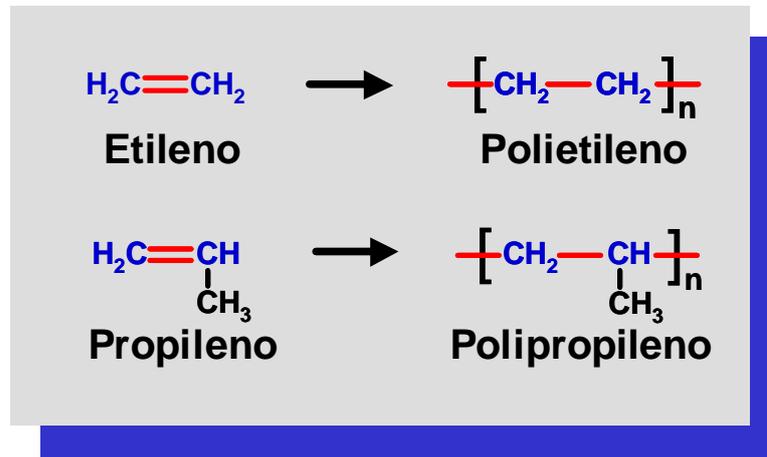


I. INTRODUCCIÓN: CONSIDERACIONES GENERALES

Las **poliolefinas**, polímeros obtenidos mediante la unión de olefinas, monómeros hidrocarbonados con doble enlace vinílico en la posición 1 (ó α -olefinas) poseen una importancia práctica y comercial de gran impacto. Las más comunes se obtienen polimerizando etileno o propileno con otras α -olefinas como comonómeros



En la vida de todos los días es posible detectar una gran cantidad de elementos constituidos por poliolefinas: envases rígidos diversos (para: alimentos, medicamentos, cosméticos, combustibles, lubricantes, residuos, etc.), envases flexibles varios (bolsas para: residuos, alimentos, ropa, etc.), componentes de alfombras, partes de automóviles (piezas del grupo motriz, engranajes, paneles interiores, paragolpes, botones, etc.), elementos de limpieza, aislaciones eléctricas, cañerías de gas, cañerías de agua fría y caliente, contenedores, sogas, etc.

En términos generales, las poliolefinas son **termoplásticos** (más comúnmente **plásticos**) puesto que se deforman cuando se los somete al calor, sin recuperar posteriormente su forma (son plásticos, no elásticos, como los elastómeros).

También en términos generales, son **“commodities”**, esto es polímeros de producción en grandes volúmenes, de bajo precio (< US\$ 1/kg) y baja rentabilidad específica (¢/kg).

Como ya el lector conoce de los polímeros, dada su compleja estructura molecular y morfología (orden intermolecular), no todos los calificativos en términos generales son rigurosamente válidos en todas las circunstancias. Así es como existen poliolefinas elastoméricas (como opuestas a termoplásticas), y como algunas poliolefinas especiales (ejemplo el UHMWPE, polietileno de ultra-alto peso molecular) tienen mejores propiedades (y por lo tanto precios más altos) que algunos polímeros de ingeniería. En las secciones que siguen se introducirán las características comunes y las diferenciales de las poliolefinas, en términos de sus propiedades, de sus métodos de producción y de sus usos.

I.1 Tipos de Productos, Producción y Evolución Histórica

a) **Polietileno**

En la década de 1930 se descubrió, en los laboratorios de la ICI, en Winnington, U.K., que el etileno puede ser polimerizado hasta obtener un producto de alto peso molecular. Esta innovación fructificó en 1939 en la primera unidad de producción comercial, con empleos en aplicaciones militares como una parte importante de sus primeros usos.

El procedimiento de producción hallado requiere muy altas presiones (del orden de los 100 MPa, unas 1.000 atmósferas) y produce **polímeros con ramificaciones** de cadena tanto larga como corta. El mecanismo de polimerización es por radicales libres, iniciado por óxidos y peróxidos, y de allí la presencia de ramificaciones. Consecuentemente, la densidad del polímero producido es relativamente baja ($\sim 920 \text{ Kg/m}^3$), siendo el termoplástico un producto blando como consecuencia del bajo grado de cristalización.

Procedimientos derivados de esta tecnología original se siguen usando en la actualidad. Reactores tubulares, que incluyen modernizaciones evolutivas desarrolladas sobre el proceso ICI original (tales como los de la tecnología ARCO, por ejemplo) operan a presiones del orden de las 3.000 atmósferas, con ciclos de compresión del etileno en múltiples etapas. El mercado para el producto obtenido a alta presión existe aún hoy en día, como se verá más adelante.

Si bien este fue el único tipo de polietileno producido industrialmente hasta 1956, en el año 1950 se descubrió en tres laboratorios, y en forma independiente, que el etileno podía polimerizarse a "bajas" presiones (mucho menores que las de 100 a 200 MPa requeridas en el proceso por radicales libres) mediante el empleo de **CATALIZADORES** que insertaban una nueva unidad monomérica en el extremo de la cadena de polímero contiguo al sitio activo (Fig. 1.1).

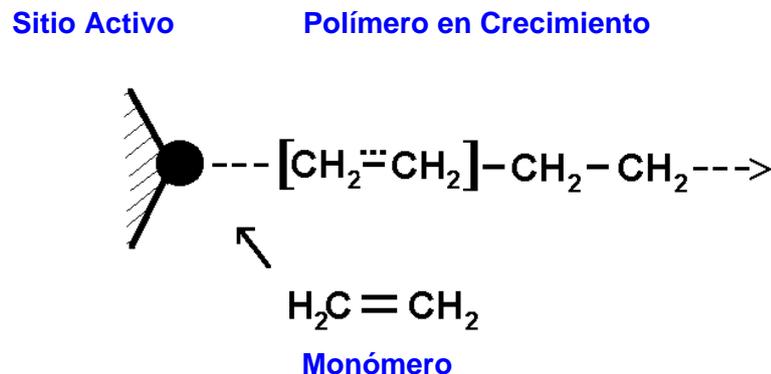


Figura 1.1. Esquema de Crecimiento de la Cadena de Polímero

Los procesos descubiertos fueron:

a) el de la Phillips Petroleum Company, Oklahoma, U.S.A., (Hogan y colaboradores) mediante un catalizador de Oxido de Cromo soportado en Sílice y condiciones de polimerización de 100 a 150 C, y 2 a 4 MPa;

b) el de Ziegler y colaboradores (Max Plank Institute, Alemania), que empleaba un catalizador de Haluro de Titanio/Alquilo de Aluminio, y condiciones de ~90 C de temperatura y de ~1 MPa de presión; y

c) el de la Standard Oil of Indiana (Zletz y colaboradores), usando un catalizador de Oxido de Molibdeno soportado en Alúmina y condiciones similares al de Phillips en temperatura y Presión.

Los procesos asociados a los catalizadores del tipo Phillips y Ziegler entraron en operación comercial en 1956, y han crecido considerablemente desde entonces en cuanto al volumen de polímero producido. El de Standard Oil fue comercializado a partir de 1960, pero nunca tuvo un éxito comparable al de los otros dos, y ha sido abandonado.

El polímero asociado a estos descubrimientos era lineal (sin ramificaciones) y de alta cristalinidad. Consecuentemente, el producto era de mayor densidad y rigidez que el obtenido a alta presión. El punto de fusión para el producto a baja presión era de 135 C vs. los 115 C del de alta presión. Las propiedades físicas del nuevo polímero eran similares a las del polimetileno sintetizado a partir de diazometano en la década de 1890, y por los procedimientos Fischer-Tropsch en la de 1930.

Estas familias de polietilenos desarrolladas a base de catalizadores en procesos a presiones medias (o relativamente bajas) han capturado una porción muy grande del mercado de aplicaciones comerciales. El volumen producido está en permanente expansión, y a impulsado desarrollos muy importantes en los catalizadores empleados. Estos poseen hoy muy altos rendimientos y, además, permiten definir las propiedades del producto desde etapas muy tempranas en la producción.

Uno de los nuevos tipos de catalizadores, denominados metalocénicos, han aparecido en la escena de la producción comercial de poliolefinas durante la década de 1990. Si bien no desde una posición dominante, por la complejidad e su empleo y su elevado costo, aparecen como lo más novedoso en el área de la producción de polímeros vinílicos. En estos términos, serán tratados en una sección específica de estas notas.

b) Polipropileno

En 1954 fue inventado el polipropileno isotáctico por el grupo del Prof. Giulio Natta, en los laboratorios de la Montedison, Italia. Natta descubrió que el propileno puede ser polimerizado empleando catalizadores obtenidos modificando los descubiertos por Ziegler para polietileno (mencionados más arriba), para producir un termoplástico de alta cristalinidad y estereoregularidad. La resina termoplástica así obtenida se ha convertido en uno de los polímeros de mayor crecimiento en las últimas décadas.

Los estudios de Natta probaron que los catalizadores mencionados son capaces de producir polipropileno con tres estructuras posibles, como puede observarse en la Figura 1.2:

- Isotáctico, con una única configuración (dextro o levo) a lo largo de la cadena;
- Sindiotáctico, con configuraciones dextro y levo alternadas ordenadamente; y
- Atáctico, con configuraciones dextro y levo ordenadas aleatoriamente.

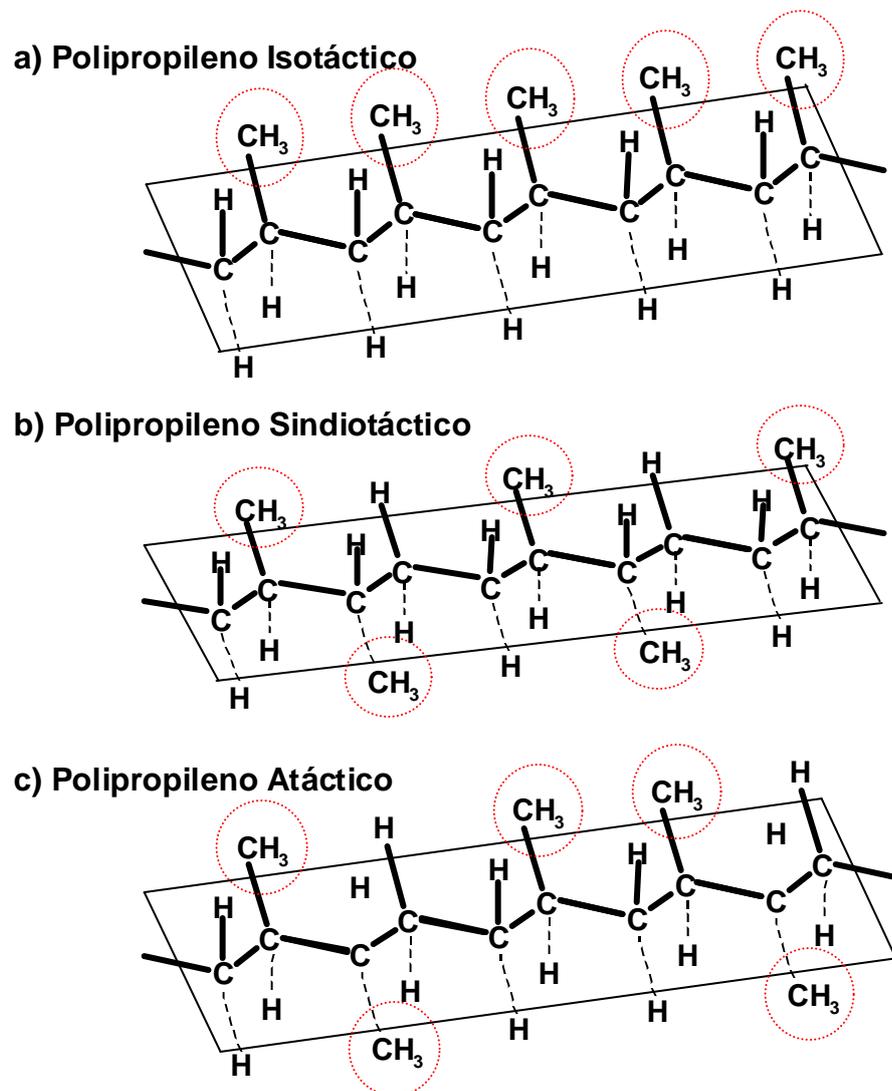


Figura 1.2: Polipropileno Isotáctico (a), Sindiotáctico (b), Atáctico (c)

Estos productos poliméricos, bajo la denominación genérica de poliolefinas, obtenidos a partir de α -olefinas, esencialmente etileno y propileno, polimerizadas en reactores con la presencia de catalizadores, y a presiones relativamente bajas (entre 0.5 y 30 MPa) serán uno de los objetos de estudio en este capítulo. Las propiedades físico-químicas y mecánicas de los polímeros más importantes dentro de estas categorías, las reacciones y los reactores, y las actuales tendencias en la representación matemática de los procesos, serán considerados en esta porción del curso.

I.1.1 Densidad y Estructura de (LDPE,) LLDPE, HDPE, y PP

a) Polietilenos

La forma inicial (a alta presión) de producción de polietileno (CAS Number 9002-88-4) indicada anteriormente producía un producto de **"baja" densidad** como consecuencia de las ramificaciones generadas por la **polimerización radicalaria**. Las nuevas resinas, obtenidas mediante el **proceso catalítico a menores presiones**, fueron calificadas como de **"alta densidad"** (High Density PolyEthylene ó HDPE) para diferenciarlas de las primeras (Low Density Polyethylene ó LDPE). En realidad, la diferencia fundamental entre los dos tipos de polímeros no es su densidad sino la existencia o no de ramificaciones. Por esta razón, fue prontamente descubierto que mediante el empleo de comonómeros (otra α -olefina) se podían obtener, en el proceso a baja presión, polímeros ramificados de menor densidad, como se verá a continuación en este mismo capítulo. Reconociendo que los comonómeros empleados producen ramificaciones de "cadena" corta, la denominación general de estos productos de baja densidad obtenidos a partir de procesos a baja presión es la de LLDPE (Linear, Low Density Polythylene).

La ASTM ha efectuado la clasificación de polietilenos, de acuerdo a sus densidades, que se indica en la Tabla 1.1.

Tipo	Denominación	Densidad (kg/m ³)	Procesos
I	PE Baja Densidad	910 - 925	Alta/Baja Presión
II	PE Baja Densidad	926 - 940	Alta/Baja Presión
III	Copolímero de Alta Densidad	941 - 959	Baja Presión (HDPE/LLDPE)
IV	Homopolímero de Alta Densidad	≥ 960	Baja Presión (HDPE)

Tabla 1.1 Clasificación de Polietilenos según ASTM

Dado que esta clasificación de la ASTM en los grados (I y II) de baja densidad no discrimina entre los producidos a alta o baja presión, usualmente, y a partir de la diferencia de longitudes de las ramificaciones de cadena de acuerdo al proceso, se indica genéricamente como LDPE a los grados I y II obtenidos en reactores de alta presión, y LLDPE a los grados I y II producidos a baja presión.

Tal como se indicó más arriba, las densidades no reflejan las verdaderas diferencias entre LDPE y LLDPE, vinculadas con la estructura y la morfología a través de la longitud de las ramificaciones y la cantidad (frecuencia) de las mismas. En la Tabla 1.2 se comparan dos grados comerciales de LLDPE y dos de LDPE de aproximadamente la misma densidad, a través de propiedades mecánicas típicas. En

general, es posible afirmar que el LLDPE presenta punto de fusión más alto, mayor resistencia a la tracción, mayor módulo flexural, mejor elongación, y mucho mejor resistencia al "stress-crack", cuando se lo compara con el LDPE.

Propiedad	LLDPE		LDPE	
Densidad (kg/m ³)	922.00	926.00	918.00	927.00
Punto de Fusión, dta, C	122		102	
"Melt Index", @ 190 C, en g/10 min ¹	1.20	0.13	3.50	0.15
"Tensile strength", Mpa	13.00	20.00	12.00	16.00
"Elongation", %	800.00	600.00	550.00	600.00
"Flexural Modulus", Mpa	234.00	510.00	138.00	414.00
"Hardness", shore D		58.00		58.00

Tabla 1.2 Propiedades de LLDPE y LDPE

¹ El "Melt index", o índice de escurrimiento, está definido como el número de gramos de polímero que fluyen a través de un orificio de 0.49 mm, cuando se aplica una presión de 10.3 MPa, durante 10 minutos.

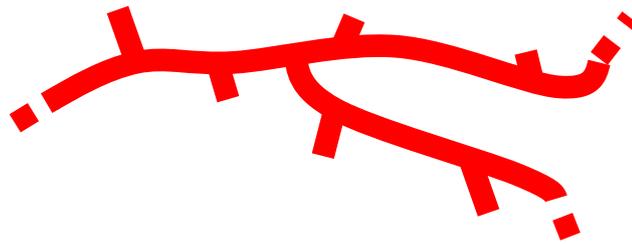
El comportamiento reológico de ambos productos es distinto. El LLDPE muestra una viscosidad mayor que la del LDPE. A su vez, la viscosidad del LLDPE decrece más lentamente con los incrementos de la tensión de corte. Estos efectos están asociados con la ausencia de ramificaciones de cadena larga en el LLDPE.

De estas propiedades, es posible resumir algunas diferencias prácticas importantes entre los dos productos. El [LLDPE ofrece mejores propiedades mecánicas](#) que su par obtenido a alta presión, cuando se comparan dos polímeros de igual viscosidad y "melt index". Sin embargo, la bondad de la resina en cuanto a su capacidad de ser *procesada* para obtener productos finales (procesabilidad), es [sensiblemente inferior en el caso del LLDPE](#). Uno de los problemas que planteó el reemplazo del LDPE por LLDPE de mejor calidad, fue (y sigue siendo) el hecho de que los equipos de procesamiento en muchos casos no eran capaces de manipular con facilidad la nueva resina. En general, la solución de compromiso hallada por los productores de resinas a baja presión ha sido manipular el peso molecular y la distribución de pesos moleculares para lograr un mayor índice de escurrimiento a igualdad de densidad, con lo que mejoran las condiciones de procesamiento del LLDPE.

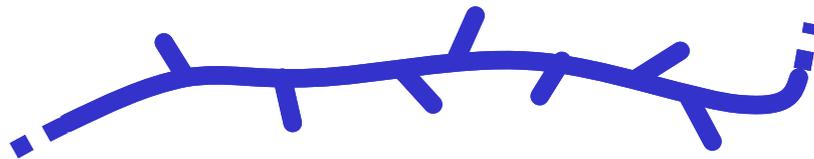
Estructuras

Si se comparan las estructuras de los polietilenos de alta y baja presión, se pueden comprender mejor las similitudes y las diferencias entre LDPE y LLDPE.

El polímero obtenido a alta presión, con cinética de radicales libres, presenta abundantes ramificaciones de cadena larga, controladas esencialmente por las condiciones de la polimerización y el iniciador empleado. El esquema de la estructura molecular correspondiente para el LDPE se presenta en la Figura 1.3.a.



a) LDPE (homopolímero, alta presión)



b) LLDPE (copolímero, baja presión)

Figura 1.3 Estructuras de LDPE y LLDPE

En el caso del proceso catalítico a baja presión, la ausencia del mecanismo de radicales libres elimina la posibilidad de la formación de ramificaciones. Para lograrlas, se recurre al procedimiento de utilizar α -olefinas como comonómeros (propileno, α -buteno, α -penteno, α -hexeno, etc.). Éstas polimerizan en los sitios activos, alternando con las moléculas del etileno su inserción en la cadena. Los dos átomos de carbono del doble enlace α -olefínico (terminal) del comonómero se ubican alineados en la dirección de la cadena principal de polímero creciente.

El resto de la molécula de comonómero, es decir el radical alquilo asociado al grupo C=C (ejemplo: etilo si el comonómero es α -buteno; butilo si es α -penteno; etc.) se dispone como una ramificación hacia los lados de la cadena principal (Figura 1.4).

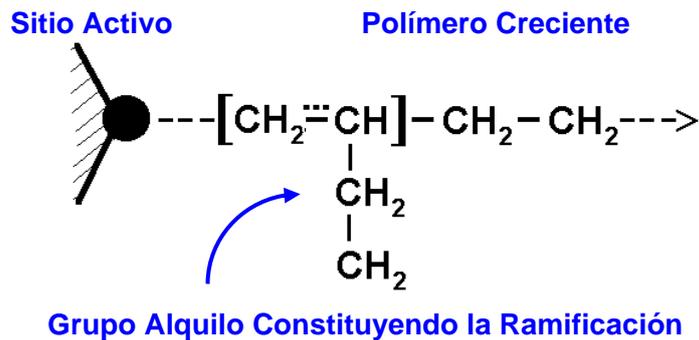


Figura 1.4. Generación de Ramificaciones por Copolimerización con α -buteno

Estos grupos alquilo orientados hacia fuera constituyen ramificaciones de cadena corta, cuya frecuencia es controlada por la constante de propagación del comonómero y su composición relativa a la del etileno.

Como consecuencia de este proceso, el polímero está conformado por largas secuencias de unidades metilo, con cadenas laterales periódicas, de longitud uniforme, tal como se esquematiza en la Figura 1.3.b. Como es de esperar, las ramificaciones de cadena corta interfieren con el proceso de cristalización de las cadenas principales; como las regiones cristalinas poseen mayores densidades que las no cristalinas, un mayor porcentaje de ramificaciones disminuye la densidad de la resina.

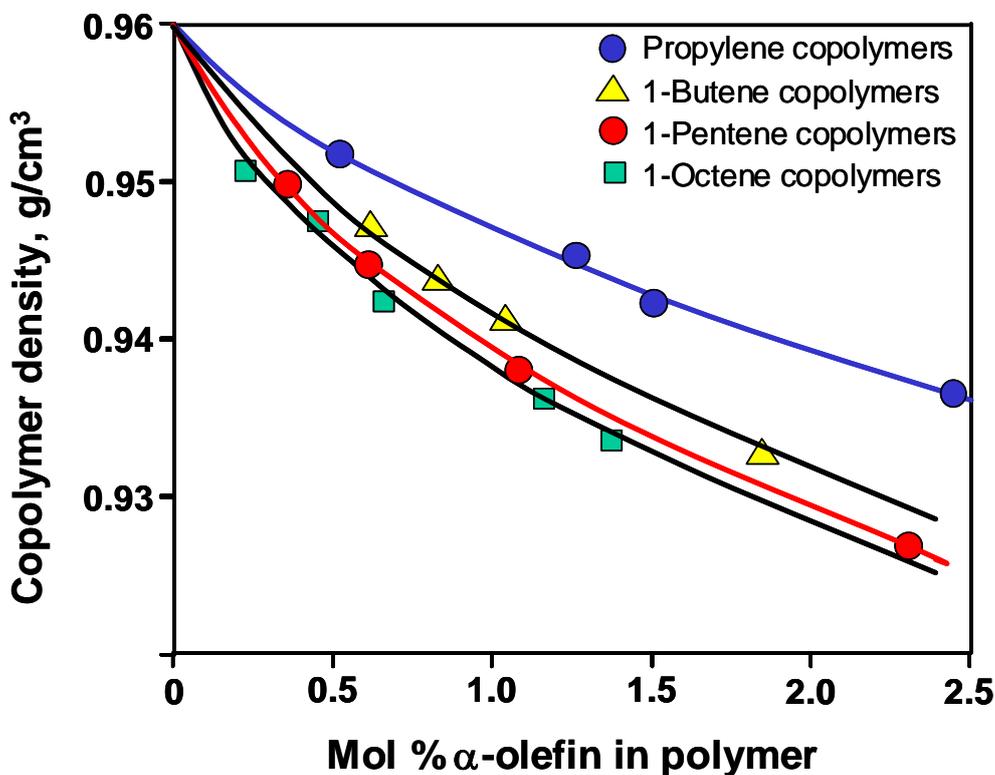


Figura 1.5 Efecto de la Concentración de Comonómero sobre la densidad de LLDPE

La magnitud de este efecto se ilustra en la Figura 1.5 en la que se comparan las densidades obtenidas empleando distintas concentraciones de comonómeros para polietilenos conteniendo cadenas laterales de grupos metilo, etilo, propilo y hexilo, que corresponden respectivamente a polimerizaciones con propileno, α -buteno, α -penteno, y α -octeno.

En términos de reducción de la densidad de la resina. La técnica más comúnmente empleada para la determinación de la presencia de ramificaciones es NMR con C^{13} , conjuntamente con análisis químico.

La elección del comonómero está asociada con análisis de costos y con la naturaleza del catalizador empleado, por cuanto no todos poseen buenas capacidades de copolimerización, en particular cuanto más larga es la α -olefina empleada.

b) Polipropileno

El polipropileno (CAS Number 9003-07-0) sintetizado por primera vez por Natta y su grupo en los laboratorios de la Montedison, Italia, en 1954, era muy similar a las variedades obtenidas por Vandenberg en los laboratorios de la Hercules, y por Baxter en los de la DuPont de Nemours, ambos en U.S.A. En los dos casos, las partículas de polímero obtenidas exhibían, luego de ser procesadas, una capa externa de moléculas orientadas en la dirección del flujo durante el procesamiento, y una zona central esencialmente no orientada. Las cadenas de la forma isotáctica de estereoregularidad en la Figura 1.2.a se disponen en arreglos moleculares helicoidales que se ordenan en el estado sólido para constituir estructuras cristalinas laminares o "lamellae". Estas, a su vez, se disponen ordenadamente en formas cristalinas de simetría radial conocidas como esferulitas. La morfología de las partículas obtenidas en estos procesos originales, una vez analizada, permitían identificar cuatro tipos de zonas:

- a) Una **zona externa**, fuertemente orientadas y libre de formaciones esferulíticas.
- b) Una segunda zona consistente en una **conformación intermedia**, fuertemente afectada por el estado de tensiones (tensiones de corte) durante el procesamiento, conteniendo pequeñas e imperfectas esferulitas.
- c) Una tercera zona, o de **transición**, que presenta una estructura formada por esferulitas pequeñas y compactas.
- d) Una cuarta región, o **corazón**, caracterizada por la presencia de **grandes esferulitas**.

Si bien no todas las partículas de polipropileno siguen necesariamente el esquema indicado más arriba, siempre la proporción adecuada de cada una de estas zonas en la morfología de los productos formados con el polímero define la existencia o no de propiedades indeseables en aquellos. Entre estas, es de importancia analizar la fragilidad, la tendencia al encogimiento, la tendencia a la deformación, etc. La técnica más comúnmente empleada para la determinación de la morfología en laboratorio es NMR con C^{13} , conjuntamente con análisis químico.

La forma de estereoregularidad más buscada en la mayoría de las aplicaciones comerciales de polipropileno es la isotáctica, de acuerdo a la Figura 1.2.a. La determinación del grado de estereoespecificidad (% de isotacticidad) está basada en la insolubilidad de estas formas estereoscópicas en algunos solventes en los que, por el contrario, son solubles las formaciones iso y sindiotácticas. El Índice de Isotacticidad se define como el porcentaje en peso insoluble en n-heptano en ebullición a presión atmosférica.

I.1.2 Producción Actual y Evolución Histórica de las Poliolefinas

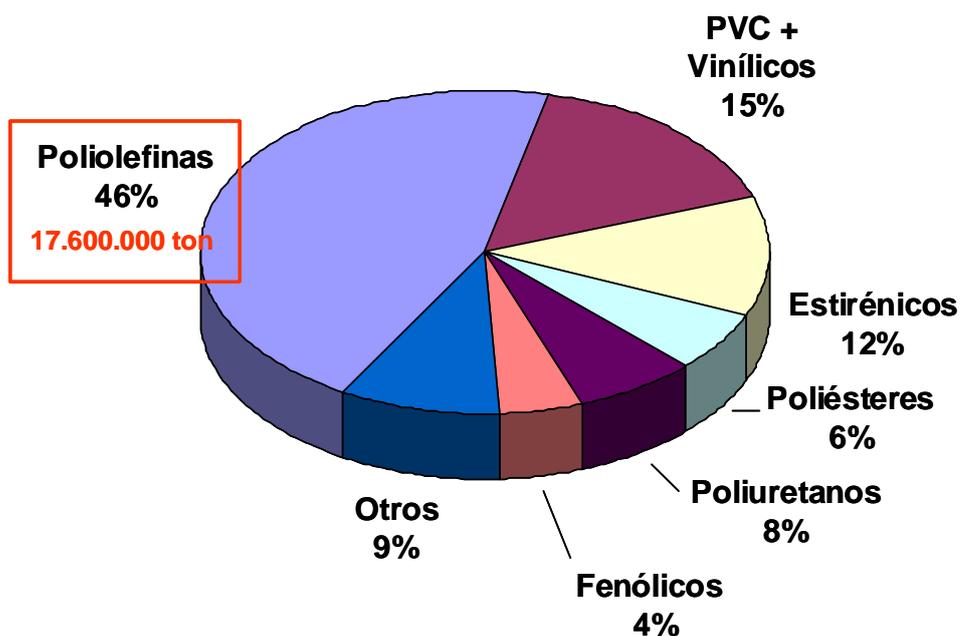


Figura 1.6 Ventas de Plásticos (E.E.U.U., 2000), Aproximadamente 38.000.000 toneladas

La polimerización de olefinas representa el segmento con la mayor significación económica dentro del panorama mundial de la industria de los termoplásticos. Considerando, por ejemplo, las cifras de producción y ventas en los Estados Unidos de Norteamérica para el año 1999, es fácil observar el papel dominante que juegan el polietileno y el polipropileno en el mercado de los polímeros (Figura 1.6).

Con ventas de casi 17.600.000 de toneladas en 2000, las poliolefinas (incluyendo LDPE, LLDPE, HDPE y Polipropileno) representan más del 46 % del total comercializado. En un segundo lugar se ubica el sector de los polivinilos (mayoritariamente PVC) con una fracción del 15% del mercado. Más aún, la comparación de los datos para los últimos años permite observar que solamente las dos familias mencionadas, y que dominan el mercado, y los poliestirenos crecieron, con clara ventaja para las poliolefinas. Naturalmente, si estas cifras expresadas en toneladas fueran indicadas a través de su valor económico en dólares, la importancia comercial de las olefinas sería aún más obvia.

Los procesos catalíticos representan aproximadamente el 80% del total de la producción de las distintas formas y grados de la producción de Polietileno y Polipropileno.

Además del crecimiento esperado en las ventas asociadas con grandes volúmenes de poliolefinas usadas en la forma clásica de termoplásticos de bajo precio ("commodities"), nuevos grados de homopolímeros y variedades de copolímeros de etileno y propileno se expanden con aplicaciones reservadas anteriormente para termoplásticos "de ingeniería" ("engineering thermoplastics", como el ABS) tradicionalmente más costosos. Esta tendencia para las poliolefinas es consistente con la tendencia general observada en el comportamiento de las "commodities" en la industria petroquímica, que tratan de posicionarse dentro de sectores del mercado previamente dominados por resinas más específicas y más caras. Esta transición es debida a: 1) un análisis detallado, y posterior desarrollo, de las propiedades de los distintos grados de poliolefinas; 2) al desarrollo de nuevos catalizadores; y 3) al advenimiento de condiciones de reacción más controladas. Todos estos hechos tienen el claro objetivo de obtener, si es posible dentro del propio reactor de polimerización (sin aditivos y procesamientos posteriores) un polímero con propiedades de alta calidad, listo para ser transformado en productos para el consumo.

En la Argentina, las cifras de consumo promedio de PE y PP por habitante son extremadamente más bajas que las de los E.E.U.U. y Europa. En la Tabla 1.3 se muestran los consumos de termoplásticos para diversos países en el año 1995.

País	Kg/año-habitante
E.E.U.U.	> 80
Japón	> 60
Alemania	50
España	38
Argentina	27
Brasil	19

Tabla 1.3 Consumo de termoplásticos en varios países (1995)

En nuestro país, se producen diversos grados de estos polímeros (tres plantas de LDPE, dos plantas de LLDPE y HDPE, y dos plantas de PP). Las capacidades nominales de producción para estas poliolefinas se muestran en la Figura 1.7.

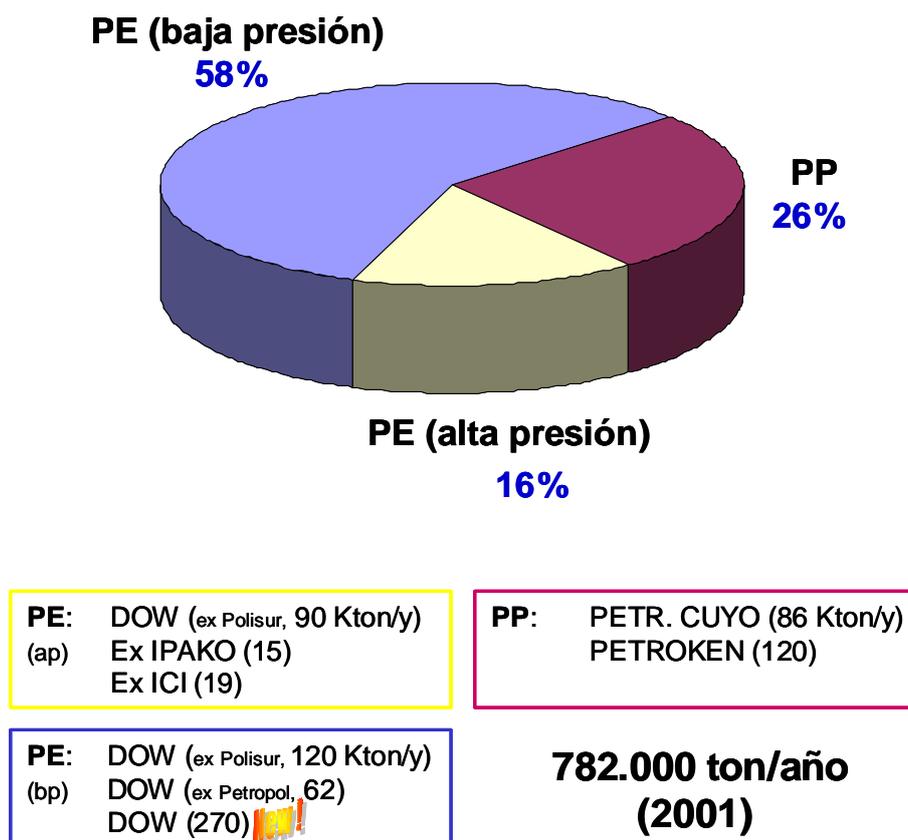


Figura 1.7. Capacidad de Producción de Poliolefinas en Argentina (2001)

Para una capacidad de producción total en nuestro país estimada en las 700.000 ton/año, la producción potencial esta en el orden de los US\$ 600.000.000 por año. Es de hacer notar que DOW ha completado durante el año 2000 una nueva planta para poliolefinas (baja presión) en el Polo de Bahía Blanca, con una capacidad instalada cercana a las 270.000 ton/año.

Para completar la imagen en el MERCOSUR, se indica a continuación en la Figura 1.8 la capacidad instalada de producción de etileno (principal materia prima para termoplásticos) en Brasil. Se indican las capacidades instaladas en los tres grandes polos petroquímicos en Brasil ubicados en Camaçari (Bahía), Triunfo (Rio Grande do Sul) y Uniao (Sao Paulo). Se espera para el año 2001 un aumento substancial en esta capacidad instalada a partir de ampliaciones en las plantas de los polos de Triunfo y Uniao.

Finalmente, en la Figura 1.9 se presentan las curvas que indican la evolución histórica de la producción hasta el decenio pasado de las poliolefinas en estudio. En ella se puede observar la tónica de crecimiento que ha caracterizado su evolución en la parte final del siglo XX. En la misma no se incluyen las nuevas poliolefinas producidas mediante el empleo de catalizadores metalocénicos. Estas serán tratadas en un capítulo especial de estas notas.

ETILENO, Brasil, 1999
2.400.000 ton/año

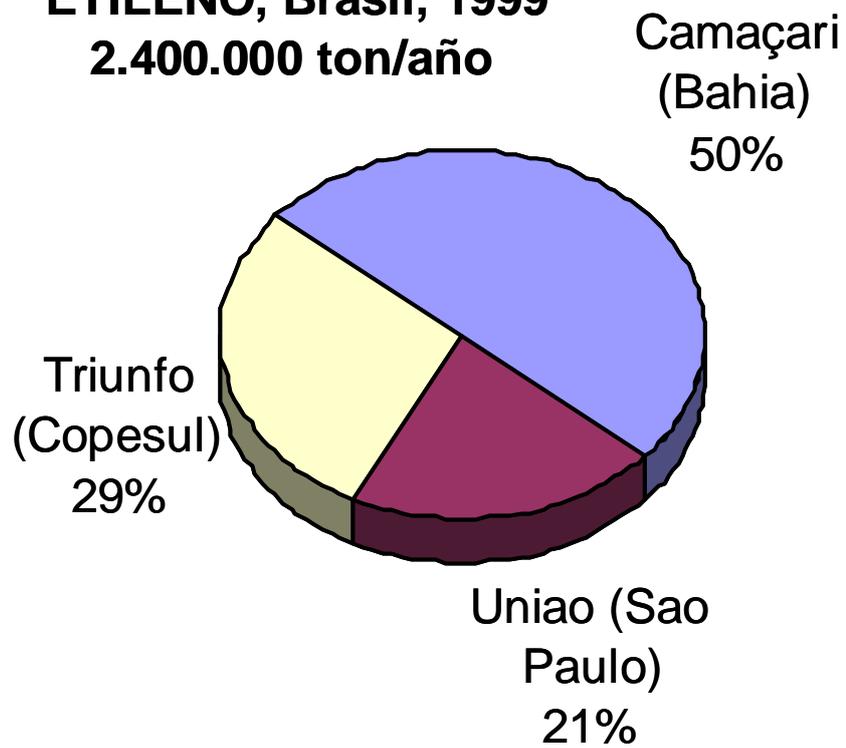


Figura 1.8 Capacidad de Producción de Etileno en Brasil (1999)

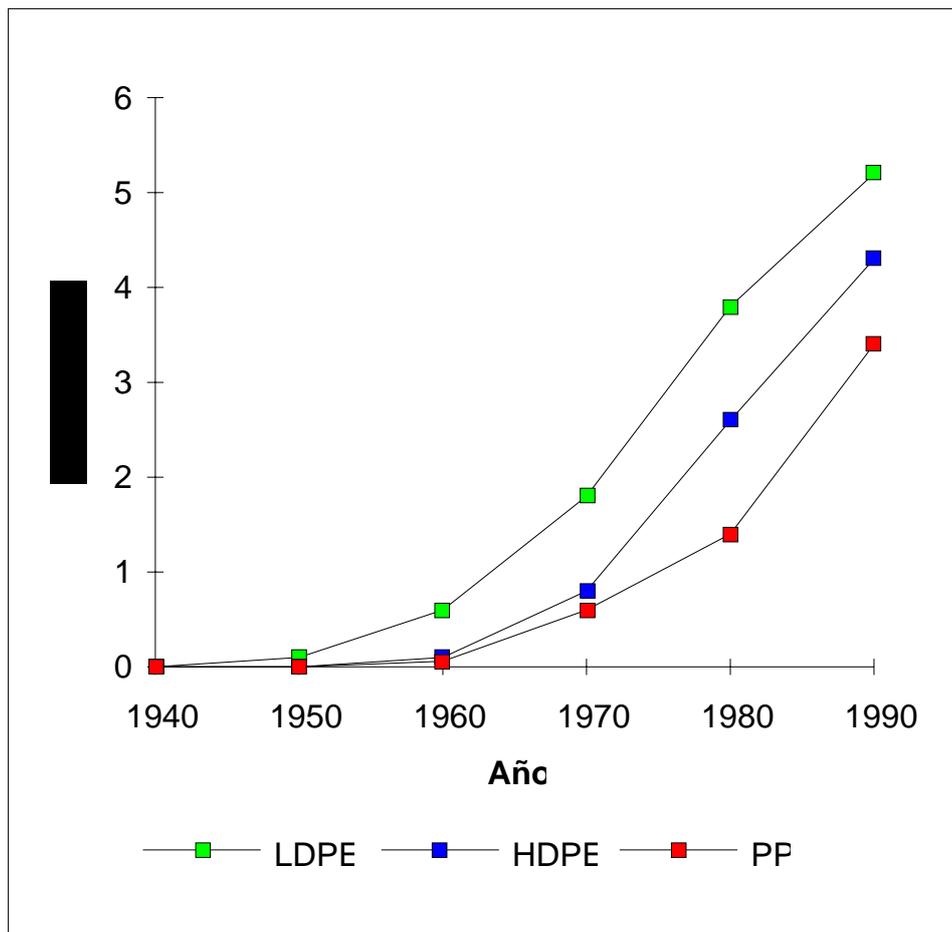


Figura 1.9 Evolución histórica de las ventas de LDPE (incluye LLDPE), HDPE y PP

Se puede observar el fuerte crecimiento de los productos obtenidos mediante procesos a baja presión. Notar que la curva superior (LDPE) incluye los producidos mediante sistemas catalíticos, esto es LLDPE.

En los puntos siguientes se desarrollarán, con más detalle, los tópicos asociados a las relaciones entre estructura y propiedades (esencialmente mecánicas), los procedimientos de producción, los aspectos químicos de las reacciones catalíticas, y los avances alcanzados en la modelización matemática de estos fenómenos.

II. CARACTERÍSTICAS DE PRODUCTOS Y PROCESOS

II.1 Polietileno (HDPE y LLDPE)

II.1.1 Propiedades Físicas, Químicas y Mecánicas

a) Estructura

La estructura molecular del HDPE es la del polimetileno (CAS 25038-57-7), en la que, para los productos de alto peso molecular, el número n de unidades $[-CH_2-CH_2-]_n$ repetidas llega hasta los cientos de miles y aún los millones. Los grados comerciales generalmente presentan valores de n que varían entre 1.000 y 300.000. Un espectro infrarrojo de un grado típico de HDPE se presenta en la Figura 2.1 (curva A), comparado con el de un LLDPE de peso molecular similar, y conteniendo un 2% molar de α -buteno como comonómero (curva B). Ambas curvas poseen características comunes. Las bandas de absorción grandes, en los [3.5](#), [6.8](#), y [13.9](#) μm , son producidas por los grupos metileno que conforman la cadena polimérica. Las bandas de [6.1](#), [10.2](#), y [11.0](#) μm se deben a insaturación vinílica. De la profundidad de esta última banda del espectro puede obtenerse con precisión la concentración de grupos vinilos. Para (A), dicha contribución es de 1/10000 carbonos, mientras que para (B) es de 1/1000.

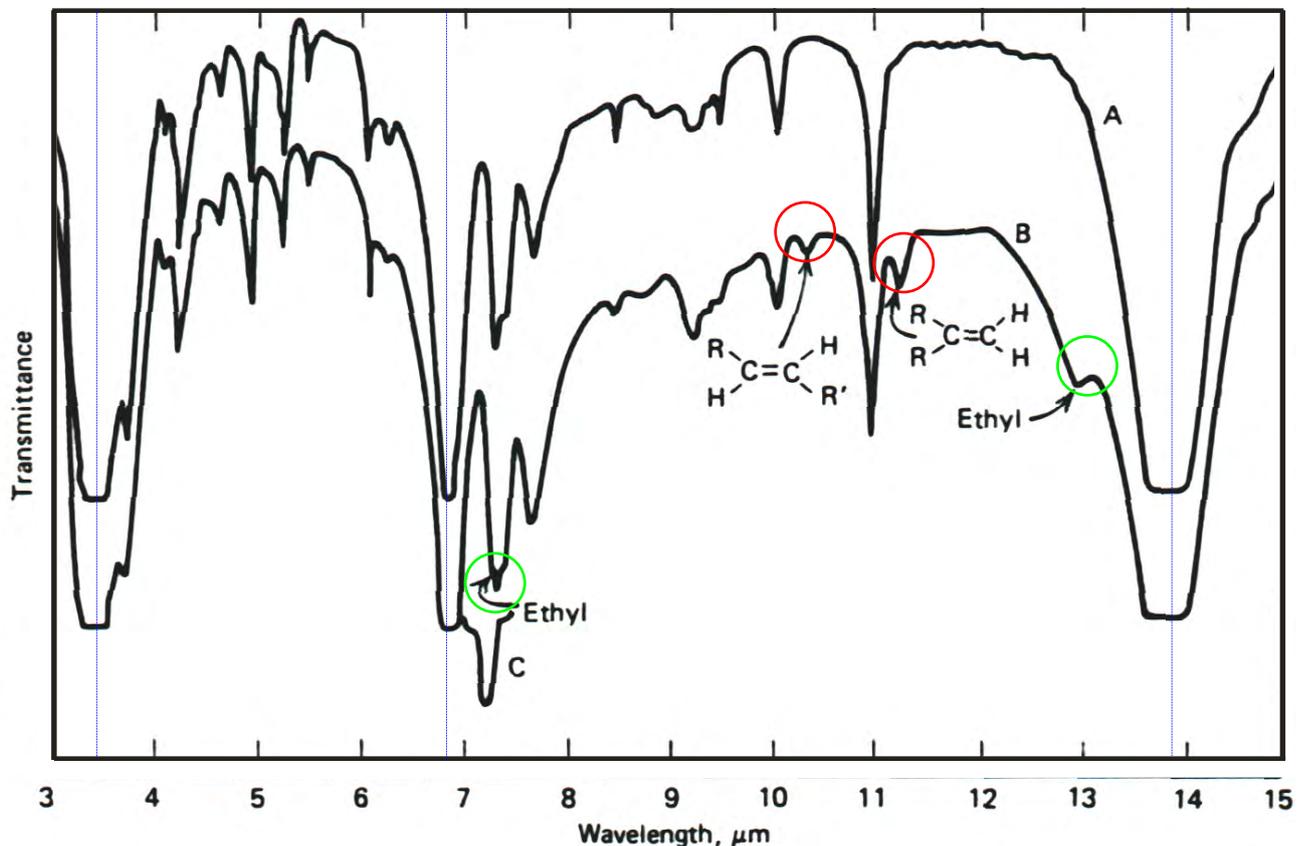


Figura 2.1. Espectro infrarrojo de dos PE obtenidos a baja presión (A = HDPE, B = LLDPE),

La presencia de ramificaciones etilo en (B) se manifiesta en las bandas a los [7.32](#) y [12.95](#) μm . Desafortunadamente, la espectroscopía IR no distingue ninguna otra ramificación distinta de la de los grupos etilo y metilo. Para determinar la presencia de otras ramificaciones es necesario el empleo de otras técnicas, tales como NMR con C^{13} . Estas técnicas son empleadas cuando se desea información acerca de la estructura del LLDPE obtenido por copolimerización, y dado que unas pocas ramificaciones producen importantes cambios en las propiedades del polímero obtenido.

La estructura no ramificada del HDPE (y menos ramificada en el LLDPE que en el LDPE) le permite convertirse en una [estructura altamente cristalina](#) cuando se lo enfría por debajo de su punto de congelamiento cristalino, salvo en los casos en los que un peso molecular extremadamente alto crea situaciones en las cuales el "entanglement" interfiere. La Figura 2.2 muestra los cambios en el calor específico que sufren el HDPE, el LDPE (alta presión), y el poliestireno como comparación, cuando se varía la temperatura entre los 30 y los 150 C. En la curva correspondiente al HDPE, un gran incremento de la capacidad específica se produce a partir de los 110 C, con un máximo a los 134 C para el grado examinado. Este pico corresponde a los altos niveles de absorción de energía necesarios para la fusión de la fase cristalina. Naturalmente la curva para el LDPE (ramificado, menos cristalino) presenta un punto de fusión cristalina menor. El poliestireno, (amorfo, no-cristalino) no exhibe pico alguno y muestra un bajo calor específico a lo largo del rango mostrado.

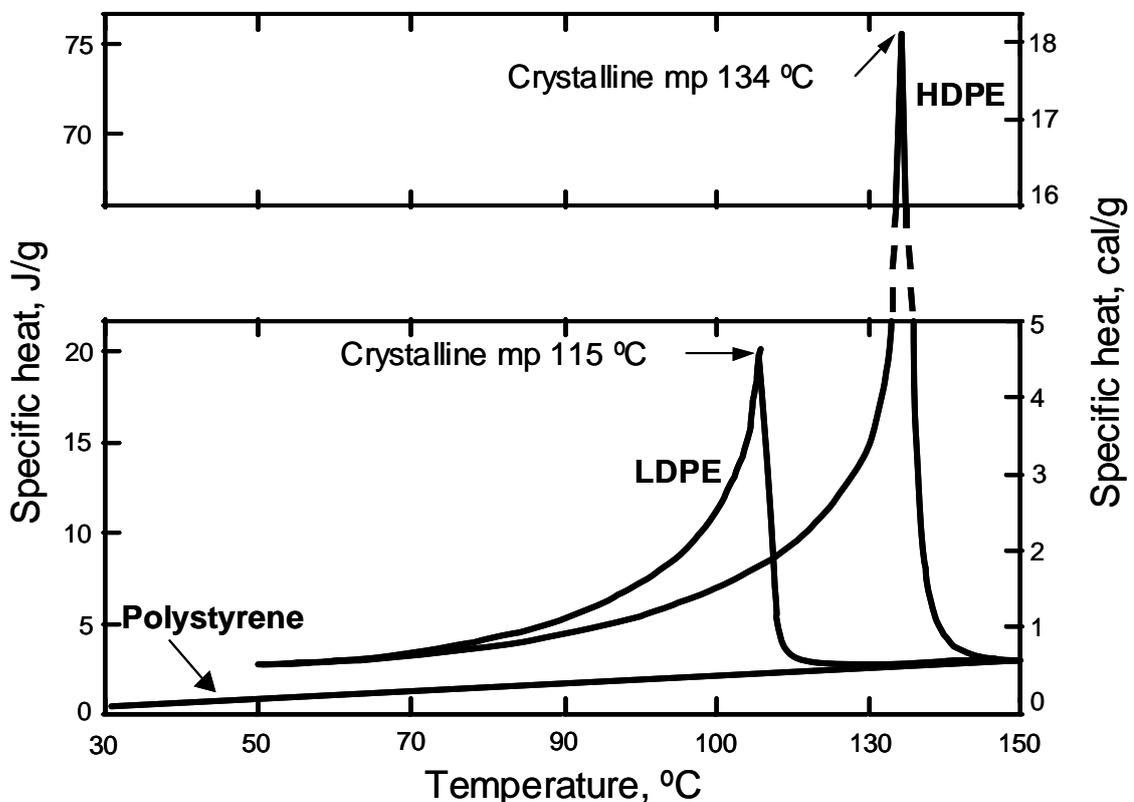


Figura 2.2. Calor específico vs. temperatura (HDPE, LDPE, Poliestireno)

Los cristales en el HDPE, agrupados en [plateletas \(o láminas\), esferulitas, y cristalitas](#) le confieren una particular tenacidad a esta forma de polietileno, no observada en otras variedades de este polímero. Los grados comerciales de polietileno poseen en todos los casos un porcentaje de fase cristalina y el resto de fase amorfa. Dada la importancia que el contenido cristalino posee sobre las propiedades del polímero, es clave la determinación de la cantidad de fase cristalina. Ésta se efectúa generalmente mediante difracción de rayos X, IR, y NMR. Para la mayoría de los polietilenos obtenidos mediante los procesos a baja presión (LLDPE y HDPE), la relación entre la densidad del producto y la cristalinidad es casi lineal. Esto se observa en la Figura 2.3 que puede tener superpuestas dos escalas verticales lineales para ambas variables. El HDPE (homopolímero) comercial posee porcentos de [cristalinidad superiores a 94](#). En la Figura 5 está representado por el punto ubicado en el valor nulo para la frecuencia de ramificaciones (eje x).

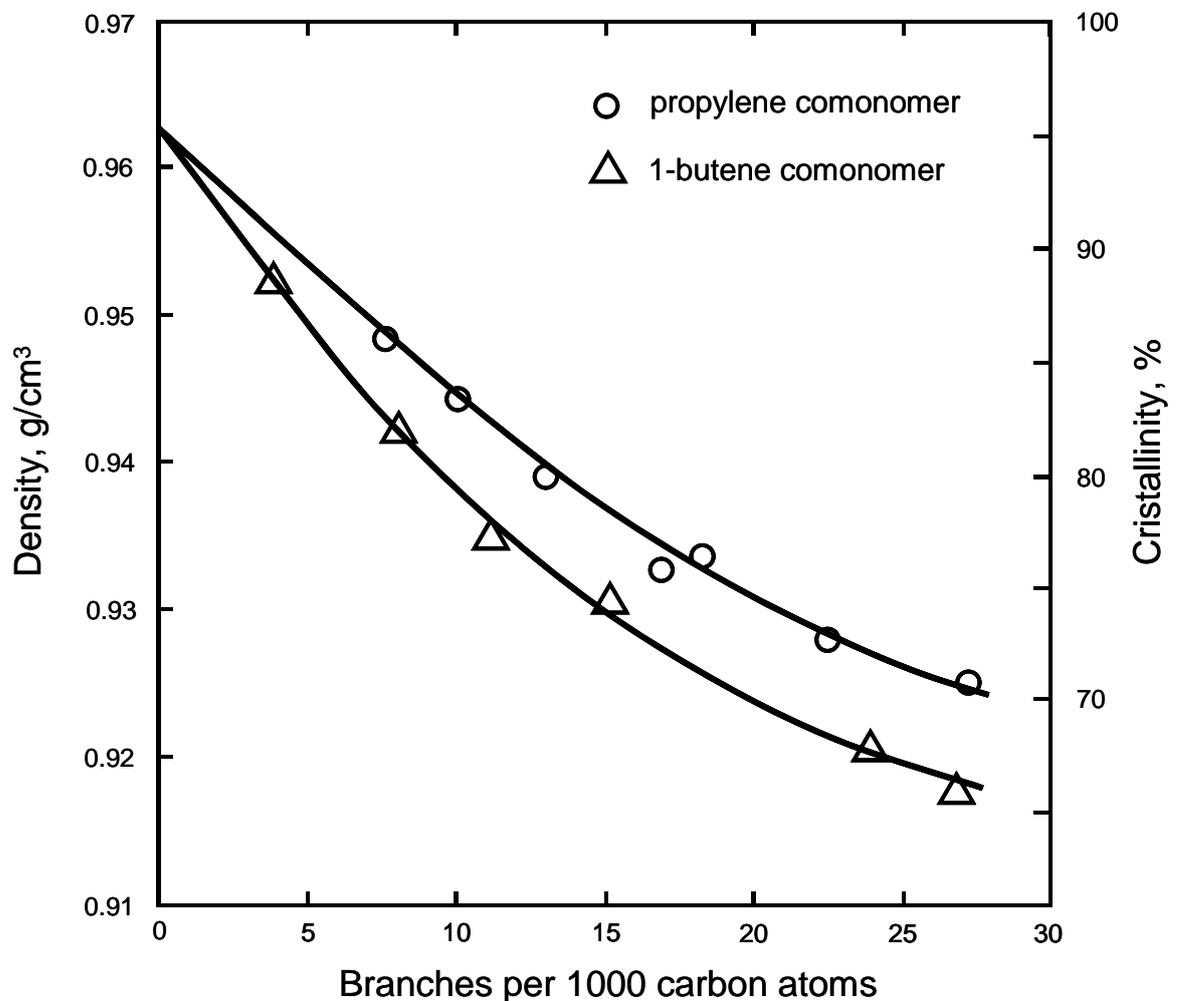
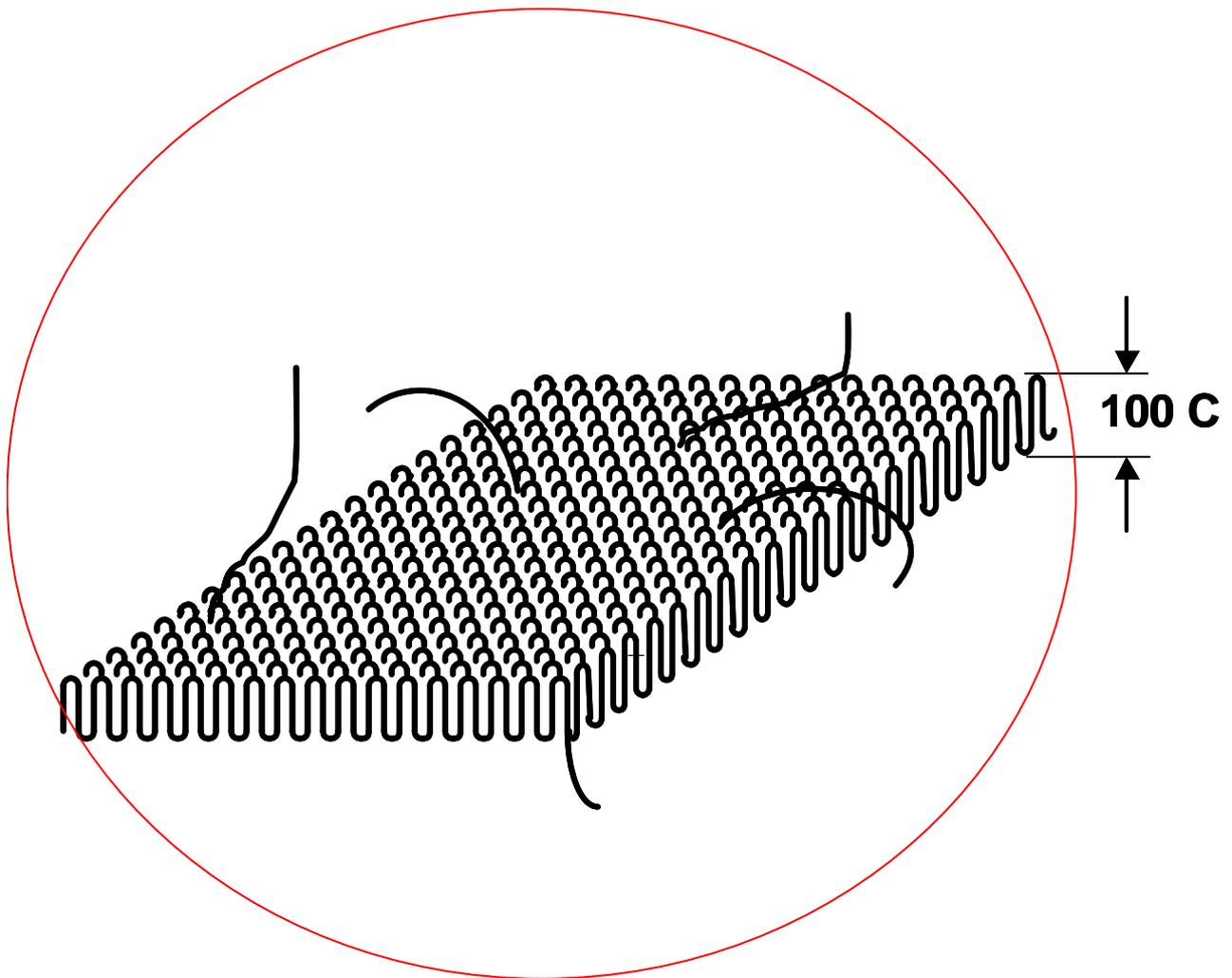


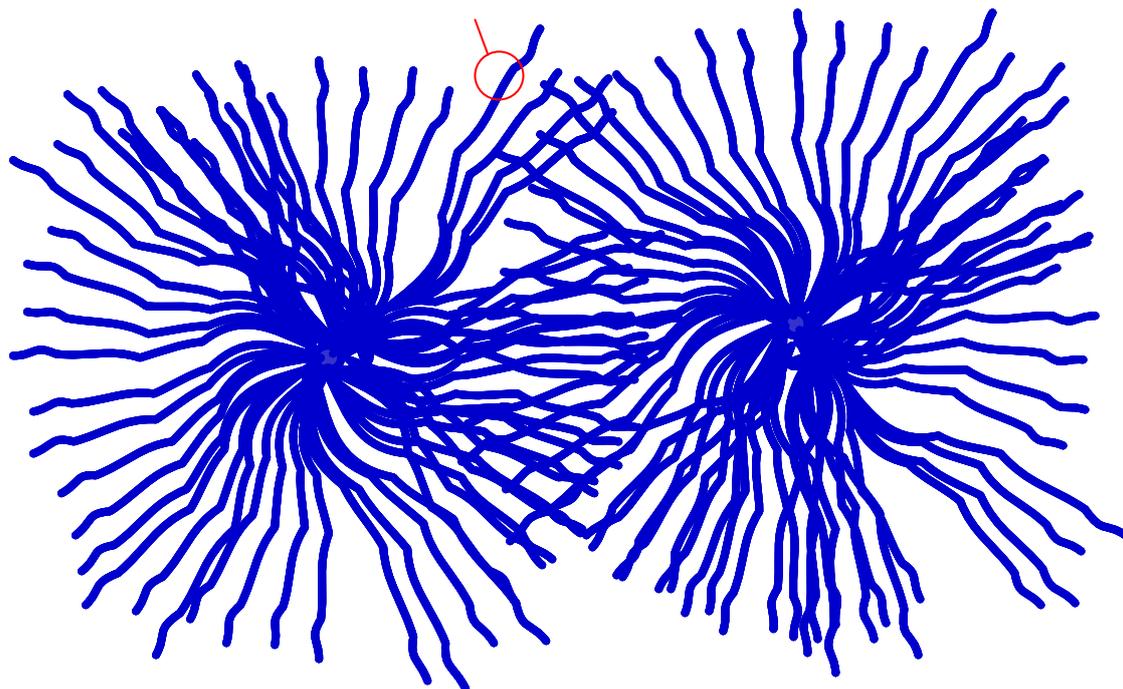
Figura 2.3 Densidad y cristalinidad para LLDPE en función de las ramificaciones

Puede observarse que las ramificaciones de mayor longitud (etílicas, obtenidas con 1-buteno como comonómero). Los valores límites de densidad son 1000 kg/m^3 para el polietileno 100% cristalino, y de 855 kg/m^3 para el 100% amorfo.

La forma elemental ("lamella", plateleta o plaqueta) de cristalización del polietileno está esquematizada en la Figura 2.4.a. Se conforma, inicialmente, una celda unitaria ortorrómbica con una densidad cercana a los 1000 kg/m^3 . La molécula forma un zig-zag de átomos de carbono con una **distancia interatómica de 0.153 nm** y un **ángulo de 112°** entre ellos. El espesor de la plaqueta es del orden de 100 átomos de carbono. El grado siguiente de organización cristalina se observa con la conformación de esferulitas. Las líneas que crecen a partir del centro de cada esferulita son plaquetas (Figura 2.4.b). Un grupo ordenado y contiguo de esferulitas conforma una cristalita, o región relativamente extensa de fase cristalina, de gran incidencia en las propiedades, esencialmente mecánicas, del producto final a obtener. Es de hacer notar que las condiciones de procesamiento contribuyen, aunque no con la misma importancia que la naturaleza de la estructura molecular, al grado de cristalinidad de la resina que se emplea en distintas aplicaciones.



(a) Estructura de plaqueta (lámina, lamella)



(b) Conformación de esferulitas en condiciones de laboratorio

Figura 2.4. Elementos de estructura cristalina del Polietileno

b) Peso Molecular (MW) y Distribución de Pesos Moleculares (MWD)

Los PE obtenidos mediante procesos a baja presión poseen pesos moleculares que varían desde los bajos, típicos de los oligómeros que conforman las ceras parafínicas (~500), hasta valores que llegan hasta los varios cientos de miles y aún los millones. La polidispersidad típica de estos productos está en el orden de los 10 a 16, dependiendo del grado de resina considerado. Es alterada por a) las condiciones de polimerización, en particular por el tipo de catalizador/cocatalizador y por la concentración del agente de transferencia (usualmente hidrógeno) empleados; y b) por la formulación de polvos de resinas mediante la coextrusión de grados con distintos pesos moleculares medios y en diferentes proporciones. Estas alteraciones permiten la obtención de resinas comerciales de MWD con polidispersidades entre 3 y 25.

c) Propiedades que dependen del Peso Molecular (MW)

Para el estado fundido, *la viscosidad es una función del peso molecular*. Dado que es más sencillo medir la fluidez del plástico fundido, la existencia del estándar ASTM Method "D" 1238-65T permite caracterizar los distintos grados de PE a través de su índice de escurrimiento o fluidez ("Melt Index", MI) ya definido.

Las propiedades más importantes dependientes del peso molecular se listan en la Tabla 2.1

Propiedad	Indice de Ecurrimiento ("Melt Index", MI) (← MW crece →)				
	0.2	0.9	1.5	3.5	5.0
Impacto de tracción, KJ/m ²	210	135	124	86	63
Impacto IZOD, J/m	748	214	107	80	64
Elongación de ruptura (0.5m/60s), %	30	25	20	15	12
ESCR *(50 fallas), h	60	14	10	2	1
Temperatura a la que se torna quebradizo, C	<-118	<-118	<-118	-101	-73

(*) ESCR: Environmental Stress-Cracking Resistance

Tabla 2.1 Efectos del Peso Molecular (a través del índice de escurrimiento) en las propiedades del PE obtenido a baja presión.

A partir de ella, puede observarse que:

- * La habilidad para resistir el impacto de tracción disminuye con el peso molecular.
- * La **resistencia al impacto** del péndulo IZOD **es menor a menor peso molecular**. Notar que la declinación es más rápida que la que se observa para el impacto de tracción. Esto se debe a que, del peso molecular, no es sólo depende la sensibilidad local del material al golpe, sino también la resistencia al impacto (capaz de deformarse elásticamente sin romperse).
- * Tanto la capacidad para elongar (incremento porcentual de la longitud por tracción a velocidad constante), como para resistir la tensión constante aplicada en condiciones de incidencia de un medio ambiente controlado, se ven afectadas por descensos en la longitud de cadena. **El mismo efecto negativo tiene la disminución de peso molecular sobre la fragilidad** (el material se vuelve quebradizo).

En resumen, la totalidad de las propiedades en la Tabla 2.1 se ven afectadas severamente por el peso molecular. En el extremo opuesto (para altos pesos moleculares) cuando el índice de escurrimiento es bajo (<0.05), la ESCR del HDPE es superior a las 1000 horas.

Como contrapartida, para el rango relativamente amplio de MI en la Tabla, propiedades tales como la dureza, rigidez, y temperatura de ablandamiento, son aproximadamente constantes, dado que están fuertemente asociadas con el grado de cristalinidad.

Debe destacarse que contrastando las propiedades contra el MI no se sigue la dependencia solamente con el peso molecular sino que además se incluyen efectos asociados con el grado de

ramificación y la distribución de pesos moleculares. Sin embargo, está demostrado que, para las propiedades en la tabla, el efecto determinante es el del peso molecular medio.

d) Propiedades que dependen de la Distribución de Pesos Moleculares (MWD)

En general, los PE sintetizados empleando catalizadores de Cr poseen distribuciones de peso molecular más anchas que los obtenidos con catalizadores de base Ti. De todas las propiedades, la más importante es la propiedad del polímero fundido denominada respuesta o **sensibilidad al corte** ("shear response or sensitivity"), y que puede ser definida como la respuesta de la velocidad de corte a cambios en el esfuerzo de corte. Esta propiedad es de particular relevancia en el **procesamiento del polietileno**. En términos de estandarizar la cuantificación de esta propiedad, ésta se efectúa a través de la comparación del índice de escurrimiento estandar (MI) con uno obtenido en el mismo dispositivo bajo la acción de una presión de extrusión 10 veces más alta, al que se denomina MI_{10} . El parámetro usualmente empleado para seguir la respuesta al corte es el cociente $\xi = (MI_{10})/(MI)$. Este se ve directamente afectado por la distribución de pesos moleculares, aumentando a medida que la MWD es más ancha (más alta polidispersidad). Valores esperables de ξ se ubican entre 20 para PE con polidispersidades angostas, hasta 100 y superiores para distribuciones anchas del MWD. Es importante notar que, dado que la respuesta al corte se incrementa con el índice de escurrimiento, las comparaciones de distintos valores de ξ deben hacerse a valores coincidentes, o al menos cercanos, del MI.

* En la mayoría de las aplicaciones, polímeros con un alto valor de ξ (**alto MWD**), son **procesados con más facilidad**, puesto que se logran velocidades de escurrimiento extremadamente altas. El polímero fundido es más elástico, tiene mejores propiedades mecánicas al pasar por el orificio de las boquillas de la extrusora (mayor hinchado), y posee mayor resistencia mecánica (soporta con más integridad las críticas condiciones de presión durante la extrusión). Estas propiedades son de gran importancia para los procesos de "blow molding" (moldeo por soplado).

** Polímeros con **bajo ξ** (MWD angostas) poseen **flujos del fundido** a muy bajas tensiones de corte **más altos** que aquellos con igual MI pero de mayor respuesta al corte. Esta propiedad es importante para procesos de cubrimiento de superficies, tales como los asociados a recubrimiento de papeles y laminados de madera aglomerada.

*** A su vez, polímeros con **bajo ξ** (MWD angostas), presentan **baja elasticidad de las muestras fundidas**, y poco hinchamiento en las boquillas. Estas propiedades son muy valiosas en la producción de productos de mediano y gran tamaño por moldeo de inyección ("injection molding"), dado que minimizan el "**warp**" (tendencia a producir pliegues que se despegan del molde y deforman el producto, disminuyendo la resistencia de la pared del objeto por alteración de su continuidad).

Como en el caso del análisis de la dependencia con el MW, los efectos de la MWD no son tan simples y se observan distorsiones a las reglas generales:

- a) Para altos pesos moleculares, la densidad puede presentar aumentos cuando mayor es el MWD (esto es explicable por cuanto la presencia simultánea de moléculas más cortas entre las más largas, permite que se formen cristales en regiones en las cuales el grado de interenlazamiento de segmentos de las más largas no se lo permite a éstas).
- b) La tenacidad y la resistencia al impacto disminuyen con el ensanchamiento de la MWD.
- c) La ESCR, en especial la de LLDPE, se incrementa con el MWD. La posible explicación es que la elasticidad ligeramente mayor de estos últimos incrementa la capacidad de resistir el efecto prolongado de las tensiones aplicadas en forma continua sobre el material.

e) Propiedades que dependen de la Densidad

La adición de los grupos laterales alquilo ya descrita a las largas cadenas lineales de PE produce profundas modificaciones en las propiedades de los distintos grados de resinas obtenidas. Dado que la propiedad de medición directa más afectada por el grado de presencia (longitud y frecuencia) de estas ramificaciones es la densidad del producto, el impacto de aquella (grado de ramificación) se mide en general como la dependencia con la densidad. Para cuantificar estos efectos, en la Tabla 2.2. se indican valores de las propiedades dependientes de la densidad para distintos contenidos de α -butenos como copolímero del PE (ramificaciones etilo) en mezclas de MI = 0.5 a 0.7.

Propiedad	← Densidad (Kg/m ³) →		
	960	950	940
Rigidez, MPA	1000.00	780.00	550.00
Resistencia a la tracción, MPA	30.30	25.50	19.70
Temperatura de ablandamiento Vicat , C	127.00	124.00	121.00
Dureza Shore D	68.00	67.00	63.00
Transmisión de humedad, g/645 cm ² h ^[1]	0.30	0.40	0.54
Elongación, % ^[2]	20.00	50.00	120.00
ESCR F ₅₀ , h ^[3]	20.00	100.00	700.00

¹ medida en películas de 25 μ m

² velocidad de tracción: 50 cm/min

³ número de horas para alcanzar 50% de fallas

Tabla 2.2. Propiedades dependientes de la densidad (LLDPE)

Una rápida, sostenida, y casi lineal **disminución de la rigidez** (incapacidad para flexionarse) se observa **a medida que la densidad disminuye** (la cantidad de ramificaciones aumenta).

Concurrentemente, la **resistencia a la tracción**, la **temperatura de ablandamiento**, y **dureza, decrecen a medida que la proporción de zonas amorfas** en la estructura del LLDPE **crece**, y, consecuentemente, disminuyen la densidad y el grado de cristalinidad.

Idéntica tendencia se observa con el aumento de la capacidad de transferir humedad a medida que la existencia de barreras cristalinas disminuye a medida que cae la densidad.

Por el contrario, la presencia de mayor porcentaje de zonas amorfas vuelve al material más **dúctil**, de allí el fuerte incremento de la capacidad de elongación a medida que disminuye la densidad.

Las resistencias a la rotura por tensiones aplicadas (en la tabla figura aquella bajo condiciones ambientales controladas o ESCR) aumentan a medida que se introduce mayor cantidad de ramificaciones en las cadenas lineales y, por lo tanto, la densidad disminuye. La resistencia al "stress cracking" fijada por el test de Bell aumenta desde 20 a más de 700 cuando se disminuye la densidad desde 960 a 940. Adicionalmente, la resistencia a la rotura por tensión a temperaturas elevadas (dentro del rango soportado por los PE) también mejora con el descenso de la densidad.

Una propiedad muy importante, no indicada en la tabla, y que mejora con el aumento en el contenido de cadenas laterales es la resistencia al agotamiento o "creep". No solamente aumenta el tiempo entre fallas por envejecimiento, sino que también disminuye la magnitud de la deformación.

En general, en este punto se están discutiendo las variaciones en las propiedades que el LLDPE introduce con respecto al HDPE. Del análisis de las mismas, puede concluirse que deberá buscarse una razonable solución de compromiso, en función de la aplicación a producir con el correspondiente grado de polietileno, para lograr un producto procesable, con gran resistencia a las tensiones, y al envejecimiento, sin alterar las bondades de las resinas con altos contenidos de polímeros lineales.

f) Propiedades Químicas

El HDPE posee, en general, las propiedades químicas características de las ceras saturadas de hidrocarburos. El PE, en general, es:

- 1) Resistente a la mayoría de los ácidos y álcalis inorgánicos fuertes.
- 2) Resistente a la mayoría de los ácidos y álcalis inorgánicos débiles.
- 3) Resistente a la mayoría de las sales inorgánicas
- 4) Insoluble en la mayoría de los solventes inorgánicos a temperatura ambiente.

De una lista conteniendo los 270 productos químicos más comunes en las industrias químicas y de procesos, el PE resultó afectado en mayor o menor medida por solamente 14 de estos productos. La más notoria de la **excepciones** en cuanto a su resistencia química se da con **los ácidos fuertes y oxidantes (como el perclórico o permangánico)**, con la resistencia disminuyendo con la densidad. Los efectos más comúnmente observados, a temperatura ambiente, para estos atacantes fueron, luego

de prolongada exposición, ablandamiento, el volverse quebradizo, y una significativa disminución en su resistencia mecánica.

Todos los polietilenos requieren protección contra la **luz ultravioleta**. Los más modernos productos (por ejemplo, los de la familia de los grados comerciales registrados de Tinuvin) contienen una combinación de a) sustancias tomadoras directas de radiación, que evitan la absorción de esta por los enlaces C-C, y b) inhibidores de la reacción de rotura de cadena que generalmente sigue a la absorción de radiación de alta energía. Una alternativa de menor costo, pero de relativamente mayor impacto en las propiedades del polímero, es la inclusión de 2 % en peso de negro de humo en la formulación de los grados comerciales de resina (para Cintas de sembradío, por ejemplo).

Se suele agregar en la formulación pequeñas cantidades de antioxidantes, que previenen los efectos de la oxidación producidos durante la fusión (altas temperaturas) en las etapas de procesamiento (extrusión y moldeo). Los PE son, no obstante, más resistentes que otras poliolefinas a la oxidación por la presencia de mayores porcentajes de cristalinidad y la ausencia de hidrógeno terciario.

II.1.2 Usos y Aplicaciones

Las propiedades físicas más importantes de los polietilenos lineales son un alto modulo de rigidez ("stiffness modulus"), tenacidad, resistencia eléctrica, e impermeabilidad al aire y agua. Los copolímeros (LLDPE) agregan resistencia a las quebraduras y a las rajaduras. Las propiedades del polímero fundido pueden variar desde alta a baja sensibilidad al estado de tensiones y elasticidad mediante el ajuste del peso molecular (MW) y de la distribución de pesos moleculares (MWD). En general los polietilenos son fluidos pseudoplásticos, en los cuales la viscosidad aparente decrece con el aumento de la "shear stress", diferenciándose de los fluidos newtonianos en los cuales la viscosidad aparente es una constante. De esta manera, mediante el control de la estructura molecular de los diferentes grados de PE se pueden obtener características particulares de acuerdo a los destinos para moldeo, película, fibra o recubrimientos que tenga el grado específico considerado.

Una palabra sobre la propiedad de transparencia de los films de los distintos grados de polietileno lineal se incluye a continuación. La transparencia (la capacidad de dejar pasar la luz a través de la estructura del polímero sólido sin alterar, desviar o degradar la radiación) es una propiedad severamente afectada por las formaciones cristalinas. Éstas, al presentar estructuras ordenadas con caras casi perfectamente planas, provocan reflexiones de los rayos de luz en el seno del polímero. Sin embargo, dado que ningún PE es 100% cristalino, la existencia de zonas amorfas, y la imperfección de los cristales, producen un efecto global para el sólido polimérico que no alcanza a constituirse en reflexión o absorción total (opacidad) de las películas poliméricas. A mayor porcentaje de formaciones cristalinas, se produce una distorsión parcial de la luz que atraviesa el polímero (ya no es transparente) a la que se conoce como traslucidez. En resumen, las formas más transparente son las derivadas de LDPE (alta presión), que poseen la menor cristalinidad por la presencia de

ramificaciones de cadena larga y elevada frecuencia. Luego siguen, en orden decreciente de transparencia, los grados de LLDPE, y finalmente los de HDPE. La translucidez crece en la secuencia inversa. Naturalmente, es posible afectar dentro de ciertos límites, la estructura cristalina del PE presente en el producto final a partir de un acondicionamiento de la velocidad de enfriamiento del producto a la salida del extrusor.

a) **Aislaciones para cables.** Las excelentes propiedades de aislación eléctrica y de resistencia a la humedad transforman los grados de PE de baja presión en un excelente recubrimiento de conductores. El cable puede ser **extrudado directamente sobre el conductor** metálico a alta velocidad, seguido de enfriamiento rápido en un baño refrigerante. Se emplea, generalmente, LLDPE de densidades entre 0.937 y 0.945, e índice de fusión del orden de 1, con lo cual se logra, además, una adecuada tenacidad, necesaria para soportar las condiciones de intemperie y de abrasión a las que se somete al cable en los tendidos. En particular, la lubricación natural y la alta resistencia a la abrasión proporcionada por los recubrimientos de PE es apreciada comercialmente en el tendido de cables dentro de conductos en la industria de la construcción. Grados con **MWD medias y altas son generalmente elegidos**, por su mayor velocidad de recubrimiento y buena terminación superficial. Un aditivo clásico es el conformado por partículas de negro de humo (2.5% en peso) para mejorar la resistencia a la intemperie sin comprometer seriamente la resistencia eléctrica. El uso como aislante eléctrico en equipos de radar fue la primera aplicación comercial del PE.

b) **Recipientes.** Dos grandes grupos de aplicaciones aparecen aquí indicadas como usos muy importantes del PE:

b.1 **Botellas y frascos:** Los soplados a partir de resinas altamente lineales (densidad ≥ 0.95), y con índices de fusión inferiores a 0.3, son empleados como contenedores para detergentes. Esta combinación es elegida para favorecer la resistencia al efecto de agrietamiento que producen el efecto surfactante de estos contenidos. Para leche y lavandinas, se emplean grados de más fácil procesabilidad (índices de fusión de 0.5 a 1.0) con lo que se aumenta la tenacidad sin comprometer la rigidez necesaria. Para contenedores de mayor capacidad, se emplean grados de mayor peso molecular (mayor resistencia estructural) y mayor resistencia al impacto (índices de fusión inferiores a 0.1). Los productos moldeados por inyección, tales como recipientes para basura, baldes y cajas para freezer, tienen un mercado de gran volumen. Los productos de PE son también fabricados por termoforming (se producen primero láminas por soplado, y mono o multicapas de éstas son moldeadas térmicamente para producir envases abiertos, del tipo de los de crema o dulce de leche).

b.2 **Esqueletos para botellas de vidrio:** Esta aplicación es tradicionalmente dominada por el homopolímero lineal HDPE.

c) **Caños y Tuberías.** Tubos de hasta 0.122 m de diámetro, extrudados a partir de polietilenos lineales se emplean en aplicaciones de baja presión, tales como líneas para transporte de agua, ácidos, hidrocarburos líquidos, aceites, agua salada, y otros químicos y solventes. Tienen una marcada ventaja

en cuanto a la tenacidad sobre el PVC, producto de menor precio con el cual compiten, por cuanto éste requiere de agregados de plásticos de ingeniería como el ABS para mejorar dicha propiedad, con la consiguiente mayor complejidad en el procesamiento y, generalmente, costos mayores a igualdad de prestaciones. Para cañerías de mayor presión y requerimientos de seguridad, tales como las de distribución de gas natural y licuado en construcciones domiciliarias e industriales se emplean mezclas de grados de LLDPE y HDPE especialmente formuladas. Los compuestos empleados para caños y cañerías emplean grados de densidad relativa 0.94 a 0.95, con índices de fusión bajos (menores a 0.1), generalmente adicionados de un 2% de finas partículas de negro de humo. Para aplicaciones industriales de **mayores requerimientos** de prestación se emplean resinas de elevado **peso molecular (> 100.000)**, aunque deben considerarse, en términos económicos, los mayores costos de equipamiento y energía requeridos por la alta viscosidad de la mezcla fundida en las extrusoras. El grado de resistencia mecánica de estos productos, en especial a cargas y presiones continuas sin presentar fatiga, es excepcionalmente alto.

d) **Juguetes, asientos.** Las propiedades de terminación superficial y brillo u opacidad controlables, hacen a los grados lineales de PE particularmente adecuados para la pigmentación integral de estos materiales, con vistas a su aplicación en productos de producción masiva como asientos. Colores brillantes son alcanzados con muy bajas concentraciones de pigmentos. Generalmente la dosificación de la carga de pigmentos se produce en la formación de polvos de moldeo que son extrudados a partir de resina salida del reactor en cantidades grandes, para producir "masterbatches" uniformes en su coloración y textura. Con estos se fabrican luego los productos finales de consumo. Juguetes y pequeños artefactos para el hogar (recipientes, soportes, etc.) son producidos por moldeo de inyección de PE precoloreado, formado por mezclas de LLDPE con densidad ~ 0.95, y homopolímeros con altos índices de fusión (de 10 a 30, para fácil procesabilidad). Las sillas (estadios, aulas, auditorios) son construidas de LLDPE de densidad 0.94-0.96, y con índices de fusión más bajos (1 a 5).

e) **Filamentos.** En la producción de monofilamentos, hebras obtenidas por extrusión, son enfriadas rápidamente, y luego recalentadas y "estiradas" a través de orificios de un cabezal, bajo muy altas tensiones de tracción. Las resistencias obtenidas en estos filamentos (a la tracción o "tensile strength") supera los 500 MPa (unas 5000 atm). Sogas y cuerdas son producidas por trenzados de estos filamentos. La aplicación marina (sogas para uso en embarcaciones) del PE posee claras ventajas sobre las equivalentes hechas de nylon, por cuanto son más livianas que el agua (flotan) y no absorben líquido. Cintas hechas de filamento son empleadas como contrafuertes (la parte de atrás) de alfombras, en algunas bolsas de alta resistencia, y para envolturas externas empleadas para ensamblar cables. Filamentos de bajo diámetro, y elevado peso molecular, previamente tratado químicamente para eliminar residuos de catalizadores y cocatalizadores, es empleado como refuerzo mecánico de las suturas quirúrgicas por su gran resistencia a la tracción y su casi nulo rechazo por el organismo humano.

f) **Películas.** Las condiciones de impermeabilidad, rigidez y alta temperatura de ablandamiento transforman al PE lineal en un material adecuado para el soplado de "films" o películas para multitud de aplicaciones. Film transparente para envolturas puede ser producido por enfriamiento rápido en un baño de agua de la película fundida soplada a partir de la boquilla del extrusor cuando se emplea LLDPE. Film translúcido (de mayor cristalinidad) es empleado para aplicaciones del tipo "hierva-en-la-bolsa", como la de los envases de arroz parcialmente precocido, bolsas de hospital, envolturas de alta resistencia, y recubrimiento interno de tambores. Coextrusión con otros polímeros en multicapas para aplicaciones específicas (envases para papas fritas, maníes, etc., con requerimientos de barrera para el polímero en el interior de modo de no perder los aromas típicos de los alimentos) es una técnica muy difundida.

II.1.3 Proceso Típico de Producción a Alta Presión

Los procesos a alta presión para la producción de LDPE (PEBD) tal como el que se emplea en la tecnología de Atlantic-Ritchfield (ARCO) pueden sintetizarse a través del esquema en la Figura 2.5.

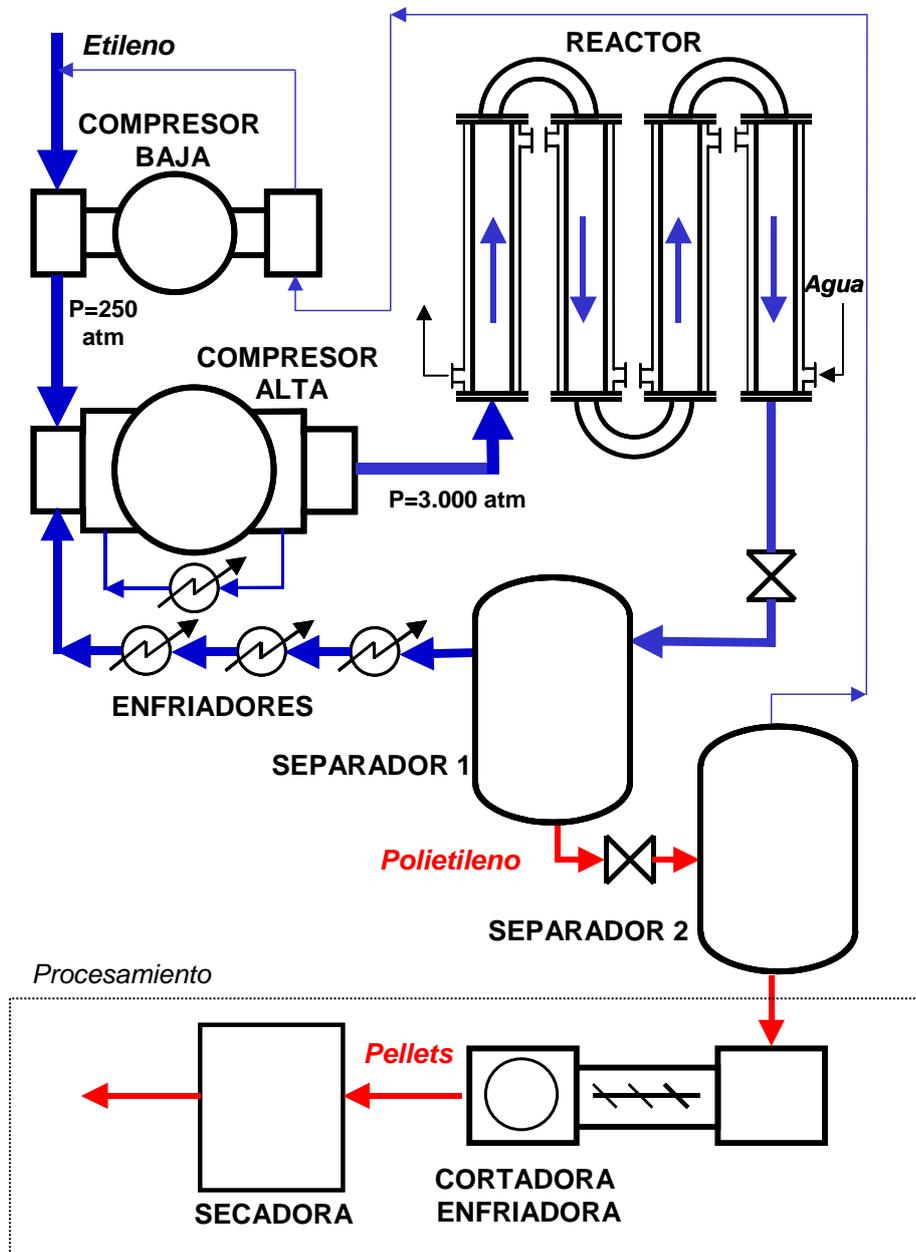


Figura 2.5: Esquema del Proceso ARCO para PE a alta presión.

La polimerización radicalaria tiene lugar en un reactor tubular multipaso, conformado por tramos rectos y tramos en "U" alternados. Sistemas de bridas operan como discos de ruptura, permitiendo la proyección violenta de materiales en direcciones controladas en caso de un aumento descontrolado de la presión.

El etileno grado polimerización (ver sección siguiente II.1.4) es comprimido en dos grandes etapas: la primera hasta una presión del orden de las 250 atmósferas, y la segunda hasta las 3.000 atm. Los compresores son, a su vez, de etapas múltiples con enfriamiento intermedio.

El etileno comprimido es adicionado del iniciador radicalario (usualmente trazas de oxígeno) a su entrada al reactor. La temperatura es controlada mediante una camisa de enfriamiento con agua. La corriente de salida es descomprimida primero hasta 250 atm y el monómero recuperado es reciclado a la segunda etapa de compresión. La mezcla de polímero con el resto del etileno es descomprimida nuevamente; el reciclo de monómero es enviado a la succión del compresor de baja presión.

El polímero es procesado luego (ver sección II.1.5 más adelante) para obtener el producto (resina) comercial.

II.1.4 Procesos Típicos de Producción a Baja Presión

Desde que los PE lineales (HDPE y LLDPE) fueron introducidos comercialmente, diversas tecnologías han sido desarrolladas y aplicadas para la producción comercial de los distintos grados de resina.

El denominador común para la gran mayoría de ellos es la existencia de partículas sólidas conformadas por el catalizador (y su soporte, cuando corresponde) y el polímero creciendo alrededor de los sitios activos, y un medio fluido diverso a través del cual el monómero accede a las partículas, las que ofician de unidades de reacción elementales. Esta característica de sistema heterogéneo es dominante en los procesos comerciales de producción de PE a baja presión.

Entre los sistema más comunes dentro de estos esquemas particulados figuran:

- A) Procesos con partículas sólidas suspendidas en un medio fluido líquido, conformado por hidrocarburos tales como el hexano, denominados en general "slurry". Dentro de esta clasificación, a su vez, se emplean distintas configuraciones de reacción, tales como:
 - A.a Reactores "loop" o en lazo cerrado, como los de la tecnología de Phillips Petroleum.
 - A.b Reactores tanque agitados como los de la tecnología empleada por DOW (Ex Petropol) en el Polo Petroquímico de Bahía Blanca, Argentina).
- B) Procesos con partículas sólidas suspendidas en un medio fluido gaseoso, mayoritariamente constituido por la mezcla de monómero y comonómeros. Dentro de esta clasificación, a su vez, se emplean distintas configuraciones de reacción, tales como:
 - B.a Reactores de lecho fluidizado como los de la tecnología UNIPOL de Union Carbide (empleada por DOW, ex Polisur, en el Polo Petroquímico Bahía Blanca)
 - B.b Reactores de geometrías especiales, como las de los procesos de AMOCO.

Una proporción menor de procesos, y en su mayoría dedicados a la producción de grados especiales, esta constituida por procesos en solución, en los cuales el catalizador es homogéneo, y el polímero se disuelve en un solvente adecuado a medida que se forma, tales como el empleado por DuPont para la manufactura de sus grados de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE).

La manufactura de LLDPE y HDPE comprende cuatro etapas:

- i) Preparación de las alimentaciones de monómero, comonómero y catalizadores,
- ii) Polimerización,
- iii) Recuperación (con distinta magnitud de acuerdo al proceso), y
- iv) Terminación.

La mayoría de los procesos están basados en el empleo de **etileno grado polimerización** (99.4 % de pureza mínima, tolerando en el restante 0.6 % solamente algunos hidrocarburos livianos), y con contenidos de agua y oxígeno extremadamente bajos (menos de 2 ppm). Por lo tanto, la etapa (i) de preparación es común a casi todos ellos. El pretratamiento típico consiste en el pasaje por lechos reductores de humedad y contenido de oxígeno, generalmente rellenos con tamices moleculares y catalizadores de cobre o aluminio. Las restantes materias primas (comonómeros, diluyentes, solventes) son pretratadas mediante desgasado, destilado, y posterior reducción de los niveles de agua y oxígeno iguales a los del etileno. En los casos en que las materias primas disponibles no poseen la pureza necesaria, deben incluirse unidades de hidrogenación controlada, para reducir los contenidos de acetileno y otras olefinas indeseadas; unidades de remoción de derivados sulfurados de los procesos de producción de las olefinas y solventes/diluyentes; unidades de reducción de contenidos de CO y CIH.

A su vez, la etapa de terminación es similar para la gran mayoría de los procesos, y consiste en una extrusión del producido de la planta de producción. Esto permite lograr "pellets" de tamaño uniforme, para su posterior embolsado a granel (en bolsas, tambores o containers de mayor tamaño), y el adición de los antioxidantes, protectores UV, y cargas y aditivos diversos antes de la venta del producto.

En cambio, las etapas de polimerización y recuperación dependen fuertemente de la tecnología empleada, y deben considerarse para cada una de ellas.

II.1.4.1 Proceso de Phillips Petroleum ("slurry" en un reactor de lazo cerrado)

Un esquema simplificado del proceso global se incluye en la Figura 2.6, mientras que la Figura 2.7 presenta un esquema de la unidad de reacción propiamente dicha. En el proceso, etileno, el comonómero, un hidrocarburo liviano como diluyente, y el catalizador son alimentados en forma continua al reactor. Las alimentaciones de etileno y comonómero son producidas por compresores de circulación que inyectan los gases en el seno del diluyente desde depósitos presurizados (Figura 2.6).

El diluyente es agregado mediante bombas desde un tanque de alimentación de líquido fresco, y desde el circuito de recuperación post-reacción. El catalizador sólido está depositado en tolvas, bajo atmósfera inerte, y es alimentado por una combinación de gravedad y transporte neumático.

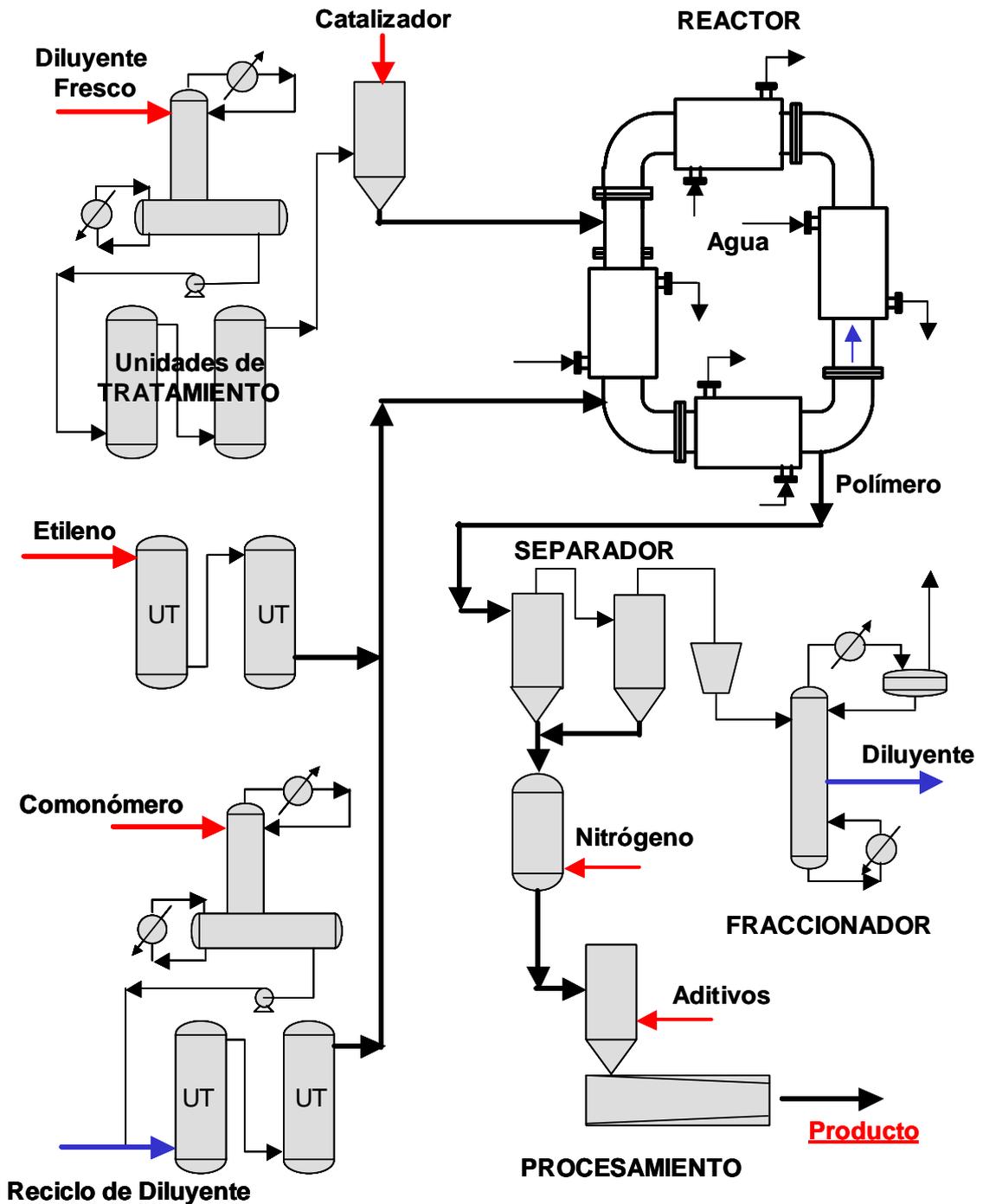


Figura 2.6: Esquema del Proceso de Phillips Petroleum para PE a baja presión.

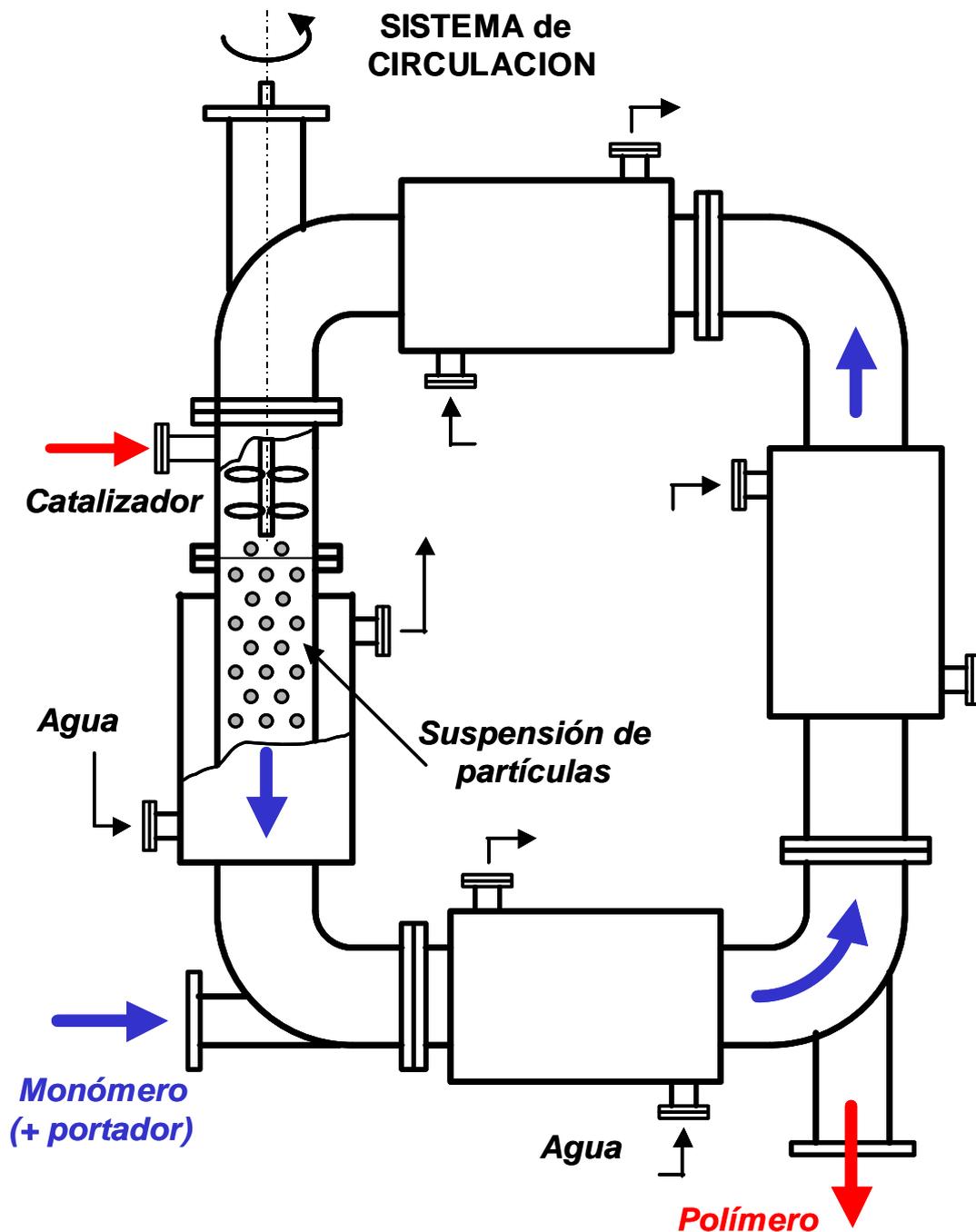


Figura 2.7: Esquema del Reactor "Loop" de Phillips Petroleum para PE.

El transportador gaseoso es una envoltura ("blanket"), generalmente de nitrógeno libre de oxígeno, el mismo que se emplea para purgar los recipientes de reacción y recuperación, para arrastrar restos de humedad y oxígeno una vez que el sistema se cierra previamente al comienzo de la polimerización.

El reactor en sí (Figura 2.7) consiste de un conducto tubular o "loop" (diámetro del orden de 1 metro, longitud del orden de los 40-100 metros) cerrado con contorno en "O" de uno o dos pasos, en el cual circula, a alta velocidad (del orden de 1 a 2 m/s), un barro ("slurry") formado por diluyente

con monómero y comonómero, y agentes de transferencia disueltos, y partículas de catalizador + polímero, con contenidos de sólido del orden del 50% en peso. La circulación es lograda mediante la presencia de dispositivos de bombeo coaxiales, con impulsores de turbina.

El conducto tubular está encamisado para lograr, mediante circulación de agua de enfriamiento en contracorriente por tramos, la extracción de los altos niveles de energía liberados por la reacción de polimerización. El tiempo de estancia de una partícula promedio es del orden de las **2 a 5 horas**, dependiendo del peso molecular deseado, la carga y actividad del catalizador, y del tamaño de la partícula de catalizador + polímero final a obtener. La combinación de volúmenes y tiempos de estancia, produce que, en promedio, una partícula realiza un número de vueltas al "loop" de reacción del orden de **10²**. Las partículas de mayor tamaño son extraídas en forma continua (en realidad semicontinua) a través de una **pierna de sedimentación** adosada a uno de los codos inferiores del "loop". El principio de operación de este dispositivo se basa en que las partículas más grandes (las que deben ser extraídas) sedimentan en esta pierna, y son sacadas de ellas a partir de una operación de apertura por pulsos del extremo inferior de la misma. Si partículas con un grado de polimerización no deseado (incompleto) son retiradas con las terminadas, se las recicla al reactor.

Las partículas terminadas extraídas en la pierna gravimétrica, conjuntamente con el líquido que sale con ella, son descargados a una cascada de recipientes a menor presión (o "flash tanks") donde la mayor parte del monómero y comonómero residual, y el diluyente se separan por evaporación del producto sólido.

El polvo sólido es purgado de todo residuo de monómero, y, en algunos casos, tratado con un desactivador ("**killer**") del catalizador y llevado a la unidad de terminación.

El monómero y los comonómeros son reciclados directamente al reactor, previa compresión, mientras que el diluyente es tratado para separar los residuos de aquellos, los que una vez recuperados son también reciclados.

Las características propias del proceso Phillips se pueden resumir como sigue:

- a) los reactores son de gran capacidad (100.000 a 300.000 toneladas métricas de polímero por año/reactor)
- b) los reactores poseen un alto grado de mezclado, y muy eficiente capacidad de transferencia de energía de reacción al exterior.
- c) el catalizador de Cr empleado es de alta actividad, lo que hace innecesaria la recuperación del mismo desde el producto final.
- d) se usa como diluyente un hidrocarburo liviano que es removido esencialmente por evaporación "flash" en varias etapas.

- e) la misma unidad de reacción es empleada, en distintas campañas, para la producción de diversos grados de LLDPE y HDPE.

II.1.4.2 Proceso Hoechst/Mitsui/Montedison/etc. ("slurry" en un reactor tanque agitado)

El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 2.8

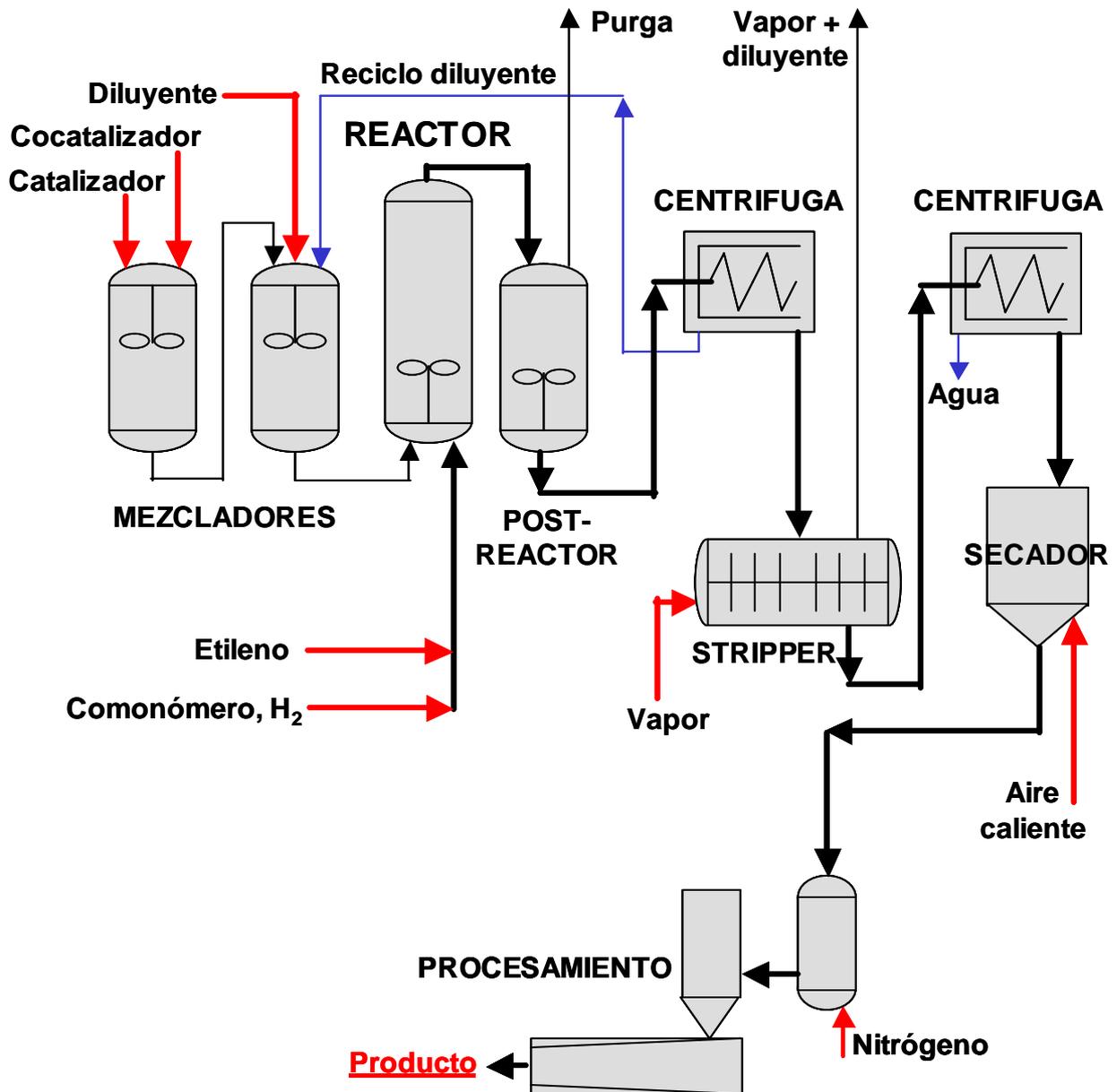


Figura 2.8: Esquema de un Proceso "Slurry" en un CSTR

Este tipo de proceso se diferencia del anteriormente descrito esencialmente por la familia de catalizadores empleados. En su mayoría, estas tecnologías utilizan catalizadores de tipo [Ziegler-Natta](#), de última generación, esto es soportados. El sitio activo se compone de un par Ti-Al formado a

partir de la presencia de Haluros de Ti en la forma de Tri- o Tetracloruro de Ti (generalmente identificado como *el catalizador propiamente dicho*), y de Cloro/Alquil Alúmina en la forma de Cl_3Al , $\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}$, $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}$, ó $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (generalmente identificado como *el cocatalizador*). El conjunto de los dos grupos de especies (*catalizador propiamente dicho* y *cocatalizador*) es denominado genéricamente **catalizador**. La sal de Ti generalmente se ingresa al proceso soportada en Cloruros, Alquíluros, Alcoholatos, Cloro-Alquíluros, Cloro-Alcoholatos, Alquil-Alcoholatos de Mg, o en combinaciones de ellos. El cocatalizador puede ser adicionado total o parcialmente en la etapa de preparación del catalizador, o bien ser total o parcialmente agregado en los recipientes de reacción.

Como puede observarse en la figura, el catalizador propiamente dicho y, alternativamente, el cocatalizador, se mezclan en un tanque agitado, y la mezcla resultante se suspende en un hidrocarburo empleado como diluyente (generalmente hexano). Si el cocatalizador es adicionado totalmente en estos pasos de preparación (previos a su contacto con el monómero) se dice que el catalizador está **completamente activado** al ingreso al recipiente de reacción. De lo contrario, se habla de **activación parcial**, en los casos en que posteriormente se adicionará mas cocatalizador al sistema reaccionante con monómero. En algunos procesos, se incluye una etapa previa de **pre-polimerización** en un recipiente de mucho menor volumen que el del reactor principal.

La suspensión catalítica es alimentada a un **reactor tanque agitado continuo**. Generalmente, este es un recipiente vertical de unos 4 m de diámetro y unos 6 metros de altura, equipado con agitadores con impulsores combinados (del tipo ancla en el fondo, y turbinas o paletas a alturas diversas del árbol de impulsión) movidos por ejes montados axialmente en el reactor, con la unidad motriz o de transmisión de potencia en la parte superior. A los efectos de aumentar el tiempo de estancia de las partículas polimerizantes, es usual que exista más de un reactor (proceso típico: 2 reactores) los que pueden estar interconectados en "loop" o cascada por medio de bombas. Los reactores están **encamisados, y refrigerados mediante agua de enfriamiento**, y los más modernos (corresponden a catalizadores de mayor actividad) poseen un **circuito externo** de reciclo del "slurry". En este reciclo se intercalan uno o más intercambiadores de calor para extracción de la energía de reacción. Nótese que dado que el catalizador y el monómero siguen en contacto durante este reciclo, estos lazos externos de refrigeración son zonas de reacción, y deben ser cuidadosamente controlados para evitar depósito de polímero que obstruyan los conductos. Generalmente, los intercambiadores de calor son de doble tubo y con curvas amplias, sin zonas muertas. Junto con el monómero, se inyecta **Hidrógeno** para control de peso molecular (transferencia de cadena lineal). Las temperaturas varían entre 70 y 100 C, y los tiempos de estancia combinados para el/los reactor(es) están en el orden de las 2 a 5 horas.

El barro extraído es llevado a un dispositivo de **separación física** compuesto por una centrífuga (en el esquema) en la que las partículas sólidas son separadas del diluyente líquido, que es

reciclado a proceso. Las partículas sólidas son despojadas de los residuos de diluyente y/o monómero y comonómero mediante un "stripping" con vapor de agua. El efluente gaseoso del despojador es enviado a destilación para recuperación del diluyente y separación de los oligómeros de bajo peso molecular, y mayormente amorfos, que logran disolverse en el diluyente. La operación de separación del producto se completa con una unidad de separación de sólido formada por una centrífuga, que separa la mayor parte del agua condensada a partir del vapor en el despojador, y luego por un secador en contracorriente con aire o N₂ caliente. En las plantas más modernas, este **secador es un lecho fluidizado**.

Las partículas de polímero secas, son acumuladas en un silo (generalmente de grandes dimensiones, ej.: 6 u 8 silos cilíndricos de 4 m de diámetro por 10 m de alto), como paso previo al acondicionamiento final para venta, consistente en el agregado y mezclado de diversos aditivos, y en la extrusión a pellets de tamaño uniforme. Una máquina cortadora de cuchillas se coloca a la salida de la boquilla de la extrusora, para cortar la fibra cilíndrica continua que de ella emerge en pequeños cilindros o "pellets". El último paso es el lavado de estos pellets con agua desmineralizada, para arrastrar los residuos de los aditivos, y el secado de los pellets con aire caliente en contracorriente.

En este punto del desarrollo es conveniente hacer una mención a la **no existencia de unidades de proceso destinadas a recuperar el catalizador** en los dos procesos hasta ahora presentados. Los últimos grados de catalizador, con rendimientos superiores a los 2.000 kg de polímero por kg de catalizador, hacen innecesaria la recuperación por razones económicas de los compuestos de Cr, Ti, ó Al en el PE. En realidad, los contenidos de los metales son mucho mas bajos en peso que 1 en 2.000, como sugiere el orden de magnitud de la actividad mencionada. Esta actividad está referida a 2.000 kg por kg del sólido con funciones de catalizador. En los catalizadores soportados, de ese kilo, solamente el 1%, ó menos, corresponde a la masa de los metales activos.

En la consideración de la adición o no de procedimientos para retirar estos residuos entran no solamente factores económicos (para los rendimientos de los catalizadores actuales, es más caro colocar las unidades de proceso que disuelvan el polímero, separen el catalizador, recuperen el solvente, y luego despoje de residuos al producto reprecipitado, que permitir que el catalizador sea incorporado al PE producido). Factores de requerimiento de contenido en el PE de Cr y Ti (mayoritariamente) hicieron que durante mucho tiempo, y en especial cuando se empleaban catalizadores heterogéneos no soportados, fuese necesario eliminar del producto final a estos metales pesados. La sección de la planta destinada a eliminar el catalizador se denominaba unidad de "deashing". Poseía altos costos de operación (energía, solventes) y de instalación (equipos de disolución, destilación cristalización, separación lavado). Gracias a los nuevos catalizadores ultra-activos, los contenidos de estos metales (inferiores a 1 ppm) en el producto final hacen innecesaria su recuperación.

El punto recién citado, trae a discusión un problema de nomenclatura tradicionalmente asociado a estos catalizadores de alta actividad. Es común hallar en buena parte de las referencias que citan estos procesos la denominación de "iniciadores" para estos catalizadores heterogéneos. La razón del empleo de esta notación va más allá que la simple analogía con los procesos radicalarios: está asociada con el hecho de que los componentes activos de Cr ó de Ti/Al, que en los procesos de gran actividad moderno no son recuperados pierden por este hecho una característica tradicionalmente asociada a la definición de un catalizador: precisamente la de su permanencia (*sin consumo, salvo por envejecimiento*) en el sistema, luego de una participación temporaria, pero no su incorporación, a las estructuras moleculares de los reactivos y productos. Desde ese punto de vista, operan como iniciadores, que se consumen a medida que el proceso avanza.

La visión opuesta consiste en la consideración de la nomenclatura de "catalizador", opuesta a iniciador, para manifestar la naturaleza de intermediario químico en el proceso de adición de una molécula de monómero a la cadena de polímero en formación: el catalizador no forma parte de la estructura molecular del polímero resultante, y lo acompaña en el producto comercial finalmente obtenido solamente por atrapamiento físico de trozos de sólido (soporte + catalizador propiamente dicho + cocatalizador) en la matriz de polímero formado alrededor de sus sitios activos. En estas notas se emplea (como hasta este punto) el segundo criterio de denominación.

Las características propias del proceso "slurry" se pueden resumir como sigue:

- a) los reactores son de mediana capacidad (~50.000 toneladas métricas de polímero por año/reactor)
- b) los reactores poseen un grado de mezclado dependiente de la agitación, y una capacidad de transferencia de energía de reacción al exterior controlada por su camisa y circuito externo de recirculación de "slurry".
- c) el catalizador de Ti/Al empleado es de alta actividad, lo que hace innecesaria la recuperación del mismo desde el producto final.
- d) se usa como diluyente un hidrocarburo liviano que es removido esencialmente por evaporación "flash" en varias etapas.
- e) el contar con una cascada de reactores CSTR permite, mediante el empleo de distintas concentraciones de H₂ en cada uno de ellos, controlar el peso molecular y la distribución del mismo en el PE final.
- f) la misma unidad de reacción es empleada, en distintas campañas, para la producción de diversos grados de LLDPE y HDPE. Tradicionalmente, este procedimiento es considerado como muy versátil para la producción de grados especiales de HDPE y LLDPE.

II.1.4.3 Proceso UNIPOL (Union Carbide): reactor de lecho fluidizado, fluido gaseoso.

El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 2.9.

Esta tecnología debe ser considerada como una de las más importantes desarrolladas en los últimos años en la industria petroquímica. No solamente está aceptada comercialmente como una de las más exitosas y dominantes en el mercado (al presente, más de 50 plantas se encuentran en producción en el mundo, la cantidad de procesos de otras tecnologías más antiguas que son reemplazados por el Unipol es significativa), sino que ha sido reconocida como una de las más innovativas en el campo de la producción de polímeros (recibió el Premio "Kirkpatrick Chemical Engineering Achievement Award" del AIChE en 1979).

Union Carbide, puso en línea su primera planta de 14.000 tn/año de producción en el año 1968, en Seadrift, Texas, U.S.A. para la producción de HDPE. Algunos años más tarde, U.C. anunció la extensión de su proceso Unipol para la producción de LLDPE.

Un exceso de monómero y comonómero son circulados en el reactor como un medio de mantener las partículas sólidas en suspensión en un lecho fluidizado, de servir de medio para la extracción del calor de polimerización, y de lograr la necesaria agitación dentro del reactor. Si bien ha sido tradicionalmente un secreto industrial, parte de la eficiencia de la planta se debe al empleo de catalizadores soportados de gran actividad. Este tipo de planta permite el empleo de catalizadores de Cr como de Ti/Al. Los soportes empleados van de sílice a magnesia y alúmina, sin excluir combinaciones de los mismos.

El monómero y los comonómeros ingresan al proceso a través de un compresor primario (o "booster" principal) que eleva la presión de los reactivos hasta las 7 a 20 atmósferas que caracterizan los distintos procesos disponibles. En estas condiciones, la mezcla gaseosa está en condiciones de ingresar al circuito de recirculación que incluye tres equipos fundamentales:

- a) [un reactor de lecho fluidizado](#), con sus separadores físicos de partículas.
- b) [un compresor de circulación](#)
- c) [un sistema de intercambiadores de calor](#) desde el gas recirculado a agua de enfriamiento.

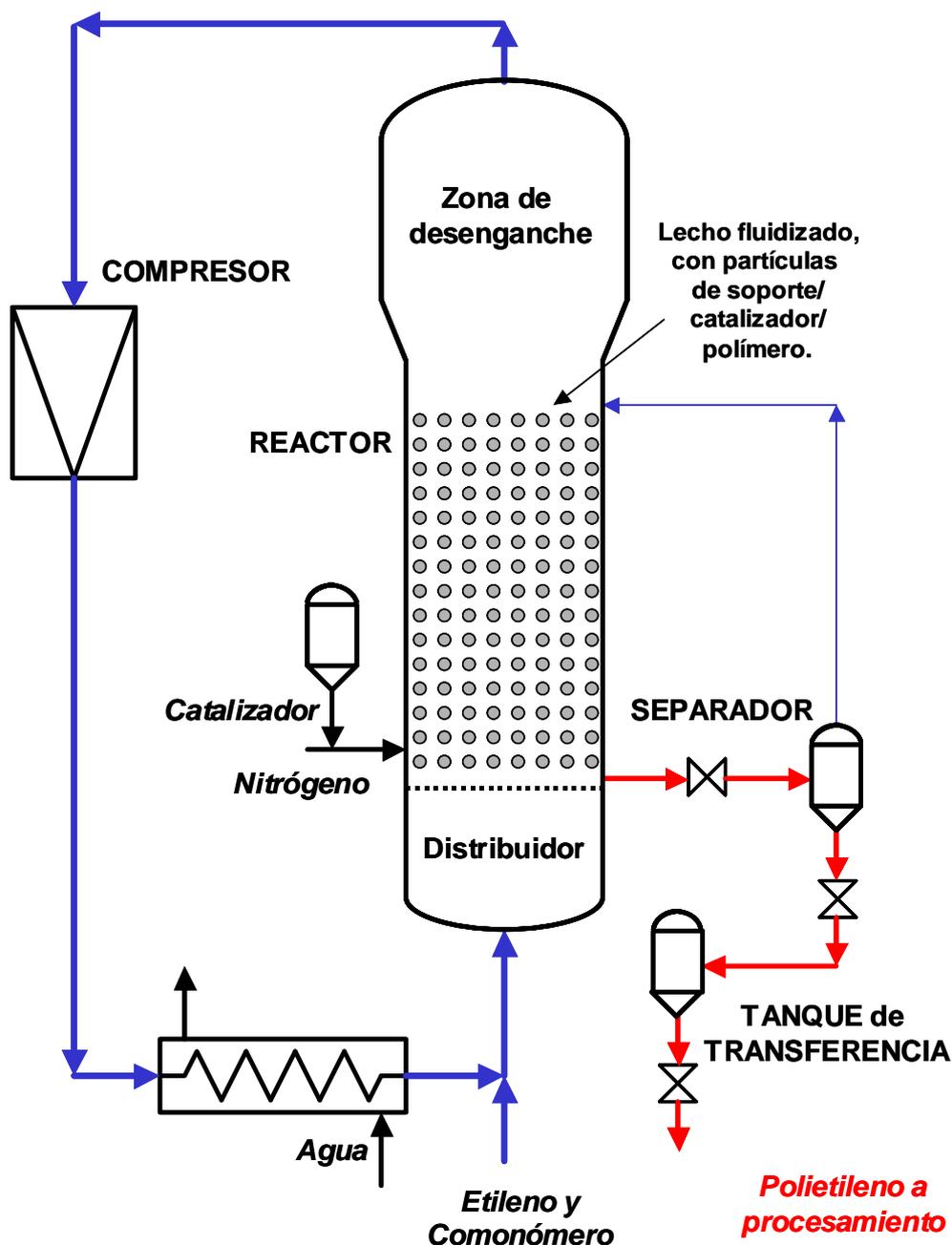


Figura 2.9: Esquema del Proceso "UNIPOL"

En la **zona de reacción** propiamente dicha del recipiente identificado como reactor (zona cilíndrica con un L/D del orden de 7, y un diámetro del orden de 2.5 a 3 metros), el lecho de partículas sólidas de catalizador/polímero, de distintos tamaños por la coexistencia de distintos tiempos de estancia, es fluidizado por la corriente gaseosa ascendente que penetra por medio de un distribuidor en la parte inferior del recipiente de reacción. Este plato de distribución, y la zona de predistribución ubicada por debajo de él, tienen por misión la introducción a la zona de reacción de un caudal homogéneo de gas en toda la sección del reactor, elemento imprescindible para una fluidización sin canalizaciones. En este lecho fluido se produce la polimerización, con una temperatura controlada en

alrededor de 100 C. Cantidades adecuadas de catalizador son agregadas en forma prácticamente continua desde un dispensador, mediante transporte neumático empleando los mismos gases que se encuentran en el reactor. La mezcla gaseosa ascendente, atraviesa una zona de desenganche (la parte superior del reactor) en la cual el aumento de sección provoca una disminución de la velocidad superficial, y un consiguiente efecto de descenso de la capacidad de arrastre de los finos por parte del gas. Dispositivo de tipo ciclónico ubicados en la parte superior del reactor completan la separación de finos.

Los gases son filtrados y recirculados mediante un **compresor de circulación**. A continuación, en un intercambiador de calor con agua de enfriamiento, los gases son enfriados para extraer la energía adicionada en el reactor por la polimerización altamente exotérmica, y luego reciclados a la base del reactor.

El polímero es retirado del reactor en forma semicontinua mediante un sistema de **esclusa de sólidos y gases**. Este consiste de un recipiente con tres válvulas: una entre el recipiente y el reactor, otra en la salida de descarga del recipiente, y una tercera para descarga de gases por descompresión del material en la esclusa. A la presión del reactor, las partículas de mayor tamaño y una fracción de gases son llevados a la esclusa, con la válvula de contacto con el reactor abierta. Luego, ésta es cerrada, y abierta la de descompresión de la esclusa, con lo cual los gases son separados de las partículas de sólido y, vía recompresión en un compresor secundario, reinyectados al circuito del reactor. Mediante la apertura de la válvula que conecta la esclusa con la sección de tratamiento de producto, el sólido es llevado a los silos de depósito para su comercialización directa, con la estructura de un polvo similar, en su aspecto, al de lavar en máquinas lavarropas. Solamente para algunos grados, el tratamiento ya citado de adición de compuestos varios y pelletización es efectuado como paso previo a la venta.

La conversión del monómero circulante en el reciclo gaseoso es baja (del orden del 1 al 2% molar por paso), lo que fija una relación de reciclo (flujo reciclado a flujo neto ingresante de monómero) del orden de 50. La polimerización global en el reactor es controlada mediante la regulación de la velocidad de adición de catalizador. Dado que las partículas de catalizador al ponerse en contacto con el gas son extremadamente activas, si un conjunto de partículas frescas de catalizador se agrupasen en alguna región del reactor, generarían un punto caliente ("hot spot") con una elevación de la temperatura por encima del punto de fusión del producto y la posterior inutilización por bloqueo de los sitios activos. Por esto es importante que las partículas de catalizador fresco (las más pequeñas) estén distribuidas entre partículas de mayor tamaño (catalizador + polímero) que producen un efecto de "dilución" en el lecho fluidizado. Para lograr esta situación durante el start-up del reactor, este es cargado inicialmente con partículas del polímero que se quiere producir, previamente al agregado de catalizador.

Algunas cifras típicas referidas a la producción pueden obtenerse de la bibliografía de patentes asociadas al proceso. La producción de copolímeros de etileno y buteno (LLDPE) de

densidad entre 0.917 y 0.935, con índices de escurrimiento entre 0.51 y 0.04 se logra a temperaturas entre 85 y 95 C, con presiones del orden de las 20 atmósferas, con productividades del catalizador entre los 2.000 y los 20.000 kg/kg. La eficiencia volumétrica del reactor es del orden de los 100 kg/m³ h, por lo que una producción anual de 100.000 tm, típica de estas plantas, requeriría un volumen de reacción del orden de los 125 metros cúbicos, que se logra, por ejemplo con dos reactores que, en su zona de reacción, posean aproximadamente 2.5 m de diámetro y 12.5 de altura. El catalizador es uno de óxido de cromo y haluro de titanio soportado en sílice. El inventario de polímero es del orden de las 80 toneladas.

Las características propias del proceso UNIPOL de Union Carbide se pueden resumir así:

- a) los reactores son de capacidad mediana a grande (de 50.000 a 150.000 toneladas métricas de polímero por año/reactor)
- b) los reactores poseen un elevado grado de mezclado, y una alta capacidad de transferencia de energía de reacción a la mezcla gaseosa en el lecho fluidizado, si bien poseen bajos parámetros de eficiencia en la transferencia de energía al exterior en el intercambiador de calor gas-líquido.
- c) los catalizadores soportados de Cr/Ti empleados son de alta actividad, lo que hace innecesaria la recuperación del mismo desde el producto final.
- d) no se usa diluyente alguno, con los consiguientes ahorros en los costos de remoción y destilación.
- e) el control de las variables de proceso es más limitado que en el caso de los reactores "slurry".
- f) la misma unidad de reacción es empleada, en distintas campañas, para la producción de diversos grados de LLDPE y HDPE.

II.1.4.4 Proceso AMOCO: reactor compartimentalizado, fluido gaseoso.

A título ilustrativo de las variantes que pueden hallarse en cuanto a la configuración del reactor de polimerización, se incluye una somera presentación del reactor con fluido en fase gaseosa de la AMOCO (Figura 2.10). El dispositivo consta de un **reactor** consistente en un recipiente horizontal dividido en **compartimentos transversales** definidos por "baffles" que surgen de la parte inferior del cilindro. El catalizador sólido es adicionado desde la parte superior, mientras que el monómero y el comonómero son inyectados por la parte inferior en cada compartimento. Las partículas son suspendidas mediante un sistema de agitación mecánica de paletas. Un segundo esquema mecánico produce el desplazamiento de las partículas desde un extremo a otro del cilindro. En uno de ellos, y mediante un esquema de esclusas, el producto final es extraído luego de una estancia de unas 5 horas en el reactor. Lo novedoso, además de la geometría, consiste en el agregado por la parte superior de un "spray" de líquido formado por una mezcla de hidrocarburos que son

agregados para permitir, mediante su evaporación la extracción de la energía de reacción (tales como butano o isopentano) y el comonomero necesario para producir el LLDPE. Los gases y vapores son extraídos por la parte superior del recipiente y reciclados a través de unidades de condensación del líquido usado para enfriar y del monómero que son reciclados separadamente al reactor. El peso molecular y su distribución son controlados mediante la adición diferencial de hidrógeno en cada compartimento, los que, a su vez, pueden operar a distintas temperaturas.

El catalizador empleado es un Ti/Al soportado de alta actividad. .

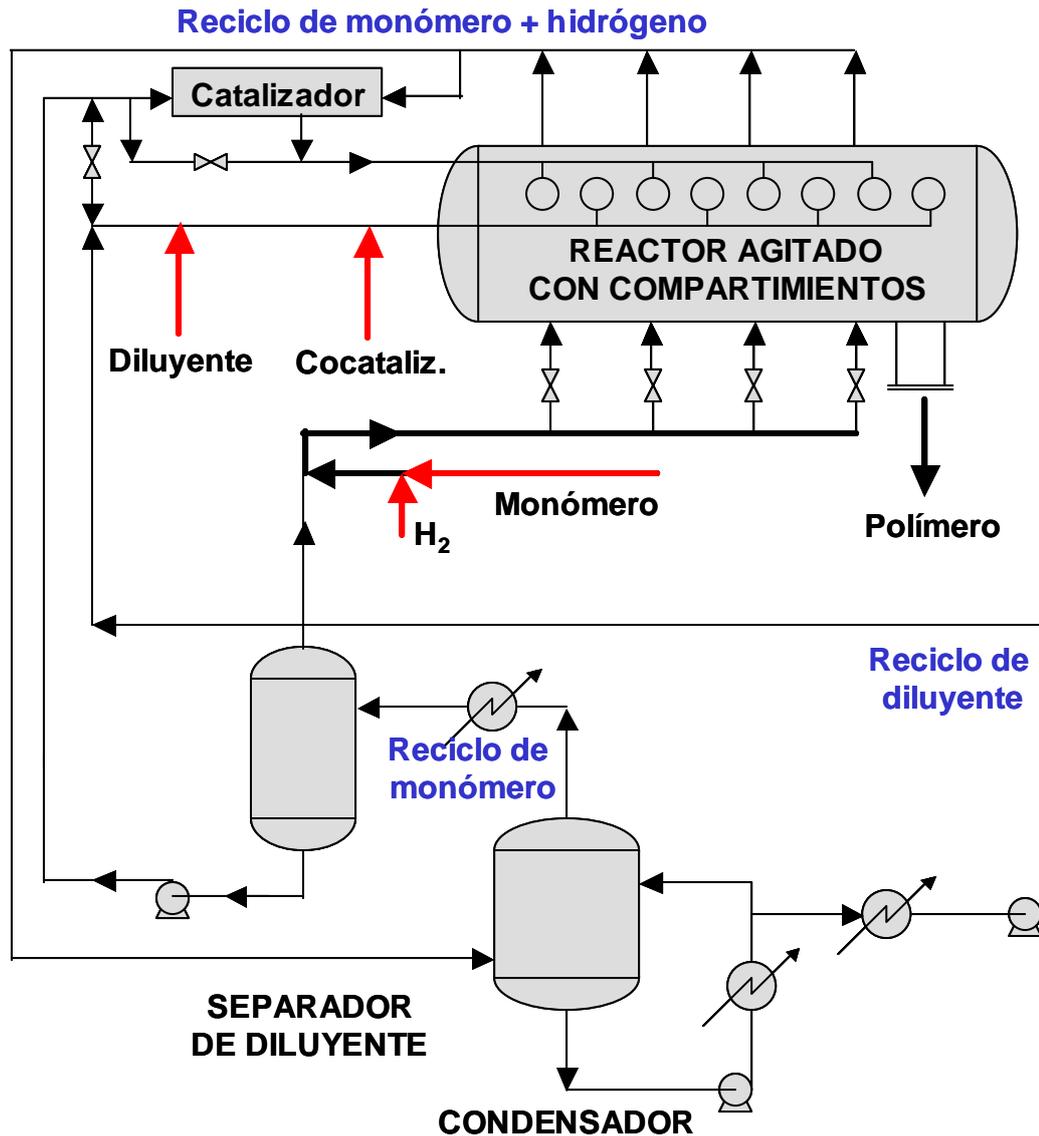


Figura 2.10: Esquema del reactor de polimerización para PE de AMOCO

II.1.4.5 Polimerización en Solución

DuPont de Nemours y Dow Chemicals producen [LLDPE en solución](#) en procesos de los cuales muy poco se conoce.

Los fundamentos del proceso, a partir de las patentes que los cubren, son:

- a) la polimerización se realiza en reactores **CSTR** de media presión (del orden de **80 atmósferas**) y a **250 C**, en forma continua;
- b) el solvente empleado es **ciclohexano**, y el comonomero es **α -octeno**;
- c) el catalizador es una mezcla de **tetracloruro de Ti, tributil alumina, y oxiclورو de vanadio**, alimentados en solución en mezclas de diversos hidrocarburos con el ciclohexano;
- d) por la alta temperatura empleada, el tiempo de estancia requerido para lograr conversiones similares a la de los procesos antes descriptos es sensiblemente **menor que 1 hora**;
- e) una característica diferencial es el **retiro del catalizador** desde la mezcla reaccionante una vez alcanzado el grado de polimerización deseado, mediante **desactivación con acetilacetona** y posterior **adsorción sobre sílice**;
- f) un proceso final de volatilización del solvente, similar a una **crystalización**, a baja presión produce las partículas sólidas de polímero listas para su comercialización directa o posterior formulación y extrusión.

II.1.5 Procesamiento

Las etapas finales de tratamiento de los PE a la salida del reactor consisten en su acondicionamiento y formulación mediante el agregado de aditivos y la mezcla de distintos grados contenidos en los silos post reacción.

II.1.5.1 Aditivos

* Un grado típico de PE contiene **0.01 a 0.02 %** en peso de **BHT** (2,6 tertbutil-4-metilfenol) como antioxidante, y cantidades similares de **hidroxibenzofenonas como protectores anti UV**. Resinas con requerimientos mayores de resistencia térmica y usos de duración prolongada (tales como cañerías para gas) contienen aditivos de menor volatilidad, tales como **octadecil 3-(3,5-ditertbutil-4-hidroxifenil)-propionato**.

* Las resinas para la elaboración de **películas delgadas** suelen contener, además, **agentes de deslizamiento y antibloqueo** en la operación de blow-molding, tales como ácidos grasos o amidas, y agentes **antiestáticos** (para mejor manipuleo del film y disminución de la deposición de polvos), tales como hidroxietil alquilaminas.

* Para las aplicaciones en las que el PE estará en contacto con metales, tales como en recubrimiento y **aislación de conductores de Cu**, se adiciona un desactivador de la potencial

capacidad catalítica del metal, que produciría degradación por "despolimerización", como, por ejemplo, oxalil bishidrazidas.

* Por último, estearatos de calcio son comunes como aditivos en PE obtenidos a partir de catalizadores con haluros de Ti, para reducir el efecto ácido de los haluros residuales.

II.1.5.2 Extrusión

Para plantas de pequeña producción (del orden de 1 tm/hora) se emplean extrusoras de un sólo tornillo. Para plantas de mayor capacidad (hasta 15 ton/hora-extruder) se usan unidades de doble tornillo y mayor porte, o combinaciones de mezcladores en caliente y extrusoras de doble tornillo. El PE es extrudado a través de una boquilla con cientos de pequeños orificios, cortada en "pellets" mediante cuchillas giratorias, y secadas con aire caliente para eliminar humedad y exceso de aditivos residuales.

En los extrusores, la energía mecánica provista por grandes motores eléctricos, transformada en calor, eleva la temperatura del PE hasta los 270 C y lo funde. El consumo de energía eléctrica es importante: una unidad de procesamiento de 15 ton/hr consume del orden de 3 MW. Dado el costo de los equipos, y el de operación, la ecuación de costos del PE se ve fuertemente afectada por esta etapa final de la producción. Procesos en los cuales es posible obtener un polvo comercializable directamente desde el reactor (como el UNIPOL) presentan importantes ahorros en el costo de elaboración, aunque, a veces, al precio de una menor versatilidad en las propiedades de los grados de resinas entregados a los transformadores (productores de productos de consumo fabricados a partir de PE). Una alternativa es emplear la temperatura lograda en el reactor a modo de precalentamiento para el procesamiento (AMOCO lo hace en sus plantas), alimentando el polímero recién obtenido a los recipientes de calentamiento previos al extrusor.

II.1.6 Transformación: Algunos ejemplos

6.1 Tubos y Cañerías: son producidas de PE a partir de su procesamiento en extrusoras a 175 C. Caños de hasta 7.5 cm de diámetro son producidos en bobinas continuas. Por encima de este diámetro, los tubos son cortados en longitudes desde 6 hasta 10 metros. Para las cañerías de distribución de gas natural existen normas específicas muy estrictas que especifican no sólo los requerimientos del producto final, sino también los grados de resinas que pueden emplearse para la elaboración.

6.2 Película: si bien el LDPE aún es muy importante en este segmento (por la transparencia del PE ramificado; entre el 60 y el 80% de la producción de LDPE va a este destino), LLDPE representa una importante fracción del PE empleado para films. Una de las desventajas que presenta el LLDPE es su mayor requerimiento energético: para obtener condiciones de procesamiento similares a las del LDPE la temperatura de extrusión debe ser de 30 a 40 C

- superior**. Debido a esto, los equipos de extrusión para LDPE deben ser reemplazados o modificados, siendo ambas alternativas costosas. Como contrapartida, la fortaleza y tenacidad superior del LLDPE permite films de igual resistencia con menores espesores que el LDPE.
- 6.3 Moldeo por Rotación: tanques de hasta **10 metros cúbicos** pueden producirse por este dispositivo. Un molde hueco es cargado con resina en polvo y, mientras se lo rota, colocado en un horno de fusión del PE. Cuando todo el polvo se ha fundido, y ha formado una capa homogénea en las paredes del molde, se detiene la calefacción. El molde con el tanque son retirados y enfriados hasta completa solidificación del PE. El molde es retirado entonces. Este procedimiento es una **alternativa** para casos en los que, por la continuidad de las paredes o la forma de los recipientes, el **moldeo de inyección** no es posible o aconsejable. Con este procedimiento es posible construir esferas huecas, tubos de gran diámetro, etc. Los grados de PE adecuados para esta aplicación deben poseer una **baja viscosidad del fundido**, para que este siga la forma del molde sin pliegues y sin cambios de espesor en el recubrimiento. Al mismo tiempo, la mayoría de las aplicaciones requieren resistencia a la rotura bajo tensiones ("stress-crack resistance"). Los grados que más cercanamente cumplen estos requerimientos son los que poseen un moderadamente bajo MI, y una MWD angosta.
- 6.4 Moldeo de inyección:
- Los grados **comunes** de LLDPE poseen cualidades que, para los productos de moldeo por inyección, son **inferiores** a las que presenta el LDPE: pobre **capacidad de procesamiento**, mayor punto de fusión, mayor rigidez, y menor claridad. Para hacer comparables las condiciones de procesamiento, deben buscarse grados con mayor MI, con la consiguiente disminución de la bondad de las propiedades asociadas, como se indicó en las sección I de estas notas. La **ventaja** relativa esta asociada a que se logran **idénticas respuestas mecánicas con menores espesores**. Los MI usuales del LLDPE para moldeo de inyección deben estar entre 10 y 40, y las densidades entre 0.92 y 0.935, con MWD angostas, para mejorar la resistencia al impacto.
- 6.5 Otros, tales como moldeo por soplado para botellas, etc.

II.2 Polipropileno

II.2.1 Propiedades Físicas, Químicas y Mecánicas

a) Estructura

La posibilidad de la existencia de **estereoregularidad** en la estructura del polipropileno (PP) fue introducida en la sección I.1.b de estas notas, en oportunidad de establecer sus características diferenciales con los PE; la existencia de las variedades de polipropileno **isotáctica, sindiotáctica y atáctica** constituye un punto de importancia con relación a la estructura y morfología del polímero.

Inicialmente, la estereoregularidad de las cadenas fue estudiada esencialmente por medio de **Rayos X y de espectroscopía IR**. Muchas de las bandas observadas fueron atribuidas, en ese entonces, a la estructura helicoidal de la molécula. Estudios posteriores trataron de correlacionar la intensidad de algunas de estas bandas con el contenido de polímero isotáctico, a partir de las diferencias halladas en los espectros de PP cristalino (sólido), fundido y atáctico. Los avances más notables en la comprensión de las estructuras cristalinas posibles para el PP, y su relación con los contenidos de las formas de estereoregularidad observada, han sido obtenidas por medio de **¹³C-NMR**.

La preparación de las muestras para análisis se basa en la insolubilidad de las formas isotácticas en n-heptano hirviente, como fue mencionado en el punto I.1.b. Las esferulitas existen en distintas configuraciones morfológicas, dependiendo de las condiciones de cristalización. El signo de la birrefringencia (sentido de la desviación) depende de las cantidades relativas de plaquetas radiales y tangenciales. En los productos comerciales, la forma monoclinica cristalina es la más comúnmente presente.

El peso molecular se determina mediante técnicas estandarizadas de cromatografía de exclusión de tamaños. El Peso Molecular medio de la viscosidad ("Viscosity-Average Molecular Weight", VAMW), obtenido a partir de la viscosidad intrínseca, se calcula a partir de la **ecuación de Houwink**:

$$\langle \eta \rangle = 1.62 \times 10^{-4} M_v^{-0.77}$$

La distribución de pesos moleculares se analiza por medio de dos procedimientos. El primero consiste en un fraccionamiento, comúnmente efectuado en columnas que poseen un soporte inerte, seguido de la caracterización de cada fracción mediante técnicas convencionales. El segundo se basa en cromatografía de **exclusión de tamaños (SEC)**. El polímero en solución es fraccionado de acuerdo al tamaño molecular por cuánto las moléculas de mayor tamaño son retenidas durante tiempos más cortos que las más pequeñas. La técnica requiere calibración muy exacta empleando muestras con distribuciones extremadamente angostas.

b) Propiedades

En la Tabla 2.3 se indican algunas de las propiedades del PP para grados típicamente empleados en distintas aplicaciones.

Propiedad	Método	Grado			
		Tubos	Film	Molde o	Molde o
MI, g/10 min	A 1238 L	0.30	1.75	6.00	8.50
Viscosidad Intrínseca a 230 C, relativa		2.80	2.20	1.95	1.70
Densidad Relativa	A 1505	900-905	900-905	900-905	900-905
Indice de Isotacticidad, %	ISO 1873	> 96	> 96	> 95	> 94
Polidispersidad, por SEC		8-10	7-9	6-8	5-7
Elongación %	A 638	10-12	10-12	8-10	8-10
Resist.al Impacto (IZOD, 23 C), J/m	A 256	1.5-2.0	0.5-0.7	0.3-0.5	0.2-0.3
Encogimiento Lineal en Molde, %		< 1.9	< 1.9	< 1.9	< 1.9
Absorción de agua en 24 h, % en peso	A 570	0.03	0.03	0.03	0.03
Modulo de Flexión	A 790	1.1-1.3	1.3-1.4	1.5-1.6	1.6-1.7
Dureza Rockwell C	A 785 B	55-60	55-60	60-65	60-65

(*): **ASTM**

Tabla 2.3 Propiedades Mecánicas de distintos grados de Polipropileno

II.2.2 Aplicaciones

	Usos	PARCIAL, TM	%	Total, Tm	%
I	Moldeo por Soplado ("Blow Molding")			62.198	1,68
	Contenedores para uso en medicina	23.608	0,64		
	Envases (empaquete) de bienes de consumo	38.590	1,04		

	Usos	Parcial, Tm	%	Total, Tm	%
II	Extrusión			1.321.594	35,70
	Recubrimientos	9.080	0,25		
	Fibras y Filamentos	894.390	24,16		
	Película				
	Orientada	232.448	6,28		
	No orientada	64.468	1,74		
	Tuberías y Conductos	11.350	0,31		
	Hojas	59.928	1,62		
	Sorbetes	23.608	0,64		
	Cables	13.620	0,37		
	Otros	12.712	0,34		
III	Moldeo de Inyección			868.956	23,47
	Artefactos para el Hogar				
	Mayores	52.210	1,41		
	Menores	23.154	0,63		
	Mobiliario	46.762	1,26		
	Artículos para el Hogar	119.856	3,24		
	Valijas y Bolsos	4.994	0,13		
	Artículos Medicinales	78.088	2,11		
	Envases				
	Cerramientos	193.404	5,22		
	Contenedores	94.432	2,55		
	Juguetes	23.608	0,64		
	Transporte				
	Cajas para acumuladores	34.050	0,92		
	Otras aplicaciones en transporte	93.070	2,51		
	Otros Productos de Moldeo	105.328	2,84		
IV	Mezclas y Formulaciones			741.382	20,02
V	Exportación			708.240	19,13
	TOTALES	3.702.370	100	3.702.370	100

Tabla 2.4. Usos de PP, 1995, U.S.A.

A los efectos de ilustrar las aplicaciones del PP, se listan en la Tabla 2.4 los volúmenes empleados en 1995 en U.S.A. para distintos usos.

II.2.3 Procesos Típicos de Producción

En este punto, se empleará el esquema de clasificación de procesos basado en la consideración del estado de agregación de la fase portadora del monómero. Existen, con esta óptica, tres grandes familias de procesos:

- a) **Procesos "Slurry" (Slurry Processes, SP)**, en los cuales las partículas de catalizador y polímero se encuentran suspendidas en alguna forma de "barro" formado por un diluyente o "carrier" que contiene el monómero disuelto y el sólido en suspensión para conformar el "slurry".
- b) **Procesos con el Monómero en Fase Gaseosa** en contacto con las partículas polimerizantes (**Gas Phase Processes, GPP**): las partículas se encuentran suspendidas en una mezcla gaseosa formada mayoritariamente por monómero.
- c) **Procesos con el Monómero Condensado (Bulk Processes, BP)**: las partículas sólidas polimerizantes están suspendidas en un medio líquido conformado por el monómero condensado, sin la presencia de carriers o diluyentes.

A su vez, en cada una de estas categorías se ubican diversos procesos dependiendo de la forma de extracción de la energía y de la configuración geométrica del reactor. Por otra parte, los distintos niveles de actividad del catalizador usado en los distintos procesos les confiere requerimientos y procedimientos diferentes, como se verá a continuación.

a) **Procesos "Slurry" (SP)**

En la Figura 2.11 se representa el esquema correspondiente al diagrama de flujo del proceso de polimerización slurry convencional (SP) empleado en un número importante de plantas de la primera generación aún en producción comercial.

El catalizador empleado (haluro de Ti) y el cocatalizador (alquil haluro de Al) son agregados al reactor conjuntamente con un "carrier" líquido, formado por una mezcla de solventes orgánicos, en el cual se disuelve el monómero.

La reacción se produce en un reactor tanque agitado, en el cual el "slurry" es controlado térmicamente mediante extracción por medio de camisas, serpentines, y recirclos externos a través de

intercambiadores de calor, como en el proceso Hoechst para PE ya descrito. Temperaturas y presiones típicas son: de 50 a 90 C, y de 5 a 15 atm.

El catalizador introduce un grado de isotacticidad en el polímero formado. La variedad isotáctica es insoluble en el carrier, mientras que la atáctica se disuelve en él.

En estos procesos convencionales el deashing (recuperación del catalizador) debe efectuarse, dada la relativamente baja actividad del catalizador. Para ello, luego de un procedimiento de descompresión en el recipiente de evaporación "flash" en el cual se recupera la mayor parte del monómero no reaccionado, se trata el barro con alcohol para desactivar la reacción y lograr la disolución del catalizador en la forma de alcoholatos que conforman una fase diferenciada de la del slurry, permitiendo la separación de los alcoholatos por extracción. Un lavado con agua desmineralizada completa el tratamiento de extracción.

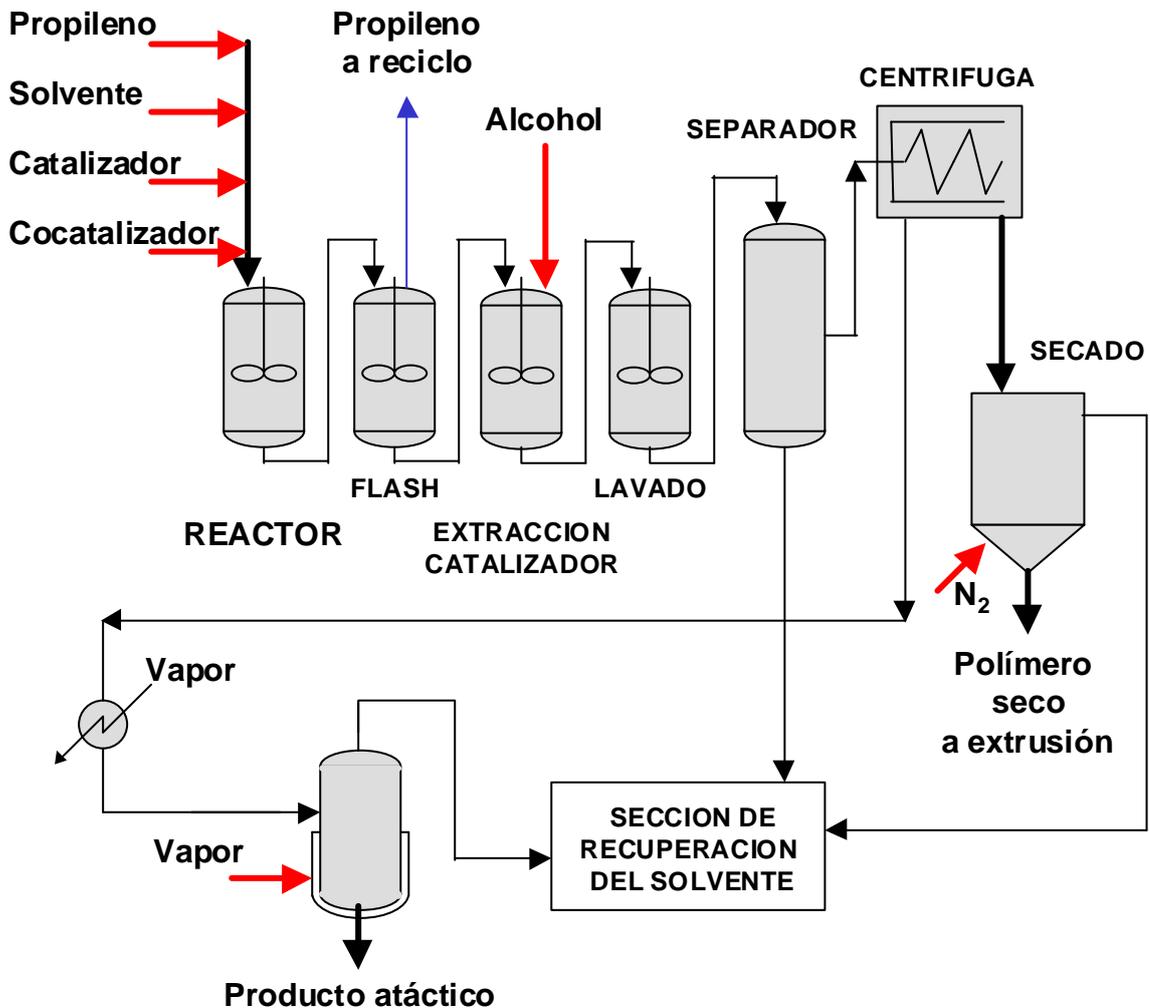


Figura 2.11 Proceso SP de producción de Polipropileno (con "Deashing")

La operación siguiente consiste en la separación mediante **centrifugado** de las partículas **insolubles isotácticas** de la solución de solvente + PP atáctico. El grado cristalino es secado mediante Nitrógeno, y procesado vía extrusión. El efluente líquido de la centrifuga es llevado a un evaporador donde, mediante calefacción indirecta, es despojado del solvente. Este, conjuntamente con el proveniente de las etapas de "deashing", es llevado a la planta de recuperación de solvente, donde es rectificado. Del fondo del evaporador se extrae el PP amorfo, que puede emplearse en grados de relativamente fácil procesamiento y menores propiedades mecánicas.

En otras plantas, o en estas mismas si ciertas etapas de post-tratamiento son obviadas, y si la capacidad de los dispositivos destinados a la extracción del calor de reacción lo permite, es posible emplear catalizadores de alta actividad (y de alta estereoespecificidad), para los cuales la recuperación no es necesaria (ni lo es la extracción de las fracciones amorfas prácticamente inexistentes). El diagrama de flujos esquemático correspondiente a estos procesos simplificados (SSP) se indica en la Figura 2.12.

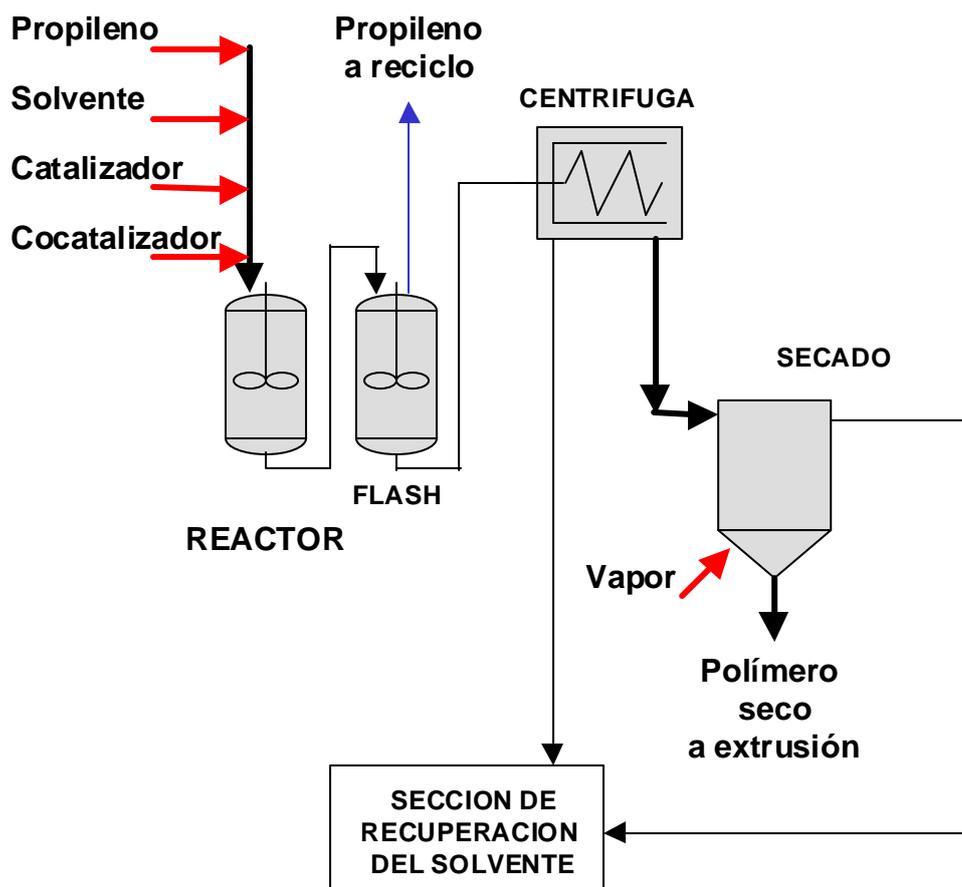


Figura 2.12 Proceso SSP de producción de Polipropileno (sin "Deashing")

En el esquema puede observarse que la etapa de eliminación del catalizador ha sido eliminada. A la polimerización, siguen las etapas de:

- 1) Recuperación de monómero mediante evaporación flash.
- 2) Centrifugado, para separación de las formaciones cristalinas insolubles
- 3) Secado de las mismas
- 4) Procesamiento

Esta simplificación de procesos es importante en términos de costos de producción. **Favor de notar que se mantienen todas las unidades de proceso destinadas a la recuperación y reciclo del carrier que conforma el slurry.**

En este grupo de tecnologías es posible observar la incidencia de la **actividad** y de la **estereoespecificidad** del catalizador en la definición del proceso. Una planta de la primera generación de tecnologías puede, bajo determinadas circunstancias, prescindir de secciones enteras de la misma, si la actividad del catalizador evita la necesidad de recuperarlo.

b) Procesos "en fase gas" (GPP)

En ellos, las partículas de polímero en crecimiento (conteniendo el catalizador) se encuentran suspendidas directamente en un medio gaseoso formado, esencialmente por el monómero. Las comillas en el título de esta sección pretenden llamar la atención sobre el hecho de que la polimerización no se produce, estrictamente hablando, en fase gas, y que en realidad solamente el medio fluido es gaseoso. La reacción química sigue produciéndose en los micro reactores que conforman cada una de las partículas de soporte, catalizador y polímero en crecimiento.

Naturalmente, el contacto directo de las partículas en crecimiento con el monómero evita la necesidad de contar con solventes o carriers y, por lo tanto, de las unidades de reciclo y recuperación del mismo, con los consiguientes ahorros en los costos de inversión y operación. Como es lógico suponer, estos procesos GPP deben dar más importancia al problema de la **extracción del calor de reacción**, ya que no cuentan, como los SP, con un intermediario o carrier líquido de mayor calor específico y coeficiente de transferencia de calor partícula-fluido.

Precisamente, las diferencias entre los distintos procesos GPP radican en la forma en que es diligenciada la extracción de la energía de reacción.

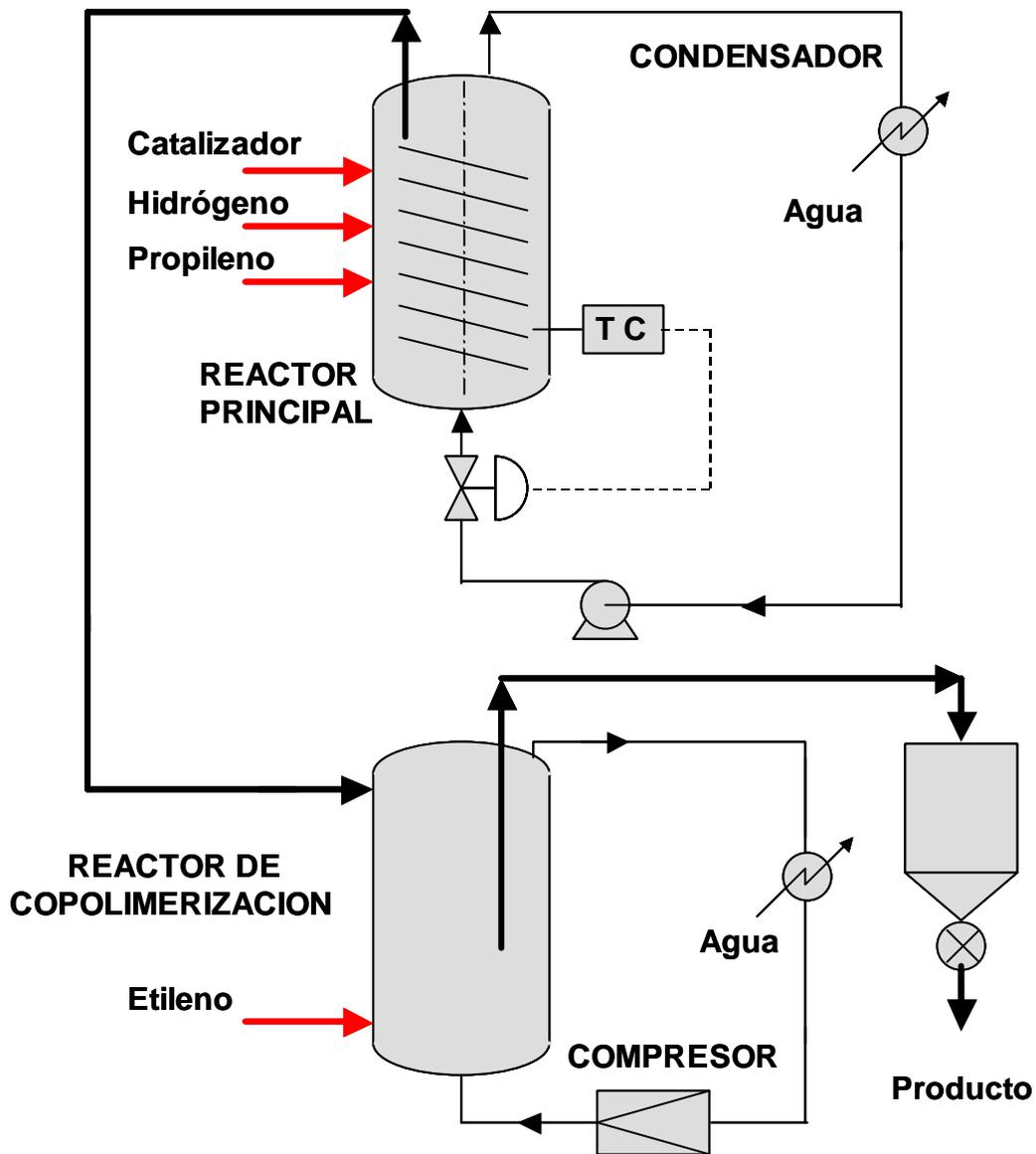


Figura 2.13 Proceso BASF (GPP) de producción de Polipropileno

- 1) En el proceso GPP de BASF (del tipo del que emplea Petroquímica Cuyo, en Luján de Cuyo, Mendoza) se emplea un reactor tanque vertical, agitado, para favorecer el contacto gas-sólido y para evitar la formación de zonas calientes, mediante un dispositivo patentado de mezcla consistente, esencialmente, en un tornillo helicoidal de gran superficie. El calor de reacción es eliminado mediante evaporación de propileno líquido que se agrega permanentemente al reactor. El monómero vaporizado es extraído del reactor y, mediante un lazo externo de enfriamiento con agua, luego condensado para ser retornado al reactor. Para un mejor control de la temperatura de reacción, el propileno líquido es rociado continuamente sobre el sistema de partículas suspendidas en monómero gaseoso.

La mezcla de partículas polimerizadas y de gas del reactor se extrae en forma periódica, y es enviada a un ciclón para separar el gas de las partículas. El gas es recomprimido y reciclado al reactor. Las partículas, dependiendo del tamaño y de la distribución de tamaños, pueden ser vendidas directamente o pelletizadas, vía extrusión, previamente. La baja velocidad del monómero vaporizado a reciclo (1 a 2 cm/s) no permite ni la fluidización ni el arrastre de las partículas reaccionantes a la zona externa de enfriamiento y condensación.

2) En el proceso GPP de AMOCO, el reactor es un tanque agitado horizontal, similar al empleado en la tecnología de la misma firma para el PE (Figura 2.10). Los distintos compartimentos permiten distintos valores de la temperatura y de la composición de gas en cada uno de ellos. El calor de reacción es extraído por evaporación del propileno líquido y/o de otros diluyentes livianos como isobutano o isopentano. La temperatura se controla manipulando la inyección del líquido a evaporar que se rocía sobre el lecho de partículas y la alimentación del catalizador.

El Producto final es enviado a procesamiento para el agregado de aditivos y su pelletización.

3) En el Proceso UNIPOL-PP de Union Carbide, se emplea un reactor de lecho fluidizado, del tipo del ya descrito para las tecnologías de esta misma compañía para LLDPE y HDPE (Figura 2.9), con algunas modificaciones asociadas a los catalizadores a emplear para polimerizar PP. La descripción y las características generales de estos reactores fueron detalladas en la sección II.1.3.

c) **Procesos con el Monómero Condensado (BP)**

El monómero condensado representa una buena alternativa a los procesos GPP, por cuanto:

- a) el monómero condensado es líquido, y por lo tanto un buen medio para efectuar la transferencia de energía desde las partículas hacia algún dispositivo de intercambio calórico (alto calor específico y coeficiente de transferencia de calor).
- b) la densidad del monómero líquido puro es mayor que la del gaseoso puro, de modo que la concentración que "ven" partículas polimerizantes es mucho mayor en el primer caso.

Estas dos razones han sido suficientes para el desarrollo de una de las tecnologías más modernas para PP: las de los procesos "bulk". Los tipos de procesos más difundidos para estas tecnologías son:

- 1) el reactor tanque agitado continuo en ebullición ("liquid pool/boiling reactor") de El Paso Petrochemicals (Figura 2.14), y
- 2) el reactor tubular de lazo cerrado ("loop reactor"), sin cambio de fases, de Himont (Fig 2.15).

En ambos procesos se emplean catalizadores de gran actividad y estereoespecificidad. Las partículas en las que se produce la reacción se encuentran inmersas en propileno líquido, conformando un "slurry". Son extraídas como barro del reactor, y mediante evaporación flash el monómero es

reciclado a proceso. Para algunos catalizadores es posible emplear propileno grado petroquímico (95%) en lugar del grado polímero (99.5%) normalmente requerido para la polimerización.

En el BP desarrollado por El Paso Petrochemicals, se emplea un reactor denominado en ebullición, en el cual el calor de reacción provee el calor latente de vaporización que produce vapor de propileno. Este es reciclado a través de un sistema de enfriamiento y condensación con agua. Además, el reactor posee una camisa de intercambio de calor con agua.

El reactor "loop" de Himont, es similar en sus características al reactor de Phillips Petroleum para PE (Sección II.1.3). Compite con el Unipol PP en el dominio del mercado de las plantas instaladas en todo el mundo.

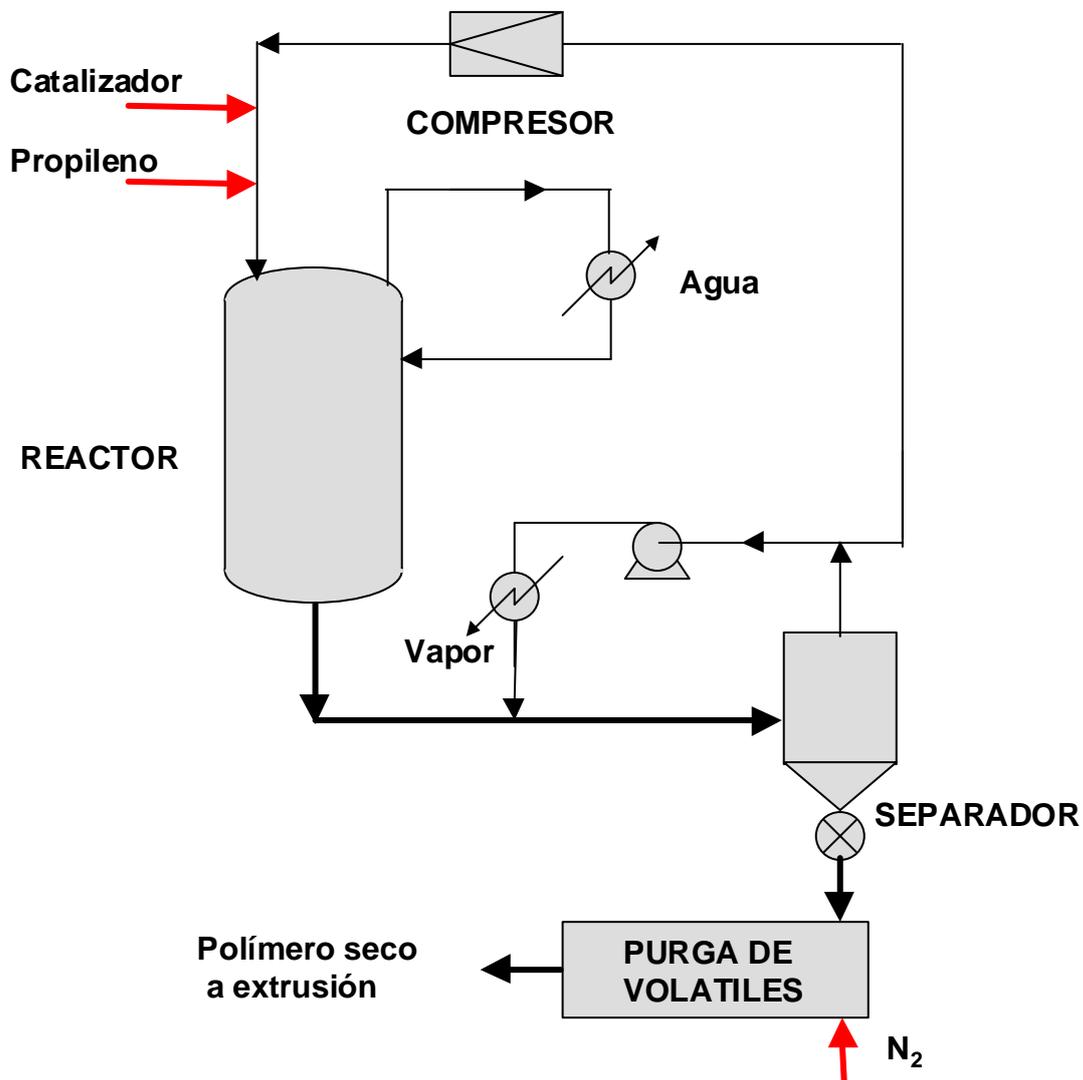


Figura 2.14 Proceso EL PASO (BP) de producción de Polipropileno

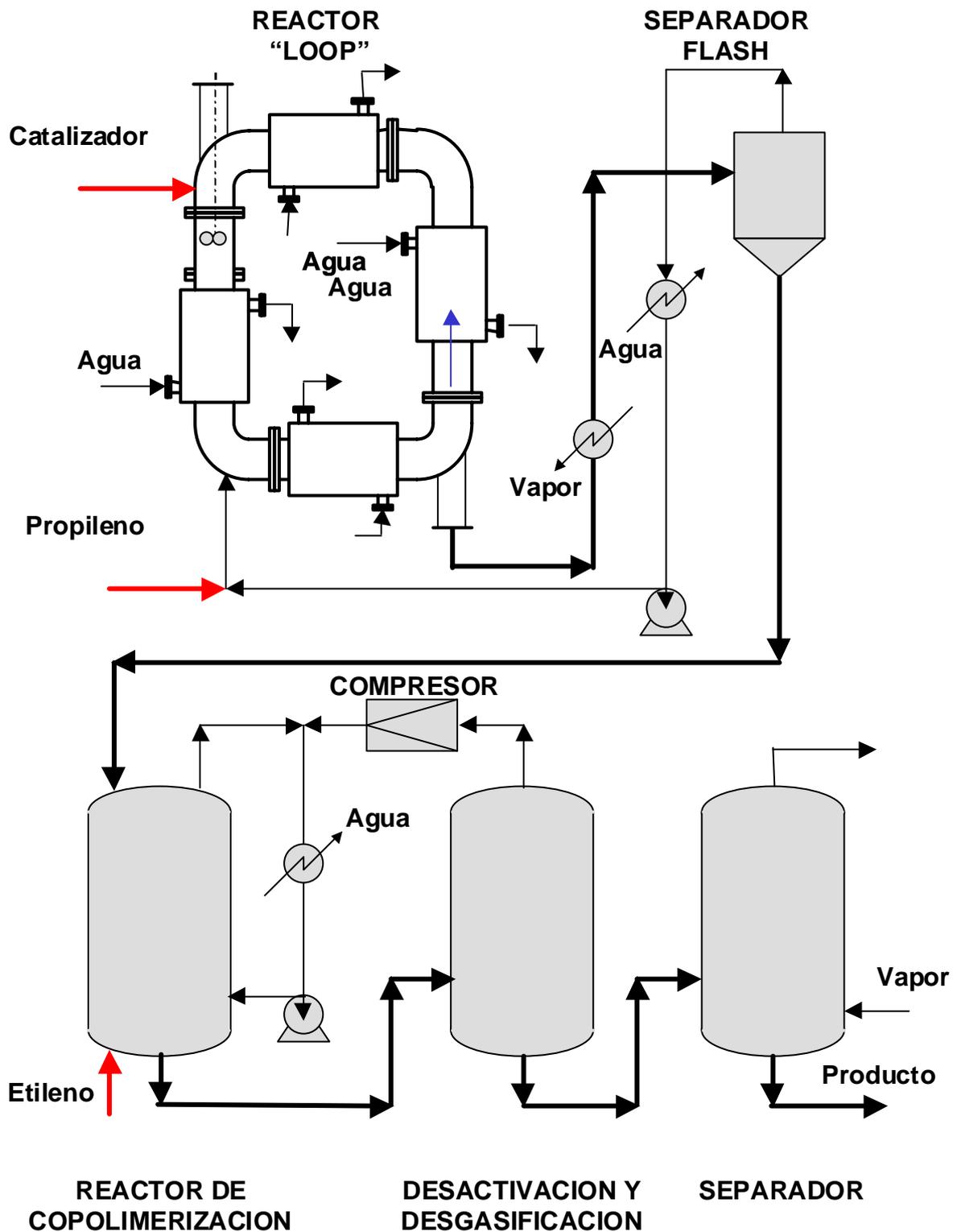


Figura 2.15 Proceso HIMONT (BP) de producción de Polipropileno

III. MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN CATALÍTICA

III.1 Catalizadores Ziegler-Natta

El descubrimiento de las [reacciones catalíticas de \$\alpha\$ -olefinas para dar polímeros estereoregulares](#) está entre las más significativas de la ciencia y práctica de la catálisis. Los catalizadores [Ziegler-Natta \(Z-N\)](#) y sus derivados metallocénicos son los únicos iniciadores que pueden utilizarse para polimerizar todas las α -olefinas. Con la excepción del etileno, las mismas no pueden ser catalizadas en las reacciones de polimerización por iniciadores iónicos ni radicalarios.

Desde el punto de vista comercial, los catalizadores de este grupo adquirieron relevancia por los volúmenes de polietileno esencialmente lineal que se producen industrialmente a partir de ellos.

En 1953 Ziegler sintetizó, en los laboratorios del Instituto Max Planck, polietileno de alta densidad. A su vez, en 1954, Natta hizo lo propio con polipropileno cristalino. En 1963 les fue otorgado a ambos el Premio Nobel de Química por sus descubrimientos en el área de la ciencia de polímeros.

Aún cuando al polietileno no es aplicable el fenómeno de la estereoisomerización (por la simetría de la molécula), el producto obtenido mediante los catalizadores Z-N es esencialmente lineal y, de acuerdo a lo ya visto, consecuentemente cristalino.

El proceso de estereoisomerización cobra particular importancia a partir del polipropileno, por cuanto las formas cristalinas (isotácticas) son las de mayor valor comercial.

Dado que el comportamiento de los catalizadores Ziegler-Natta es similar para PE y PP, tomaremos el desarrollo de la polimerización estereoespecífica como el caso base, recordando que en el caso del PE no se requiere prestar atención a la ubicación relativa de los grupos metilo (inexistentes) como en el del PP. En esta sección, se revisan algunos de los aspectos ya vistos para catalizadores Ziegler-Natta para etileno y propileno, con la óptica y las particularidades halladas por las investigaciones efectuadas para polipropileno.

En primer lugar, es relevante recordar la clasificación de las formas isotáctica, sindiotáctica y atáctica presentadas en la sección I. (Figura 1.2).

Las formas mencionadas se diferencian por la orientación del grupo metilo asociado a la cadena principal: isotáctico ([todos los metilos dispuestos hacia el mismo lado de la cadena principal](#)); sindiotáctico (ordenados alternadamente uno hacia cada lado de la cadena principal); y atáctico (ordenados al azar a uno y otro lado de la cadena principal). En realidad, la cadena formada no es estrictamente lineal, sino que adopta la conformación de una hélice, con los grupos metilo que definen la característica de isotacticidad orientados hacia el exterior de la hélice, y con un paso de rotación del orden de tres unidades monoméricas. De todos modos, la más importante característica sigue siendo la orientación de los grupos metilo del propileno original orientados todos al mismo lado de la columna vertebral del

polímero, como puede observarse en la Figura 3.1. Dado que la simetría es un requisito fundamental para el ordenamiento en láminas y plaquetas, esferulitas y cristalitas, solamente la estructura isotáctica permite la generación de fases cristalinas.

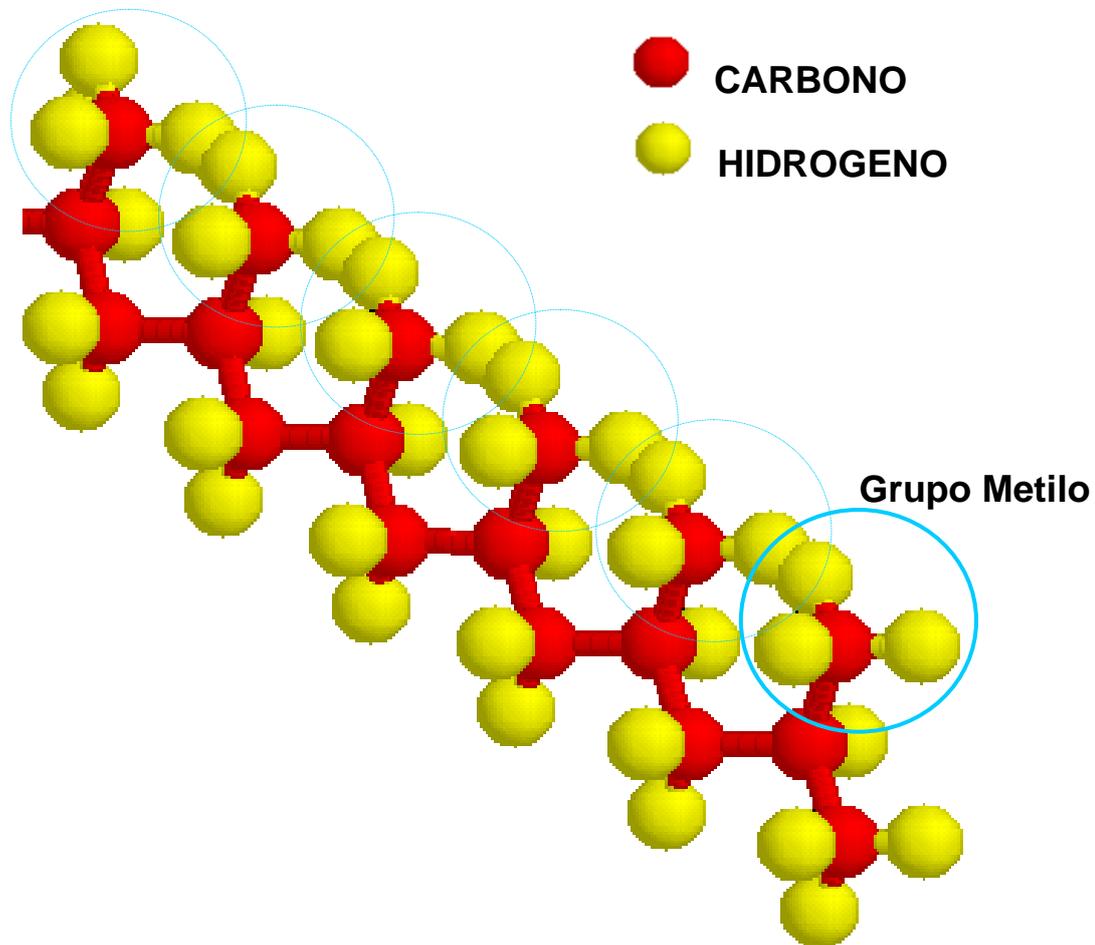


Figura 3.1 Forma Isotáctica tridimensional de la molécula de PP.

El polipropileno isotáctico se obtiene a partir de la polimerización estereoregular de propeno sobre catalizadores del tipo Ziegler-Natta o, más recientemente, metallocénicos. Los primeros son, generalmente, el producto de reacción de un compuesto organometálico perteneciente a los grupos [IA a IIIA](#) con un compuesto de un metal de transición de los grupos [IVB a VIII](#), tal como se presentaron al describir los mecanismos catalíticos para el PE.

A pesar de que la bibliografía de patentes y la científica informan acerca de un gran número de combinaciones de compuestos catalíticos que producen polipropileno isotáctico, en la práctica comercial la combinación más empleada es la basada en tri- y tetracloruro de titanio con monoclora-diáluminio.

Una lista de los componentes más comunes de los catalizadores Ziegler Natta utilizados puede observarse en la Tabla 3.1

Metales del Grupo I-III	Metales de Transición
$(C_2H_5)_3Al$	$TiCl_3$
$(C_2H_5)_2AlCl$	$TiCl_4$
$(C_2H_5)_2AlBr$	$TiBr_3$
$(C_2H_5)AlCl_2$	VCl_3
$(i-C_4H_9)_3Al$	VCl_4
$(C_2H_5)_2Be$	$(C_2H_5)_2TiCl_2$
$(C_2H_5)_2Mg$	$(CH_3COCHCOCH_3)_3V$
C_4H_9Li	$Ti(OC_4H_9)_4$
$(C_2H_5)_2Zn$	$Ti(OH)_4$
$(C_2H_5)_4Pb$	$VOCl_3$
$(\phi_2N)_3Al$	$MoCl_5$
$\phi MgBr$	$MoCl_4$
$(C_2H_5)_4AlLi$	$CrCl_3$
	$ZrCl_4$
	WCl_6
	NiO

Tabla 3.1 Componentes típicos de los catalizadores Ziegler-Natta

III.1.1 Estructura Cristalina

Una de las características determinantes de estos procesos catalíticos es la existencia de estructuras cristalinas con redes de coordinación. Este hecho, que diferencia estos catalizadores de aquellos que presentan estructuras con redes moleculares, se caracteriza por la existencia de sitios o ligandos vacantes, y es la que da el nombre al proceso genérico de catálisis denominado polimerización por coordinación. **De acuerdo a las teorías sobre la conformación de las estructuras cristalinas, estas vacancias son requeridas para lograr la total electroneutralidad del cristal.**

Uno de los componentes típicos del catalizador, el **Tricloruro de Titanio**, de acuerdo a la estructura cristalina, presenta las formas α , β , γ , y δ .

La **variedad α** (y secundariamente la γ) es la característica, y la más comúnmente hallada. Consiste en capas de átomos de titanio alternadas con pares de capas de átomos de cloro (Figura 3.2).

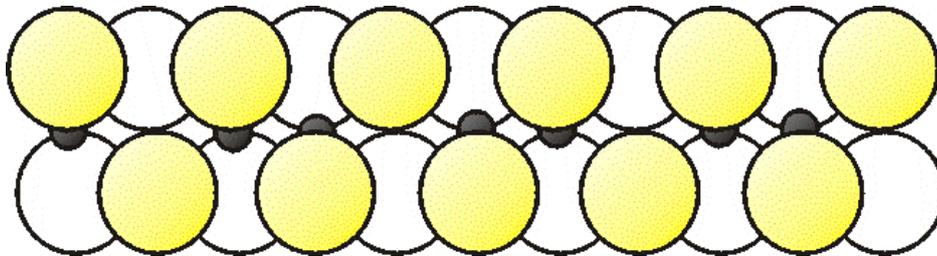


Figura 3.2 Esquema de la disposición de los átomos de Ti y Cl en α - TiCl_3

En dicha figura, los átomos de Ti y Cl están representados mediante pequeñas esferas grises y grandes esferas amarillas, respectivamente. Los átomos de Ti están colocados en los intersticios octaédricos de la red de cloros, los que, a su vez, se empacan en estructuras hexagonales compactas. Cada potencial tercer átomo de Ti falta en la estructura cristalina.

Los **sitios activos** se forman en los átomos de **Ti** (cada uno de los cuales lleva asociado un ligando vacante) de esta red.

La "**activación**" (la conformación de un grupo $\text{RCl}_4\text{Ti}\square$, ó, en general $\text{R}_x\text{Cl}_y\text{Ti}\square$ con \square representando la vacancia, y con $x + y = 5$) se logra mediante el **reemplazo de átomos de Cloro** de la red original mediante grupos **alquilo**.

Del análisis de la estructura cristalina, se ha concluido que los sitios efectivamente activos son los **ubicados en los bordes de la estructura cristalina** y no aquellos localizados en otros puntos del cristal. Esta teoría está avalada además por estudios de crecimiento de polímeros a partir del cristal, en los que se observó que solamente se generan cadenas a partir de los bordes del cristal.

En la Figura 3.3 se esquematiza la interpretación de **Arlmann-Cossee** del proceso de polimerización isotáctica de propileno para dar la forma isotáctica del PP, a partir de un sitio activo de $\text{RCl}_4\text{Ti}\square$. En las partes (a) y (b) de la figura se indica el lugar del cristal en el cual un Cloro será reemplazado por el alquilo primero y las moléculas de monómero ingresante después.

El **monómero ingresado en la cadena** polimérica creciente (**el resto de la cadena de polímero no se muestra** en la figura, para lograr mejor claridad) es la esfera **azul** grande que se observa coordinada con la vacancia del sitio activo ubicado en la superficie de la red cristalina. Las diferencias entre las partes

(c) y (d) de la figura están relacionadas con las diferencias de posición de dos moléculas de monómero sucesivamente agregadas al sitio activo.

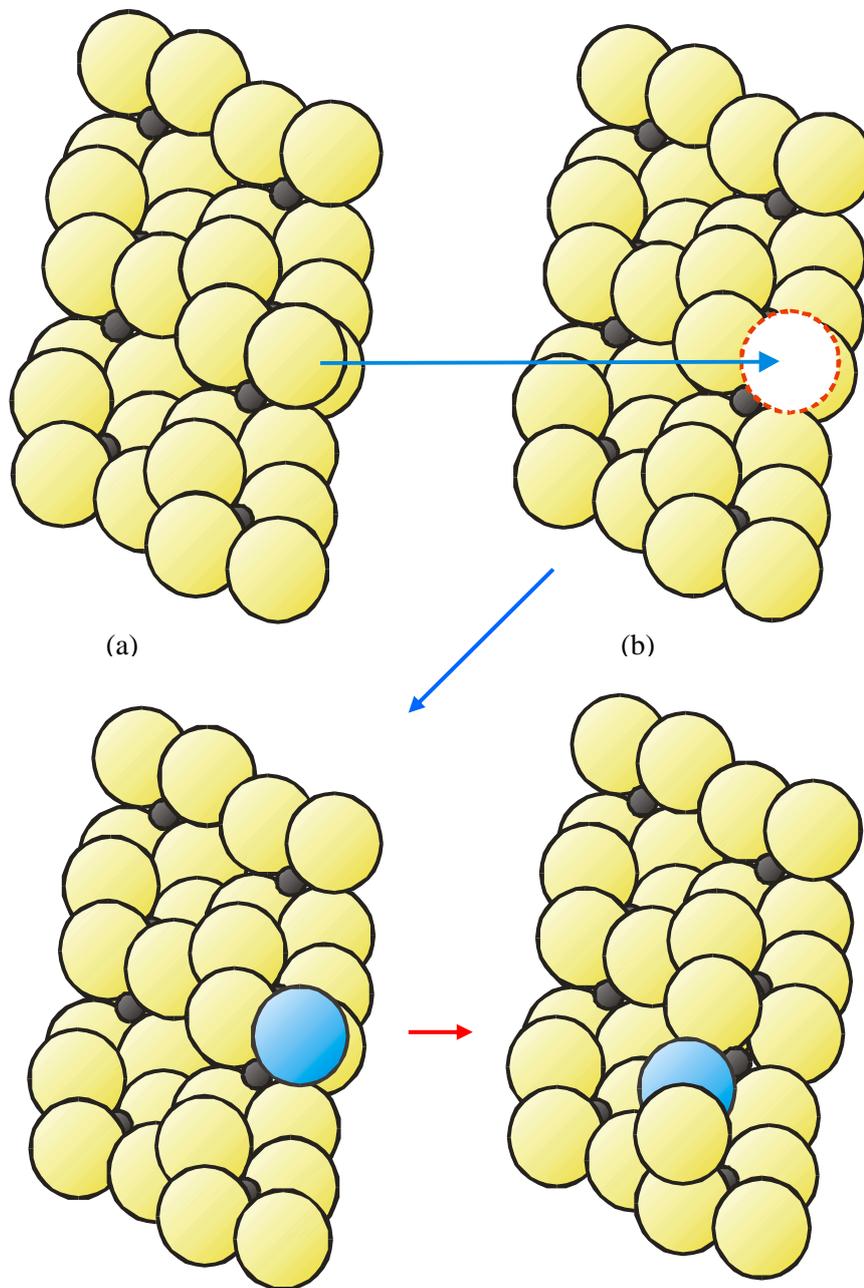


Figura 3.3: Esquema de la inserción de un monómero en un sitio activo α

Como puede observarse en la figura, la preferencia para el ingreso de monómero (facilidad de acceso al sitio activo) favorece la inserción de acuerdo al esquema en (c), dado que es más accesible. No obstante, y dado que es necesario que exista alternancia rigurosa, una vez ingresada la molécula en la posición más accesible, debe migrar hacia la menos accesible para permitir que la otra ingrese.

En detalle: la rigurosa alternancia entre las posiciones en (c) y en (d) de la molécula recientemente ingresada genera la necesaria estereoespecificidad: el mecanismo propuesto por estos autores supone que:

- 1) el monómero se inserta en la más favorable disposición estérica (y decide de esta forma la ubicación del grupo metilo asociado, también por efectos estéricos), y luego
- 2) migra hacia la posición indicada en (d) para permitir el ingreso de una nueva con el esquema en (c)

Para esta explicación, es necesario que la velocidad de inserción sea menor que la de migración, para permitir que las moléculas se inserten siempre en la misma disposición, y ubiquen los grupos colgantes siempre en la misma ubicación relativa.

Esta diferencia de velocidades es atribuida a las distintas naturalezas de los pares catalizador-cocatalizador empleados.

Así, para el par $(C_2H_5)_3Al-\alpha-TiCl_3$, no soportado, la tendencia mayoritaria es la de producir polipropileno isotáctico a temperaturas entre 50 y 100 C. Del análisis de las constantes de Arrhenius de las cinéticas de los procesos de inserción y migración, se concluyó que **las bajas temperaturas favorecen la presencia de formaciones sindiotácticas**, al afectar con más fuerza la velocidad de migración (disminuye más rápido que la de inserción). Por la misma razón, temperaturas más altas acelerarían más rápidamente la migración y lograrían un incremento de la atacticidad, al permitir más de un cambio de posición por migración entre dos inserciones sucesivas (la fuerza de la coordinación entre monómero y catalizador se ve disminuida por el aumento de energía térmica, que otorga mayor actividad individual a la molécula de monómero).

La fuerte **dependencia de la estereoespecificidad** de la polimerización **con la estructura cristalina del catalizador** se demuestra a través del efecto de cambiar la forma cristalina del catalizador para las mismas condiciones de co-catálisis.

* La **forma γ** se comporta casi como la α , al poseer estructuras cristalinas similares (igual "sandwich" de capas Cl-Ti-Cl) con la diferencia en que el Cl se ubica en un arreglo de cubo en vez de hexágono.

** La **variedad δ** se obtiene, usualmente, por molienda de las variedades α y γ en un molino de bolas, y, por lo tanto, presenta una mezcla de tri-capas con formaciones cristalinas de cloros hexagonales y cúbicas combinadas. La **actividad catalítica** de las formas α y γ es, en general, **más baja que la de la δ** .

*** En cambio, la forma β presenta una estructura cristalina diferente, con arreglos de racimos de cadenas lineales de Tricloruro de Titanio (Figura 3.4).

Como consecuencia de esta disposición, los átomos de Ti tienen la característica de la presencia de dos vacancias, con lo que se garantiza un alto grado de aleatoriedad en la posición secuencial de las inserciones, y, por lo tanto, atacticidad. Por lo expuesto más arriba, la forma β ha sido tradicionalmente considerada de escasa importancia comercial por cuanto se creía, en un principio, que producía solamente la variedad amorfa de PP.

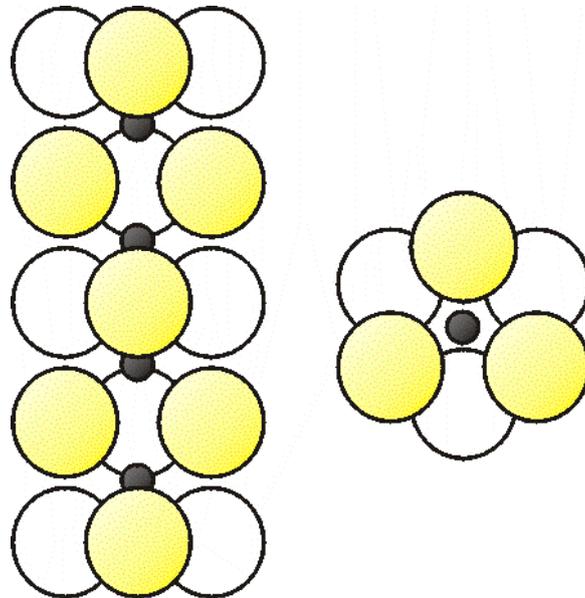


Figura 3.4: Esquema de la estructura β

Sin embargo, en publicaciones aparecidas en los años '80 en la literatura de patentes, se presentan **catalizadores modificados de alta estereoespecificidad obtenidos a partir de tratamientos químicos efectuados sobre la variedad β** . Es decir que, con la adecuada manipulación de los efectos que diferentes cocatalizadores, es posible lograr alteraciones en el comportamiento del sitio activo que dan lugar a la estereoespecificidad.

III.1.2 Efectos de los Componentes

2.1) Metales de transición

Los estados de valencia +4, +3, y +2 son hallados en los haluros de Ti activos en la polimerización de olefinas. La actividad y la estereoespecificidad relativa de estas formas, varía de acuerdo a los cocatalizadores y los soportes empleados.

En general, el tricloruro no soportado (+3) es el más estereoespecífico y el (+2) el menos. Sin embargo, por ejemplo mediante operaciones mecánicas, tales como molienda en un dispositivo a bolas puede mejorar las propiedades del (+2) por desproporción a (+3) y (0).

La forma (+4) es la tradicionalmente usada en la mayoría de los catalizadores soportados, si bien tiene peores propiedades de actividad y estereoespecificidad que la (+3) en fase homogénea. Se cree que, por ejemplo, el Cloruro de Magnesio, soporte tradicional, altera la constitución cristalina del haluro de titanio, confiriéndole propiedades diferenciales.

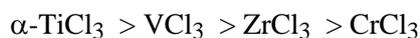
El estado de valencia efectivo (localmente válido) de un haluro de titanio depende también de la proporción relativa de los metales del Grupo I-III (cocatalizadores). Por ejemplo, para catalizadores del tipo $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$, la actividad varía directamente con la relación Al/Ti. Para relaciones por debajo de 3, el pasaje de Ti(+3) a operar efectivamente como Ti(+2) es casi inexistente, y la actividad relativamente alta. Para valores mayores del cociente Al/Ti, la reducción efectiva a Ti(+2) es extensa, y la caída de actividad pronunciada.

El haluro que conforma la estructura de ligandos del catalizador propiamente dicho tiene una marcada influencia sobre las propiedades catalíticas.

La actividad se ve afectada según:



La estereoespecificidad según:

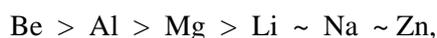


Se insiste aquí en el concepto de que estas relaciones pueden verse severamente afectadas por el empleo de cocatalizadores y modificadores diversos.

2.2) Metales de los Grupos I-III

Si bien estos metales no son una necesidad absoluta para la generación de un catalizador Z-N, son tan importantes en la fijación de la actividad y estereoespecificidad del catalizador que deben ser tenidos muy en cuenta.

* La estereoespecificidad se incrementa, en general, según:



* Catalizadores basados en Pb, Sn, Ge, Sb, Hg y Cd muestran actividades prácticamente nulas.

El análisis de estas influencias revela que no existen reglas únicas para medir los efectos, por cuanto combinaciones distintas de catalizadores y cocatalizadores arrojan diferentes rendimientos, tanto en actividad como en estereoespecificidad.

III.1.3 Mecanismos

A pesar de que aún existen discrepancias acerca de la naturaleza exacta del mecanismo de polimerización del propileno existe acuerdo acerca de

- 1) La velocidad **local** de polimerización viene dada por la ecuación:

$$\frac{dP}{dt} = K_p CM$$

en la cual, además de la constante de propagación K_p , C es la concentración de sitios activos, y M es la concentración de monómero.

- 2) Los sitios activos se ubican sobre caras y bordes de los **cristales de tricloruro de titanio**.
- 3) La cadena polimérica se inicia por la inserción de la olefina dentro de un **enlace carbono-metal**.

Los dos mecanismos postulados para la polimerización son el monometálico y el bimetálico.

- a) **Mecanismo monometálico**

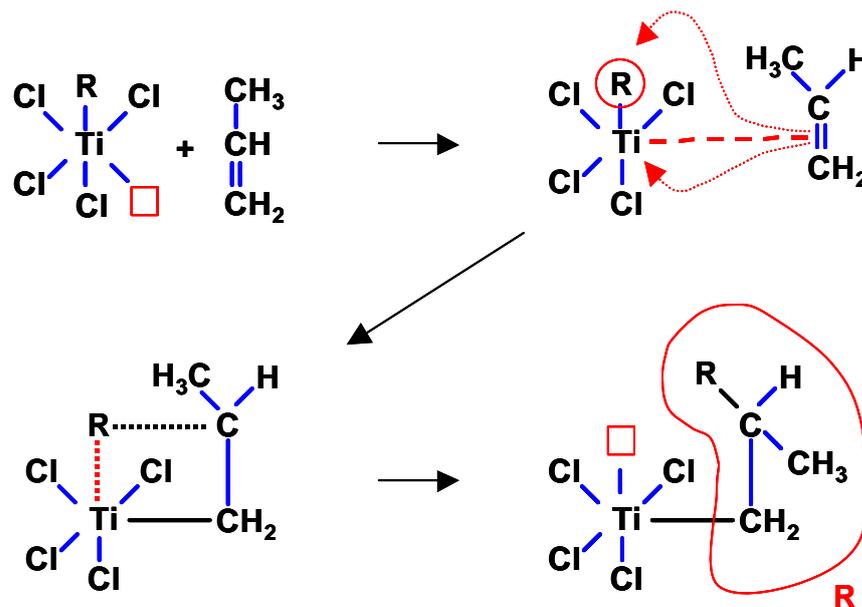
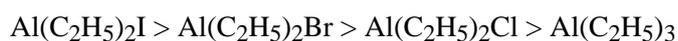


Figura 3.5: Mecanismo Monometálico para Polimerización de Propileno

En este mecanismo, esquematizado en la Figura 3.5, el sitio activo consiste en un átomo de Ti pentacoordinado, con una posición vacante en el borde del cristal. El polímero crece de acuerdo al siguiente mecanismo (el cuadrado en el esquema representa la posición vacante):

El sitio activo es considerado poseyendo la suficiente actividad chiral como para generar un polímero mayoritariamente estereoregular, gracias al esquema de alternancia del sitio de inserción (sitio vacante) a medida que se insertan las moléculas de monómero.

Otra teoría, aún dentro del esquema monometálico, sugiere que la olefina se inserta directamente sobre el enlace carbono-Titanio, por [adición cis](#). Este mecanismo requiere una muy alta polarización del enlace carbono-metal, y metales con muy reducidos radios atómicos y elevada carga positiva localizada. En esta teoría, la fuerza impulsora necesaria para promover una propagación isotáctica estaría provista por una interacción estérica entre el sustituyente en la posición α de la olefina y los enlaces involucrando el átomo de metal. Sin embargo, existe evidencia experimental acerca del hecho de que la estereoespecificidad depende del grupo alquilo-metal empleado como cocatalizador. Por ej., Natta encontró que la isotacticidad disminuye con el siguiente orden:



En general, los defensores de la teoría monometálica sostienen que [la incidencia diferencial](#) de estas formas de cocatalizador [se debe a las modalidades distintas de interacción de cada uno de ellos sobre el metal](#) ya sea por adsorción de los mismos en átomos de carbono adyacentes a los sitios activos, o a perturbaciones introducidas en la estructura cristalina por su presencia.

b) **Mecanismo bimetálico**

De acuerdo a esta teoría, el sitio activo tiene la estructura indicada en la parte superior de la Figura 3.6. La secuencia de adición de la olefina en la cadena polimérica está dada por el mecanismo indicado en la parte inferior de dicha figura.

Este mecanismo explica la orientación de la molécula de propileno a través de la interacción del doble enlace de la olefina con el enlace Titanio - Carbono, mientras que la estereoespecificidad (la orientación estereoscópica del grupo metilo) está comandada por la interacción estérica con los grupos ordenados junto al átomo de Aluminio.

Sin embargo, la crítica más grande a este mecanismo viene dada por el hecho de que la inserción del monómero se vería dificultada por impedimento estérico de la propia cadena de polímero creciente, dado que el único sitio activo esta virtualmente bloqueado por el polímero vivo.

La figura global, en cuanto al mecanismo de polimerización, se complica aún más en el caso de los catalizadores soportados.

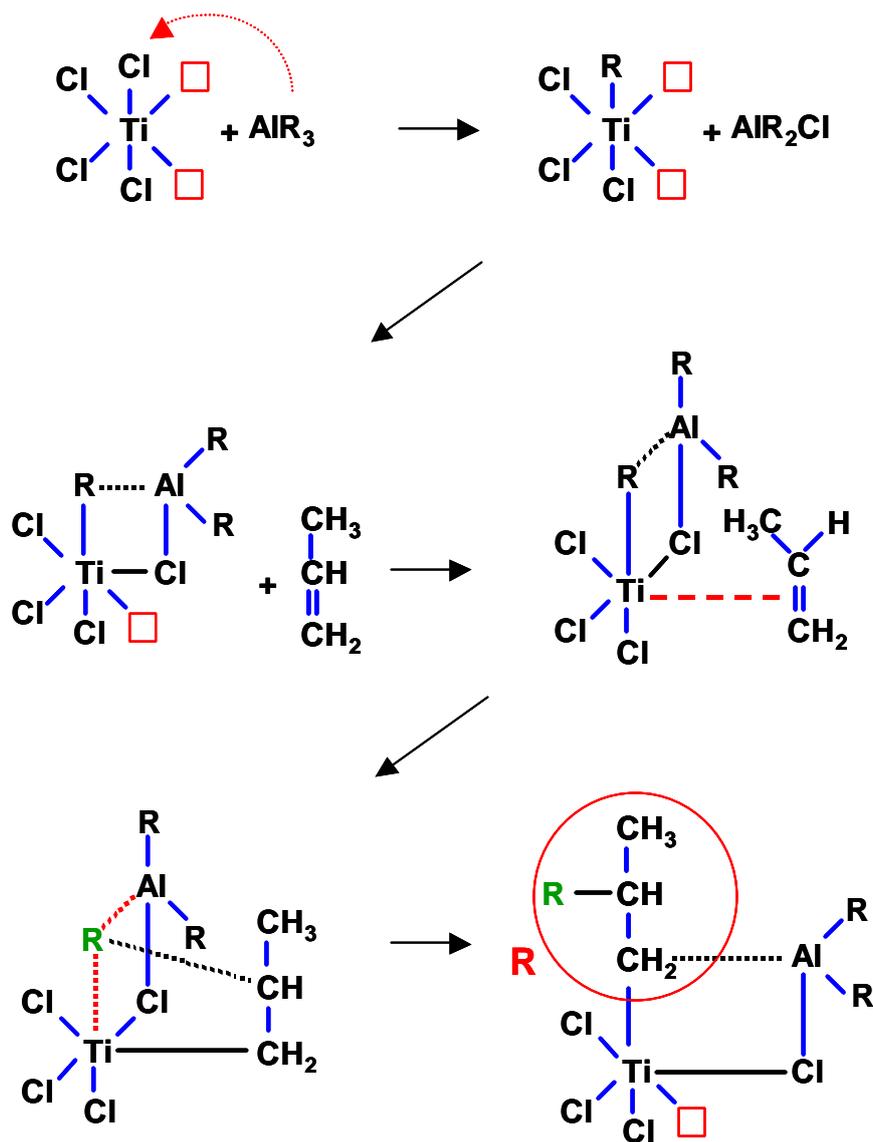


Figura 3.6: Mecanismo Bimetálico para Polimerización de Propileno

III.1.4 Cinética

La cinética de la polimerización Ziegler-Natta, como casi todos los aspectos fisicoquímicos del proceso, es extremadamente compleja.

Más aún, los avances más notorios en este campo han sido alcanzados para polimerizaciones homogéneas. Para poder llevar estos conocimientos a los casos heterogéneos (de mayor valor comercial) en la generalidad de los casos es necesario revisar uno a uno los conocimientos. Se exponen a continuación los principios fundamentales para el caso homogéneo.

Estos, con las adecuaciones del caso, pueden ser considerados en la polimerización heterogénea. El comportamiento observado *in vitro* para polimerizaciones heterogéneas puede sintetizarse en la Figura 3.7

El comportamiento descrito por la [curva \(1\)](#) se presenta generalmente cuando las partículas sólidas que contienen el componente metálico de transición son relativamente grandes. Estas partículas consisten en agregados de muy pequeños cristales o granos ("grains"), que representan las unidades elementales mínimas de conformación de las partículas físicas de soporte/catalizador alimentado a la reacción.

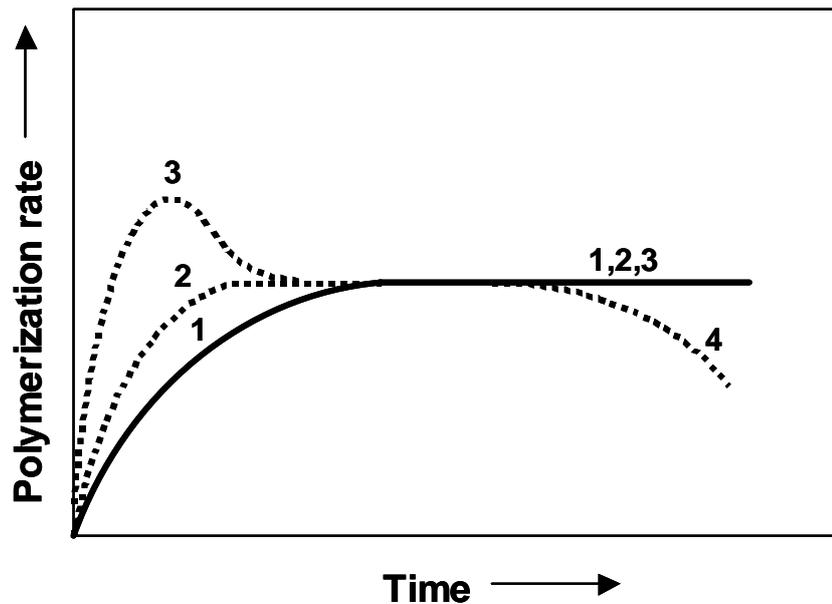


Figura 3.7: Velocidades de polimerización observadas

Estas grandes partículas sufren un proceso de transformación en fragmentos, cuyo límite de disgregación está dado por los granos, a medida que las fuerzas de presión generadas por el crecimiento de las moléculas producido por la polimerización que actúan sobre los vínculos entre los granos.

Esta es la interpretación global, generalmente aportada por los investigadores desde la óptica de la química de la reacción, que permite justificar un aumento de la "velocidad" de polimerización durante esta etapa de fragmentación, asociada con el aumento de la accesibilidad a los sitios activos en los bordes de los granos a medida que estos se separan unos de otros. Una vez que, según esta explicación, se alcanza un estado de saturación en la capacidad de disgregación de los fragmentos, asociada con el alcance de la situación en la cual las partículas se han fragmentado hasta sus granos individuales, la "velocidad" se estabiliza.

La [curva \(2\)](#) corresponde a menores tamaños de partículas, logradas por, por ejemplo, molienda de las partículas grandes reduciéndolas a menores diámetros. Debe tenerse en cuenta que otros factores,

tales como la velocidad de formación de los sitios activos por agregado *in situ* de cocatalizadores y modificadores, o como la presencia de venenos, también afectan la forma de las curvas (1) y (2).

La [curva \(3\)](#) es interpretada, para situaciones *in vitro*, a partir de la presencia de sitios activos de corta vida que están presentes en los instantes iniciales de la reacción y que luego decaen en su actividad.

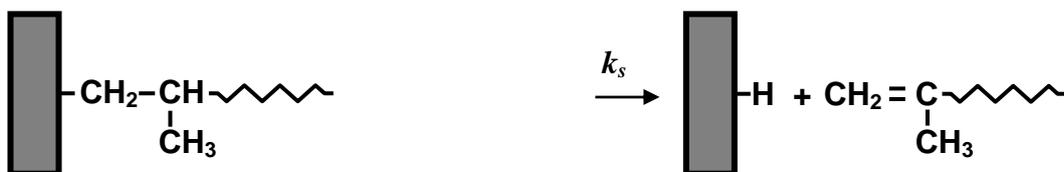
Sin embargo, otros efectos tales como la capacidad (o la falta de ella) de desembarazarse de la energía de reacción por parte de las partículas sólidas, combinados con fenómenos de transporte de materia intrapartícula, pueden ser suficientes para justificar estos fenómenos de elevación local de la "velocidad" de polimerización.

En realidad, este enfoque para explicar las curvas observadas en distintas polimerizaciones es decididamente parcial, asociado con una óptica típica de la química en el análisis de las situaciones mencionadas, y del carácter *in vitro* de las observaciones. Estos fenómenos serán analizados en detalle al describir, en capítulos posteriores, los fenómenos REF e IRSF de fragmentación del soporte/catalizador.

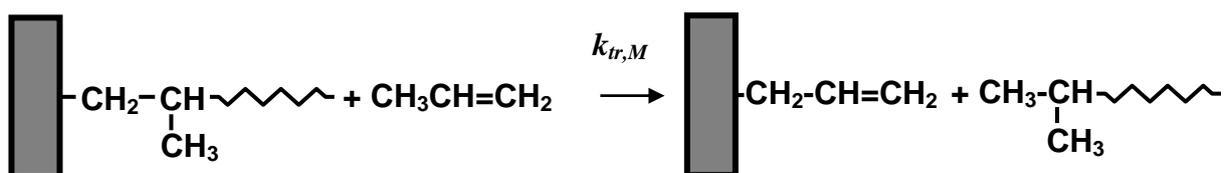
Por último, la [curva \(4\)](#) representa gráficamente el fenómeno de desactivación del catalizador por efectos derivados del envejecimiento (pérdida de la capacidad catalítica por alteraciones morfológicas o químicas internas), o envenenamiento (transferencia inactivamente a especies químicas provenientes del medio fluido) del sitio activo.

Con relación a los mecanismos de terminación, se pueden sintetizar en los esquemas siguientes (las barras gruesas verticales representan los sitios activos del metal de transición):

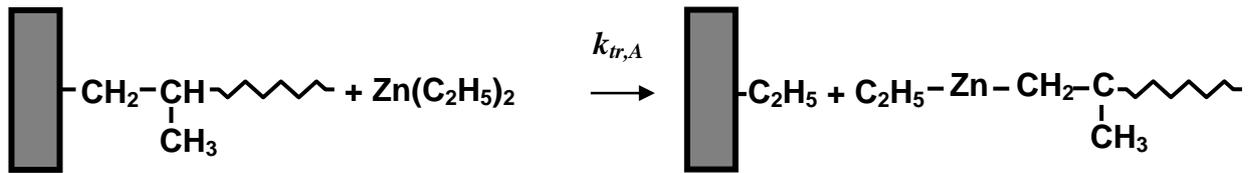
a) [Terminación por reacción interna espontánea \(transferencia interna a hidruro\)](#),



b) [por transferencia desde la cadena al monómero](#),



c) o por transferencia al grupo (Metal I-III)-R



d) o por reacción con hidrógeno activo.



La extensión relativa de los distintos mecanismos de terminación planteados depende de la concentración de las especies involucradas, de la temperatura, y por supuesto, del catalizador empleado.

Así, por ejemplo, el mecanismo de terminación en (a) es casi inexistente en las polimerizaciones de propileno a temperaturas por debajo de 80 C (situación normal en algunos procesos industriales de producción).

La transferencia a H₂ es usualmente empleada para controlar el peso molecular, por cuanto es regenerativa del sitio activo.

Es tradicional el empleo local (esto es, para cada sitio activo) de ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood para cuantificar las etapas arriba indicadas. Una de las formas tradicionalmente usadas es la asociada con la consideración de la reacción entre dos especies adsorbidas (Me-R y M), las que compiten por los mismos sitios activos sobre la superficie del catalizador.

La forma presentada en Odian ("Principles of Polymerization", 1981) supone que las dos especies alcanzan rápidamente el equilibrio de adsorción y mantienen esta situación por el total de la vida útil del sitio activo durante la polimerización. La fracciones θ_A (para el Me-R) y θ_M (para el monómero) vienen dadas por:

$$\theta_A = \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A] + K_M[M]}$$

$$\theta_M = \frac{K_M[M]}{1 + K_A[A] + K_M[M]}$$

en la que [A] y [M] representan las concentraciones de Me-R y monómero en la fase fluida adyacente al sitio activo, y las K representan las constantes de equilibrio para la adsorción.

La propagación ocurre por reacción del monómero adsorbido en los sitios activados por adsorción y reacción de los grupos Me-R sobre los bordes de los cristales del metal de transición soportado. La velocidad, según este esquema, vendría dada por

$$R_p = k_p \theta_A \theta_M [S]$$

con [S] siendo la concentración total de sitios de adsorción, generalmente expresada en moles/litro, de manera de mantener la analogía con la forma de R_p y k_p típicos de los procesos homogéneos.

La combinación de las tres ecuaciones precedentes permite obtener la forma de la velocidad de polimerización para el modelo de Langmuir-Hinshelwood que se ha venido desarrollando:

$$R_p = \frac{k_p K_M K_A [M][A][S]}{(1 + K_M[M] + K_A[A])^2}$$

El grado de polimerización o más precisamente su inversa, puede calcularse dividiendo la expresión formada sumando todas las formas de terminación por la de propagación, para dar:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_s}{k_p K_M [M]} + \frac{k_{tr,A} K_A [A]}{k_p K_M [M]} + \frac{k_{tr,H_2} [H_2]}{k_p K_M [M]}$$

Un modelo alternativo es el Rideal, que supone que la polimerización tiene lugar entre monómero no adsorbido (directamente desde la fase fluida), y el sitio activo. Este esquema se expresa a través de:

$$\theta_A = \frac{K_A [A]}{1 + K_A [A]}$$

$$R_p = \frac{k_p K_A [M][A][S]}{(1 + K_A [A])}$$

Ambos modelos, y aún otros, sirven para modelar casos particulares de acuerdo al sistema catalítico empleado. Estas formas, que han demostrado ser útiles para catalizadores no soportados, no siempre representan realmente lo que sucede con catalizadores soportados.

Tal como se indicó al comienzo de esta sección, el procedimiento habitual para seguir la velocidad de polimerización en sistemas heterogéneos está, en general, dado por una pseudo-cinética de primer orden según:

$$\frac{dP}{dt} = k_p [C][M]$$

con [C], la concentración de sitios activos.

Algunos valores típicos de constantes y concentraciones pueden observarse en la Tabla 3.2 para un catalizador para polietileno formado esencialmente por $(C_2H_5)_2ClAl-\gamma-TiCl_3$, a 40 C.

Propiedad	Valor/unidad
[C*]	10^{-2} mol/mol $TiCl_3$
k_p	80 litros/mol sec
k_s	3×10^{-4} sec ⁻¹
$k_{tr,M}$	1×10^{-2} litros/mol sec
$k_{tr,H}$	3 litros/mol sec

Tabla 3.2: Parámetros Típicos para un catalizador ZN para PE

III.1.5 Catalizadores Típicos

A continuación se detalla una receta típica de fabricación de un catalizador **Ziegler Natta soportado**, con el objeto de resaltar los pasos y las modificaciones que se van produciendo sobre los compuestos empleados a medida que se desarrollan los distintos pasos.

Todas las operaciones se desarrollan bajo atmósfera controlada (libre de H_2O y O_2) en caja de guantes y tubos Schlenk.

1) **Deshidratación:**

1.a) Se parte de 75 gramos de Cl_2Mg puro;

- 1.b) Se lo trata durante 30 minutos bajo corriente de ClH (g) puro a 380 C; al final de esta operación se recuperan del orden de 8 ml de H₂O.
- 1.c) Se eleva la temperatura a 430 C, bajo atmósfera de Argon, y se mantiene el conjunto durante 1 hora, seguida de vacío durante 5 horas.

Al Cl₂Mg anhidro así obtenido se denomina **Soporte I**

2) Adición de EtilBenzoato (EB) y molienda:

- 2.a) A los efectos de lograr la **modificación parcial** del sustrato catalítico (soporte en un sentido amplio, pero con impacto sobre la estereoespecificidad del catalizador resultante) se agrega EB en una proporción de 0.155 moles de EB por mol de Cl₂Mg.
- 2.b) Se muele en un molino de "bolas" cargado con elementos cilíndricos de porcelana.
- 2.c) El producto molido es lavado 5 veces con n-heptano y secado cuidadosamente.

Al Cl₂Mg modificado parcialmente así obtenido se denomina **Soporte II.**

3) Adición de p-Cresol:

- 3.a) Para completar la **modificación** del sustrato catalítico en orden a mejorar la conducta en cuanto a la estereoespecificidad del catalizador resultante, se agrega p-Cresol (PC) en una proporción de 0.5 moles de PC por mol de Cl₂Mg. El agregado se efectúa mediante adición gota a gota del modificador sobre una suspensión del Soporte II en n-heptano anhidro tridestilado, durante una hora y bajo agitación continuada.
- 3.b) El producto sólido es lavado con n-heptano fresco y secado.

Al Cl₂Mg modificado así obtenido se denomina **Soporte III.**

4) Adición de Trietil-Aluminio (TEA):

- 4.a) Una **activación** parcial del sustrato catalítico, que luego será adicionado del metal de transición, se logra mediante la adición de TEA en una proporción de 2 moles de TEA por mol de PC. Una vez agregado el activador, se agita durante una hora. Durante esta operación se desprende una mol de C₂H₆ por cada mol de PC (la comprobación se efectúa a partir de la recolección y posterior análisis de los gases que se desprenden).
- 4.b) El producto sólido es lavado, recuperado por filtración y secado.

Al Cl₂Mg modificado y parcialmente activado así obtenido se denomina **Soporte IV.**

5) Adición del Cloruro de Titanio:

- 5.a) Finalmente, el metal de transición es agregado a partir de la reacción, a 100 C, de 10 ml de Cl_4Ti por cada 1.55 gramos de Soporte IV suspendido en 5 ml de n-heptano.
- 5.b) El producto sólido es lavado, recuperado por filtración y secado.

El sólido obtenido es el catalizador. En el reactor de polimerización se produce la activación final mediante el agregado del cocatalizador correspondiente.

III.2 Metalocenos

III.2.1 Introducción

La polimerización con metalocenos es uno de las áreas más dinámicas en el mundo de los polímeros, dado que es el procedimiento más novedoso para fabricar polímeros vinílicos desde la creación de los procesos Ziegler-Natta.

Los nuevos catalizadores permiten a las poliolefinas alcanzar niveles de comportamiento nunca antes obtenidos. Por ejemplo, es posible sintetizar polímeros lineales de peso molecular extremadamente alto (6 a 8 millones) y así reemplazar termoplásticos de ingeniería más costosos, tales como el Kevlar. Además, con catalizadores metalocénicos es posible lograr poliolefinas elastoméricas en una sola unidad de reacción. El nivel de control de la tacticidad de los productos es muy alto, incluyendo la posibilidad de lograr las diversas formas en un único reactor.

En forma resumida, es posible decir que un **metaloceno** es un complejo formado por un ion metálico cargado positivamente ubicado como el relleno de un sándwich entre dos aniones (cargados negativamente) de la familia de los ciclopentadienilos.

El anión ciclopentadienilo es el resultado de la estabilización de una molécula de ciclopentadieno, anillo cerrado de 5 átomos de carbono, tal como se indica en la Figura 3.8:

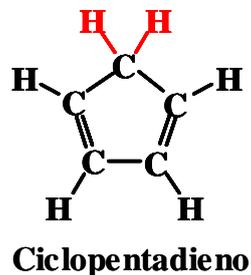


Figura 3.8: Molécula de ciclopentadieno

Puede notarse gracias a la diferenciación de colores, que uno de los átomos de carbono está unido a **dos átomos de hidrógeno**, mientras que los otros cuatro carbonos lo están solamente con uno de hidrógeno. Los dos hidrógenos mencionados primero están unidos a un carbono con relativamente menor disponibilidad de electrones (está unido con los carbonos adyacentes en el anillo por enlaces simples) y por lo tanto ávido de ellos. Esta avidez produce la atracción de los compartidos con los hidrógenos y, consecuentemente, la naturaleza acídica de estos últimos.

Los hidrógenos acídicos tienen enlaces débiles con el carbono, y uno de los H se desprende con facilidad dejando el electrón del enlace covalente en el anillo:

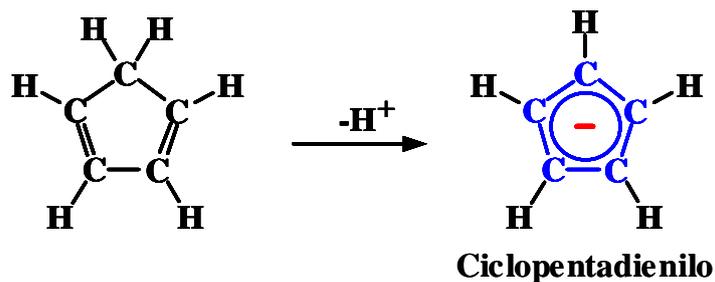


Figura 3.9: anión ciclopentadienilo por deshidrogenación de ciclopentadieno

El anión ciclopentadienilo presenta una particularidad, tal como se observa en la Figura 3.9: el par de electrones incorporados al anillo luego de la salida del hidrogenión, se suma a los 4 electrones de los segundos enlaces de los pares olefínicos en el anillo para alcanzar un grupo de 6 electrones. Este conjunto de electrones define un anillo aromático y por lo tanto, un muy alto nivel de estabilidad.

Cuando un catión con dos cargas positivas se adiciona a un par de pentadienilos se forma un sándwich con neutralidad de cargas (Figura 3.10). Por ejemplo, si el catión es Fe^{+2} se constituye un grupo metalocénico denominado *ferroceno*.

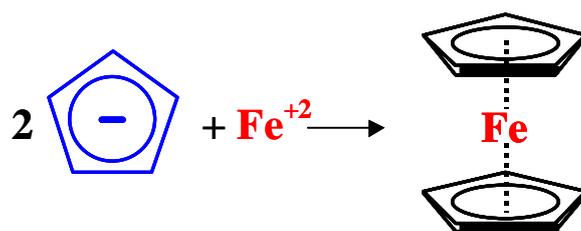


Figura 3.10: Ferroceno

Si se involucra un catión con más cargas, tal como un Zr^{+4} , se requieren más aniones para balancear las cargas del conjunto resultante de adicionar el catión metálico a los dos ciclopentadienilos. Usualmente, se agregan dos aniones cloruro sobre el Zr^{+4} , cada uno con una carga negativa, para formar el primero de los metalocenos capaces de ser empleados como catalizadores para polimerizaciones vinílicas, denominado *circonoceno* ó *zirconoceno* (más específicamente *bis-clorocirconoceno*, Figura 3.11):

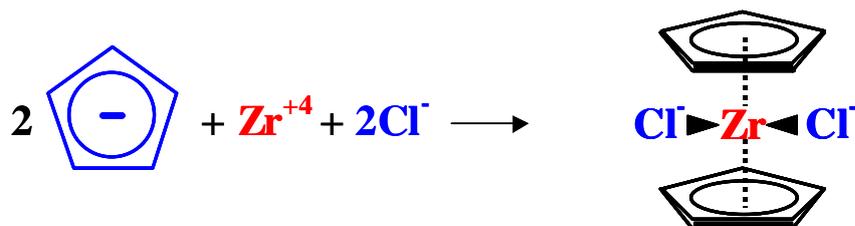


Figura 3.11: bisclorocirconoceno

Los circonocenos presentan diferencias importantes con los ferrocenos, a partir de la presencia de los átomos de cloro. Estos son relativamente voluminosos y tienen muy reducido espacio para ubicarse entre los dos anillos ciclopentadienilos los cuales, para hacer espacio, se ubican en una posición inclinada (no paralela) abriéndose como una almeja (Figura 3.12). En general, cada vez que se forma el sandwich con cationes metálicos con cargas superiores a 2, se produce la inclinación de los anillos ciclopentadienilo. Se incluye un esquema para indicar esta apertura:

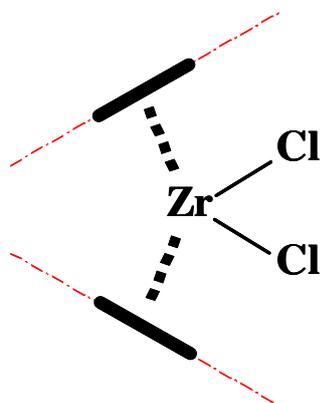


Figura 3.12: apertura forzada en el metaloceno por el volumen de los átomos de Cl

En este punto, es conveniente introducir el concepto de que, por razones que serán obvias más adelante, es de gran importancia y conveniencia emplear modificaciones en los anillos ciclopentadienilo tal como en la estructura que sigue:

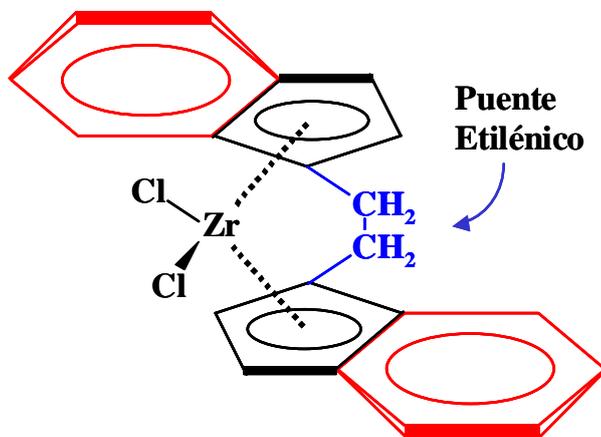


Figura 3.13: puente etilénico y anillos aromáticos en el grupo metalocénico

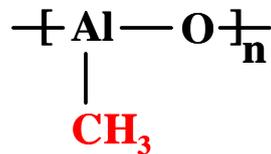
Las diferencias entre ésta estructura y la de los *bis*-clorocirconocenos son:

Cada anillo ciclopentadienilo ha sido adicionado de un grupo aromático con seis átomos de carbono, indicado en color rojo en la Figura 3.13. El grupo resultante, formado por la fusión, con 2 carbonos compartidos, del anillo aromático de cinco carbonos con el anillo aromático de 6 carbonos se denomina grupo indenilo. Además, aparece un puente etilénico, indicado en azul en la última figura, entre los dos ciclopentadienilos reemplazados.

Estas dos modificaciones son fundamentales para la actividad catalítica del metalloceno en la obtención de polímeros isotácticos. Los voluminosos **grupos indenilo**, apuntando en direcciones opuestas tal como se muestra en la figura anterior, **guían las moléculas de monómero** que se acercan al metal y definen la orientación de los grupos colgantes del monómero. Así, permiten que éstos se dispongan de modo de generar un producto isotáctico. A su vez, el **punteo etilénico mantiene los grupos indenilo en la posición mostrada**, evitando que giren y se coloquen en una disposición espacial relativa que no permita la isotacticidad del polímero.

III.2.2 Polimerización con Metallocenos

Al metalloceno desarrollado en la sección anterior, es necesario adicionarlo de un **cocatalizador** denominado **MAO (methyl alumoxane)**, que es en sí mismo un polímero con átomos de metal en su columna vertebral:



Se requieren grandes cantidades de MAO para cocatalizar los metallocenos (proporciones MAO/metalloceno hasta 1000 veces en peso), si bien uno de los tópicos más importantes en investigación actualmente en el área de la catálisis con metallocenos es la reducción de estas cantidades. El MAO tiene como **función fundamental** en la catálisis el **reemplazo de los átomos de Cl en el metalloceno por grupos metilo** (Figura 3.14). Sin embargo, cumple otras funciones no directamente asociadas al mecanismo de la polimerización, como la estabilización de los grupos metallocenos impidiendo su degradación (por dimerización, por ejemplo).

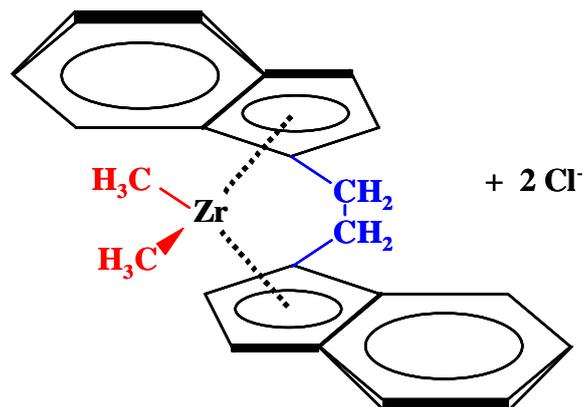


Figura 3.14: alquilación del grupo metalocénico por medio de MAO

El reemplazo de los Cloros se produce a partir del hecho de que, por la fuerte estabilización de las cargas positivas del metal por parte de los dos grupos indenilo, los grupos Cloro están unidos débilmente

con el Zr y tienden a desprenderse con cierta facilidad, siendo reemplazados por grupos metilo provenientes del MAO según este esquema:

Finalmente, uno de los grupos **metilos** también **se desprende** (Figura 3.15) generando un catión complejo con la estructura indicada en la figura.

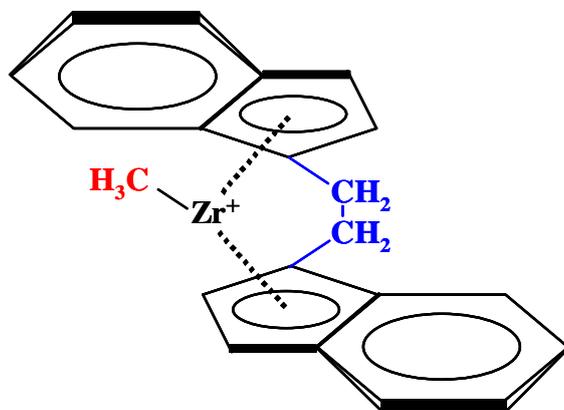


Figura 3.15: Formación del catión metalocénico por desalquilación

A los efectos de simplificar la representación del grupo metaloceno en futuros análisis, se usará a partir de este punto un esquema simbólico compacto para el indenilo, según la Figura 3.16.

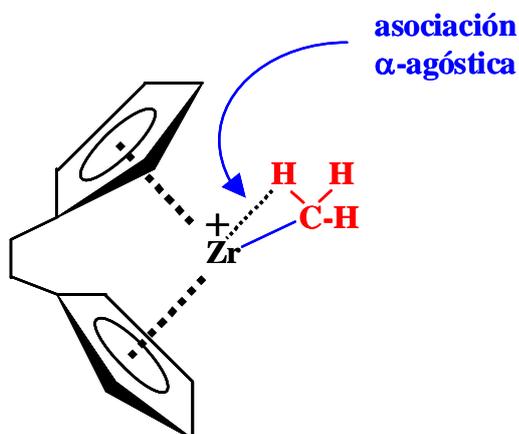


Figura 3.16: Forma de representación simplificada del metaloceno

III.2.3 Complejo Metal-Grupo Vinilo

El esquema presentado nos introduce a una visión más detallada acerca de la forma en que los electrones se disponen alrededor del Zr. El catión zirconio aumenta su estabilidad puesto que los

electrones del enlace covalente Carbono-Hidrógeno del grupo metilo son compartidos con el Zr en lo que se conoce como una asociación **α -agóstica**. Aún así, el **Zr sigue ávido de electrones**; cuando un monómero vinílico es agregado, como el propileno, por ejemplo, con su doble enlace aporta los electrones para compartir (Figura 3.17).

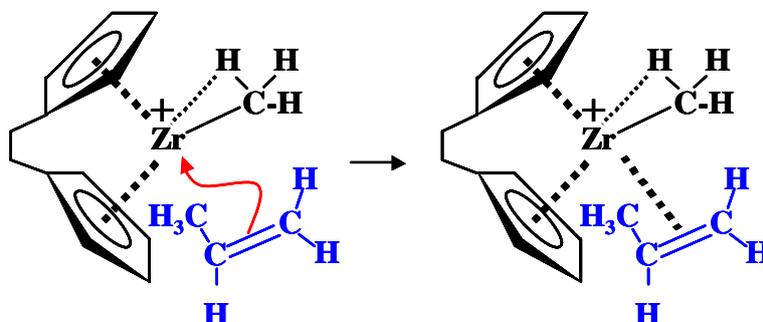


Figura 3.17: Aporte de electrones del enlace vinílico al complejo catalítico

Un análisis más detallado de este complejo será útil para comprender el mecanismo de la polimerización. Para este estudio, conviene revisar la **estructura electrónica** de la olefina y el Zirconio. Comencemos con la primera: en una molécula con un grupo carbono-carbono vinílico, éste está formado por un enlace s y un enlace p . Este último puede ser esquematizado en la Figura 3.18:

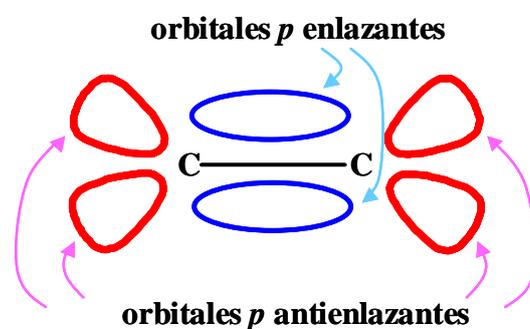


Figura 3.18: Orbitales, vinilo

De la figura se sigue que el enlace p consiste de dos orbitales tipo p : uno es el *enlazante* (en azul en la figura) mientras que el otro es el *antienlazante* (rojo). El primer orbital tiene 2 lóbulos entre los átomos de carbono, mientras que el segundo posee 4 lóbulos abriéndose hacia fuera de los átomos de carbono. Normalmente, los electrones se ubican en el orbital p *enlazante*, puesto que el *antienlazante* es de muy elevada energía y en circunstancias habituales permanece vacío.

En cuanto al Zirconio, posee 5 orbitales d , si bien en la Figura 3.19 solamente se indican 2 de ellos. En la figura se indican los lóbulos de un orbital d vacío (verde) y uno lleno (rosado).

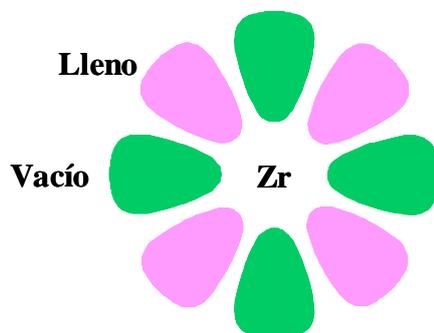


Figura 3.19: Orbitales d , Zr.

En realidad los 2 orbitales d tiene una distribución espacial más compleja (se agregan a continuación los esquemas de los 5 orbitales $4d$) como se indica en la Figura 3.20:

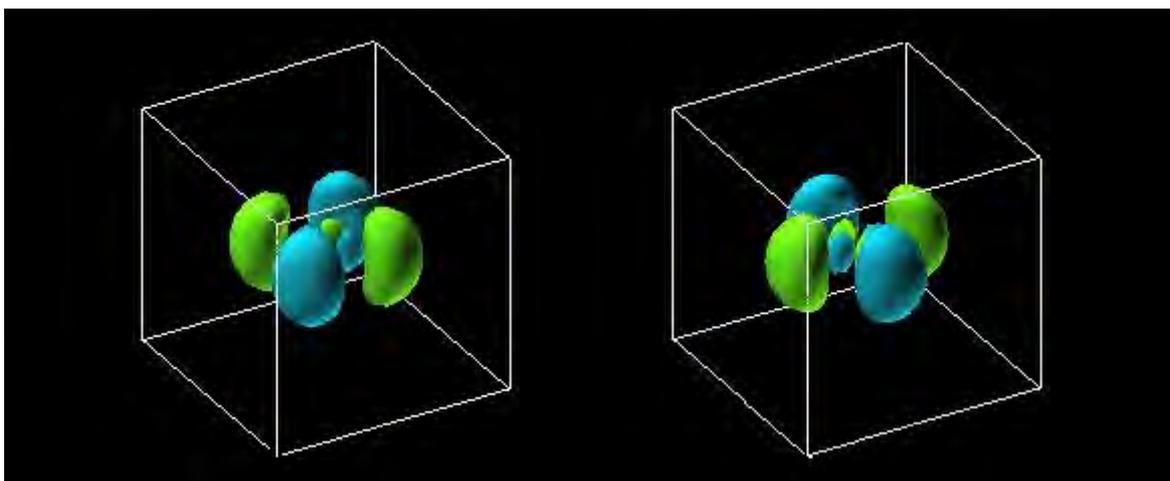


Figura 3.20: Orbitales d , Zr.

En lo que sigue, se emplea la **forma simplificada** mostrada antes (figura en dos dimensiones) en vez de las representaciones en 3D para resaltar solamente los conceptos que interesan. El orbital d vacío es el ávido de electrones, y tratará de tomar el par de la unión vinílica de la olefina, que, por su alta densidad de electrones, está en condiciones de compartir ese par. Así pues, el orbital p -enlazante de la olefina y el d vacío del Zirconio se aparean y comparte el par de electrones (Figura 3.21).

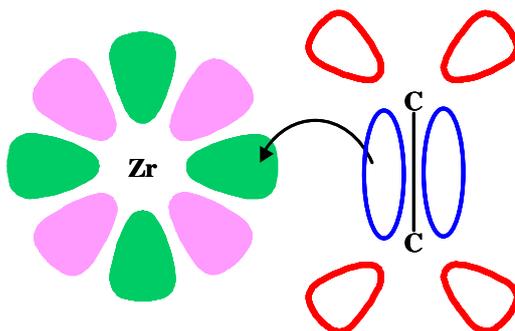


Figura 3.21: Apareamiento por electrones del enlace vinílico

Una vez que estos orbitales están juntos, se produce como consecuencia una gran cercanía del **orbital d lleno del Zr con el p -antienlazante vacío de la molécula con el grupo vinílico**. Esto provoca que también se comparta un Segundo par de electrones entre estos orbitales (Fig. 3.22).

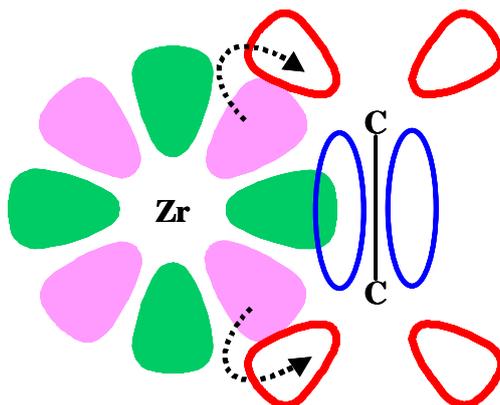


Figura 3.22: Interacción secundaria de electrones

Este segundo par electrónico compartido vuelve más fuerte al complejo Zr---olefínico y sienta las bases para el proceso de polimerización como se ve a continuación. Si se emplea nuevamente la representación simplificada, el complejo entre el Zr y el propileno tendrá la representación en la Fig. 3.23:

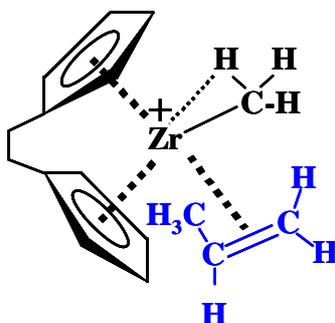


Figura 3.23

Este complejo, si bien estabilizado en términos de que no se separan el Zr y el propileno, permite la movilidad de los electrones y el re-acomodamiento del complejo en una forma nueva.

Puesto que se hace evidente la presencia sobre el Zr de los electrones compartidos con el enlace vinílico, los electrones del par electrónico del enlace covalente entre el Zr y el Carbono metílico se concentran sobre este último y **se desplazan para formar un enlace** entre el **Carbono metílico y un Carbono en el enlace vinílico del propileno**.

Mientras tanto, el par electrónico que formaba el complejo Zr--propileno se desplaza y forma un **enlace covalente** entre el **Zr** y uno de los **Carbonos del propileno**.

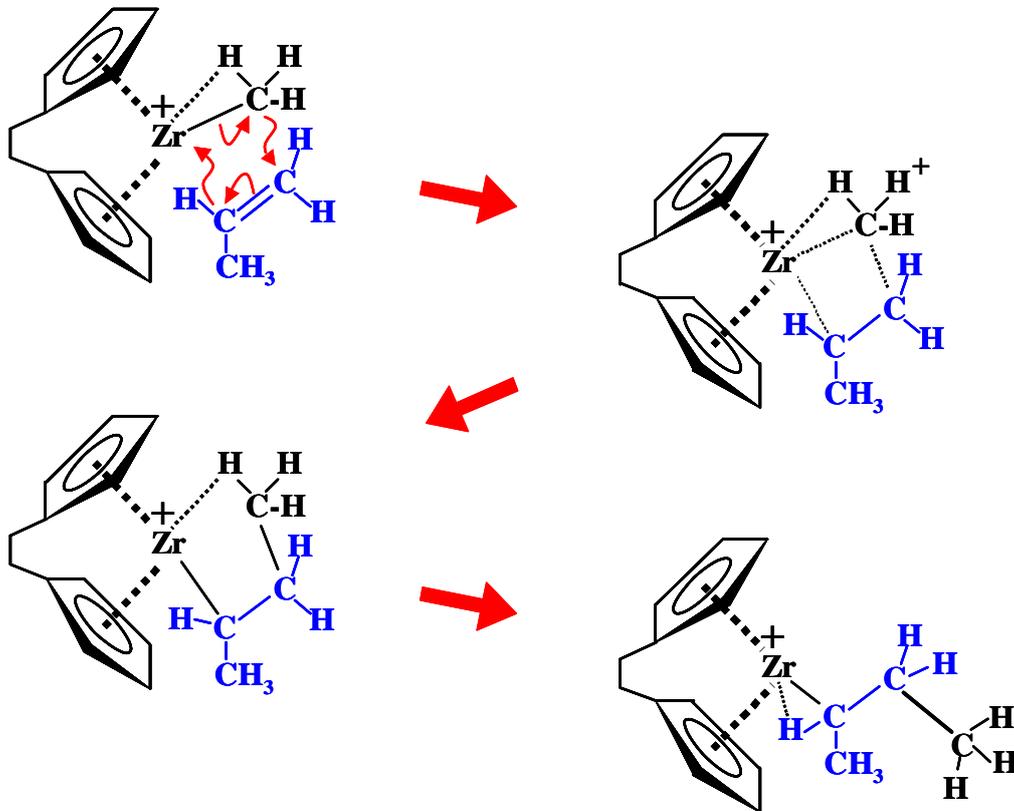
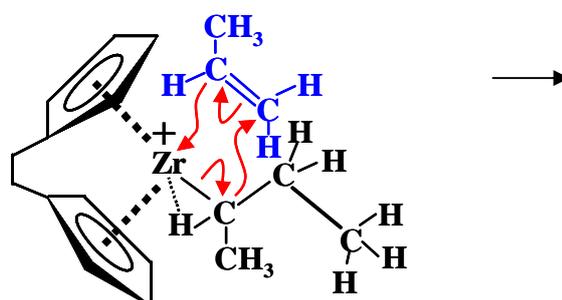


Figura 3.24: Secuencia de adición de monómero en 4 pasos

Como se ve en la Figura 3.24 el proceso se produce a través de una transición con 4 estados intermedios. El catión circonio en la última etapa aparece tal como comenzó en la primera, con aún un ligando faltante y con una nueva **asociación agóstica**, si bien ahora con un Hidrógeno de un enlace C-H del propileno.

Si una nueva molécula de propileno se acerca, el proceso se repite (Figura 3.25). El propileno se coordina con el Zr y luego se producen los desplazamientos de los pares electrónicos. Favor de notar comparando las figuras 3.24 y 3.25 que la **orientación del enlace** de coordinación entre el Zr^+ y la cadena polimérica creciente **alterna** entre los lados izquierdo y derecho del catión metálico como consecuencia inevitable de la posición del doble enlace vinílico del monómero que se aproxima y que al abrirse produce la coordinación en la inserción.



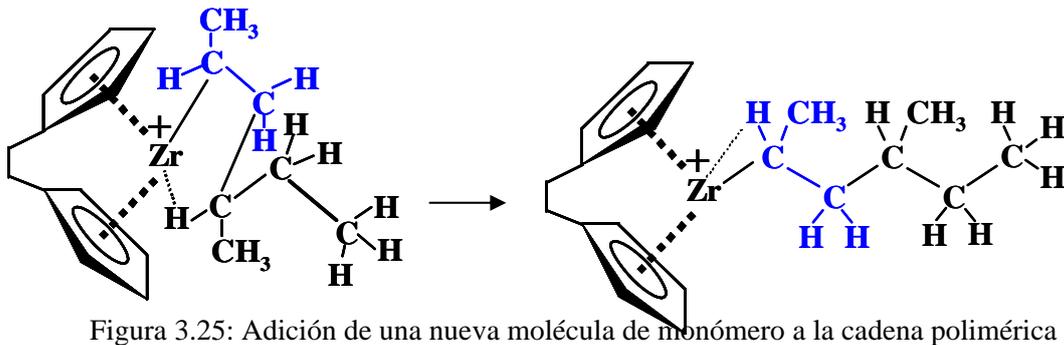


Figura 3.25: Adición de una nueva molécula de monómero a la cadena polimérica

III.2.4 Isotacticidad

Una vez que el proceso anterior ha sido completado, una nueva molécula de monómero (propileno) ha sido incorporada a la cadena, en la configuración isotáctica. Si se repite la secuencia con la próxima molécula, esta seguirá los mismos pasos que su predecesora y terminará ubicada del mismo modo, con el grupo metilo del mismo lado de la columna vertebral (como se vio en la Figura 3.1).

Los pasos del proceso de inserción para esta nueva molécula son similares a los de sus predecesoras y siguen una secuencia rigurosa: La coordinación con el Zr^+ se producirá en el mismo lado desde el que coordinó la molécula anterior a la última agregada (la dirección de aproximación desde la derecha o la izquierda del Zr^+ se alterna con cada monómero agregado, tal como se observa en las figuras 3.24 y 3.25. La orientación del grupo metilo del monómero que se acerca desde la izquierda o la derecha del Zr^+ queda determinada por la ubicación de los anillos aromáticos de los grupos indenilo: si se toma la vista frontal de la figura 3.26, si el monómero accede desde la derecha del Zr^+ , el grupo metilo deberá estar orientado hacia arriba (para evitar el grupo indenilo que queda por abajo), y si lo hace desde la izquierda, el metilo estará orientado hacia abajo (el indenilo está ahora arriba).

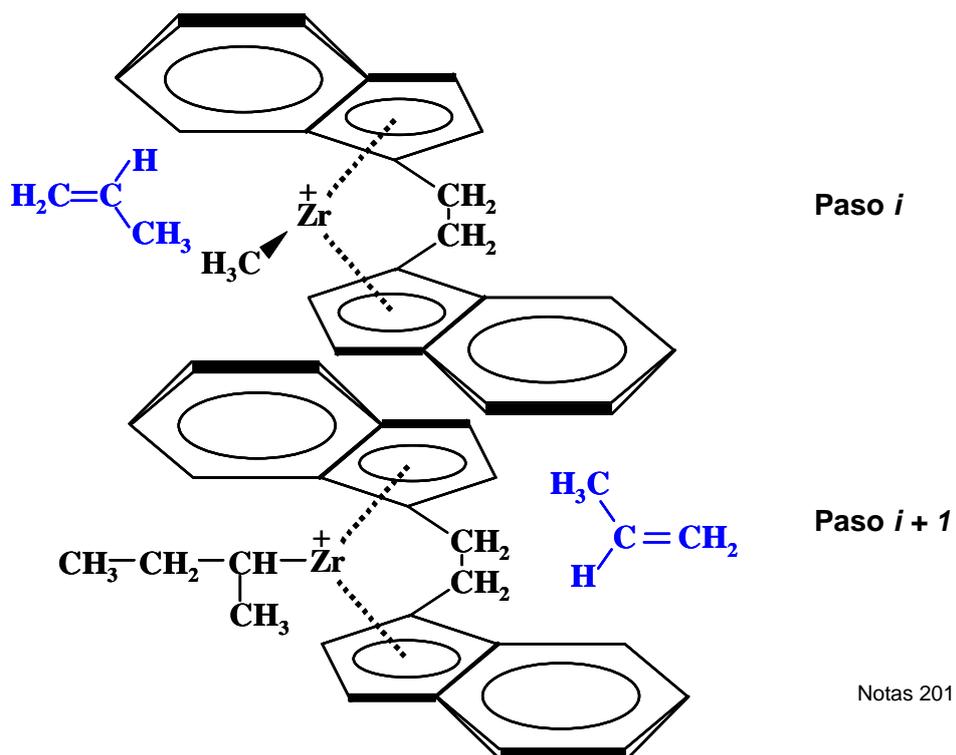


Figura 3.26

Puesto que la inserción del doble enlace vinílico es rigurosamente alternada entre la derecha y la izquierda del Zr^+ , el hecho de que una molécula de monómero tenga el **metilo orientado hacia afuera-arriba** y la **próxima hacia afuera-abajo** es la razón de la isotacticidad del polímero. Al producirse la rotación de la cadena polimérica alrededor de su eje longitudinal para acomodar la apertura de cada enlace vinílico que se incorpora, la **alternancia derecha-izquierda de la apertura del doble enlace se compensa exactamente** con la alternancia arriba-abajo de la posición de los metilos en la aproximación del monómero y provoca que todos estos **queden del mismo lado de la cadena polimérica (isotacticidad)**.

III.2.5 Sindiotacticidad

El concepto de la alternancia de lados (izquierda/derecha) de la coordinación compensada con la alternancia vertical (arriba/abajo) del acercamiento del metilo es el que explica la isotacticidad. Para lograr la sindiotacticidad (los grupos metilos rigurosamente alternados a ambos lados de la cadena polimérica, Figura 1.2) y puesto que la alternancia lateral del enlace de coordinación con el Zr^+ es inevitable, **si se eliminara la alternancia vertical** del metilo (todos aproximándose por afuera y por arriba, por ejemplo) **no habría compensación en la rotación** y la **cadena tendría un metilo de cada lado**, rigurosa- y alternadamente (**sindiotacticidad**).

Un grupo metalocénico que permita solamente el acceso del metilo por arriba, pero desde los dos lados (izquierdo y derecho) cumpliría ese rol estérico. En efecto, así sucede tal como lo demuestra la producción de polipropileno 100% sindiotáctico cuando se emplea (Ewen and Asanuma, 1994) isopropyl(⁵-cyclopentadienyl- ³-fluorenyl)zirconium dichloride (Figura 3.27) como metaloceno.

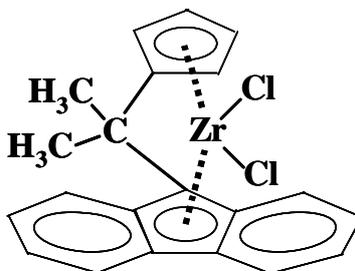


Figura 3.27

III.2.6 Atacticidad

Es posible imaginar un metalloceno sin indenilos (sin grupos aromáticos adosados a los anillos de 5 carbonos) y teniendo solamente un ciclopentadienilo superior y otro inferior (al estilo del bis-cloro-circonoceno esquematizado en la Figura 3.11). La aproximación de los monómeros desde ambos lados (izquierdo-derecho) del circonio puede hacerse con la orientación vertical de sus grupos metilo sin restricciones por efecto estérico. **Aleatoriamente**, tanto desde la derecha como desde la izquierda las **moléculas de monómero pueden agregarse con sus metilos hacia arriba o hacia abajo**. Esto produce una cadena polimérica con sus grupos metilos dispuestos también en forma **aleatoria** a ambos lados de la cadena. Este metalloceno producirá formas poliméricas **atácticas**.

III.2.7 Propiedades Plástico/Elastoméricas (Plastómeros)

Un caso de gran relevancia comercial puede analizarse si se estudia la polimerización con un catalizador como el de la Figura 3.15, pero sin el vínculo etilénico entre los grupos indenilos superior e inferior.

Si se elimina el puente entre estos dos grupos indenilo (por ejemplo, en el *bis*(2-phenylindenyl)zirconium dichloride, Figura 3.28), podrán coexistir las dos formas derivadas de la rotación de los indenilos superior e inferior alrededor del eje centrado en el Zr^{+} . Existen, así, las formas *rac* y *meso* indicadas en la figura.

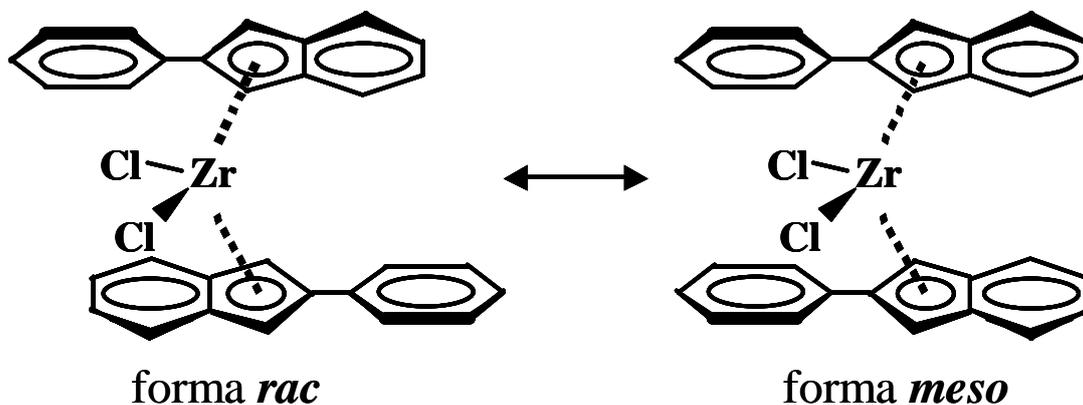


Figura 3.29: Formas posible para metallocenos sin puente

Puesto que una unidad catalítica es libre de presentar las dos formas, en realidad este sitio activo permanecerá un tiempo en la forma *rac* y otro en la *meso*. A partir de los casos desarrollados hasta aquí, es fácil inferir que mientras el sitio activo permanece en la forma *rac* los monómeros incorporados a la cadena polimérica tendrán sus metilos en el mismo lado (segmento de polímero isotáctico). Esto se debe (Figura 3.30) a la compensación de las alternancias vista en III.2.4.

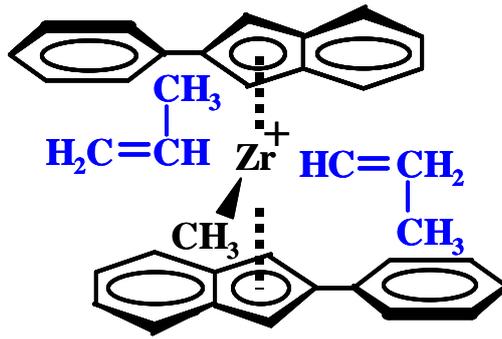


Figura 3.30: Aproximación de monómero a la forma *rac*

Si luego el sitio activo rota sus indenilos y adopta la forma *meso*, los dos indenilos quedan del mismo lado, los metilos pueden acceder desde el lado opuesto indistinta- y aleatoriamente desde arriba o abajo (Figura 3.31), y la cadena los acomoda ahora aleatoriamente a un lado y al otro de la columna vertebral polimérica (segmento de polímero atáctico). Favor de notar que es la misma cadena polimérica la que alternará segmentos isotácticos y atácticos.

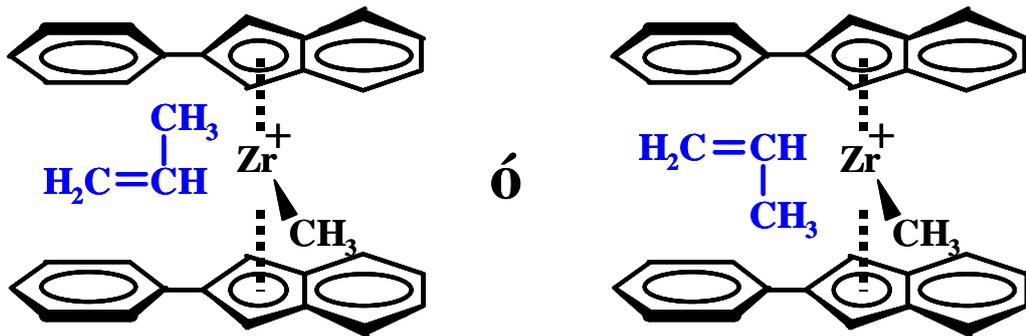


Figura 3.31: Aproximación de monómero a la forma *meso*

La cadena polimérica resultante tendrá segmentos (bloques) isotácticos y atácticos alternados (Figura 3.32).

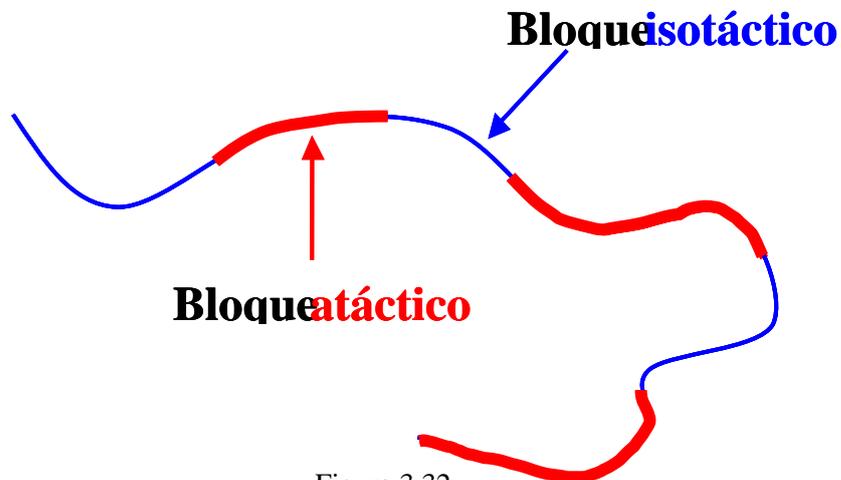


Figura 3.32

A este tipo de polímero se lo denomina termoplástico elastomérico o plastómero. Y posee propiedades típicas tanto de un termoplástico como de un elastómero. Cuando un grupo de moléculas es considerado en su conjunto, su ordenamiento se producirá a través de la interacción por fuerzas moleculares entre los bloques isotácticos que generaran zonas cristalinas, unidas entre sí por los bloques atácticos. Las zonas formadas por la asociación ordenada de los bloques isotácticos (Figura 3.33) otorgan al plastómero las propiedades típicas de un termoplástico con fuerte incidencia de estructura cristalina. El conjunto, se porta como un elastómero definido por las cadenas atácticas (relativamente libres, flexibles, deformables) vinculadas por los bloques cristalinos (rígidos, vinculantes, duros).

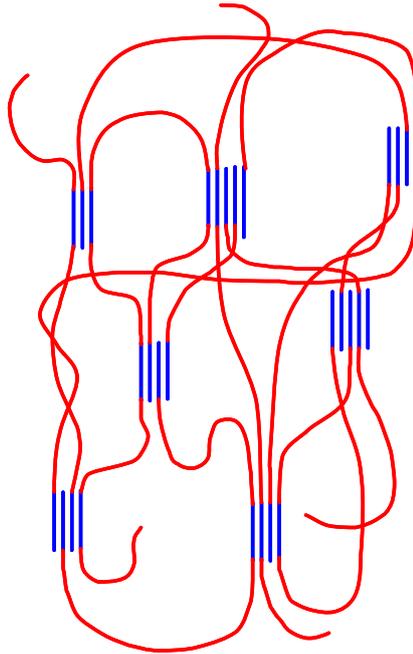


Figura 3.33: Esquema de la estructura molecular de un plastómero.

En resumen, los metallocenos pueden ser empleados para polimerizar eficientemente (gran actividad) grupos vinílicos, para producir HDPE (homopolímero), LLDPE (Copolímeros), PP (isotáctico, atáctico, sindiotáctico), Plastómeros, etc.

Un esquema proporcionado por EXXON Chemicals (U.S.A.) permite relacionar las propiedades de homopolímero, copolímeros, plastómeros, elastómeros y mezclas basadas en etileno como monómero principal.

Se incluye una copia de dicho diagrama en la Figura 3.34.

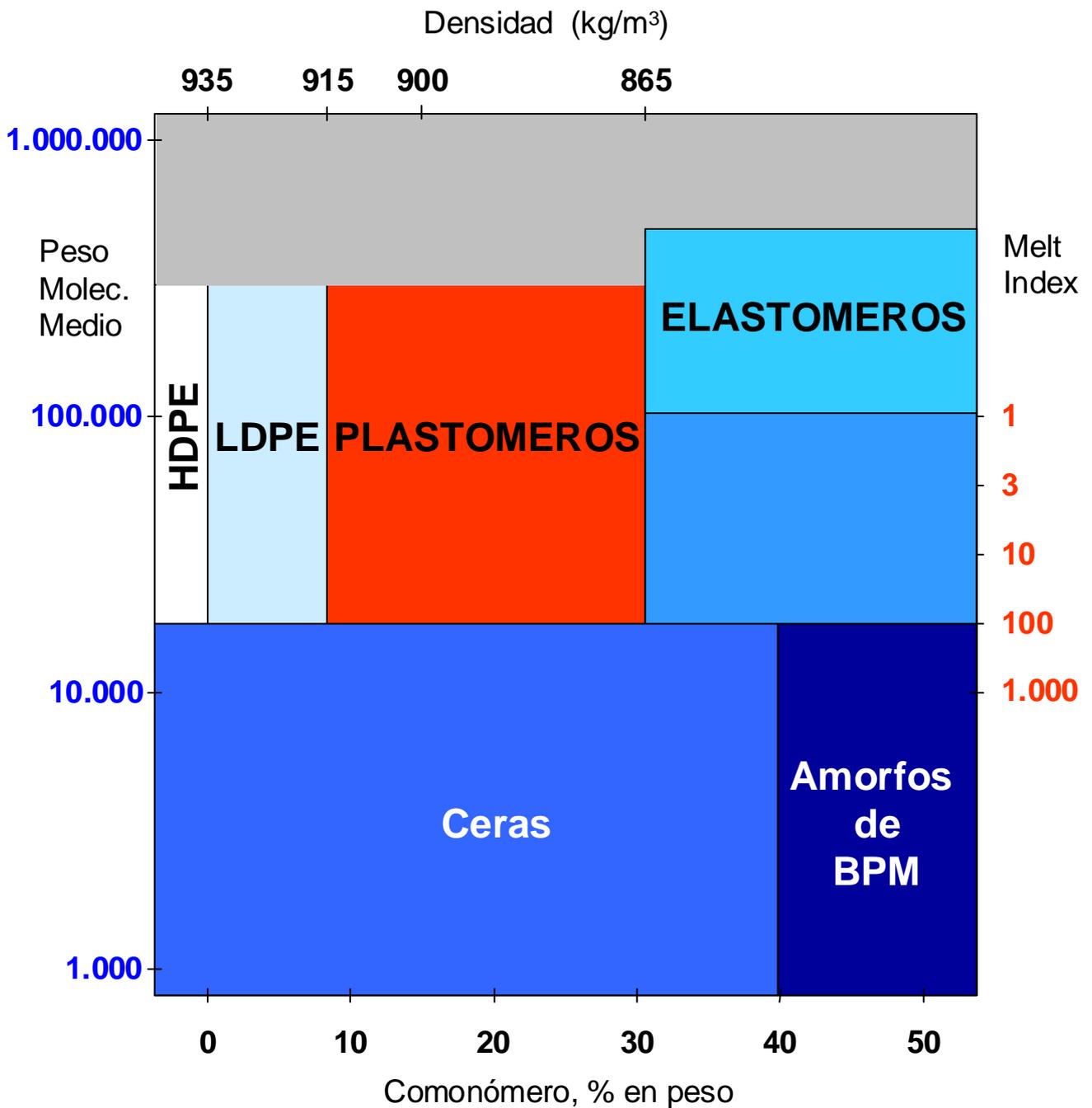


Figura 3.34: Regiones de Propiedades de Polímeros basados en Etileno (incluye copolímeros).

IV CAMBIOS EN LA MORFOLOGÍA DURANTE LA POLIMERIZACIÓN

Uno de los aspectos importantes de la polimerización de olefinas empleando catalizadores soportados es el **cambio de la estructura de los sólidos presentes** en el proceso durante las distintas etapas del mismo. Uno de particular relevancia es el constituido por la secuencia en la que los sitios activos incorporados al reactor como parte del complejo soporte-catalizador se hacen realmente disponibles para las moléculas de monómero. Esta forma de habilitación de sitios activos está altamente vinculada con otros aspectos importantes del proceso, tales como el transporte de energía, el transporte de materia, la velocidad de reacción, y los efectos de estos tres fenómenos sobre el proceso de polimerización en sí.

Para poner en perspectiva la importancia de estos complejos esquemas de cambio de la morfología de las partículas sólidas, es conveniente considerar los **problemas más relevantes** que se enfrentan en un proceso de polimerización de acuerdo a la escala en que se presenta (Fig. 4.1)

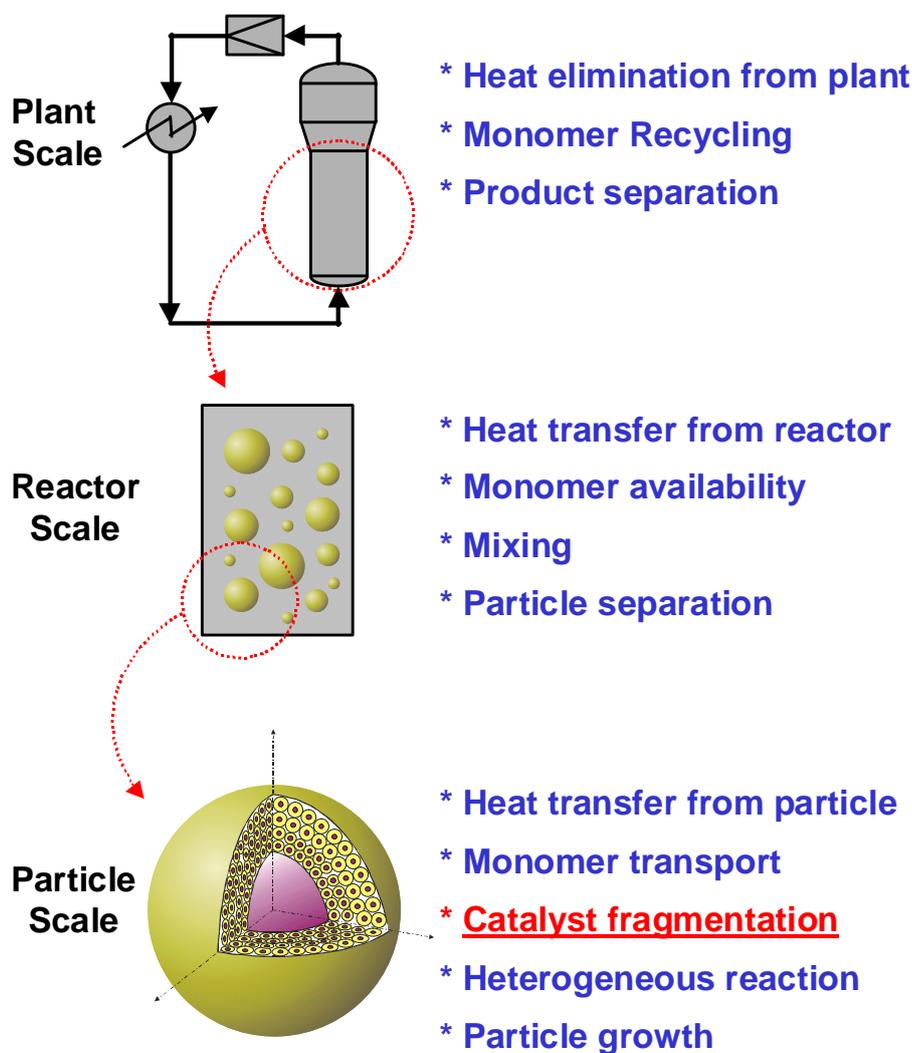


Figura 4.1: Enfocando los problemas en las distintas escalas

Tal como se indica en la Figura 4.1, en la escala de la planta los problemas más importantes están asociados con la eliminación del calor de polimerización desde las unidades de proceso, el reciclo de monómero y la separación de producto.

En la escala del reactor, los temas importantes son los relacionados con la transferencia del calor de polimerización desde el reactor, la disponibilidad de monómero, el mezclado en el reactor y la separación de las partículas con el producto.

Finalmente, en la escala de las partículas, los elementos a considerar son la transferencia de calor desde los sitios activos al medio fluido, el transporte de monómero desde el medio fluido hacia los sitios activos, la fragmentación de la partícula para permitir el acceso de monómero a los sitios activos, la polimerización (reacción heterogénea) y el crecimiento de las partículas.

Las siguientes son características propias del proceso y decisivas para la operación eficiente de los sistemas:

- a) La unidad efectiva de reacción (o “microrreactor”) es la partícula sólida. En todos los casos, ésta se encuentra sumergida en un medio fluido (líquido o gaseoso) desde el cual recibe el monómero y al cual le transfiere el calor de reacción. De estos conceptos surge como crítica la capacidad de lograr una buena capacidad de transporte de energía del sólido al fluido.
- b) La partícula sólida sufre una compleja evolución: 1) arranca como un sólido constituido por el soporte, el catalizador y los cocatalizadores, y 2) culmina, al final de la residencia en el reactor de polimerización, como otro sólido totalmente distinto: sigue conteniendo los elementos sólidos iniciales, pero en bajísima proporción ya que la partícula es casi polímero puro. Para ejemplificar sean las siguientes cifras para un catalizador de considerable actividad, capaz de producir unos 10.000 kg de polímero por kg de soporte-catalizador. La partícula inicial posee unos 100 micrones de diámetro y su peso es del orden de $1,5 \times 10^{-6}$ gramos. Contiene aproximadamente $1,5 \times 10^{-8}$ gramos de catalizador propiamente dicho, correspondiendo al soporte el 99% del peso de la partícula. Tiene una densidad aparente de unos 2800 kg/m³ y una porosidad en el orden de 0,8. Al final del proceso de polimerización, el contenido de soporte es solamente de 0,01%, el diámetro de la partícula es de unos 2 mm, la densidad aparente de 450 kg/m³ y la porosidad apenas superior a 0,4.
- c) Durante esta compleja evolución desde un estado sólido al otro, la estructura del soporte sufre una secuencia de fractura sin disgregación denominada habitualmente fragmentación. Ella es la responsable de que los sitios activos, depositados durante la etapa de impregnación del soporte previa al ingreso de la partícula de éste al reactor, se dispersen durante la polimerización en la matriz de polímero creciente que los mantiene agrupados. Esta transformación morfológica del sólido es vital para asegurar la accesibilidad del monómero a los sitios de reacción.

IV.1 Fragmentación

La fragmentación del soporte puede seguir varios caminos, pero existen dos esquemas típicos y diferenciados que resumen la mayor parte de las características esenciales de los diversos procesos de ruptura del complejo soporte-catalizador:

- a) **REFF**, Secuencia radial de fragmentación, desde afuera hacia adentro (Radial, External-First Fragmentation)
- b) **IRSF**, Secuencia de fragmentación con réplica interna (Internal Replication-Sequence Fragmentation)

Ambas serán desarrolladas a continuación.

IV.1.1 REFF, Radial, External-First Fragmentation sequence

Este tipo de secuencia de fragmentación se presenta, entre otros, en sistemas de catalizadores Ziegler-Natta soportados sobre Cloruro de Magnesio, del estilo de los empleados en el proceso Spheripol de BASEL (BASF-Montedison-Shell) para polipropileno.

La figura 4.2 esquematiza lo que un observador vería si pudiese seguir la secuencia de crecimiento de una partícula sólida de soporte-catalizador introducida en el reactor (Fig. 4.2.a, color púrpura) a medida que la polimerización procede (Fig. 4.2, b, c y d). El primer elemento a tener en cuenta es que la partícula, en su conjunto, crece por la formación de polímero.

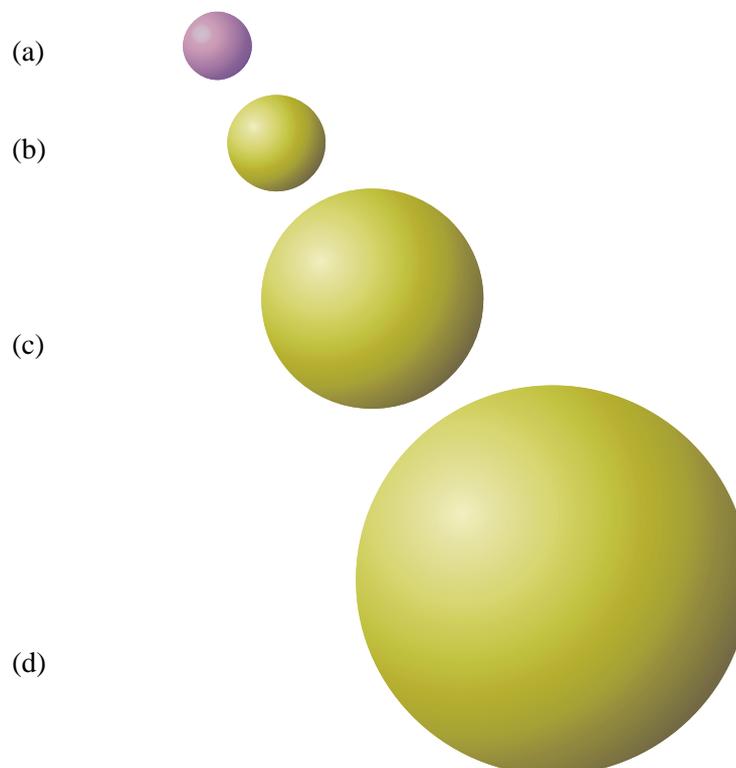


Figura 4.2: Secuencia de crecimiento en el tiempo de una partícula en el reactor

conjunto. En estos sitios activo reacciona y comienza a formar una capa de polímero alrededor de cada uno de microgránulos de soporte-catalizador. El producto polimérico generado y creciente alrededor de un microgránulo genera una presión sobre las capas de polímero también crecientes que rodean los microgránulos vecinos. Esta presión actúa sobre los cuellos que unen entre sí a los microgránulos y, una vez alcanzado cierto valor, fractura dichos cuellos y produce la rotura local de la continuidad de la matriz sólida de soporte catalizador. Sin embargo, y puesto que cada microgránulo de soporte-catalizador está rodeado por una capa de moléculas poliméricas que se han entrelazado entre sí antes de la fractura de los cuellos, la estructura total no se disgrega y permanece ahora unida por la matriz polimérica alrededor de los microgránulos. El resultado de las primeras fragmentaciones (las producidas en la capa más externa de microgránulos) se esquematiza en la Figura 4.4. Se ha generado la primera capa de micropartículas formadas por un microgránulo de soporte-catalizador en su núcleo, y una capa de polímero creciente rodeándolo.

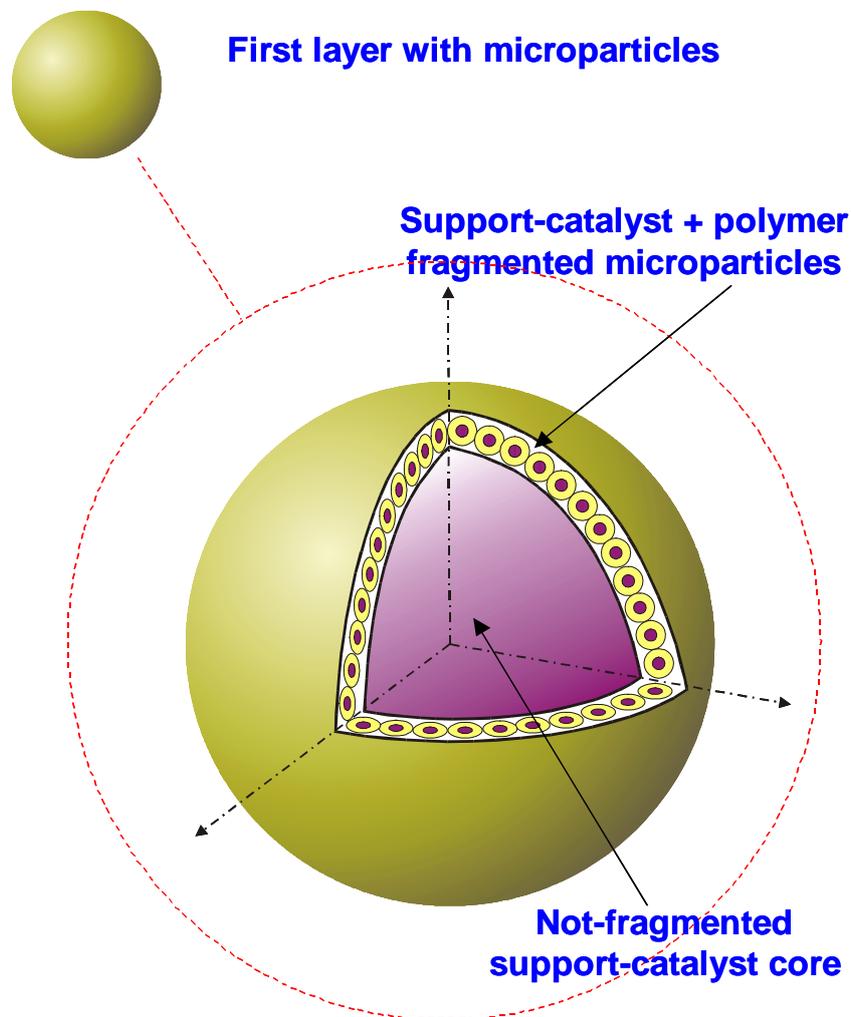


Figura 4.4: Macropartícula con la primera capa de micropartículas fragmentadas y el núcleo de soporte-catalizador aún sin fragmentar (4.2-b)

Al producirse una expansión de la distancia intersticial que sigue a la separación de los microgránulos, aumentan los huecos por los que el monómero puede continuar penetrando y repetir la

fragmentación en una segunda capa y así sucesivamente hacia el interior de la macropartícula. Un estado de avance mayor en el proceso de fragmentación se indica en la Figura 4.5. En ella se observan varias capas de micropartículas en la zona fragmentada de la macropartícula y un núcleo de soporte-catalizador aún sin fragmentar cada vez más pequeño.

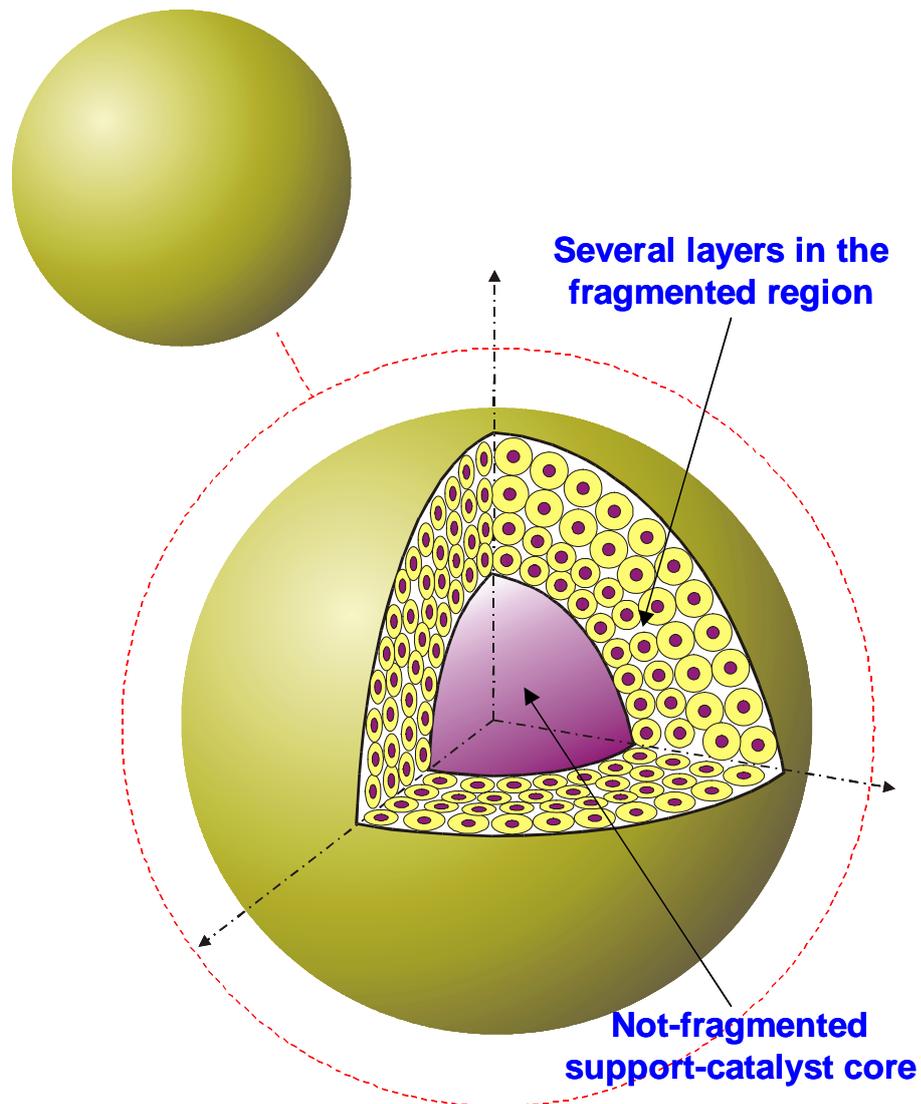


Figura 4.4: Macropartícula con varias capas de micropartículas fragmentadas (4.2-c)

La secuencia puede ser referida como la de un problema con dos fronteras móviles divergentes en la escala de la macropartícula: una externa (la superficie envolvente exterior desplazándose radialmente hacia afuera como consecuencia de los efectos acumulados de crecimiento de las micropartículas en cada

capa concéntrica) y una interna (la ubicada rodeando el núcleo de soporte catalizador en el centro de la macropartícula, aún no fragmentado y en franca retirada frente a la polimerización, desplazándose hacia adentro.)

Finalmente, todo el conjunto de soporte catalizador en la macropartícula colocada en el lecho de monómero llegará a ser fragmentado. La Figura 4.5 representa el momento inmediato anterior a ese punto, con una muy pequeña fracción de la esfera inicial de soporte-catalizador a punto de transformarse en un conjunto de micropartículas por efecto de la polimerización.

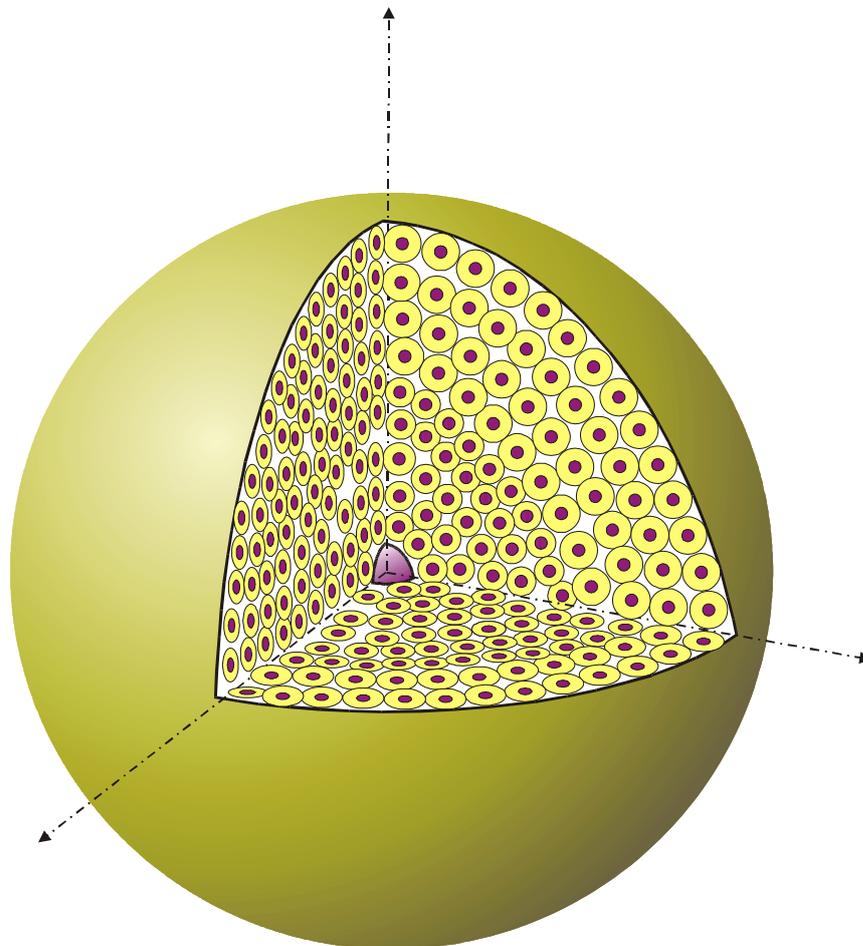


Figura 4.5: Macropartícula con núcleo de soporte-catalizador casi completamente fragmentado (4.2-d)

Alguna notas con consideraciones de importancia acerca de la secuencia descripta:

- a) El monómero penetra por los intersticios hacia el interior de la macropartícula sin otra limitación que la difusión, y sin estratificarse por capas. De hecho, una curva de concentración de monómero vs. el radio es continua como se verá más adelante. Sin embargo, y hasta que no se produce la fragmentación de una dada capa, la cantidad de polímero ubicada en ella restringe temporariamente las regiones de paso para el reactivo y de hecho el interior del núcleo catalítico sin fragmentar está virtualmente libre de monómero.
- b) Si no se produjese la fragmentación de la matriz en una capa de microgránulos, el polímero se seguiría acumulando alrededor de los sitios catalíticos y bloquearía completamente el paso de monómero hacia el interior de la gran partícula. Esto detendría la polimerización al cabo de un tiempo, por cuanto solamente los sitios activos exteriores tendrían la posibilidad de ser accedidos por el monómero. Nótese que la fragmentación no solamente permite el paso de monómero hacia el interior, sino que además otorga cierto grado de libertad a las esferas de las micropartículas, permitiendo que se reacomoden con una disposición de relativa libertad y baja porosidad que logra muy altos niveles de transporte de monómero en todo el seno de la macropartícula. Tan buena es la accesibilidad que luego de tiempos de residencia del orden de las horas: i) todas las micropartículas tienen diámetros similares (las de adentro no son muy afectadas por su mayor distancia a la fase fluida externa a la macropartícula desde donde todo el monómero es provisto); ii) la velocidad de polimerización es prácticamente constante antes que la desactivación del catalizador por envejecimiento comience a manifestarse.
- c) En un instante dado de tiempo, dos escalas se identifican para el fenómeno de la polimerización durante la fragmentación de la macropartícula, tal como se indica en la Figura 4.6.: La escala de la micropartícula está caracterizada por un núcleo de soporte-catalizador sobre cuya superficie externa se ubican los sitios activos, y una capa creciente de polímero que lo envuelve. La escala de la macropartícula tiene, mientras no ha concluido la fragmentación, un núcleo de tamaño decreciente de soporte-catalizador, y hacia el exterior capas concéntricas de micropartículas, todas crecientes. Cuando concluye la fragmentación, la macropartícula solamente posee capas en continua expansión de micropartículas. Es usual identificar el factor de crecimiento de cada micropartícula como el cociente entre el radio externo de una micropartícula (función del tiempo) y el radio de su microgránulo (valor constante). El rendimiento total de la polimerización en una macropartícula surge de integrar a lo largo del radio los valores de los coeficientes de crecimiento para las micropartículas en cada una de las capas concéntricas que forman la partícula total como en la estructura de una cebolla.

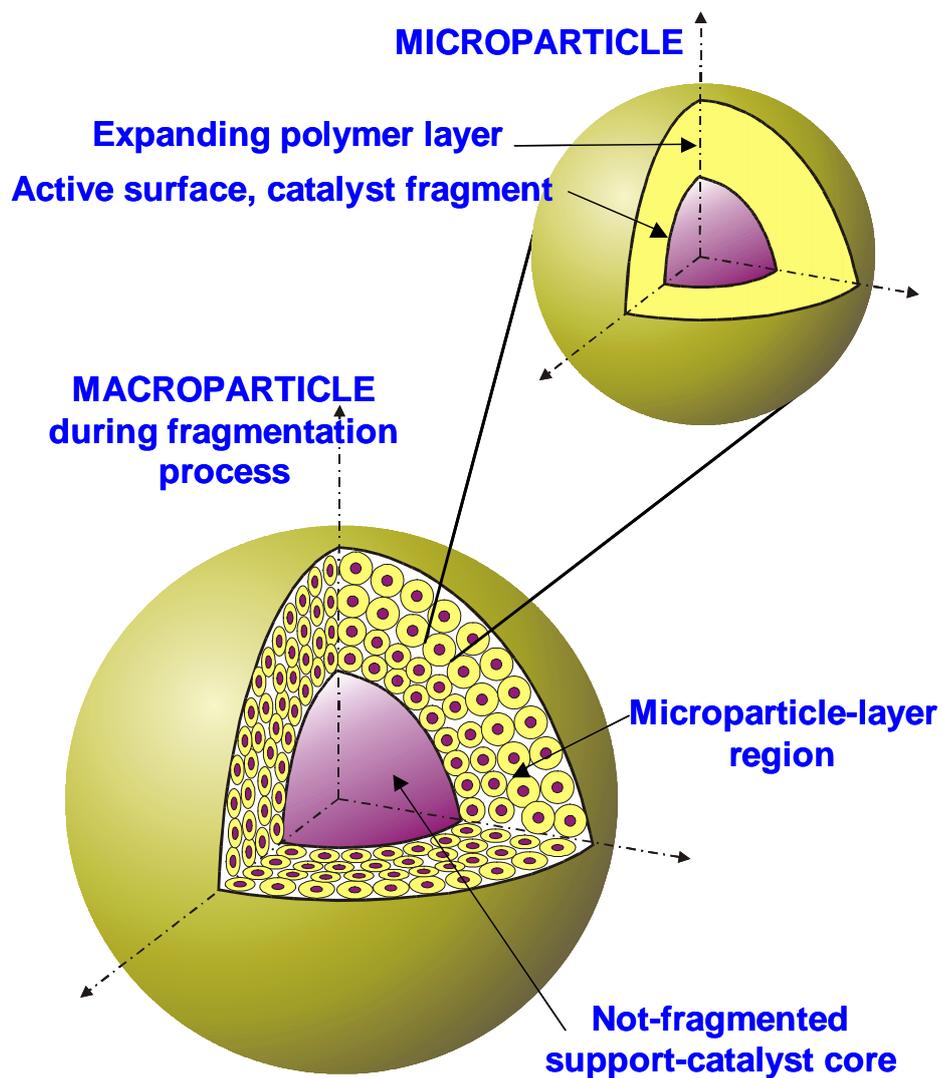


Figura 4.6: escalas macropartícula y micropartícula para el fenómeno

IV.1.2 IRSF, Internal, Replication-Sequence Fragmentation

Este esquema de fragmentación es más común en ciertos soportes con más alto tamaño de poros medios, tales como los de los sistemas de catalizadores de Cr soportados sobre sílice, del estilo de los empleados en procesos como el Phillips o el Unipol.

La característica dominante es la repetición en escalas cada vez más pequeña (réplica) de la rotura de trozos de la estructura inicial. El fenómeno genera fragmentos cada vez más pequeños y la figura final es similar a la de los procesos REFF, si bien las dimensiones típicas de los fragmentos finales son más grandes para el IRSF cuando se los compara con los microgránulos de un REFF.

La secuencia de pasos que conduce a los fragmentos finales (FCFs, Final Catalyst Fragment) está esquematizada en la Figura 4.7. A la finalización de la etapa 1, la partícula inicial de soporte catalizador se ha dividido en una veintena de fragmentos por efectos de las fuerzas de compresión derivadas de la acumulación de polímero.

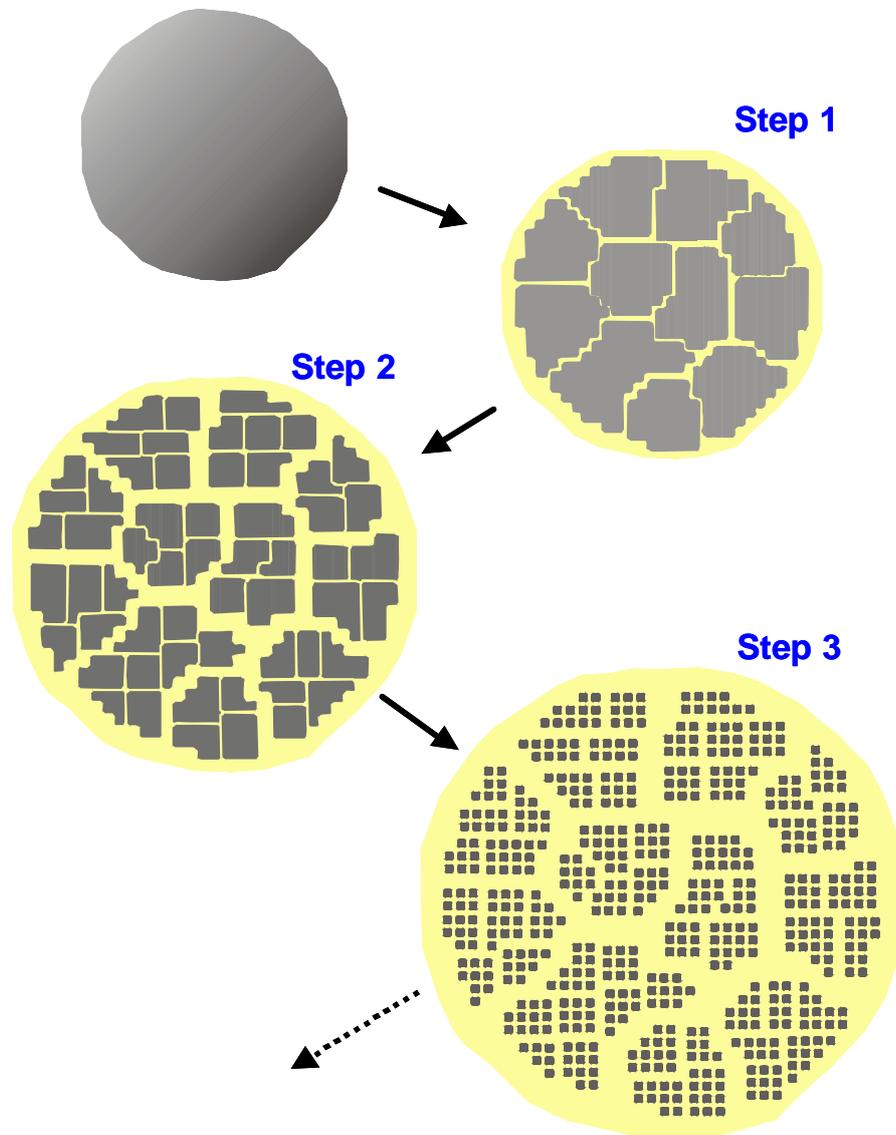


Figura 4.7: esquema de fragmentación IRSF

Una vez completada esta primera etapa, el polímero se acumula ahora en los poros de cada uno de los recientemente formados fragmentos y el proceso se replica en cada uno de ellos, como se indica en la etapa 2 de la Figura 4.7. El proceso se repite hasta 6 a 10 etapas totales, para producir un esquema de FCFs distribuidas casi homogéneamente en la matriz polimérica que los aglomera.

En la Figura 4.8 se detalla la forma en que, penetrando primero por los poros de mayor diámetro, el monómero genera polímero y éste determina gargantas en las que finalmente las fuerzas de presión producen la fractura.

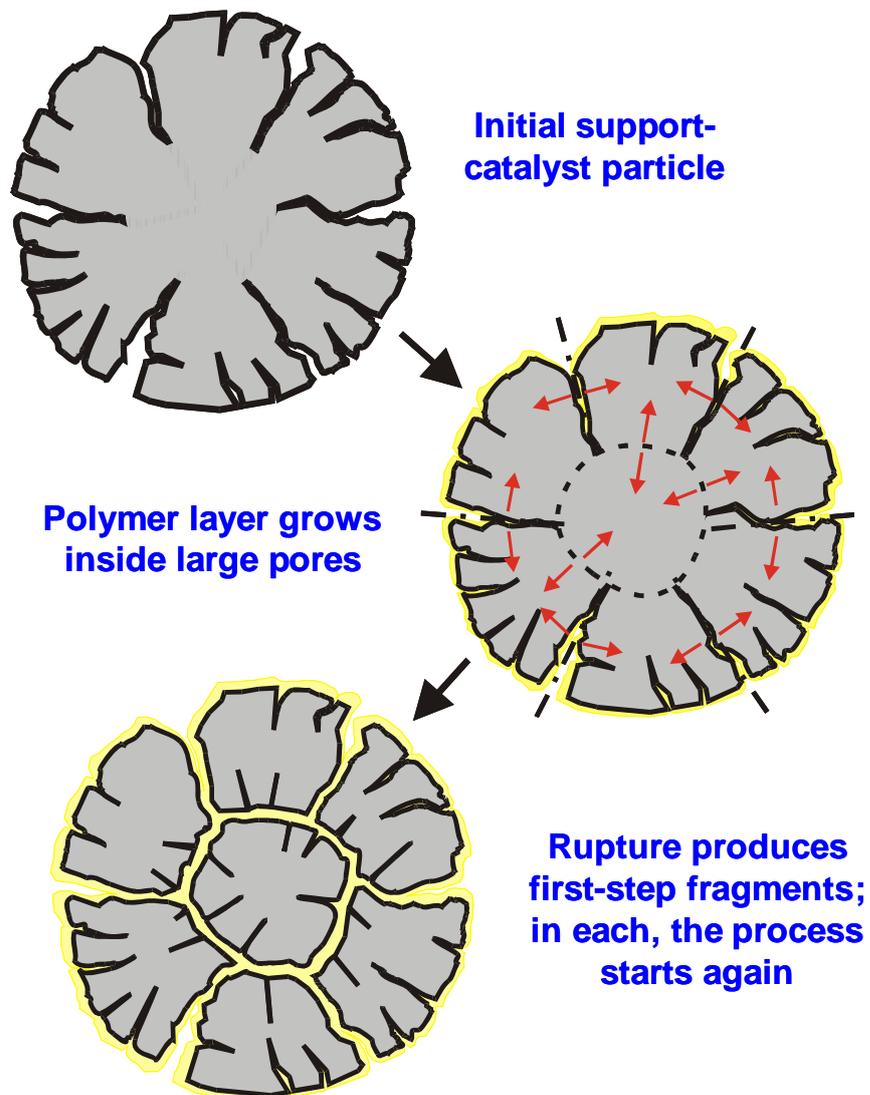


Figura 4.8: Detalle de la primera etapa en el esquema de fragmentación IRSF

En soportes con poros de gran diámetro, el polímero se forma primero en aquellos, siguiendo un esquema como el indicado en la Figura.

Las características diferenciales y típicas de los soportes para cada tipo de esquema se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Propiedades Típicas comparadas de los sistemas REF. y IRSF

Property	REFF support	IRSF support
Typical composition	Mg Chloride	Silica
Initial particle size (μm)	40-200	40-200
Average pore diameter (nm)	< 20	100 - 150
Pore volume (cm^3/g)	< 1.3	> 1.1
Specific surface (cm^2/g)	< 110	> 200
Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$)	< 450	> 900
Final catalyst fragment (nm)	2-20	10-500
Number of FCF layers	~ 10000	
Number of replication steps		5-8

IV.2 Diseñando Catalizadores

De acuerdo a lo presentado en las secciones anteriores, una buena parte de las propiedades del sistema en orden al modo en que se produce la fragmentación dependen de la forma en que el soporte-catalizador es preparado.

Si tomamos el caso de un soporte de sílice, la secuencia por la que se arriba a la estructura del soporte y las distintas variables que pueden ser manipuladas para alterar la morfología están representadas en la clásica gráfica de la figura 4.9 (Bergna, H.E., 1994).

A partir de una molécula de SiO_2 (indicada como monómero en la figura) se produce primero el crecimiento de la estructura de sílice a través de un dímero primero y luego de estructuras cíclicas que se agrupan para generar un núcleo o partícula. El crecimiento de este núcleo es fuertemente afectado por la solución en la que se encuentra (pH y concentración de sales).

Una solución alcalina, sin sales, permite el crecimiento gradual del núcleo hasta partículas esféricas de gran diámetro (hasta 100 micrones) y finalmente la formación de soles de sílice.

Por el contrario, una solución de pH ácido, y/o con sales disueltas, favorece la aglomeración de partículas individuales en la forma de cadenas de pequeñas esferas aglomeradas.

Si se manipulan combinadamente estas variables, diversas conformaciones pueden lograrse. Por ejemplo, supóngase que se permite la estancia de los núcleos en un medio alcalino hasta que estos núcleos se transformen en partículas individuales del orden de un micrón. Si luego sales son agregadas mientras el pH se cambia a ácido, esta situación induce el agregado de las partículas de un micrón en racimos (“clusters”) que conformarán geles, típicos de los soportes de sílice.

Estos aglomerados o macropartículas de soporte, son secados y calcinados a diversas temperaturas. Tal como se indica en la Tabla 4.1, si la temperatura de calcinación es suficientemente alta, la sinterización de las macropartículas conformara soportes porosos de relativamente alta cohesión (y por lo tanto, menor tendencia a disgregarse en las partículas iniciales durante la fragmentación).

Si se considera el proceso de preparación de un complejo soporte-catalizador de Cl_2Mg y aditivos varios (la receta es la incluida en la sección III.1.5) cuya secuencia está esquematizada en las diversas etapas de la Figura 4.10, puede verse como tanto la morfología inicial de las partículas como la adición de diversos cocatalizadores y modificadores, afecta el tamaño del microgránulo final en la macropartícula de soporte-catalizador (la esfera en la Figura 4.2.a).

Step 1:

Dehydration with running, pure ClH (gas) at 380 C, then Argon flow at 430 C, and vacuum to produce Support I

Step 2:

Ball milling of MgCl_2 particles with EthylBenzoate (EB), 1 to 0.16 molar ratio, to obtain grains of Support II:

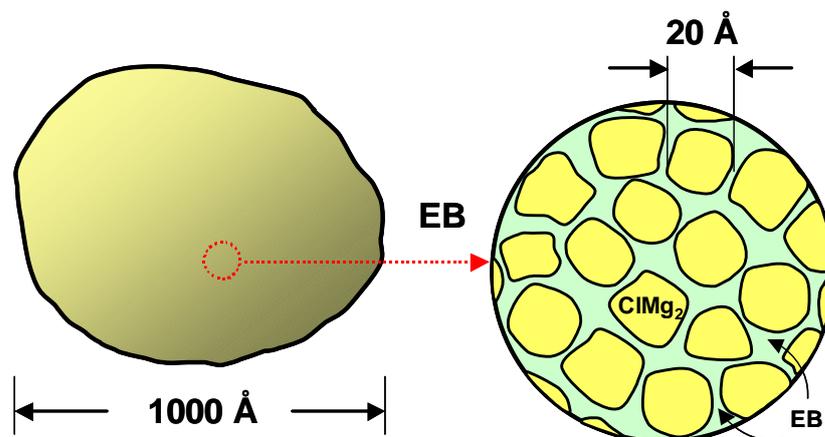
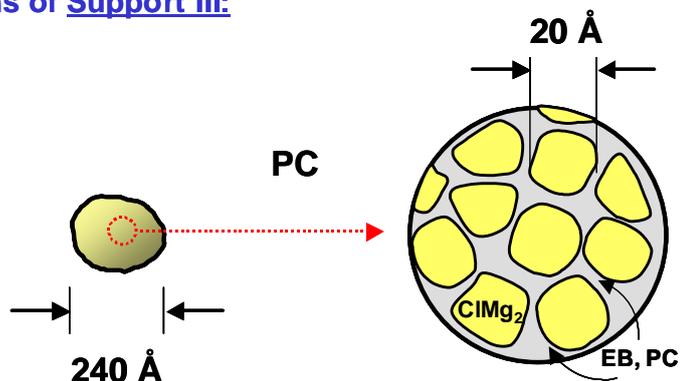


Figura 4.10.a: Detalles de las etapas primera y segunda en el esquema de síntesis de un sistema soporte-catalizador REFF típico

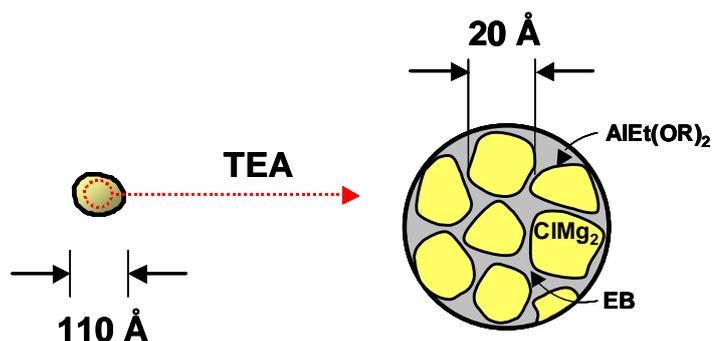
Step 3:

Addition of p-cresol (PC), 1 to 0.5 molar ratio, to obtain grains of Support III:



Step 4:

Addition of TEA to partially coactivate support, 2 to 1 TEA to PC molar ratio, to obtain grains of Support IV:



Step 5:

Activation with $TiCl_4$ to obtain the final grains (micrograins) of Support V:

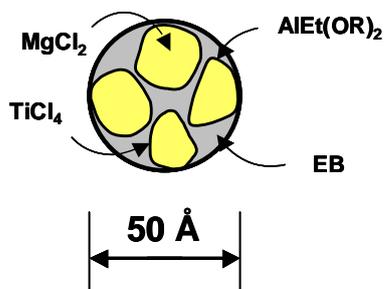


Figura 4.10.b: Detalles de las etapas tercera a quinta en el esquema de síntesis de un sistema soporte-catalizador REFF típico

IV.3 Efectos sobre el proceso de polimerización

La fragmentación es un proceso de relativamente corta duración comparada con el tiempo de estancia de las partículas en un reactor de polimerización comercial: está completada en los primeros minutos, mientras que las partículas permanecen entre 2 y 5 horas en el polimerizador.

Sin embargo, los cambios que se producen en la estructura de la partícula durante su fragmentación tienen un impacto directo sobre las etapas posteriores de la polimerización, al determinar la morfología que rige durante todo el tiempo de residencia.

En las secciones que siguen, se analizan efectos típicos para los casos REFF e IRSF presentados anteriormente en este capítulo.

IV.3.1 Efectos sobre la polimerización: sistema REFF

Uno de los efectos más importantes de la fragmentación es el que afecta la evolución de la temperatura de la partícula en el reactor de polimerización. Puesto que una de los elementos fundamentales en el diseño y operación de un reactor de poliolefinas es la transferencia del calor de polimerización, la historia de la temperatura en las diversas etapas del proceso es crítica para el rendimiento del polimerizador. Distintas fragmentaciones producen diversas historias térmicas en la partícula.

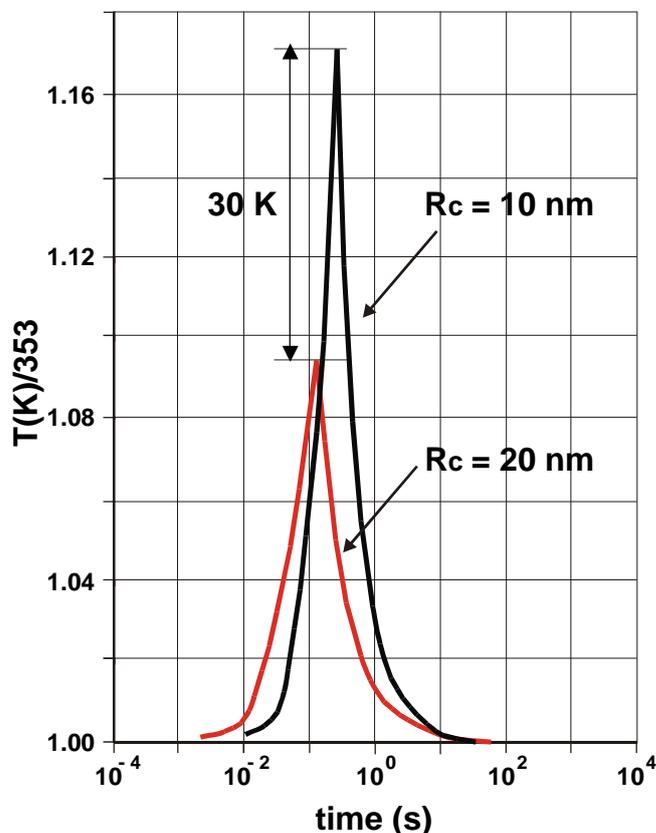


Figura 4.11. Temperatura de la partícula versus tiempo, sistema REFF, para $R_c = 10$ y 20 nm.

La Figura 4.11 muestra el efecto del tamaño del microgránulo del soporte-catalizador en un sistema REFF para polipropileno sobre la temperatura. El máximo de ésta cambia en aproximadamente 30 K si se comparan dos polimerizaciones, una con microgránulos de 10 nm y otra con 20 nm. Las partículas más pequeñas producen una fragmentación más lenta (el pico de temperatura aparece más tarde durante la polimerización). Sin embargo, también permiten exponer una mayor densidad de sitios activos por unidad de volumen de macro-partícula y, por lo tanto una mayor actividad catalítica y generación de calor de reacción.

En la Figura 4.12 se muestra el efecto del tamaño del microgránulo sobre el rendimiento durante la polimerización.

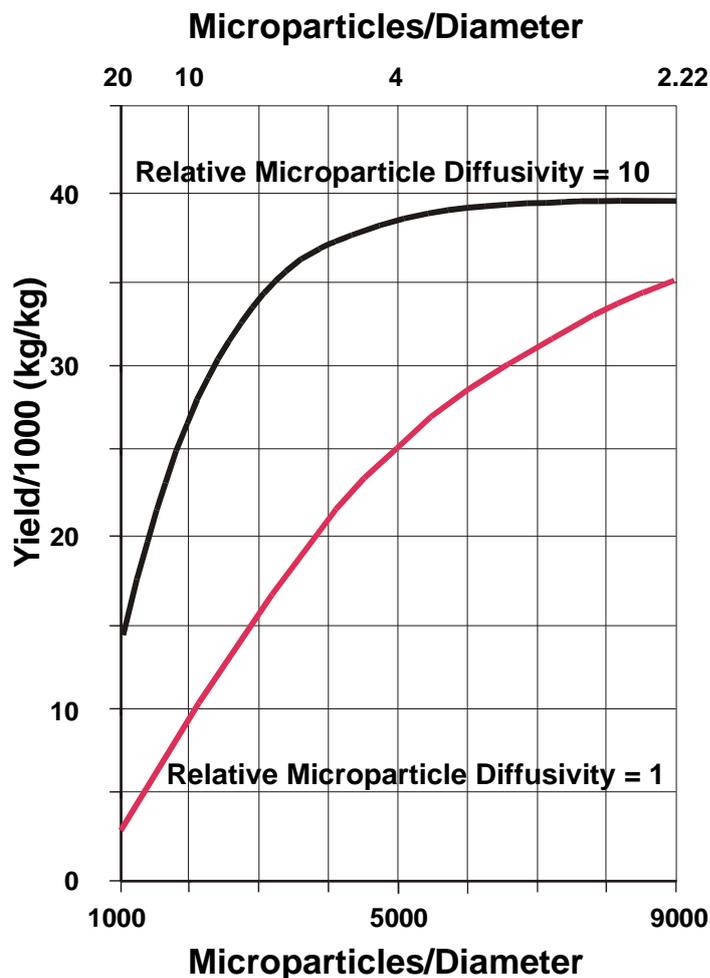


Figura 4.12. Rendimiento (kg polímero/kg de catalizador) vs. tamaño del microgránulo, sistema REFF

Se presentan dos curvas, para distintos porcentajes de isotacticidad, expresadas en términos de la difusividad de monómero en la capa de polipropileno rodeando el microgránulo de soporte-catalizador: a mayor isotacticidad (cristalinidad), mayor es la dificultad que tiene el monómero en atravesar el polímero que rodea los sitios activos en la superficie del microgránulo, y menor su coeficiente de difusión.

Puede observarse que, para microgránulos suficientemente pequeños, las dos curvas se acercan, indicando la importancia que tiene, aún para sistemas altamente cristalinos, la fragmentación para decidir el rendimiento en el reactor.

IV.3.2 Efectos sobre la polimerización: sistema IRSF

Se presenta a continuación un conjunto de los efectos de la fragmentación IRSF sobre variables de peso en la polimerización de etileno empleando catalizadores de Cr sobre sílice. En la Figura 4.13 se indica la variación de la porosidad de la macropartícula a lo largo del tiempo para un catalizador de baja actividad polimerizando en condiciones de baja presión de monómero (LALP, Low Activity, Low Pressure). Este caso corresponde a un catalizador de baja actividad polimerizando en un medio en el cual el monómero es alimentado a presión apenas superior a la atmosférica (condiciones típicas de laboratorio).

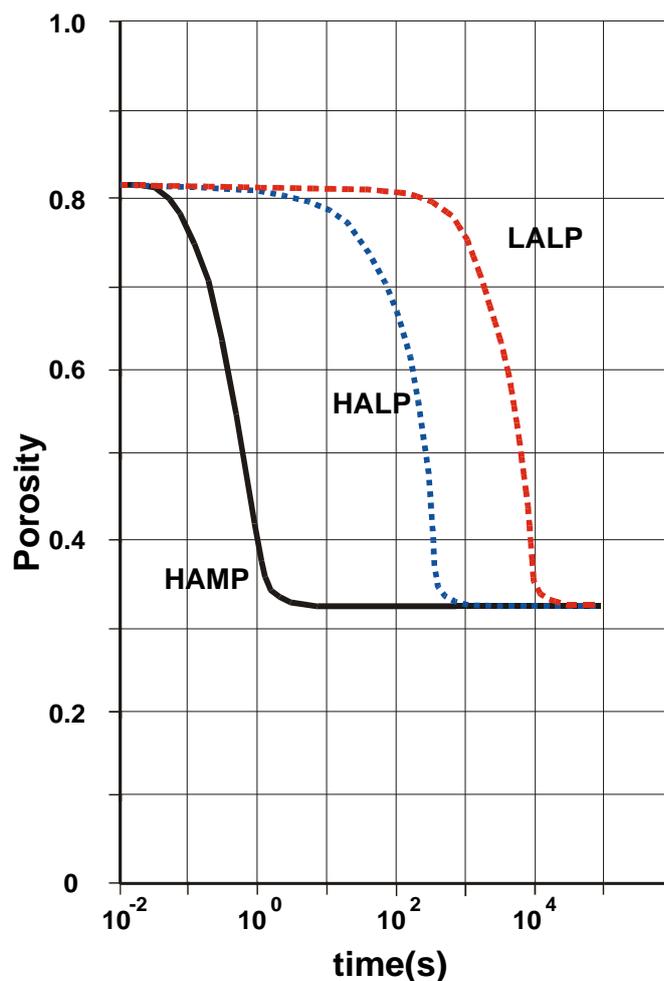


Figura 4.13. Porosidad de la macropartícula vs. tiempo, sistema IRSF, para catalizadores de baja actividad en condiciones de laboratorio (LALP) y de alta actividad en condiciones de laboratorio y planta industrial (HALP y HAMP, respectivamente)

Las otras dos curvas corresponden a catalizadores comerciales (High Activity) tanto en condiciones de baja presión (Low Pressure, HALP) como de media presión (MP, del orden de las 20 atmósferas, HAMP). Se puede ver que las tres curvas tienen el mismo tipo de comportamiento, si bien solamente desplazado en el tiempo a medida que la velocidad de polimerización disminuye. El punto inicial, determinado por la estructura del soporte es el mismo, con una porosidad del orden de 0,8. Para la mayor velocidad, que corresponde al sistema de alta actividad y alta concentración de monómero (HAMP) el valor final de la porosidad de 0,34, es alcanzado en el orden de los segundos. Cuando el mismo catalizador es operado en condiciones de menor concentración de monómero, la velocidad neta de reacción disminuye (HALP), y la porosidad final es alcanzada en unos 600 segundos. El tiempo está en el orden de los 10000 segundos cuando, además de bajas concentraciones de monómeros, se emplean catalizadores de baja actividad (LALP).

Para todas las curvas, la tendencia es la misma, viéndose claramente para el sistema HAMP, que durante la mayor parte del tiempo de residencia de la partícula en el reactor, ésta poseerá una estructura relativamente abierta (baja porosidad), permitiendo el acceso del monómero a prácticamente todos los sitios activos en la macropartícula. Esta es una de las claras derivaciones que la fragmentación tiene sobre el proceso, al permitir la utilización de todos los sitios activos de catalizador con prescindencia de su posición dentro de la macropartícula.

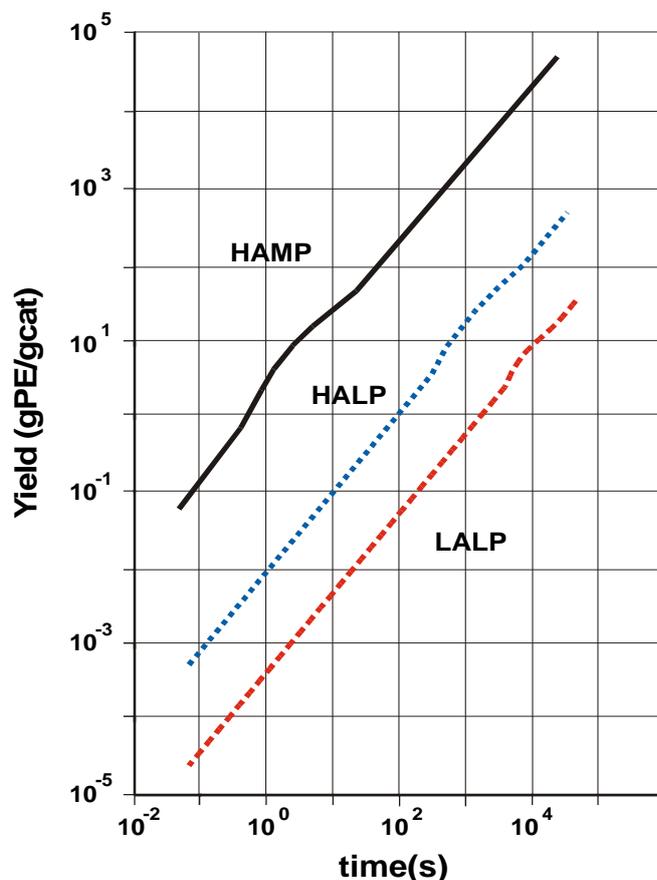


Figura 4.14. Rendimiento (kg polímero/kg de catalizador) vs. tiempo, sistema IRSF

El rendimiento en kg de polímero, en términos de los tres sistemas descritos (HAMP, HALP y LAPL) puede seguirse en las curvas de la Figura 4.14.

Finalmente, se presentan las curvas de temperatura y composición para diversos estadios de la fragmentación, en las Figuras 4.15 y 4.16.

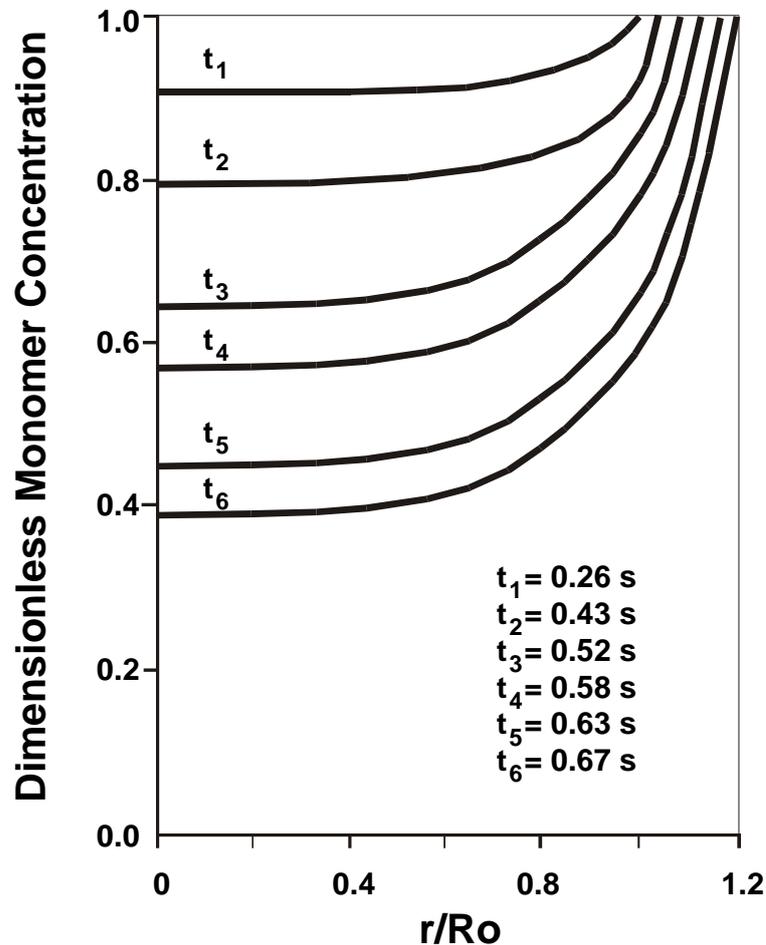


Figura 4.15. Perfiles de concentración de monómero en función del radio de la macropartícula para distintos tiempos de polimerización, sistema IRSF-HAMP durante la fragmentación

En la Figura 4.15, se presentan perfiles de concentración de monómero, adimensionalizada con el valor en la fase fluida externa a la partícula, en función del radio de la macropartícula adimensionalizado con el valor del radio de la partícula inicial de soporte catalizador introducida al reactor, y para diversos tiempos **durante las primera etapas de la fragmentación**. A medida que transcurre el tiempo, y que mayor es el número de sitios activos disponibles en la macropartícula para la polimerización, mayor es el consumo de monómero y la curva tiende a producir perfiles que muestran un impacto del mayor consumo de monómero a medida que la fragmentación procede. Esto genera curvas con menores concentraciones hacia el centro de la macropartícula para tiempos más largos. Una vez finalizada la fragmentación y con

la porosidad en valores entre 0,3 y 0,4, tal como se vio en la Figura 4.13, la concentración tiende a ser más uniforme en función del radio, y a presentar valores mayores, cercanos al 0,8 (no se muestran estos tiempos en la figura).

La figura 4.16 permite ver la forma en que la temperatura de la macropartícula crece (y decrece por tramos) a medida que las distintas etapas de fragmentación se suceden.

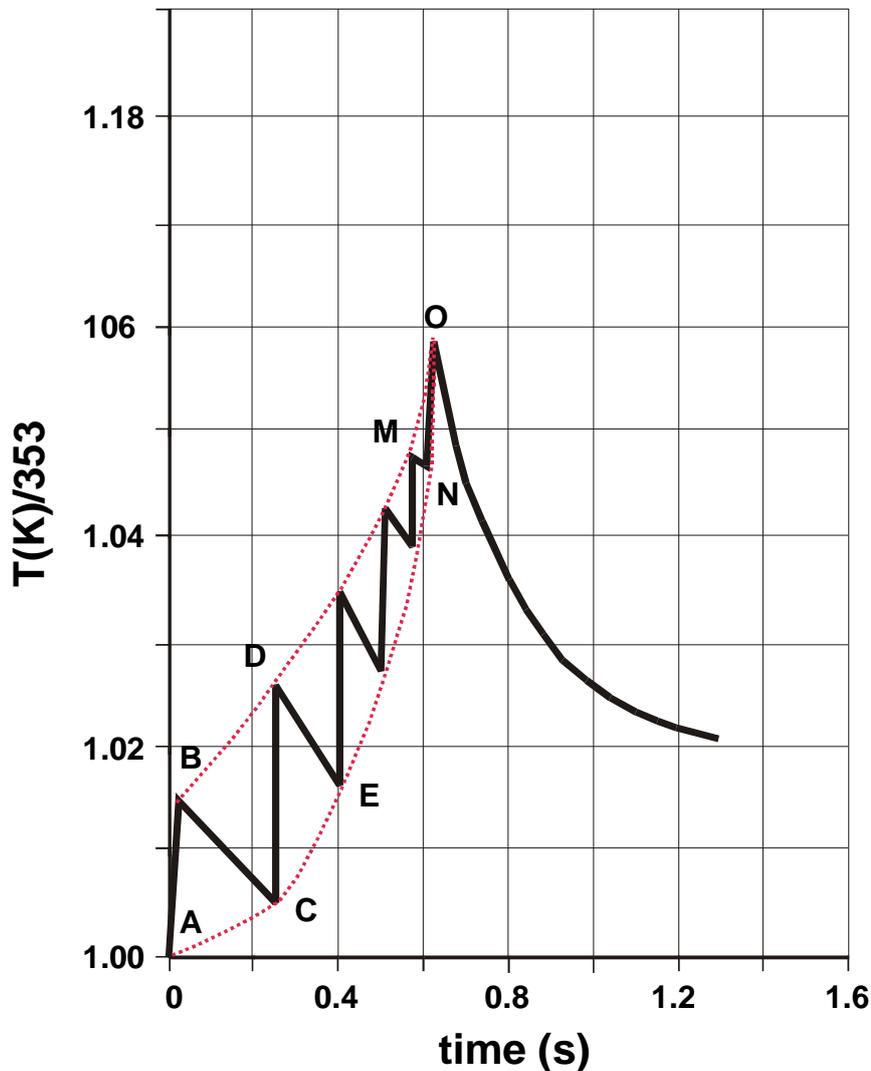


Figura 4.16. Historia térmica de la partícula durante la fragmentación, sistema IRSF.

Durante el tramo representado por el segmento **AB** de la curva, no se ha producido fragmentación alguna y el calor de reacción produce un aumento monótono de la temperatura. Cuando se inicia la etapa 1 del proceso de fragmentación (punto B) y mientras los fragmentos se reacomodan (hasta alcanzar el punto C), hay un aumento del espacio disponible para el monómero alrededor de los sitios activos, y un aumento general del volumen accesible a monómero dentro de la macropartícula. Esto produce a) una

caída de la concentración de monómero, y por lo tanto una disminución de la velocidad de reacción y por ende de la temperatura; b) un aumento del diámetro de la macropartícula y por lo tanto (con el cuadrado de él) un incremento del área de transferencia externa de calor de la macropartícula hacia el fluido. Ambos efectos combinados hacen que la temperatura descienda entre B y C. A partir de allí, con la estructura del sistema nuevamente establecida, comienza una nueva acumulación de energía por efecto de la reacción sin cambio del volumen disponible para el monómero junto a los sitios activos ni del radio de la macropartícula. La temperatura (tramo CD) aumenta hasta que en D se inicia la etapa 2 de fragmentación. El re-acomodamiento (DE) produce un nuevo descenso de la temperatura. Este proceso se repite hasta que todas las etapas de fragmentación se han completado. Si la partícula ha crecido lo suficiente, el aumento del diámetro de la macropartícula ha mejorado el área de intercambio con el fluido y el coeficiente de transporte de energía entre la macropartícula y el fluido (se incrementa con el radio). Si la fragmentación se ha producido en la forma esperada, la transferencia de energía ínter partícula será suficiente para que la temperatura descienda y el pico haya sido superado.

Una vez más, la fragmentación juega un papel importante en el estado térmico del sistema en su conjunto, al influir sobre la historia de la temperatura de las partículas.