

CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA UTILIZADOS PARA POLIMERIZAR PROPILENO Y ETILENO

Carlos A. Castro, Liliana Eguren* y Richard P. Korswagen*

Pontificia Universidad Católica del Perú

A 35 años de su descubrimiento, la polimerización del propileno y etileno es hoy en día uno de los mayores procesos industriales. Se comienza con una breve reseña histórica, para luego resaltar las estructuras, propiedades y usos del polipropileno y polietileno, continuando con la polimerización de los monómeros respectivos, la estereorregulación en la polimerización del propileno y los catalizadores Ziegler-Natta utilizados para polimerizar propileno y etileno empleando titanio y otros metales de transición.

INTRODUCCION

La polimerización del etileno se descubrió accidentalmente en los años 50 cuando Ziegler y colaboradores trabajaban con trialkilos de aluminio [1]. Posteriormente Natta, basándose en estos catalizadores, diseñó otros capaces de polimerizar propileno [2]. En 1963 el Premio Nóbel de Química fue concedido a Karl Ziegler y Giulio Natta en reconocimiento por el descubrimiento y desarrollo de esta nueva clase de catalizadores, capaces de polimerizar alquenos y dienos con alta eficiencia y selectividad.

El polietileno de alta densidad (HDPE) producido por un catalizador de Ziegler-Natta está compuesto de cadenas largas. El polipropileno presenta tres isómeros: isotáctico, sindiotáctico y atáctico; siendo el primero el único con propiedades de interés comercial [3].

* PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química.

El polietileno de baja densidad (LDPE) es un sólido flexible, de estructura ramificada, poco cristalino y de bajo peso molecular; por el contrario, el HDPE es un sólido rígido y resistente, de estructura lineal, altamente cristalino y de alto peso molecular. El polipropileno isotáctico tiene estructura lineal y es altamente cristalino.

El HDPE se utiliza en la fabricación de botellas, bidones, películas, planchas, tubos, envases, etc. El LDPE se usa mayormente como película. El polipropileno se emplea para fabricar embalajes, artículos para la medicina y el hogar, diversos instrumentos, etc.

POLIMERIZACION DEL PROPILENO Y ETILENO

Toda polimerización consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Antes de estudiarlas veremos dos conceptos importantes que ayudarán a la comprensión del tema.

Estructura del $TiCl_3$ [4]

El $TiCl_3$ es la base de la gran mayoría de catalizadores para la obtención de polipropileno y polietileno. Existen cuatro modificaciones cristalinas: α -, β -, γ -, y δ - $TiCl_3$. Las formas α -, γ -, y δ - $TiCl_3$ tienen estructuras de capas compuestas por planos aniónicos. En el α - $TiCl_3$ el empaquetamiento de aniones es hexagonal, mientras en el γ - $TiCl_3$ es cúbico; el δ - $TiCl_3$ muestra una mezcla de ambos empaquetamientos. La forma β - $TiCl_3$ tiene estructura de cadenas.

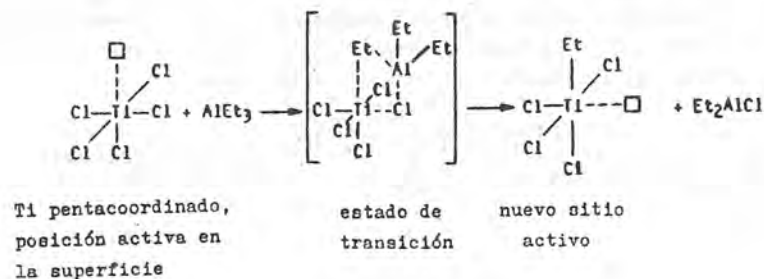
Rol de los Compuestos Organoaluminio [5]

Estos compuestos, conocidos también como activadores, son comúnmente usados en los sistemas Ziegler-Natta. Cumplen las siguientes funciones:

- reducen los átomos del metal de transición a una forma activa,
- inician las cadenas por alquilación del metal de transición,
- llevan a cabo la transferencia de cadena,
- activan y estabilizan los enlaces formados,
- protegen al catalizador de las impurezas.

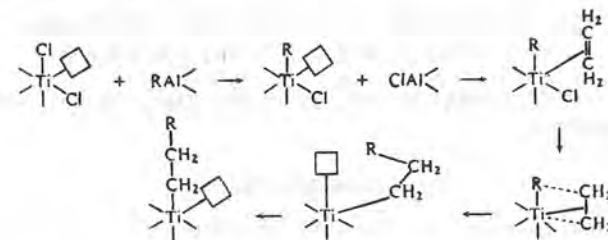
Etapas de iniciación

En esta etapa se forma el sitio activo, lugar donde se llevará a cabo la polimerización. Para un átomo de titanio que se encuentra en la superficie de las capas del α - $TiCl_3$, la reacción de iniciación consiste en la alquilación de un ion Ti (III) pentacoordinado, como se muestra en el siguiente esquema:



Etapas de Propagación

En la etapa de propagación se adiciona el monómero a la cadena polimérica. El mecanismo más aceptado es el de Cossee y Arlman [6] que se muestra a continuación:



La evidencia experimental indica que el centro activo se encuentra en el enlace metal de transición-alquilo.

Etapas de Terminación [7]

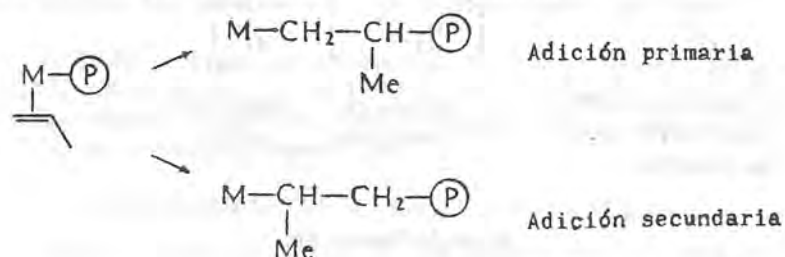
En esta etapa termina el crecimiento de la cadena polimérica, lo cual se puede lograr con:

- eliminación de hidrógeno en posición β .
- eliminación de hidruro,
- desactivación de la complejización mediante H_2 .

ESTEREOREGULACION EN LA POLIMERIZACION DEL PROPILENO [8]

Este criterio es muy importante debido a que el éxito de un catalizador se mide en su capacidad para controlar la estereoquímica en la etapa de crecimiento, de tal manera que pueda obtenerse el polipropileno isotáctico.

El polipropileno puede adicionarse a la cadena polimérica de dos maneras: con la parte no sustituida ligada al centro activo (adición primaria), o con el átomo de carbono sustituido formando el nuevo enlace metal-alquilo (adición secundaria); a continuación se muestra ambos casos:



Se ha demostrado mediante la utilización de perdeuteropropileno que la incorporación del monómero en el enlace metal-polímero es una adición CIS.

CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA UTILIZADOS EN LA POLIMERIZACION DEL PROPILENO

Sistemas de titanio (que son la gran mayoría) y sistemas con otros metales de transición.

Sistemas de Titanio

Sistemas tricloruro de titanio [9]: Se utiliza TiCl_3 y un activador AlR_3 . El α - TiCl_3 da un mayor porcentaje de polímero isotáctico que el β - TiCl_3 .

Uso de bases de Lewis con catalizadores de TiCl_3 [10]: a) como aditivos de polimerización junto con el activador. Se usa como aditivos: aminas, fosfitos, ésteres, etc. Tabla I, 1. b) como parte de la preparación del catalizador. Las bases agregadas pueden ser: fosfinas, ésteres y éteres. Tabla I, 2. Ambos tipos muestran altas actividades.

Catalizadores de TiCl_3 reducido con alquilo [11]: El catalizador más importante de este tipo es el de Solvay, se usa con AlEt_2Cl . Presenta altas actividades debido a su gran área superficial y porosidad. Tabla I, 3.

Catalizadores con soportes de haluros de magnesio [12]: Es posible incrementar el número de sitios activos reduciendo el tamaño de las partículas de TiCl_3 y depositándolas luego sobre un soporte. Se utiliza como ingredientes: MgCl_2 , un éster aromático y TiCl_4 . Presentan una alta actividad, probablemente debido a la similitud entre la estructura cristalina del MgCl_2 y la del α -o γ - TiCl_3 . Tabla I, 4.

Catalizadores titanio-aluminóxano [13]: Al tratar AlR_3 con agua, se obtiene un aluminóxano de estructura cíclica con unidades $[-\text{O}-\text{AlR}-]_n$. Se usa con Cp_2TiMe_2 como si fuera cocatalizador ($\text{Cp} = \eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5$).

Sistemas con Otros Metales de Transición

Catalizadores de vanadio [8]: Al tratar Cp_2VCl_2 con Et_2AlCl se forman especies activas que generalmente producen un polímero sindiotáctico. Otros compuestos que dan sistemas activos son: el VOCl_3 , el VOCl_3 y el $\text{V}(\text{acac})_3$ (acac = acetilacetionato).

Catalizadores de cromo y circonio [8]: El $\text{Cr}(\text{acac})_3$ da un catalizador activo en presencia de AlR_3 . El Cp_2ZrCl_2 muestra un comportamiento similar a su análogo de Ti. Se obtiene un catalizador de larga vida al combinar Cp_4Zr y Et_3Al .

Catalizadores de lutecio e yterbio [14]: Recientemente se reportó los complejos $\text{M}(\eta^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{CH}_3$. éter etílico, con $\text{M} = \text{Lu}, \text{Yb}$, capaces de polimerizar propileno.

CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA UTILIZADOS EN LA POLIMERIZACION DEL ETILENO

La mayoría de los sistemas catalíticos usados para la polimerización de propileno son también efectivos para producir polietileno, debido a que no se requiere el criterio de estereorregulación y generalmente se obtiene actividades más altas.

Sistemas de Titanio

Catalizadores con soportes de haluros de magnesio [3]: Se obtiene catalizadores activos moliendo MgCl_2 y TiCl_4 juntos, y se usa con AlR_3 . Tabla II, 1.

Catalizadores con otros soportes de magnesio [15]: Otros materiales de soporte son los óxidos, alcóxidos e hidróxidos de magnesio. Los grupos hidroxilo de la superficie reaccionan con el TiCl_4 para formar la especie activa. Tabla II, 2.

Otros catalizadores con soportes diversos [16]: Al hacer reaccionar TiCl_4 con un soporte óxido como sílica se obtiene baja actividad, por tanto se debe pretratar el soporte con CoSO_4 o H_2SO_4 ; Tabla II, 3. También se puede usar polímeros injerto como soportes, Tabla II, 4.

Sistemas de catalizador reducido [3]: Se puede reducir un compuesto de titanio tetravalente mediante un alquilo metálico, haluros de alquilo

o compuestos alquilmagnesio. Se obtiene alta actividad y un polímero de alto peso molecular. Tabla II, 5.

Uso de alcóxidos de titanio como catalizadores [3]: Los alcóxidos o alcoxicloruros de titanio se usan en sistemas de catalizador reducido y en sistemas con soporte; Tabla II, 6.

Catalizadores organometálicos [3]: Son activos en la polimerización de etileno sin la necesidad de un cocatalizador AlR_3 . Generalmente se usa soporte; Tabla II, 7.

Catalizadores ciclopentadieniltitanio [3]: Se obtienen al hacer reaccionar Cp_2TiCl_2 con AlR_3 . Se caracterizan por su naturaleza soluble pero son de poco interés comercial. Presentan baja actividad, la cual se incrementa al añadir agua hasta formar aluminóxanos.

Sistemas con Otros Metales de Transición

Catalizadores con soporte [17]: Son de tres clases:

- óxidos metálicos, particularmente $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$.
- compuestos de metales de transición, $\text{Cp}_2\text{Cr}/\text{SiO}_2$.
- Ziegler, $\text{R}_3\text{Al} + \text{TiCl}_4/\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$.

Sistemas de circonio y hafnio con aluminóxano [18]: Se obtienen al mezclar Cp_2ZrCl_2 o $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ con aluminóxanos cíclicos. Se caracterizan por su larga vida.

Catalizador de tántalo [19]: Se ha reportado la síntesis del complejo $\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)(\text{H})(\text{PMe}_3)_3\text{I}_2$, útil para la polimerización del etileno.

Sistemas con vanadio, cromo y otros metales de transición: con vanadio: $\text{VCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, $\text{Cp}_2\text{VCl}_2/\text{Me}_2\text{AlCl}$; con circonio: $\text{Zr}(\text{bencilo})_4$, $\text{Cp}_4\text{Zr}/\text{AlEt}_3$; con cromo: $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$, $\text{Cr}(\text{alil})_3$; con uranio: $\text{Cp}_3\text{UCl}/\text{AlEt}_3$; con cobalto: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{piridina}/\text{Et}_2\text{AlCl}$.

TABLA I. Catalizadores Ziegler-Natta utilizados en la polimerización de propileno

- 1) Catalizador de $\text{TiCl}_3 + \text{Et}_2\text{AlCl}$; Bu_3^{N} añadido en la polimerización, reducción de polímero atáctico.
- 2) Catalizador de TiCl_3 tratado con tioéter; se usa con AlR_3 , con $\text{R} = n\text{-propilo}, n\text{-hexilo}$.
- 3) TiCl_4 reducido con EtMgI en tolueno + Bu_2^{O} a -30°C , luego se trata con calor y se usa con $\text{Et}_3\text{Al} + \text{anisato de etilo}$.
- 4) MgCl_2 molido con AlCl_3 y benzoato de etilo; tratado dos veces con TiCl_4 . Se usa con $\text{Et}_3\text{Al} + \text{anisato de etilo}$.

TABLA II. Catalizadores Ziegler-Natta utilizados en la polimerización de etileno.

- 1) Molienda de $\text{MgCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{EtOH}$, luego se trata con Et_2AlCl y después con TiCl_4 ; se usa con Et_3Al .
- 2) $\text{Mg}(\text{OEt})_2 + \text{AlCl}_3$ en EtOH , luego se seca y se muele, se añade Et_2AlCl y luego TiCl_4 ; se usa con Et_3Al .
- 3) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnado con CoSO_4 ; tratado con TiCl_4 y luego con Et_3Al .
- 4) Polímero injerto HDPE + $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, luego se trata con $\text{MgBu}_2^{\text{I}} + \text{Et}_3\text{Al}$, finalmente con $\text{Ti}(\text{OPr}^{\text{I}})_4$.
- 5) $\text{Bu}^{\text{II}}\text{MgCl} + \text{TiCl}_4$; se usa con Et_3Al .
- 6) $\text{Mg}(\text{EtO})_2 + \text{Ti}(\text{O}^{\text{II}}\text{Bu})_4 + \text{solución de TiCl}_4$, se hace reaccionar con EtAlCl_2 .
- 7) Las soluciones de $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ tienen baja actividad, pero al reaccionar con alúmina se obtuvo actividades más altas.

CONCLUSIONES

- 1) En la etapa de iniciación se forma el centro activo que se encuentra en el enlace metal de transición-carbono.
- 2) El mecanismo más aceptado para la propagación es el propuesto por Cossee-Arlman.
- 3) Son posibles innumerables sistemas catalíticos; se obtiene mejores resultados con sistemas de Ti. También se usa V, Cr, Zr.
- 4) Para el propileno es necesario que el catalizador cumpla con ciertos requisitos de estereorregulación.
- 5) Los soportes catalíticos mejoran la actividad del catalizador. Se usa compuestos de magnesio, sílica y ciertos polímeros.

REFERENCIAS

- 1) Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. (1981) *Chemtech* **11**, 746.
- 2) Natta, G.; Pino, P. (1955) *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1708.
- 3) Wilkinson, G.; Stone, F.G.A.; Abel, E.W. (1982) **Comprehensive Organometallic Chemistry** Tomo 3. Pergamon Press, New York.
- 4) Allegra, G. (1962) *Nuovo Cimento (X)* **23**, 502.
- 5) Wilkinson, G.; Stone, F.G.A.; Abel, E.W. (1982) **Comprehensive Organometallic Chemistry** Tomo 7. Pergamon Press, New York.
- 6) Weiss, K. (1983) **Transition Metal Carbene Complexes**. Verlag Chemie, Weinheim.
- 7) Sim, H.; Kaminsky, W. (1980) *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 99.
- 8) Chalones, P.A. (1986), **Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry**, Butterworth & Co., London.
- 9) Natta, G. (1965) U.S. Pat. 3-197-452 (*Chem. Abstr.* **63**, 16498 (1965)).
- 10) Coover, H.W.; Joyner, F.B. (1965) U.S. Pat 2.969.345 (*Chem. Abstr.*, **55**, 13917 (1961)).
- 11) Solvay et Cie. (1972) Belg. Pat 780758 (*Chem. Abstr.*, **78**, 16791 (1973)).
- 12) Montedison Spa and Mitsui Petrochemical Inc. Ltd. (1976) NETH. PAT. 7 610 267 (*Chem. Abstr.* **87**, 68 893 (1977)).
- 13) Grogorjan, E.A.; Dyachkovskii, F.S.; Shilov, A.E. (1965) *Vysokomol Soedin.* **7**, 145.
- 14) Watson, P.L. (1982) *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 337-339.
- 15) Eley, D.D.; Keir, D.A.; Rudham, R. (1976) *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* **72**, 1685.
- 16) Spa, E. (1977) Br. Pat. 1.533.779. (*Chem. Abstr.* **89**, 75667 (1978)).
- 17) Karol, F.J. (1985) **Applied Polymer Science**, 2nd. Ed. Tess and Poehlein Eds., Washington.
- 18) Giannetti, E.; Nicoletti, G.M.; Mazzochi, R. (1985) *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23**, 2117.
- 19) Turner, H.W.; Schrock, R.R. (1982) *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2331.