

## **Polimerización de cloruro de vinilo empleando el catalizador medio sándwich tricloruro de pentametilciclopentadienil titanio**

Gregorio Cadenas Pliego

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo Coah. Mex.

[gpliego@ciqa.mx](mailto:gpliego@ciqa.mx)

### **1. Resumen**

En el presente trabajo de investigación se estudio la polimerización de CV con el sistema catalítico  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3/\text{MAO}$ , las polimerizaciones se realizaron en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y Tolueno. empleando condiciones de reacción similares, el comportamiento del catalizador  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  fue diferente respecto al del catalizador  $\text{IndTiCl}_3$ , la obtención de PVC sólo se favorece en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , con las relaciones molares  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$  de 5 y 10 se obtuvo PVC con 2.5% y 9.1% de rendimiento respectivamente, la polimerización con mejor rendimiento dió PVC con  $M_n$  de 16630 g/Mol y PD de 2.0. Con la relación molar MAO/Ti de 50 se obtuvo un rendimiento similar pero el  $M_n$  disminuyo a 1690 g/Mol y la polidispersidad aumento ligeramente a 2.2. Los rendimientos obtenidos con la relación molar  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$  de 50 son imprevistos debido a que se esperaba una disminución del rendimiento del 50% como ocurre con el catalizador  $\text{IndTiCl}_3$ .

### **2. Introducción**

En nuestro grupo de investigación estamos interesados en estudiar la obtención de polícloruro de vinilo (PVC) empleando catalizadores medio sándwich activados con metilaluminoxano (MAO), en trabajos previos reportamos la polimerización de cloruro de vinilo (CV) empleando el sistema catalítico  $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$  variando la relación molar  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$ , la polimerización en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  condujo a PVC con 40% de rendimiento y polidispersidad (PD) de 1.7, la polimerización de CV en tolueno fue menos favorecida y se obtiene PVC con 8% de rendimiento y PD de 1.8. Con estas investigaciones se determino que el tiempo de contacto que se da entre el catalizador  $\text{IndTiCl}_3$  y el MAO (tiempo de activación) juega un papel importante en la polimerización de CV, durante el estudio se realizó la activación del catalizador con diferentes tiempos y se determinó que el tiempo óptimo fue de 5 minutos [1-2]

La polimerización de CV con catalizadores metallocenos, es un tema actual de interés debido a que con este método de polimerización se pretende sintetizar un PVC que presente mejores propiedades térmicas, es decir que obtener un PVC que no presente en su estructura errores estructurales [3].

### 3. Condiciones experimentales

El catalizador  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ ; [ $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ] fue sintetizado como se describe en publicaciones [4], el cloruro de vinilo (Aldrich) y los disolventes fueron purificados de acuerdo a la literatura [5], el metilalumoxano (MAO) se utilizó sin purificación previa.

Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en matraces Schlenk, el disolvente y sistema catalítico fueron inyectados con jeringas a través de tapones de hule, el monómero fue introducido mediante la técnica Schlenk. Al término de la reacción el sistema catalítico fue desactivado con una solución de HCl/metanol al 1% en peso, El polímero se precipita en metanol y se seca a 40°C con vacío. La caracterización se llevó a cabo por GPC, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y DSC.

### 4. Resultados y discusión

En el presente trabajo de investigación se estudió la polimerización de CV con el sistema catalítico tricloruro de pentametil ciclopentadieniltitanio /Metilaluminoxano [ $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3/\text{MAO}$ ;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ] con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con los de otros grupos de investigación debido a que existen algunas controversias en cuanto a los resultados publicados.

La polimerización de cloruro de vinilo con el sistema catalítico  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3/\text{MAO}$  fue realizada con un relación molar  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$  de 5, 10 y 50, a temperatura ambiente, empleando como disolvente cloruro de metileno y tolueno. En la tabla 1 se presentan los datos obtenidos en las pruebas de polimerización que se discutirán continuación.

*Tabla 1. Datos de la Conversión y de CV sistema catalítico  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3/\text{MAO}$  empleando diferentes disolventes*

Experimento	Disolvente	MAO/Ti	Conversión. (%)
1*	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	5	2.5
2*	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	10	9.1
3A*	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	50	9.2
3B**	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	50	9.5
4**	Tolueno	5	0.5
5**	Tolueno	10	2.0

6**	Tolueno	50	Trazas
-----	---------	----	--------

\*El cocatalizador se disolvió en tolueno. \*\* El cocatalizador se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

El tiempo óptimo de activación del sistema catalítico fue de 5 minutos, la activación durante un minuto no condujo a la formación de PVC, un resultado similar se obtuvo con un tiempo de activación de 10 minutos, esto pudiera atribuirse a que el contacto del catalizador con el MAO por un minuto, resulta insuficiente para que la especie activa se forme y pueda polimerizar el cloruro de vinilo, mientras que la activación durante 10 minutos seguramente forma la especie activa eficientemente, sin embargo al no estar en contacto con el CV se combina formando otras especies que no son activas.

Los resultados de la tabla 1 indican que cuando la polimerización de CV se lleva a cabo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente, esta se ve favorecida cuando se emplea una relación molar  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$  10-50, una relación molar de 5 provoca una disminución importante de la conversión, si comparamos estos resultados con los obtenidos con el sistema catalítico  $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$  evaluado por Ponce [1], se puede señalar que la conversión fue muy superior para el catalizador  $\text{IndTiCl}_3$  (40%,  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]=10$ ), y esto se debe a la mayor capacidad de electrodonación que posee el ligante indenilo respecto al ligante pentametilciclopentadienilo, que le permite ser más estable en el proceso de polimerización y evita de esta manera su descomposición.

La conversión que resulta al emplear una relación molar  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]=5$  es baja en ambos catalizadores debido a que la activación de estos mismos no resulta efectiva con relaciones molares bajas, cuando se aumenta a una relación molar de 10 la conversión se incrementa, esto ocurre de la misma manera en los dos catalizadores. Una diferencia importante del comportamiento químico entre ambos catalizadores se presentó al pasar de la relación molar  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$  de 10 a 50, con el catalizador  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  se observó un ligero aumento de la conversión (para fines técnicos podría considerarse igual) mientras que con el catalizador  $\text{IndTiCl}_3$  disminuye a la mitad (20%).

Este hecho se explica por la capacidad de reducción de los dos catalizadores, es conocido que los catalizadores  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  y  $\text{IndTiCl}_3$  son capaces de polimerizar estireno de manera sindiotáctica con especies catiónicas de titanio en estado de oxidación III [6]. La mayor efectividad del catalizador  $\text{IndTiCl}_3$  indica que este catalizador se puede reducir más fácilmente

formando especies catiónicas que pueden polimerizar estireno, pero que no son activas en la polimerización de CV.

La polimerización de CV con el sistema catalítico  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3/\text{MAO}$  en tolueno presentó un comportamiento diferente respecto al observado en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , de los datos presentados en la tabla 1, se puede concluir que la polimerización de CV en un disolvente aromático no es favorecida, en general la conversión que se logra en este disolvente es mucho menor que en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , debido a que el tolueno reacciona con el PVC, esta situación es muy evidente cuando existe una concentración importante de tolueno y MAO, como en el caso de los experimentos 4-6.

Los experimentos 2 y 5 indican que la relación molar  $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$  de 10 es la óptima en ambos casos, y además también demuestra claramente el efecto que tiene un disolvente aromático en la polimerización de CV, ya que la conversión disminuye en una cantidad notable.

## 5. Conclusiones

La polimerización de CV con el sistema catalítico  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3/\text{MAO}$  presentó un comportamiento diferente en los disolventes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y tolueno, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  la polimerización es más favorecida, en tolueno se obtiene PVC con muy bajo rendimiento.

## 6. Referencias

1. Víctor H. Ponce Ibarra, Tesis de Doctorado, CIQA, 2005.
2. Rocío Urbina Cuellar, Tesis de Licenciatura, CIQA-UA de C, 2006.
3. Endo, K.; Saitoh, M. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 248-256 (2003).
4. Royo P; Serrano R; Hidalgo G; Mena M; Palácios F. *Journal of Organometallic Chemistry*. 340, 37-40 (1988).
5. Armarego W.L., Perrin D.D., *Purification of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition (2000), Butterworth-Heinemann.
6. Grassi A.; Saccheo S. y Zambelli A; *Macromolecules*, 31 5588-5591 (1998).