

## Effects of support preparation on the performance of the catalysts Ziegler-Natta based in $TiCl_4/MgCl_2$

F. Medina, M. Hidalgo, R. Sánchez, T. Rajmankina y A. Parada

Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias  
Universidad del Zulia, Apartado 526. Maracaibo 4001-A, Venezuela

### Abstract

The properties of supported Ziegler-Natta catalysts depend mostly on the preparation of the support. Four kinds of Ziegler-Natta catalysts consisting of  $TiCl_4$  supported on  $MgCl_2$  were prepared, differing mainly by the method used to prepare the support. One was prepared by ball-milling and the others by recrystallization. For recrystallization the support was dissolved in several solvents such as tetrahydrofuran, dodecyl and hexyl alcohols. Subsequently the supports were impregnated with  $TiCl_4$ . Catalyst activity was evaluated in ethylene polymerization with triethylaluminum as co-catalysts. The experimental results show that the catalyst properties are effected by the preparation method; the percentage of titanium supported on  $MgCl_2$  depends on the molar relation Ti/Mg and the treatment applied to the support. It was observed that the activity of all the catalysts decreased as the percentage of titanium increased. The replica phenomenon was observed in some catalysts, indicating the existence of a polymer morphology control, depending on the catalyst's design.

**Key words:** Ziegler-Natta catalysts, polymerization, polyolefin, catalyst support, recrystallization.

## Efectos de la preparación del soporte en el rendimiento del catalizador Ziegler-Natta en base a $TiCl_4/MgCl_2$

### Resumen

Las propiedades de los catalizadores Ziegler-Natta soportados dependen en gran medida del modo de preparación del soporte. Se prepararon cuatro tipos de catalizadores en base a  $TiCl_4$  soportado sobre  $MgCl_2$ , tratado previamente por técnicas de molienda y recristalización. La molienda del  $MgCl_2$  se hizo en un molino vibratorio, mientras que en las recristalizaciones el soporte se disolvió en solventes, tales como dodecanol, THF y hexanol. Posteriormente los soportes se impregnaron con  $TiCl_4$ . La actividad de los catalizadores se evaluó por medio de la polimerización del etileno, utilizando como co-catalizador trietilo de aluminio. Los resultados experimentales mostraron que la técnica de preparación del catalizador influyó notablemente en las propiedades del mismo, así: el porcentaje de titanio soportado en los catalizadores dependió no sólo de la relación molar Ti/Mg, sino también del tipo de tratamiento aplicado al soporte; en todas las series de catalizadores se observó un descenso de la actividad con el incremento del contenido de titanio; en algunos catalizadores se observó el llamado efecto réplica, es decir, que existe un control de la morfología del polímero a través del diseño del catalizador.

**Palabras claves:** Catalizadores Ziegler-Natta, polimerización, poliolefina, soporte catalítico, recristalización.

## Introducción

La producción del polietileno (PE) a nivel industrial se ha incrementado por medio de los llamados catalizadores Ziegler-Natta de la tercera generación que se obtienen en base a  $TiCl_4$  soportado sobre  $MgCl_2$  y activado con un alquilo de aluminio [1-4].

El uso de  $MgCl_2$  como soporte tiene doble efecto: el primero como dispersante más eficiente para el titanio en comparación con catalizadores basados en  $TiCl_3$  convencionales donde el titanio interno es inaccesible para la polimerización. Para los catalizadores soportados todo el titanio está sobre la superficie y es activo potencialmente [3]. Quizás, las características más importantes que posee el  $MgCl_2$ , son su gran similitud cristalográfica con la del  $TiCl_3$  [4] y su capacidad de interactuar con compuestos de titanio, particularmente cuando se muele junto con compuestos como el  $TiCl_4$  y  $TiCl_3$ , para formar complejos estructurales que permiten una mayor explotación de los centros activos del metal [1, 2]. La fácil formación y estabilidad de estos complejos se debe, probablemente, a la similitud de los radios iónicos  $Ti^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$ ,  $Mg^{2+} = 0,65 \text{ \AA}$  y consecuentemente la posibilidad de sustitución recíproca [1]. El segundo efecto está relacionado con la posible influencia sobre la naturaleza electrónica del titanio. El análisis poblacional por el método de Mulliken [5] en modelos de forma de racimo (clusters) confirmó completamente la presencia de un exceso de carga positiva en los catalizadores soportados en comparación con los convencionales. La comparación con los valores numéricos encontrados para los dos modelos indican que los átomos de titanio soportados poseen una carga adicional de  $+0,14 e^-$ . Los electrones removidos del titanio parecen estar dispersos sobre los átomos de Mg enlazados directamente al sitio catalítico. Su carga positiva es 0,1 menor que la de otros átomos de Mg colocados en la misma superficie. Estos datos son una medida del efecto "esponja de electrones" ejercida por el soporte [5, 6].

Para la obtención de un buen catalizador, el  $MgCl_2$  debe ser preparado de tal forma que sea eficiente en la incorporación del  $TiCl_4$  y lograr una dispersión de los sitios activos del titanio [7,

8]. Los procesos aplicados para tal preparación pueden ser: la molienda y la recristalización por precipitación o evaporación. El proceso de molienda produce modificación de la estructura cristalina del  $MgCl_2$ . Como lo demuestran los estudios de difracción de rayos X, hechos por Galli y col. [1], los picos correspondiente al  $MgCl_2$  sufren ensanchamiento cuando éste se somete a molienda sólo o con  $TiCl_4$ . Con el soporte  $MgCl_2$  molido se producen catalizadores que tienen dificultades en el control de morfología de la partícula de polímero [2].

El control de la cinética de cristalización puede regular el tamaño del cristal de  $MgCl_2$  para obtener partículas del catalizador de tamaño y morfología determinados que puedan transmitir estas características el polímero a través del llamado efecto réplica [2, 7]. Mediante la recristalización, método basado en la solubilidad del  $MgCl_2$  en algunos solventes donadores de electrones, tales como alcoholes y éteres, se pueden formar aductos tipo  $MgCl_2 \cdot THF$ ,  $MgCl_2 \cdot ROH$  [4, 8-10] que pueden ser usados como soportes para catalizadores. Este trabajo tuvo como objetivo estudiar la influencia de las condiciones de preparación del soporte sobre las propiedades del catalizador.

## Parte Experimental

### Materiales y su purificación

El etileno, 99,5% (Matheson), se purificó pasándolo a través de columnas rellenas con tamiz molecular de 4 Å y catalizador BASF R3-11. El nitrógeno, suministrado por Gases Industriales de Venezuela, se purificó haciéndolo pasar a través de columnas rellenas con cloruro de calcio, hidróxido de potasio, tamiz molecular de 4 Å y pentóxido de fósforo. El hexano (Fisher) se secó con sodio metálico-benzofenona en reflujo durante 8 horas, luego se destiló y se almacenó sobre tamiz molecular. El dodecanol (BDH) se purificó por destilación en un sistema de destilación de reflujo simple. El tetrahidrofurano (Baker) y el tetracloruro de carbono (Fisher) se destilaron en un claisen. El tetracloruro de titanio, el cloruro de magnesio (Aldrich) y el trietil de aluminio (donado por Ethyl Corporation) se utilizaron tal como se recibieron.

### Preparación de los catalizadores

El  $MgCl_2$ , utilizado como soporte, se trató por dos métodos: molienda y recristalización, antes del proceso de impregnación.

La molienda se hizo bajo atmósfera de nitrógeno en un molino de bronce vibratorio, provisto de 5 bolas de acero de 1,5 cm de diámetro, a 25°C durante 72 horas. Luego se trasvasó a un schlenck y se secó a 120°C al vacío por 6 horas.

La recristalización, a su vez, se hizo de varias maneras:

i.- El soporte se disolvió en hexanol a 80°C en un schlenck, al cabo de 40 min, bajo reflujo seguidamente, se dejó enfriar y se le agregó una solución de hexano-tetracloruro de carbono 1:1 formándose un precipitado de color blanco, que se separó por decantación del sobrenadante, se secó al vacío y se guardó en atmósfera de nitrógeno.

ii.- Al soporte se le agregó una mezcla de 20 ml hexano-dodecanol 1:1, se sometió a reflujo hasta disolución total a 85°C en un schlenck, se dejó enfriar a 25°C, luego se agregó 10 ml de tetrahidrofurano y se puso en reflujo hasta disolución total. Seguidamente se enfrió rápidamente con nitrógeno líquido, originándose el precipi-

tado que se decantó, se secó al vacío y se guardó en atmósfera de nitrógeno.

iii.- En este caso, el tratamiento del soporte es similar al ii) sólo se invirtió el orden en que se agregaron los solventes.

Los catalizadores se obtuvieron mediante la impregnación, de los diferentes tipos de soportes, con  $TiCl_4$  al 10% en n-hexano bajo reflujo por 2 horas. Después se enfriaron a temperatura ambiente y se dejaron en reposo hasta formarse los precipitados. A estos precipitados se les extrajo el sobrenadante y se lavaron con n-hexano (4 -5 veces a 25°C) y finalmente se suspendieron en n-hexano. Los catalizadores obtenidos a partir de los soportes recristalizados por el método i) no se lavaron.

### Polimerización del etileno

La actividad catalítica se determinó mediante la reacción de polimerización del etileno en un reactor de vidrio de 50 ml de capacidad que contenía 30 ml de hexano bajo agitación constante con un magneto a una presión de etileno de 0,5 atm. y una temperatura de 25°C durante 2 horas. Otras condiciones experimentales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1  
Condiciones de preparación y resultados

Cat	Mg mM	Ti/Mg <sup>a</sup>	% Ti <sup>b</sup>	$\bar{R}_p$ kgPE/gTi.h.atm <sup>c</sup>	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$
R <sub>1</sub>	10,49	0,44	-	0,8x10 <sup>-2*</sup>	0,18
R <sub>2</sub>	10,49	0,44	-	1,2x10 <sup>-2*</sup>	0,26
R <sub>3</sub>	10,49	0,44	-	1,2x10 <sup>-2*</sup>	0,24
J <sub>1</sub>	4,34	8,41	8,01	31,12	9,50
J <sub>2</sub>	1,40	6,72	1,38	83,56	11,00
J <sub>3</sub>	7,45	0,82	0,96	116,53	41,60
F <sub>1</sub>	4,85	9,40	7,82	491,95	71,30
F <sub>2</sub>	4,01	8,34	6,94	802,49	111,30
F <sub>3</sub>	30,05	0,60	1,38	9.451,01	174,00
A <sub>1</sub>	6,21	9,10	1,24	253,57	30,50
A <sub>2</sub>	6,21	8,98	0,99	579,77	58,10
A <sub>3</sub>	27,35	0,67	0,16	6.695,63	64,10
A <sub>4</sub>	30,23	0,60	1,36x10 <sup>-2</sup>	10.218,07	74,90

Se mantuvo la relación Al/Ti = 50 para todas las polimerizaciones. a) relación molar Ti/Mg usadas en la preparación. b) porcentaje de titanio soportado. c) actividad  $R_p$  en kg PE/gTi.h.atm. \*) actividad calculada en base al contenido de titanio que se agregó en la impregnación, ya que este catalizador no se lavó.

## Caracterización de los catalizadores y polímeros

El porcentaje de titanio se determinó mediante la formación del complejo coloreado de peroxotitanato y la medición de la absorbancia a 410 nm en un Spectronic 21, Milton Roy. La determinación de las áreas superficiales de los catalizadores, se hizo mediante la técnica de isotermas de adsorción de nitrógeno empleando la ecuación de BET [11].

El peso molecular de los polímeros obtenidos se determinó por viscosimetría empleando decalina como solvente, la cual contenía 1% p/p de Irganox 1076 (octadecil 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propanato) como estabilizante térmico. La viscosidad específica de las muestras se determinó a  $135 \pm 0,05^\circ\text{C}$ , en un viscosímetro automático Schott con un viscosímetro Ubbelohde capilar de 0,53 mm. Los pesos moleculares se calcularon por la siguiente ecuación [12]:

$$[\eta] = 6,2 \cdot 10^{-4} Mv^{0,70} \text{ dl/g}$$

La morfología de los diferentes sistemas catalíticos y de los polímeros se observó en un microscopio electrónico de barrido Phillips modelo LX30-Scanning Microscope, usando un voltaje de aceleración de 30 Kv. Las muestras se colocaron sobre una base portamuestras, pegadas mediante una pasta de carbono. Luego, se recubrieron con una fina capa de oro para producir un filme conductor por la técnica de Sputtering, que consiste en una descarga incandes-

cente originada entre dos electrodos en una atmósfera enrarecida de aire.

## Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan las condiciones experimentales para la preparación de los catalizadores y su efecto en la actividad y peso molecular de los polímeros obtenidos. En primer lugar, las series de catalizadores se identificaron con letras y números de acuerdo al procedimiento utilizado en su preparación, principalmente en el tratamiento dado al soporte. Así, se identificaron con la letra R la serie de catalizadores en los que el soporte se recristalizó por precipitación con  $\text{CCl}_4$  a partir de sus soluciones en hexanol; con la letra J la serie de catalizadores en los que la recristalización se hizo a partir de las soluciones en dodecanol-THF; con la letra F la serie en los que la recristalización se hizo a partir de soluciones de  $\text{MgCl}_2$  en THF-dodecanol; y con la letra A la serie de catalizadores en los que el soporte simplemente se molió.

Los porcentajes de Ti determinados por colorimetría, con la ayuda de la curva de calibración, mostraron una amplia distribución para las series J, F y A; a la serie R no se le determinó el contenido de titanio por cuanto esta serie de catalizadores no se lavaron después de la impregnación. El porcentaje de titanio soportado dependió no sólo de la relación de Ti/Mg, sino también del tipo de tratamiento dado al soporte, como se observa en la Figura 1: los catalizadores de la serie J presentaron una curva que semeja a una

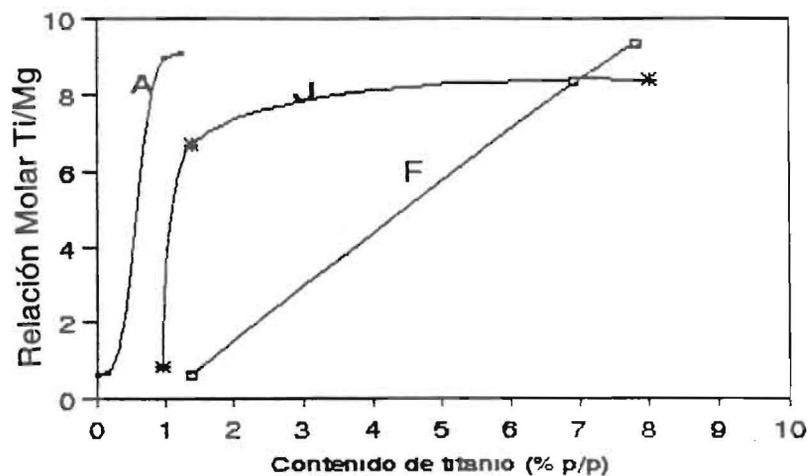


Figura 1. Relación molar Ti/Mg vs porcentaje de titanio soportado para los catalizadores (F), (A) y (J).

función logarítmica con una alta pendiente lo que indica que hasta una relación molar Ti/Mg cercana a 7 el porcentaje de fijación de titanio es poco, alrededor de 1%; después se observó un salto cercano al 8%, a una relación molar Ti/Mg de aproximadamente igual a 8. En la serie de catalizadores identificados con la letra F el contenido de Ti en el catalizador aumentó, a medida que se aumentó la relación Ti/Mg, en forma casi lineal. La serie de catalizador identificados con la letra A mostró muy poco porcentaje de contenido de titanio en el rango de relaciones molares de Ti/Mg estudiado. El bajo contenido de titanio en la serie A, obtenido por simple molienda del soporte en relación con las muestras F y J, donde el soporte se disolvió durante la impregnación, puede obedecer al grado de interacción, a nivel microscópico, entre los átomos de Mg y los de Ti

durante el proceso de impregnación; para las muestras disueltas se espera que esta interacción haya sido mayor y, por lo tanto, los contenidos de titanio son más altos.

En la Figura 2 se representa los valores de actividad en función de las relaciones Ti/Mg. Los catalizadores de las series A y F presentaron las mayores actividades. En todas las series de catalizadores se observó una tendencia a la reducción de la actividad a medida que se aumentaron las relaciones Ti/Mg. Con las relaciones molares menores que 1 se obtuvieron los resultados más altos, lo que indica que los catalizadores se pueden preparar sin necesidad de agregar un exceso de  $TiCl_4$ .

En la Figura 3 se representan los valores de las actividades en función del contenido de

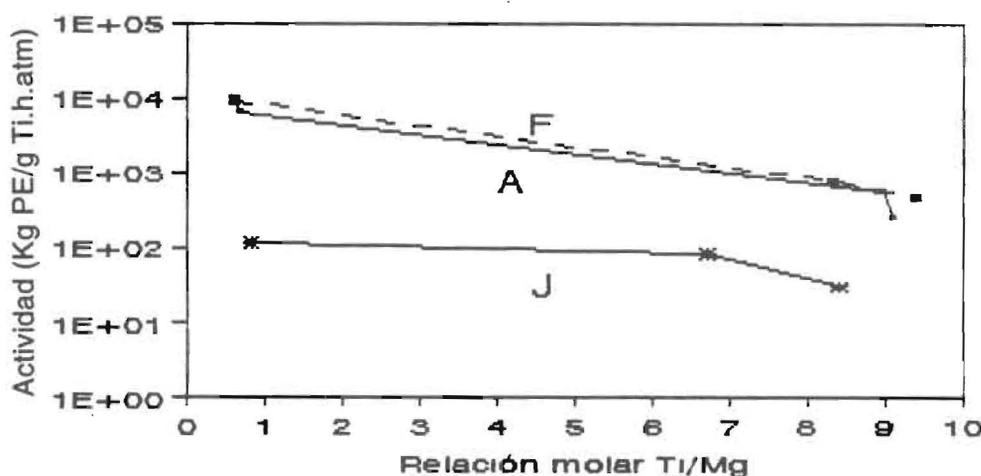


Figura 2. Actividad de los catalizadores (F), (A) y (J) en función de la relación molar Ti/Mg.

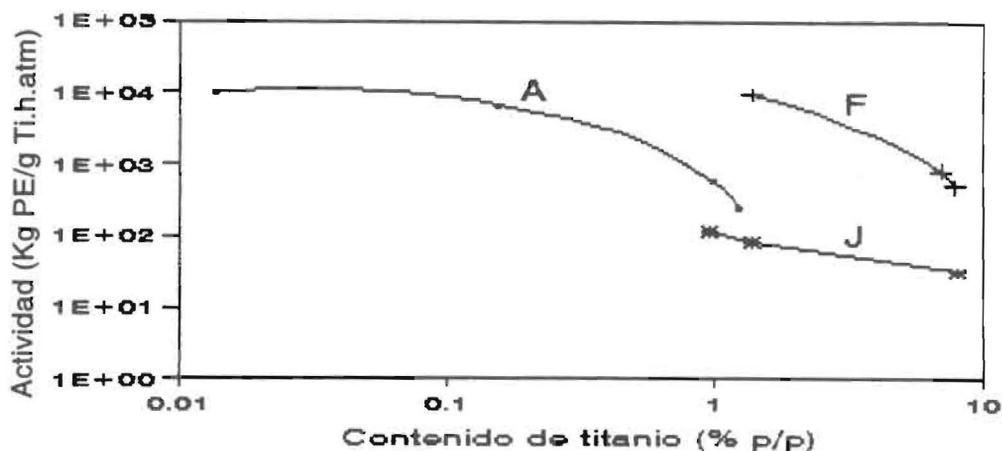


Figura 3. Actividad de los catalizadores (F), (A) y (J) en función del porcentaje de titanio soportado.

titanio. Las mayores actividades y, además, los menores contenidos de titanio corresponden a los catalizadores de la serie A. En todas las series de catalizadores la actividad descendió con el incremento del contenido de titanio y al comparar con los resultados obtenidos por Kahiwa y Toyota [13] se encontró que eran similares. Estos resultados indican que existe una concentración máxima de titanio o concentración óptima, sobre la cual se reduce la dispersión del titanio sobre la superficie activa del catalizador y, por consiguiente, su actividad. También es importante destacar la influencia del método de preparación del catalizador en su actividad. Así, entre la serie de catalizadores F y J hay grandes diferencias en la actividad que fueron ocasionadas por el orden en que se trató el  $MgCl_2$  con el par de solventes THF y dodecanol en la preparación. Este comportamiento, probablemente, obedece a que la estructura del catalizador, que se forma finalmente, es diferente en los dos casos. Esta estructura debe estar íntimamente relacionada con la estabilidad de los complejos intermedios, la que a la vez, depende de la fuerza del electrodonador. Se conoce la formación de complejos de  $MgCl_2 \cdot THF$  [4] y de  $MgCl_2 \cdot ROH$  [8, 10, 9] cuando se trata el  $MgCl_2$  con el ROH o el THF. Tavera y col [9] prepararon y aislaron aductos tipo  $MgCl_2 \cdot 6MeOH$ ,  $MgCl_2 \cdot 6EtOH$  y  $MgCl_2 \cdot 4THF$  obtenidos por disolución de  $MgCl_2$  en metanol, etanol y tetrahidrofurano que fueron caracterizados por Rayos-X y FTIR. Burkardt y col. [10]

en su estudio acerca de los mecanismos y productos de reacción entre  $MgCl_2 / 2$ -etil-1-hexanol/(EB)/ $TiCl_4$  reportaron el aislamiento de un complejo con la estequiometría  $MgCl_2(ROH)_2$ , además de otros intermediarios catalíticos. Los autores consideran que en la etapa de solvatación del  $MgCl_2$  por el ROH se genera el complejo  $MgCl_2 \cdot ROH$  que al tratarse, posteriormente, con  $TiCl_4$  produce alcóxido de cloruro de titanio con desprendimiento de ácido clorhídrico. Según, Burkhardt, el alcóxido de cloruro de titanio  $Cl_3TiOR$  fue removido y reemplazado por el EB cuando al sistema se le hicieron tratamientos subsiguientes con EB, encontrándose actividades menores, en los catalizadores, a medida que el alcóxido era reemplazado por el EB. En el presente caso, el complejo formado entre el  $MgCl_2$  y el THF, en la etapa de solvatación, podría ser más estable que el complejo formado con el dodecanol y por lo tanto, en el catalizador predominen aquellas especies catalíticas formadas por la reacción entre el  $MgCl_2 \cdot (THF)_2$  y el  $TiCl_4$ . Ya que en la literatura no ha sido reportado el tratamiento del  $MgCl_2$  con estos dos solventes simultáneamente, y dado el interés que despiertan estos resultados, actualmente estamos haciendo un estudio detallado que nos permita conocer los mecanismos y productos intermedios responsables de la actividad de estos catalizadores.

En la Figura 4 se presentan los pesos moleculares versus el contenido de titanio en el

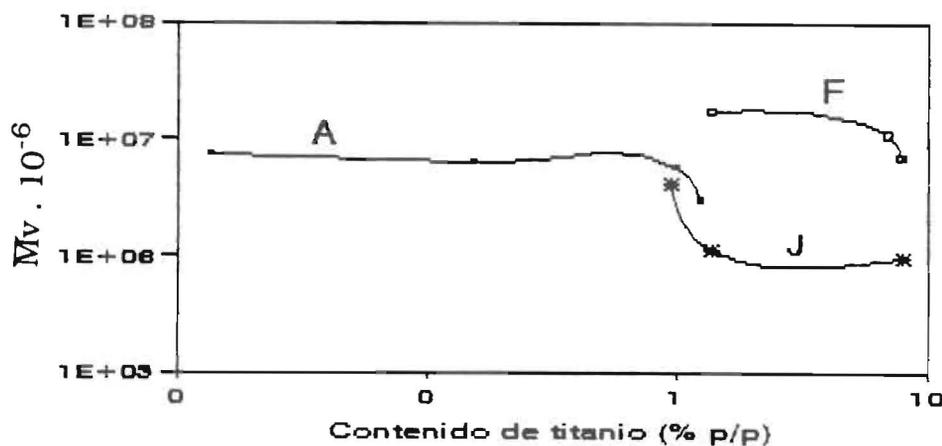


Figura 4. Pesos moleculares de los polímeros en función del porcentaje de titanio soportado de los catalizadores (F), (A) y (J).

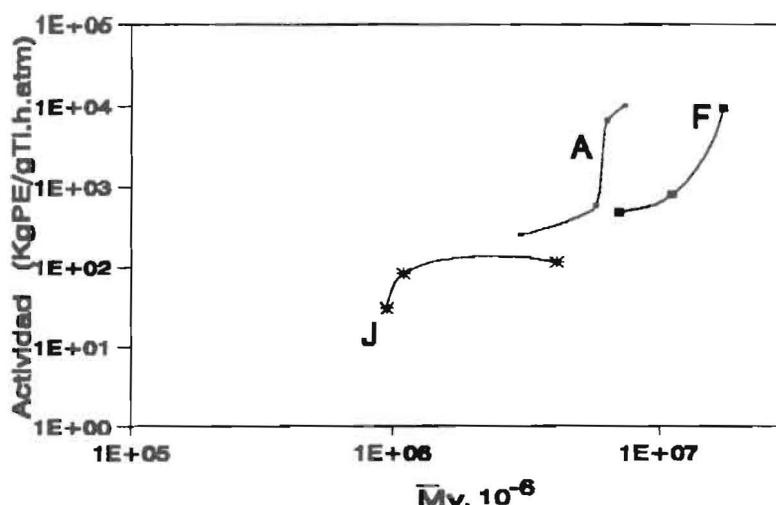


Figura 5. Actividad de los catalizadores (F), (A) y (J) vs los pesos moleculares.

catalizador. Esta figura permite comparar, además, el efecto del método de preparación del catalizador sobre el peso molecular del polímero. Así, la serie de catalizadores tipo J y A presentaron los menores valores de contenido de titanio y dieron lugar a polietileno con altos pesos moleculares, mientras que la serie F presentó ultra altos pesos moleculares. Estas series de catalizadores mostraron una tendencia a disminuir el peso molecular a medida que aumentó el contenido de titanio, siendo más fuerte este efecto para la serie F, que produjo pesos moleculares ultra altos. Es lógico esperar que al aumentar el contenido de titanio en el catalizador también se incrementa el número de centros activos, lo que conlleva a un mayor número de cadenas que compiten por reaccionar con las moléculas de monómero presentes en el medio de reacción.

En la Figura 5 se representan los pesos moleculares versus la actividad para las tres series de catalizadores. En ellos se observó una tendencia a incrementar los pesos moleculares con las actividades, lo que, probablemente, está relacionado con los mecanismos de las reacciones de polimerización, donde las velocidades de propagación son mayores que las velocidades de terminación o transferencia, de manera que a mayor actividad esta relación será mayor.

### Áreas superficiales

Los catalizadores preparados por el método de molienda presentaron áreas superficiales con

un valor promedio de  $278 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que los valores de áreas superficiales de los catalizadores preparados por los métodos de recristalización están muy por debajo, con un valor promedio de  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta gran diferencia en áreas superficiales puede ser producto de los tamaños de las partículas obtenidas en la preparación. En el caso de los catalizadores preparados por los diferentes tipos de recristalizaciones los valores tan bajos se deben, probablemente, a que se producen aglomeraciones al recristalizarse que dan origen a un tamaño de partícula más grande que los catalizadores preparados por molienda. En el tamaño de partícula del catalizador pueden influir muchos factores, que dependen del método de preparación, tales como el tiempo de molienda, el tiempo de reflujo, la velocidad de agitación, la concentración de Ti, la relación molar Ti/Mg y los disolventes empleados.

El efecto del área superficial de mejorar la dispersión de los centros activos del catalizador se puede comprobar en los resultados de actividad en función del porcentaje de contenido de titanio, que se representa en la Figura 3, discutida anteriormente. Al comparar los valores de las actividades para la serie de catalizadores A, F y J vemos que, efectivamente, los catalizadores de la serie A, que tuvieron los mayores valores de áreas superficiales, mostraron igualmente las actividades más altas con concentraciones de titanio más bajas. En los catalizadores de la serie F y J, a pesar de una distribución más homogé-

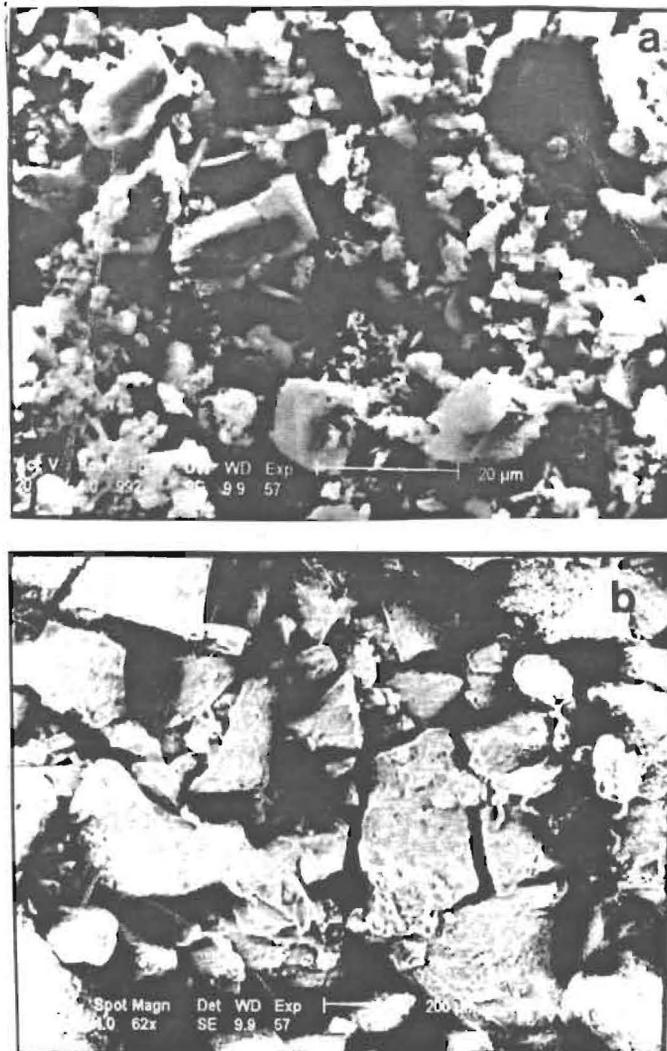


Figura 6. Microfotografías de MEB de (a) catalizador (A) y (b) polímero respectivo.

nea del titanio sobre los cristales de  $MgCl_2$ , es muy probablemente que se presente el fenómeno de la aglomeración de los cristales que reducen el área superficial y, por lo tanto, muchos centros activos del catalizador, conformado por átomos de titanio, no quedan expuestos a las interacciones con las moléculas de monómero durante la reacción de polimerización.

### Morfología de los catalizadores y polímeros

En la Figura 6 se presentan las microfotografías de Microscopía Electrónica de Barrido, M.E.B, para las muestras de un catalizador pre-

parado por la técnica de molienda junto con la del polímero obtenido con dicho catalizador, a objeto de comparar sus morfologías. La microfotografía (a), con una magnificación de 992X, corresponde al catalizador que presenta una morfología bien definida compuesta de figuras geométricas densas y compactas, con lados en el orden de 5 a 20  $\mu m$ , que en buena manera se reproducen en la microfotografía (b), con una magnificación de 62X, perteneciente al polímero; en ella las figuras geométricas tienen tamaños incrementados en 10-20 veces, en relación a las de la microfotografía (a). Del análisis de estas microfotografías se puede observar que para este tipo de catalizador se cumplió el efecto réplica,

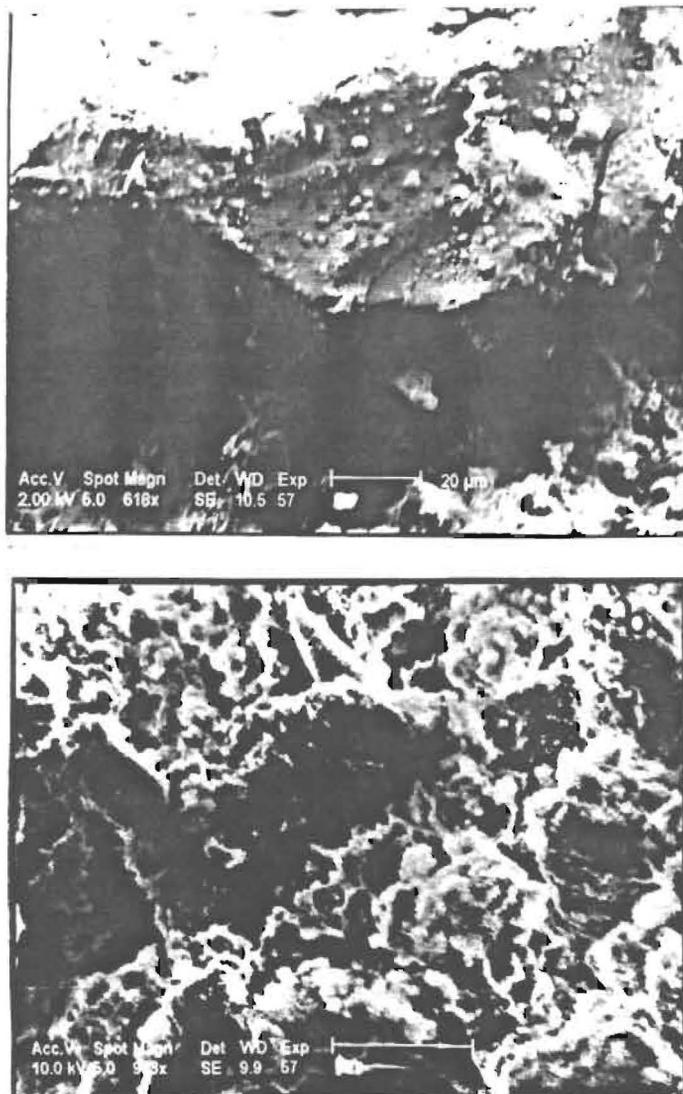


Figura 7. Microfotografías de MEB de (a) catalizador (J) y (b) polímero respectivo.

es decir, que existe un control de la morfología del polímero a través del diseño del catalizador. Los resultados fueron similares a los reportados por Kang y col. quienes afirman que el catalizador ejerce un efecto réplica sobre el polímero [7].

En la Figura 7 se muestran las microfotografías para una muestra de catalizador de la serie J, obtenido por recristalización del soporte a partir de soluciones en dodecanol-THF, junto con la del polímero correspondiente. En la microfotografía (a), se puede observar que el catalizador forma una masa compacta, prob-

ablemente producto de las aglomeraciones, con formaciones globulares muy pequeñas en su superficie. En la microfotografía (b), perteneciente al polímero, se observa como éste creció, también en forma uniforme, cubriendo completamente la superficie de catalizador en forma de coral.

### Conclusiones

El porcentaje de titanio soportado en los catalizadores dependió no sólo de la relación

molar Ti/Mg, sino también del tipo de tratamiento aplicado al soporte.

En los catalizadores estudiados se observó una tendencia a la reducción de la actividad a medida que aumentó la relación Ti/Mg.

Para todas las series de catalizadores a medida que se incrementó el contenido de titanio se observó un descenso de la actividad y una reducción del peso molecular del polímero.

Los pesos moleculares de los polímeros estuvieron relacionados directamente con las actividades de los catalizadores.

Los catalizadores que tuvieron los mayores valores de área superficial, presentaron las actividades más altas, con concentraciones de titanio más bajas.

En algunos catalizadores se observó el llamado efecto réplica, es decir que existe un control el tamaño de partícula y morfología del polímero a través del diseño del catalizador.

### Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia y al CONICIT por el financiamiento de esta investigación a través de los Proyectos 0186-94 y QF-37, respectivamente. Al Centro de Superficie y Catálisis (CESUC) por los análisis de área superficial.

### Referencias Bibliográficas

1. Barbé P.C. Cecchin G. and Noristi L.: "The catalytic system Ti-Complex/MgCl<sub>2</sub>" Adv. in Polym. Sci., Vol. 81, N° 1, (1987).
2. Galli P., Barbé P.C. and Noristi L.: "High yield catalyst in olefin polymerization". Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. 120, N° 1935 (1984) 73-90.
3. Dusseault J. and Hsu C.: "MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Basic structure, mechanism, and kinetic behavior". J.M.S. -Rev. Macromol. Chem. Phys., Vol. 33, N° 2, (1993) 103-145.
4. Sobota P.: "The role of MgCl<sub>2</sub> as supporter for the new generation of olefin polymerization catalysts". Polym.-Plast. Technol. Eng., Vol. 28, N° 5 y 6, (1989) 493-510.
5. M. Farina and Puppi "Electrophilicity of titanium atoms supported on magnesium chloride" J. of Molecular Catalyst, Vol. 82, (1993) 3-9.
6. F. Ciardelli, A. Altamore, G. Arribas, G. Conti and R. Colle: "Electron transfer mechanism in olefin polymerization", polymers for Advanced Technologies, Vol. 6, (1994), 159-167.
7. Kang K., Ok M. and Ihm S.: "Effect of internal Lewis bases on recrystallized MgCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> catalysts for polypropylene". J. Appl. Polym. Sci., N° 40, (1990) 1303-1311.
8. Youliang Hu and J.C.W.: Chien "Superactive and stereospecific catalyst. I. Structures and productivity" J. of Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., Vol. 26, (1988) 2003-2018
9. Magalhães D., Filho C. and Coutinho F.: "Ziegler-Natta catalyst for ethylene and propylene polymerization supported on adducts of magnesium chloride with methyl and ethyl alcohols". Eur. Polym. J., Vol. 8, N° 27 (1991), 827-830.
10. T.J. Burkhardt, A.W. Langer, D. Barist, W. G. Funk and T. Gaydos "The Chemistry of MgCl<sub>2</sub> / ROH / TiCl<sub>4</sub> / Ethyl benzoate supported catalyst for polypropylene", Transition metal catalyzed polymerizations Ziegler-Natta and metathesis polymerizations Quirk R.P. Ed.; New York: Cambridge University Press, 1988, p. 227.
11. Brunauer S., Emmett P. and Teller E.: "Adsorption of gases in multinuclear layers". J. Am. Chem. Soc., N° 60, (1938), 309-319.
12. Muñoz-Escalona A., Hernandez J.G. and Gallardo J. A. "Catalytic activity and control of the nascent morphology of polyethylenes obtained with first and second generation of the Ziegler-Natta catalysts". J. Appl. Polym. Sci., N° 29, (1984) 1187-1202.
13. Kashiwa N. and Toyota A.: "MgCl<sub>2</sub> supported titanium catalyst prepared by mechanical pulverization" Polym. Bull., N° 11, (1984) 471-477.

Recibido el 12 de Julio de 1995

En forma revisada el 5 de Febrero de 1996