 -indenyl)-trichlorotitanium [2] catalytic precursors and polymethylaluminumoxane (MAO) as cocatalyst were performed. It was found that the polymerizations with 1/MAO requires only an Al/Ti ratio of 3500, which yields an activity of $1,31 \times 10^7 \text{g/mol}^2 \cdot \text{h}$ at 50°C (ten times higher than the reported), saving catalyst, cocatalyst and time. The polymerization with 2/MAO exhibits a higher activity and stereoselectivity ($1,9 \times 10^7 \text{g/mol}^2 \cdot \text{h}$, 96.8% syndiotactic) than with 1/MAO at the same polymerization conditions, reaching a maximum of $3.5 \times 10^7 \text{g/mol}^2 \cdot \text{h}$ at Al/Ti ratio of 4000. The resulting syndiotactic polystyrene was characteri-

* Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
Correo electrónico: rfierrom@unal.edu.co

zed by IR, DSC, solubility and molecular weight (determined by viscosimetry).

Key words: Titanium, styrene, syndiotactic polymerization, methylaluminoxane.

INTRODUCCIÓN

Desde 1929, cuando Staudinger (1) predijo una estrecha relación entre las propiedades físicas de los polímeros y la esteoquímica de las cadenas poliméricas, se ha desencadenado una cantidad importante de investigaciones encaminadas al desarrollo de modernos sistemas catalíticos capaces de controlar la esteoquímica y el peso molecular del polímero, creando nuevos y mejores materiales de diversas características.

La síntesis de polímeros catalizada por complejos metálicos es un caso particular de reacciones de inserción de olefinas a enlaces metal-carbono. Su importancia, tanto científica como económica, radica en la gran eficiencia y alta especificidad a menudo asociada al uso de tales sistemas catalíticos, de hecho los principales polímeros producidos comercialmente en gran escala utilizan catalizadores metálicos y algunos son sólo accesibles por rutas promovidas por metales de transición.

Los procesos de polimerización de estireno, como muchos otros procesos de polimerización de α -olefinas, pueden ser dirigidos con un alto nivel de eficiencia y estereocontrol por catalizadores organometálicos. Dichos procesos pueden conducir a la obtención de poliestireno atáctico, isotáctico o sindiotáctico, cada uno de éstos con propiedades físicas diferentes que a su vez determinan sus aplicaciones comerciales.

En los últimos años, una gran variedad de precursores catalíticos se han obtenido en un esfuerzo por producir poliestireno sindiotáctico (s-PS), llevando a la conclusión de que los compuestos organometálicos de titanio derivados de ciclopentadieno e indeno con estructura mitad-sándwich y activados con metilaluminoxano (MAO), ofrecen los mejores resultados en el estereocontrol de las reacciones de este tipo de polimerización.

No obstante, uno de los inconvenientes de este tipo de sistemas catalíticos es que las altas actividades (cerca de 10^5 veces superior a los sistemas análogos de Ziegler-Natta) se obtienen con relaciones Al/Ti muy elevadas (típicamente de 1000-5000:1), característica que hace que el MAO sea uno de los componentes más importantes es estos sistemas catalíticos. Debido al elevado costo que presenta el empleo de altas concentraciones de MAO en la industria, es importante comprender el efecto de este cocatalizador en reacciones de polimerización e intentar disminuirlo al máximo en el sistema catalítico.

Con base en las ideas antes mencionadas, en el presente trabajo se sintetizaron los precursores catalíticos que se muestran en la Figura 1 (η^5 -ciclopentadienil)-triclortitanio [1] y (η^5 -Indenil)-triclortitanio [2], y se realizaron reacciones de polimerización de estireno con estos precursores al ser activados con polimetilaluminoxano (MAO) en diferentes condiciones, estableciendo las bases de estudio para polímeros altamente estereorregulares con compuestos organometálicos de alta densidad electrónica y la influencia de algunas variables en el proceso de polimerización, que no han sido consideradas en detalle.

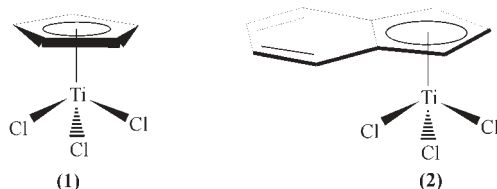


Figura 1

PARTE EXPERIMENTAL

Técnicas y materiales

Todas las operaciones fueron llevadas a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno "UAP" grado 5,0 usando técnicas estándar de Schlenk y técnicas de caja seca, la adición y manipulación de líquidos se efectuó mediante técnicas de jeringa y cánula (2). En todos los casos fue necesario el empleo de línea de vacío-gas inerte para asegurar una atmósfera libre de oxígeno y humedad. Los solventes empleados fueron secados y destilados en presencia de atmósfera inerte mediante los procesos reportados en literatura (2, 3). El tetrahidrofurano (THF) se sometió a presecado con sodio metálico, y fue destilado de aleación sodio-potasio bajo atmósfera inerte de nitrógeno. El ciclopentadieno fue obtenido por craqueo de dicitlopentadieno (Aldrich Chemical Co) y almacenado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para evitar su dimerización. El indeno de la casa Merck, fue pretratado con hidruro de litio y aluminio durante 12 horas luego de las cuales se destiló al vacío y se almacenó en botella ámbar a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El trimetilclorosilano (98 % de pureza) y el *n*-butillitio en

solución 1,8 M en hexanos se adquirieron de la casa Aldrich Chemical Co, este último se tituló previamente según el procedimiento indicado en la literatura (4). El estireno monómero fue secado sobre hidruro de litio y aluminio durante 12 horas y destilado para separarlo del inhibidor (hidroquinona) antes de usarse. El metilaluminoxano (MAO), (solución 10% en peso en tolueno) fue adquirido de Albermale Corporation y mantenido en atmósfera inerte de nitrógeno.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro de rejillas Perkin-Elmer Paragon 500, con transformada de Fourier con longitud de onda variable entre 4000 y 400 cm^{-1} . Los espectros de RMN protónica y de carbono-13 fueron tomados en un espectrómetro Bruker Avance 400, en solución de cloroformo deuterado, utilizando como referencia interna TMS o la señal residual del solvente. Los valores de T_g y T_m de los polímeros obtenidos fueron determinados empleando un calorímetro diferencial de Barrido Universal V2,5H TA Instruments Modelo 2910, en un rango de 25 - $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, y su peso molecular fue determinado mediante viscosimetría empleando un viscosímetro capilar Ubbelohde de nivel suspendido (diámetro de capilar $0,53\text{ mm}$, $K = 0,005\text{ mm}^2/\text{s}^2$), sumergido en un baño termostataado con aceite mineral; el viscosímetro y todos los materiales empleados en la viscosimetría fueron lavados con agua destilada, butanona y una solución de ácido crómico, tal como lo señala la norma técnica colombiana NTC 952-1 (5).

Procedimientos

Síntesis de (η^5 -ciclopentadienil)-trichlorotitanio [1]

Se obtuvo empleando una modificación del método publicado por Royo (6). En un balón tipo Schlenk de 250 mL, provisto de agitación magnética, se adicionaron 5,0 mL (30 mmol) de ciclopentadieniltrimetilsilano (sintetizado a partir de CpNa y ClSiMe₃, 86,5%, p.eb. 30 °C a 10 mmHg) y 50,0 mL de tolueno, la solución se enfrió externamente a -55 °C por medio de un baño de butanona-nitrógeno líquido. Lentamente se adicionó desde un embudo de adición y en presencia de nitrógeno 3,4 mL (31 mmol) de TiCl₄ en 20,0 mL de tolueno seco. Con la adición se observó la formación inmediata de un sólido amarillo. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente (18 °C) y se agitó durante 3 horas. El solvente y el exceso de TiCl₄ se retiraron al vacío, obteniéndose un sólido amarillo que fue lavado con pequeños volúmenes de éter de petróleo ligero. El sólido fue extraído en tolueno y recristalizado en éter de petróleo-tolueno 8:2 a -20 °C por 48 horas, obteniéndose 6,41 g de unos cristales amarillos sensibles a la humedad y al oxígeno, que se mantienen almacenados en atmósfera inerte (rendimiento del 97,3%).

RMN H¹ (CDCl₃, 400,13 MHz) (ppm): 6,63 (s, 5H)

RMN C¹³ (CDCl₃, 100,6 MHz) (ppm): 119.

Síntesis de (5-indenil)-trichlorotitanio [2]

Se obtuvo empleando una modificación del método publicado por Ready (7). En un balón tipo Schlenk de 250 mL provisto de agitación magnética se adicionaron 5,0 mL (25 mmol) de 1-(trimetilsilil)indeno (obtenido a partir de IndLi y ClSiMe₃, 77,2%, p. eb. 68 °C, a 10 mm Hg), 50,0 mL de diclorometano, la solución se enfrió externamente a -55 °C por medio de un baño de butanona-nitrógeno líquido. Enseguida se adicionaron desde un embudo de adición en atmósfera de nitrógeno 3,0 mL (27 mmol) de TiCl₄, disueltos en 20,0 mL de diclorometano. Al finalizar la adición se dejó alcanzar la temperatura ambiente obteniéndose una solución púrpura oscura, la agitación se mantuvo durante 12 horas más, después de las cuales se observó una solución roja oscura. Posteriormente el solvente y el exceso de TiCl₄ se retiraron al vacío obteniéndose un sólido rojo oscuro, que fue lavado con pequeños volúmenes de éter de petróleo ligero. El sólido fue extraído en tolueno y recristalizado en éter de petróleo-tolueno 8:2 a -20 °C. El compuesto se obtiene con un rendimiento del 95,8% (6,45 g) relativo al 1-(trimetilsilil)indeno, como se trata de unos cristales púrpuras oscuros muy sensibles a la humedad y al oxígeno, por ello se mantienen almacenados en atmósfera inerte.

RMN H¹ (CDCl₃, 400.13 MHz) (ppm): 7,82 (m, 2H, ar); 7,55 (m, 2H, ar); 7,20 (d, 2H, $J_{1,2} = J_{3,2} = 12$ Hz); 7,16 (t, 1H, $J_{1,2} = J_{3,2} = 12$ Hz).

RMN C¹³ (CDCl₃, 100.6 MHz) (ppm): 117; 123; 131; 127; 130.

Polimerización de estireno

Las reacciones de polimerización de estireno se efectuaron según los métodos descritos en la literatura (8). Las soluciones de los precursores catalíticos se prepararon justo antes de cada reacción de polimerización, pesando la cantidad adecuada de CpTiCl₃ [1] y IndTiCl₃ [2], dentro de una caja seca con atmósfera de nitrógeno. En un reactor de tres bocas provisto de agitación magnética y sellado herméticamente bajo atmósfera inerte de nitrógeno se inyectaron las proporciones indicadas (Tabla 1) de tolueno, estireno y de solución de

MAO en el orden antes mencionado; la solución se agitó por 10 minutos manteniendo la temperatura constante. La polimerización fue iniciada adicionando el precursor de titanio necesario para obtener las concentraciones señaladas en la Tabla 1, manteniendo la agitación y la temperatura constante durante el transcurso de la reacción. Las reacciones de la polimerización fueron finalizadas con la adición de 100 mL de HCl/ metanol 10%. El polímero obtenido fue lavado con 100 mL de metanol, filtrado y secado a 60 °C al vacío por una hora. El poliestireno producido fue extraído con 2-butanona por 12 horas

Tabla 1. Polimerización de estireno con precursores CpTiCl₃/MAO y IndTiCl₃/MAO

Corrida	Precursor	Tp(°C)	[Ti](μM)	[Al](M)	Al/Ti	PS obtenido (g)	A ^d (x 10 ⁻⁷)	S-PS ^e (%)
1 ^a	CpTiCl ₃	50	40	0,10	2500	0,283	0,52	59,3
2 ^a	CpTiCl ₃	50	40	0,12	2800	0,338	0,62	61,6
3 ^a	CpTiCl ₃	50	40	0,12	3000	0,523	0,96	63,2
4 ^a	CpTiCl ₃	50	40	0,13	3200	0,594	1,1	64,7
5 ^a	CpTiCl ₃	50	40	0,14	3500	0,712	1,3	65,5
6 ^a	CpTiCl ₃	50	40	0,16	4000	0,716	1,3	65,9
7 ^b	CpTiCl ₃	20	170	0,10	600	3,14	0,084	66,8
8 ^b	CpTiCl ₃	35	170	0,10	600	5,96	0,16	87,7
9 ^b	CpTiCl ₃	50	170	0,10	600	7,45	0,20	97,7
10 ^a	IndTiCl ₃	50	40	0,18	4500	1,14	2,1	97,1
11 ^a	IndTiCl ₃	50	40	0,16	4000	1,91	3,5	97,8
12 ^a	IndTiCl ₃	50	41	0,14	3500	1,04	1,9	96,8
13 ^a	IndTiCl ₃	50	41	0,12	3000	0,82	1,5	96,2
14 ^c	IndTiCl ₃	50	34	0,13	4000	6,65	1,7	95,6
15 ^c	IndTiCl ₃	25	34	0,13	4000	4,23	1,1	96,0

Condiciones de polimerización: a) 50 ml tolueno; estireno 5,0 mL 0,5 h. b) 100 ml tolueno; estireno 17,0 mL 2h. c) 50 ml tolueno; estireno 17,0 ml; 1h.

^d A (actividad) = (g de PS obtenido) / (mol de Ti) (mol de monómero).(h).

^e % s-PS = (g de polímero insoluble en 2-Butanona)/(g de polímero obtenido).

usando un equipo Soxhlet. El poliestireno sindiotáctico insoluble posteriormente fue secado y pesado para determinar el porcentaje de sindiotacticidad.

Caracterización del polímero

La caracterización del polímero se realizó por solubilidad en tolueno, 2-butanona y orto-diclorobenceno a 135 °C, encontrando que éste era insoluble en los dos primeros disolventes. El peso molecular del polímero obtenido en las corridas 7-9, 14 y 16, se determinó por el método viscosimétrico. La viscosidad específica $[\eta]_{sp}$ para las muestras de polímero se midió en orto-diclorobenceno a 135 °C. Las soluciones del polímero se prepararon en un rango de 0,06 a 0,001 g/mL, cada una de estas soluciones de poliestireno fue previamente termostatada a 135 °C por 15 minutos antes de cada medida. El peso molecular fue determinado según la siguiente relación (9):

$$[\eta] = 0,01183 \cdot M_w^{0,71}$$

(ortodichlorobenceno a 135 °C)

Las muestras de poliestireno sindiotáctico (s-PS) obtenidas en las corridas 7, 8, 9, 14 y 15, se secaron al vacío por 30 minutos a una temperatura de 50 °C previamente al análisis vibracional y calorimétrico. Para las tres primeras corridas se tomaron los espectros IR en pastilla de KBr. A las 5 muestras se les realizó un tratamiento adicional para el análisis IR preparando películas de polímero fundiendo 50 mg de s-PS a 270 °C por un tiempo de 15 min sobre una lámina de vidrio. Las intensidades de los picos a frecuencias 1182, 1223, 1336 y 1377 cm^{-1} para las muestras fundidas fueron medidas y analizadas apropiadamente para de-

terminar el porcentaje de cristalinidad según lo especifican los métodos reportados en literatura (10-11). El porcentaje de cristalinidad de las muestras fundidas fue medido además por análisis DSC, la masa de las muestras para este análisis fue aproximadamente 10 mg y la velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para el cálculo de cristalinidad se utilizó el calor fusión de 53,2J/g para s-PS 100% cristalino reportado en la literatura (12).

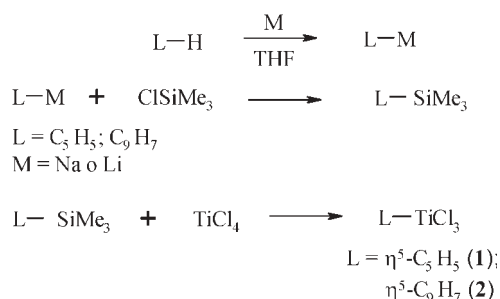
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de precursores catalíticos

Hasta la fecha se han reportado un gran número de rutas para la síntesis de derivados de monociclopentadienil-triclorotitanio. Uno de los métodos más conocidos para la preparación de triahaluros de ciclopentadieniltitanio, corresponde al tratamiento de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio ($\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) con tetracloruro de titanio (13); pero la reacción es bastante lenta y el producto final es obtenido con muy bajos rendimientos.

En el presente trabajo se empleó una modificación del método publicado por Royo y cols. (6), ya que según los autores, el procedimiento más conveniente es la serie de tres pasos que se muestra en la Figura 2.

Las ventajas de esta ruta son: a) para el derivado de ciclopentadienililo, a diferencia del precursor $[\text{Cp}^-(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$, el reactivo de silicio se obtiene y manipula más fácilmente, con muy buenos rendimientos. El derivado de indeno es insoluble y de difícil caracterización por lo que es mucho mejor el uso del derivado IndSiMe_3 ; b) la reacción con TiCl_4 es sustan-


Figura 2

cialmente cuantitativa, con rendimientos que superan el 95%; c) los cambios de color que se observan pueden usarse como indicadores del curso de la reacción; d) los productos son fácilmente separados por cristalización o sublimación, e) así la reacción transcurre por un tiempo prolongado, no hay evidencia alguna de la formación de derivados bis-(cilopentadienilo) o bis-(indenilo) de diclorotitanio. Además de lo anterior, los derivados trimetilsililo de cilopentadieno e indeno no son agentes reductores como el ciclopentadienilsodio o indenillitio, que pueden causar la reducción de Ti (IV) a Ti(III) y producir especies paramagnéticas.

Reacciones de polimerización

Una de las características más importantes de los sistemas mitad-sándwich cocatalizados por metilaluminoxano (MAO) es su elevada actividad y sindiotacticidad, cuyos resultados son muy superiores a los obtenidos con los sistemas tipo Ziegler-Natta y sólo comparables a sistemas catalíticos naturales como las enzimas. Pese a esto, la actividad de los sistemas catalíticos está fuertemente ligada a un excesivo consumo de MAO en las reacciones de polimerización.

Debido a esto, hasta el momento diversos estudios han brindado varias explicaciones para tratar de justificar dicho fenómeno. Por un lado, se ha podido establecer que la concentración de especies activas de Ti(III) responsables de la mayor actividad de este tipo de sistemas catalíticos se incrementa a elevadas relaciones MAO/Ti (14), posiblemente como resultado del bajo valor de la constante de equilibrio para la reacción de formación de la especie activa, que obliga a aumentar la concentración de MAO y a desplazar de esta manera el equilibrio.

Por otro lado, la función de reactivación de complejos inactivos formados por reacciones de transferencia de hidrógeno, y muy seguramente también de otro tipo de reacciones de transferencia de cadena por parte del MAO, sugiere una mayor relación catalizador/cocatalizador (15). Aunque son varias las hipótesis que se han formulado a través de los últimos años para poder explicar la clara dependencia que tienen la actividad, la sindiotacticidad y el peso molecular del polímero obtenido con la relación Al/Ti, hasta el momento no se han podido establecer de manera contundente los mecanismos que conducen este tipo de codependencia. La Figura 3 nos muestra la relación entre la concentración de metilaluminoxano (como la relación molar Al/Ti) y la actividad del sistema catalítico CpTiCl₃/MAO. Esta clara dependencia de la actividad y la concentración de cocatalizador, especialmente a valores altos, es similar al comportamiento observado en reacciones de polimerización de polipropileno y polietileno con sistemas metalocenos cocatalizados por metilaluminoxano (16).

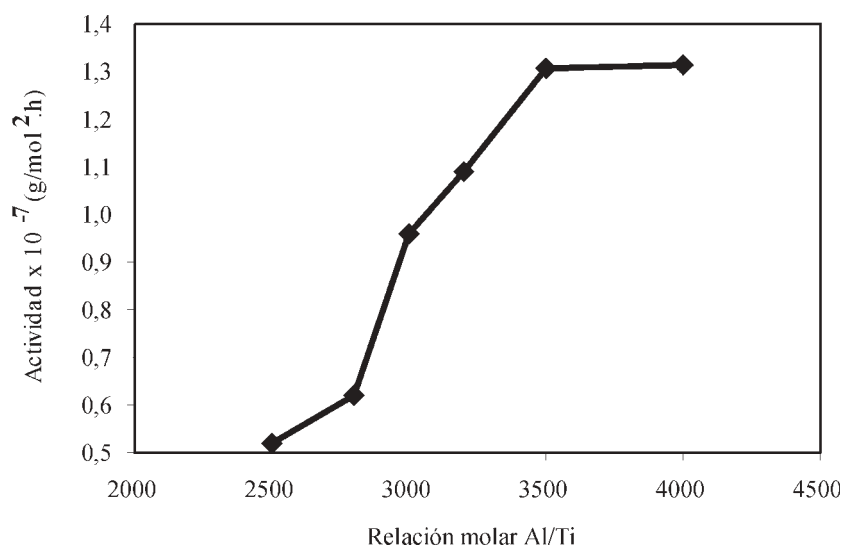


Figura 3. Influencia de la relación molar Al/Ti en la actividad para el sistema catalítico CpTiCl₃/MAO.

El incremento de la actividad de manera lineal alcanza un equilibrio a relaciones Al/Ti entre 3500 y 4000, y un valor de actividad máximo de $1,31 \times 10^7 \text{g/mol}^2 \cdot \text{h}$, lo que indica que es posible emplear relaciones Al/Ti de 3500 sin que se afecte significativamente la actividad del sistema. Por el contrario, en reportes hasta ahora publicados respecto a este sistema catalítico, se hace referencia a la relación Al/Ti = 4000 como la relación de mayor actividad (7, 8). En el presente trabajo se ha podido establecer una menor relación precursor/co-catalizador, sin afectar significativamente la actividad del sistema minimizando los costos debidos al empleo de excesos de MAO, empleando menores concentraciones de Al y Ti.

Al comparar los valores de actividad obtenidos para el sistema en mención con los reportados por Ishihara en 1988 (8), se observa un aumento significativo en la actividad, como consecuencia de disminuir la concentración de precursor en la

reacción y el tiempo de la misma (Figura 4). Por otro lado, comparando las corridas 6 y 11, se puede apreciar que en condiciones similares (Al/Ti = 4000 y T_p 50 °C), el sistema catalítico IndTiCl₃/MAO tiene una actividad 3 veces superior a la obtenida con el sistema CpTiCl₃/MAO. Este aumento de la actividad puede ser

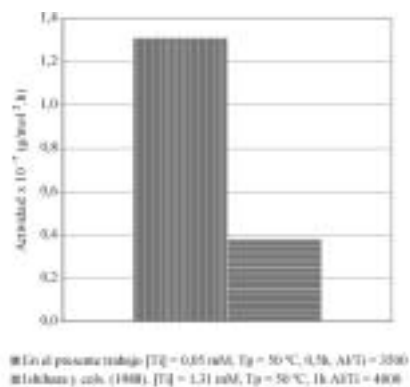


Figura 4. Influencia de la relación molar Al/Ti en la actividad para el sistema catalítico CpTiCl₃/MAO, comparación con los datos de la literatura.

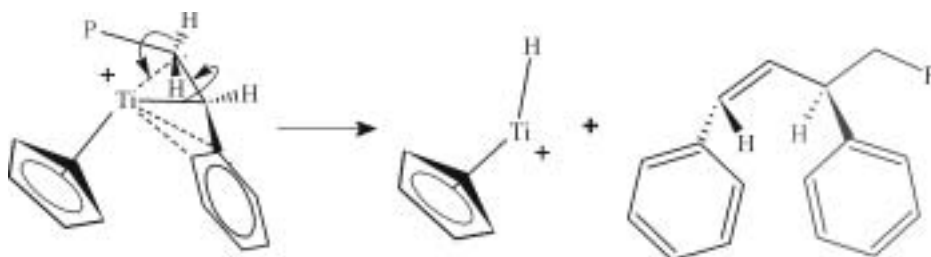


Figura 5

atribuido a una mayor habilidad electrodonora del anillo indenilo respecto al ciclopentadienilo, que estabiliza el centro activo del metal y disminuye las reacciones de eliminación β -hidruro, como la señalada en la Figura 5.

En el caso del sistema $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ (Figura 6), también se observa un aumento de la actividad con la relación Al/Ti , alcanzando un máximo de actividad de $3,5 \times 10^7$ ($\text{g}/\text{mol}^2\text{h}$) a valores Al/Ti de 4000 (corrida 11). Pero a diferencia del sistema $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$, se observa un descenso de la actividad a relaciones Al/Ti superiores a 4000, debido posiblemente a la formación de aductos de la especie catiónica activa con TMA libre en el cocatalizador, o a que el aumento de TMA o de MAO conllevó a una excesiva alquilación o descomposición del catalizador (18).

El porcentaje de sindiotacticidad del polímero obtenido es mayor con el sistema $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ que con el sistema $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$, debido posiblemente a mayores interacciones estéricas entre el anillo bencénico del ligante indenilo y el grupo fenilo del monómero que conllevan en la reacción de inserción a una mayor estereoselectividad. Al emplear el

sistema $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ se observa una elevada y casi constante sindiotacticidad en el polímero obtenido en todo el rango de relaciones Al/Ti estudiadas, mientras que los valores de sindiotacticidad al utilizar el sistema $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ se incrementan al aumentar la relación Al/Ti .

Ishihara (8) evidenció que el peso molecular disminuye con el aumento de la concentración de MAO o, lo que es lo mismo, con el aumento de la relación Al/Ti , posiblemente debido a reacciones de transferencia de cadena con el metilaluminoxano. Por ello, a fin de obtener un polímero de

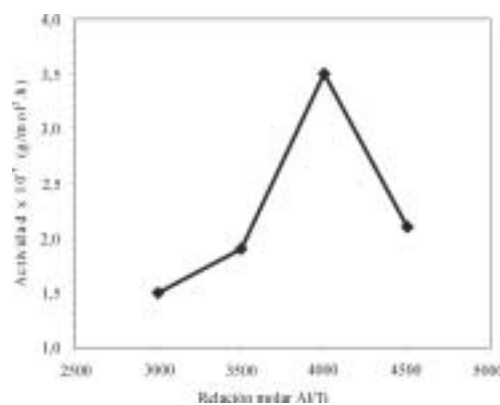


Figura 6. Influencia de la relación molar Al/Ti en la actividad para el sistema catalítico $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$.

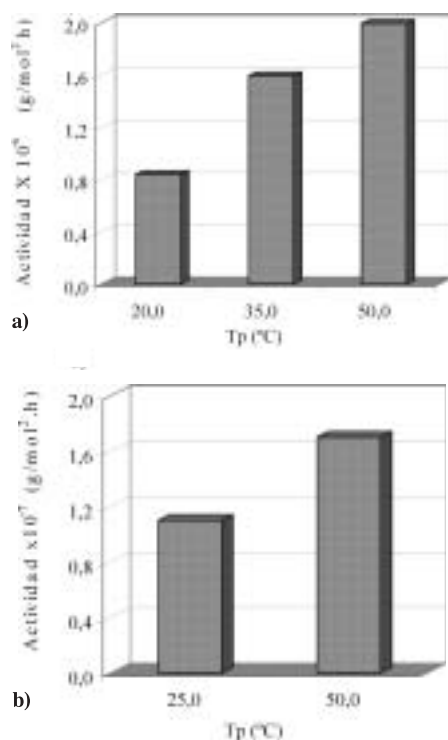


Figura 7. Influencia de la temperatura de polimerización en la actividad para los sistemas catalíticos a) CpTiCl₃/MAO; b) IndTiCl₃/MAO.

elevado peso molecular, se decidió emplear una relación baja Al/Ti (corridas 7, 8 y 9). En primera instancia es importante determinar la influencia que tiene sobre la actividad el cambio en la temperatura de polimerización. La Figura 7 muestra la relación entre la temperatura de polimerización y la actividad para los sistemas CpTiCl₃/MAO e IndTiCl₃/MAO.

En este estudio se observa para ambos sistemas, un incremento de la actividad con la temperatura que es atribuido a la elevada constante para la inserción del monómero a la especie activa. Un mismo efecto de la temperatura con la actividad se puede observar en el porcentaje de sin-

diotacticidad cuando se emplea el sistema CpTiCl₃/MAO, mientras que para el sistema derivado de indeno no se observa un cambio notorio en la sindiotacticidad. Por el contrario, al incrementar la temperatura de polimerización el peso molecular decrece (Figura 8), indicando que las reacciones de transferencia de cadena o reacciones de eliminación -Hidruro son reforzadas por el incremento en la temperatura (17).

Caracterización del polímero

Al comparar el espectro IR entre 1600 y 800 cm⁻¹ del poliestireno sindiotáctico obtenido y de una película de poliestireno

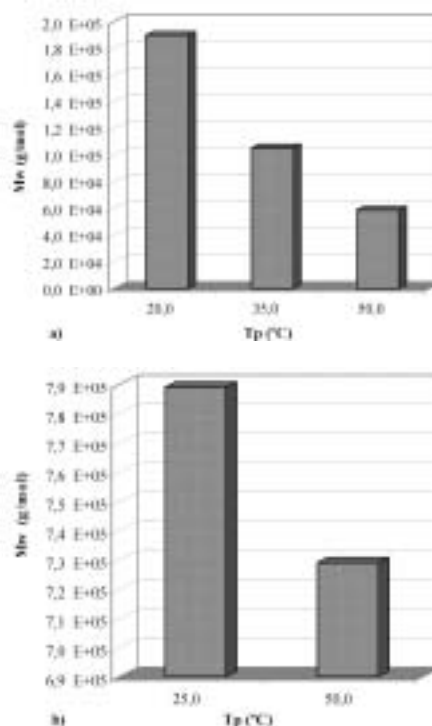


Figura 8. Influencia de la temperatura de polimerización en el peso molecular para los sistemas catalíticos a) CpTiCl₃/MAO; b) IndTiCl₃/MAO.

atáctico, se pueden observar dos nuevas bandas de absorción en 1336 y 1223 cm^{-1} en el espectro tomado en película de la muestra de s-PS. Estudios de absorción en IR realizados a muestras de poliestireno isotáctico sugieren la presencia de bandas características en 1364 , 1314 , 1297 y 1185 cm^{-1} que pueden ser asociadas con una estructura helicoidal (18), estas señales atribuidas a una conformación helicoidal no se aprecian en las muestras de s-PS.

De esta manera, se puede deducir que la señal a 1223 cm^{-1} del poliestireno sindiotáctico está asociada a una conformación diferente a la estructura helicoidal del poliestireno isotáctico. Según estudios de vibración molecular realizados en s-PS (19), la banda en 1223 cm^{-1} puede ser atribuida a una deformación C-H del grupo metino de la cadena polimérica, que es sensible a una secuencia de conformación *trans*. Esta nueva banda de absorción cerca de 1223 cm^{-1} se encuentra completamente ausente en muestras poliméricas de s-PS sin fundir, y sólo se presentó en las

muestras templadas bajo tratamientos térmicos. Estudios previos (20) han demostrado que al someter el s-PS a tratamientos térmicos se produce un cambio conformacional en la estructura del polímero y un aumento en la cristalinidad del mismo.

Dos grupos de investigación han reportado diferentes características espectroscópicas que pueden ser usadas para determinar el porcentaje de cristalinidad del s-PS. Vittoria (10) encontró que el pico cerca de 1223 cm^{-1} es sensible al grado de cristalinidad, tomando como referencia el pico en 1183 cm^{-1} (método B), mientras que el grupo de López (11) usó la banda en 1333 cm^{-1} tomando como referencia el pico en 1377 cm^{-1} (método A). El porcentaje de cristalinidad obtenido por los dos métodos se muestra en la Tabla 2.

Entre los dos métodos empleados se observa una buena correlación, guardando una tendencia semejante a los resultados obtenidos por DSC. Pese a esto no se observa una dependencia definida entre el

Tabla 2. Caracterización de las muestras poliméricas obtenidas

Corrida	Precursor	Mv (x 10^{-4})	Tg(°C)	Tm(°C)	ΔH_m (J/g)	% cristalinidad		
						DSC ^a	IR	
							Método A ^b	Método B ^c
7	CpTiCl ₃	19,0	99,08	265,51	30,66	57,6	53,4	54,4
8	CpTiCl ₃	10,3	98,66	262,21	32,48	61,0	63,8	58,3
9	CpTiCl ₃	5,94	96,79	258,94	22,52	42,3	51,3	51,4
14	IndTiCl ₃	72,9	99,13	269,34	30,20	56,8	56,1	56,9
15	IndTiCl ₃	78,9	101,52	271,7	22,63	42,5	48,4	51,4

^a 53,2J/g s-PS 100% cristalino.

^b Calculado a partir de la relación $^{25} I_{[1336]/[1377]} = 0,0141(\%C) + 0,3025$

^c Calculado a partir de la relación $^{26} I_{[1223]/[1182]} = 0,1288(\%C) + 8,5$

M_v y la cristalinidad, debido muy posiblemente a diferencias en la historia térmica de las muestras, o al diverso grosor de las películas de s-PS preparadas.

Aunque en el presente trabajo no se realizó un estudio detallado de los diferentes cambios apreciados con el tratamiento térmico gradual del polímero, es claro que este fenómeno es producto de la capacidad de empaquetamiento que tienen las cadenas del polímero como consecuencia del alto grado de estéreoirregularidad y ordenamiento. Los puntos de fusión para las muestras de s-PS obtenidas en el presente trabajo se encuentran dentro del rango esperado de pesos moleculares siendo cerca de 30 a 40 °C mayores a los encontrados para muestras poliméricas de poliestireno isotáctico, y más de 40 °C a los observados en muestras de poliestireno atáctico. Dichos puntos de fusión, al igual que los valores de T_g, concuerdan con los valores reportados en la literatura (9) para un rango característico de pesos moleculares. En cuanto a los valores de cristalinidad calculados a partir de los calores de fusión del polímero, se observa que guardan una misma tendencia a los hallados por los métodos A y B como se muestra en la Tabla 2.

En conclusión, se mostró que la polimerización estereoselectiva de estireno con **1**/MAO sólo requiere de relaciones de Al/Ti de 3500 con una actividad de 1,31 x 10⁷g/mol².h a 50 °C, lo que constituye un aporte ya que es diez veces superior a la conocida hasta el momento (8) disminuyendo la cantidad de catalizador, precursor catalítico y tiempo de reacción. La polimerización de **2**/MAO presenta consistentemente mayores actividades y selectividades a poliestireno sindiotáctico (1,9 x 10⁷g/mol².h,

96.8% sindiotáctico) que **1**/MAO en condiciones similares de polimerización, alcanzando un valor máximo de 3,5 x 10⁷ (g/mol².h) a valores Al/Ti de 4000. Esta observación se puede relacionar con la mayor densidad electrónica del sistema indenilo y la mayor estereoselectividad causada por mayores interacciones estéricas del ligante con el monómero respecto del sistema ciclo-pentadienilo **1**.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de Colciencias (11010503499) y a la DIB UN (903522) para el proyecto "Nuevos ligandos con alta densidad electrónica y su aplicación en síntesis de catalizadores organometálicos". Se agradece la colaboración del laboratorio de RMN de la UNC por el registro de los espectros de RMN¹H y RMN¹³C, y al ingeniero Alejandro Boyacá, profesor del Departamento de Ingeniería Química por el análisis DSC.

BIBLIOGRAFÍA

1. Staudinger, H.; Ashdown, A. A.; Brunner, M.; Bruson, H. A.; Wherli, S. (1929). *Über Hochpolymere Verbindungen. Helv. Chim. Acta.* **12**, 934.
2. Shriver, D. F.; Drezdson, M. A. (1986). *The Manipulation of Air-sensitive Compounds.* New York: John Wiley, Caps. 1 y 4.
3. Vogel A. I. (1989). *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry.* 5th Ed. New York: Longman Scientific & Technical, p. 1225.
4. Elsenbroich, C.; Salzer, A. (1989). *New York: Organometallics.* VCH. p. 19.

5. Instituto Colombiano de Normas Técnicas (1975). Determinación de peso molecular por viscosimetría (ISO 1191).
6. Llinás, G. H.; Mena, M.; Palacios, F.; Royo, P.; Serrano, R, J. (1988). $(C_5Me_5)SiMe_3$ as a mild and effective reagent for transfer of C_5Me_5 ring: an improved route to monopentamethylcyclopentadienyl trihalides of the group 4 elements. *J. Organomet. Chem.* **340**, 37.
7. Ready, T. E.; Day, R. O.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. (1993). (5-Indenyl)trichlorotitanium. An Improved Syndiotactic Polymerization Catalyst for Styrene. *Macromolecules* **26**, 5822.
8. Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. (1988). Stereospecific Polymerization of Styrene Giving the Syndiotactic Polymer. *Macromolecules* **21**, 3556.
9. Kix, M.; Lenk, S.; Kaminsky, W.; Kulleke, M. (1998). Study of the solution properties of tactic polystyrenes. *Polymer Bull.* **41**, 349.
10. Vittoria, V.; Ruvolo, F. A.; De Candia, F. J. (1990). Polymorphic Structures and Molecular Vibrations of Syndiotactic Polystyrene. *Macromol. Sci. Phys.* **B29**, 411.
11. López, L. C.; Cieslinki, R. C.; Putzig, C. L.; Wesson, R. D. (1995). Morphological Characterization of Injection Moulded Syndiotactic Polystyrene. *Polymer* **36**, 2331.
12. Fan, R.; Cao, K.; Li, B.; Fan, H.; Li, B. (2001). Morphology and crystallinity of nascent sPs in bulk polymerization with homogeneous metallocene catalyst. *Eur. Polym. J.* **37**, 2335.
13. Brantley J. C.; Morehouse, E. L.; Parts, L. (1960). Cyclopentadienyl titanium compounds (Union Carbide Corp.) U.S. Pat. 3,306,919.
14. Ishihara, N.; Kuramoto (1994). Catalysis Design for Taylor-made Olefins, Soga, K. and Terano, M. (eds.), Kodan-sha, Tokio.
15. Schellenberg, J.; Tomutsu, N. (2002). Syndiotactic polystyrene catalysts and polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **27**, 1925.
16. Herwig, J.; Kaminsky, W. (1983). Halogen free Soluble Ziegler Catalysts with Methylalumoxan as Catalyst. *Polymer. Bull. (Berlin)* **9**, 464.
17. Ricardo, P.; Nicoletta, C. (1998). Síntesis of Syndiotactic polystyrene: Reaction mechanisms and catalysis. *Polymer* **39**, 959-964.
18. Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. (1986). Crystalline syndiotactic polystyrene. *Macromolecules* **19**, 2464.
19. Kabayashi, M.; Nakaoki, T.; Ishihara, N. (1989). Polymorphic structures and molecular vibrations of syndiotactic polystyrene. *Macromolecules* **22**, 4377.
20. Nitta, K.; Nakatani, H.; Yamada, H.; Yamaguchi, M.; Soga, K. (1998). Mechanical Characterization of the Crystallizing Mechanism of Syndiotactic Polystyrene. *Macromolecules* **31**, 3317.