

The influence of support in Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization

A. Parada, F. Medina, A. Meyer y C. De La Cruz

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia
Maracaibo - Venezuela

Abstract

The influence of the support used in the preparation of heterogenous Ziegler-Natta catalyst based in $TiCl_4$ with $AlEt_3$ as cocatalyst was investigated in terms of activity, morphology, molecular weights and thermic properties of the resulting polymer. Three types Catalysts were studied: conventional and supported on $MgCl_2$ and Bentonita clay. The $MgCl_2$ supported catalyst were the most active, producing small polymer particles with high content of fine powder. The clay-supported catalysts produce predominantly spherical polyethylene particles with a broad particle size distribution between 100-5500 μm .

The molecular weight and thermal properties of the resulting polymers were affected by type of catalyst.

Key words: Polyethylene, morphology, replication phenomena, Ziegler-Natta catalysts, catalyst support.

Influencia del tipo de soporte de catalizadores Ziegler-Natta en la polimerización de olefinas

Resumen

La influencia del tipo de soporte usado en la preparación de catalizadores Ziegler-Natta, en base a $TiCl_4$ y $AlEt_3$ como cocatalizador, se investigó en términos de actividad, morfología, pesos moleculares y propiedades térmicas del polímero obtenido. Los catalizadores se prepararon soportando el $TiCl_4$ sobre $MgCl_2$ molido y sobre arcilla tipo Bentonita, además de la forma convencional. Los catalizadores soportados sobre $MgCl_2$ presentaron mayores actividades dando polímeros en forma de polvo fino. En los catalizadores soportados sobre arcilla las partículas de polietileno fueron de forma esférica predominantemente con tamaños en el rango de 100 a 5500 μm y textura porosa. Tanto los pesos moleculares como las propiedades térmicas variaron con el tipo de soporte utilizado.

Palabras claves: Polietileno, morfología, fenómeno réplica, catalizadores Ziegler-Natta, soporte catalítico.

Introducción

Entre las características más importantes que debe poseer un buen catalizador para la polimerización de olefinas, se deben tener en cuenta su alta actividad, selectividad, control de peso molecular y distribución de pesos molecu-

lares y capacidad de modificar la morfología del polímero resultante. Una de las áreas de mayor interés industrial en el campo de la polimerización de olefinas con catalizadores heterogéneos es el control de la morfología de las partículas del polímero [1-8,11].

La forma y tamaño de las partículas del

polímero así como la porosidad y densidad son factores que influyen tanto en la productividad del reactor, en la absorción de estabilizantes y aditivos, así como en la facilidad de manejo y procesamiento del polímero.

En general, la morfología del polímero está íntimamente relacionada con la morfología de las partículas del catalizador original en aspectos tales como la forma y la porosidad a través del llamado efecto réplica [2, 5-8, 11].

El efecto réplica ha sido objeto de muchas investigaciones y al respecto se han propuesto varias teorías para explicar su origen [5-11]. Las partículas macroscópicas del catalizador consisten en aglomeraciones de pequeñas subpartículas con diámetros en el orden de los micrometros. El monómero se difunde a través de los poros hacia las partículas agregadas. La polimerización toma lugar en los centros activos localizados en su superficie, cristalizándose parcialmente el polímero producido tan pronto como el se hace insoluble en el medio de reacción, lo que origina el encapsulamiento de las subpartículas del catalizador. Los poros o intersticios entre subpartículas se llenan por lo tanto con polímero lo que ocasiona tensiones que conllevan a la ruptura y expansión de las partículas. El diámetro de las partículas del polímero crece por un factor varias veces el tamaño de la partícula de catalizador, a medida que la conversión se incrementa.

De los diferentes tipos de catalizadores conocidos para la polimerización de olefinas, los soportados han sido los que han demostrado mayor facilidad para controlar las características de las partículas del polímero naciente (tamaño, forma y porosidad) [5,6].

Como soportes se han utilizado sílicas, aluminas y compuestos de Mg tales como: MgO, Mg(OH)₂, Mg(OH)Cl, Mg(CO₃)OH, MgSO₄·3-Mg(OH)₂, MgCl₂ [5-8].

El catalizador soportado sobre MgCl₂ ha sido el de mayor impacto no solo por su gran actividad y estereoespecificidad, sino también por su capacidad de influir en la morfología del catalizador y por consiguiente en la del polímero [4, 10-17].

En el presente trabajo se presenta un estudio de catalizadores soportados sobre arcillas tipo bentonita. Se comparan las propiedades de estos catalizadores en cuanto a actividad, peso molecular y morfología del polímero obtenido, con aquellos de catalizadores soportados sobre MgCl₂ y con el catalizador sin soporte o convencional.

Parte Experimental

Materiales y su purificación

Etileno, fue suministrado por Matheson (USA) con una pureza de 99,5%, se purificó pasándolo a través de columnas rellenas con catalizador R₃-11 (BASF-Alemania), hidróxido de potasio, tamiz molecular de 4A y pentóxido de fósforo. El nitrógeno se trató de igual manera. El trietil de aluminio, donado por Ethyl Corporation (USA), y el TiCl₄ de la Merck (Alemania), se usaron tal como se recibieron. El n-hexano de la Fisher (USA) se usó como solvente en la preparación del catalizador y en las reacciones de polimerización, se secó primero con sodio metálico bajo reflujo por 8 horas, luego se destiló en corriente de nitrógeno y se almacenó sobre tamiz molecular antes de usarlo. MgCl₂ con 98% de pureza (Aldrich).

Preparación de Catalizadores

El soporte de MgCl₂ se molió previamente con el objeto de aumentar su área superficial. La molienda se hizo en un molino vibratorio, provisto con bolas de acero, por 48 horas, después se secó a 120°C bajo vacío por 8 horas. Luego el MgCl₂ se impregnó con una solución 1 molar de TiCl₄ en n-hexano, bajo agitación a 60°C durante 3 horas. De esta manera se obtuvo una pasta que se utilizó directamente en las reacciones de polimerización.

La arcilla se secó al vacío a 120°C por 8 horas y luego se soportó el catalizador de igual manera como se hizo para el MgCl₂.

Reacciones de polimerización

Las polimerizaciones se hicieron en un autoclave de acero (Buchi, Suiza) de 2l de capaci-

Tabla 1
Condiciones de polimerización y resultados

| Corrida No. | Cat. ^a (mM) | CoCat. ^b (mM) | Solvente (ml) | Al/Ti ^c | Sop/Ti ^d | MgCl ₂ (g) | Arcilla (g) | g PE/g Ti | Mv. 10 ⁻⁴ |
|-------------|------------------------|--------------------------|---------------|--------------------|---------------------|-----------------------|-------------|-----------|----------------------|
| 2 | 1.82 | 14.68 | 500 | 8.07 | - | - | - | 37.6 | 2.6 |
| 10 | 1.82 | 14.68 | 500 | 8.07 | 11.39 | 1 | - | 742.6 | - |
| 16 | 1.82 | 14.68 | 500 | 8.07 | 22.76 | 2 | - | 4877 | 5.3 |
| 11 | 1.82 | 14.68 | 500 | 8.07 | 11.38 | - | 1 | 1138 | - |
| 12* | 1.82 | 14.68 | 1000 | 8.07 | 14.22 | - | 1.25 | 1138 | - |
| 13* | 1.82 | 14.68 | 500 | 8.07 | 21.16 | - | 1.86 | 922 | - |
| 14* | 1.82 | 14.68 | 500 | 8.07 | 14.22 | - | 1.25 | 1002 | 8.3 |
| 15 | 1.82 | 14.68 | 500 | 8.07 | 22.76 | - | 2.00 | 1936 | 8.4 |

* Se les hizo distribución de tamaño de partículas, a) milimoles de TiCl₄, b) milimoles de AlEt₃, c) relación molar Al/Ti, d) relación en gramos soporte/Ti, e) Productividad en g PE/g Ti.

dad, provisto con un sistema de agitación. Las reacciones se hicieron en n-hexano a una presión constante de etileno de 3 atmósferas a 60°C y una agitación de 1000 rpm; los dos componentes del sistema catalítico, el TiCl₄ soportado y el AlEt₃, se introdujeron separadamente al reactor, colocando primero el compuesto de Ti soportado y luego el alquil de aluminio, de acuerdo a las condiciones indicadas en la Tabla 1.

Caracterización del polímero

El peso molecular de los polímeros obtenidos se determinó mediante el método viscosimétrico empleando decalina como solvente, la cual contenía 0,1% en peso de Irganox (2,6 - diterbutil para cresol) como estabilizante térmico. La viscosidad intrínseca de las muestras se determinó a 135 ± 0,05°C en un viscosímetro Ubbelohde.

Los pesos moleculares se calcularon por la siguiente ecuación[5].

$$[\eta] = 6.2 \cdot 10^{-4} Mv^{0.70} \text{ dl/g} \quad (1)$$

La morfología de los polímeros obtenidos con los diferentes sistemas catalíticos se observó en un Microscopio Electrónico de barrido JEOL JSM-T20 Scanning Microscope, usando un voltaje de aceleración de 20 KV. Las muestras se colocaron sobre una base portamuestras, pegadas mediante una pasta conductora de plata.

Luego se recubrieron con una fina capa de oro, para producir una capa conductora por la técnica de Sputtering, que consiste en una descarga incandescente originada entre dos electrodos, en una pequeña atmósfera de aire.

Para la distribución de tamaños de partícula se hicieron separaciones de las muestras de polímero a través de una batería de tamices de diferente tamaño. Luego se tomaron fotografías a algunas de las muestras tamizadas.

Las curvas de DSC se obtuvieron con un instrumento Perkin-Elmer DSC7. El peso de las muestras fue de 9-11 mg y la velocidad de barrido fue de 10C/min.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestran las condiciones de reacción y los resultados para algunas polimerizaciones. En ella se comparan la influencia del soporte en la actividad catalítica y en el peso molecular del polímero obtenido.

De acuerdo con estos resultados el tipo de soporte utilizado en la preparación del catalizador tuvo gran influencia en el rendimiento del catalizador y sobre los pesos moleculares. Así, el catalizador no soportado (blanco) presentó los valores más bajos de gramos de polímero por gramo de Ti; con el catalizador soportado sobre arcilla se obtuvieron rendimientos intermedios y

el catalizador soportado sobre $MgCl_2$ dió los mejores resultados.

Si bien los rendimientos del catalizador soportado sobre arcilla no fueron los mejores se demostró que este material tiene potenciales aplicaciones en este campo y es muy probable que con tratamientos más específicos, como el intercambio iónico, se logre mejorar su actividad catalítica mediante el incremento de la acidez tipo Lewis (18).

Los pesos moleculares también fueron afectados por el tipo de soporte. Las muestras de polietileno obtenidas con los catalizadores convencionales presentaron los pesos moleculares más bajos; los pesos moleculares de las muestras obtenidas con catalizador soportado sobre $MgCl_2$ fueron intermedios, mientras que las muestras obtenidas con catalizadores soportados sobre arcilla presentaron los pesos moleculares más altos. Estas diferencias pueden atribuirse a la mayor dispersión de los centros activos del catalizador, sobre los catalizadores soportados, que reducen los procesos de encapsulamiento considerados como causas de desactivación del catalizador [5].

Morfología del polímero

Los estudios sobre el control de la morfología y tamaño de partícula del polímero han sido objeto de considerable atención en la polimerización Ziegler-Natta [5-10].

Desde el punto de vista industrial estas investigaciones se orientan hacia el control de la morfología de las partículas del polímero que se está formando dentro del reactor en el transcurso de la polimerización, debido al hecho que su diámetro promedio, distribución de tamaño, forma, densidad aparente, rugosidad superficial y porosidad se considera que afectan la velocidad de polimerización, la concentración de partículas de polímero en el reactor y en consecuencia la producción [5-12]. Además, la porosidad del polímero influye en la dispersión y homogeneización de aditivos, colorantes, antioxidantes y estabilizantes agregados para prevenir la degradación por termoxidación o fotoxidación durante las etapas de procesamiento y la vida útil del polímero. De ahí el interés en conocer la habilidad de los diferentes sistemas catalíticos en controlar estos parámetros.

En la Figura 1 se presentan fotografías correspondientes a muestras representativas de los tamaños de partículas obtenidos para los diferentes catalizadores utilizados en este trabajo. Tanto para los catalizadores convencionales, como para los catalizadores soportados sobre $MgCl_2$, el polímero tomó la forma de polvo muy fino, como se observa en la Figura 1a, con tamaños de partículas inferiores a $100 \mu m$ y con formas heterogéneas, como aparece en la Figura 2 en la microfotografía de SEM, lo que es indicativo de un pobre control del tamaño de partícula. Los catalizadores soportados sobre

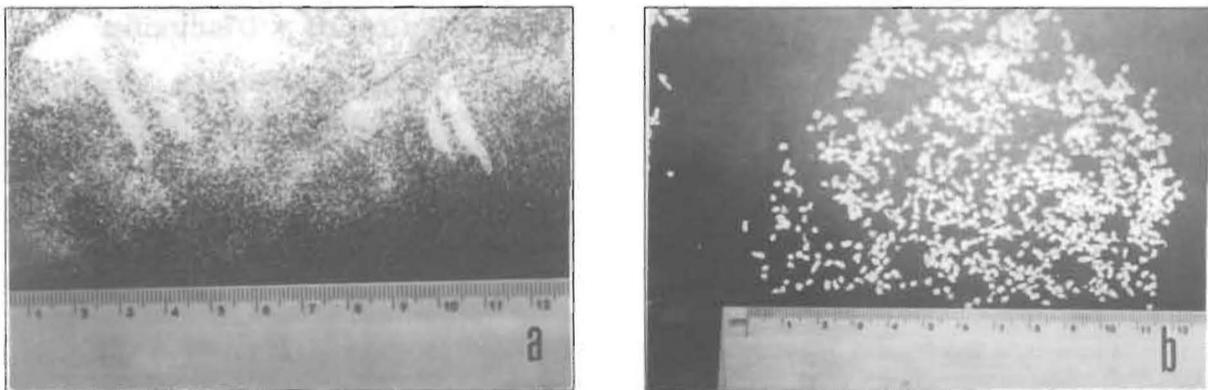


Figura 1. Fotografías de tamaño de partícula para muestras de polietileno obtenido por los diferentes catalizadores. Escala en mm. a) para el catalizador soportado sobre $MgCl_2$; b) para el catalizador soportado sobre arcilla.

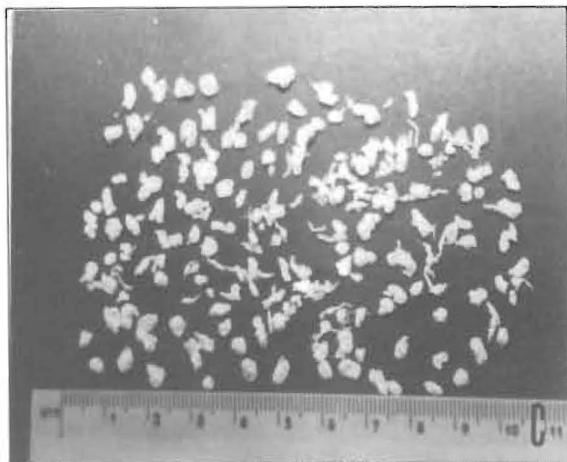


Figura 1. c) y d) para el catalizador soportado sobre arcilla.

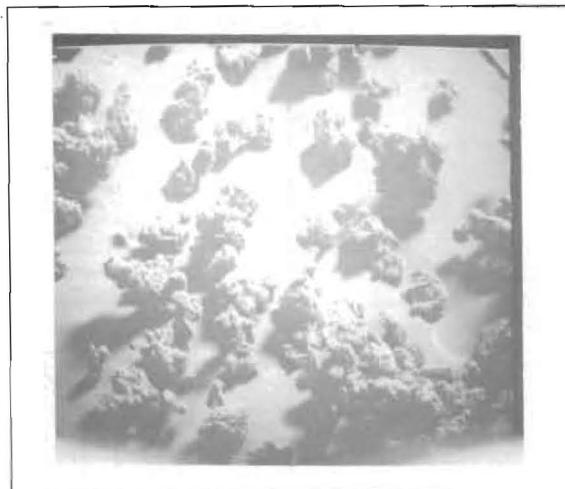


Figura 2. Microfotografías de SEM para polietileno obtenido con catalizador soportado sobre $MgCl_2$ (40X).

arcilla presentaron buena habilidad para controlar la morfología de las partículas como se observa en las Figuras 1 b-d, con formas regularmente esféricas, que van desde 100 hasta 5500 μm con bajo contenido de polvo.

Las distribuciones de tamaño de partícula, para tres muestras de polietileno obtenidas con sendos catalizadores soportados sobre arcilla, se muestran en las Figuras 3a-c, en las cuales además se aprecia la influencia de la cantidad de solvente como medio de reacción; para la

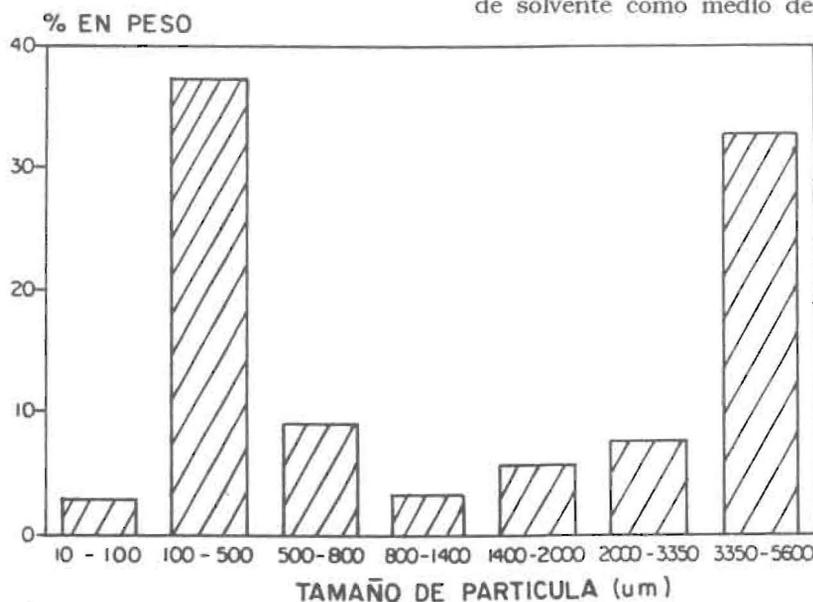


Figura 3. Distribución de tamaño de partículas para muestras de polietileno obtenidas por catalizadores soportados sobre arcilla: a) corrida 12.

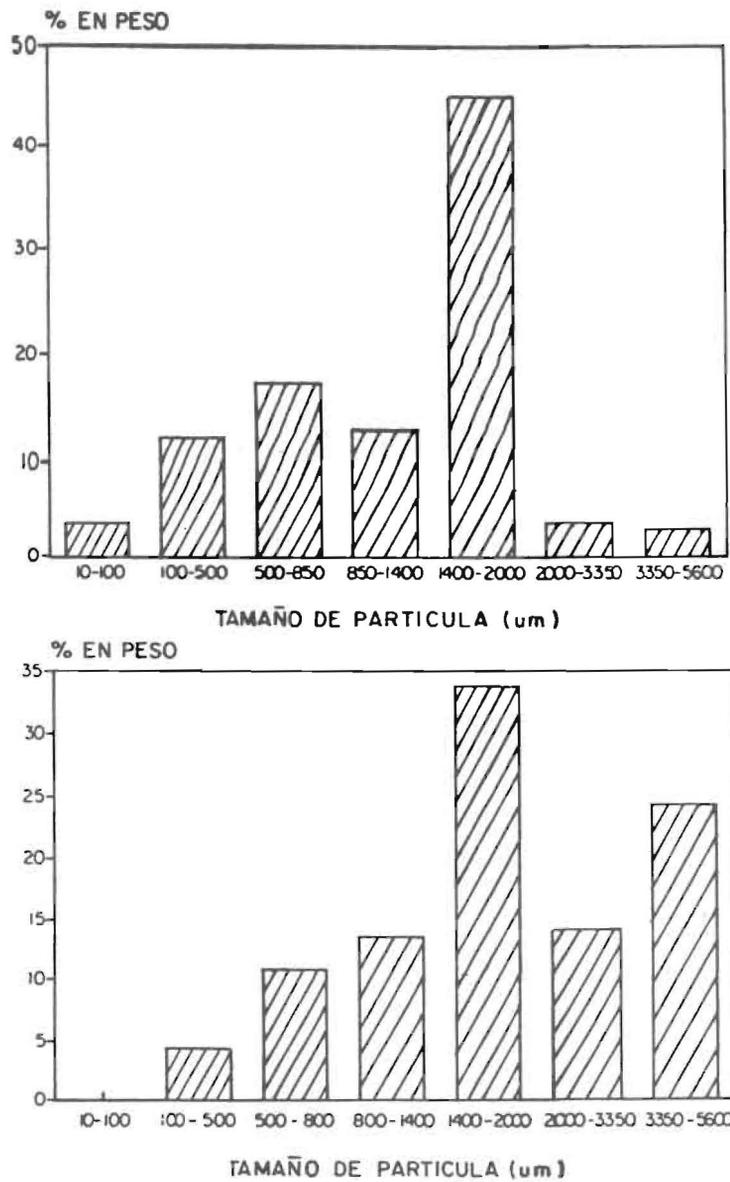


Fig. 3. b) corrida 13: c) corrida 14.

muestra No. 12 donde se usó mayor cantidad de solvente, las más altas contribuciones se sitúan prácticamente en los extremos de la distribución, mientras que para las muestras Nos. 13 y 14 en las que se usó un volumen de solvente menor, las contribuciones mayores tienen una tendencia a desplazarse hacia el centro. Este comportamiento probablemente se origine por efectos mecánicos que contribuyen a la formación y rompimiento de las partículas en el proceso de agitación.

En general las partículas de polímeros después del proceso de secado presentaron buena resistencia mecánica durante su separación en diferentes tamaños por la técnica del tamizado, lo que además facilita su envasado y transporte a la vez que presentan una apropiada porosidad como se observa en la secuencia de microfotografías de SEM de la Figura 4, correspondientes al análisis de una porción de la muestra No. 12. En primer lugar se observan dos partículas esféricas de aproximadamente 1500 μm a un aumento de 40X. A mayores aumentos de 1000X

las partículas exhiben una morfología globular, es decir, están formadas por la aglomeración de glóbulos interconectados a través de fibrillas las cuales se originan como consecuencia del estiramiento del polímero producto de la expansión de las partículas durante el crecimiento. Se aprecia una textura porosa lo que indica que este material ofrece una alta capacidad de absorción de aditivos.

Comportamiento Térmico

Los resultados de DSC concuerdan con los valores determinados para los pesos moleculares como se observa en los termogramas de la Figura 5, donde se aprecia un ligero desplazamiento de los picos de fusión a medida que aumentan los pesos moleculares. La poca varia-

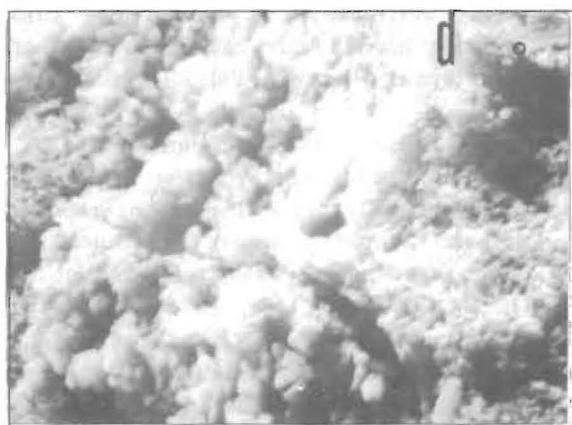


Figura 4. Microfotografías de SEM para polietileno obtenido con catalizador soportado sobre arcilla. a) 40X; b) 1000X.

ción de la anchura de los picos indica que no ocurren cambios apreciables en el grado de cristalinidad.

Conclusiones

El catalizador soportado sobre arcilla demostró ser efectivo en la polimerización de olefinas, poseer buena habilidad para controlar la morfología de las partículas del polímero, de formas predominantemente esféricas, con una distribución de tamaños en el rango de 100-5500 μm . A pesar de que sus rendimientos fueron menores que los del catalizador soportado sobre MgCl_2 , la arcilla ofrece potenciales aplicaciones en la preparación de catalizadores Ziegler-Natta.

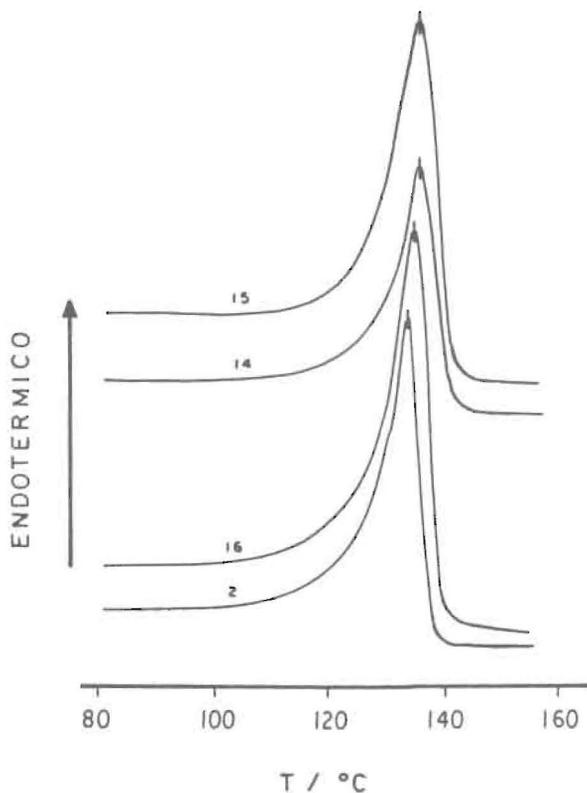


Figura 5. Termogramas de DSC de polietileno obtenidos con catalizador en base a $\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3$: 2) sin soporte; 14 y 15) soportado sobre arcilla; 16) soportado sobre MgCl_2 .

Reconocimiento

Se agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia el financiamiento a esta investigación.

Referencias

- Galli P., Luciani L. and Cecchini G. "Advances in the polymerization of Polyolefins with Coordination Catalysts", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 94, No. 1441 (1981), 63-68.
- Galli P., Barbe P. C. and Noristi L. "High Yield Catalyst in Olefin Polymerization", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 120, No. 1935 (1984), 73-90.
- Karol J. F. "Studies with High Activity Catalysts for Olefin Polymerization", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26 (3), (1984), 557-595.
- Barbe P. C., Cecchini G. and Noristi G. "The Catalytic System Ti-Complex/MgCl₂", *Advances in Polym. Sci.*, (1986), 81, 1.
- Muñoz-Escalona A., Hernández J. G. and Gallardo J. A. "Catalytic Activity and Control of the Nascent Morphology of Polyethylenes obtained with First and Second Generation of Ziegler-Natta Catalysts", *J. of Applied Polymer Sci.*, Vol. 29 (1984), 1187-1202.
- Muñoz-Escalona A., Hernández J. G., Gallardo J. A. and Sustic A. "Particle Control of Supported Ziegler-Natta Catalysts", *Advances in Polyolefines*, Plenum Publishing Corporation (1987).
- Kim I. and Woo S. I., "Morphological Study of HDPE prepared with the Highly Active Silice Supported TiCl₄/MgCl₂ Catalyst", *Polymer Journal*, vol. 21, No. 9 (1989), 697-705.
- Forte C. M. and Tait P.T. "Síntesis de Catalizador tipo Ziegler-Natta con morfología controlada para polimerización de propileno", 12 Simposio Iberoamericano Catálisis, Rio de Janeiro, Brasil (1990).
- Semikolenova N. V., Nesterov G. A., Zakharov V. A., Krjukova G. N., Ivanov V. P. "The effect of Active Site Composition and Support Structure in Supported Catalysts on the nascent morphology of Polyethylene", *Makromol. Chem.* 189 (1988), 1739-1753.
- Hutchinson R. A. and Ray W. H. "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysts", *J. Applied Polymer Science*, Vol. 43 (1991), 1271-1285.
- Bally J. C. and Hagege R. "Use of image analysis for the Knowledge and Control of Polymer and Ziegler-Natta Catalysts Granulometry", *Polymer*, Vol. 32 (1991), 181-190.
- Galli P., Simonazzi T. and Del Lucca D. "New Frontiers in Polymer Blends: the Synthesis alloys", *Acta polymerica* 39 No. 1 (1988), 81-90.
- Sobota P. "The role of MgCl₂ as Supported for the New Generation of Olefin polymerization Catalysts", *Polym. Plast. Technol. Eng.* 28, No. 5 (1989), 493-510.
- Spitz R., Duranel L. and Guyot A. "Supported Ziegler-Natta Catalysts for propene polymerization: Grinding and co-grinding effects on catalyst improvement", *Makromol. Chem.* 189 (1988), 549-558.
- Chien J. C. W. and Kuo C. I., "Magnesium Chloride Supported High Mileage Catalyst for Olefin Polymerization. VII, Determinations of Concentration of Titanium Polymer and Aluminium-Polymer Bonds" *J. of Polymer Science. Polymer Chem. Ed. Vol. 23* (1985), 731-760.
- Chien J. C. W. and Kuo C. I. "Magnesium Chloride Supported High Mileage Catalyst for Olefin Polymerization. VIII, Decay and Transformation of Active Sites", *J. of Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. Vol. 23* (1985), 761-786.
- Yano T., Inoue T., Ika S., Shimizu M., Kai Y. and Tamura M. "Highly Active Supported Catalysts for Olefin Polymerization: Preparation and Characterization of the Catalyst", *J. of Polymer Sci., Part A. Polym. Chem. Vol. 26* (1988), 477-489.
- Rach Jong S. and Park Y. M. "Ethylene polymerization over transition metal-exchanged montmorillonite catalysts", *Applied Catalyst*, 101 (1993), 129-142.

Recibido el 13 de Octubre de 1993

En forma revisada el 01 de Junio de 1994