



**CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA,
PROPIEDADES Y APLICACIONES**



CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA, PROPIEDADES Y APLICACIONES

Fidel R. Muñoz Pinto

Grupo de Polímeros, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes

VI Escuela Venezolana
para la Enseñanza de la **Química**
Mérida, del 05 al 10 de Diciembre de 2004

VI ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Edición 2004

El libro ***Catalizadores Ziegler-Natta, Propiedades Y Aplicaciones***, fue escrito especialmente como material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la *VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química*. La *Escuela* es un programa organizado por CELCIEC-ULA, diseñada en base a Cursos de Actualización dirigidos a los docentes de Química de la Educación Básica, Media y Diversificada.

Evaluación de la edición: Bernardo Fontal, Ricardo Contreras

Comité organizador del VI Encuentro con la Química:

Bernardo Fontal, Fernando Bellandi,
Marisela Reyes, Ricardo Contreras

Autor: Fidel R. Muñoz Pinto

E-mail: fidelmun@ula.ve

Portada: Yanelly Gavidia

Diseño y diagramación: Smart Service C.A.

Se autoriza la reproducción parcial y total de esta obra, únicamente para fines de enseñanza, respetando los créditos del VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química y de los autores.

Derechos reservados © 2004, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela. Tlf.: +58 274 2401380, Fax: +58 274 2401286, E-mail: escueladequimica@hotmail.com

Hecho en Venezuela
Depósito legal:
LF23720045403208

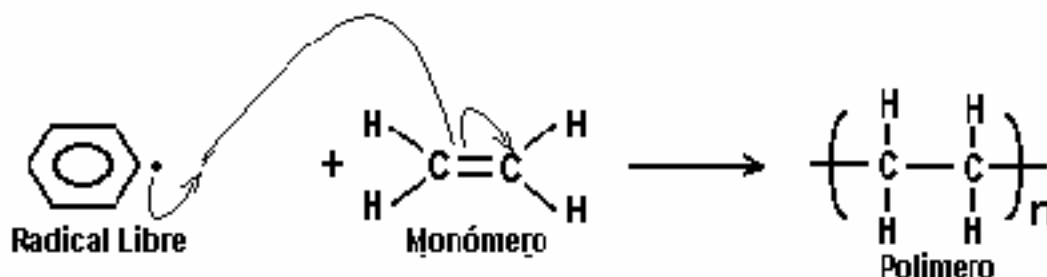
CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA, PROPIEDADES Y APLICACIONES

INTRODUCCIÓN

Hoy en día los polímeros resultan unos de los materiales mas importantes en nuestra vida moderna, ya que ellos han desplazado en la mayoría de los casos al metal, madera, vidrio, concreto etc. Dependiendo de la forma de polimerización, los polímeros se dividen fundamentalmente en dos grandes grupos: Polímeros de condensación, si la reacción se lleva a cabo por condensación entre moléculas polifuncionales y polímeros de adición, si la reacción procede por adición a un doble enlace. En este trabajo enfocaremos un mayor a los polímeros de adición, debido a que dentro de este grupo se encuentra el mecanismo de preparación a través de catalizadores Ziegler-Natta.

Los polímeros de adición se pueden preparar a través de los siguientes mecanismos:
a.- Vía radicales libres: La polimerización tiene lugar por la apertura del doble enlace, originado por un radical libre previamente formado.

Ejemplo:



b.- Vía Iónica, Hay que distinguir dos tipos:

b.1.- Aniónica: Aquí la apertura del doble enlace la origina un anión, es decir un ion con carga eléctrica negativa.

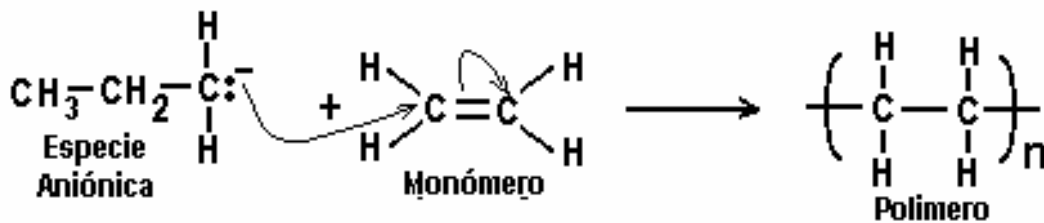


Figura 2.- Reacción de Polimerización Vía Iónica

b.2.- Catiónica: Aquí la apertura del doble enlace la origina un catión, es decir un ion con carga eléctrica positiva

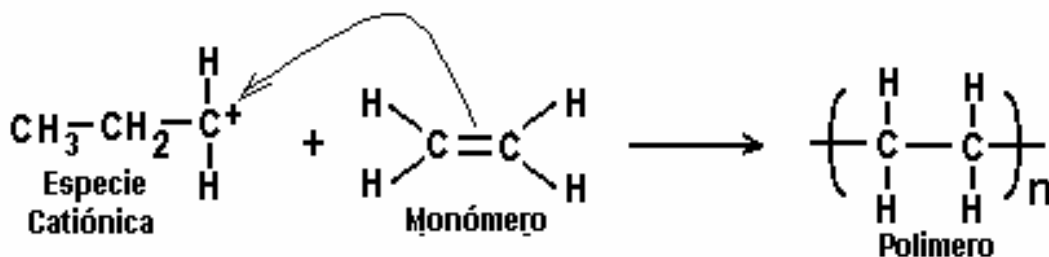


Figura 3.- Reacción de Polimerización Vía Catiónica

c.- **Vía Coordinación:** Esta polimerización se realiza usando catalizadores homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores que generalmente se utilizan en este tipo de polimerización son los llamados Ziegler-Natta.

Los Catalizadores heterogéneos tipo Ziegler-Natta, los estudiaremos en detalles mas adelante, dado que son el tema central de este trabajo.

CÓMO NACEN LOS CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA?

En 1953, mientras el químico alemán Karl Ziegler, en el instituto Max Planck de Alemania, realizaba una investigación básica sobre las reacciones de compuestos que contienen enlaces de carbono y aluminio, descubrió que al añadir sales de determinados tipos de metales como el titanio o el circonio a estos compuestos, se

convertían en "catalizadores" (sustancias que aceleran las reacciones químicas) de gran actividad para la polimerización del etileno en condiciones relativamente suaves. Además, los polímeros formados mediante este método presentaban cadenas más largas y lineales, por lo que sus propiedades, tales como la resistencia, dureza e inercia química, eran significativamente superiores, y resultaban de gran utilidad para numerosas aplicaciones.

Basándose en el descubrimiento de Ziegler, el químico italiano Giulio Natta, del Instituto politécnico de Milán, demostró que catalizadores similares resultaban eficaces en la polimerización del propileno.

Los catalizadores tipo Ziegler-Natta, permitían conseguir un excelente control de las estructuras y la longitud de la cadena de los polímeros de propileno resultantes y, en consecuencia, de sus propiedades. Entre otros logros notorios relacionados con este tipo de catalizadores se incluyen la síntesis de un polímero idéntico al caucho natural.

Casi inmediatamente se desarrollaron aplicaciones industriales de los catalizadores de Ziegler-Natta, que continuaron ampliándose mediante varios perfeccionamientos posteriores. Hoy en día, el polietileno producido con la ayuda de estos catalizadores constituye el material plástico de mayor volumen junto con el polipropileno y representa alrededor de la mitad de la producción actual anual de 4.000 millones de kilogramos de plásticos y resinas de Estados Unidos. El uso del polietileno y el polipropileno abarca prácticamente todos los sectores de la industria y la vida cotidiana, entre los que se incluyen materiales de construcción, envases, juguetes, productos deportivos, aparatos electrónicos, textiles, alfombras y productos médicos. En muchas de estas aplicaciones, los polímeros sustituyen a otras sustancias.



CATALIZADORES DE COORDINACIÓN

La producción a gran escala de poliolefinas está estrechamente vinculada con el desarrollo de catalizadores de coordinación, caracterizados por su elevada actividad y bajo costo, aunque se conocen varios sistemas catalíticos para la obtención de estos polímeros los del tipo Ziegler-Natta soportados, se han convertido en los materiales con mayor rentabilidad en la industria.

A continuación se mencionan los catalizadores de coordinación mas importantes, utilizados en las polimerizaciones de las alfa olefinas:

- 1.- Catalizadores Indiana, son una mezcla de cobalto y níquel soportado sobre carbón activado.
- 2.- Catalizadores Phillips, están compuestos por óxidos de metales de transición (Cr, Mo) disperso en un soporte como alúmina, sílica, óxido de circonio o de titanio.
- 3.- Catalizadores Ziegler-Natta, son mezclas de sal de un metal de transición (grupo IV a VIII), generalmente un halogenuro de Ti, V, Cr o Zr, con un componente organometálico (activador o cocatalizador) que suele ser un alquilmetal de los grupos I a III, por lo general Al o Sn.

Aunque estos tres sistemas han sido ampliamente utilizados en la industria, en la actualidad la de mayor demanda son los catalizadores Ziegler-Natta, el cual es el tema central de este trabajo, por lo que se estudiarán con mayor detalle. Una forma de obtener un catalizador Z-N activado consiste en mezclar la sal del halogenuro con un compuesto organometálico en un solvente inerte, lo cual puede conducir a dos tipos de sistemas: homogéneos si ambos componentes se disuelven en su totalidad en el solvente utilizado o heterogéneos si tanto la sal como el alquilmetal no se disuelven, formando una dispersión heterogénea o una pasta, se esté usando o no un soporte. En la tabla 1 se muestran los sistemas catalíticos Z-N mas comunes.

Tabla 1.- Catalizadores Ziegler-Natta mas comunes.

SISTEMA	HALOGENURO METÁLICO	ALQUILMETAL	SOPORTE
Homogéneo	VCl_4	$AlCIR_2$	
	VCl_4	$Sn(C_6H_5)_4$	
	$Ti Cl(C_2H_5)_2$	$Al(CH_3)_3$	
Heterogéneo	$TiCl_4$	$Al(C_2H_5)_3$	$MgCl_2$
	$TiCl_3$	$Al(C_2H_5)_2Cl$	
	VCl_3	AlR_3	

Como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores Z-N se clasifican por generación, siendo la tercera la mas estudiada, modificada y utilizada en los últimos veinte años, una de las modificaciones mas interesantes que se ha desarrollado en estos sistemas es la introducción de una o mas bases de Lewis como donadores de electrones, si este es agregado antes de introducir la sal del metal (Ti, V, Zr, etc), recibe el nombre de donador interno, pero si es adicionado después del cocatalizador (alquil metal) se conoce como donador externo, en el primer caso algunos autores⁽⁶⁾ sostienen que los donadores internos pueden influenciar la selectividad a través de un mecanismo muy similar al aceptado para el donador externo, el cual consiste en la coordinación fuerte y de forma irreversible en aquellos sitios activos no selectivos, conociéndose este proceso, como un envenenamiento selectivo de los sitios no estereoespecíficos o centros atácticos, Chien y Wv⁽⁷⁾ han concluido que el donador externo es sólo un precursor proactivante de la selectividad, siendo el complejo formado entre el alquilmetal el verdadero responsable del efecto sobre la selectividad, en la siguiente figura se muestra este fenómeno.

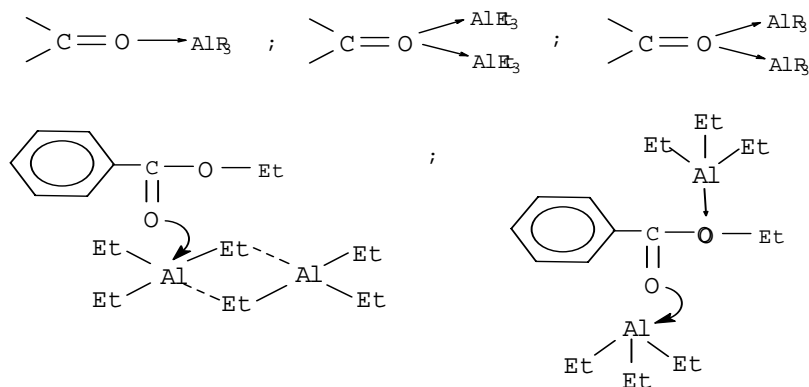
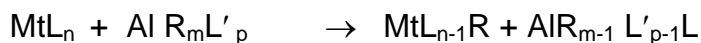


Figura 4.- Tipos de coordinación posibles entre el donador y el alquilaluminio.

El desarrollo de la catálisis heterogénea Ziegler-Natta (Z-N), para la síntesis de poliolefinas y en particular la del polipropileno isotáctico, se describen en términos de número de “generación” de catalizadores, caracterizado por ejemplo por el incremento en la actividad por ordenes de magnitud y por diferentes grado de complejidad química. El catalizador estereoespecífico más activo de la primera generación producía 5,0 Kg. de polipropileno (pp) por gramo de titanio (Ti), con un índice de isotacticidad de 90%, expresado como % en peso de polímero insoluble en n-heptano en ebullición, este catalizador está constituido por compuestos de tricloruro de titanio y alquilaluminio y consiste de una solución sólida de $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$, conteniendo $TiCl_3$ en forma de δ -cristalino y $Al(Et)_2Cl$ como el cocatalizador iniciador. (las modificaciones α y γ del $TiCl_3$ son menos activas, en tanto que la forma β casi no es estereoespecífica).

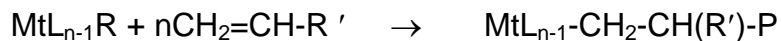
Los pasos principales del proceso de polimerización con catalizadores Z-N, son mostrado a continuación:

1.- Reacción entre el metal de transición (Mt) y el cocatalizador alquilaluminio, el cual forma los sitios activos Mt-C.



donde, R es el grupo alquil saturado, L y L' son los ligandos (ej. átomos de halógenos), $m + p = 3$ y usualmente $n=3$.

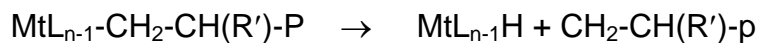
2.- Crecimiento de cadena por adición de la molécula de monómero al sitio activo MtL_nR .



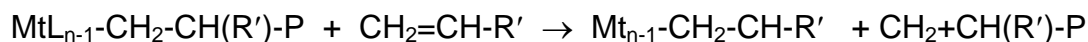
donde, P representa el crecimiento de la cadena del polímero.

3.- Terminación de la reacción. Las cuatro maneras más comunes de terminar estas reacciones son mostradas a continuación:

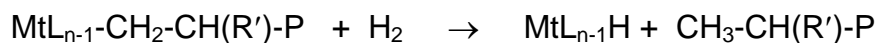
3.1 Terminación por abstracción de un β hidrógeno:



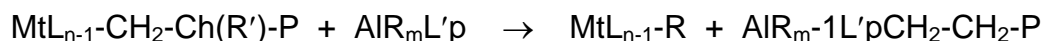
3.2 Terminación por transferencia del monómero:



3.3 Terminación por tranferencia de hidrógeno:



3.4 Terminación por transferencia del cocatalizador alquilaluminio:





Cualquiera de estas cuatro reacciones de terminación produce un nuevo enlace Mt-hidrógeno o Mt-alquil para propagar la polimerización. Los productos terminales formado son insaturados en 1 y 2 ó saturados en 3 y 4.

La introducción en años más tarde de un tercer componente a estos catalizadores, tal como una base Lewis (éster, éter, amina, etc.), capaces de donar electrones, fue lo que se conoció como la segunda generación de catalizadores Z-N, el cual, son más activos y más estereoespecíficos.

En cualquiera de estos sistemas catalíticos la mayor parte de la sal de titanio no está envuelta directamente en el proceso de la polimerización, ésta se lleva a cabo en los pocos sitios activos localizados sobre la superficie del cristal, en realidad menos del 1,0% de los átomos de titanio toman parte en la reacción de polimerización, en tanto que el resto del titanio es inactivo y queda como residuo en el polímero, el cual es necesario ser removido, es por eso que estos sistemas son considerados catalizadores autosoportados. en la figura 5, se muestra un esquema general de las diferentes etapas del proceso en suspensión (slurry) para la polimerización del propileno, empleando catalizadores de la segunda generación. La preparación del catalizador y las etapas de polimerización estan seguidas por otras etapas, tal como la remoción del catalizador y del polímero atáctico, recuperación del solvente y agentes inhibidores de la polimerización (alcohol), carga de aditivos, (ejemplo: antioxidantes, fotoestabilizadores), preparación de los pellets de pp y por último el tratamiento del agua de desecho.

Una innovación real en la producción de poliolefinas fue la hazaña ocurrida a finales del año 1960, con el desarrollo de los sistemas catalíticos de la tercera generación, el cual introduce la tecnología del sistema soportado. Existen diferentes tipos de soportes basados de compuestos de magnesio tal como $Mg(OH)Cl$, $Mg(OH)_2$, $Mg(OR)_2$, $MgCl_2$, siendo este último el más utilizado, con mejores resultados y estudios (en especial para la polimerización de olefinas particularmente el etileno).

Los catalizadores de esta generación se caracterizan por:

- 1.- Su actividad es alrededor de 55 veces mayor que los catalizadores de la primera generación (5,0 Kg. de pp por g. de Ti). Esta mayor actividad reduce la cantidad de catalizador residual aproximadamente a 2 ppm. este hecho elimina la etapa de desactivación y extracción de residuos de catalizadores.
- 2.- Una elevada estereoselectividad, en la polimerización de polipropileno, obteniéndose entre 95 - 98 % de la fracción isotáctica, dependiendo del donante interno usado.
- 3.- Los donantes de electrones favorecen tanto la selectividad como la capacidad de regulación de la distribución del peso molecular.

El avance de estos sistemas catalíticos indujeron al desarrollo de un simple y económico proceso para polimerizar etileno y propileno, sin embargo, esto no quiere decir que las investigaciones en esta área han terminado, por el contrario esto es sólo la culminación de la primera fase. Nuevos y más sofisticados requerimientos son constantemente exigidos al sistema, así como, el control de la estructura molecular del polímero (distribución del peso molecular, grado de ramificación, etc.), de sus propiedades morfológicas (tamaño y distribución del polvo) y de posibles reacciones de copolimerización. Estas exigencias motivaron mejoras en los sistemas de tercera generación produciéndose los llamados catalizadores de tercera generación de super alta actividad (SHAC por sus siglas en inglés), estos catalizadores poseen las siguientes ventajas:

- 1.- Una actividad catalítica entre 500 y 1000 Kg. por g. de Ti, (un sistema desarrollado por Shell puede producir hasta 2000 Kg por g. de Ti y según sus productores poseen un solo tipo de sitio activo).
- 2.- La selectividad para la producción de polipropileno isotáctico es entre 95 y 98%.
- 3.- Con estos sistemas existe un muy buen control del tamaño de partícula del polvo, y de su distribución (depende de tamaño de partícula del catalizador y la velocidad de polimerización), la cual es una réplica de la distribución del tamaño de la partícula



del catalizador por un factor aproximado de 20. Esta propiedad permite eliminar la etapa de peletización en la planta.

4.- La buena porosidad del gránulo formado permite una buena incorporación al polímero de aditivos y estabilizantes.

5.- El efecto sobre la actividad producido por la incorporación del polímero al catalizador, aparentemente ocasionado al vencer el complejo catalítico, la primera etapa del ciclo formándose la especie activada y catalíticamente activa. Este efecto es aprovechado en los nuevos procesos, adicionando una etapa de polimerización en donde se incorpora el catalizador a un prepolímero muy bien difundido o mezclado, pudiendo así obtener una muy buena distribución (casi homogénea) del catalizador sobre el material polímero.

No hay duda que los sistemas catalíticos de la tercera generación son altamente y seguirán siendo por algunos años, los sistemas del tipo Ziegler-Natta más utilizados comercialmente para la producción de olefinas (PP, PEAD y PELBD). En las tablas N°- 2 y 3 se muestran los sistemas, empresas y número de patente de los procesos comercialmente más importantes desarrollados entre 1968 y 1987 nótese que la mayor parte de los sistemas desarrollados entre 1975 y 1978 fueron compuestos de $TiCl_4$ soportado sobre $MgCl_2$ y tratados con un donante y el AlR_3 mientras que la mayoría de los sistemas que utilizan un hidroxialquilo de magnesio [$Mg(OR)_2$] como soporte del $TiCl_4$ más AlR_3 y un donante fueron desarrolladas entre el '84 y 85' y ha sido utilizado principalmente para la obtención de polipropileno.

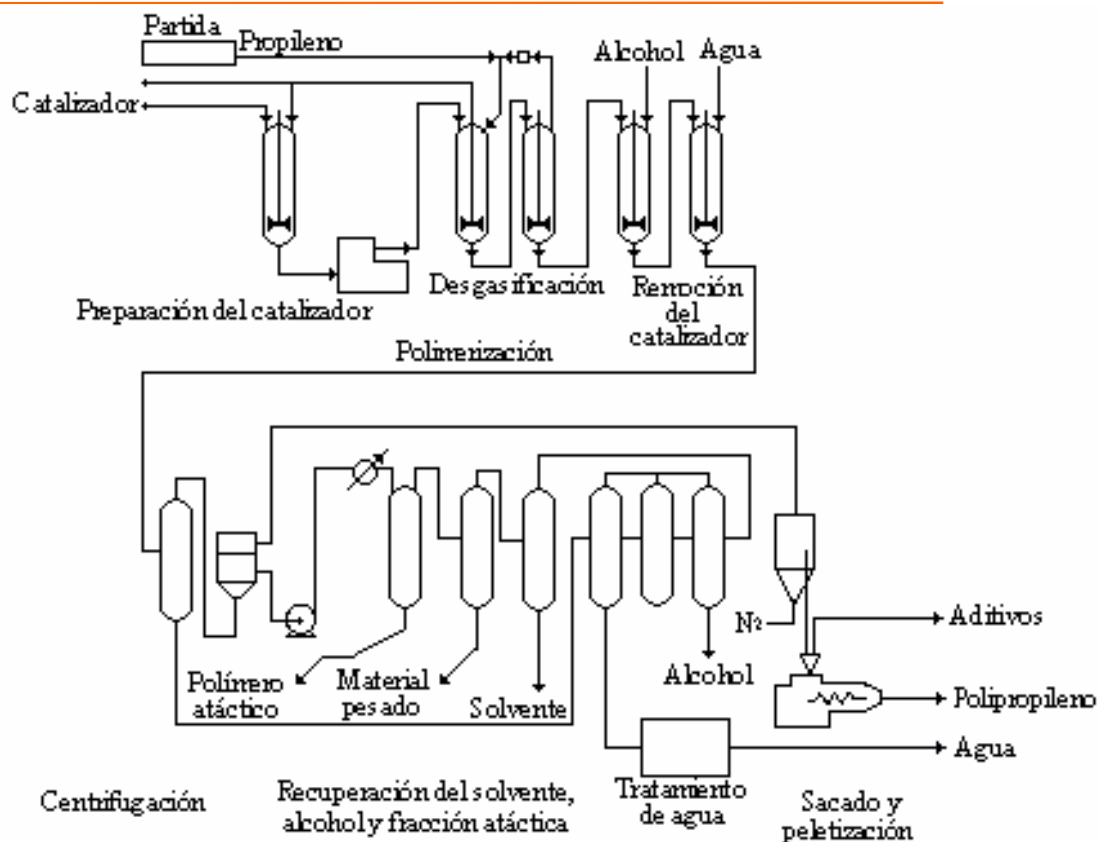


Tabla N°- 2.- Algunos sistemas catalíticos de la 3^{era} generación soportados sobre $MgCl_2$, usados comercialmente.

EMPRESA	SISTEMA CATALÍTICO	N° DE PATENTE (AÑO)
Phillips Petroleum Co.	$MgCl_2$ Molido con el complejo $TiCl_4$ y EB tartado con $AlEt_3$ + etil anisato.	Belg. 843224 (1975)
Montedison Spa	$MgCl_2$ molido con el complejo de $TiCl_4$ y EB, tratado con $AlEt_3$ + MpT.	Belg. 845593 (1975)
Mitsui Petroleum Ind. KK	$Mg(OPh)_2$ molido con EB, tratado con $TiCl_4$ y usado con $AlEt_3$ + MpT.	Belg. 856189 (1976)
Mitsui Petroleum Ind. KK	$Mg(OPh)_2$ molido con EB, tratado con $TiCl_4$ y usado con $AlEt_3$ + MpT.	Belg. 856189 (1976)



Mitsui Toualsu Chen Inc.	MgCl ₂ molido con AlCl ₃ y EB, tratado con TiCl ₄ , usado con AlEt ₃ .	Ger. 2734652 (1976)
Mitsui Petroleum Ind. KK	MgCl ₂ molido con el complejo de TiCl ₄ , EB, tratado con TiCl ₄ , usado con (Me ₃ SiCH ₂) ₂ AlEt	Eur. 4739 (1978)
Exxon Res. and Eng. Co.	MgCl ₂ molido con el complejo de TiCl ₄ , EB tratado con TiCl ₄ usado con (Me ₃ SiCH ₂) ₂ AlEt ₃ .	Eur. 4739 (1978)
BASF AG	Mg(Et) ₂ molido con Ph SOCl; tratado con TiCl ₄ usado con AlEt ₃ y EA.	Ger. 2831830 (1978)
Montedison Spa	MgO tratado con SOCl ₂ ; producto tratado con EB y EtOH y con TiCl ₄	Belg. 875494 (1978)

EB = etil benzoato, EA = etil anisato, MpT = metil p-toluato.

Tabla N°- 3.- algunos sistemas catalíticos sobre Mg(OR)₂ utilizados comercialmente.

EMPRESA	SISTEMA CATALÍTICO	N° DE PATENTE (AÑO)
Hoechst AG.	Haluro de metal de transición tratado con Mg(OR) ₂ , etc.	Belg. 737778 (1968), US 3644318 (1968)
Solvay & Cie.	Haluro de metal de transición tratado con Mg(OR) ₂ , etc.	Belg. 743325 (1969)
Hoechst AG.	Compuestos de metales de transición tratado con Mg(OR) ₂ , y un haluro ácido etc.	Belg. 780530 (1971)
Hoechst AG.	Ti(OPr) ₄ + Mg(OEt) ₂ + SiCl ₄ .	Br. 1357474 (1974)
Hoechst AG.	TiCl ₄ + AlEt ₂ + THF, etc.	Ger. 3231031 (1984)

Existe una gran controversia con respecto si existe o no una cuarta y quinta generación de catalizadores Z-N, muchos autores sostienen que en el campo de los catalizadores heterogéneos para reacciones por coordinación no se ha avanzado más allá de tercera generación, así pues, lo que algunos investigadores del área identifican como cuarta generación, está basada en la innovación planteada en lo relativo al soporte, tipos de donantes y utilización de compuestos como estabilizantes dentro del sistema catalítico, pero estos catalizadores son derivados de la tercera generación y deberían estar clasificados dentro de ésta. Una buena cantidad de autores han clasificado a los catalizadores homogéneos para la polimerización de olefinas como quinta generación, pero estos sistemas han sido poco explorados industrialmente, sin embargo otros estudiosos del tema consireran que tales sistemas deberían estar agrupados con los llamados catalizadores Ziegler-Natta homogéneos, identificados así por estar constituido por complejos solubles en el solvente usado como medio de reacción.

AVANCES CIENTÍFICOS – TECNOLÓGICOS

Aunque la polimerización de las olefinas con los catalizadores Z-N, se llevan a cabo por adición al doble enlace, ésta ocurre sin la participación de radicales libres, por lo que tienen mecanismos extremadamente distintos; estos tipos de reacciones son llamados polimerización coordinativa o estereoespecífica, pero por lo general se le conoce como polimerización de Ziegler-Natta, por este hecho ambos investigadores Kart Ziegler (Alemania) y Giulio Natta (Italia), en el año 1963, la Academia de la Ciencias de Estocolmo les otorgó el premio nobel de Química.

El etileno se ha polimerizado a temperaturas y presión relativamente bajas, usando un catalizador de óxido de aluminio-molibdeno, que requiere activación ocasional con hidrógeno (Phillips Petroleum), sin embargo cuando se dispersa en un hidrocarburo alifático trietilaluminio y tetracloruro de titanio (Ziegler-Natta, en las figuras 6.a y 6.b, se muestran las formas de como estos componente podrían estar unido.), el etileno polimeriza rápidamente a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Tanto el



proceso Phillips como el Ziegler producen un polímero de muy alto peso molecular con propiedades físicas excepcionales.

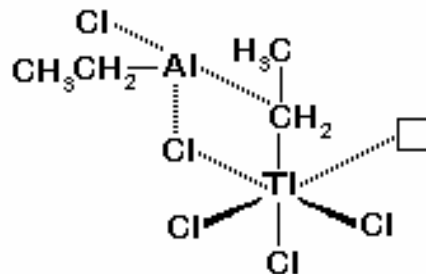


Figura 6.a.- Forma bimetalica de un catalizador Ziegler-Natta.

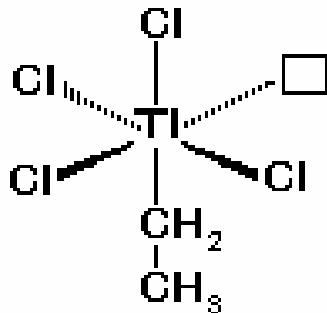


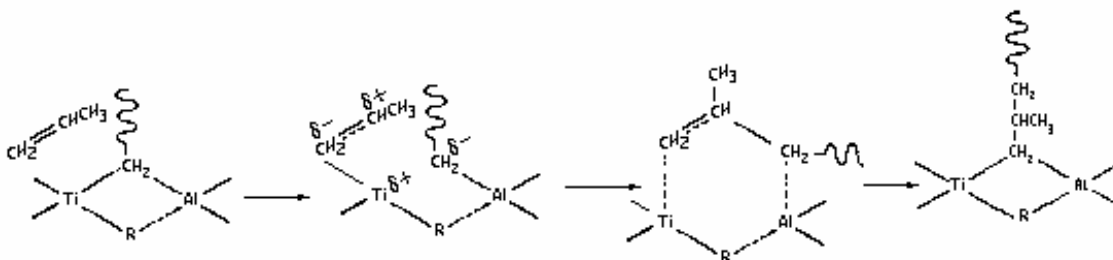
Figura 6.b.- Forma monometalica de un catalizador Ziegler-Natta.

donde, indica un orbital vacío octaédrico del titanio.

Las características inusitadas de estas reacciones indican que no se deben a simples mecanismos aniónicos, catiónicos o radicales. Se cree que estos catalizadores actúan coordinándose con las moléculas del alqueno de una manera parecida a como funcionan los catalizadores de hidrogenación frente a las olefinas, pero el mecanismo por el transcurre este tipo de la polimerización no está muy claro todavía, sin embargo, se han propuesto muchos mecanismos posibles para estos tipos de

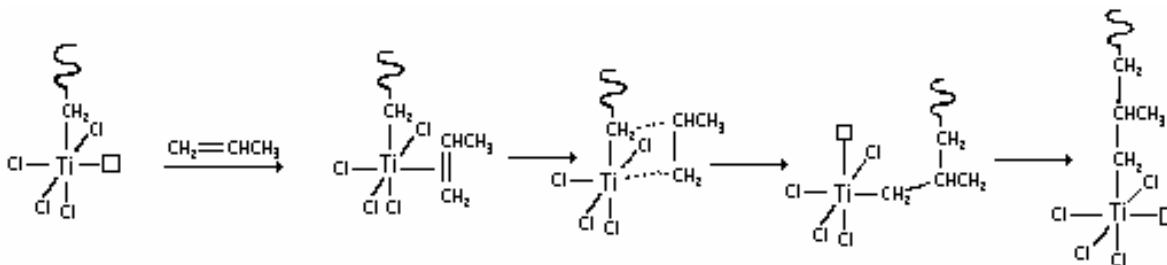
reacciones, por lo que a continuación se muestran dos de ellos, considerados hasta ahora los más probable.

1.- Mecanismo bimetalico.



En este mecanismo inicialmente el monómero se acompleja con el catalizador para luego insertarse en el enlace polarizado Ti-C, del extremo de la cadena que se propaga.

2.- Mecanismo monometalico.



En este mecanismo la primera etapa se forman los centros activos, para luego coordinarse con el monómero a través del orbital vacante del titanio, insertandose posteriormente el resto de la cadena, dando como resultado un polímero de configuración preferiblemente isotáctica. La polimerización del propileno vía Z-N da un material plástico muy útil, con él pueden fabricarse fibras muy durables o puede ser moldeado en una gran variedad de formas, los copolímeros del propileno y etileno obtenido por esta misma vía da un producto de propiedades deseables altamente parecidas a las del caucho; potencialmente son los elastómeros utilizables más baratos que existen.

ESTEREOESPECIFICIDAD.

Partiendo de los estudios de difracción de rayos X realizados al propileno sintetizado vía Z-N; G. Natta y colaboradores encontraron que la mayoría de estos compuestos tenían una regularidad estructural mucho mayor que el resto de los polímeros que hasta ese momento



ellos habían estudiado. Posteriormente extensas investigaciones demostraron que los polímeros de las alfas olefinas pueden presentar estructuras estereoquímicas diversas representadas en la siguiente figura.

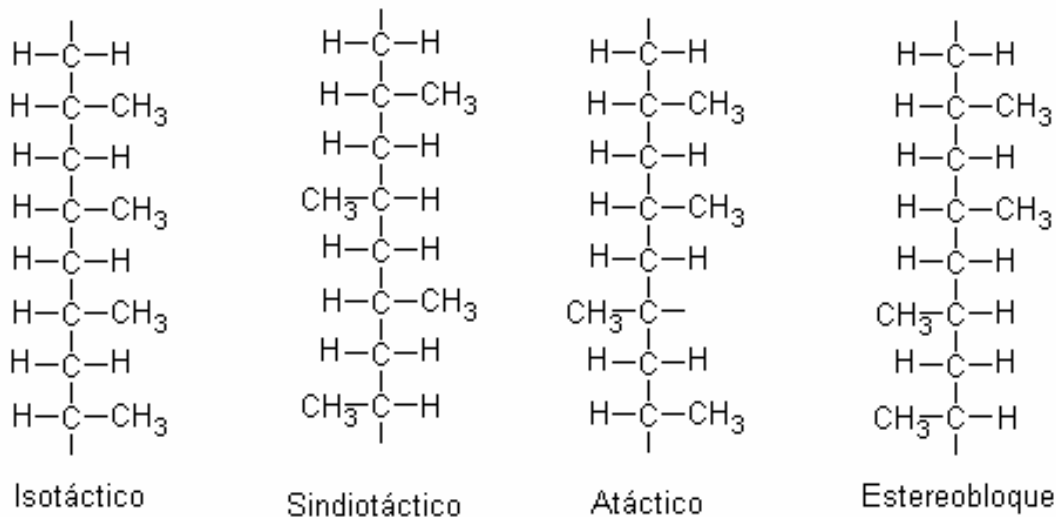


Figura 7.- Representación gráfica de diversos polímeros estereorregulares derivados del propileno

El arreglo en el que todos los grupos $-\text{CH}_3$ se encuentran en el mismo lado de la cadena polímera, se llama " isotáctico", mientras que si los grupos $-\text{CH}_3$ se alternan se llama "sindiotáctico" y cuando los grupos $-\text{CH}_3$ se arreglan al azar se llama "atáctico" o heterotáctico. Existen polímeros que presenta bloques estereorregulares pero de arreglo diferentes, estos polímeros son llamados "polímeros de estereobloques".

El efecto de la estereorregularidad sobre las propiedades físicas del polímero es profundo, por ejemplo el polipropileno ordinario (atáctico) es un material gomoso y suave, mientras que la variedad isotáctica forma fibras que se pueden trenzar e hilar para convertirse en ropa de vestir, entonces no es sorprendente que Natta y Ziegler

se hayan ganado el premio nobel en 1963, por el descubrimiento de los polímeros entereorregulares y el sistema catalítico necesario para prepararlos.

NUEVAS PERSPECTIVAS.

En la polimerización Z-N de olefinas usando catalizadores heterogéneos, hay muchas preguntas básicas que llaman la atención y se abre un futuro muy promisorio para las nuevas investigaciones industriales y académicas, la clave para resolver el problema concerniente al rol del hidrógeno el cual es usado industrialmente durante la polimerización como un regulador de peso molecular de los homo y copolímeros. La capacidad del H_2 para actuar como agente de transferencia de la cadena, fue descubierto muchos años atrás por los investigadores de la Hercules Company, sin embargo, el origen del fuerte efecto de activación producido por el hidrógeno sobre los catalizadores soportados que no contienen bases Lewis, o sobre éstos están soportados aminas voluminosas o alcoxisilano (pero no ésteres), esto aún no se entiende. Similarmente el efecto de activación con un significativo incremento de los polímeros ha sido observado cuando una pequeña cantidad de un segundo monómero (ej. propileno ó 1-buteno) es adicionada al medio de reacción, el cual contiene etileno o propileno, pero ésto aún no está del todo clarificado.

Los estudios futuros ciertamente deben enfocarse para encontrar nuevos donadores de electrones con la finalidad de obtener un mejor control de la distribución del peso molecular y la distribución del comonómero en el copolímero. Sin embargo, el mayor desarrollo que se puede esperar en este campo se deriva de la “heterogenización” (esto es usando polímeros de sales inorgánicas como soportes), de la última generación de catalizador homogéneos, basados en ciclopentadienilos estereorrigidos de Ti, Zr, Hf y cocatalizadores como metilalumoxano. Estos sistemas permiten la síntesis de toda clase de homo y copolímeros estereorregulares (sindiotáctico e isotáctico) y parcialmente regulares (ej. heterotácticos), con una cercana conexión observada entre los factores estéricos del complejo metal-ciclopentadienilo y la microestructura del polímero, estos homo y copolímeros



muestran un rango de características fisicoquímicas, así como un amplio abanico de aplicaciones que pueden florecer, además de las patentes, algunas publicaciones recientes han abierto la discusión de sobre la “heterogenización” de estos catalizadores homogéneos. Como se ha mostrado recientemente los catalizadores tipo catiónico basados en derivados ciclopentadienilo de metales de transición, pueden polimerizar olefinas y estireno en ausencia de metilalumozano como cocatalizador. Ésto puede ser la primera etapa hacia uno de los más grandes retos de la química de los polímeros: La copolimerización de olefinas y monómeros polares con catalizadores tipo Z-N, fue confirmada por la opinión entusiasta de John Boor Jr. en el primer capítulo de su exelente libro.

Los catalizadores Z-N son únicos y maravillosos y está en dudas que puedan ser puestos en tela de juicio por cualquier otro catalizador, debido a su gran versatilidad.

REFERENCIAS.

- 1.- Locatelli, P.; Trip, 1994, **2**, 87 - 91.
- 2.- Chen C.M. y Ray W.H., J. App. Polymer Sci., 1993, **49**, 1573-1588.
- 3.- Boor, J., Jr., ZIEGLER- NATTA CATALYSTS AND POLYMERIZACIÓN, Academic Press, New York 1979.
- 4.- Katime I., QUÍMICA MACROMOLECULAR, Editorial SEUPV, Bilbao-España, 1994.
- 5.- Chien J.C.W. y Wv J-C., J. Polym. Sci.; 1990, **15**, 147-176.
- 6.- Horta Z. A. MACROMOLÉCULAS, Editorial UNED, tomo I y II, Madrid-España 1994.
- 7.- Bilmeyer. F. W.; CIENCIAS DE LOS POLÍMEROS, 1^{era} ed., Reverté, SA;España, 1978.
- 8.- Farina, M.; Trip, 1994, **2**, 80-86.
- 9.- Sacchi M.C.;Tritto I.; Shan C. y Mendichi R.; Macromolecules, 1991, **24**, 6823-6826.
- 10.- Coutinho F.M.B. y Santa María L.; Polymer Bulletin, 1991, **26**, 535-542.
- 11.- Coutinho F.M.B.; Costa M.A.S. y Santa María L.; Polymer Bulletin, 1992, **28**, 55-59.



- 12.- Cheng H.N.; Makromol. Chem. Theory Simul.; 1992, **1**, 415-427.
- 13.- Chen C.M. y Ray W.H.; J. of Appl. Sci.; 1993, **49**, 1573-1588.
- 14.- Ran R. J. of Pol. Sci. 1993, **A-31**, 1561-1569.
- 15.- Coutinho F.M.B. y Colaboradores; J. of Appl. Sci.; 1994, **51**, 1029-1034.
- 16.- Oliva L. y Colaboradores; Makromol. Chem. Phys. ; 1994, **195**, 211-216.
- 17.- Lee D-H; Yoon K-b; Makromol Rapid Commun.; 1995, **16**, 223-227.
- 18.- Kashiwa N.; Kojoh S-i; Makromol Symp.; 1995, **89**, 27-37.