

ESTEREOQUÍMICA
MACROMOLECULAR, HISTORIA Y
APLICACIONES EN LA INDUSTRIA DE
LOS POLÍMEROS

ESTEREOQUÍMICA MACROMOLECULAR, HISTORIA Y APLICACIONES EN LA INDUSTRIA DE LOS POLÍMEROS

Fidel R. Muñoz Pinto

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

VII Escuela Venezolana
para la Enseñanza de la **Química**
Mérida, del 05 al 09 de Diciembre de 2005

VII ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Edición 2005

El libro **Catalizadores Estereoquímica macromolecular, historia y aplicaciones en la industria de los polímeros**, fue escrito especialmente como material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la VII 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 VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química y de los autores.

Derechos reservados © 2005, 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:

BREVE RESEÑA HISTORICA.

En Junio de 2004, se cumplieron cincuenta años del mayor evento en la historia de la química de los polímeros, este hecho no es otro que el descubrimiento de la polimerización estereoespecífica y el nacimiento de la estereoquímica macromolecular; a partir de este hallazgo científico llevado a cabo por G. Natta y colaboradores en la primavera de 1954, ha surgido un crecimiento en el interés por los procesos de polimerización de las α -olefinas, debido a la gran eficiencia, flexibilidad y aplicaciones industriales que estos materiales poseen.

Karl Ziegler, quien pasó la Segunda Guerra Mundial en el Instituto Kaiser Wilhelm de Alemania tratando de encontrar maneras de polimerizar pequeñas moléculas y convertirlas en gasolina, descubrió que el tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, combinado con un aluminio alquílico, cataliza la polimerización del etileno. Ziegler encontró que este catalizador producía polietileno de alto peso molecular lineal y cristalino, sin ramificaciones que suelen formarse en la polimerización de radicales libres a altas presiones.

Este material era más fuerte y más denso que el material convencional. Las condiciones necesarias (presión atmosférica y 60°C de temperatura) eran sorprendentemente suaves. Ziegler ofreció su descubrimiento a Imperial Chemical Industries, en Gran Bretaña, a precio notablemente bajo, pero esta industria efectuaba el proceso a altas presiones, y no se interesó. Otras compañías obtuvieron licencia para efectuar el proceso Ziegler en todo el mundo. Pero en los Estados Unidos, la Phillips Petroleum desarrolló otro proceso competitivo que presenta ciertas ventajas y que se emplea más en la actualidad. De este modo, la contribución de Ziegler, que atrajo la atención del mundo científico merecidamente, no encontró su principal aplicación en la manufactura de polietileno. En 1954, aproximadamente tres años después del descubrimiento de Ziegler, el químico italiano Giulio Natta, mientras trabajaba para la gigantesca industria italiana Montecatini (Montedison en la actualidad), probó el nuevo sistema de catálisis desarrollado por Ziegler en el propileno.

No requiere mucha intuición científica deducir que si un catalizador trabaja en el etileno también podría trabajar en el propileno. Sin embargo, éste no había sido el caso en la polimerización con radicales libres. Los hidrógenos alílicos del propileno son lábiles y se desplazan con facilidad, de modo que se forman varios sitios con radicales libres en el monómero y en el polímero en crecimiento. Se obtenía un polímero con enlaces cruzados, de bajo peso molecular y escasa utilidad. No obstante, con la catálisis Ziegler el propileno se polimerizaba con facilidad formando un polímero lineal de alto peso molecular y además el polímero tenía configuración regular. Pocos descubrimientos en química orgánica han producido tanto interés y emoción. Por este espectacular descubrimiento en el año 1963 se le concedió a Kart Ziegler y a Giulio Natta el premio Nobel de la Química.

Un polímero con estereoquímica regular puede definirse como aquel en que los grupos sustituyentes se encuentran orientados en forma regular en el espacio. La estructura **a** de la figura 1, muestra un polímero de este tipo con el sustituyente CH_3 en formación regular. El átomo de carbono en el cual se encuentra el sustituyente es asimétrico, es decir, tiene cuatro grupos distintos unidos a él. Hacía tiempo que se sabía que los polímeros podían tener átomos de carbono asimétricos, pero Natta fue el primer investigador que sintetizó un polímeros de este tipo en el cual todos los átomos de carbono asimétricos tuviesen la misma orientación. Se dice que este polímero es isotáctico porque todos los sustituyentes se encuentran colocados de manera semejante.

En la figura 1, ecuación **b**, se muestra otro tipo de estereorregularidad en el cual los sustituyentes se encuentran orientados alternativamente hacia adelante y hacia atrás. Se dice que estos polímeros son sindiotácticos. Las bajas temperaturas tienden a favorecer la formación de estructuras sindiotácticas. Los polímeros irregulares convencionales (figura 1, **c**) se denominan atácticos y tienen sus sustituyentes colocados al azar.

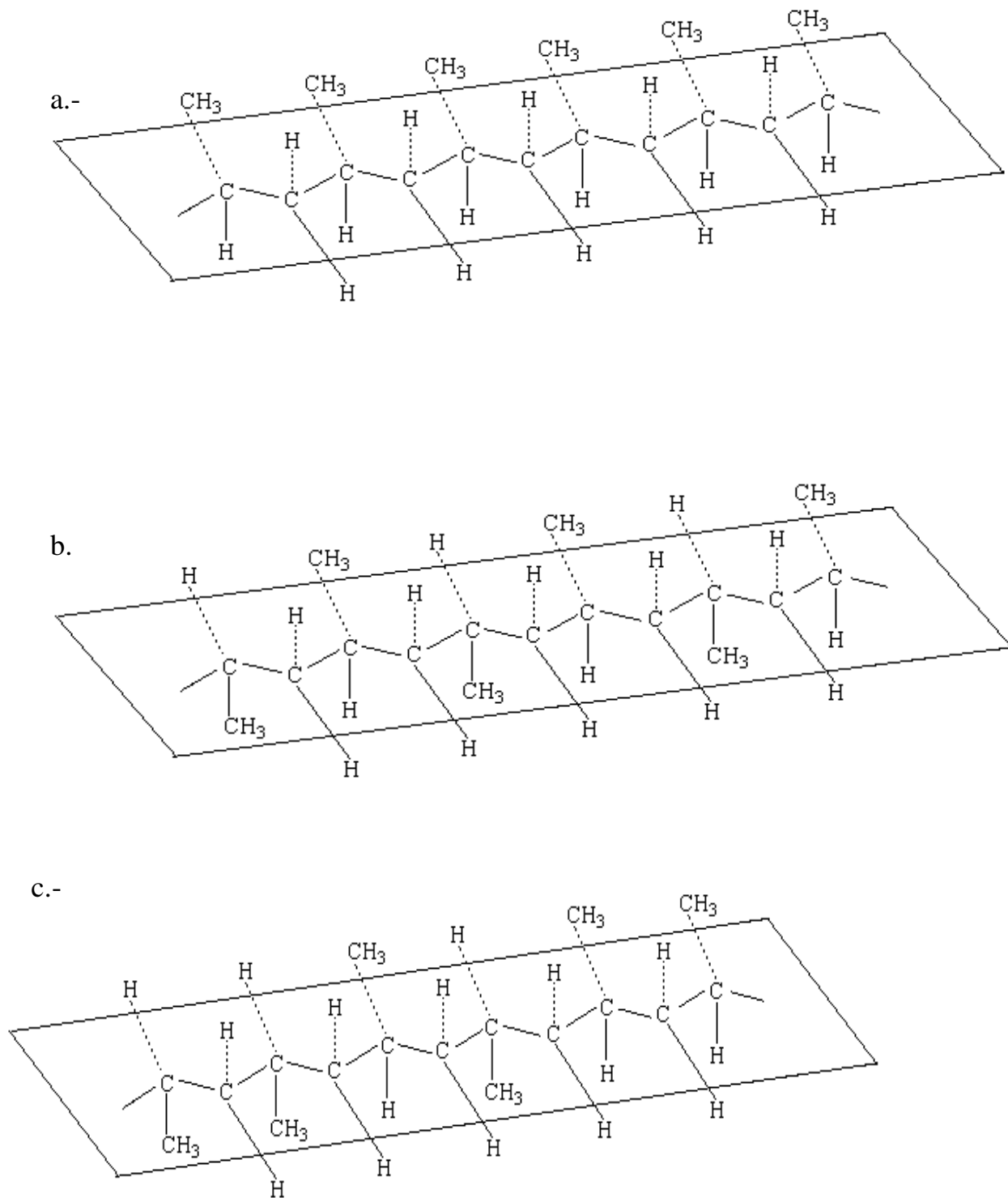


Figura 1.- Polímeros estereorregulares

El método era versátil y ofrecía posibilidades para investigaciones ulteriores. Existen muchas sales de metales de transición, además del tricloruro de titanio y el tetracloruro empleados por Ziegler, y también gran cantidad de compuestos organometálicos con los cuales se pueden combinar. La adición de ligandos aumentó las posibilidades para influir en los resultados. Desde el descubrimiento de Ziegler se han evaluado cientos de combinaciones y miles de proporciones de constituyentes.

El químico que trabaja con polímeros en la actualidad puede obtener casi cualquier configuración molecular que considere que le proporcionará las propiedades deseadas. Debido a esta versatilidad la catálisis Ziegler-Natta es un método muy importante; la catálisis con óxidos metálicos (sistemas Phillips e Indiana) tan importante para la polimerización del etileno, no tiene la misma versatilidad.

Esta aplicación se ilustra mediante la polimerización del butadieno. El polibutadieno puede tener configuración 1,2 ó 1,4 (figura 2). El polímero 1,4 tiene un doble enlace en el central, por lo tanto la cadena puede ser *cis* o *trans*. El polímero 1, 2 tiene cadenas laterales vinílicas y éstas pueden ordenarse en configuraciones atáctica, isotáctica o sindiotáctica. Por tanto, existen cinco tipos distintos de polibutadieno, y todos ellos se han sintetizado con ayuda de catalizadores Ziegler-Natta.

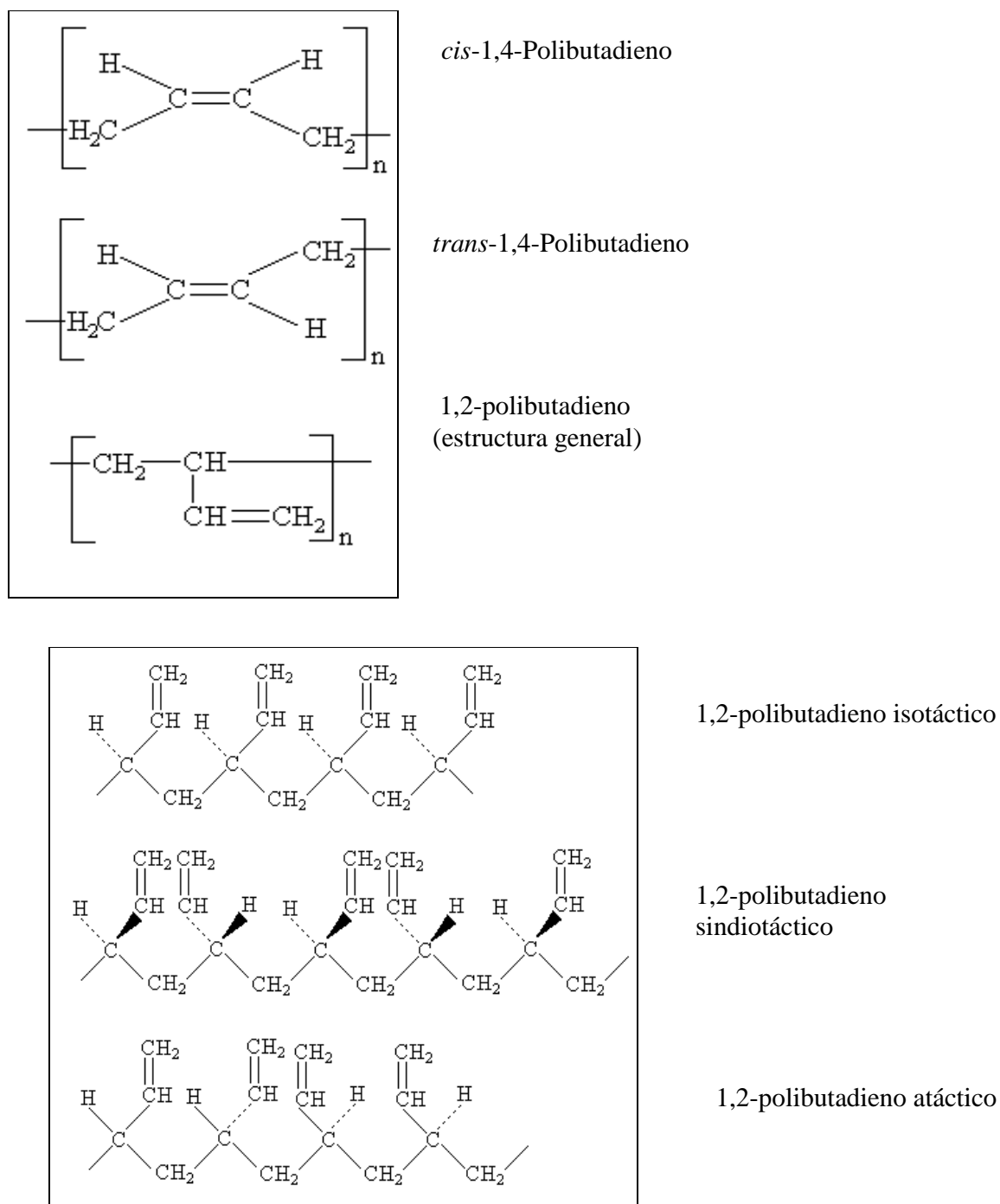


Figura 2.- Diferentes formas estereoquímicas de 1,2 y 1,4 polibutadieno

El *cis*-1,4-butadieno es un elastómero semejante al hule natural, mientras que un polímero menos regular, de mayor dureza y rigidez, puede emplearse para recubrimiento de latas. La estereoespecificidad de los catalizadores Ziegler ha permitido que los químicos efectúen procesos semejantes a los de la naturaleza con enzimas altamente específicas. Gracias a estas enzimas, la naturaleza puede sintetizar compuestos ópticamente activos, moléculas de antibiótico de configuración estérica compleja y también polímeros estereorregulares. El hule natural de *Hevea* es el *cis*-1,4-poliisopreno, y el *trans*-1,4-poliisopreno es la *balata* o *gutapercha* no elastomérica. En la síntesis de hule de *Hevea*, en la naturaleza, cada paso está catalizado por una enzima. El material inicial es el ácido acético, sustancia que se manipula con facilidad en la naturaleza, como lo ilustran las diversas rutas metabólicas del cuerpo.

El paso final es la polimerización del monómero pirofosfato de isopentilo, que la naturaleza prefiere al isopreno, y para lo cual emplea una polimerasa presente en la planta del hule. Empleando la catálisis Ziegler-Natta los científicos pueden reproducir la precisión de la naturaleza y obtener sustancias semejantes al hule de *Hevea* o *gutapercha*. De este modo, la industria química puede producir "hule natural sintético". Este no es exactamente igual al hule natural porque ambos grupos terminales y la distribución de pesos moleculares son distintos. Por consiguiente, tiene resiliencia similar, pero no igual. Desde el punto de vista conceptual, la catálisis Ziegler-Natta permite reproducir el trabajo de la naturaleza obteniéndose polímeros estereorregulares. También es satisfactorio que esta catálisis funcione, al igual que la natural, a temperaturas y presiones moderadas, en comparación con las presiones formidables de 1200 atmósferas y 200⁰C, necesarias para la síntesis tradicional de polietileno de baja densidad.

¿Qué determina la estereoespecificidad? ¿Cómo funcionan los catalizadores Ziegler-Natta? El mecanismo aún no está claro en su totalidad, pero se sabe que la polimerización se efectúa en sitios activos en la superficie del catalizador. El

catalizador es un complejo sólido deficiente en electrones, de un alquilo de aluminio y un halogenuro de titanio; el grupo alquilo del átomo de titanio proviene de la parte alquilaluminica del catalizador.

La deficiencia de electrones se produce entre los enlaces titanio-carbono y carbono-aluminio. El titanio tiene configuración octaédrica con un sitio libre para un ligando y un monómero; por ejemplo el propileno, puede formar un enlace pi con el titanio. Después de esta inserción se forman nuevos enlaces y se rompen algunos de los ya existentes. El resultado neto es que la molécula de propileno se inserta entre el átomo de titanio y el grupo alquilo. Nuevamente queda vacante el sitio del ligando, de modo que el mismo proceso se puede repetir y se puede incorporar otra molécula de propileno a la cadena alquílica. Este es el paso de propagación y la cadena de polímero crece por inserciones sucesivas de unidades de monómero en la superficie del catalizador complejo de titanio.

El sistema es heterogéneo y el catalizador es insoluble en el monómero y en el disolvente. La inserción de moléculas de monómero se efectúa en la interfase sólido-líquido, y la cadena de polímero crece del catalizador insoluble hacia el disolvente. El efecto solvatante del disolvente sobre el polímero atrae las cadenas, alejándolas de la superficie del catalizador y orientándolas hacia el disolvente, permitiendo así que los monómeros puedan acercarse al átomo de titanio. También pueden efectuarse algunas polimerizaciones homogéneas con catalizador metálico. Las condiciones suaves que se emplean en la catálisis Ziegler-Natta no sólo son una ventaja, sino que son necesarias para que ésta se efectúe. A temperaturas más elevadas los enlaces en torno al catalizador tenderían a romperse y reformarse, perdiéndose la estereoespecificidad. Las condiciones suaves aseguran además que se formen polímeros lineales y se elimina la ramificación característica de los procesos por radicales libres. Además, las cadenas lineales pueden acercarse mucho entre si, por lo cual su fuerza de cohesión es mayor, al igual que su cristalinidad, y esto confiere ciertas propiedades.

Se debe observar que la estereorregularidad no siempre depende de la presencia de un átomo de carbono asimétrico. Los dobles enlaces en la cadena del polímero, como en el polibutadieno o polilisopreno, constituyen la base para polímeros con estructuras *cis* y *trans* en la unidad recurrente de polímero.

CATALIZADORES DE ÓXIDO METÁLICOS

Simultáneamente a las investigaciones realizadas por Ziegler en Alemania, se efectuaron estudios en los Estados Unidos empleando catalizadores de óxidos, metálicos con soporte. Los investigadores de la Standard Oil de Indiana desarrollaron un catalizador de óxido de molibdeno con soporte de sílice o aluminio que permite obtener polietileno de alta densidad. Su descubrimiento fue anterior al de Ziegler, pero no lo explotaron porque la evaluación de un consejero fue negativa. El consejero, interesado en fabricar película, no pudo ver las cualidades de un polímero rígido y de estructura semejante. La moraleja en este caso es que no basta con inventar, también es necesario reconocer la importancia del invento. La Standard Oil de Indiana (AMOCO) ya emplea este proceso en la actualidad.

Otro sistema de catalizadores de óxidos, el óxido de cromo con soporte de sílice o alúmina, se desarrolló casi simultáneamente al catalizador Ziegler, en la Phillips Petroleum. Con este sistema se pueden obtener polímeros de peso molecular mayor que los que se obtienen por el método Ziegler. En realidad, es necesario incluir sustancias para detener la formación de la cadena, sustancias monofuncionales que se comporten como agentes de transferencia de cadena y eviten la formación de polímeros de peso molecular demasiado alto, que no puedan manejarse. Además, la polimerización se efectúa de manera que el polímero precipite como polvo fino. El proceso Ziegler produce una masa fundida que sólo puede manejarse por extrusión en forma de "cuerdas" y cortando posteriormente las cuerdas para obtener gránulos. La compañía Phillips patentó su proceso mundialmente y en la actualidad es el método preferencial para obtener polietileno lineal.

El mecanismo de los catalizadores de óxidos metálicos no se conoce con certeza. El proceso de la Standard Oil de Indiana y el de Phillips no pueden emplearse para fabricar polipropileno, por lo cual se ha tenido menos interés teórico en el estudio de dichos procesos.

DESARROLLO DE LOS CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA

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 los catalizadores, caracterizado -por ejemplo- por el incremento en la actividad del catalizador y por los diferentes grados de complejidad química que éste posea. 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 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, conteniendo TiCl_3 en la forma δ -cristalina y $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ 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.

La introducción, en años posteriores, de un tercer componente a estos catalizadores, tal como una base Lewis (éster, éter, amina, etc.), capaz de donar electrones, fue lo que se conoció como la segunda generación de catalizadores Z-N, los cuales, 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 % 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 remover, por eso, estos sistemas son considerados catalizadores autosoportados.

Una innovación real en la producción de poliolefinas fue lo que ocurrió a finales del año 1960, con el desarrollo de los sistemas catalíticos de la tercera generación, los cuales introducen la tecnología del sistema soportado. Existen diferentes tipos de soportes basados en compuestos de magnesio tal como $Mg(OH)Cl$, $Mg(OH)_2$, $Mg(OR)_2$, $MgCl_2$. Este último ha brindado mejores resultados, convirtiéndose de esta manera en el más utilizado, en especial para polimerizar etileno y propileno⁽²⁾.

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 propileno, obteniéndose entre 95 - 98 % de la fracción isotáctica.*
- 3.- Los donadores 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 proceso simple y económico para polimerizar etileno y propileno. Sin embargo, esto no quiere decir que las investigaciones en esta área han terminado, por el contrario es sólo la culminación de la primera fase. Nuevos y más sofisticados requerimientos son constantemente exigidos al sistema, 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 control muy bueno del tamaño de partícula del polvo, y de su distribución (depende del 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 preparación de las perlas de PP 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, en cual forma otra especie catalíticamente activa, se aprovecha en los nuevos procesos, adicionando una etapa de polimerización en donde se incorpora el catalizador a un prepolímero muy bien mezclado, pudiendo así obtener una distribución muy buena del catalizador (casi homogénea) sobre el material polímero. No hay duda que, los sistemas catalíticos de la tercera generación son 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 1 y 2 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 alcóxido de magnesio $Mg(OR)_2$ como soporte del $TiCl_4$ más AlR_3 y un donante fueron desarrolladas entre los años 1984 y 1985 y ha sido utilizado principalmente para la obtención de polipropileno.

Tabla 1.- Algunos sistemas catalíticos sobre $Mg(OR)_2$ utilizados comercialmente.

EMPRESA	SISTEMA CATALÍTICO	Nº DE PATENTE (AÑO)
Hoechst AG.	Halogenuro de metal de transición tratado con $Mg(OR)_2$, etc.	Belg. 737778 (1968), US 3644318 (1968)
Solvay & Cie.	Halogenuro de metal de transición tratado con $Mg(OR)_2$, etc.	Belg. 743325 (1969)
Hoechst AG.	$Mg(OR)_2$ tratado con compuestos de metales de transición y un halogenuro ácido.	Belg. 780530 (1971)
Hoechst AG.	$Ti(OR)_4 + Mg(OEt)_2 + SiCl_4$.	Br. 1357474 (1974)
Hoechst AG.	$TiCl_4 + AlEt_2 + THF$, etc.	Ger. 3231031 (1984)

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

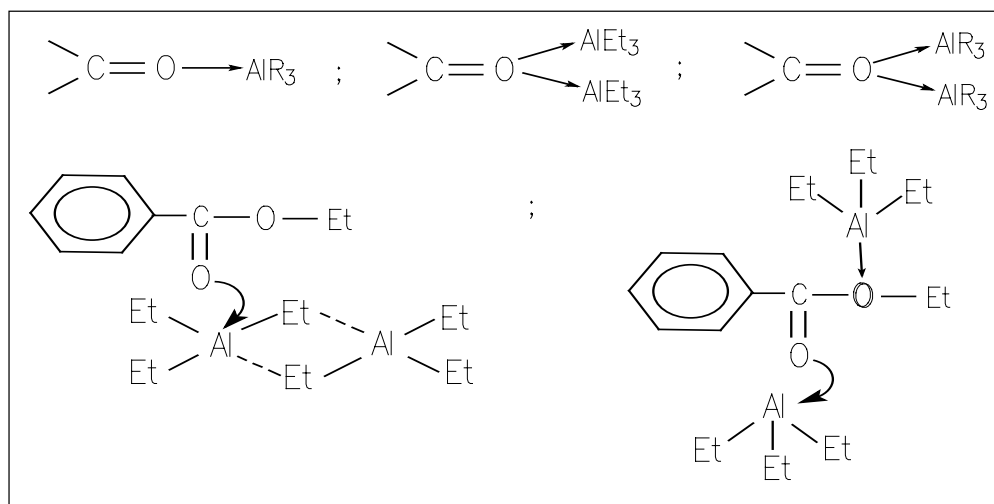
EMPRESA	SISTEMA CATALÍTICO	Nº DE PATENTE (AÑO)
Phillips Petroleum Co.	$MgCl_2$ molido con el complejo $TiCl_4$ y EB tratado con $AlEt_3$ + anisato de etilo.	Belg. 843224 (1975)
Montedison Spa	$MgCl_2$ molido con el complejo de $TiCl_4$ y EB, tratado con $AlEt_3$ + MpT.	Belg. 845593 (1975)
Mitsui Petroleum Ind. KK	$Mg(OPh)_2$ molido con EB, tratado con $TiCl_4$ y usado con $AlEt_3$ + MpT.	Belg. 856189 (1976)
Mitsui 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 $(Me_3SiCH_2)_2AlEt$	Eur. 4739 (1978)
Exxon Res. and Eng. Co.	$MgCl_2$ molido con el complejo de $TiCl_4$, EB tratado con $TiCl_4$ usado con $(Me_3SiCH_2)_2AlEt$.	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 = benzoato de etilo, EA = anisato de etilo, MpT = p-toluato de metilo, EtOH = alcohol etílico, Et = etil, Ph = fenil, Me = metil, OR = oxialquil.

Hay 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 la 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 donadores 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 consideran 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.

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 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 selectivo, conociéndose este proceso, como un envenenamiento selectivo de los sitios no estereoespecífico o centros atácticos, Chien y Wv, 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 3.- Tipos de coordinación posibles entre el donador y el alquilaluminio.

ASPECTOS GENERALES DEL MECANISMO DE REACCIÓN.

El etileno se ha polimerizado a temperatura y presión relativamente bajas, usando un catalizador de óxido de aluminio-molibdeno, que requiere activación ocasional con hidrógeno (Proceso Phillips), sin embargo cuando se dispersa en un hidrocarburo alifático, trietilaluminio y tetracloruro de titanio (Proceso Ziegler-Natta), el etileno polimeriza rápidamente a presión atmosférica y a temperatura ambiente. En las figuras 4.a y 4.b, se muestran las formas de cómo estos componente podrían estar unidos. Tanto el proceso Phillips como el Ziegler producen un polímero de muy alto peso molecular con propiedades físicas excepcionales.

Figura 4.a.- Forma bimetálica planar de un catalizador Ziegler-Natta.

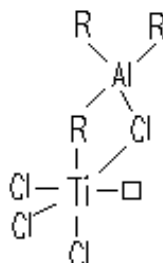
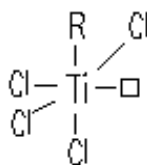


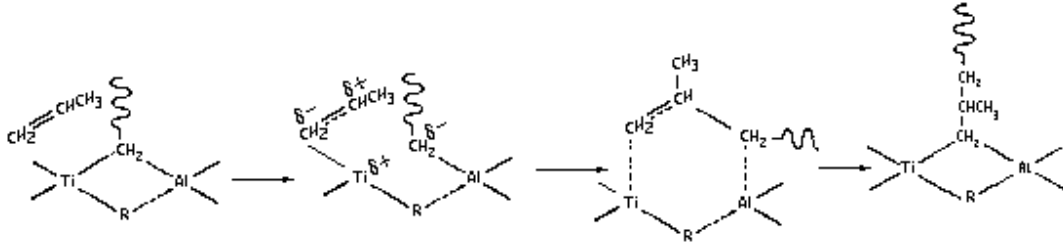
Figura 4.b.- Forma monometálica planar de un catalizador Ziegler-Natta.



donde, □ indica un orbital vacío de titanio octaédrico.

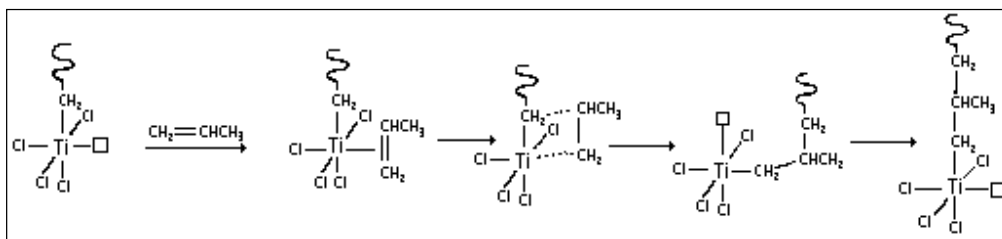
Las características inusitadas de estas reacciones indican que no se deben a simples mecanismos aniónicos, catiónicos o radicales. Se cree que estos catalizadores actúan coordinándose con las moléculas del alqueno de una manera parecida a como funcionan los catalizadores de hidrogenación frente a las olefinas, pero el mecanismo por el que 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 probables.

Figura 5a.- Mecanismo bimetalítico.



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.

Figura 5b.- Mecanismo monometalítico.



En la primera etapa de este mecanismo se forman los centros activos, para luego coordinarse con el monómero a través del orbital vacante del titanio, insertándose 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.

Aunque los tres sistemas catalíticos vía coordinación antes explicados han sido ampliamente utilizados en la industria, en la actualidad la de mayor demanda son los catalizadores Ziegler-Natta,. 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 siguiente tabla se muestran los sistemas catalíticos Z-N mas comunes.

Tabla 3.- Catalizadores Ziegler-Natta.

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	

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 prometedor 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 excelente 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.

APLICACIONES COMERCIALES E INDUSTRIALES DEL POLIPROPILENO.

En los últimos años el polipropileno ha encabezado la lista de los polímeros más utilizados, debido a su versatilidad y múltiples aplicaciones, es por eso que el polipropileno se ha convertido desde 1994 en el material más demandado situándose actualmente aproximadamente en unas 8,5 MTM/año (mil toneladas métricas por año).

La forma estereorregular del polipropileno que se usa en la industria para la manufactura de la mayoría de los productos que actualmente se consumen en el mercado es la isotáctica, esta forma como se dijo con anterioridad presenta los CH_3 de un mismo lado, lo que le permite acomodarse espacialmente en una forma tan particular que el polímero presenta unas propiedades mecánicas excepcionales, lo que lo convierte en un material fácil de procesar, tanto por extrusión como por inyección. El polipropileno isotáctico presenta además una elevada resistencia química, baja absorción de agua y una temperatura de fusión alrededor de 170°C .

Existe una lista importante de industrias que desarrollan su negocio en torno a este material, de los cuales la fabricación de accesorios para automóviles adquiere una especial relevancia, sin embargo a sus grandes virtudes también es usado en la manufactura de recipientes para almacenar alimentos, cordones, tambores para almacenar reactivos químicos, tapas de muchos electrodomésticos, bolsas para el mercado, recubrimiento de alambres, accesorios médicos, alfombras para interiores y exteriores, etc. Finalmente se puede deducir que los procesos para la producción de polipropilenos isotácticos estarán sometidos a mucho estudio, así como lo estarán los catalizadores con que se obtienen estos polímeros, por lo que se espera que en los años venideros se estén produciendo avances importantes en el área de los catalizadores Ziegler-Natta y por ende en la estereoquímica macromolecular.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Chien, J.,C.,W.; Wu,J.-C. y Kuo, C.-I.; J. Polym. Sci, 20, 2019-2032 (1982).
- 2.- Natta, G., y Corradini, P., J. Polym. Sci. , 20, 251 (1955).
- 3.- Boor, J., Jr., ZIEGLER- NATTA CATALYSTS AND POLYMERIZACIÓN, Academic Press, New York 1979.
- 4.- Katime, I., QUÍMICA MACROMOLECULAR, Editorial SEUPV, Bilbao, 1994.
- 5.- Wittcoff, H.; Reuben B., PRODUCTOS QUÍMICOS ORGÁNICOS INDUSTRIALES, Limusa Noriega Editores, México 1999.
- 6.- Eliel, E., L., ELEMENTOS DE ESTEREOQUÍMICA, Limusa Wiley, México 1970.
- 7.- Roberts, J., D.; Stewart, R.; Caserio, M., C.; DE METANO A MACROMOLÉCULAS, Fondo Educativo, España 1984.
- 8.- Locatelli, P.; Trip, 2, 87 - 91 (1994).
- 9.- Farina, M.; Trip, 2, 80 86 (1994)
- 10.- Tait, P., J.; COMPREHENSIVE POLYMER SCIENCE, Pergamon, vol. 4, New York 1989.
- 11.- Sun, L.; Hsu, C. y Bacon, W.; J. Polym. Sci. A32, 2127-2134 (1994).