

The effect of electron donors in Ziegler-Natta catalysts supported on recrystallized $MgCl_2$

Juan Chirinos*, Minerva Hidalgo, Tamara Rajmankina
and Alvaro Parada

Laboratorio de Polímeros, Dpto de Química, Facultad de Ciencias
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela. *E-mail: jchirino@solidos.ciens.luz.ve

Abstract

The Ziegler-Natta catalysts based on $TiCl_4$ supported on $MgCl_2$ which was recrystallized by evaporation, were prepared. Ethyl benzoate (EB) and dioctyl phtalate (DOP) were used as internal Lewis bases. In the reactions of propylene polymerization, $AlEt_3$ was used as cocatalyst and DOP as an external base forming pair, internal/external base, with the catalysts that contained EB. The percentage of supported titanium determined colorimetrically was in the 7-15% range, depending on the type of base present and its concentration. In comparison with the reference catalysts, the base modified catalysts showed better activities, as well as an increase in the isotactic index obtained by extraction with boiling n-heptane; the highest values of the isotactic index were obtained in the cases where DOP was used as an external base, although the activity was notably reduced. The viscosimetric molecular weights for the polymers obtained with the modified catalysts were lower than those obtained for the unmodified catalysts. The morphology of the catalysts and polymers, studied by Scanning Electronic Microscope (S.E.M.), was affected by the presence of the bases; a reply effect was observed.

Key words: Polypropylene, Ziegler-Natta catalyst, support, electron donors, polymerization.

El efecto de los electrodonadores en catalizadores Ziegler-Natta soportados sobre $MgCl_2$ recristalizado

Resumen

Se prepararon catalizadores Ziegler-Natta a base de $TiCl_4$ soportado sobre $MgCl_2$ recristalizado por evaporación. Como bases de Lewis internas se utilizaron etil benzoato (EB) y dioctil ftalato (DOF). En las reacciones de polimerización de propileno se usó $AlEt_3$ como cocatalizador y DOF como base externa formando pares, bases interna/externa, con los catalizadores que contenían EB. El porcentaje de titanio soportado, determinado colorimétricamente, estuvo en un rango de 7-15%, que dependió del tipo de base presente y de su concentración. En comparación con el catalizador de referencia, los catalizadores modificados con las bases mostraron mejores actividades, así como un aumento del índice de isotacticidad, obtenido por extracción con n-heptano en reflujo; en el caso donde el DOF se usó como base externa se obtuvieron los mayores valores de índice de isotacticidad, aunque la actividad se redujo notablemente. Los pesos moleculares viscosimétricos para los polímeros obtenidos con los catalizadores modificados fueron inferiores a aquellos de los catalizadores no modificados. La morfología de los catalizadores y polímeros, estudiada por microscopía electrónica de barrido (M.E.B.) fue afectada por la presencia de las bases observándose el efecto de réplica.

Palabras clave: Polipropileno, catalizadores Ziegler-Natta, soportes, electrodonadores, polimerización.

Introducción

El uso de catalizadores Ziegler-Natta a base de $TiCl_4$ soportado sobre $MgCl_2$ ha contribuido notablemente al crecimiento de la producción del polipropileno [1]. Los materiales empleados como soporte en estos catalizadores han sido sales y óxidos inorgánicos tales como: SiO_2 , MgO , Al_2O_3 y $MgCl_2$. Sin embargo, el cloruro de magnesio es uno de los más adecuados de los estudiados para obtener un catalizador altamente activo en la polimerización de propileno. Se han logrado sintetizar catalizadores con altas actividades en la polimerización de propileno, con un incremento de la isotacticidad del polímero resultante, mediante la adición de bases de Lewis tipo ésteres, aminas, éteres, que actúan como donadores electrónicos modificando los diferentes sitios activos del catalizador y ejerciendo control de la estereoespecificidad que influye en la estructura final del polímero [2, 3].

Algunas características de los catalizadores Ziegler-Natta, tales como la actividad catalítica, la capacidad de producir un polímero con una morfología y una distribución de tamaño de partícula apropiadas, dependen en gran medida de la estructura del soporte y del método utilizado para su modificación [4]. Para el tratamiento del $MgCl_2$, utilizado como soporte, se han empleado procedimientos como la molienda, la conversión química y la recristalización capaces de influir en la morfología (control del tamaño, porosidad, área superficial y forma de la partícula) del catalizador y, por consiguiente, del polímero mediante el llamado efecto réplica [5-11].

El método de molienda permite disminuir el tamaño de la partícula de $MgCl_2$ aumentando el área superficial del catalizador y su actividad, pero tiene la desventaja de que es muy difícil controlar la morfología del polímero [5, 6]. Por otro lado, la formación de $MgCl_2$ a través de la conversión química de compuestos de Mg tiene la desventaja de que se forman muchos compuestos secundarios en el sistema catalítico [6]. El método de recristalización del $MgCl_2$ a partir de sus soluciones es el que ha despertado más interés últimamente, donde los trabajos reportados en la literatura han estado enfocados básicamente hacia la caracterización del sistema catalítico y el papel desempeñado por los alcoholes usados

para disolver el $MgCl_2$. Así, Hsu y col. [7] analizaron por infrarrojo los complejos formados entre el $MgCl_2$ y $TiCl_4$ con donadores no protónicos. Gupta y col. [8] investigaron el comportamiento de los aductos formados por la reacción entre el $MgCl_2$ y varios alcoholes alifáticos y su efecto sobre las características del catalizador. Lee y col [9, 10] estudiaron el efecto del alcohol y las condiciones de recristalización sobre las características del sistema catalítico.

En la presente investigación se comparó el comportamiento de un monoéster con un diéster, utilizados como bases donadoras internas y externas, en la preparación de catalizadores a base de $TiCl_4$ soportados sobre $MgCl_2$ recristalizado y su efecto en las características del sistema catalítico.

Parte Experimental

Materiales y su purificación

El tetracloruro de titanio (Merck), el trietil de aluminio, donado por Ethyl Corporation, el etil benzoato (Riedel de Haen), el cloruro de magnesio y el dioctil ftalato (Aldrich), se utilizaron sin previa purificación. El n-hexano (Fisher), el hexanol (Eastman) y el isooctano (Brand) se purificaron previamente mediante destilaciones. El propileno de 99,7% de pureza, suministrado por Matheson, se purificó haciéndolo pasar a través de columnas rellenas de tamiz molecular. El nitrógeno, suministrado por Gases Industriales de Venezuela (G.I.V.), se purificó haciéndolo pasar a través de columnas rellenas de cloruro de calcio, hidróxido de potasio, tamiz molecular y pentóxido de fósforo.

Preparación de los catalizadores

El $MgCl_2$ se secó a presión reducida hasta peso constante, se pesó cerca de 0,500 g y se disolvió en una mezcla hexanol-isooctano en presencia de etil benzoato (EB) o dioctil ftalato (DOF) como bases internas para el caso de los catalizadores modificados, bajo reflujo con agitación. Luego, el solvente se evaporó, bajo vacío, hasta obtener los cristales de $MgCl_2$ que se lavaron varias veces con hexano. El $MgCl_2$ recristalizado se impregnó con una solución de $TiCl_4$ al 10% v/v en n-hexano a una relación molar Ti/Mg de 9,12. La mezcla se sometió a reflujo durante 2 h y el ca-

talizador se lavó varias veces con hexano y se suspendió en el mismo solvente. Se prepararon tres tipos de catalizadores: los catalizadores de referencia, sin donadores electrónicos, designados con la letra E; los catalizadores con etil benzoato (EB) o dioctil ftalato (DOF) como bases internas, designados como EE y EF respectivamente.

Reacciones de polimerización

Las polimerizaciones de propileno se realizaron en un reactor de vidrio de 100 ml de capacidad que contenía 50 ml de n-hexano y AlEt_3 al 1,6% v/v como cocatalizador a una relación Al/Ti de 50. En otras experiencias, en esta etapa se agregó DOF como base externa en una relación molar DOF/Al de 0,05 para formar un par con los catalizadores y el EB. Luego, se agregó 0,1 ml de la suspensión de catalizador en n-hexano (10,5 Mol de Ti), bajo agitación y se suministró propileno a una presión de 1 atm durante 1 hora. La polimerización se llevó a cabo a temperatura ambiente (25°C). Al finalizar la reacción se agregó una solución de metanol acidificado con HCl al 10% v/v. El polímero se lavó varias veces con hexano, se filtró y se secó al vacío hasta peso constante.

Caracterización de los catalizadores y de los polímeros

El porcentaje de titanio en los catalizadores se determinó mediante la formación del complejo coloreado peroxotitanato, cuya absorbancia fue medida a una longitud de onda de 410 nm en un espectrofotómetro Spectronic 21D marca Milton Roy. El peso molecular de los polímeros obtenidos se determinó mediante el método viscosimétrico empleando decalina como solvente, con 0,1% p/p de Irganox 1076 (octadecil 3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidrofénil)propionato) como antioxidante. La viscosidad intrínseca de las muestras se determinó a $135 \pm 0,05^\circ\text{C}$ en un viscosímetro Ubbelohde modificado inmerso en un baño termostático, Precisión Kinematic Co. modelo S. Los pesos moleculares se calcularon usando la siguiente ecuación:

$$[\eta] = 0,917 \times 10^{-4} M_v^{0,80} \text{ dl/g} \quad [6] \quad (1)$$

El índice de isotacticidad de los polímeros, definido como el porcentaje en peso de polímero insoluble en n-heptano caliente, se determinó mediante el uso de la técnica de extracción Soxhlet con n-heptano por 8 horas. La morfología de los catalizadores y de los polímeros obtenidos se observó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio electrónico Phillips modelo LX30 con una aceleración de voltaje de 20 KV. Las muestras se fijaron al portamuestras mediante una pasta de grafito y se recubrieron con una capa de oro, en una cámara de vacío de un recubridor iónico (sputter Coater) SPI-MODULE, por la técnica de sputtering.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan las condiciones experimentales para la preparación de los diferentes catalizadores soportados sobre MgCl_2 recristalizado por la técnica de evaporación. En ella se observa el efecto de la incorporación de electrodonadores sobre la actividad, tácticidad, peso molecular y morfología de los polímeros obtenidos.

Se prepararon catalizadores con EB y DOF a relaciones molares EB/Mg y DOF/Mg entre 0,11 y 0,88 y 0,11 y 0,33 respectivamente. Los catalizadores con DOF a relaciones molares mayores de 0,33 no pudieron prepararse, debido a que se formó una pasta viscosa que no permitió analizar sus propiedades catalíticas.

Contenido de titanio

De acuerdo a los resultados obtenidos por colorimetría, los catalizadores de referencia presentaron contenidos de titanio en un rango de 10,6-11,8%. Para los catalizadores con EB a las diferentes relaciones el contenido de titanio estuvo presente en valores superiores al 10%, excepto para el catalizador EE₅, que presentó el menor contenido de titanio, siendo este valor 7%. A su vez, los catalizadores con DOF presentaron contenidos de titanio en un rango de 7-12,6%. Estos resultados son altos con respecto a los reportado en la literatura [9, 10, 12, 13] y pueden atribuirse a la posible formación de cristales muy pequeños y con cierto grado de porosidad como consecuencia de la evaporación del solvente durante el pro-

Tabla 1
Condiciones experimentales y resultados para los diferentes series de catalizadores

CAT.	MgCl ₂ mM	ED/Mg ^a		Cont. Ti (%)	ACT. ^b	I.I. ^c (%)	Mv.10 ⁻⁴	Con Par Base Interna/ Base Externa			
		EB	DOF					EB/DOF ^a	ACT. ^b	I.I. ^c (%)	Mv.10 ⁻⁴
E ₁	5,5	-	-	11,8	1153	45	10,1	-	-	-	-
E ₂	3,1	-	-	10,6	1273	46	15,5	-	-	-	-
E ₃	3,5	-	-	10,8	1185	44	12,7	-	-	-	-
EE ₁	5,3	0,11	-	12,4	7274	48	24,0	12,2	4810	66	37,2
EE ₂	3,5	0,33	-	13,5	7364	51	22,0	53,4	4855	68	24,0
EE ₃	6,0	0,44	-	14,6	7422	55	41,7	12,0	4958	78	33,1
EE ₄	4,9	0,66	-	12,3	5829	57	24,0	94,1	3884	72	30,0
EE ₅	5,7	0,88	-	7,0	5047	53	30,0	271,2	3097	68	22,0
EF ₁	6,3	-	0,11	12,6	9437	49	8,9	-	-	-	-
EF ₂	7,6	-	0,22	9,1	10614	57	10,7	-	-	-	-
EF ₃	5,3	-	0,33	7,5	26836	59	11,8	-	-	-	-

^aRelación molar; Ti/ Mg = 9,12. ^bActividad: en g PP/ g Ti.h.atm.; Al/Ti = 50 ; pres. de monómero = 1 atm. ; T. = T. Ambiente. DOF/Al = 0,05. ^cI.I.: porcentaje en peso de la fracción insoluble en n-heptano por 8 h.

ceso de recristalización, lo que le proporciona al soporte un área superficial grande que favorece la adsorción de titanio.

En la Figura 1 se representa el contenido de titanio en función de la concentración de la base electrodonadora expresada como la relación molar ED/Mg. Para la serie de catalizadores EE se observó que el titanio soportado aumentó progresivamente al aumentar la concentración de etil benzoato, como base interna, hasta alcanzar un máximo a una relación ED/Mg de 0,44 y por encima de este valor el titanio soportado disminuye. Para el caso de los catalizadores EF, el titanio soportado sufre una disminución a medida que se incrementa la concentración de DOF. Se puede inferir que la presencia de EB, como base electrodonadora interna, promueve la coordinación del TiCl₄ hasta ese valor máximo, posiblemente por estabilizar la interacción entre el titanio y los átomos de magnesio, mientras que a altas concentraciones de la base puede ocurrir la saturación

de la superficie del soporte que impide la adsorción del metal. Para el caso del DOF el comportamiento, probablemente, se debe al carácter bifuncional de la base electrodonadora que por presentar un mayor número de sitios de interacción favorece la coordinación a un mayor número de átomos de Mg en la superficie y su presencia limita la adsorción de titanio sobre el soporte.

Actividad

Al comparar, de acuerdo a los resultados de la Tabla 1, la actividad de los catalizadores de referencia con la actividad de los catalizadores modificados con las bases electrodonadoras, se observó un incremento en la actividad de, aproximadamente, seis veces para los catalizadores EE, y de nueve a veintiseis veces para los catalizadores EF, lo que sugiere que la incorporación de bases electrodonadoras promueve la actividad de este tipo de catalizadores. Este incremento puede atribuirse a que las bases pueden actuar como

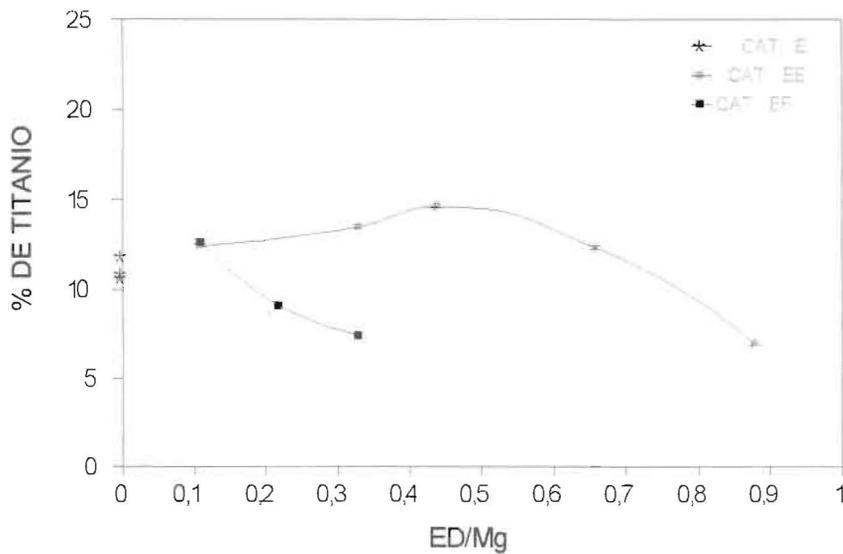


Figura 1. Influencia de la concentración de base interna en el porcentaje de titanio soportado.

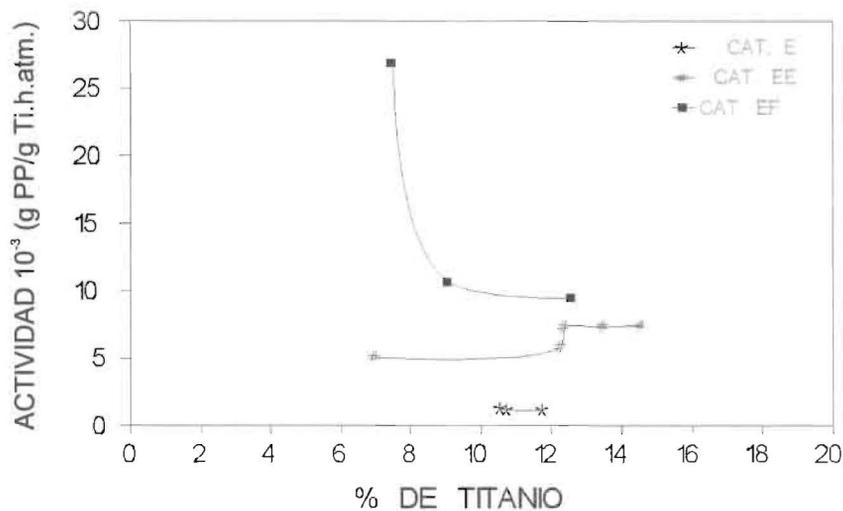


Figura 2. Actividad de los catalizadores (E), (EE) y (EF) en función del porcentaje de titanio soportado.

un agente dispersante que evita la aglomeración de las partículas de catalizador y proporciona un área superficial mayor del soporte donde un mayor número de sitios pueden quedar disponibles para la polimerización [5,14,15].

En la Figura 2 se representa la actividad en función del contenido de titanio soportado en los catalizadores bajo estudio. Se puede observar que los catalizadores de referencia presentaron las menores actividades. Los catalizadores EE presentaron actividades intermedias, mientras que los catalizadores EF presentaron las mayo-

res actividades. Para la serie de catalizadores EE la actividad muestra una ligera tendencia a incrementarse con el contenido de titanio, mientras que para la serie de catalizadores EF el comportamiento es opuesto, es decir, la actividad aumenta al disminuir el contenido de titanio, debido a que la actividad del catalizador depende inversamente del contenido de titanio, muy particularmente, cuando ésta se expresa como la cantidad de polímero producida por gramo de Ti [18]. Para la serie de catalizadores EF el valor de la actividad sufre una disminución debido al alto con-

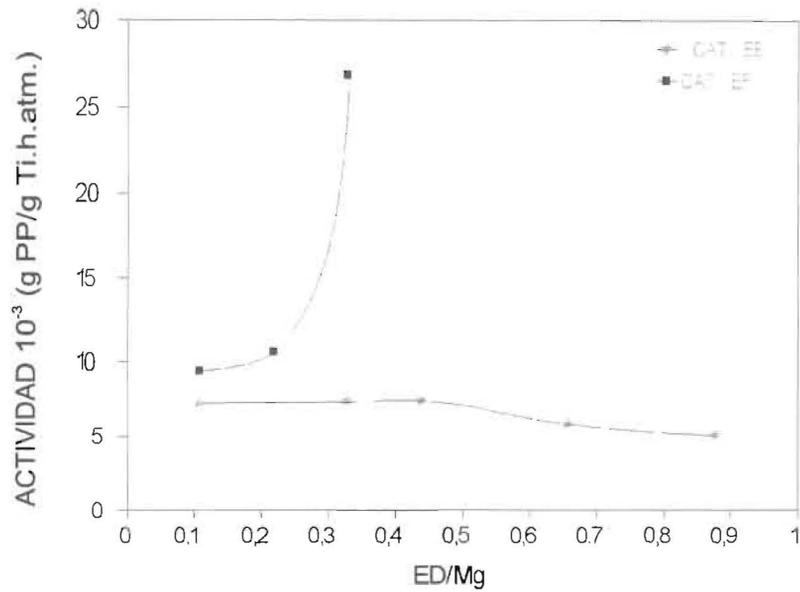


Figura 3. Actividad de los catalizadores (EE) y (EF) en función de la relación molar ED/Mg.

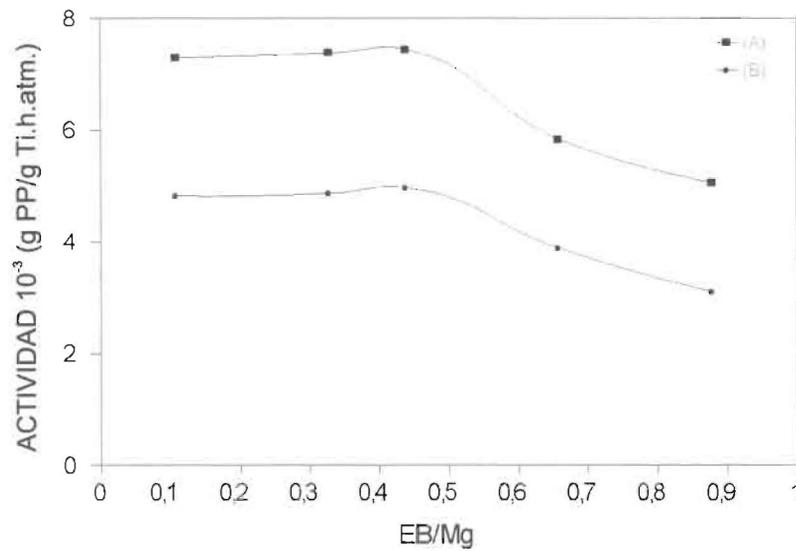


Figura 4. Actividad de los catalizadores (EE) en función de la relación molar EB/Mg: (a) en ausencia de base externa y (b) en presencia de base externa.

tenido de titanio que puede atribuirse a factores químicos como la formación de complejos inertes, del tipo $(TiCl_4 \cdot EB)_2$, que no participan en la formación de centros activos [14,15].

La actividad de los catalizadores también es afectada por la relación ED/Mg, empleada en la etapa de preparación, como se muestra en la Figura 3. Se aprecia que la actividad de los catalizadores EF se incrementa a medida que la relación DOF/Mg aumenta. Los catalizadores EE presentaron menores actividades con variaciones poco pronunciadas al aumentar la relación ED/Mg.

En la Figura 4 se compara la actividad de los catalizadores que contenían EB como base interna con la actividad de los mismos, pero en presencia de DOF como base externa. Para todos los catalizadores con diferentes concentraciones de EB se observó que al adicionar el DOF ocurrió una reducción de la actividad de, aproximadamente, un 40%, con aumento de la atáctividad, lo que supone que la presencia de la base externa envenena algunos sitios activos de naturaleza atáctica [14].

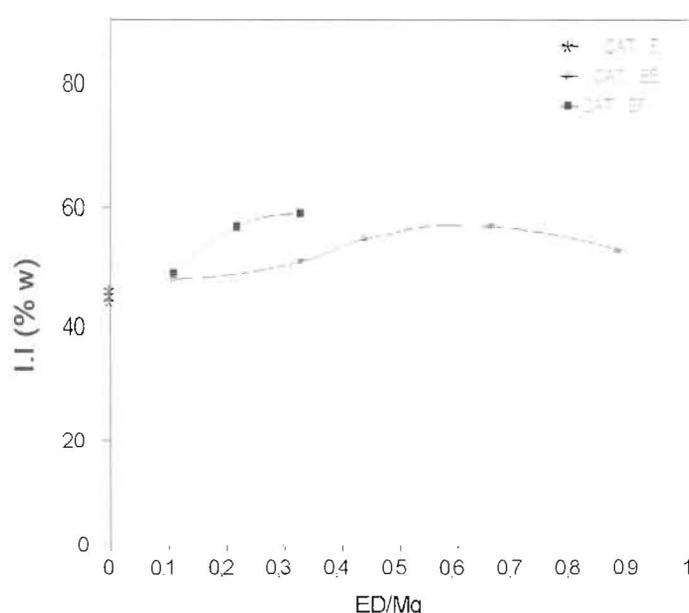


Figura 5. Isotacticidad de los polímeros obtenidos a partir de los diferentes catalizadores en función de la relación molar ED/Mg.

Isotacticidad

En la Figura 5 se muestra la influencia de la cantidad de base empleada en la preparación de los catalizadores, definida como la relación ED/Mg, sobre el porcentaje de isotacticidad de los polímeros obtenidos. Se observó que al aumentar la relación ED/Mg hubo un incremento gradual en el porcentaje de isotacticidad para todos los casos. El polímero con el mayor porcentaje de isotacticidad fue obtenido al utilizar el catalizador con la mayor relación DOF/Mg que fue posible preparar. El incremento en la isotacticidad, con respecto a los catalizadores de referencia, se puede atribuir a la posible coordinación de las bases a los sitios atácticos, permitiendo que la reacción de polimerización ocurra en mayor grado en los sitios atácticos [13,16-18].

Una posible causa para los bajos valores de isotacticidad aquí encontrados puede ser la baja temperatura a la que se llevaron a cabo las reacciones de polimerización, la cual se hizo a temperatura ambiente. Yano y col [19], en sus estudios acerca del efecto de la temperatura sobre el grado de isotacticidad del polipropileno, encontraron que para el catalizador convencional de $TiCl_3$ la isotacticidad fue favorecida a bajas temperaturas. Sin embargo, para catalizadores en base a $TiCl_4$ soportados sobre $MgCl_2$ y modificados con bases electrodonadoras los valores de la isotacticidad mejoraron con el incremento de la tempe-

ratura de polimerización. Según estos investigadores estos resultados sugieren que la desactivación de centro de polimerización atáctico por acomplejamiento del TEA y la base de Lewis interna no ocurre a gran escala a bajas temperaturas.

En la Figura 6 se compara el índice de isotacticidad de los polímeros producidos por los catalizadores que contenían EB como base interna con los obtenidos por los mismos, pero en presencia de DOF como base externa donde se mejoró la isotacticidad cerca de un 20%, a expensas de una reducción de la actividad como se observó anteriormente. Este comportamiento puede atribuirse, de acuerdo a lo reportado por Dusseault y Hsu [12], a que probablemente el electrodonador externo, además de que envenena selectivamente los sitios atácticos, también, puede acomplejarse al catalizador restituyendo la base interna, lo que disminuye la capacidad del trietil de aluminio para remover la base interna.

Pesos moleculares

En la Figura 7 se muestra la influencia del porcentaje de titanio soportado en los catalizadores sobre los pesos moleculares de los polímeros obtenidos. Para todas las series de catalizadores se observó una tendencia a la disminución del peso molecular viscosimétrico (M_v) con el aumento del contenido de titanio soportado. Este

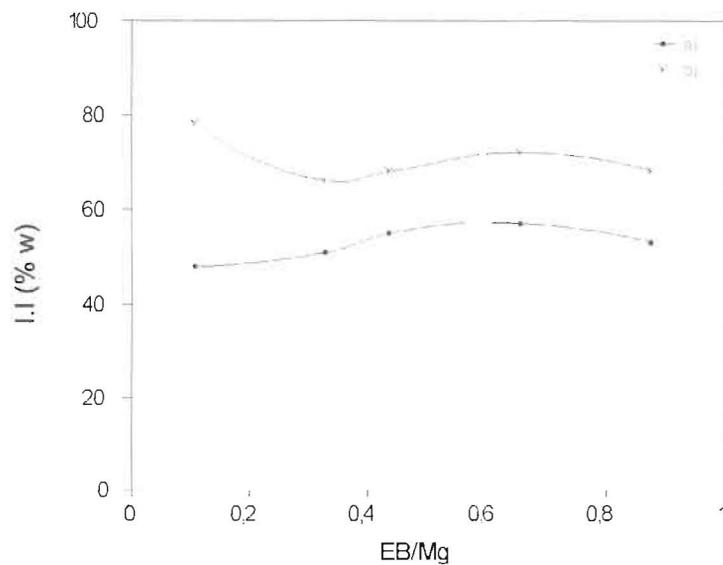


Figura 6. Isotacticidad de los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores (EE) en función de la relación molar EB/Mg: (a) en ausencia de base externa y (b) en presencia de base externa.

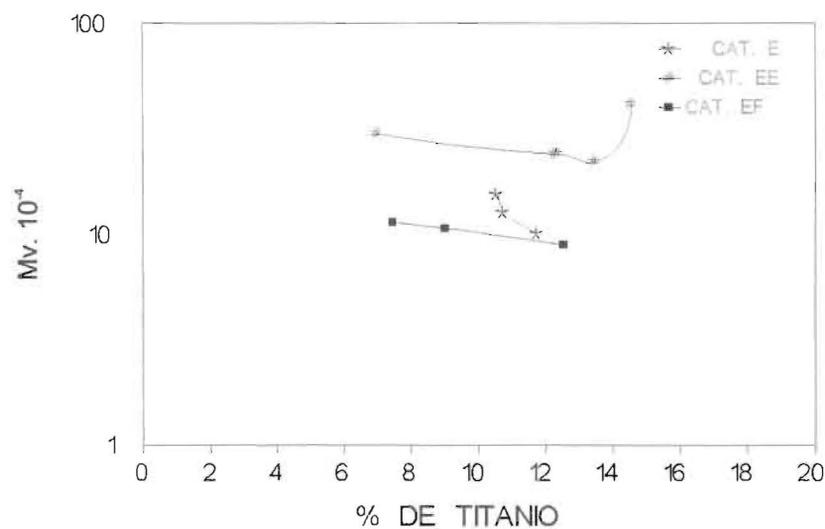


Figura 7. Pesos moleculares de los polímeros en función del porcentaje de titanio soportado en los catalizadores (E), (EE) y (EF).

comportamiento se puede explicar en función de la población de centros activos disponibles en el sentido que al aumentar el contenido de titanio aumenta el número de centros activos, lo que conlleva a la generación de un mayor número de cadenas en crecimiento que compiten por reaccionar con las moléculas de monómero presentes en el medio de reacción. Los polímeros obtenidos por los catalizadores EE presentaron los pesos moleculares más altos con respecto a los polímeros obtenidos a partir de los otros catalizadores lo

que sugiere la existencia de un número de centros activos menor en los catalizadores EE, a pesar de los porcentajes de titanio altos.

En la Figura 8 se muestra la influencia de la relación ED/Mg sobre el peso molecular de los polímeros obtenidos. Para los catalizadores EF se observa un incremento casi lineal del Mv al aumentar la relación ED/Mg, mientras que los polímeros producidos por los catalizadores EE, dieron lugar a los pesos moleculares más altos. Al comparar los pesos moleculares de los polímeros

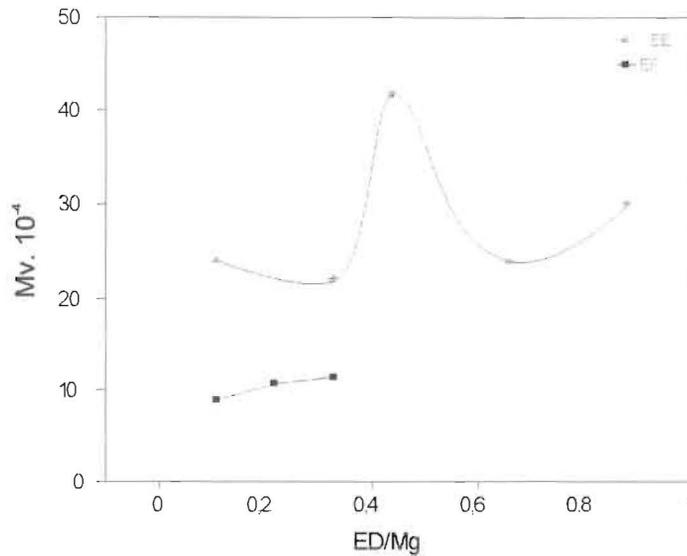


Figura 8. Pesos moleculares de los polímeros obtenidos de los catalizadores (EE) y (EF) en función de la relación molar ED/Mg.

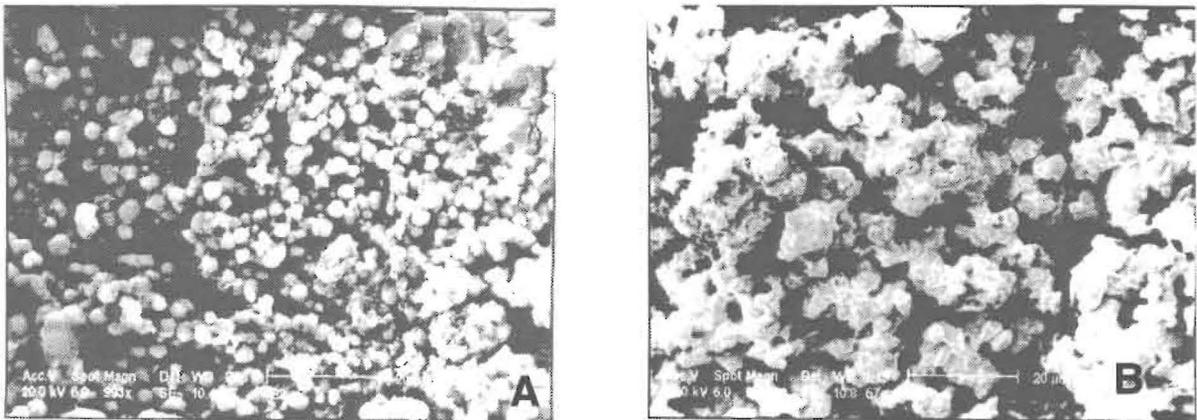


Figura 9. Fotomicrografía de MEB de (a) catalizador (E) y (b) polímero respectivo.

obtenidos por los catalizadores de referencia con los producidos por los catalizadores modificados con las bases, de acuerdo con los resultados expresados en la Tabla 1, se observó que el EB promueve un aumento en el peso molecular del polipropileno al coordinarse a sitios de baja estereoregularidad [5,18], mientras que el DOF no muestra un efecto significativo.

Morfología de catalizadores y polímeros

En la Figura 9 se presentan las fotomicrografías de microscopía electrónica de barrido (M.E.B) para las muestras del catalizador de referencia, E2 (10,6% Ti), y la del polímero producido

a partir de dicho catalizador a objeto de comparar sus morfologías. La fotomicrografía (a) que presentó una morfología en forma de glóbulos pequeños de 3 µm de diámetro distribuidos uniformemente corresponde al catalizador.

Esta morfología se reprodujo en buena medida en el polímero, como se aprecia en la fotomicrografía (b). Estos resultados se pueden atribuir a la capacidad que tienen las partículas del catalizador de definir la morfología del polímero, es decir, actúan como patrón para las partículas del polímero, mediante un efecto que se conoce en la literatura como efecto de réplica [11].

Las fotomicrografías de la Figura 10 ilustran el efecto de la incorporación de EB, como

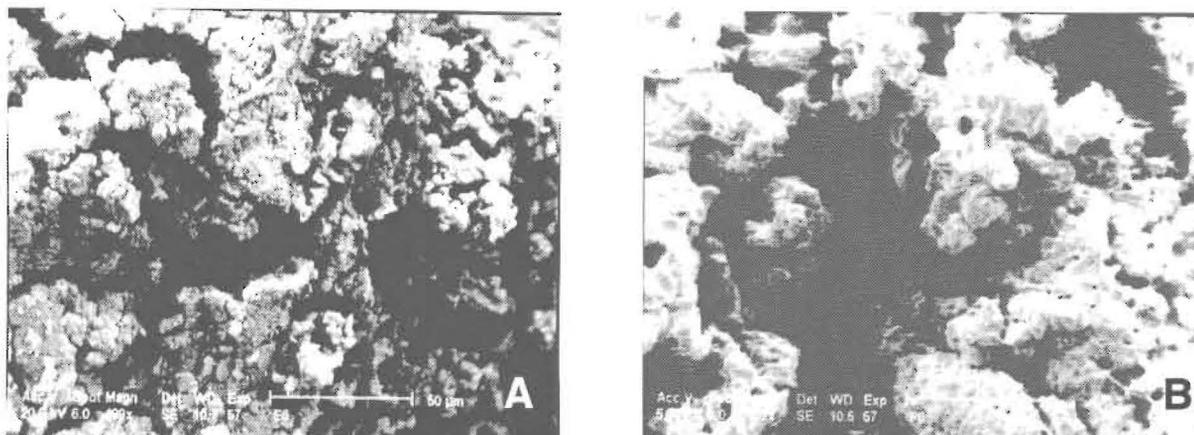


Figura 10. Fotomicrografía de MEB de (a) catalizador (EE) y (b) polímero respectivo.

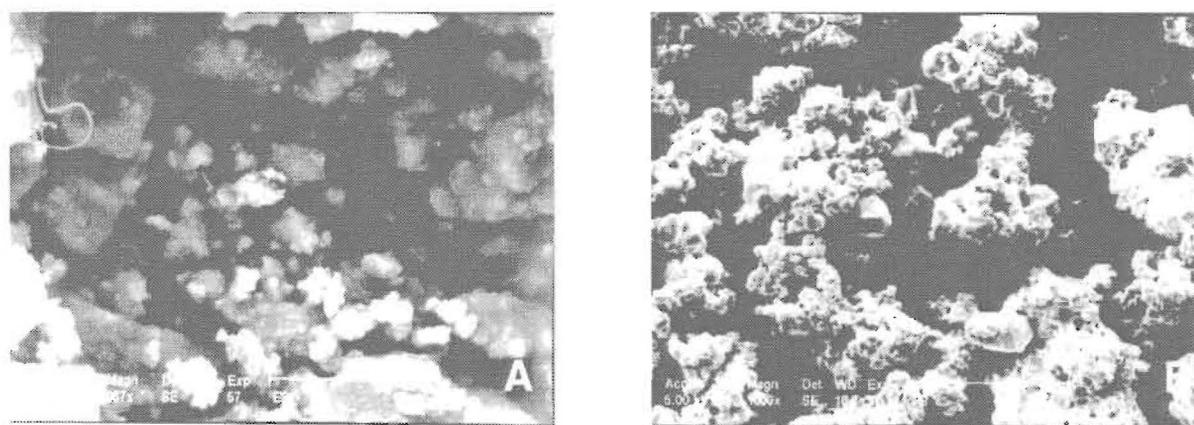


Figura 11. Fotomicrografía de MEB de (a) catalizador (EF) y (b) polímero respectivo.

base electrodonadora, en la morfología tanto del catalizador como del polímero. Así, en la fotomicrografía 10a, correspondiente a el catalizador E3 (14,6% Ti, 2,64 mM EB), se aprecia la pérdida casi total de la forma globular, presente en el catalizador de referencia, y en su lugar aparece una morfología bastante irregular con agrietamientos que le confieren porosidad y separan grandes zonas sin geometría definida. Al analizar la morfología del polímero, en la fotomicrografía 10b, se observa gran similitud con la del catalizador resaltando formaciones tipo coral separadas por cavidades grandes interconectadas por fibrillas, cuya formación se puede atribuir al estiramiento del polímero por la expansión durante el crecimiento [20].

En la Figura 11 se presentan las fotomicrografías del catalizador EF3 (7,5% Ti, 1,75 mM EB) modificado con DOF y del polímero obtenido de dicho catalizador. Se observa que la morfología

del catalizador tiene formas compactas de tamaño variables y su efecto sobre la morfología del polímero es significativo como se observa en la fotomicrografía 11b donde aparecen formaciones nodulares predominantemente.

Conclusiones

El porcentaje de titanio soportado en los catalizadores dependió de la concentración y tipo de base incorporada al soporte. La presencia de etil benzoato y dioctil ftalato en los catalizadores promovieron la actividad con respecto a los catalizadores de referencia. Al comparar la isotacticidad de los diferentes polímeros obtenidos a partir de las series de catalizadores con bases internas se encontró que el dioctil ftalato es la base electrodonadora de las estudiadas más adecuada para mejorar la actividad y la isotacticidad. La adición de dioctil ftalato como base externa, en el

sistema de reacción, ocasionó una reducción de la actividad de los catalizadores EE, pero mejoró considerablemente la isotacticidad de los polímeros obtenidos a partir de ellos. Todas las series de catalizadores mostraron una tendencia a disminuir el peso molecular a medida que aumentó el contenido de titanio soportado. Los catalizadores, así como los polímeros producidos con estos, mostraron diferentes morfologías lo que confirma la presencia de las bases electrodonadoras y el efecto que estas tienen sobre la característica 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.

Referencias Bibliográficas

1. Zuchini U. "Heterogeneous Ziegler-Natta catalysts: on going progress for the polyolefin industry". Makromol. Chem., Macromol. Symp. Vol. 66, (1993) 25-42.
2. Ohnishi R., Funabashi H., and Tanaka A. "Effect of Tert-Butyl Methyl Ether on the activity and stereospecificity of $MgCl_2$ -supported Ti catalyst". Makromol. Chem., Rapid Commun. N° 12, (1991) 19-22.
3. Busico V., Corradini P., De Martino L., Graziano F. and Iadicicco A. "Propene polymerization in the presence of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts, 4) Effects of Lewis bases on polymer stereochemistry". Makromol. Chem., N° 192, (1991) 49-57.
4. Krentel B. A. and Nekhaeva, L. A. "Metal-Complex catalysis of polymerisation of α -olefins". Russian Chemical Reviews, Vol. 59, (1990) 1193-1198.
5. Kang K., Ok M. and Ihm S. "Effect of internal Lewis bases on recrystallized $MgCl_2$ - $TiCl_4$ catalysts for polypropylene". Journal of Applied Polymer Science, N° 40, (1990) 1303-1311.
6. Fuhrmann H, Strubing B. "Studies on the Polymerization of Ethylene Using a High-Yield $MgCl_2$ - Supported Titanium Catalyst, 3^a. Chemical Composition of the Standard System and its Alterations". Macromol. Chem. Phys. 195, (1994) 229-24.
7. Yang C.B, Hsu C.C, Park Y.S and Shurvell H.F., " Infrared Characterization Of $MgCl_2$ Supported Ziegler-Natta Catalyst With Monoester And Diester as a Modifier" Eur. Polym J. Volo 30, No 2, (111994) 205-214.
8. Gupta V.K, Shashikant, and Ravindranathan M. " Studies of a Supported Titanium Catalyst System Using Magnesium Dichloride-Alcohol Adduct" Polym.-Plast. Technol. Eng., 36, (1997) 167-178.
9. Chung J.S, Song I.K, Lee Wha Young. "Morphology Control of a $MgCl_2$ - Supported Ziegler-Natta Catalyst by the Recrystallization Method. Macromol. Chem. Phys. 196, (1995) 1205-1210.
10. Choi J.W, Chung jin suk, Shin H.W, Song I.K and Lee Wha Young." The Effect of Alcohol Treatment in the Preparation of $MgCl_2$ Support by a Recrystallization Method on the Catalytic Activity and Isotactic index for Propylene Polymerization. Eur. Polym . J. Vol 32 No 4, (1996) 405-410.
11. Galli P., Barbè P. and Noristi L. "High yield catalysts in olefin polymerization". Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. 120, N° 1935, (1984) 73-90.
12. Dusseault J. and Hsu C. " $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst for olefin polymerization: basic structure, mechanism and kinetic behavior". Journal Molecular Science- Rev. Macromol. Chem. Phys. Vol. 2, N° 33, (1993) 103-145.
13. Song W., Chu K., Chang H. and Ihm S. "Model for formation of active Titanium complexes on $MgCl_2$ -Ethyl Benzoate- $TiCl_4$ catalysts for propylene polymerization". Journal of Molecular Catalysis, N°84, (1993) 109-116.
14. Hu Y. and Chien J. "Superactive and stereospecific catalysts. I. Structures and productivity". Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, N° 26, (1988) 2003-2018.
15. Forte M. and Tait J. "Síntese de catalisador tipo Ziegler-Natta com morfologia controlada para polimerização de propileno". 12° Sim-

- pósio Ibero-Americano de Catálise. Rio de Janeiro, Brasil. Vol. 2, (1990) 697-708.
16. Countinho F. and Santa Maria L. "Influence Of Internal And External Electron-Donors On The Activity And Stereospecificity Of Ziegler-Natta Catalysts". Eur. Polym. J. Vol. 9, N° 27, (1991) 987-989.
 17. Soga K., Shiono T. and Doi Y. "Influence of internal and external donors on activity and stereospecificity in Ziegler-Natta catalysts". Makromol.Chem. N° 189, (1988) 1531-1541.
 18. Barbé P. C., Cecchin G. and Noristi L. "The catalytic system Ti-Complex/MgCl₂". Adv. Polym. Sci., 1, N° 81, (1987) 3-81.
 19. Yano T., Inoue T., Ikai S., Kai Y., Tamura M. and Shimizu M. "Two-Step polymerization of propene by Magnesium supported catalysts", Makromol. Chem., Rapid Commun. N°7, (1986) 491-495.
 20. Muñoz-Escalona A. and Parada A. "Factors affecting the nascent structure and morphology of polyethylene obtained by heterogeneous Ziegler-Natta catalysts: 1. Polymerization kinetics". Polymer, N° 20, (1979) 474-482.

Recibido el 17 de Enero de 1996
En forma revisada el 7 de Abril de 1997