

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2009/10

Trabajo de Fin de Carrera

ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA DE COPOLÍMEROS BASADOS EN PROPILENO MEDIANTE TÉCNICAS DE FRACCIONAMIENTO EN DISOLUCIÓN

Autora: M^a Teresa Carracedo Asensio

Directores: Inmaculada Suárez Muñoz

Almudena Fernández Fernández

Me gustaría expresar mi agradecimiento a:

Inmaculada Suárez Muñoz y Almudena Fernández Fernández, directoras del presente proyecto final de carrera. Por su incondicional ayuda, apoyo y disposición. Por la dedicación y horas de trabajo, por su esfuerzo, por sus conocimientos y asesoramiento. Gracias también por el apoyo emocional durante estos largos meses de trabajo, gracias por ser las personas que sois y sobre todo, GRACIAS por hacer que esto haya sido posible.

Todo el profesorado de la Universidad Rey Juan Carlos, en especial a aquellos que he tenido durante la carrera, porque sin ellos no hubiese sido posible mi formación como Ingeniero Químico.

Al personal que trabaja en el laboratorio de tecnología de polímeros de Repsol, por su ayuda y disposición en todo momento. Así como a Montaña, Laura, Carol y Eli.

A mis compañeros de universidad, en especial a mis compañeros y amigos, Ulises, Pedro, Álvaro, Rosa, Carlos, Patricia, Cintia, Maite y Raquel. Por su apoyo, paciencia, preocupación y consejos, pero sobre todo por su incondicional amistad. A ti, Patri, gracias por tu colaboración en estas páginas, sin tu ayuda no hubiera sido lo mismo, gracias de todo corazón.

A mis niñas, Virginia, Esther, Noelia y Miriam, por estar a mi lado a lo largo de todo este proyecto y todos los años de carrera, por vuestro interés y apoyo, por vuestra ayuda y paciencia. En definitiva, gracias por formar parte de la historia de mi vida y gracias por tenderme la mano cuando más lo he necesitado. Sois especiales.

A Nacho, por ser especial, por estar siempre conmigo y batallar a mi lado mis pequeños logros, por su ayuda, su comprensión, las largas horas de escucha, sus consejos, su paciencia ante mi estrés y malhumor, por quererme de esa forma, por querer siempre mi bien, por compartir conmigo todo, lo bueno y lo malo. Gracias, sabes que formas parte de todo esto.

Y por último a mi familia. A mi hermano, por su paciencia y preocupación durante estos años, por el apoyo y comprensión en momentos de angustia y agobio. A mi madre y a mi padre, mis dos tesoros, porque sin ellos no sería lo que soy, gracias por la educación que me habéis brindado, gracias por vuestra dedicación durante mis 24 años de vida, gracias por vuestra paciencia en todo momento, por el apoyo y las palabras en los malos ratos, gracias por hacerme el camino un poco más fácil siempre y sobre todo gracias por darme la oportunidad de elegir y estudiar lo que más me gustaba y haber compartido esta etapa a mi lado. No hay palabras que expresen toda la gratitud que os merecéis.

A todos vosotros GRACIAS porque sin cada uno de vosotros este trabajo no hubiese sido posible.

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. CONCEPTOS BÁSICOS	3
2.2. CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS	6
2.3. POLIPROPILENO (PP)	8
2.3.1. TACTICIDAD DEL POLIPROPILENO	8
2.3.2. POLIPROPILENO HOMOPOLÍMERO, RANDOM Y DE ALTO IMPACTO	10
2.3.3. CATALIZADORES DE POLIMERIZACIÓN	12
2.3.4. PROCESOS INDUSTRIALES DE OBTENCIÓN DEL PP: PROCESO SPHERIPOL	15
3. OBJETIVOS	18
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
4.1. MATERIAL EMPLEADO	19
4.2. FRACCIONAMIENTO Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	20
4.2.1. FRACCIONAMIENTO DE LOS POLÍMEROS	20
4.2.2. FRACCIONAMIENTO POR ELUCIÓN MEDIANTE AUMENTO DE TEMPERATURA (TREF)	24
4.2.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)	27
4.2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	30
4.2.5. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	32
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
5.1. FRACCIONAMIENTO DE LOS POLÍMEROS POR COMPOSICIÓN	37
5.2. FRACCIONAMIENTO DE LOS POLÍMEROS POR PESOS MOLECULARES	39
5.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)	41
5.4. ANÁLISIS TREF DE LAS FRACCIONES	45
5.5. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	52
5.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	55
6. CONCLUSIONES	61
7. BIBLIOGRAFÍA	63

RESUMEN

1. RESUMEN

Los polímeros constituyen un conjunto de materiales de gran interés comercial y con diversas aplicaciones. Entre ellos, las poliolefinas son los polímeros más importantes, destacando el polietileno y el polipropileno como los materiales plásticos de mayor producción mundial. Estos materiales son muy interesantes desde el punto de vista industrial, ya que debido a la gran variedad estructural que presentan poseen numerosas y distintas aplicaciones.

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico que presenta bajo coste de producción, facilidad de reciclado, baja densidad y elevada rigidez. Sin embargo, su principal limitación es su sensibilidad a la presencia de entallas a bajas temperaturas, lo que conduce a una baja tenacidad de fractura debido a su relativamente elevada temperatura de transición vítrea, T_g , ~ 0 °C. Para aumentar dicha tenacidad de fractura se incorpora una fase gomosa dispersa en la matriz. Para ello se realiza la copolimerización del PP con otras poliolefinas de menor T_g como el polietileno.

El presente proyecto se centra en el estudio de la microestructura de copolímeros de etileno/propileno en bloque, denominado también polipropileno de alto impacto, con diferente contenido de comonomero y distintos pesos moleculares. La matriz de este tipo de copolímero está formada por polipropileno isotáctico, de elevado grado de cristalinidad, en la que un copolímero etileno/propileno elástomero (fase EPR) se encuentra finamente disperso. Los copolímeros de estudio del presente trabajo, han sido sintetizados empleando catalizadores Ziegler-Natta.

Las propiedades de estos copolímeros no solo dependen del contenido en comonomero incorporado, sino también de la distribución del mismo en las cadenas poliméricas así como la distribución de pesos moleculares de las mismas. Es por este motivo por lo que resulta de gran importancia conocer la microestructura de estos polímeros, ya que de estos factores dependen muchas propiedades físicas de estos materiales.

Para llevar a cabo este estudio, se ha realizado un fraccionamiento basado en la cristalinidad de cada fracción que compone cada copolímero seleccionado, con el objetivo de separar la fracción soluble de la no soluble. Esta última se ha fraccionado en base a los pesos moleculares de las diferentes fracciones que forman la misma.

Las fracciones de cada material han sido posteriormente caracterizadas mediante distintas técnicas. Mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) se han estudiado las distintas contribuciones de cada fracción al peso molecular promedio del copolímero de partida.

Con la finalidad de justificar cada contribución de peso molecular, se ha realizado un análisis de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) de cada fracción. Los resultados de este análisis han permitido determinar las distintas familias de polímeros que constituyen cada fracción. Además, se ha llevado a cabo un análisis por resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -RMN) mediante el cual se ha obtenido el contenido de etileno y su distribución en cada una de las fracciones.

Finalmente se ha realizado un análisis, mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para estudiar la relación entre la distribución del comonomero en las distintas familias obtenidas para cada fracción y las propiedades térmicas de las mismas. Para ello, se han tenido en cuenta parámetros tales como la temperatura de fusión y el grado de cristalinidad.

Tras realizar los distintos fraccionamientos y las diversas técnicas de caracterización explicadas anteriormente se ha determinado de forma general que a mayor porcentaje de etileno en las muestras, se obtiene mayor porcentaje de fracción soluble.

Mediante el análisis GPC de las fracciones se ha determinado que a mayor peso molecular del copolímero sin fraccionar, mayor peso molecular de las diferentes fracciones. Además, en la distribución de pesos moleculares de las fracciones, se han obtenido curvas unimodales y bimodales. Por otro lado se ha determinado que a medida que aumentan las fracciones, al pasar de F2 a F6, aumenta progresivamente el peso molecular de las mismas, siendo F6 la que mayor peso molecular posee, mientras que de la fracción F6 a la fracción F8 el peso molecular disminuye.

Mediante el análisis TREF se han obtenido las distribuciones de las composiciones químicas de cada una de las fracciones, determinándose de forma general, que a mayor contenido de etileno en la muestra, menor peso molecular de la fracción.

Finalmente y mediante el estudio DSC de las fracciones se ha observado que a mayor peso molecular del copolímero sin fraccionar, menor es la cristalinidad de las fracciones. Se ha determinado también que a medida que aumenta el número de fracciones, aumenta la isotacticidad del polipropileno y por tanto la cristalinidad del mismo. Finalmente se ha obtenido que a mayor contenido de polietileno en las fracciones, mayor cristalinidad de las mismas. Por el contrario, el contenido en fracción soluble en las fracciones implica una disminución de la cristalinidad de éstas.

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Conceptos básicos

Una polímero está formado por la unión, mediante enlaces covalentes, de moléculas más pequeñas denominadas monómeros. La transformación de monómero/polímero se lleva a cabo mediante las reacciones de polimerización. [1]

Aunque ha sido el siglo XX el espacio temporal en el que estos materiales han llegado a su apogeo, ello no significa que la humanidad no los haya utilizado con anterioridad. El comienzo de la química macromolecular como ciencia puede situarse en la década de los años veinte, cuando el alemán Herman Staudinger estableció su hipótesis de que la elevada viscosidad de algunos materiales podía ser el reflejo de un elevado peso molecular y esto podía explicarse partiendo de la teoría de que estas sustancias estuvieran constituidas por largas cadenas de átomos unidos por enlaces covalentes, consecuencia de la repetición a lo largo de cada cadena de unidades más pequeñas.

La década de los años 50-60 fue el período en el que se consolidó la industria de los polímeros, consolidación a la que contribuyeron varios factores de importancia: la síntesis de los copolímeros, la implantación de métodos de procesado y, finalmente, la aparición de los polímeros estereoespecíficos.

En la década anterior ya se habían puesto en marcha procesos de polimerización que empleaban más de un tipo de monómero, obteniéndose así copolímeros en los que se alternaban unidades repetitivas de dos o más estructuras diferentes. La ventaja principal de la obtención de estos copolímeros radicaba en proporcionar una herramienta para regular propiedades del material a obtener, tomando como base las de los polímeros obtenidos únicamente con cada uno de los monómeros (homopolímeros).

En esa misma década se aprendieron a controlar determinados aspectos ligados a la estereoquímica. Éstos nacen del carácter quiral del carbono que soporta (en el caso del polipropileno) al metilo, al hidrógeno y a los dos fragmentos de cadena que parten de él (que no tienen por qué tener la misma longitud). Ziegler y Natta haciendo uso de catalizadores del tipo $TiCl_4 / Et_2AlCl$ probaron que la distribución espacial de los sustituyentes del monómero se podía controlar. De tal forma que los polímeros así obtenidos son diferentes y, en el caso concreto del polipropileno, mediante estos catalizadores se generó un tipo de polímero conocido como polipropileno isotáctico que no había sido obtenido por los métodos usados anteriormente.

En los años ochenta tomaron gran importancia en el mercado otros polímeros indicados para prestaciones más exigentes, éstos se denominan polímeros de ingeniería o polímeros técnicos.

Los años noventa han conocido una actividad frenética de los grandes productores de los polímeros más vendidos en el desarrollo de los llamados catalizadores metalocénicos. La incidencia de estos materiales en el mercado ha generado nuevas expectativas para otros tan implantados como el polietileno, el polipropileno o el poliestireno. [1]

Según el estudio realizado en el año 2007 por el Grupo de Estudios de Mercado de Plastics Europe (PEMRG), existen unos veinte grupos distintos de plásticos, cada uno de ellos disponible en muchos grados, para así ofrecer la selección más adecuada para cada aplicación específica. Existen cinco familias de plásticos de alto volumen. Se trata del polietileno (incluido el de baja densidad (PEBD), el lineal de baja densidad (PELBD), y el de alta densidad (PEAD)), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS y PSE expandido) y el polietileno tereftalato (PET). Juntas, estas cinco grandes familias suponen aproximadamente el 75% de la demanda total de plásticos de Europa. En 2007, todas ellas experimentaron un aumento en la demanda de entre un 0,5 y 7,5% - con un promedio del 3 % (Figura 2.1). [2]

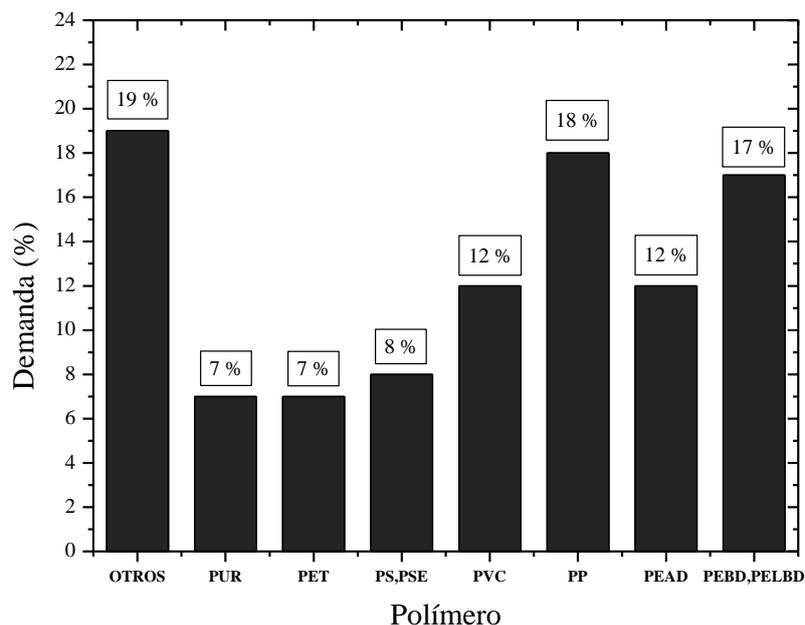


Figura 2.1. Demanda por polímero (año 2007)

De entre los usos finales del plástico, el de los envases y embalajes siguen siendo el principal, con un 37%, seguido por la construcción, con un 21 %. El sector automovilístico, el eléctrico y electrónico utilizan el 8% y el 6% respectivamente. El 28% restante se corresponde con el sector médico y de ocio entre otros (Figura 2.2). [2]

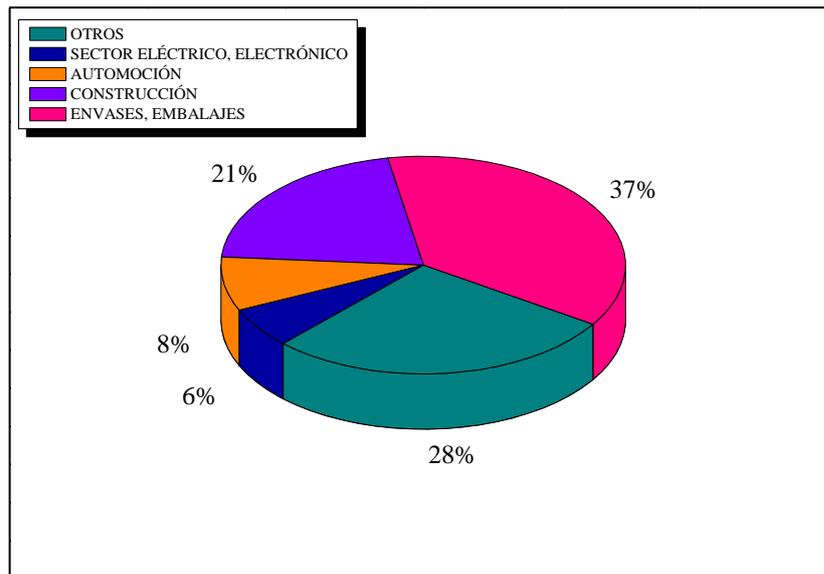


Figura 2.2. Demanda por aplicación (año 2007)

Según el estudio económico elaborado por el departamento de Investigación y Estrategia de Mercados de Fira Barcelona, basado en el “Estudio del sector del plástico”, durante el mes de Octubre del 2008 y con la colaboración del Centro Español de Plásticos (CEP), la facturación de la industria española del plástico sigue creciendo a buen ritmo, un 9% anual de 2005 a 2006, con un crecimiento promedio anual del 8% desde el año 2002. Se trata de una industria potente, con inversiones, inmersa en un continuo proceso de optimización de sus procesos, lo cual ha hecho posible recuperar rendimientos, que en años anteriores habían descendido a niveles más bajos.

También la industria transformadora experimenta crecimientos en los ingresos de explotación, aunque en menor cuantía. El crecimiento promedio anual en el período 2002 a 2006 resultó ser del 5%, sin embargo el crecimiento anual de 2006 respecto a 2005 fue del 3,3%.

Asimismo, el año 2007 se registró como un año positivo en términos generales, exceptuando el último trimestre en que se empezaron a notar los efectos de la situación actual a nivel mundial, afectando ya los índices de producción industrial.

La evolución de los índices de producción industrial durante el último trimestre de 2007 y el primer semestre del 2008 evidenciaron un claro descenso en la actividad industrial, tanto para la industria de base fabricante de materias primas como la de transformación del plástico. Se manifiesta claramente la desaceleración generalizada de la economía en los países industrializados, siendo España el que sufre un mayor impacto y Alemania el país que soporta mejor la coyuntura económica.

2.2. Clasificación de polímeros

Los polímeros pueden ser clasificados de diversas maneras en función de sus propiedades. Atendiendo a las propiedades físicas que presentan, se pueden distinguir [1,3]:

1. **Elastómeros:** estos materiales son polímeros ligeramente entrecruzados, cuya característica más importante es que permite la existencia de deformaciones con recuperaciones elásticas cuando se someten a una elevada tensión y en ausencia de ésta recuperan rápidamente su forma original.

2. **Termoplásticos:** son aquellos que sometidos a calefacción y/o presión se funden y pueden ser moldeados y reutilizados en ocasiones sucesivas. Su estructura es bidimensional, se trata de cadenas largas sin enlaces entre ellas (polietileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, etc).

3. **Termoestables:** son duros y rígidos incluso a temperaturas relativamente altas y no funden por efecto del calor. Deben su comportamiento a la existencia de reticulaciones entre cadenas moleculares, formando una red espacial, en la que los movimientos de los segmentos moleculares quedan muy restringidos.

Junto con su resistencia térmica resulta destacable su elevada resistencia química, rigidez, dureza superficial, etc. Sin embargo, el empleo de estos materiales ha ido disminuyendo en los últimos años.

Otra clasificación posible, en este caso en función de la naturaleza del monómero es la siguiente:

1. **Homopolímero:** polímero formado por la unión entre sí de un solo tipo de monómero.

2. **Copolímero:** polímero formado por la unión entre sí de dos tipos diferentes de monómeros en la misma cadena polimérica.

Si se atiende a la distribución del comonómero en la cadena del copolímero, se podrá establecer la siguiente clasificación de copolímeros:

2.1. **Copolímero alternante:** tiene lugar cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado.

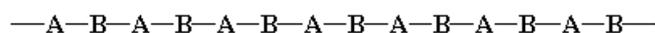


Figura 2.3. Copolímero alternante

2.2. Copolímero al azar: en este caso los dos monómeros pueden seguir cualquier orden.

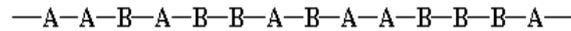


Figura 2.4. Copolímero al azar

2.3. Copolímero de injerto: se da cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero *B* se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero *A*.

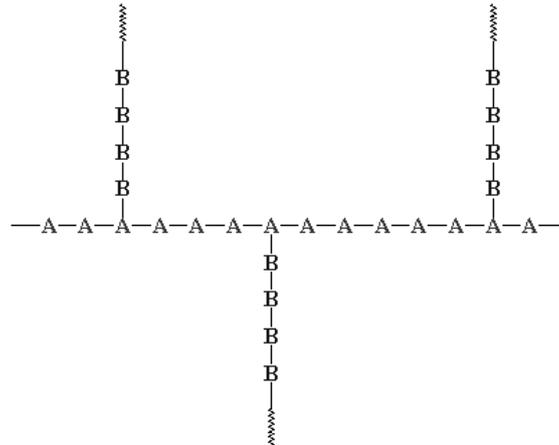


Figura 2.5. Copolímero de injerto

2.4. Copolímero de bloque: todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros.



Figura 2.6. Copolímero en bloque

Los copolímeros contienen varias unidades estructurales dando lugar a determinadas combinaciones de monómeros que proporcionan una modificación en las propiedades de los polímeros lo que conlleva a nuevas aplicaciones del mismo.

No solo cambian las propiedades al variar las proporciones de los monómeros, sino también al variar su posición dentro de las cadenas, dando lugar a los distintos tipos de copolímeros que se acaban de indicar en este mismo apartado.

El polipropileno heterofásico es un tipo de copolímero en bloque y es el objeto de estudio de este proyecto.

2.3. Polipropileno (PP)

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico que se obtiene a partir de la polimerización del propileno, formando cadenas hidrocarbonadas con un sustituyente metílico por cada dos carbonos del esqueleto.

El PP presenta bajo coste de producción, facilidad de reciclado, baja densidad y elevada rigidez lo que permite reducir el peso de los componentes manteniendo su rendimiento mecánico. Sin embargo, su principal limitación es su sensibilidad a la presencia de entallas, especialmente a bajas temperaturas y/o sollicitaciones de impacto, lo que conduce a una baja tenacidad de fractura. Esto se debe a su relativamente elevada temperatura de transición vítrea, $T_g \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Una manera de aumentar su tenacidad de fractura es incorporando una fase gomosa dispersa en la matriz que introduzca mecanismos de deformación que absorban energía durante la rotura. Esto puede realizarse mezclando físicamente el PP con otros polímeros (blends) o mediante su copolimerización con otras poliolefinas de menor T_g como el polietileno. La copolimerización del PP es preferible frente a las mezclas físicas debido a su baja humectabilidad. [4]

El mercado internacional del PP está creciendo un 3% cada año y se prevé que su consumo continúe creciendo más que el de los otros grandes termoplásticos (PE, PS, PVC, PET). En 2005 la producción y el consumo de polipropileno en la Unión Europea fueron de 9 y 8 millones de toneladas respectivamente, un volumen sólo inferior al del polietileno. Por otro lado, en 2007, el consumo global alcanzó los 33,8 billones de toneladas. USA es el mayor productor, generando 8 millones de toneladas al año. El mayor consumidor es el mercado asiático, con el 39% del consumo mundial.

2.3.1. Tacticidad del polipropileno

La clasificación más importante del polipropileno se basa en su estructura química, es decir, se basa en la orientación espacial de las unidades estructurales, lo que recibe el nombre de tacticidad. Este ordenamiento depende de parámetros como el tipo de polimerización, el disolvente, la temperatura y el catalizador empleado. Las propiedades de los polímeros se ven claramente afectadas por su estereoquímica, influyendo fundamentalmente en la temperatura de transición vítrea, su cristalinidad, sus propiedades mecánicas y la biodegradabilidad.

Los enlaces de carbono en los polímeros no son equivalentes entre sí, por eso dependiendo del orden estereoquímico de los grupos laterales, como se ha señalado anteriormente, pueden obtenerse diferentes tipos de polímero:

- **Atáctico:** los sustituyentes se encuentran distribuidos de manera aleatoria a lo largo de la cadena de la macromolécula. Éstos son amorfos.

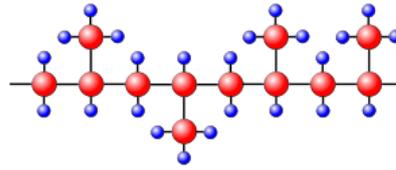


Figura 2.7. PP Atáctico

- **Isotáctico:** según la IUPAC está constituido por moléculas isotácticas, en las cuales los sustituyentes de la cadena principal están enlazados a un carbono quiral en la misma posición. Está constituido por tanto 100% de compuestos meso. Esta característica favorece la organización de las cadenas en hélices que es la condición principal para formar cristales.

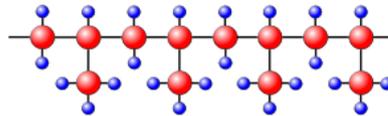


Figura 2.8. PP Isotáctico

- **Sindiotáctico:** poseen también un orden constante en los sustituyentes, sin embargo, estos se encuentran enlazados de forma alternante en el carbono quiral de la cadena principal del polímero.

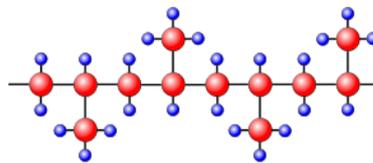


Figura 2.9. PP Sindiotáctico

Teniendo en cuenta la clasificación descrita, se pueden obtener tres tipos de polipropileno homopolímero.

El polipropileno atáctico es característico por sus características pegajosas, amorfas y su bajo peso molecular, lo que reduce la cristalinidad del polipropileno.

Desde el punto de vista comercial, el polipropileno isotáctico es el más importante en comparación con el atáctico y el sindiotáctico, ya que éste posee un elevado grado de cristalinidad. Como resultado, muchas propiedades mecánicas y de procesabilidad del polipropileno son altamente determinadas por el nivel de isotacticidad y su cristalinidad.

2.3.2. Polipropileno homopolímero, random y de alto impacto

Como se acaba de indicar el polipropileno homopolímero solo contiene monómeros de propileno a lo largo de la cadena polimérica. Su estructura presenta un alto grado de cristalinidad, lo que se traduce en el aporte de rigidez y dureza al material. Por otro lado su resistencia al impacto es buena a temperatura ambiente, pero a temperaturas por debajo de 0°C se vuelve frágil y quebradizo.

Otro tipo de polipropileno es el random. Este copolímero se produce mediante la adición de un comonómero, generalmente etileno y en algunos casos 1-buteno y 1-hexeno, durante la reacción de polimerización en el reactor.

El comonómero sustituye parcialmente (1 a 7%) al propileno en el crecimiento de la cadena. La inserción del comonómero es al azar y su distribución es estadística a lo largo de la cadena. La inserción de etileno disminuye la formación de esferulitas, bajando el porcentaje de zonas cristalinas. De esta manera, se obtiene un material más transparente que el homopolímero y también, con inferior temperatura de fusión y gravedad específica. La menor temperatura de fusión, conlleva un menor calor de distorsión, menor temperatura de ablandamiento y menor temperatura de sellado.

La temperatura de transición vítrea del copolímero random, es menor que la del homopolímero. Esto junto con la reducción de las zonas cristalinas y aumento de las zonas amorfas, da como resultado una mayor resistencia al impacto, aún a bajas temperaturas (-20°C). La reducción de cristalinidad, implica una disminución de la rigidez, dureza y un incremento del ablandamiento y la flexibilidad, disminuyendo la resistencia a la tracción, con respecto al homopolímero.

Por otro lado el polipropileno heterofásico o en bloque, también denominado polipropileno de alto impacto (high impact polypropylene, hiPP) posee un contenido mayor de etileno (entre 10 y 25%).

El polipropileno de alto impacto (hiPP) es un producto de alta tecnología ampliamente utilizado en piezas de moldeo por inyección en la industria de la automoción. Con un incremento anual del 10%, el hiPP es uno de los polímeros que más rápidamente ha crecido. Los hiPP es un material complejo formado por una matriz de polipropileno isotáctico (i-PP) en la que una fase elastomérica formada por copolímero Etileno-Propileno (Ethylene-Propylene rubber EPR) se encuentran finamente dispersa. La fase de copolímero se agrega para aumentar la resistencia al impacto del producto. Este tipo de polímeros son producidos en dos etapas en serie. [5]

En la producción del copolímero de alto impacto se forma una fase bipolimérica de etileno/propileno con características gomosas. Se producen mediante un sistema de reactores en cascada. El copolímero de alto impacto, se utiliza, como su nombre indica, en aplicaciones que

requieren elevada resistencia al impacto y dureza, en especial a bajas temperaturas (hasta -35°C). La resistencia al impacto depende del tipo, cantidad y morfología de la fase elastomérica (etileno-propileno), mientras que la rigidez es determinada por la matriz de polipropileno.

A continuación en la **Figura 2.10** se muestra un esquema donde se refleja de forma esquemática la estructura de este tipo de copolímero.

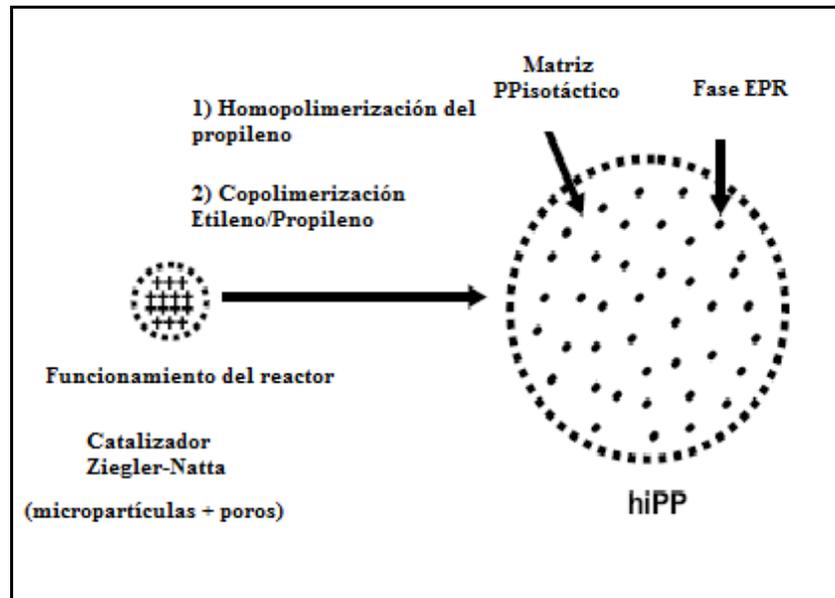


Figura 2.10. Formación del hiPP en un reactor catalizado por $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ [5]

Actualmente hiPP ha sido catalogado como uno de los polímeros más crecientes en el mercado entre los materiales poliméricos. Las propiedades del hiPP dependen principalmente de la morfología y homogeneidad de la fase EPR en la matriz del hiPP. La fase EPR (Ethylene-Propylene Rubber) es la fase elastómera, que constituye la fracción soluble del copolímero mientras que la matriz de polipropileno isotáctico constituye la fracción no soluble del mismo. [6]

Entre muchas de las aplicaciones de este copolímero se encuentran las siguientes:

- Inyección de piezas automotrices, artículos de uso doméstico, baldes industriales, carcasas de batería, envases de pintura y muebles de terraza.
- Extrusión de planchas, para sustitución de termoplásticos de ingeniería de alto impacto, tuberías.
- Soplado de botellas para llenado en caliente y con barrera de multicapa (envase de alimentos, productos de higiene personal y limpieza del hogar).

2.3.3. Catalizadores de polimerización

En los procesos de polimerización un factor crucial es la elección del catalizador, no solo debido al control que ejercen sobre las propiedades sino también por el factor económico que conlleva el empleo de unos u otros.

Los catalizadores industriales de polimerización deben cumplir una serie de requisitos básicos:

- Presentar una elevada actividad de polimerización.
- Permitir una correcta y favorable incorporación de comonomero.
- Poseer una elevada resistencia mecánica.
- No producir el ensuciamiento del reactor durante la polimerización.
- Generar polímeros con buena morfología y densidad adecuada, con una estrecha distribución de tamaños de partícula.
- Ser poco sensibles a los venenos.
- Tener un bajo coste.

En los años noventa se produce un gran desarrollo de los catalizadores metalocénicos, los cuales comparten con los catalizadores Ziegler-Natta la posibilidad de regular la estereoisomería de los polímeros a obtener. Los catalizadores metalocénicos se pueden emplear en fase homogénea (los Ziegler-Natta son usados en fase heterogénea) y permiten controlar la estructura final del polímero así como obtener distribuciones de pesos moleculares muy estrechas, una distribución más homogénea del comonomero en el copolímero.

A pesar de existir más tipos de catalizadores de polimerización a continuación se van a presentar las propiedades de los catalizadores Ziegler-Natta (catalizadores de múltiples centros activos) y metalocénicos (catalizadores de centro activo único), debido a que son los que se suelen emplear en la obtención de polipropileno. Se van a comparar ambos sistemas catalíticos para determinar las diferencias fundamentales que se pueden obtener al emplear catalizadores con múltiples centros activos.

2.3.3.1. Catalizadores Ziegler-Natta

Estos catalizadores se han convertido en los materiales poliméricos más usados actualmente y han permitido un gran desarrollo de la industria de las poliolefinas.

Los sistemas catalíticos Ziegler-Natta son el resultado de la combinación de un compuesto de un metal de transición, generalmente en forma de haluro, de los grupos IV a VIII, tales como el titanio, vanadio, zirconio, etc., con un activador organometálico, que suele ser un alquilo, un arilo o un hidruro metálico de los grupos I a IV, denominado cocatalizador. Esta definición es demasiado amplia, ya que no todas las posibles combinaciones de estos compuestos dan lugar a catalizadores activos para polimerizar olefinas [7].

Se producen varias reacciones de intercambio entre el catalizador y el cocatalizador, reduciéndose parte del Ti (IV) a Ti (III). Se acostumbra utilizar cualquiera de las formas α , γ o δ del TiCl_3 , pero no la forma cristalina β , como catalizador para la obtención de polímeros estereoregulares. Tanto el grado de estereorregularidad (tacticidad) como la velocidad de polimerización aumentan añadiendo bases de Lewis, consiguiendo un polipropileno de hasta un 98% de isotacticidad.

Una molécula del monómero ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$) se inserta entre el átomo de titanio y el átomo de carbono terminal de la cadena en crecimiento y esta reacción de propagación tiene lugar en la superficie del catalizador en las posiciones activadas por el cocatalizador.

Primeramente se estudiaron los llamados catalizadores de primera generación, formados principalmente por catalizadores de tricloruro de titanio, en los que la actividad y estereoespecificidad dependen en gran medida del tipo de cocatalizador utilizado. [8]

Posteriormente, se trabajó en mejorar la estereoespecificidad en la polimerización y en aumentar la actividad de estos sistemas. Así surgieron los catalizadores de tricloruro de titanio modificados con donadores de electrones tipo éteres, ésteres, cetonas, aminas, etc, y los catalizadores de tetracloruro de titanio soportados sobre dicloruro de magnesio. Estos sistemas catalíticos se conocen como catalizadores de segunda y tercera generación respectivamente, con el fin de alterar la estructura de los centros activos con objeto de controlar la estructura de las poliolefinas, produciendo así diferentes tipos de polipropileno y distintas incorporaciones de comonómero, lo que permite obtener materiales con unas características determinadas en función de la aplicación final que se desee. [8]

El hecho de que los catalizadores de Ziegler-Natta posean más de un centro activo hace que su índice de polidispersidad sea mayor y que exista una heterogeneidad en la incorporación de los distintos monómeros que participan en la copolimerización, favoreciéndose la incorporación de un tipo de monómero a la cadena frente a otros. [8]

2.3.3.2. Catalizadores metallocénicos

Este tipo de catalizadores se crearon con la finalidad de crear productos diferenciados para lograr nuevos productos. A estos catalizadores también se les llama catalizadores de centro activo único y cuyo “redescubrimiento” ha supuesto una gran revolución en la producción de poliolefinas.

Las características fundamentales y diferenciadoras de los polipropilenos obtenidos con metallocenos son una distribución estrecha de pesos moleculares, una distribución homogénea de comonomero en el caso de introducir etileno en la cadena polimérica, y una ausencia total de polipropileno atáctico, cuando se requiere una elevada estereorregularidad de la cadena polimérica.

Existe una diferente arquitectura molecular de las resinas formadas con catalizadores metallocénicos y de Ziegler-Natta. Mientras que el PP convencional está compuesto por dos tipos de cadenas macromoleculares, unas de elevada estereorregularidad y otras de elevada atacticidad, los PP (polipropileno) metallocénicos poseen cadenas moleculares de un único tipo en las que se distribuyen homogéneamente los estereoerrores (inserción errónea de los monómeros en la cadena).

El comportamiento de un catalizador de metalloceno en cuanto a actividad catalítica, peso molecular y estereorregularidad del polímero resultante es extremadamente sensible a la geometría del centro catalítico y por tanto a la composición química del metalloceno. Esto quiere decir que con catalizadores metallocénicos es posible diseñar la arquitectura molecular de los polímeros generados mediante la adecuada elección de la estructura del propio metalloceno, condicionando enormemente las propiedades del polímero obtenido [1, 7].

Estos catalizadores presentan las siguientes características:

- Elevada actividad.
- Control de peso molecular y su distribución: En los procesos de polimerización coordinativa, el peso molecular es directamente proporcional al cociente entre la velocidad de propagación y la velocidad de terminación. Los metallocenos son catalizadores de centro único, es decir, los centros catalíticos son estructural y geoméricamente idénticos.
- Control de la estereoselectividad: la estereorregularidad está controlada normalmente por la quiralidad del centro activo.

Los metallocenos precisan ser activados para la polimerización, es decir, estas reacciones requieren que el metalloceno se encuentre en su forma catiónica y la estabilización del mismo [9, 10].

Cabe destacar que entre ambos tipos de catalizadores la diferencia más relevante entre ambos es (obviando el hecho de que unos actúan en fase homogénea y otros en fase heterogénea), las

diferencias en cuanto al índice de polidispersidad ya que para catalizadores metalocénicos, en los cuales va a existir un único centro activo, la distribución de pesos moleculares va a ser muy estrecha. En contraste con los catalizadores Z-N, la polimerización tiene lugar en un centro de metal de transición definido, lo que permite precisar el control de la inserción de monómero y otros pasos de reacción, es decir, permite obtener un mayor control en la polimerización. [11]

2.3.4. Procesos industriales de obtención del PP: Proceso SPHERIPOL

Los procesos de obtención del polipropileno son variados y atendiendo al medio de reacción y la temperatura de operación se pueden clasificar en tres tipos:

1. Procesos en solución: estos procesos están prácticamente en desuso. Son aquellos en los que la polimerización tiene lugar en el seno de un disolvente hidrocarbonado a una temperatura de fusión superior a la del polímero. Una de sus ventajas más destacadas es la fácil transición entre grados, gracias a la pequeña dimensión de los reactores empleados.

2. Procesos en suspensión (slurry): la reacción tiene lugar en un hidrocarburo líquido, en el que el polipropileno es prácticamente insoluble, y a una temperatura inferior a la de fusión del polímero. Existen varios tipos de configuraciones de reactores: de bucle o de autoclave. También hay distintos tipos de diluyentes, lo que afecta junto con el reactor a las características de la operación y al rango de productos que se puede fabricar.

3. Procesos en fase gas: estos procesos están caracterizados por la ausencia de disolvente en el reactor de polimerización. Se pueden emplear con facilidad en la producción de copolímeros con un alto contenido en etileno.

En la actualidad muchas de las nuevas unidades de producción incorporan procesos híbridos, en los que se combina un reactor que opera en suspensión con otro que opera en fase gas.

Entre los procesos más importantes para la obtención del polipropileno destacan:

- Destilación a partir de G.L.P (Gas Licuado de Petróleo)
- Proceso Novolen
- Proceso LIPP
- Proceso Spheripol

El proceso mediante el cual se obtiene el polipropileno de alto impacto es el último mencionado. El proceso Spheripol es el más empleado en la actualidad y se encuentra diseñado como híbrido con dos reactores en serie, el primero para trabajar en suspensión y el segundo en fase gas.

Es un proceso versátil, que permite preparar diferentes tipos de productos con propiedades óptimas. El primer reactor es de tipo bucle (o loop), en el cual se hace circular catalizador y polímero a gran velocidad para que permanezcan en suspensión en el diluyente. El diluyente es en realidad el mismo propileno líquido que, dadas las condiciones de operación, facilita la evacuación del calor generado por la reacción al mismo tiempo que permite aumentar el rendimiento del sistema catalítico. En el segundo reactor de fase gas se incorpora el polímero producido en el reactor loop. En esta fase se preparan grados con características especiales añadiendo un comonomero además del monómero. Tras separar el polímero fabricado de las corrientes de propileno, y de desactivar el catalizador, el polvo de polipropileno obtenido se envía a la línea de acabado donde se añaden aditivos y se le da la forma de granza requerida para su distribución comercial. [5]

En la **Figura 2.11** se muestra un esquema del proceso.

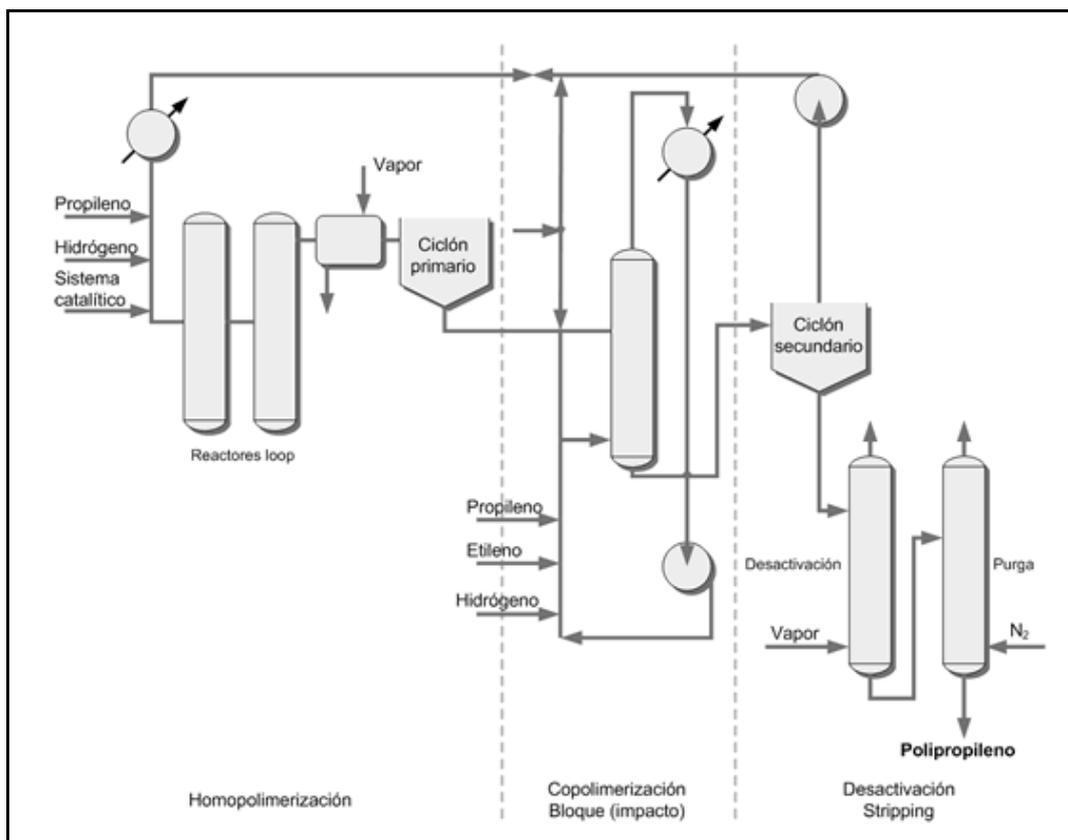


Figura 2.11. Proceso Spheripol para la producción de hiPP

En el campo de los procesos, los últimos desarrollos han ido dirigidos a la optimización con objeto de mejorar las propiedades de los polímeros, aumentar las capacidades de producción y reducir

costes. La adecuación del proceso al sistema catalítico empleado es un parámetro fundamental con vistas a este objetivo.

Tras el proceso Spheripol se obtienen los copolímeros en bloque etileno-propileno que como ya se ha señalado en el apartado 2.3.2 de esta introducción, son materiales heterofásicos formados por una matriz de PP con partículas discretas de una fase elastomérica (fase EPR). El papel de estas partículas modificadoras, es el de actuar como concentradores de tensiones liberando la deformación volumétrica. Aparte del contenido, tamaño y distribución de las partículas elastoméricas, las propiedades mecánicas de estos copolímeros están determinadas por parámetros estructurales como el peso molecular, índice de cristalinidad, forma, tamaño, distribución y tipo de fase cristalina en la matriz polimérica, objeto de estudio en el presente proyecto. [4]

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto es el estudio de la microestructura de tres copolímeros en bloque de etileno/propileno con distinto peso molecular y diferente porcentaje de comonómero incorporado. Los tres copolímeros objeto de estudio son materiales comerciales sintetizados con catalizadores Ziegler-Natta proporcionados por la empresa Repsol.

▪ Entre los objetivos específicos:

1. Determinación de la distribución de los pesos moleculares de las fracciones obtenidas de cada copolímero mediante un análisis cromatográfico de permeación en gel (CPG).
2. Estimación de las diferentes familias de polímeros contenidas en las distintas fracciones estudiadas mediante un análisis TREF. Algunas de ellas se identificarán en base a resultados de estudios previos y otras mediante un análisis con ^{13}C -RMN.
3. Una vez identificadas las distintas familias de polímeros y su distribución en las diferentes fracciones, se realizará un estudio del comportamiento térmico de las mismas realizando un análisis mediante la técnica DSC. Para ello se tendrán en cuenta parámetros tales como temperatura de fusión y grado de cristalinidad.

▪ Para llevar a cabo estos objetivos es necesario:

- Realizar un estudio de la solubilidad de cada copolímero mediante la técnica TREF y posterior fraccionamiento basado en la diferencia de cristalinidad, para eliminar la fase soluble de cada copolímero.
- Fraccionamiento de los polímeros atendiendo a los pesos moleculares de las fracciones que forman la fase no soluble del copolímero.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Material empleado

En primer lugar se han seleccionado tres polímeros, siendo estos tres, copolímeros de polipropileno de alto impacto cuyas diferencias respecto al % de etileno y peso molecular se muestran en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Características de cada polímero

Copolímero Propileno/Etileno	% Etileno	Peso Molecular (Kg/mol)
P1	6,5	292,6
P2	8,5	852,8
P3	15,5	237,4

En la **Tabla 4.2** se recogen alguna de las propiedades de los disolventes empleados durante el procedimiento experimental.

Tabla 4.2. Propiedades de disolventes

Disolventes	Nombre completo	Fórmula empírica	Peso Molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³)
Acetona	Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	0,79
TCB	1, 2, 4 -Triclorobenceno (99%)	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	1,454
Xileno	Xileno (mezcla de isómeros)	C ₈ H ₁₀	106,17	0,86
DGME	Dietilenglicol monobutiléter	C ₈ H ₁₈ O ₃	162,23	0,95

4.2. Fraccionamiento y técnicas de caracterización

Una vez seleccionados los copolímeros de estudio, éstos han sido fraccionados y sus fracciones han sido caracterizadas mediante las técnicas que se explican a continuación.

A cada uno de los tres copolímeros seleccionados se les ha realizado un análisis TREF (Fraccionamiento por Elución mediante Aumento de Temperatura) previo (4.2.2). Como se ha señalado en el apartado 2.3.2 de la introducción, este tipo de copolímeros poseen una fracción soluble y otra no soluble. Este primer análisis se ha realizado con el objeto de determinar el intervalo de temperaturas en el que se encuentra contenida la fase soluble y la fase no soluble para su posterior separación mediante un fraccionamiento.

Éste se puede llevar a por composición o por pesos moleculares. Para separar la fracción soluble y la no soluble, se ha realizado un fraccionamiento de acuerdo a la composición. Una vez separada la fracción soluble de la no soluble, se fracciona esta última mediante un fraccionamiento por pesos moleculares obteniéndose diferentes fracciones que se caracterizarán mediante las técnicas que se indican a continuación y que se describirán a lo largo del procedimiento experimental:

- TREF (Fraccionamiento por Elución mediante Aumento de Temperatura), 4.2.2.
- GPC (Cromatografía de Permeación en Gel), 4.2.3.
- DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), 4.2.4.
- RMN (Resonancia Magnética Nuclear), 4.2.5.

4.2.1. Fraccionamiento de los polímeros

Como se ha señalado en el apartado 4.2, el fraccionamiento puede realizarse de acuerdo a la composición o al peso molecular. El fraccionamiento por composición, en polímeros semicristalinos, se basa en las diferencias de cristalinidad de los copolímeros y es realizado exclusivamente por precipitación y disolución a través de los cambios de temperatura.

El fraccionamiento por pesos moleculares, en cambio, se basa en la interacción del disolvente con las cadenas del polímero y se suelen llevar a cabo por precipitación o disolución, en condiciones isotermas, modificando el poder del disolvente de la solución o la dispersión a través de una combinación de disolventes y agentes precipitantes.

Para obtener por separado la fracción soluble y la fracción no soluble, se ha realizado un fraccionamiento de acuerdo a la composición basado en las diferencias de cristalinidad de cada una de las fases del copolímero a separar. (4.2.1.1) Ambas fracciones (fracción soluble y fracción no soluble) se precipitan adicionando acetona en exceso a una presión y temperatura ambiente. Tras el proceso de precipitación, se dejan ambas suspensiones en la nevera para enfriar durante 24 horas aproximadamente, para así favorecer el precipitado del polímero. Al cabo de estas 24 horas (tiempo suficiente para asegurar que el polímero ha precipitado totalmente) se filtran a vacío ambas fracciones. A continuación se introducen en la estufa a una temperatura de 60 °C donde se secarán (eliminando de esta forma el disolvente restante) durante un período de 24 horas.

Eliminada la fracción soluble del copolímero, se procede a fraccionar la fase no soluble mediante otro fraccionamiento basado en la diferencia de pesos moleculares de cada una de las fracciones del copolímero. (4.2.1.2)

Tras este procedimiento, se obtiene el copolímero dividido en diferentes fracciones y con éstas se procede de la misma manera que cuando se han obtenido las fracciones soluble y no soluble. Una vez transcurrido el tiempo de secado en la estufa se obtienen las distintas fracciones aisladas del copolímero que se caracterizan a través de las técnicas que se han mencionado en el apartado 4.2.

En la **Figura 4.1** se muestra un diagrama esquemático de la instalación desarrollada por la casa comercial Polymer Char, modelo Prep mc2, en el cual se han desarrollado ambos métodos y que se explicarán a continuación.

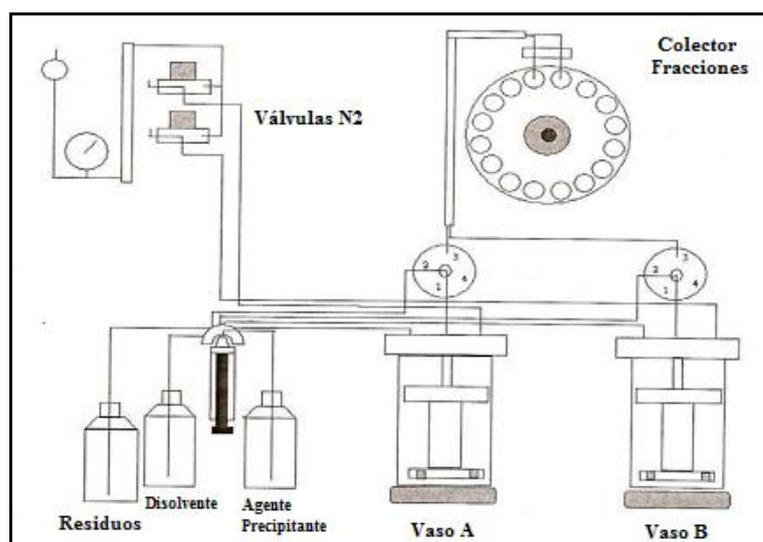


Figura 4.1. Diagrama esquemático del sistema preparativo

4.2.1.1. Fraccionamiento por composición

Como ya se ha señalado anteriormente, el fraccionamiento por composición en polímeros semicristalinos está basado en las diferencias de cristalinidad de las diferentes fracciones del polímero y se lleva a cabo por precipitación y dilución mediante cambios de temperatura.

El paso más crítico en el fraccionamiento es la filtración de las fracciones y la eliminación del disolvente. Esto normalmente no es fácil y requiere un gran conocimiento de la muestra que se está tratando.

El diseño básico permite después de cada fraccionamiento, transferir la dispersión desde un recipiente a otro a través de un proceso de filtración. Esta transferencia es llevada a cabo aplicando presión con nitrógeno y el punto final es controlado mediante el caudal del mismo.

Las muestras a fraccionar se introducen en dos vasos, 1,5 g de muestra aproximadamente en cada uno de ellos, empleando como disolvente xileno. El número y la temperatura de las fracciones se han determinado en función de un estudio TREF previo, que se explicará con detalle en el apartado 5.1 de los resultados.

El método de fraccionamiento por composición se basa en tres etapas. Éstas son:

- Etapa de **disolución**: la muestra se disuelve en xileno a una temperatura de 130 °C.
- Etapa de **estabilización**: se disminuye la temperatura hasta 95 °C y la muestra se estabiliza durante un tiempo de 45 minutos.
- Etapa de **cristalización**, en la que el polímero cristaliza sobre el fondo del vaso a medida que disminuye la temperatura hasta que ésta es de 30 °C en función de las diferencias de cristalinidad.

En la **Tabla 4.3** se muestran las condiciones de operación que se han establecido para el desarrollo del fraccionamiento tras añadir 100 mL de disolvente:

Tabla 4.3. Etapas en el fraccionamiento por composición

	Disolución	Estabilización	Cristalización	Fracciones	
				F1	F2
T (°C)	130	95	30	70	130
Tiempo (min)	60	45	15	30	30
Velocidad (°C/min)	20	20	0,1	–	–
Agitación (rpm)	200	–	–	150	150

4.2.1.1. Fraccionamiento por pesos moleculares

Como se ha comentado en el apartado 4.2.1, el fraccionamiento por pesos moleculares se basa en la interacción del disolvente con las cadenas del polímero y se suelen llevar a cabo por precipitación o disolución, en condiciones isoterma. Para llevar a cabo el mismo, se añade de forma general aproximadamente 1 gramo de muestra al vaso del equipo. Como disolvente se emplea xileno y como agente precipitante DGME.

En primer lugar se adiciona el disolvente a la muestra y a continuación tiene lugar el proceso de disolución a una temperatura de 130 °C durante una hora y con una agitación constante de 200 rpm. Seguidamente tiene lugar la etapa de estabilización a la misma temperatura a la que se ha realizado el fraccionamiento (130 °C) durante un período de tiempo de 15 minutos. Tras la etapa de estabilización, se añade lentamente el agente precipitante (10 mL/min) y la agitación continua promueve a la estabilización del equilibrio de precipitación.

A continuación tiene lugar el proceso de precipitación por adición de agente precipitante, se redissuelve por calentamiento del sistema y posterior enfriamiento que se recomienda para lograr una mayor uniformidad de la fracción precipitada. De esta forma, el polímero de bajo peso molecular incluido en la precipitación puede ser separado de la fase precipitada. El enfriamiento debe realizarse muy lentamente, este paso es muy importante para la formación de la fase precipitada y su precipitación.

La fase precipitada se vuelve a disolver y a precipitar. Este es un tiempo extra para estabilizar la temperatura de la primera fracción que mejora el fraccionamiento.

En este proyecto se han obtenido 11 fracciones de cada muestra de copolímero. La última fracción se realiza únicamente con disolvente puro.

El número de fracciones y los porcentajes de la mezcla elegidos, se muestra en la **Tabla 4.4** que se expone a continuación.

Tabla 4.4. Porcentajes de mezcla para cada fracción

<i>Fracciones</i>	DGME en mezcla %	Vol. Xileno (mL)	Vol. DGME (mL)
F1	100	0	180
F2	90	18	162
F3	80	36	144
F4	70	54	126
F5	60	72	108
F6	50	90	90
F7	40	108	72
F8	30	126	54
F9	20	144	36
F10	10	162	18
F11	0	180	0

4.2.2. Fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF)

El fraccionamiento TREF es una técnica desarrollada para el fraccionamiento y caracterización de los polímeros con alta cristalinidad que ha ganado cierta importancia en los últimos años, en particular para poliolefinas. Esta técnica se basa en el análisis de la distribución de comonomero en polímeros semicristalinos [12]. De manera que fracciona en base a la cristalinidad de los polímeros por medio de un enfriamiento lento de la disolución de los mismos, de tal forma que las cadenas de diferente contenido en comonomero o tacticidad se van segregando.

En la **Figura 4.2** se muestra un diagrama en la que se desarrollan las distintas etapas en las que se divide el fraccionamiento mediante aumento de temperatura.

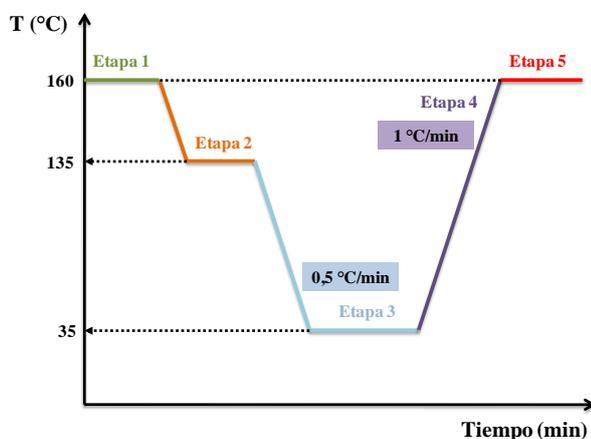


Figura 4.2. Etapas del fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF)

Como se observa en la **Figura 4.2** la etapa de disolución (etapa 1) tiene lugar a una temperatura de 160 °C. El disolvente empleado es TCB. En esta etapa la muestra es disuelta y al final de la misma una alícuota es cargada en la columna, que se encuentra rellena de un soporte inerte (por ejemplo: gel de sílice, arena, etc.). Esta disolución se estabiliza a una temperatura de 135 °C durante la etapa de estabilización (etapa 2). A continuación tiene lugar la etapa de cristalización en la que la mezcla es enfriada lentamente hasta 35 °C. A esta temperatura las fracciones de polímero precipitan rodeando el soporte en capas de diferente cristalinidad cuando la temperatura disminuye gradualmente.

La fracción que cristaliza con mayor facilidad precipita primero y se deposita sobre el soporte, en la capa más interna. Por el contrario, la fracción con menor cristalinidad precipita la última y se deposita en la capa exterior. Este proceso es muy importante y la clave está en la lentitud de la velocidad de enfriamiento, que en este caso posee un valor de 0,5 °C/min, de tal forma que así se asegura el precipitado ordenado de las diferentes fracciones en función de su cristalinidad (**Figura 4.3**).

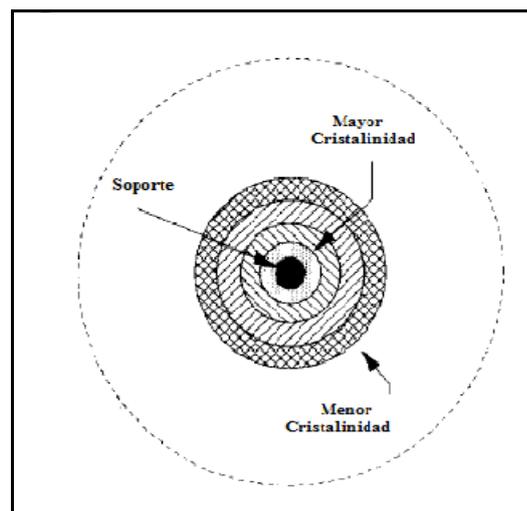


Figura 4.3. Etapa de cristalización [12]

Seguidamente tiene lugar la etapa de elución (etapa 4) en la que el disolvente es bombeado a través de la columna, que está rellena de la mezcla polímero-soporte, mientras la temperatura va aumentando, el polímero precipitado se va disolviendo. El aumento de temperatura se realiza progresivamente hasta una temperatura de 160 °C y con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. A bajas temperaturas, la fracción menos cristalina, es decir la que se encuentra en la capa más externa es disuelta. Conforme va aumentando la temperatura de la elución, las fracciones más cristalinas se van disolviendo.

Tras la columna se encuentra situado un detector de IR (infrarrojos) que mide la concentración de las fracciones de polímero que eluyen de la columna. (**Figura 4.4**)

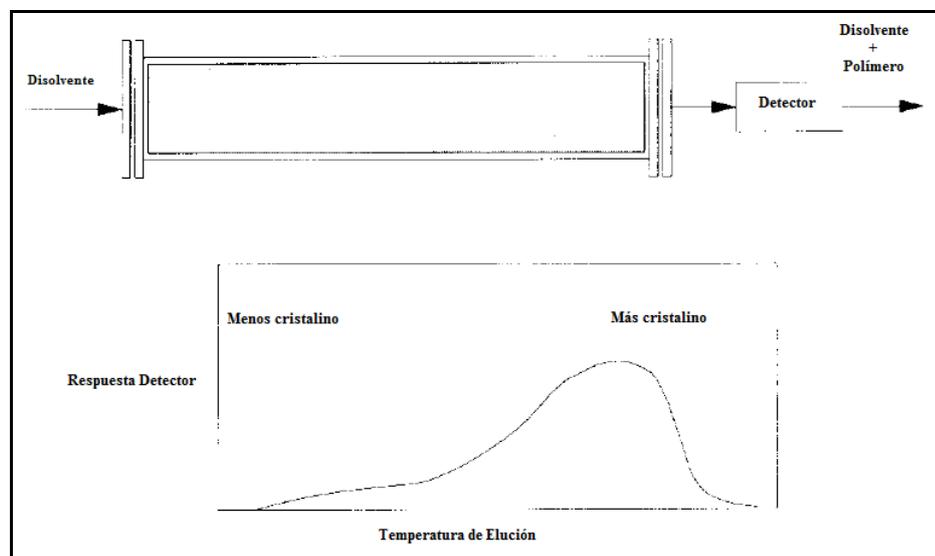


Figura 4.4. Etapa de elución [12]

Finalmente a la temperatura de 160 °C tiene lugar una etapa de limpieza (etapa 5).

El equipo empleado se corresponde con un equipo TREF modelo 300 de Polymer Char disponible en la URJC. La descripción del esquema del equipo empleado se detalla a continuación. La muestra se introduce en los cinco vasos situados en el horno principal (Agilen 6890 GC). La tapa del vaso incorpora una línea de nitrógeno, un puerto para introducir la muestra, una línea de descarga y una línea de llenado de disolvente, TCB, que a su vez sirve para tomar muestra del vaso. Esta línea llega hasta el final del vaso y está conectada a un filtro de vidrio poroso.

En el horno superior se encuentran situadas las válvulas, para tener un control independiente de la temperatura y que ésta sea siempre estable y no precipite polímero en las válvulas. El detector también se encuentra separado del resto de componentes y se mantiene siempre a la misma temperatura. La columna está situada en el horno principal y está conectada a la bomba y al detector por medio de una de las válvulas.

La estructura fundamental del equipo descrito anteriormente se muestra en la **Figura 4.5**.

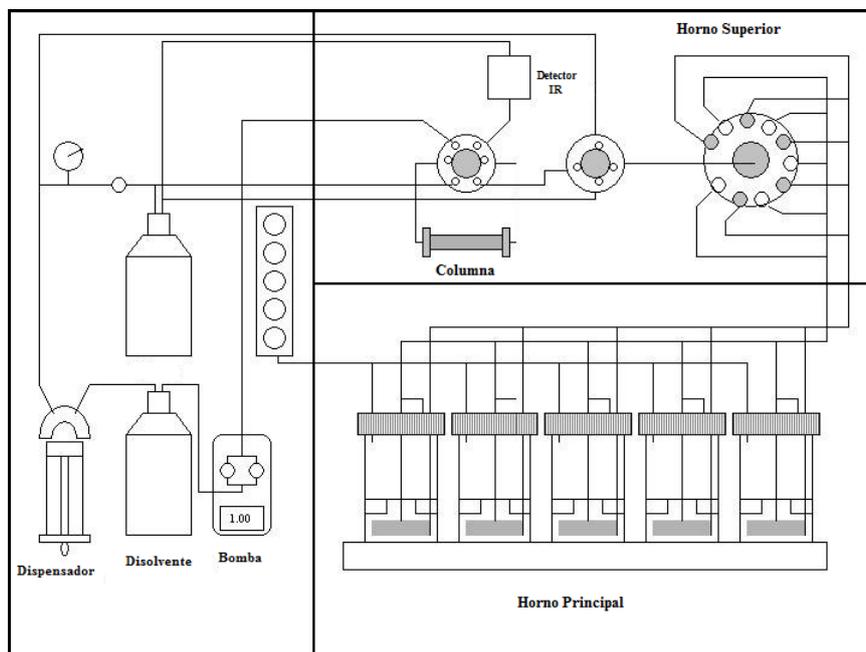


Figura 4.5. Diagrama esquemático del TREF

4.2.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel, que suele ser de poliestireno o en algunos casos sílice, que sirve de fase estacionaria y cuenta con una gran variedad de tamaños de poro (1 a 106 nm). [13]

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es la técnica más rápida y usada para determinar promedios de peso molecular y distribuciones de peso molecular.

Se trata de una técnica de cromatografía en columna. Consiste en eluir el polímero en disolución a través de una columna en la que, como relleno, hay un gel microporoso. Este gel tiene una cierta distribución de diámetros de poro. Las macromoléculas se separan de acuerdo a su tamaño molecular. La razón es que las de mayor tamaño molecular tienen acceso solo a los poros de mayor tamaño y se retienen menos en el gel, es decir, eluyen en primer lugar, mientras que las de menor tamaño molecular tienen acceso a los poros de menor diámetro y se retienen más en el gel, eluyen más tarde.

Se produce de esta forma una separación gradual por tamaños moleculares, de mayor a menor tamaño como se muestra en la **Figura 4.6**.

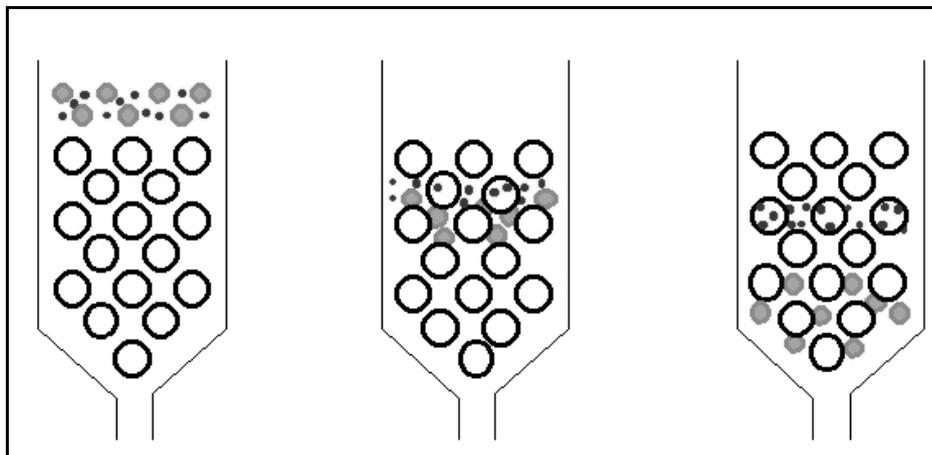


Figura 4.6. Separación cromatográfica por tamaño molecular

Para determinar promedios y distribución de pesos moleculares por GPC, es necesario disponer de la ecuación de calibrado, que permite la transformación de volúmenes de elución a pesos moleculares. Las constantes de este calibrado tienen valores diferentes para cada tipo de polímero. Según esto, sería necesario realizar el calibrado para cada polímero que se desee estudiar, determinando los volúmenes que corresponden a muestras patrón (de peso molecular conocido y distribución estrecha) de dicho polímero. Esto representa una limitación importante, pues exige haber calibrado con patrones del mismo polímero antes de poder determinar cualquier muestra problema de él.

El equipo de GPC empleado es el modelo Alliance GPCV 2000 de la marca Waters. Éste siempre se mantiene con un caudal continuo de disolvente (0,1 ml/min), en este caso, 1, 2, 4 - Triclorobenceno (TCB). Solo cuando se va a analizar alguna muestra, se sube el caudal de disolvente a 1 ml/min, dicho disolvente pasa por unos filtros y precalentadores antes de entrar en el sistema. Cuando se inyecta una muestra, ésta es cargada en el loop de muestra y desde ahí, es impulsada por el disolvente hasta las columnas, donde será fraccionada. Después de las columnas pasa a los detectores (el equipo consta de dos detectores), primero el índice de refracción y después el viscosímetro, para finalmente ir al recipiente de desechos.

Las diferencias en el índice de refracción entre el disolvente y la disolución que han atravesado el gel se determinan mediante un refractómetro diferencial y se registran automáticamente, obteniéndose de esta forma la concentración de cada fracción de diferente tamaño molecular.

Finalmente, los datos se representan en un cromatograma en el cual se refleja la intensidad de la señal a la salida, relacionada con la concentración de muestra que está atravesando el detector,

frente al tiempo (tiempo de retención, o bien el volumen de retención o elución) relacionado con el tamaño molecular.

A continuación se muestran las condiciones de operación utilizadas:

- Presión: 30 bar
- Temperatura: 145°C
- Flujo: 1 mL/min
- Disolvente: 1, 2, 4-triclorobenceno (TCB), con aditivo antioxidante.

Para la obtención de los pesos moleculares promedios característicos de una determinada distribución de pesos moleculares a partir de la señal proporcionada por el detector del equipo GPC es necesario el uso de las siguientes ecuaciones: [1]

El peso molecular promedio en número queda definido según la siguiente expresión:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i m_i / M_i} \quad \text{[Ecuación 1]}$$

Donde:

- N_i se refiere a las moléculas de peso molecular M_i .
- h_i se refiere a la altura en el cromatograma de cada peso molecular y m_i es la cantidad o masa del tipo de molécula.

Análogamente el peso molecular promedio en peso se calcula a partir de las mismas variables:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

El índice de polidispersidad se define como el cociente entre el peso molecular promedio en peso y el promedio en número:

$$IP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{[Ecuación 3]}$$

4.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se trata de un método calorimétrico muy utilizado para medir propiedades térmicas en polímeros. La ventaja principal de este método, además de los tiempos cortos de medición y la pequeña cantidad de muestra necesaria para el análisis, es la información sobre la distribución intramolecular de las secuencias cristalizables del copolímero, ya que estas cadenas contribuirán en la curva de fusión. [14]

El esquema básico de este método se representa en la **Figura 4.7** que se muestra a continuación.

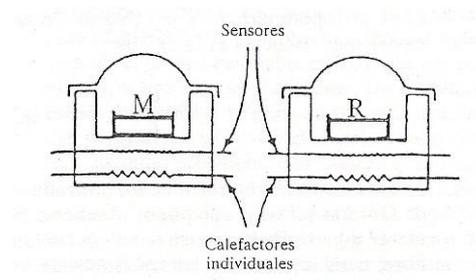


Figura 4.7. Representación esquemática de la técnica DSC [1]

El modelo del calorímetro es: Metter Toledo DSC 822e. En este método una pequeña cantidad de muestra problema (aproximadamente 12 mg) es encerrada en una cápsula, normalmente de aluminio, y colocada en un pequeño crisol metálico. En otro crisol metálico se coloca otra cápsula, que se toma como referencia, del mismo material empleado para encerrar la muestra problema. Esta cápsula habitualmente está vacía o llena de un material inerte, que no sufre ninguna transición térmica en el intervalo de temperaturas de interés para realizar el análisis. Los crisoles de la muestra y la referencia son calentados individualmente y la temperatura de ambos es también registrada individualmente.

La muestra problema y la de referencia son mantenidas a la misma temperatura, mediante un ajuste automático de la potencia calorífica. En cada instante se registra una señal proporcional a la diferencia entre la potencia calorífica suministrada a la muestra y a la de referencia. A partir de esta señal y de la velocidad de calentamiento puede calcularse la capacidad calorífica de la muestra.

A bajas temperaturas la muestra y la referencia se encuentran a la misma temperatura. Cuando se alcanza la región de temperaturas correspondiente a la transición vítrea, se requiere un incremento en el flujo de calor de la muestra para compensar el cambio brusco en la capacidad calorífica sufrido por la muestra y mantener así muestra y referencia a la misma temperatura. El cambio de nivel en el termograma es proporcional a la diferencia de capacidad calorífica de la muestra, antes y después de la

transición vítrea. Tras pasar ésta, el polímero adquiere movilidad y cristaliza desprendiendo calor. Por tanto, en esta región de temperaturas, el flujo de calor que se envía a la muestra debe ser menos que el flujo de calor que se envía a la referencia, a fin de mantener ambas a la misma temperatura. La diferencia entre los dos flujos de calor a lo largo del tiempo que dura el proceso térmico produce un pico, cuya área es proporcional a la entalpía de cristalización, proceso exotérmico. A temperaturas más altas ocurre la fusión que es un proceso endotérmico. El área bajo este pico que se produce se corresponde a la entalpía de fusión. [1]

Los procesos térmicos que tienen lugar durante el análisis con DSC son:

- Primera fusión: de -100 °C a 200 °C
- Cristalización: de 200 °C a -100 °C
- Segunda fusión: de -100 a 200 °C

Hay dos procesos de fusión. El primero de ellos se realiza con el objetivo de borrar el historial térmico de la muestra.

El flujo de N₂ empleado es de 30 mL/min y la velocidad de enfriamiento y calentamiento es de 10 °C/min.

A continuación, en la **Figura 4.8** se muestra un termograma de DSC.

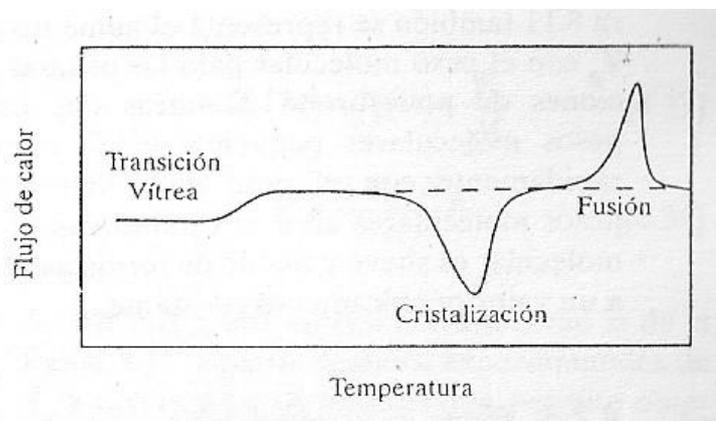


Figura 4.8. Termograma de DSC [1]

Los datos numéricos que se obtienen del termograma son la temperatura de fusión de cada una de las fracciones así como la entalpía de fusión. A partir de la entalpía de fusión se puede determinar el grado de cristalinidad de cada una de ellas. Para ello se define el grado de cristalinidad como el cociente entre la entalpía de fusión obtenida mediante el termograma entre la entalpía de fusión del PP isotáctico 100% cristalino que posee un valor de 209 J/g. [15]

La ecuación para determinar la cristalinidad es la siguiente:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{IPP}} * 100 \quad \text{[Ecuación 4]}$$

4.2.5. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de la microestructura de cadenas poliméricas, tacticidad, isomerías cis-trans, etc.

También permite el seguimiento de la reacción de polimerización y el análisis en el estado sólido las distintas formas cristalinas de los polímeros. [16]

La técnica de espectroscopia de RMN se basa en la interacción de la radiación electromagnética con los espines de los núcleos atómicos. La muestra a analizar se somete a la acción de un campo magnético externo y esta absorbe la energía de la radiación electromagnética en la región de la radiofrecuencia (longitud de onda comprendida entre 1 y 5 mm).

Aplicando pulsos de radiofrecuencia de corta duración, se provoca el tránsito de los núcleos de la muestra a niveles de energía superiores. Para un determinado tiempo t_1 , se produce la relajación del núcleo disipándose la energía acumulada.

La respuesta se obtiene en forma de un espectro de ondas sinusoidales (F.I.D.) que, tras aplicarle la transformada de Laplace, se convierte en un espectro característico de RMN. No todos los núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran. No obstante, para emplear esta técnica los núcleos deben tener un momento magnético o número cuántico de spin no nulo, condición que no cumplen núcleos con número másico y atómico par. Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . El más empleado es el ^1H (^1H -RMN), así como el ^{13}C que da lugar al ^{13}C -RMN.

La distribución de triadas y contenido total de cada uno de los monómeros en los copolímeros, fueron determinados integrando los espectros obtenidos con un espectrómetro BRUKER AC300 trabajando a 75 MHz y a 90-100 °C a partir de disoluciones de polímeros en 1, 2, 4-triclorobenceno y 1, 1, 2, 2-tetracloroetano deuterado en una concentración aproximada del 10% en volumen y

utilizando tubos de 5 mm de diámetro. Con el fin de asegurar la relajación de todos los carbonos y obtener resultados cuantitativos se ha usado un intervalo entre pulsos de 10 segundos.

A continuación se describe el procedimiento para la interpolación de los espectros de ^{13}C -RMN de un copolímero etileno/propileno, para conocer cuáles son los porcentajes de cada una de las triadas así como los contenidos finales de etileno y propileno en los copolímeros objeto de estudio.

En la **Figura 4.9** y **Figura 4.10** se muestra la nomenclatura y secuencia de los grupos cuya asignación posterior permitirá determinar la microestructura de los copolímeros.

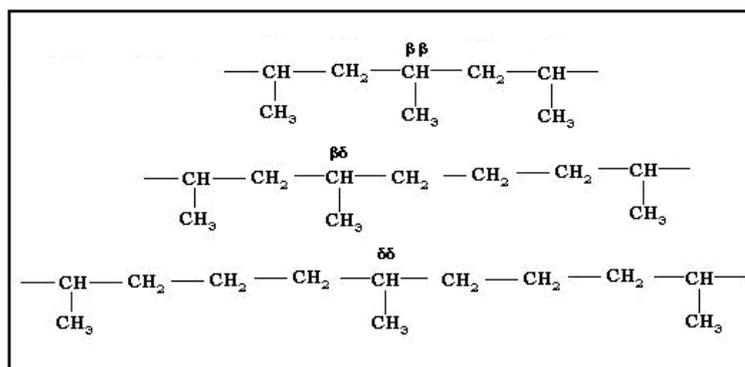


Figura 4.9. Nomenclatura de los grupos CH para la caracterización de copolímeros etileno/propileno mediante análisis ^{13}C -RMN

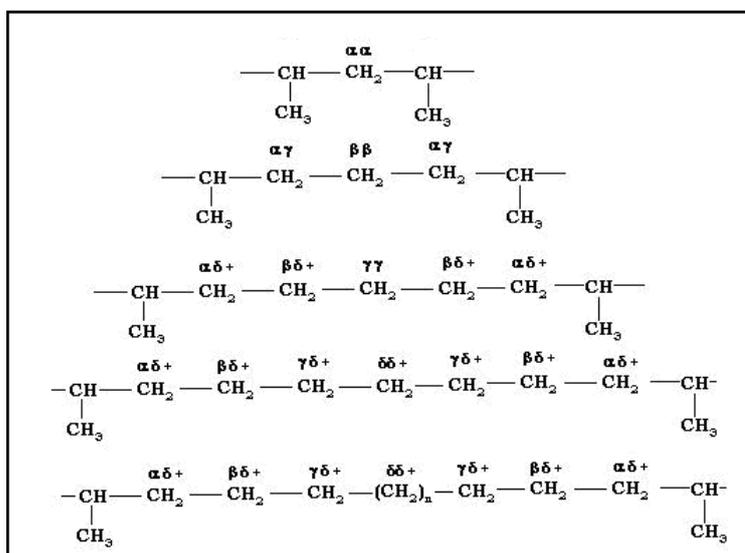


Figura 4.10. Nomenclatura de los grupos CH_2 para la caracterización de copolímeros etileno/propileno mediante análisis ^{13}C -RMN

La asignación de las diferentes resonancias se ha llevado a cabo según la metodología desarrollada en Repsol YPF por el grupo de análisis estructural teniendo en cuenta los estudios

realizados en bibliografía [17, 18]. En la **Tabla 4.5** se asignan las señales en función del disolvente utilizado triclorobenceno (TCB) ó tricloroetileno deuterado (TCE-d₂).

Tabla 4.5. Desplazamientos químicos del espectro de ¹³C-RMN para copolímeros etileno/propileno.

δ ($\pi\pi\mu$)	δ ($\pi\pi\mu$)	Asignación
<i>TCB</i>	<i>TCE-d₂</i>	
46,52	46,6	CH ₂ ($\alpha\alpha$)
37,91	37,98	CH ₂ ($\alpha\gamma$)
37,89	37,94	
37,51	37,58	CH ₂ ($\alpha\delta^+$)
37,46	37,5	
33,22	33,29	CH ($\delta\delta$)
30,95	30,97	CH ($\beta\delta$)
30,77	30,76	CH ₂ ($\gamma\gamma$)
30,36	30,38	CH ₂ ($\gamma\delta^+$)
29,98	29,98	CH ₂ ($\delta^+\delta^+$)
28,91	28,97	CH ($\beta\beta$)
27,43	27,44	CH ₂ ($\beta\delta^+$)
24,85	24,89	CH ₂ ($\beta\beta$)
24,71	24,74	
24,56	24,61	
21,83	21,94	CH ₃
21,61	21,72	
20,92	21,02	
19,97	20,11	

En la **Figura 4.11** se muestra un espectro de resonancia característico de un copolímero etileno/propileno.

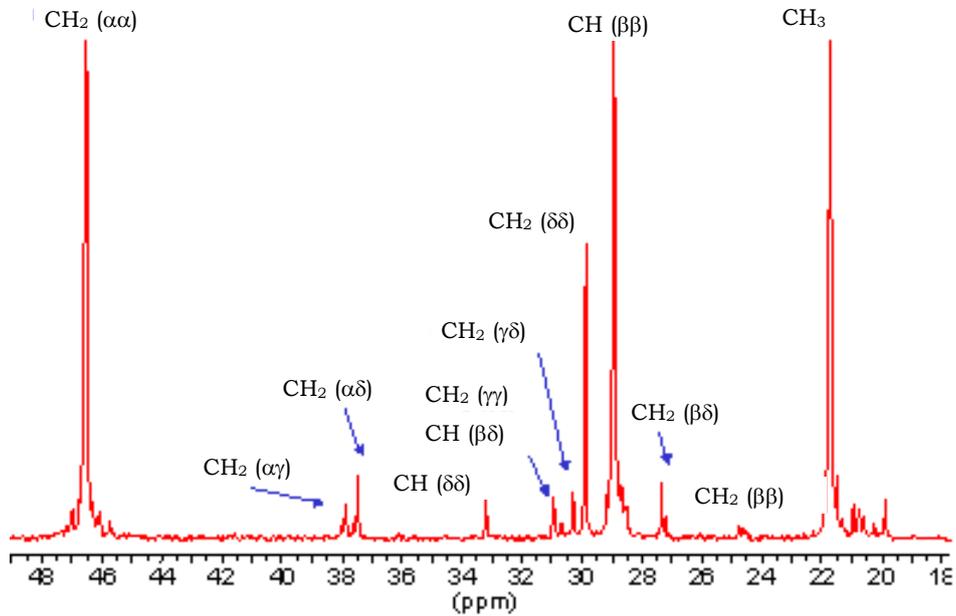


Figura 4.11. Espectro de ^{13}C -RMN característico de un copolímero etileno/propileno

A partir de esta asignación es posible determinar la concentración relativa de las diferentes triadas que posteriormente permitirán hallar los contenidos en etileno y propileno del copolímero.

De tal forma que la concentración relativa de las diferentes triadas puede calcularse:

$$PPP = [CH(\beta\beta) + CH_2(\alpha\alpha)]/2$$

$$PPE + EPP = CH(\beta\delta)$$

$$EPE = CH(\delta\delta)$$

$$PEP = CH_2(\beta\beta)$$

$$PEE + EEP = CH_2(\alpha\delta^+) = CH_2(\beta\delta^+)$$

$$EEE = 1/2 * CH_2(\delta^+\delta^+) + 1/4 * CH_2(\gamma\delta^+)$$

De los valores obtenidos se puede determinar la concentración total de monómeros:

$$[P] = PPP + (PPE + EPP) + EPE$$

$$[E] = EEE + (EEP + PEE) + PEP$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha señalado en la introducción de este proyecto, las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales dependen principalmente de su estructura interna.

En los copolímeros de bloque se detecta la posible presencia de familias intermedias que pueden repercutir en las propiedades físicas finales y por tanto, en sus aplicaciones futuras. De aquí que el estudio de las fracciones de los copolímeros elegidos permita verificar la existencia o no de estas familias intermedias.

Por este motivo, es necesario realizar el estudio de la estructura molecular de los polímeros mediante el empleo de distintas técnicas experimentales de caracterización.

El presente proyecto se centra en el análisis de la microestructura de las diferentes fracciones de cada copolímero seleccionado ya que como se ha indicado, ésta influye en el comportamiento del polímero en cuanto a sus propiedades físicas se refiere.

En los siguientes apartados se exponen los resultados obtenidos en los distintos análisis de las fracciones de los copolímeros seleccionados:

- **P1:** copolímero de etileno/propileno con 6,5% de etileno y 292,6 Kg/mol de peso molecular.
- **P2:** copolímero de etileno/propileno con 8,5% de etileno y 852,8 Kg/mol de peso molecular.
- **P3:** copolímero de etileno/propileno con 15,5% de etileno y 237,4 Kg/mol de peso molecular.

5.1. Fraccionamiento de los polímeros por composición

Cada uno de los tres copolímeros elegidos se fracciona en función de la cristalinidad para eliminar la fracción soluble. Para ello ha sido necesario realizar un estudio previo mediante un análisis TREF (técnica que se ha explicado con detalle en el apartado 4.2.2 del procedimiento experimental) de P1, P2 y P3, con el fin de determinar las temperaturas de corte entre la fracción soluble, que se corresponde con la fase elastómera de estos copolímeros, denominada fase EPR, así como con la fase atáctica del polipropileno, y la fracción no soluble, que se corresponde con la matriz de propileno isotáctico, además puede contener polietileno cristalino y otras familias etileno/propileno de distinta cristalinidad.

Las temperaturas determinadas mediante este análisis serán las que se establezcan en el fraccionamiento, de tal forma que se obtendrán por separado la fracción soluble y la fracción no soluble, ya que será esta última el objeto de estudio del presente proyecto.

En la **Figura 5.1** se muestran los TREF obtenidos de cada copolímero:

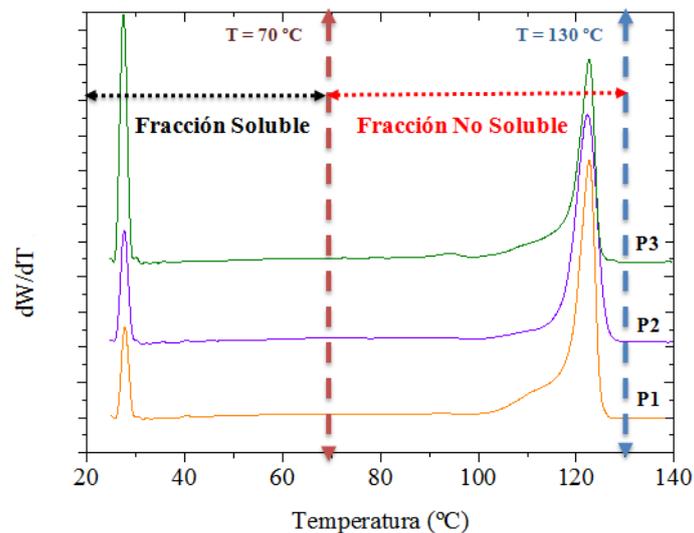


Figura 5.1. Estudio previo TREF de cada copolímero

Como se observa en la **Figura 5.1**, para los tres copolímeros, P1, P2 y P3, el intervalo de temperaturas en el que se encuentra contenida la fase soluble es de 20 °C a 70 °C. Mientras que el intervalo de temperaturas en el que se encuentra contenida la fase no soluble es de 70 °C a 130 °C.

Por lo que para realizar el fraccionamiento por composición se considera el polímero que se encuentra entre las temperaturas de 70 °C y 130 °C, de tal forma que hasta la temperatura de 70 °C

eluirá primero la fracción soluble mientras que la fracción con una solubilidad menor lo hará a partir de esta temperatura y hasta 130 °C.

A continuación se realiza el fraccionamiento por composición de los copolímeros, basado en la diferencia de cristalinidad entre las fracciones soluble y no soluble, para las temperaturas señaladas en la **Figura 5.1**. Este procedimiento se ha llevado a cabo tal y como se explicó en el punto 4.2.1.1 del procedimiento experimental.

En la **Tabla 5.1** se recogen los porcentajes en peso de las fracciones solubles de cada polímero.

Tabla 5.1. Porcentaje en peso de fracción soluble de cada copolímero

Polímero	m inicial (mg)	m Fracc. Soluble (mg)	m Fracc. No soluble (mg)	m Total obtenida (mg)	% error	% Fracc. Soluble
P1	1503	192	1276	1468	2,33	13,08
P2	1505	195	1283	1478	1,79	13,19
P3	1000	277	703	980	2,00	28,27

Como se observa en los datos de la tabla anterior, el mayor porcentaje de fracción soluble se obtiene para P3. Esto se puede explicar teniendo en cuenta la estructura de este tipo de copolímeros, que como se ha señalado en el apartado 2.3.2 de la introducción, están formados por una matriz de polipropileno isotáctico (fracción no soluble) de elevada cristalinidad y una fase dispersa en la misma que está formada por copolímero etileno/propileno elastómero, fase EPR, que constituye la fracción soluble y de menor cristalinidad. Además la fracción soluble contiene el polipropileno atáctico, que como se ha señalado en el 2.3.1 de la introducción, es amorfo y por tanto poco cristalino.

Teniendo en cuenta que P3 posee un 15,5% de etileno, cabe esperar que la fracción soluble sea mayor en el mismo con respecto a P1 y P2. En cambio entre P1 y P2, apenas hay diferencia, ya que el porcentaje de etileno en muestra inicial es muy parecido, con un 2% de diferencia.

5.2. Fraccionamiento de los polímeros por pesos moleculares

A continuación y tras eliminar la fracción soluble de los copolímeros, se procedió a fraccionar el polímero más cristalino (fase no soluble) de cada muestra en función de su peso molecular, tal y como se detalló en el punto 4.2.1.2 del procedimiento experimental.

En la **Figura 5.2** se muestra una relación de los porcentajes en peso de cada una de las fracciones obtenidas para cada copolímero estudiado.

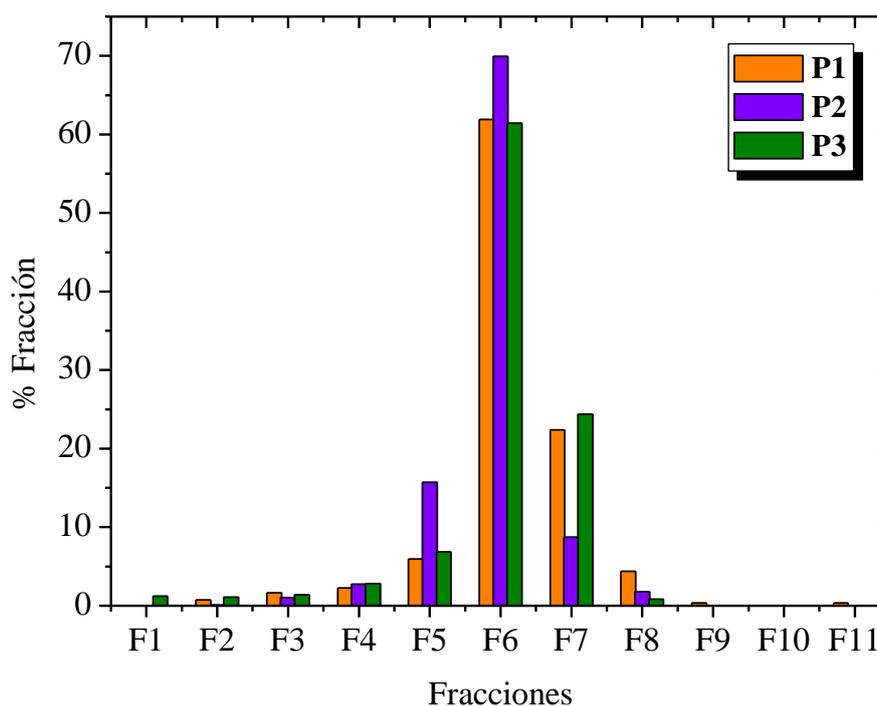


Figura 5.2. Relación de fracciones de los copolímeros P1, P2 y P3

Si se establece una comparación, atendiendo a los resultados representados en el **Figura 5.2**, entre las tres muestras, se puede apreciar que tanto para P1, P2 y P3, la fracción mayoritaria es F6, siendo superior para P2. Por otro lado, se observa que para P1 y P3 la siguiente fracción que contiene mayor cantidad es la F7, siendo ésta menor para P2. Sin embargo, sucede lo contrario con las fracciones F5, que es superior para P2, pero inferiores para P1 y P3. Para los tres copolímeros, se obtiene similar cantidad de fracciones F3 y F4. En cambio de la fracción F8, se obtiene más cantidad para P1, menor cantidad para P2 y apenas cantidad para P3.

Si se atiende a las cantidades obtenidas de cada fracción, se observa una cierta similitud entre P1 y P3 con respecto a P2, por lo que cabría pensar que el peso molecular del copolímero de partida estuviera relacionado con la distribución de porcentajes en peso de las fracciones, ya que P2 es el

copolímero cuyo peso molecular es mayor frente a los de P1 y P3, que por el contrario son similares entre ellos.

Conociendo la composición de partida de los copolímeros se puede predecir que F6 se debería corresponder con la fracción que contiene la mayor parte de polipropileno, ya que los copolímeros estudiados presentan éste en mayor porcentaje, pues como se ha comentado previamente, es el monómero que constituye la matriz de todos ellos mientras que el etileno es el comonómero que se encuentra en menor proporción.

Por otro lado, se observa que hay fracciones de las cuales apenas se ha obtenido cantidad. Éstas son F1, F2, F3, F9, F10 y F11, por lo que se prescindirá de ellas en los posteriores análisis. El motivo es que las técnicas de caracterización empleadas requieren de una determinada cantidad de muestra que no es posible conseguir durante el fraccionamiento, ya que la mayor cantidad de copolímero se obtiene para el resto de las fracciones. Por lo tanto, el presente apartado de resultados se centrará en el estudio de las fracciones F4, F5, F6, F7 y F8.

5.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Una vez fraccionado el copolímero en función del peso molecular, se ha realizado a cada fracción un análisis empleando la técnica GPC, con el objetivo de estudiar como contribuye el peso molecular de cada fracción al peso molecular promedio de la muestra sin fraccionar.

En la **Figura 5.3** se muestran las gráficas con las correspondientes distribuciones de pesos moleculares de las fracciones obtenidas de los copolímeros P1, P2 y P3.

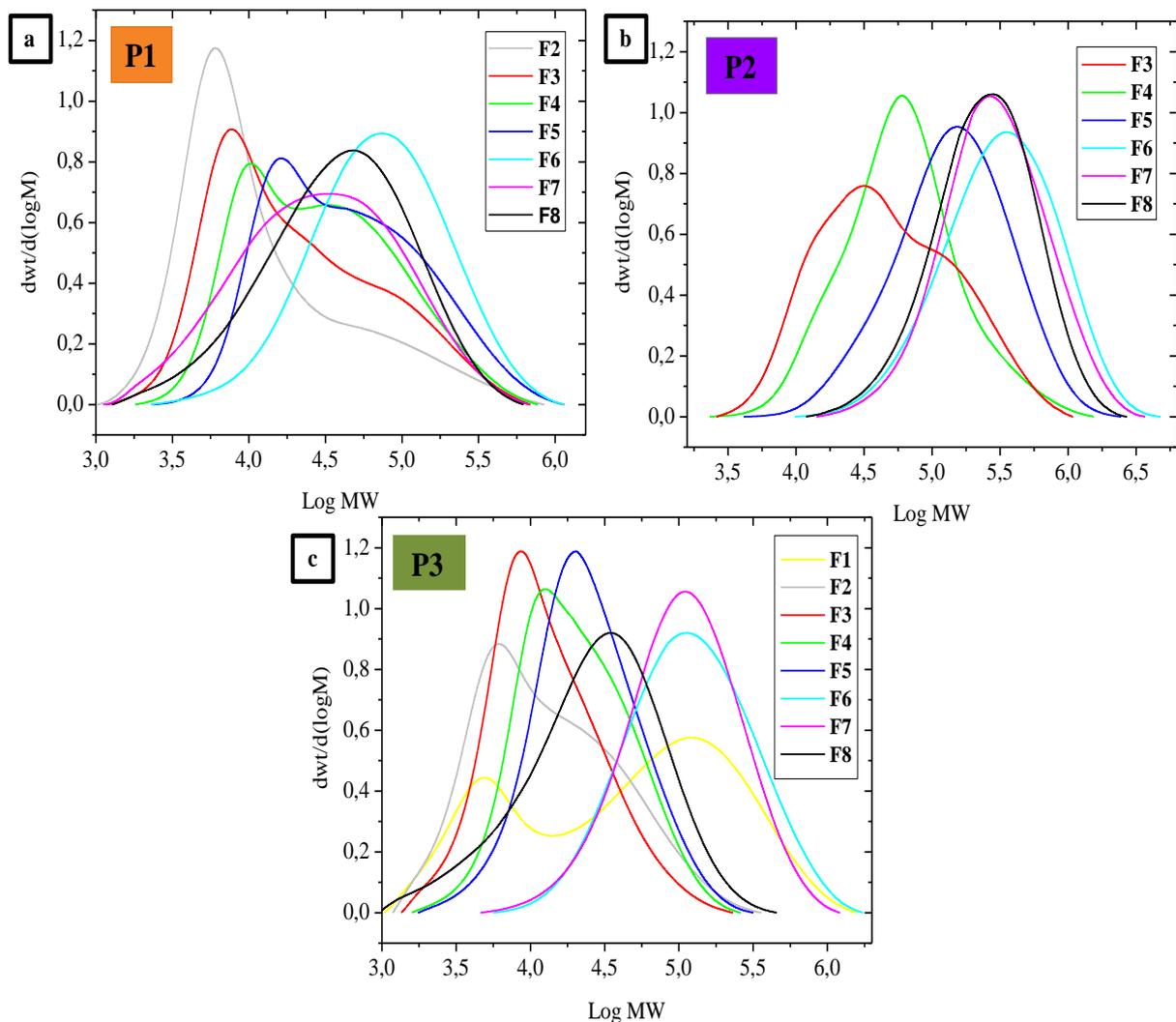


Figura 5.3. Distribución de pesos moleculares por fracciones: a) P1, b) P2, c) P3

Si se atiende a la distribución de pesos moleculares en los tres copolímeros, P1, P2 y P3, se observa que en todos ellos hay curvas de distribución unimodales, con un único máximo y curvas bimodales, con dos máximos. La diferencia entre ambos tipos de curvas radica en que en el caso de las curvas unimodales existe una única o varias contribuciones al peso molecular de la fracción pero de

peso molecular muy similar, mientras que en las curvas bimodales existen dos contribuciones de pesos moleculares muy distintos.

A la vista de las tres gráficas, se observa que la curva que presenta una mayor bimodalidad es la fracción F1 de P3 (c). Probablemente F1 sea parte de la fracción soluble no eliminada durante el fraccionamiento por composición. La fracción soluble, como ya se ha explicado en el apartado 5.1, está formada por copolímero etileno/propileno elastómero (fase EPR) y polipropileno atáctico. La bimodalidad que presenta esta curva, F1, se debe a la contribución de dos pesos moleculares muy diferentes, por tanto cabe esperar que uno de los hombros que presenta se deba a la contribución del polipropileno atáctico y otro a la fase EPR. Como se ha indicado en la introducción, el polipropileno atáctico es amorfo y de bajo peso molecular, por lo que se corresponde con el primer hombro de la curva de F1. De tal forma que el segundo hombro de la curva de F1 se debe a la fase EPR, lo que implica que esta fase posea posiblemente un elevado peso molecular, tal y como se muestra en la **Figura 5.3 (c)**.

En cuanto al resto de curvas bimodales, se observa que existe un hombro a elevados pesos moleculares que va ganando intensidad al pasar de las fracciones de F2 hasta F5. En el caso de F6, F7 y F8 de los tres copolímeros, las curvas de distribución de pesos moleculares son unimodales.

A continuación se adjunta una tabla, **Tabla 5.2**, en la que se recogen los pesos moleculares promedio e índices de polidispersidad (IP) obtenidos durante el análisis con el fin de establecer comparaciones entre unas fracciones y otras, atendiendo a los valores de los parámetros indicados así como a la forma que presentan las curvas de distribución representadas en la **Figura 5.3**.

Tabla 5.2. Pesos moleculares promedios en peso (Mw) y en número (Mn) e índices de polidispersidad de las fracciones de P1, P2 y P3

	P1			P2			P3		
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn (IP)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn (IP)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn (IP)
F1	--	--	--	--	--	--	11982	120735	10,08
F2	7276	33067	4,54	--	--	--	7909	24097	3,05
F3	11163	45120	4,04	26421	88923	3,37	8972	18567	2,07
F4	17024	55932	3,29	37899	96671	2,55	14116	28372	2,01
F5	25074	81958	3,27	85940	213491	2,48	17226	33172	1,93
F6	42867	112617	2,63	195008	476875	2,44	75578	181876	2,41
F7	14705	55184	3,75	186990	408324	2,18	70627	150015	2,12
F8	20404	63480	3,11	163954	332642	2,03	14003	42539	3,04

En función de los resultados de M_n y M_w de la **Tabla 5.2** y de las curvas de la **Figura 5.3**, se observa que los pesos moleculares de las fracciones van aumentando progresivamente. Esta tendencia se cumple de las fracciones F2 hasta las F6, disminuyendo en el caso de F7 y F8.

Como se ha señalado en el apartado 4.2.1.2 del procedimiento experimental, el fundamento del fraccionamiento por pesos moleculares se basa en la distribución de los mismos, obteniendo las fracciones de menor peso molecular en primer lugar y las fracciones de mayor peso molecular en último lugar. Atendiendo a lo anterior, cabría esperar que las fracciones F7 y F8 tuviesen mayor peso molecular que F6. La explicación a esta desviación se podrá realizar más adelante en base a otros análisis realizados.

Además no se incluye F1 de P3 en la tendencia explicada de pesos moleculares, ya que como se ha señalado con anterioridad, se trata posiblemente de fracción soluble, por tanto es de esperar el peso molecular tan alto que presenta si se tiene en cuenta el elevado contenido de fase EPR que posee y el probablemente elevado peso molecular de la misma.

A continuación se puede analizar también la anchura de las curvas. Ésta está relacionada con el índice de polidispersidad (IP). Las poliolefinas sintetizadas con catalizadores Ziegler-Natta convencionales, como es el caso de los tres polímeros de estudio en el presente proyecto, suelen poseer un índice de polidispersidad superior a 2. Éstas se caracterizan por tener distribuciones de pesos moleculares anchas debido a que estos catalizadores poseen varios tipos de centros activos.

Si se atiende a los valores de IP de la **Tabla 5.2** y a las curvas de distribución de la **Figura 5.3** anterior, observamos que esto sucede así. De tal forma que un IP elevado indica un aumento en la dispersión en los tamaños de moléculas haciéndose más ancha la campana gaussiana, es decir, la contribución al peso molecular promedio de la muestra proviene de numerosas cadenas de diferente peso molecular, mientras que las curvas más estrechas se corresponden con fracciones en las que el peso molecular se corresponde con cadenas de polímero de similar peso molecular.

En la **Figura 5.4** se muestra una relación entre los valores de pesos moleculares promedios en número para cada una de las fracciones, con el fin de comparar las tres muestras.

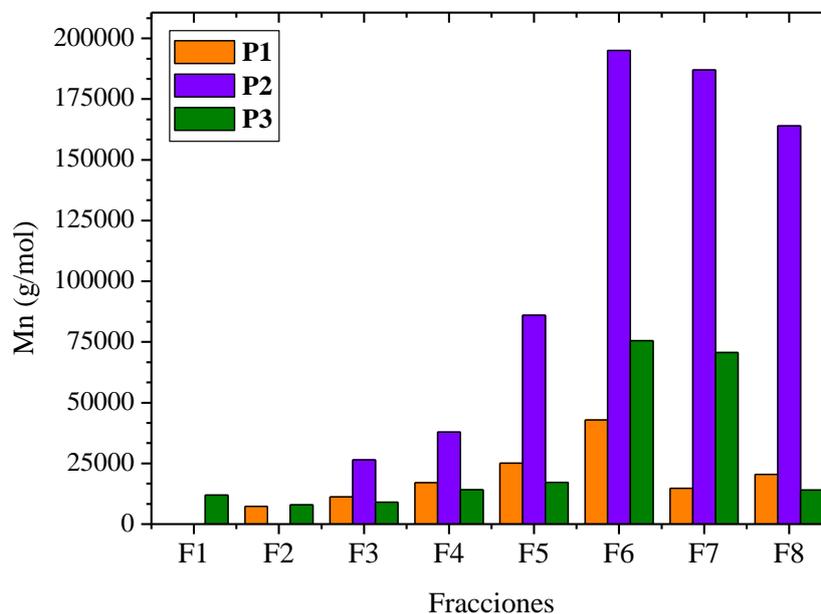


Figura 5.4. Pesos moleculares en número de las distintas fracciones obtenidas para cada copolímero

Si se analiza la **Figura 5.4**, se observa que, como ya se indicó previamente, a medida que aumenta el número de fracciones desde F2 hasta F6, aumenta el peso molecular. Además se puede observar que a mayor peso molecular promedio de la muestra de partida, mayor es la contribución del peso molecular en número de todas las fracciones obtenidas, como es el caso de P2 cuyo peso molecular es superior al de P1 y P3.

Por otro lado y atendiendo de nuevo a las diferencias entre muestras, se observa en la **Figura 5.3** que las curvas de la mayoría de las fracciones de P2 presentan unimodalidad en comparación con las fracciones de P1 y P3. Esto puede ser debido al procedimiento de síntesis que se ha llevado a cabo para la producción del copolímero.

No obstante, las variables estudiadas en este apartado, como son el peso molecular promedio de cada fracción y el índice de polidispersidad de cada una de ellas, están relacionadas con la estructura interna de las fracciones. Por ello es necesario realizar un estudio de las distintas fracciones de los tres copolímeros, con el fin de determinar la existencia o no de distintas familias intermedias y establecer la relación en cuanto a la contribución al peso molecular de la fracción y como consecuencia al peso molecular de la muestra.

5.4. Análisis TREF de las fracciones

Para poder explicar con más detalle cada una de las fracciones, se ha realizado un análisis TREF. El objetivo es el estudio de la heterogeneidad en la distribución del comonomero en las fracciones a través de un estudio del intervalo de cristalinidad del mismo.

Como ya se ha señalado en el apartado 4.2.2 del procedimiento experimental, la técnica TREF se basa en la diferencia de cristalinidad de las cadenas que contribuyen en cada fracción. De tal forma que la relación entre la temperatura de elución y la cristalinidad resulta proporcional, es decir, las fracciones con menor cristalinidad eluyen en primer lugar a temperaturas más bajas, mientras que las fracciones más cristalinas eluyen a temperaturas mayores, obteniendo al final del procedimiento la fracción más cristalina. [12]

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en bibliografía [12], se sabe que el polipropileno atáctico posee una estructura molecular desorganizada y por tanto no cristaliza, de tal forma que será el primero en eluir ya que es soluble incluso a temperatura ambiente en los disolventes de uso común.

La fase EPR, contenida en la fracción soluble, también posee una baja cristalinidad, por lo que junto con el propileno atáctico eluirá en primer lugar.

Por otro lado, el polietileno eluye a temperaturas superiores que el propileno atáctico y la fase EPR, debido a que posee una mayor cristalinidad, por lo que eluye en segundo lugar. Además, se pueden encontrar cadenas de polietileno en bloque más o menos cristalinas, por lo que la temperatura de elución será mayor o menor respectivamente.

Por último, el polipropileno isotáctico es más cristalino que los anteriores indicados, por lo que eluye a temperaturas más altas incluso que el polietileno. No obstante, el grado de isotacticidad del polipropileno isotáctico es un parámetro significativo, ya que un valor de isotacticidad elevado implica un mayor grado de cristalinidad. Esto influye por tanto en la temperatura de elución de la fracción.

En la **Figura 5.5** se muestran los perfiles de distribución de composición química obtenidos por TREF de los tres polímeros estudiados.

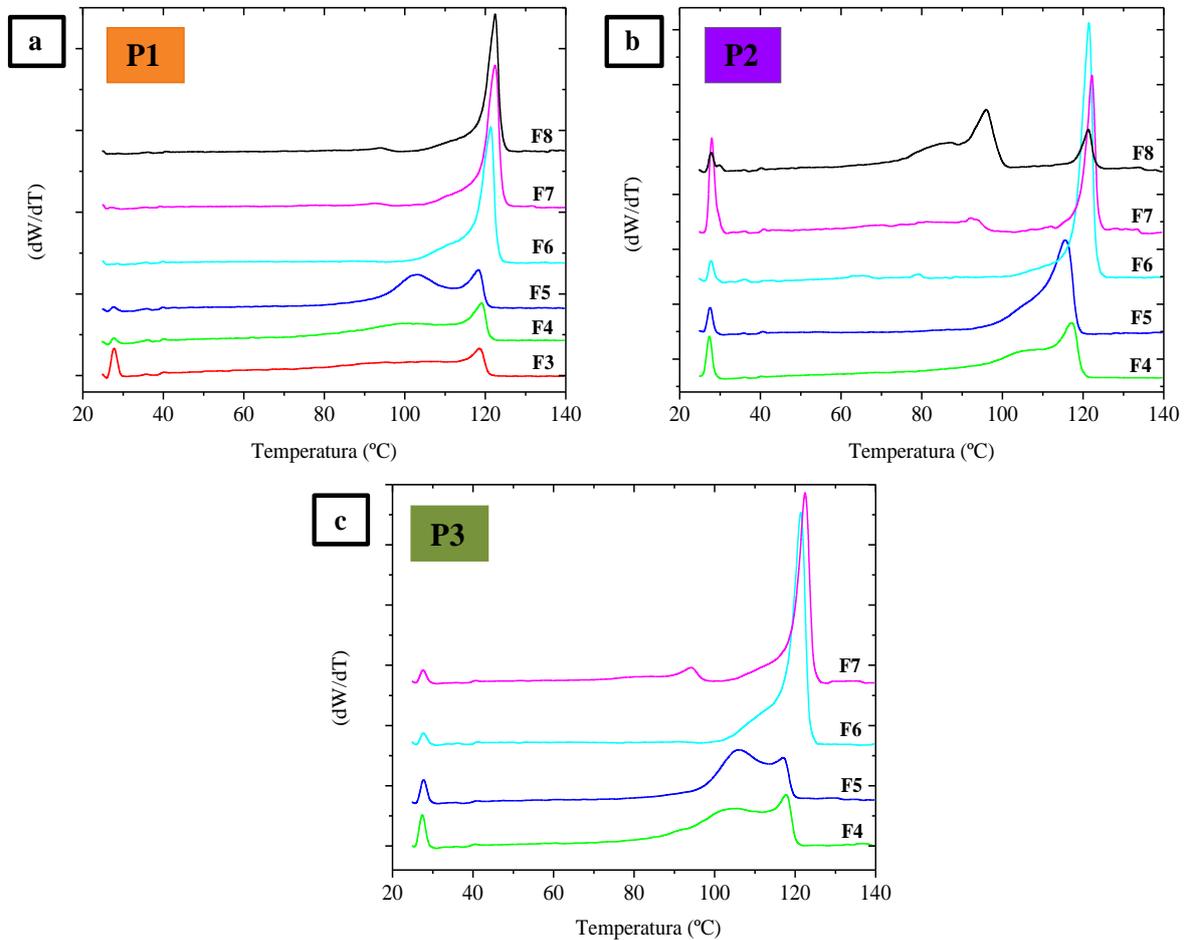


Figura 5.5. Perfil de distribución de composición química obtenido por TREF de los polímeros
 a) P1, b) P2, c) P3

A continuación en la **Tabla 5.3** se muestran las temperaturas de elución de los picos obtenidos para cada fracción de los perfiles anteriores.

Tabla 5.3. Distribución de temperaturas de elución de los picos de las fracciones durante el análisis TREF

	Temperatura (°C)					
	F3	F4	F5	F6	F7	F8
P1	118,72	101,47 / 118,94	103,03 / 118,23	121,37	92,74 / 122,33	93,85 / 122,57
P2	--	106,30 / 117,28	115,58	121,62	92,39 / 122,08	96,04 / 121,37
P3	--	105,21 / 117,49	105,92 / 117,032	121,37	94,10 / 122,33	--

De los perfiles de distribución representados en la **Figura 5.5**, se puede estimar, y en algunos casos determinar, las familias de polímero que forman la estructura química de cada una de las fracciones así como la cantidad obtenida de cada una de ellas, basándose en los resultados consultados en bibliografía. [10] Para ello se tendrán en cuenta los picos, la intensidad de los mismos y las temperaturas de elución en las que aparecen.

En primer lugar se puede apreciar en algunas de las fracciones de las tres muestras, un pico a una temperatura de 25 °C aproximadamente. Este pico se podría corresponder con la fracción soluble. El hecho de que todavía haya algunas fracciones que contengan dicha fracción puede ser debido a la presencia de diferentes familias de polímeros de elevada solubilidad teniendo en cuenta un cambio en la composición de partida por encima del intervalo de temperaturas en el que se encuentra contenida la fase soluble. Esta fracción soluble, como ya se ha comentado en el punto 5.1, está formada por un copolímero etileno/propileno elástomero, fase EPR, y por el polipropileno atáctico.

Si se analiza con detalle la curva correspondiente a la distribución del peso molecular de F1 obtenida en la **Figura 5.3 (c)**, se observa que ésta presenta una bimodalidad con dos contribuciones de pesos moleculares muy diferentes, que atendiendo a lo anteriormente explicado se corresponde con la contribución por un lado de la fase EPR, obtenida en el reactor de lecho fluidizado durante el procedimiento de polimerización y la contribución del polipropileno atáctico, obtenido en el reactor tipo “loop” al sintetizarse la matriz de iPP, por otro.

En el intervalo de temperaturas de 30 a 90 °C, se observa un hombro muy ancho para algunas fracciones, probablemente debido a la presencia de familias de polímeros de etileno/propileno de distinta cristalinidad, de tal forma que las más cristalinas eluyen a temperaturas superiores. Esto se observa para las fracciones F3 y F4 de P1, tal y como se muestra en la **Figura 5.5 (a)**. No obstante este hombro es más intenso para F4 que para F3, lo que indica que la fracción F4 en este caso posee cadenas de etileno/propileno más cristalinas en mayor cuantía respecto F3.

Entre 100 y 106 °C se observa un pico para las fracciones F5 de los polímeros P1 y P3 y para F4 de P3. Este pico se debe probablemente a la presencia del polietileno en bloque. En la fracción F5 de P2, aunque no se observa un pico tan evidente como para P1 y P3, sí que se puede observar un hombro, que también estaría relacionado con la presencia del polietileno en bloque en la fracción.

Por otro lado, si se observa la fracción F4 de P2, se aprecia un pico de pequeña intensidad y con una distribución del mismo muy ancha, lo que se podría corresponder con una mezcla de polietileno en bloque y familias de etileno/propileno de diferente cristalinidad.

En las fracciones F7 y F8, se observa un pico a una temperatura de elución aproximada de 95 °C, según datos de la **Tabla 5.3**. Probablemente estos picos se deban a cadenas de polietileno en

bloque de menor cristalinidad que el polietileno en bloque presente en las fracciones F5, ya que en este caso la temperatura de elución es inferior.

Cabe indicar, que para la F7 de P2 se observa un ligero hombro previo al pico de 92,39 °C (Tabla 5.3). Es probable que la naturaleza química de este hombro se deba a familias de etileno/propileno de diferente cristalinidad.

Por otro lado en todas las fracciones se observa que para las temperaturas más elevadas, en torno a una temperatura de 120 °C, aparece un pico que se corresponde con el polipropileno isotáctico, ya que se trata del polímero en mayor proporción que conforma la matriz de este tipo de copolímeros, por lo que es de esperar que aparezca en todas las fracciones.

Por último se observa que desde las fracciones más bajas hasta la F8, la temperatura de elución aumenta para este pico (para una temperatura aproximada de 120 °C). El motivo de este aumento se puede explicar atendiendo al grado de isotacticidad del polipropileno isotáctico, siendo éste más cristalino cuanto mayor es el grado de isotacticidad.

A continuación se estudiarán las fracciones por separado, con el fin de comparar la estructura de cada fracción y establecer la comparativa entre los copolímeros de partida.

En las Figuras 5.6 y 5.7 se muestran las distribuciones de composiciones químicas obtenidas por TREF para las fracciones F4 y F5, F6 respectivamente.

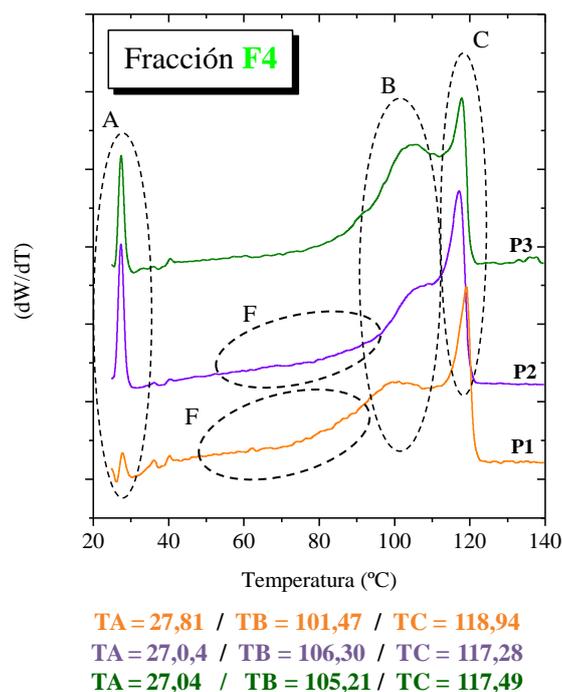


Figura 5.6. Distribuciones de las composiciones químicas de la fracción F4 obtenidas por TREF

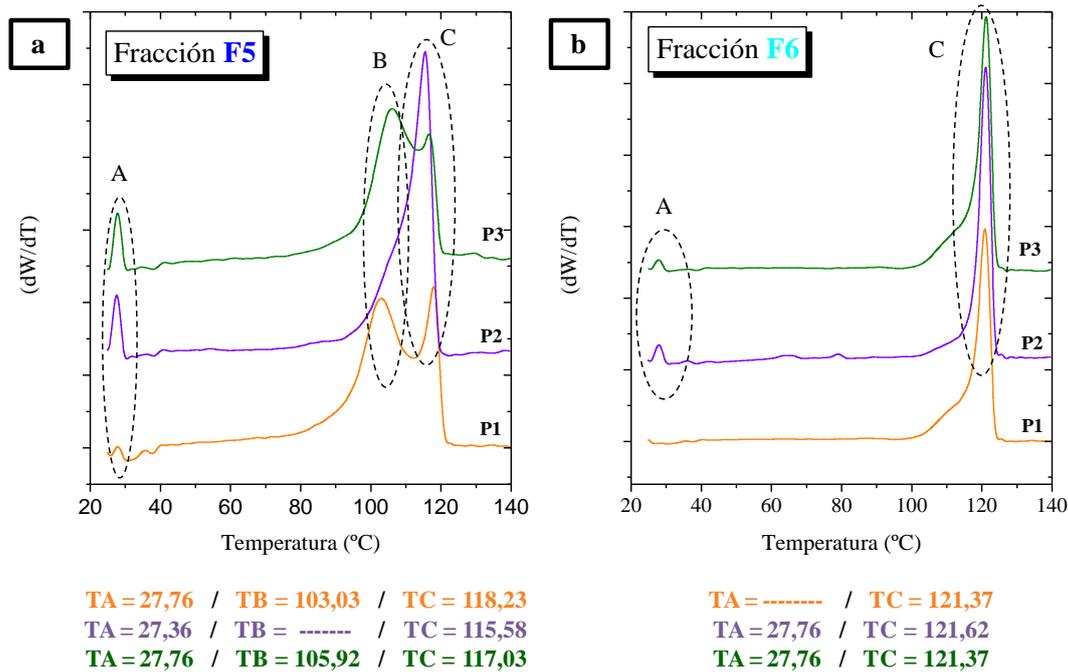


Figura 5.7. Distribución de las composiciones químicas de las fracciones obtenidas por TREF
 a) F5, b) F6

Si se atiende a los resultados de la **Figura 5.6** de las fracciones F4, se observa que a una temperatura de 28 °C aproximadamente, aparece para los tres copolímeros, P1, P2 y P3, un pico denominado A. Que según lo descrito anteriormente, se corresponde con la parte soluble de la fracción: PP atáctico y fase EPR. La intensidad del pico es inferior para P1 respecto a P2 y P3.

Por otro lado se puede detectar un hombro denominado F en P1 y P2, éste se corresponde con varias cadenas de etileno/propileno de diferente cristalinidad. En el caso de las tres muestras, se observa un pico denominado B, debido únicamente al polietileno en bloque. No obstante el pico B de P1, se encuentra desplazado a una temperatura inferior, 101,47 °C según datos de la **Tabla 5.3**, respecto a P2 y P3, probablemente debido a familias de polietileno en bloque de menor cristalinidad..

Para las tres muestras se observa el pico C, a una temperatura aproximada de 118 °C, que se corresponde con el PP isotáctico. Los tres picos presentan similar intensidad de pico, siendo algo inferior para P3, y aparecen a similar temperatura de elución, como se puede observar en la **Tabla 5.3**, por lo que cabe esperar que el polipropileno isotáctico de las tres muestras posea el mismo grado de isotacticidad.

Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, un elevado IP indica que la contribución al peso molecular de la fracción proviene de numerosas cadenas de polímero con pesos moleculares muy diferentes. Si se establece una relación entre la distribución de las distintas familias que forman las

fracciones F4 con los valores de polidispersidad indicados en la **Tabla 5.2**, se observa que las F4 de los tres copolímeros presentan un elevado IP ya que como se mostraba en la **Figura 5.3** las curvas de su distribución de peso molecular promedio eran bimodales. Esta bimodalidad se puede explicar atendiendo a la heterogeneidad que presentan en los perfiles de distribución química TREF de la **Figura 5.6**, lo que indicaría que los distintos picos y hombros que se observan en TREF para las F4 presentan pesos moleculares muy distintos.

Si se atiende además a la intensidad del pico B de la F4 de P3, se observa que es esta fracción la que mayor contenido en etileno posee, lo implica que la contribución al peso molecular de la muestra de partida sea inferior (ver valores en **Tabla 5.2**) respecto a P1, que es con el polímero que puede compararse ya que los pesos moleculares iniciales son de similar magnitud.

A continuación se analizan las diferencias o similitudes entre las fracciones F5 de la **Figura 5.7 (a)**. En los tres copolímeros, se observan tres picos diferenciados, A, B y C. Como ya se ha explicado para F4, A se corresponde con la fracción soluble, B al polietileno en bloque y C al PP isotáctico. En el caso de P1 apenas se obtiene A, mientras que para P2 y P3 se observa un pico muy intenso lo que indica que hay cantidad importante de fracción soluble.

Las diferencias se aprecian tanto en el pico B como en C. En el caso de B, éste pico es más intenso para P3 que para P1, ya que en P2 solo se detecta un hombro. El hecho de que P3 presente un pico de mayor intensidad de polietileno en bloque implicaría que esta fracción tuviese mayor cantidad de etileno, lo cual influiría en el peso molecular de la fracción, haciendo que éste disminuyese. Si se observan los resultados de Mn de la **Tabla 5.2** para estas fracciones, se observa que es precisamente F5 de P3 la fracción cuyo peso molecular es inferior.

Si se observan las distribuciones de composición química correspondientes a las fracciones F6 de la gráfica **(b)** de la **Figura 5.7**, se observa un pico A de poca intensidad a una temperatura aproximada de 25 °C para P2 y P3, que puede resultar despreciable frente a la cantidad que se obtiene de PP isotáctico (pico C), a la vista de la intensidad de estos picos para las tres fracciones. Al peso molecular de la fracción por tanto contribuye únicamente el PP isotáctico para los tres copolímeros, hecho que se refleja en los valores de Mn y Mw de la **Tabla 5.2**, en los que se observa que es para estas fracciones para las que se obtiene un mayor peso molecular promedio tanto en número como en peso. No obstante el peso molecular mayor se obtiene para F6 de P2, hecho que puede explicarse teniendo en cuenta el peso molecular del polímero de partida.

A continuación en la **Figura 5.8** se muestran las distribuciones de composiciones químicas obtenidas por TREF para las fracciones F7 y F8.

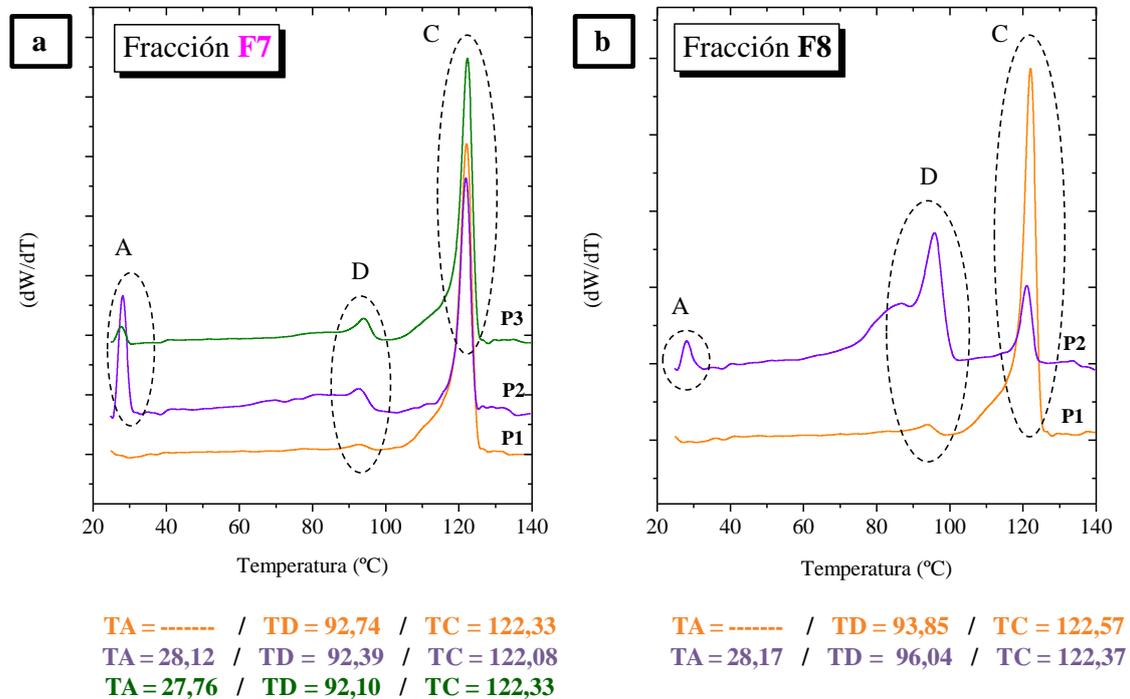


Figura 5.8. Distribución de las composiciones químicas de las fracciones obtenidas por TREF
a) F7, b) F8

Si se observan ahora las fracciones F7 de la **Figura 5.8 (a)**, se aprecian diferencias muy significativas entre los tres copolímeros. En primer lugar en cuanto al contenido de fracción soluble (pico A) a una temperatura aproximada de 25 °C. Ésta se obtiene en gran cantidad para P2 y menor cantidad para P3.

Por otro lado, se observa que a una temperatura en torno a 95 °C, los tres copolímeros presentan un pico, denominado D, que se corresponde con polietileno en bloque. Además en F7 de P2, se observa un hombro de poca intensidad en el intervalo de temperaturas de 40 a 90 °C, debido probablemente a familias de copolímero etileno/propileno de diferente cristalinidad.

Finalmente para los tres polímeros, se observa a una temperatura próxima a 122 °C un intenso pico (pico C), que se corresponde con el polipropileno isotáctico.

Para poder establecer una comparativa en cuanto a pesos moleculares de las fracciones se refiere, se tendrán en cuenta P1 y P3, ya que sus pesos moleculares de partida son similares entre sí. A la vista de la gráfica (a) de la **Figura 5.8**, se observa que el pico de mayor intensidad de polietileno en bloque se corresponde con P3, por lo que debería ser esta fracción la que menor peso molecular

tuviera respecto a P1. A la vista de los resultados mostrados en la **Tabla 5.2**, se observa que esto no sucede de esta forma, probablemente debido al pico de fracción soluble que contiene F7 de P3, ya que como se ha señalado con anterioridad es probable que la fase EPR posea elevado peso molecular y por tanto implique un aumento el peso molecular promedio de la fracción.

En cuanto a las fracciones F8 (**Figura 5.8 (b)**), se observa que para P1 se obtienen dos picos, el D debido al polietileno en bloque y el C al PP isotáctico. En cambio para P2 se obtiene un pico D de mayor intensidad, un pico C de menor intensidad que P1 y algo de fracción soluble (pico A). No se puede establecer relación en cuanto a la contribución de las fracciones al peso molecular promedio de la muestra ya que los copolímeros de partida son de muy distinto peso molecular entre ellos.

Como se indica en el apartado 5.3, correspondiente al análisis de GPC, las fracciones F7 y F8 deberían tener un peso molecular superior que F6, teniendo en cuenta el fundamento del fraccionamiento por pesos moleculares descrito en el apartado 4.2.1.2 del procedimiento experimental. La explicación que se ha encontrado a tal desviación podría deberse a un error por parte del equipo, ya que según los datos de la **Tabla 4.4** del procedimiento experimental, según aumenta el número de fracciones disminuye el agente precipitante y aumenta la cantidad de disolvente, por lo que las familias de polímeros no precipitadas en fracciones anteriores, son arrastradas y disueltas por el xileno en estas dos últimas fracciones, F7 y F8.

5.5. Resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -RMN)

A continuación se determina cuál es realmente la estructura de las distintas familias y la distribución del comonomero en las mismas, así como la cantidad de etileno contenida en cada fracción. Este análisis es importante, ya que el contenido de etileno en la fracción está relacionado directamente con el peso molecular de la misma.

El uso de la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) permite describir las microestructuras de los materiales así como la cantidad de comonomero insertada en los polímeros. La microestructura de los polímeros se obtiene a partir de un análisis configuracional a través de distintas secuencias: diadas, triadas, tetradadas, pentadas, etc... [17]. Para los copolímeros estudiados en este proyecto se ha empleado el análisis de triadas. La metodología para determinar los porcentajes de cada una de las triadas se explicó con detalle en el apartado 4.2.5 del procedimiento experimental.

A continuación se muestran los resultados del análisis para las fracciones más representativas, ya que éstas agrupan los distintos picos, y por tanto las distintas familias de polímeros que aparecen en

los perfiles de composición química por TREF, mediante un análisis por resonancia magnética nuclear. Las fracciones que se han considerado para el siguiente análisis han sido las F5 y F7 de cada copolímero.

En la **Tabla 5.4** se disponen de los datos de las secuencias de triada para las fracciones F5 y F7. Las composiciones de las distintas triadas están normalizadas, siendo el sumatorio 100%.

Tabla 5.4. Distribución de secuencias de triadas para las fracciones F5 y F7 de P1, P2 y P3

Fracción	EEE	PEE	PEP	EPE	PPE	PPP	ETILENO
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
P1-F5	3,85	---	---	---	---	96,15	3,85
P2-F5	1,96	---	---	---	---	98,04	1,96
P3-F5	4,76	---	---	---	---	95,24	4,76
P1-F7	0,99	---	---	---	---	99,01	0,99
P2-F7	1,44	1,13	0,43	0,58	0,7	95,72	3,00
P3-F7	1,77	---	---	---	---	98,23	1,77

Los copolímeros en bloque se caracterizan porque los monómeros se disponen en forma de bloques apareciendo zonas predominantes de propileno y otras de etileno. Teniendo en cuenta los resultados de la **Tabla 5.4** se puede decir que la fase mayoritaria en todas las fracciones es polipropileno como indica el alto contenido de triada PPP que se corresponde con la matriz de estos materiales. La triada EEE es la más abundante después de la PPP. Esta triada está relacionada con el porcentaje de etileno en bloque, mientras que las PEE y PEP están relacionadas con el contenido de etileno en la fase elastomérica.

No obstante, en la fracción F7 de P2, se distinguen cantidades en menor proporción de las triadas PEE, PEP, EPE, PPE que proporcionan información sobre el hecho de que existan distintas familias de etileno/propileno de diferente estructura y con distintos grados de cristalinidad.

Si se analizan las fracciones F5, se observa que los porcentajes de EEE de la **Tabla 5.4** se corresponde con lo que se observaba en la **Figura 5.7 (a)**, ya que el pico B de mayor intensidad se corresponde con P3 y es éste el que posee mayor porcentaje de EEE. El siguiente pico en intensidad es para P1, siendo éste el siguiente que posee un mayor porcentaje de triada EEE. Por último en P2 se observaba en la distribución química por TREF un hombro, hecho que se corrobora con el pequeño porcentaje de EEE obtenido para esta fracción.

El hecho de que F5 de P3 posea mayor porcentaje de EEE, implica un menor peso molecular de la fracción respecto a P1 (copolímeros de partida con similar peso molecular) como se aprecia en

los valores de Mn de la **Tabla 5.2**. Lo que implica que a mayor porcentaje inicial de etileno en el copolímero inicial, mayor porcentaje de EEE en las fracciones F5 y por tanto menor peso molecular de las mismas.

Si se observan los valores de porcentaje de la triada PPP de la **Tabla 5.4** para F5, se aprecia que para P2 se obtiene la mayor cantidad de polipropileno isotáctico, menor para P1 y algo menos para P3. Esto se corresponde con los picos que se han visto en la **Figura 5.7 (a)**, en la que el pico de mayor intensidad se corresponde para P2, el de inferior intensidad para P1 y el de menor intensidad para P3.

Si se atiende ahora a las fracciones F7, se observa que para P1 se obtiene una cantidad muy pequeña de porcentaje de EEE, lo cual se corresponde con el pico D de baja intensidad que se aprecia en la curva de distribución química para P1 de la **Figura 5.8 (a)**. Por otro lado, a la vista de la **Tabla 5.4**, se observa que para P3 se obtiene el mayor porcentaje de la triada EEE, hecho que corresponde con el pico D más intenso que aparece en P3 de la **Figura 5.8 (a)**. Finalmente, se observa que P2 posee un porcentaje similar pero inferior de EEE respecto a P3, lo que implica un pico D de la fracción de menor intensidad.

Si se atiende a continuación al porcentaje de EEE en F7, teniendo en cuenta P1 y P2, se podría esperar que la fracción F7 de P3 tuviese menor peso molecular que F7 de P1. Si se observan los valores correspondientes de Mn de la **Tabla 5.2** para ambas fracciones, se observa que esto no sucede así. El hecho de que F7 de P3, presente un mayor peso molecular de la fracción a pesar de contener mayor cantidad de etileno, se podría deber al contenido en la misma de fracción soluble, tal y como se aprecia en la **Figura 5.8 (a)**. Debido al contenido de esta fracción, es decir, a la contribución posiblemente del elevado peso molecular por parte de la fase EPR, el peso molecular de la fracción aumenta.

Las diferencias más significativas en cuanto al contenido de etileno se encuentran para P2, ya que según los resultados obtenidos durante el análisis de RMN, se observa que la contribución del etileno total en la fracción se distribuye de varias formas: polietileno en bloque (pico D), familias de etileno/propileno de diferente cristalinidad, distribuidas en el hombro que se levanta previo al pico D, y fase EPR.

Finalmente y en función de los datos recogidos en la **Tabla 5.4**, se observa que el porcentaje de triada PPP es muy elevado para las fracciones F7 de las tres muestras, siendo menor para P2, que tal y como se muestra en la **Figura 5.7 (a)** se corresponde con el pico C de menor intensidad.

5.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A continuación se estudiará cómo afecta la distribución estudiada en los apartados anteriores de cada una de las fracciones a las propiedades térmicas en estado sólido de las mismas de los copolímeros P1, P2 y P3. Para ello se analizarán los parámetros característicos asociados a la respuesta de la fase cristalina tales como: temperatura de fusión (T_f) y el grado de cristalinidad (α).

Como se ha señalado en el apartado 4.2.4 del procedimiento experimental, la primera fusión se realiza con el fin de eliminar el historial térmico de la muestra, por lo en los resultados de este apartado solo se tendrán en cuenta los termogramas y resultados numéricos de los procesos de cristalización y segunda fusión.

Durante la primera fusión se produce una reordenación molecular secundaria, conocida como relajación entálpica de la fase amorfa en los polímeros semicristalinos, de tal forma que cuando la muestra se enfría bruscamente y se realiza un segundo barrido de calentamiento, el pico que produciría esta fase amorfa desaparece.

En las **Figuras 5.9** y **5.10** se muestran los termogramas de cristalización y segunda fusión de las fracciones de P1, P2 y P3.

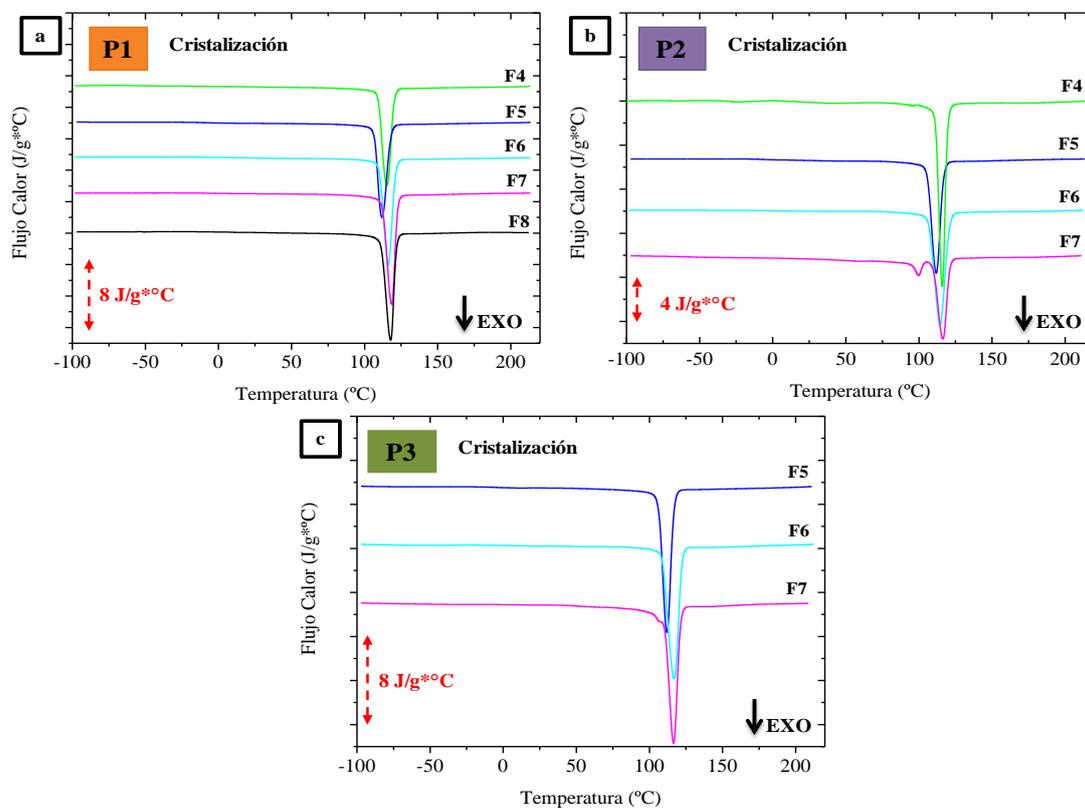


Figura 5.9. Termograma de cristalización obtenido por DSC de los polímeros a) P1, b) P2, c) P3

Como se puede observar en la **Figura 5.9**, las curvas de cristalización para las fracciones de cada copolímero no presentan mucha diferencia las unas de las otras, por lo que de ahora en adelante se estudiará únicamente el procedimiento de segunda fusión con el fin de analizar las diferencias entre las fracciones en cuanto a cristalinidad se refiere, teniendo en cuenta los tipos de familias de polímeros determinadas anteriormente y su distribución.

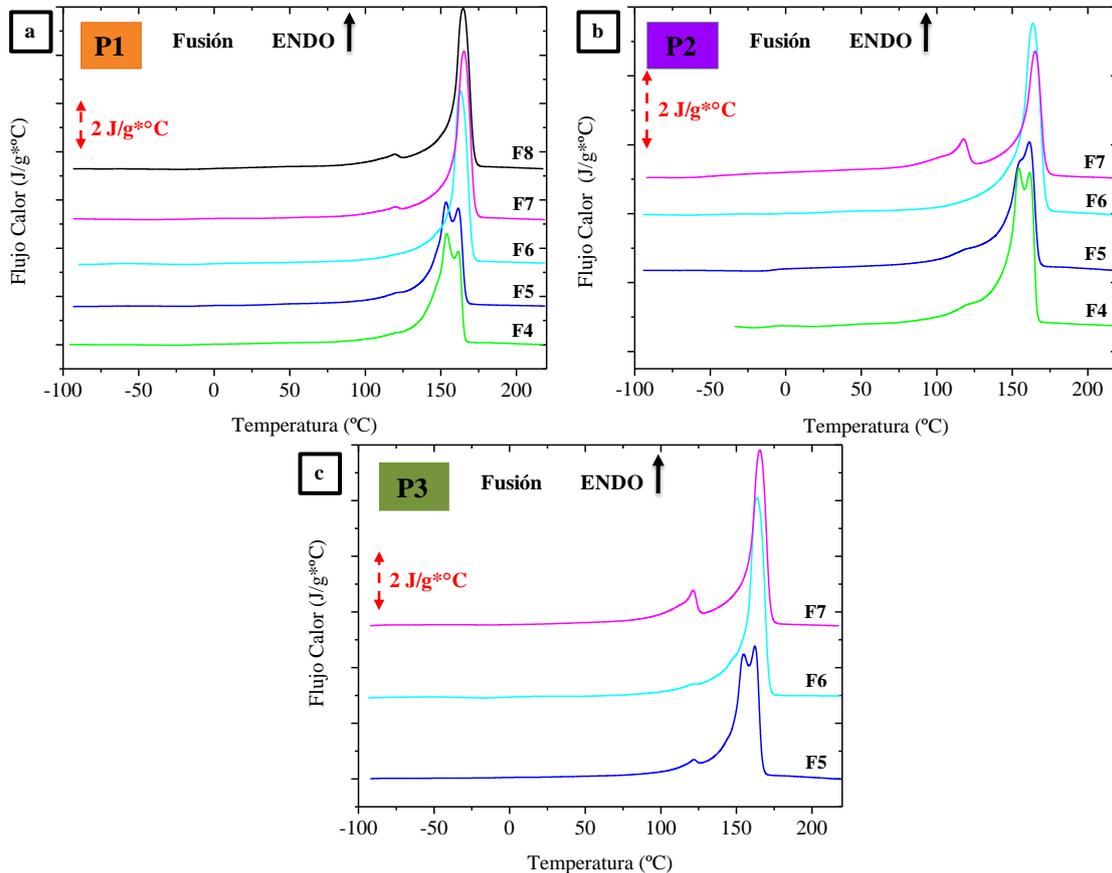


Figura 5.10. Termograma DSC de segunda fusión de los copolímeros a) P1, b) P2, c) P3

Como se puede observar en los termogramas anteriores de la **Figura 5.10**, para las curvas F4 y F5, se observan dos picos a elevadas temperaturas. Probablemente esto se deba al polimorfismo que presenta el polipropileno.

El polimorfismo del polipropileno isotáctico se debe a que éste presenta cuatro conformaciones espaciales distintas que originan cuatro fases cristalinas diferenciadas. La geometría de la celda unitaria depende de varios factores entre los que se incluye la tacticidad o las condiciones de transformación (presión, temperatura, velocidad de enfriamiento, grado de cizalladura, etc.).

La forma monoclinica (α -PP), es la forma más común del polipropileno isotáctico cristalino, en condiciones normales de cristalización, desde fundido o disolución. [19]

Otra de las formas, es la hexagonal (β -PP), en la que las lamelas se organizan en forma radial, sin mostrar el entramado cruzado de la forma α .

Por otro lado la forma triclínica (γ -PP) es la configuración espacial menos frecuente en la que se puede encontrar el polipropileno cristalizado. En un principio se consideraba que la forma γ del polipropileno presentaba una celda triclínica de dimensiones similares a la forma α [20], pero estudios posteriores revelaron que la estructura cristalina se corresponde con una disposición ortorrómbica con lamelas cruzadas no paralelas. Es muy difícil obtener de forma aislada muestras de γ -PP ya que se transforma fácilmente en α -PP por calentamiento. Esta forma no se obtiene habitualmente bajo las condiciones normales de procesado [21] ya que son necesarios bajos pesos moleculares ($M_n \approx 6000$ g/mol) y presiones elevadas (superiores a 200 MPa), así como cadenas con defectos regulares producidos por catálisis metalocénica.

Por último, la forma mesomórfica o esméctica (sm-PP), que representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y el estado cristalino. Esta fase presenta una estructura hexagonal aunque manteniendo la conformación helicoidal característica de la fase α -PP. [22]

Además, debido a los resultados consultados en bibliografía [23], se sabe que el comportamiento típico del polimorfo monoclínico presenta un máximo endotérmico entre 160 y 165 °C, mientras que los máximos endotérmicos localizados en el intervalo de temperaturas de 144 a 155 °C, se corresponde con el comportamiento típico del polimorfo hexagonal. Por lo que a la vista de los resultados obtenidos en bibliografía, y según los termogramas de la **Figura 5.10**, se determina que el primer pico se corresponde con el iPP que cristaliza en forma hexagonal β (entre 150 y 155 °C, según datos de la **Tabla 5.5**) y el segundo pico se corresponde con el iPP que cristaliza en forma monoclínica α (entre 160 y 165 °C según datos de la **Tabla 5.5**).

No obstante se observa un pequeño pico en estas fracciones a menor temperatura de fusión, en torno a 120 °C. Este máximo se debe a la presencia de polietileno en bloque o familias etileno/propileno más o menos cristalinas, según el caso, como se ha visto en las distribuciones de los compuestos químicos analizadas en la **Figura 5.5**.

Si tenemos en cuenta las fracciones F5 estudiadas anteriormente, se observa, según la **Figura 5.7 (a)**, que este pico de polietileno en bloque era más intenso y presentaba mayor porcentaje de etileno para P3 tal y como se muestra en el estudio por RMN, por tanto se corresponde con el máximo más intenso para las tres fracciones en los termogramas anteriores. Lo mismo sucede con las fracciones F7, siendo este pico más intenso para P2 y P3 respecto a P1, tal y como se puede esperar tras los resultados obtenidos en RMN, **Tabla 5.4**, en la que se observa un mayor porcentaje de etileno para P2 y P3.

En cuanto a las fracciones F6, se observa un único máximo de fusión que se corresponde con el PP isotáctico.

Si se tienen en cuenta las temperaturas de fusión de las endotermas del PP isotáctico, se observa que éstas son mayores o menores en función del grado de isotacticidad del PP, como se ha señalado en apartados anteriores.

Por otro lado, se observa para las fracciones F7 y F8, dos máximos de fusión a diferente temperatura. El primer máximo se corresponde con las cadenas de polietileno en bloque y en el caso de P2 también a las familias etileno/propileno más cristalinas, tal y como se ha resuelto en los apartados anteriores, en los que según el estudio RMN, **Tabla 5.4**, se observa que para F7 de P2, contribuyen familias muy variadas de etileno/propileno, así como el polietileno en bloque y el polipropileno. El segundo máximo de fusión y de mayor intensidad se debe al PP isotáctico.

El hecho de que los picos de fusión sean más o menos estrechos y de mayor o menor intensidad, está directamente relacionado con el grado de cristalinidad de las fracciones, que a continuación se analizarán con detalle.

En la **Tabla 5.5** se muestran los valores de temperatura de fusión y cristalinidad. El grado de cristalinidad ha sido calculado tal y como se ha indicado en el apartado 4.2.4 del procedimiento experimental.

Tabla 5.5. Temperatura de fusión y grado de cristalinidad de las fracciones de P1, P2, P3

		F4	F5	F6	F7	F8
Segunda Fusión P1	T _m (°C)	153,44 / 161,61	153,47 / 162,21	162,54	119,89 / 164,81	119,75 / 164,40
	α (%)	45,72	45,68	52,06	52,34	52,12
<hr/>						
Segunda Fusión P2	T _m (°C)	154,71 / 161,66	154,66 / 161,57	163,8	118,32 / 165,15	--
	α (%)	48,96	40,73	47,89	36,69	--
<hr/>						
Segunda Fusión P3	T _m (°C)	--	154,66 / 162,63	163,8	121,68 / 166,06	--
	α (%)	--	47,08	55,62	54,7	--

A continuación, en la **Figura 5.11**, se muestran las endotermas de fusión de cada una de las fracciones por separado.

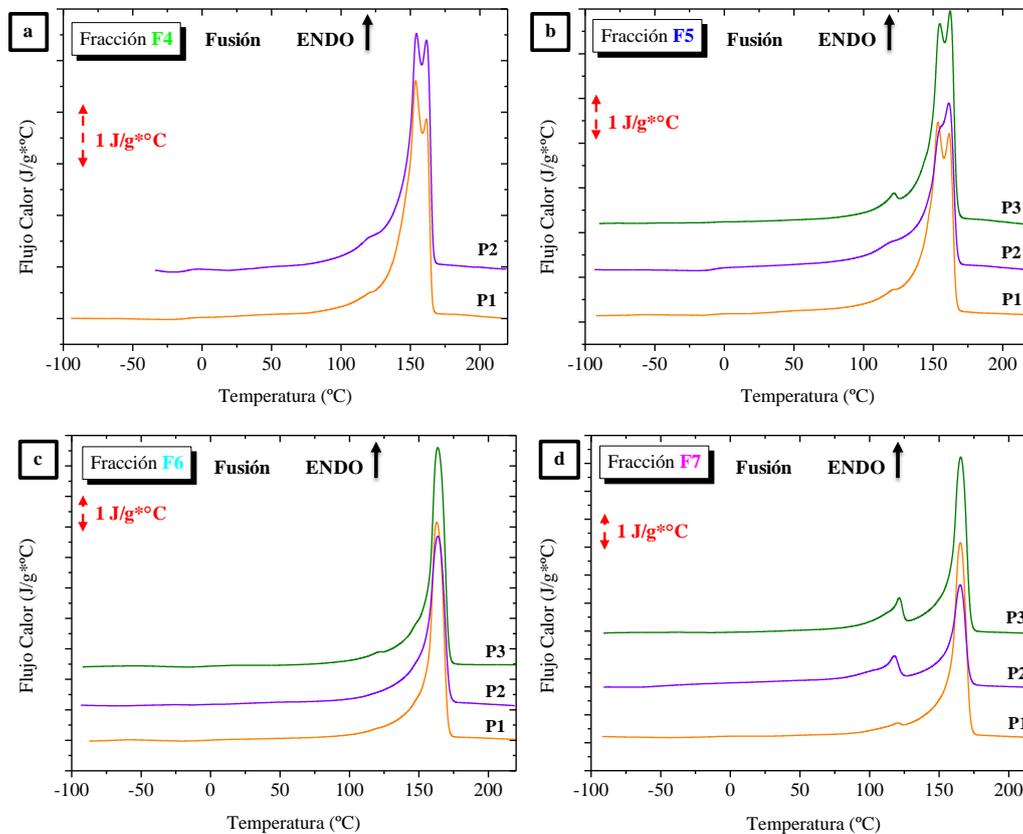


Figura 5.11. Termograma DSC de segunda fusión de las distintas fracciones.
 a) F4, b) F5, c) F6, d) F7

En primer lugar se estudiará la cristalinidad de las fracciones F4, para ello, se tendrá en cuenta la gráfica (a) de la **Figura 5.11**. En ella, se observa para ambos copolímeros dos picos a temperaturas de 154 °C y 162 °C aproximadamente, según datos de la **Tabla 5.5**. Estos picos se deben al PP isotáctico con diferente polimorfismo. El grado de cristalinidad en P2 es superior a P1, según valores de la **Tabla 5.5**, lo cual puede explicarse con el máximo de baja intensidad que se aprecia a una temperatura de 125 °C aproximadamente, que es superior para P2 que para P1. El polietileno en bloque aumenta la cristalinidad de la fracción.

A continuación, si se observa el termograma correspondiente a las fracciones F5, se aprecia a temperaturas de 155 °C y 162 °C aproximadamente dos picos de fusión debidos, como en el caso anterior, al polimorfismo del PP isotáctico. En cuanto al pico que aparece a una temperatura de 125 °C, se debe al polietileno en bloque que también presenta una elevada cristalinidad, aunque menor que la del PP isotáctico. La intensidad de este pico, así como la anchura del mismo, indican una elevada cristalinidad. Si se observan los valores de la **Tabla 5.5** y se comparan con las curvas TREF de la

Figura 5.7 (a) y los resultados obtenidos por RMN (**Tabla 5.4**), se determina que el mayor grado de cristalinidad es para P3 que posee un valor de 47,08% y se corresponde con una mayor cantidad de etileno en bloque en la fracción, mientras que P1 posee un valor inferior, 45,68%, debido al menor porcentaje de polietileno en bloque. El menor grado de cristalinidad lo presenta P2, con un valor de 40,73%, debido al menor porcentaje de etileno en bloque presente en esta fracción.

En cuanto a las fracciones F6 se observa que para los tres copolímeros se obtiene un único máximo, debido al PP isotáctico. Este pico es más intenso para la muestra P3 y por tanto presentará una cristalinidad más alta, a continuación para P1, con una cristalinidad intermedia y el de menor intensidad, se corresponde con el que presenta P2, que será quien presente un grado de cristalinidad inferior, tal y como se observa en la **Tabla 5.5**.

Finalmente en el caso de las fracciones F7, para los tres copolímeros se observan dos picos de fusión. El primero de ellos, en torno a 120 °C, debido al contenido y distribución del polietileno en bloque y el segundo debido al PP isotáctico, que como posee mayor cristalinidad, posee también mayor temperatura de fusión. De la misma forma que para las fracciones F5, a mayor contenido de etileno en bloque en las fracciones, mayor cristalinidad, pero la cristalinidad que influye de una forma más representativa es la del PP isotáctico. De tal forma que si atendemos al contenido de EEE de cada fracción, obtenido por RMN y que se muestra en la **Tabla 5.4**, el orden de cristalinidad que debería salir sería, mayor cristalinidad para P3, a continuación para P2 y finalmente para P1. Si se observan los resultados en la **Tabla 5.5** esto no sucede de la forma descrita, el motivo de por qué es menor la cristalinidad en P2 que respecto a P1, no es otra que el elevado contenido en fracción soluble presente en esta fracción como puede observarse en las curvas de distribución de composición química por TREF de la **Figura 5.8 (a)** y en los resultados de la **Tabla 5.4** del análisis de RMN, ya que como puede apreciarse la F7 presenta otras triadas además de PPP y EEE.

Por último, a medida que aumenta el número de fracciones, aumenta la temperatura de fusión del PP y por tanto la isotacticidad del PP y su cristalinidad.

Finalmente y a la vista de los resultados de la **Tabla 5.5**, se determina que la diferencia entre los tres copolímeros estudiados en cuanto a cristalinidad se refiere, puede ser debida tanto a la distribución de los contenidos de etileno y las diferentes masas moleculares, en donde a mayor masa molecular, se aumenta el número de enredos en las cadenas lo cual dificulta la formación de cristales [24]. De tal forma, que los valores de cristalinidad menores se obtienen para el copolímero P2, precisamente por el motivo señalado. También se puede determinar que a mayor porcentaje de triada EEE, es decir, mayor contenido de polietileno en bloque, mayor es la cristalinidad de la fracción. En cambio, a mayor contribución de fracción soluble y familias de etileno/propileno de distinta cristalinidad, menor es la cristalinidad de la fracción.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Tras el estudio de las tres muestras mediante los distintos fraccionamientos, se determina que a mayor porcentaje de etileno en las mismas, se obtiene mayor porcentaje de fracción soluble, ya que ésta posee un elevado contenido de copolímero etileno/propileno elastómero, fase EPR.

Una vez realizado análisis empleando la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) se puede concluir que:

- A mayor peso molecular del copolímero sin fraccionar, mayor peso molecular de las diferentes fracciones.
- En la distribución de pesos moleculares de las fracciones se observan curvas unimodales y bimodales. En las primeras la contribución al peso molecular promedio de la fracción viene dado por diferentes familias de polímero con similar peso molecular. En cambio, para las curvas bimodales, la contribución al peso molecular promedio de la fracción proviene de diferentes familias de polímeros con pesos moleculares muy diferentes.
- Por otro lado, se obtiene que a medida que aumentan las fracciones, al pasar de F2 a F6, aumenta progresivamente el peso molecular de las mismas, siendo F6 la fracción que mayor peso molecular posee. Mientras que de la fracción F6 a la fracción F8 el peso molecular disminuye.

El estudio mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF), permite relacionar la distribución de composición química de cada fracción y el contenido de comonomero en la misma, obtenido mediante resonancia magnética nuclear (RMN), de tal forma que es posible explicar el comportamiento de las diferentes fracciones en cuanto al peso molecular se refiere. Del estudio mediante TREF y RMN se deduce que:

- La fracción F1 contiene únicamente fracción soluble. Las fracciones F2 y F3 están formadas por fracción soluble y familias etileno/propileno de diferente cristalinidad, así como polipropileno. Las fracciones F4 contienen además, polietileno en bloque, cuyo contenido aumenta en el caso de las fracciones F5, mientras que las fracciones F6 están formadas únicamente por polipropileno isotáctico. La presencia de etileno en bloque en el caso de las fracciones F7 y F8 implica que el peso molecular de estas

fracciones disminuya con respecto a F6, fracción que solo contiene polipropileno isotáctico.

- A mayor contenido de polietileno en bloque en las fracciones F5, menor peso molecular de la fracción. De manera que la muestra P3, que presenta el porcentaje de triada EEE más elevado en esta fracción con respecto a las otras dos muestras, posee el peso molecular más bajo.

Finalmente y atendiendo a los resultados obtenidos mediante la calorimetría diferencial de barrido, se concluye que:

- A mayor peso molecular del copolímero sin fraccionar, menor es la cristalinidad de las fracciones, ya que aumenta el número de enredos en la cadena polimérica lo que dificulta la formación de cristales.
- A medida que aumenta el número de fracciones, aumenta la isotacticidad del polipropileno, ya que las temperaturas de fusión y el grado de cristalinidad del polipropileno isotáctico aumentan.
- En el caso de las fracciones con presencia de polietileno en bloques, se deduce que un mayor contenido de polietileno produce un aumento en la cristalinidad de dichas fracciones. De manera que en el caso de la muestra P3, donde las fracciones F5 y F7 contienen un contenido de triadas EEE más elevado con respecto a las fracciones correspondientes de las muestras P1 y P2, presentan un porcentaje de cristalinidad mayor.
- El contenido de fracción soluble en las fracciones implica una disminución de la cristalinidad de las mismas.

Según el estudio realizado en el presente proyecto, es decir, el análisis de la microestructura de diferentes copolímeros, la futura investigación que podría llevarse a cabo, sería el estudio de diferentes propiedades físicas de estos materiales, con el fin de establecer correlaciones entre la microestructura y las propiedades del material. Ya que el hecho de que estos materiales presenten propiedades distintas implica aplicaciones muy diferentes en función de la demanda de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

7. Bibliografía

- [1] Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., Iruin, J. *Polímeros*. Madrid: Ed. Síntesis, **2002**.
- [2] <http://www3.plasticseurope.org/>
- [3] Richardson; Lokensgard. *Industria del plástico. Plástico Industrial*. Madrid: Ed. Paraninfo, **2003**.
- [4] Salazar, A., Rodríguez, J., Santana, O.O., Martínez, A. *Influencia de los parámetros estructurales en el comportamiento a fractura de copolímeros en bloque etileno-propileno*. **2009**.
- [5] Urdampilleta, I., González, A., Iruin, J.J., De la Cal, J.C., Asua, J.M. *Origins of Product Heterogeneity in the Spheripol High Impact Polypropylene Process*. **2006**.
- [6] Zhou, Y., Niu, H., Kong, L., Zhao, Y., Dong, J., Wang, D. *Probing into the pristine morphology of high impact polypropylene particles*. **2009**.
- [7] Ertl, G., Knözinger, H. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. New York. **1998**.
- [8] Kaminsky, Walter. *Olefin Polymerization Catalyzed by Metallocenes*. **2001**.
- [9] Zurek, E., Ziegler, T. *Theoretical studies of the structure and function of MAO (methylaluminoxane)*. **2004**.
- [10] Babushkin, D., Semikovalenova, N., Panchenko, V., Sobolev, A., Zakharov, V., Talsi, E. *Multinuclear NMR investigation of methylaluminoxane*. *Macromol.* **1997**.
- [11] Kaminsky, Walter. *New polymers by metallocene catalysis*. **1996**.
- [12] Soares, J.B.P and Hamielec, A.E. *Temperatura rising elution fractionation of linear polyolefins*. **1994**
- [13] Seymour, R. B., Charragher, C.E. *Introducción a la química de polímeros*. Ed. Reverté. **1995**.
- [14] Virkkunen, V., Laari, P., Pitkänen, P., Sundholm, F. *Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. 1. Fractionation of polypropylene*. **2004**.
- [15] Doshev, P., Lohse, G., Henning, S., Krumova, M., Heuvelsland, A., Michler, G., Radosch, H.J. *Phase Interactions and Structure Evolution of Heterophasic Ethylene-Propylene Copolymers as a Function of System Composition*. **2005**.
- [16] Llorente, M.A., Horta, A. *Técnicas de Caracterización de Polímeros*. Ed. UNED, Facultad de Ciencias. **1991**.
- [17] Randall, J. C. *Polymer sequence determination-carbon-13 NMR method*. **1989**.

- [18] Kakugo, M. *Carbon-13NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ -titanium trichloride-diethylaluminum chloride*. *Macromoléculas*. **1982**.
- [19] Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Volume 3. New York: Academic Press. **1980**.
- [20] Bruckner's y Meille, S.V. *Non-Parallel chains in crystalline gamma-isotactic Polypropylene*. *Nature*. **1989**.
- [21] Kalay, G. y Bevis, M.J. *Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene*. **1996**.
- [22] Coccorullo, I., Pantani, R., y Titomanlio, G. *Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates*. *Polymer*. **2003**.
- [23] Abad M.J., Arribas J.M., Gómez M.A. y Marco C. *Análisis de la cristalización dinámica de polipropileno isotáctico en presencia de ácido pimélico*. **2005**.
- [24] Martínez, A.B., Segovia, A., Illescas, S., Sánchez-Soto, M. *Fractura a velocidades de impacto de distintos grados de copolímeros de propileno-etileno*. **2009**.