

Effect of external donor and prepolymerization on the performance of Ziegler-Natta catalysts in propylene polymerization

Francisco Osorio, Juan Fernández¹, Nicolino Bracho²
y Tamara Rajmankina^{1*}

¹Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. ²Polipropileno de Venezuela, PROPILVEN S.A., Maracaibo, Venezuela. *trajmankina@luz.edu.ve*; 0416-2648151; 0424-6745436

Abstract

In a batch-wise operated autoclave reactor, liquid propylene was polymerized using two Ziegler-Natta catalytic systems: $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{phthalate}$ (A) and $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/1,3\text{-diether}$ (B). The influence of cyclohexylmethyldimethoxysilane, used as external donor (ED) and prepolymerization on activity, selectivity, molar mass and morphology were investigated. After prepolymerization with propylene under mild conditions in the absence of hydrogen, the catalysts were tested whether with or without prepolymerization. The activity of catalyst A without prepolymerization decreased in presence of ED, while the prepolymerization remarkably reduced its activity with and without ED. For catalyst B, the ED addition decreased the activity under both methods of polymerization. The ED addition to the catalyst A increased substantially the isotacticity for both conditions, while in the case of catalyst B the increase was relatively small. The molar mass of polymer obtained with catalyst A was increased twice in presence of ED, however changes were not observed with catalyst B. The prepolymerization affected the polymer morphology through the changes of apparent density, rest angle, powder flow and particle size distribution.

Key words: Ziegler-Natta catalysts, polypropylene, electron donors, prepolymerization.

Efecto del electrodonador externo y la prepolimerización sobre el rendimiento de catalizadores Ziegler-Natta en la polimerización de propileno

Resumen

En un reactor autoclave, operado por cargas, se polimerizó propileno líquido usando dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta: $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{ftalato}$ (A) y $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/1,3\text{-diéter}$ (B). Se investigó la influencia del ciclohexilmetildimetoxisilano, empleado como donador externo, (DE), y de la prepolimerización sobre la actividad, selectividad, masa molar y morfología. Después de la prepolimerización de propileno bajo condiciones suaves en ausencia de hidrógeno, se probaron los catalizadores bajo los dos métodos: sin prepolimerizar y prepolimerizados. La actividad del catalizador A sin prepolimerizar descendió con la adición del DE, en tanto que la prepolimerización redujo fuertemente su actividad sin y con DE. En el catalizador B, el DE redujo drásticamente su actividad para ambas condiciones de polimerización. La adición del DE al catalizador A produjo un considerable incremento de la isotacticidad del polipropileno para ambos métodos, mientras que con el catalizador B el aumento fue pequeño. La masa molar del polímero obtenido con el catalizador A se duplicó en presencia del DE, sin embargo, con el catalizador B, no hubo cambios. La prepoli-

merización afectó la morfología del polímero a través de los cambios en la densidad aparente, el ángulo de reposo, la fluidez de polvo, y la distribución de tamaño de partícula.

Palabras clave: Catalizadores Ziegler-Natta, polipropileno, electrodonadores, prepolimerización.

Introducción

Los modernos catalizadores Ziegler Natta, ZN, para la polimerización de propileno consisten de TiCl_4 soportado sobre MgCl_2 . El catalizador se activa con el cocatalizador, generalmente AlEt_3 , y se modifica con la adición de dos electrodonadores, uno interno, DI, que se agrega durante la preparación del catalizador y otro externo, DE, que se agrega durante la polimerización y cuyo mecanismo involucra la interacción con el cocatalizador y centro activo [1-19].

Sin electrodonadores, estos catalizadores no son muy estereoespecíficos. De acuerdo al modelo propuesto por Corradini [14], que actualmente es uno de los más aceptados, el TiCl_4 , en forma de dímeros, tipo Ti_2Cl_6 , se coordina a las aristas de los planos (100) del MgCl_2 para formar los sitios activos estereoespecíficos. Cuando se coordina a los planos (110) podría formar sitios activos no estereoespecíficos; de aquí que el papel de los electrodonadores es competir con el TiCl_4 por la coordinación sobre los planos (110) del MgCl_2 .

Los primeros electrodonadores usados en la formulación de catalizadores estereoespecíficos fueron ésteres y piridinas [1,2], seguidos de los alcoxisilanos de estructura general $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$, que han sido empleados ampliamente como DE. Desde que las ventajas de estas bases de Lewis llegaron a ser evidentes a principios de los años 80, se han realizado numerosas investigaciones para entender la relación entre su estructura y su capacidad estereoreguladora [3-10].

Con el desarrollo de la catálisis ZN han surgido otros sistemas catalíticos que emplean diéteres como DI, con los que se minimiza la cantidad de DE para la producción de polipropileno, PP, altamente isotáctico.

Sacchi *et al.* [11] estudiaron el desempeño de diéteres como DI y encontraron que su comportamiento era comparable a cuando ellos se utilizaron como DE con un catalizador conteniendo diisobutilftalato como DI. Iiskola *et al.* [12]

reportaron alta actividad isoespecífica de un catalizador ZN modificado con un diéter sin el uso de DE. Estos resultados han dado lugar a estudios teóricos, mediante cálculos de mecánica cuántica, para racionalizar la dependencia observada de la estructura química de los 1,3-diéteres con su habilidad estereoreguladora en la polimerización de propileno [13,14].

Los más recientes trabajos han estado orientados al estudio de bases electrodonadoras de estructura más compleja con sustituyentes de alta densidad electrónica y más voluminosos. Así, Ikeuchi *et al.* [15] usaron aminosilanos como DE y encontraron que aquellos que poseen grupos amino voluminosos muestran una tendencia a generar baja isotacticidad y ancha distribución de masas molares. Gao *et al.* [16] modificaron un catalizador ZN con un dioldibenzoato como DI y encontraron que el catalizador posee sitios activos altamente isoespecíficos, con pobre respuesta a la transferencia con hidrógeno. Virkkunen [17] estudió el efecto de los DE en una serie de PP obtenidos con catalizadores ZN modificados con pares de DI/DE: benzoato de etilo/p-toluato de metilo; alquilftalatos/alcoxisilanos y 1,3-diéteres solos como DI. Según este autor, las alteraciones que sufren los centros activos debido a la coordinación de un electrodonador explican los cambios en la actividad promedio, la masa molar y la isotacticidad del sistema catalítico. Ma *et al.* [18] evaluaron el comportamiento de DE en base a compuestos de silano, con alto impedimento estérico, con catalizadores conteniendo diésteres como DI. Los resultados indicaron que los DE afectaron tanto la isotacticidad del PP como la morfología del catalizador y del polímero. Batt-Coutrot *et al.* [19] evaluaron una serie de silanos cíclicos como DE de catalizadores ZN conteniendo diisobutilftalato. La comparación de los resultados experimentales con las predicciones teóricas confirmó las características estructurales esenciales para alcanzar alto índice de isotacticidad (I.I.). Tanase *et al.* [20] emplearon una serie de malonatos como DI, junto con alcoxisilanos como DE, y encontraron que su desempeño es similar a los ftalatos.

Por otra parte, según Pater *et al.* [24], la prepolimerización se puede definir como una etapa de polimerización bajo condiciones suaves (bajas temperatura y/o concentración de monómero), previa a la etapa de polimerización principal, la cual se lleva a altas temperaturas (65-80°C) y altas concentraciones de monómero. Entre las ventajas de la prepolimerización se pueden citar las siguientes: i) permite que las partículas alcancen un tamaño crítico, con suficiente área externa, para evitar el colapso térmico. ii) parte del catalizador que no ha sido activado se activa por el complejo cocatalizador-donador disuelto, durante la polimerización. Debido a que la reacción de polimerización ocurre inmediatamente después de entrar en contacto el catalizador con el cocatalizador, el crecimiento de polímero en el área externa de la partícula, donde empieza la activación, puede encapsular los centros activos, reduciendo la actividad catalítica, efecto que se puede evitar con la prepolimerización. iii) la fragmentación del soporte del catalizador ocurre en las etapas iniciales de la reacción de polimerización, por lo tanto, altas velocidades de reacción durante esta etapa influirán negativamente sobre la fragmentación y morfología del producto. Pocas publicaciones científicas se han ocupado del estudio del efecto de la prepolimerización en la polimerización de propileno [21-24]. La mayoría de ellas han sido enfocadas al estudio de la influencia de la prepolimerización en la cinética de polimerización. Bilgic *et al.* [21] examinaron el efecto de las condiciones experimentales en la cinética de polimerización de propileno con un catalizador ZN prepolimerizado. Czaja y Król [22] trabajaron con catalizadores soportados y no soportados y encontraron un incremento de la actividad en la polimerización de propileno después de la etapa de prepolimerización. Soares *et al.* [23] reportaron incremento de las velocidades de polimerización en la copolimerización de etileno/hexeno después de la etapa de prepolimerización. Pater [24] reporta la eliminación del problema de colapso térmico de las partículas de catalizador a gran escala, cuando se polimeriza a altas temperaturas, utilizando la etapa de prepolimerización de propileno líquido con catalizadores ZN.

En la literatura no se encontraron reportes de estudios acerca del desempeño de catalizadores modificados con la pareja: diéteres como donadores internos y compuestos de silano como

donadores externos; al igual que sobre la influencia de la prepolimerización sobre la morfología del polímero que afecten las propiedades de procesamiento y transporte del material. En tal sentido, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la prepolimerización y del ciclohexilmetildimetoxisilano, utilizado como DE, en el desempeño de dos catalizadores comerciales Ziegler-Natta tipo $MgCl_2/TiCl_4$ /ftalato y $MgCl_2/TiCl_4/1,3$ -diéter, sobre la actividad y las propiedades del polipropileno obtenido.

Parte Experimental

Materiales

En la realización de este trabajo se usaron dos catalizadores ZN comerciales, compuestos por $TiCl_4$ soportado sobre $MgCl_2$ y modificados con diisobutilftalato y 1,3-diéter, denominados catalizador A y B, respectivamente. El trietilaluminio (TEA) se usó como cocatalizador y el ciclohexilmetildimetoxisilano, C, como DE. El propileno, grado polimérico, se obtuvo de la planta de olefinas de Pequiven. El hidrógeno de AGA de Venezuela, con una pureza >99,99%. El nitrógeno de ultra alta pureza de Pequiven. El hexano (Shell Química de Venezuela) se purificó haciéndolo pasar por lecho de tamiz molecular de 4 y 13 Å.

Polimerización

El propileno se polimerizó en masa en un reactor de acero inoxidable de 2 L, provisto de agitación mecánica y control de temperatura, en el orden siguiente: se purgó el reactor con nitrógeno-vacío, se cargó con 40 bar de nitrógeno y se enfrió hasta 5°C, se evacuó el gas inerte y se reemplazó por propileno, se suministró H_2 para obtener una relación molar inicial de $C_3/H_2=300$ y se elevó la temperatura a 25°C; se agregaron el catalizador, cocatalizador a relación molar $Al/Ti=300$ y electrodonador a relación molar $Al/DE=10$, cuando fue empleado, disueltos en hexano y, por último, se suministró nitrógeno a 40 bar para asegurar la licuación del propileno. La temperatura se incrementó hasta 70°C y la reacción se mantuvo durante 1 hora a 400 r.p.m. para el catalizador prepolimerizado y sin prepolimerizar. Todas las reacciones de polimerización se realizaron por triplicado.

Prepolimerización

En un reactor de vidrio de 4 bocas y 500 mL de capacidad, bajo atmosfera de nitrógeno, se preparó una mezcla de 6 g de catalizador y 250 mL de hexano. Seguidamente, se adicionó un volumen de TEA a una relación molar Al/Ti=3. A continuación, se burbujeó bajo agitación constante a 100 r.p.m., una corriente de propileno suficiente para producir 3g de polipropileno/g catalizador, Al finalizar la reacción, el prepolímero se lavó con hexano y se guardó en un "Schlenk" para ser usado en las polimerizaciones.

Caracterización

El contenido de titanio en el prepolímero se determinó empleando un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca Philips, modelo PW 1480. La viscosidad intrínseca, $[\eta]$, de disoluciones de los polímeros en decalina a $135 \pm 0,1^\circ\text{C}$ se midió en un viscosímetro automático marca Rigosa. La masa molar viscosimétrica promedio, M_v , se calculó utilizando la ecuación de Mark-Houwink, $[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} (M_v)^{0,80}$ [2]. Las propiedades térmicas de los PP se determinaron en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler Toledo modelo 822e, en un rango de temperaturas de 30 a 200°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La estereoregularidad del PP se estimó a través del índice de isotacticidad, I.I. Para ello, una cantidad conocida de PP fue extraída con xileno a 120°C durante una hora con agitación constante. El I.I. se determinó como el porcentaje en peso de la fracción de PP insoluble en xileno según lo establecido en las normas Cove-

nin 3313. El índice de fluidez, IF, se determinó empleando un plastómetro automático de extrusión marca Ceast según la norma ASTM D-1238. La densidad aparente, DA, se determinó según la norma ASTM D-1895. La fluidez de polvo, FP, y el ángulo de reposo, AR, se determinaron en un analizador de polvo marca Hosokawa, modelo PT-E, siguiendo la norma ASTM D-1895. La distribución del tamaño de partículas, DTP, fue determinada empleando un juego de tamices metálicos de la serie Tyler según lo indicado por la norma ASTM D-1921.

Resultados y Discusión

Efecto del electrodonador externo

Los resultados de la Tabla 1 evidencian los cambios en la actividad de los catalizadores y en las propiedades del polipropileno, derivados de la presencia del DE. Al comparar los resultados obtenidos con ambos sistemas catalíticos, a las dos condiciones: sin prepolimerizar y prepolimerizados, se puede apreciar que la adición del DE produjo un resultado particular en cada caso. En el catalizador A sin prepolimerizar, la actividad descendió ligeramente, en tanto que la prepolimerización redujo fuertemente su actividad sin y con DE. En el catalizador B se produjo un descenso drástico de la actividad, siendo más considerable para el catalizador sin prepolimerizar.

Por otro lado, el DE produjo un considerable incremento del I.I., en el orden de un 25%, en el PP producido con el catalizador A en ambas condiciones, mientras que con el catalizador B, el

Tabla 1
Resultados experimentales de la polimerización de propileno

Condición Catalizador/ Propiedad	Sin prepolimerizar				Prepolimerizado			
	A	A/C	B	B/C	A	A/C	B	B/C
Actividad ^a	51,4±5,6	46,5±4,3	54,6±7,0	14,7±0,8	32,1±0,9	28,8±3,4	58,7±2,7	35,7±2,9
I.I. (%)	73,3±0,4	98,0±0,7	95,8±0,5	98,7±0,7	72,7±0,8	96,9±0,1	96,8±0,1	98,9±0,5
X ^b (%)	29,1±0,7	43,7±1,8	46,9±0,9	46,6±1,5	29,1±0,1	46,5±2,2	45,6±1,4	51,9±0,8
$M_v \cdot 10^{-4}$ g/mol	7,7±0,9	15,0±1,6	11,8±0,8	11,7±0,9	8,6±0,9	14,3±0,9	13,6±0,7	12,1±1,1
Tf (°C)	160±1	162±1	160±1	162±1	160±0	161±1	161±1	162±1

^a en kgPP/gTi, ^b grado de cristalinidad.

aumento en la isotacticidad fue relativamente pequeño, de cerca de 3%.

Los electrodonadores cumplen varias funciones, tales como formar complejos con el $MgCl_2$, el $TiCl_4$ y el cocatalizador, para estabilizar los cristales de $MgCl_2$ y para desactivar los sitios de polimerización no estereoespecíficos o convertir los sitios no estereoespecíficos en estereoespecíficos, incrementando de esta manera el I.I., pero reduciendo la actividad, en la mayoría de los casos [6, 15, 18,]. En los catalizadores con DI en base a ésteres, se requiere un DE para alcanzar valores aceptables de I.I. del PP. Aunque varios DI y DE se han probado, resultados satisfactorios solo se han obtenido con pocos pares DI/DE [2, 11, 16]. En efecto, se ha establecido que usando solamente DI, éste es removido rápidamente de la superficie por el cocatalizador, mientras que la introducción en el sistema reaccionante de un DE, muy estable hacia el cocatalizador, permite reemplazar rápidamente el DI removido, sin desplazar el $TiCl_4$ de la superficie del $MgCl_2$ [11-15].

Con la inclusión de los 1,3-diéteres, ha sido posible obtener catalizadores con muy alto rendimiento usando solamente un DI [11-14]. Esto, parece, se debe a i) la polifuncionalidad y a la escasa extracción de los diéteres del catalizador sólido por el cocatalizador y ii) a la ausencia de reacciones secundarias con $TiCl_4$ durante la preparación del catalizador y, además, con los enlaces tipo Ti-C, Al-C y Ti-H durante la polimerización [14]. Según [12], el diéter se fija más fuertemente a la superficie del catalizador y posee una protección estérica en forma de sombrilla provista por los dos grupos metoxi.

Recientemente, Batt-Coutrot *et al.* [19] establecieron que la alta eficiencia del ciclohexilmetildimetoxisilano como agente electrodonador se basa en tres características fundamentales: i) los dos átomos de oxígeno presentes en el alcóxido interactúan con el complejo Ti-Al formado por el catalizador y el cocatalizador; ii) el ciclohexil, un grupo rígido y voluminoso, controla el acceso del monómero bloqueando el sitio vacante cercano al orbital vacío del titanio y iii) la presencia de un enlace C-H en la posición β del átomo central del electrodonador logra estabilizar el sitio vacante para formar un enlace agóstico con el Ti. En el caso del empleo del ciclohexilmetildimetoxisilano con el diéter, podría considerarse que

su presencia es similar a la situación cuando hay un exceso del DE, que actuaría como veneno sobre ambos centros: iso-específicos y no iso-específicos [11, 18, 26] y reduce de esta manera el número de sitios activos y, por consiguiente, la actividad. En tal sentido, se puede concluir que desde el punto de vista de la actividad el diéter y el ciclohexilmetildimetoxisilano, al menos en la relación a que se usaron, no forman un par adecuado para la polimerización de propileno.

Los cambios en la isotacticidad están directamente relacionados con el grado de cristalinidad, X, que afecta directamente las propiedades mecánicas del polímero, tales como su rigidez, tenacidad y dureza. El PP obtenido con el catalizador A presentó bajo grado de cristalinidad (29%), debido a su bajo I.I. (73%); en presencia del DE este catalizador elevó el grado de cristalinidad del polímero en cerca de 33%, mientras que el catalizador B no produjo cambios, dados sus elevados I.I., con o sin DE.

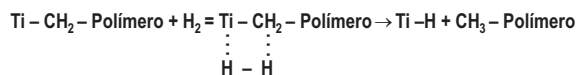
La masa molar fue otro parámetro que sufrió cambios con la presencia del DE, en particular con el catalizador A para ambas condiciones. Debido a que el DI es removido por el cocatalizador, se produce PP de bajos I.I. y masa molar, lo que confirma que las reacciones de transferencia de cadena con hidrógeno son más permisibles en los sitios libres de donadores [17, 27]. Esta afirmación es válida, ya que en estudios de fraccionamiento se ha encontrado que las cadenas de PP con secuencias de baja isotacticidad tienen también baja masa molar [8, 17, 27]. Al contrario, al estar presente el DE se bloquean los sitios no estereoespecíficos, la inserción del propileno es casi exclusivamente hacia los centros activos estereoespecíficos, se favorece el crecimiento de las cadenas isotácticas de PP y se reducen las reacciones de transferencia de cadena por el hidrógeno; en consecuencia, se incrementan las masas molares [17, 24-27].

Se ha reportado [5, 8, 28, 29], que los DE afectan fuertemente el comportamiento de los catalizadores respecto a su respuesta a la presencia de hidrógeno como agente de transferencia de cadena para regular la masa molar del polipropileno en los procesos industriales. La transferencia de cadena con hidrógeno llega a ser menos efectiva en la presencia de silanos con sustituyentes alquilo voluminosos [5]. Se ha re-

portado que hay una correlación entre la respuesta del hidrógeno y la isoespecificidad de los centros activos [27].

En el catalizador B el diéter no fue removido por el cocatalizador, ni tampoco fue sustituido por el silano; la polimerización ocurrió preferencialmente sobre sitios activos isoespecíficos en ambos casos, sin y con DE, obteniéndose altos I.I. y las masas molares no sufrieron cambios, lo que indica que las reacciones de transferencia de cadena con el hidrógeno fueron controladas por la existencia de los sitios isoespecíficos. De acuerdo a Terano *et al.* [28, 29], los sitios no específicos tienen menos impedimento estérico y así son mucho más fácilmente sujetos a desactivación y transformación en comparación con los sitios isoespecíficos. Estos autores han demostrado que existe una correlación directa entre la desactivación de los centros activos para la polimerización de propileno, producto de la sobre re-

ducción de las especies de Ti activadas por el $AlEt_3$, y la formación de sitios de disociación de H_2 para la transferencia de cadena, cuyo mecanismo químico se visualiza por la siguiente reacción [30]:



La temperatura de fusión, T_f , propia del polipropileno isotáctico, no presentó cambios significativos.

Otros parámetros, como el IF, la DA, el AR, la FP y DTP, que se determinaron debido al gran interés industrial que tienen desde el punto de vista del transporte y el procesamiento del polímero, aparecen en las Tablas 2 y 3.

El índice de fluidez, que está directamente relacionado con la masa molar, para el PP obteni-

Tabla 2
Propiedades de transporte de los polipropilenos obtenidos

Condición	Sin prepolimerizar				Prepolimerizado				Valor óptimo
	A	A/C	B	B/C	A	A/C	B	B/C	
IF (g/10 min)	>100	9,9±0,4	19,1±0,9	18,9±1,1	>100	11,2±1	18,9±0,9	18,6±0,8	8,8-13
DA·10 ² (g/mL)	-	36±1	36±2	32±1	-	43±4	47±1	43±1	≈48
AR (°)	-	34±1	35±1	33±1	-	30±1	29±1	31±1	>35
FP (s)	-	6,7±0,2	6,2±0,1	6,1±0,1	-	6,1±0,2	5,9±0,1	6,2±0,4	6-8

Tabla 3
Distribución de tamaño de partícula para los polipropilenos

Condición	Sin prepolimerizar				Prepolimerizado				Valor óptimo
	A	A/C	B	B/C	A	A/C	B	B/C	
Catalizador/ Tamiz (µm)									
850	-				-				
500	-	71,75	90,92	74,85	-	81,11	98,68	87,94	>90
354	-				-				
250	-	17,70	5,28	15,04	-	10,33	1,24	8,01	-
177	-	7,71	1,92	6,18	-	3,89	0,06	2,51	-
105	-	2,62	1,39	3,37	-	2,83	0,01	0,85	-
<105	-	0,43	0,49	0,57	-	1,85	0	0,70	-

do con el catalizador A sufrió una reducción de aproximadamente 10 veces, como consecuencia de la presencia del DE, ubicándolo en un valor óptimo para su procesamiento; en tanto que el PP obtenido con el catalizador B no tuvo alteraciones, en consonancia con los valores encontrados para su masa molar.

El PP obtenido con el catalizador A, debido a su bajo %X, tomó la forma de una pasta viscosa, blanda y pegajosa, por lo cual no fue posible determinar los otros parámetros tales como DA, AR, FP y DTP. Sin embargo, al ser este catalizador tratado con el DE, como consecuencia del alto I.I. alcanzado, se lograron determinar valores de DA, AR, FP, que están en el rango o cercanos a los valores óptimos aceptados industrialmente. Por otra parte, los PP obtenidos con el catalizador B, con o sin DE, no mostraron variaciones.

En la distribución de tamaño de partícula, DPT, la presencia del donador externo presentó un comportamiento antagónico para los dos catalizadores: mientras que el polipropileno obtenido con el catalizador A pasó de ser una pasta pegajosa a un polvo con cerca del 72% de granos en el rango de 850-354 μ m, en el obtenido con el catalizador B ocurrió una reducción desde 91% al 75%, en el mismo rango, desviándose del valor óptimo.

Efecto de la prepolimerización

La prepolimerización afectó básicamente la actividad y la morfología del PP, como se evidencia de los resultados mostrados en las Tablas 1-3. La actividad de los catalizadores prepolimerizados, en comparación con los sin prepolimerizar, dependió de la naturaleza de los DI; así, mientras que el catalizador A se desactivó, el catalizador B sin y con DE mejoró en 7% y 60%, respectivamente. En algunos parámetros, tales como %I.I., Mv, T_p , %X e IF, no se operaron cambios significativos en relación al comportamiento con los catalizadores sin prepolimerizar. Sin embargo, la prepolimerización afectó la morfología del polímero, hecho que se reflejó en los cambios en algunas propiedades de transporte, tales como la DA, el AR, la FP y, particularmente, la DTP. En este último parámetro la prepolimerización mejoró ostensiblemente los porcentajes de los granos de mayor tamaño, para las muestras de PP de alto %X, destacándose el valor obtenido

con el catalizador B sin modificar, el cual supera el valor óptimo exigido por la industria.

Las diferencias observadas en las propiedades de transporte y procesamiento de las dos tipos de muestras pueden interpretarse en base a los cambios producidos en la textura del catalizador. Las partículas de catalizadores se conoce forman aglomerados cristalinos [22]. En las etapas iniciales de la polimerización estos aglomerados sufren fragmentación y cada fragmentación es responsable por el crecimiento de una molécula de polímero. La rápida y extensa fragmentación durante la polimerización produce granos de catalizadores de diferente tamaño y forma, mientras que la lenta etapa de prepolimerización favorece la generación de aglomerados con una distribución uniforme de tamaño de granos, los cuales son adicionalmente estabilizados con una fina capa de prepolímero [22]. Esto le confiere a los granos de catalizador mayor resistencia mecánica y mejor exposición de los centros activos durante la polimerización, lo que permite obtener material polimérico de mayor tamaño de granos, uniformemente distribuidos, de forma esférica predominantemente, a través del llamado efecto réplica [31]. Como beneficios adicionales de la prepolimerización, la obtención de material polimérico con distribución de tamaño uniforme y de forma esférica le confiere una morfología que permite incrementar la capacidad plastificante del material, mejor adsorción de estabilizantes y colorantes, debido a la alta área superficial y porosidad del grano de polímero.

Conclusiones

Al comparar los resultados obtenidos con ambos sistemas catalíticos a las dos condiciones: sin prepolimerizar y prepolimerizados, se puede apreciar que la adición del DE produjo resultados particulares en cada caso. En el catalizador A redujo considerablemente su actividad después de prepolimerizado. En el catalizador B produjo un descenso drástico de la actividad, siendo éste más considerable para el catalizador sin prepolimerizar. Por otro lado, con la adición del DE se observó un considerable incremento del I.I., en el orden de un 25%, para el catalizador A en ambas condiciones, mientras que en el catalizador B, el aumento en la isotacticidad fue relativamente pequeño, de cerca de 3%. El catalizador A produjo

un PP amorfo; al ser tratado con el DE elevó el grado de cristalinidad en un 33%, mientras que el catalizador B no produjo cambios de este parámetro dados sus elevados I.I. con o sin DE. La masa molar del PP obtenido con el catalizador A modificado con el donador externo, sin prepolimerizar o prepolimerizado, se duplicó. En contraste, para el catalizador B, las masas molares del PP presentaron valores intermedios, con un ligero incremento para los catalizadores prepolimerizados, sin ser afectados por la presencia del DE. La prepolimerización afectó la morfología del polímero a través de los cambios en algunos parámetros, tales como la DA, el AR, la FP y, particularmente, la DTP.

Agradecimiento

Los autores agradecen la colaboración de la empresa Polipropileno de Venezuela, Propilven S.A., en cuyos laboratorios se realizó el trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. Busico V., Corradini P., De Martino L., Proto A., Savino V., Albizzati E.: "Polymerization of propene in the presence of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts, 1 The role of ethyl benzoate as "internal" and "external" base. *Makromol. Chem.*, 186 (1985) 1279-1288.
2. Kang K-S., Ok M-A., Ihm S-K.: "Effect of Internal Lewis Bases on Recrystallized $MgCl_2$ - $TiCl_4$ Catalysts for Polypropylene". *J. of Applied Polymer Sci.*, Vol. 40, (1990) 1303-1311.
3. Spitz R., Bobichon C., Guyot A.: "Synthesis of polypropylene with improved $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts, including silane compounds as external bases". *Makromol. Chem.*, 190, (1989) 707-716.
4. Noristi L., Barbé P. C., Baruzzi G.: "Effect of the internal/external donor pair in high-yield catalysts for propylene polymerization". *Makromol. Chem.* 192, (1991) 1115-1127.
5. Proto A., Oliva L., Pellechia C, Sivak A. and Cullo L.: "Isotactic-Specific Polymerization of Propene with Supported Catalysts in the Presence of Different Modifiers". *Macromolecules*, 23 (1990) 2904-2907.
6. Busico V., Corradini P., De Martino L., Graziano F., Iadicco A.: "Propene polymerization in the presence of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts, 4^a) Effect of Lewis bases on polymer stereochemistry". *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 49-57.
7. Härkönen M., Seppälä J.V.: "External silane donors in Ziegler-Natta catalysis. An approach to the optimum structure of the donor". *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 2857-2863.
8. Chadwick J. C.: "Effects of Electron Donors in Super High Activity Catalysts for Polypropylene". Paper presented at the 40 years Ziegler catalysts, Friburg, Germany, (1993) 427-439.
9. Sacchi M. C., Fan Z-Q., Forlini F., Tritto I., Locatelli P.: "Use of different alkoxy silanes as external donors in $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts to obtain propene/1-butene copolymers with different microstructure". *Makromol. Chem. Phys.*, 195 (1994) 2805-2816.
10. Härkönen M., Seppälä J. V., Chujo R. and Kogure Y.: "External silane donors in Ziegler-Natta catalysis: a two-site model simulation of the effects of various alkoxy silane compounds". *Polymer*, Vol. 36, No. 7 (1995) 1499-1505.
11. Sacchi M. C., Forlini F., Tritto I., Locatelli P., Morini G., Noristi L. and Albizzati E.: "Polymerization Stereochemistry with Ziegler-Natta Catalysts Containing Dialkylpropane Diethers: A Tool for Understanding Internal/External Donor Relationships". *Macromolecules*, 29, (1996) 3341-3345.
12. Iiskola E., Pelkonen A., Kakkonen H. J., Pursiainen J., Pakkanen T. A.: "A novel $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts composition: stereospecific polymerization of propene without external donor". *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 14 (1993) 133-137.
13. Albizzati E., Giannini U., Morini G., Galimberti M., Barino L. and Scordamaglia R.: "Recent advances in propylene polymerization with $MgCl_2$ supported catalysts". *Macromol. Symp.* 89, (1995) 73-89.

14. Toto M., Morini G., Guerra G., Corradini P. and Cavallo L.: "Influence of 1,3-Diethers on the Stereospecificity of Propene Polymerization by Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Theoretical Investigation on Their Adsorption on (110) and (100) Lateral Cuts of MgCl₂ Platelets". *Macromolecules*, 33 (2000) 1134-1140.
15. Ikeuchi H., Yano T., Ikai S., Sato H., Yamashita J.: "Study on aminosilane compounds as external electron donors in isospecific propylene polymerization". *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193, (2003) 207-215.
16. Gao M., Liu H., Wang J., Li C., Ma J., Wei G.: "Novel MgCl₂- supported catalyst containing diol dibenzoate donor for propylene polymerization". *Polymer*, 45, (2004) 2175-2180.
17. Virkkunen V.: "Polymerisation of Propene with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst-Active Sites and Corresponding Polypropylene Structures". Academic Dissertation, University of Helsinki., Finland, (2005).
18. Ma Z., Wang L., Wang W., Feng L., Gu X.: "Study of Propylene Polymerization Catalyzed by a Spherical MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst System: The Effect of External Donors". *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 95, (2005), 738-742.
19. Batt-Coutrot D., Wolf V., Malinge J., Saudemont T., Grison C., Coutrot P.: "Study of Dimethoxysilacycloalcanes as External Donors in Ziegler-Natta Stereospecific Propylene Polymerisation". *Polymer Bulletin*, 54 (2005) 377-385.
20. Tanase S., Katayama K., Yabunouchi N., Sadashima T., Tomotsu N., Ishihara N.: "Design of novel malonates as internal donors for MgCl₂-supported TiCl₄ type polypropylene catalyst and their mechanistic aspects, Part I". *J. of Macromolecular Catalysis A: Chemical*, 273 (2007) 211-217.
21. Kahraman R., Erdogan M., Bilgic T.: "Polymerization of Propylene Using a Prepolymerized High-Active Ziegler-Natta Catalyst. I. Kinetic Studies." *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 60, (1996) 333-342.
22. Czaja K., Król B. "Two-step polymerization of propylene over MgCl₂-supported titanium catalyst", *Macromol. Chem. Phys.*, 199, (1998) 451-455.
23. Chu K-J., Soares J. B. P., Penlidis A., Ihm S-K.: "Effect of prepolymerization and hydrogen pressure on the microstructure of ethylene/1-hexene copolymers made with MgCl₂-supported TiCl₃ catalysts". *European Polymer Journal*, 36 (2000) 3-11.
24. Pater J. T. M., Weickert G., Van Swaaij W.P.M.: "Polymerization of liquid propylene with a 4th generation Ziegler-Natta catalyst -influence of temperature, hydrogen and monomer concentration and prepolymerization method on polymerization kinetics". *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 3461-3477.
25. Chadwick J. C., Miedema A., Sudmeijer O.: "Hydrogen activation in propene polymerization with MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts: the effect of the external donor". *Macromol. Chem. Phys.*, 195 (1994) 167-172.
26. Samson J. J. C., Bosman P. J., Weickert G. and Westerterp K. R.: "Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst. Influence of Hydrogen, Cocatalyst and Electron Donor on the Reaction Kinetics". *J. of Polymer Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37 (1999) 219-232.
27. Garoff T., Virkkunen V., Jääskeläinen P., Vestberg T.: "A qualitative model for polymerization of propylene with a MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalyst. *European Polymer J.*, 39 (2003) 1679-1685.
28. Liu B., Nitta T., Nakatani H. and Terano M. : "Specific roles of Al-Alkyl Cocatalyst in the Origin of Isospecificity of Active Sites on Donor-Free TiCl₄/MgCl₂ Ziegler-Natta Catalyst". *Macromol Chem. Phys.* 203, No 17 (2002) 2412-2421.
29. Liu B., Murayama N. and Terano M.: "Transformation of polymerization sites into hydrogen dissociation sites on propylene polymerization catalyst induced by the reaction with Al-alkyl cocatalyst". *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, (2005) 2382-2388.
30. Kissin Y., Rishina L., Vizen E.: "Hydrogen Effects in Propylene Polymerization Reactions

-
- with Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts. II. Mechanism of the chain-transfer reaction. *J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.*, Vol. 40 (2002) 1899-1911.
31. Muñoz-Escalona A., Garcia H. and Albornoz A.: "Morphological characterization of Ziegler-Natta catalysts and nascent polymers" *J. Appl. Polym. Sci.* 34 (1987) 977-989.
- Recibido el 20 de Octubre de 2008
En forma revisada el 25 de Mayo de 2009