UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y ENERGÉTICA

ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA, MOVILIDAD MOLECULAR Y PROPIEDADES DE COPOLÍMEROS DE IMPACTO DE POLIPROPILENO. MODELO DE ESTRUCTURA DE FASES.

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor presenta

ALMUDENA FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ

2014

D. Rafael A. García Muñoz, Profesor Titular de Ingeniería Química del Departamento de Tecnología Química y Ambiental y D. Baudilio Coto García, Profesor Titular de Química Física del Departamento de Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado: "Análisis de la estructura, movilidad molecular y propiedades de copolímeros de impacto de polipropileno. Modelo de estructura de fases" constituye la memoria que presenta Dña. Almudena Fernández Fernández para aspirar al grado de Doctor en Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales, y ha sido realizada en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 16 de Enero de 2014.

Fdo D. Rafael A. García Muñoz

Fdo.: D. Baudilio Coto García

“La recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.
Un esfuerzo total es una victoria completa.”
Mahatma Gandhi

Mis agradecimientos a todas las personas
que han hecho posible y me han apoyado
en la realización de esta tesis.
Muchas gracias.

ÍNDICE

1. RESUMEN 11

2. INTRODUCCIÓN 15

2.1HISTORIA DE LOS POLÍMEROS 16

2.2 LOS POLÍMEROS EN LA ACTUALIDAD 17

2.3 CLASIFICACIÓN 19

2.4 REACCIONES Y CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN 21

2.5 ESTADO AMORFO Y CRISTALINO 23

2.6 POLIPROPILENO 27

2.6.1 Polimorfismo del polipropileno isotáctico 28

2.6.2 Copolímeros de polipropileno 29

2.6.3 Procesos industriales para la producción de polipropileno 31

2.6.4 Catalizadores para la producción de polipropileno 35

2.7 COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO 37

2.7.1 Modelos de formación y crecimiento del PP de impacto 39

2.7.2 Factores de influencia en la resistencia al impacto 40

2.7.3 Mecanismos de deformación plástica en PP de impacto 42

2.8 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN 44

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA 45

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS 46

3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA 48

3.2.1 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C 48

3.2.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC) 54

3.2.3 Fraccionamiento analítico en disolución por composición química TREF 56

3.2.4 Calorimetría diferencial de barrido 60

3.2.5 Análisis dinamomecánico 61

3.2.6 Microscopía electrónica de barrido 63

3.2.7 Microscopía óptica de luz polarizada 64

3.2.8 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM) 65

3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA 66

3.3.1 Ensayo de tracción 66

3.3.2 Ensayo de impacto Charpy 68

3.4 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES 70

3.4.1 Fraccionamiento de los materiales 70

3.4.2 Obtención de mezclas de polipropileno 72

3.4.3 Extrusión y moldeo 73

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 75

4.1 ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES EN MEZCLAS FÍSICAS BASADAS EN POLIPROPILENO 77

4.1.1 Materiales 78

4.1.2 Caracterización estructural y morfológica 79

4.1.3 Propiedades mecánicas 90

4.1.4 Propuesta de estructura 98

4.2 ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO CON SIMILAR CONTENIDO DE COMONÓMERO Y PESO MOLECULAR 101

4.2.1 Materiales 102

4.2.2. Caracterización estructural y morfológica 103

4.2.3 Fraccionamiento de los materiales 108

4.2.4 Caracterización morfológica y estructural de las fracciones 109

4.3 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE COMONÓMERO Y PESO MOLECULAR EN LAS PROPIEDADES DE COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO 119

4.3.1 Materiales 120

4.3.2 Caracterización estructural y morfológica 121

4.3.3 Fraccionamiento de los materiales 132

4.3.4 Caracterización estructural y morfológica de las fracciones 133

4.3.5 Propiedades mecánicas 141

4.3.6 Propuesta de estructura 120

5. CONCLUSIONES 153

6. BIBLIOGRAFÍA 157

1. RESUMEN

El presente trabajo se enmarca dentro de la línea de investigación de "Procesos de polimerización de olefinas y caracterización de polímeros" que se desarrolla en los departamentos de Tecnología Química y Ambiental y Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos. Concretamente se centra en la caracterización de copolímeros heterofásicos de polipropileno o polipropileno de impacto, empleando diversas técnicas, así como métodos preparativos para el fraccionamiento de los materiales que permitan esclarecer la estructura molecular de los mismos.

Los polímeros constituyen un conjunto de materiales con multitud de aplicaciones y por ello poseen un interés comercial relevante. Actualmente las poliolefinas son los polímeros más importantes a nivel industrial, destacando el polietileno y el polipropileno como los polímeros sintéticos de mayor producción mundial.

Los polímeros comerciales basados en polipropileno están dirigidos a proporcionar unos materiales que presenten fundamentalmente mejoras en las propiedades mecánicas, conservando las propiedades del homopolímero. Dentro de este grupo de nuevos productos se encuentran los copolímeros de etileno-propileno al azar o los copolímeros de etileno-propileno heterofásicos, en los que se centra el presente trabajo. Estos copolímeros, también conocidos como copolímeros de impacto presentan una fase continua o matriz de polipropileno isotáctico, en la que se encuentra dispersa una fase elastomérica (en este caso: copolímero de etileno-propileno al azar). El hecho de dispersar una fase gomosa en la matriz de polipropileno permite introducir mecanismos de deformación que hacen que el material sea capaz de absorber mayor energía. Este tipo de copolímeros están destinados a mejorar la respuesta al impacto del polipropileno, incluso a bajas temperaturas. De este modo se consigue poder ampliar el abanico de aplicaciones industriales de este homopolímero.

Las propiedades mecánicas de los polímeros, así como otras de sus propiedades, dependen de la microestructura molecular de los mismos así como de su distribución de pesos moleculares, grado de ramificación, cristalinidad, cargas y refuerzos presentes, contenido de comonómero etc. Por ello, para comprender la relación existente entre la estructura y las propiedades físicas de los polímeros, se debe recurrir a la utilización de distintas técnicas experimentales de caracterización.

En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo de las propiedades moleculares de diversos materiales comerciales basados en polipropileno, así como de una serie de mezclas físicas. Para ello se han empleado diversas técnicas de caracterización, tales como el Fraccionamiento analítico en disolución por aumento de la temperatura de elución (TREF) que permite obtener información sobre la composición química y la distribución del comonómero. A través del empleo de la Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN) en estado líquido se ha determinado la microestructura, el contenido de etileno y el índice de isotacticidad. Mientras que el uso de dicha técnica en estado sólido, empleando experimentos WISE y de difusión de espín, permitió estudiar la movilidad de fases así como la compatibilidad entre las mismas. Dichos experimentos fueron realizados en los laboratorios de resonancia magnética del Instituto de Polímeros Max Planck en Mainz, Alemania, durante la realización de una estancia predoctoral. La distribución de pesos moleculares fue obtenida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), mientras que las propiedades térmicas fueron determinadas a partir de medidas calorimétricas empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El tamaño, morfología y distribución de la fase dispersa fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Mediante microscopía de luz polarizada se estudió la evolución y morfología en la formación de esferulitas durante el proceso de cristalización. Por último, propiedades como resistencia a la tracción, al impacto, módulo elástico

o procesos de relajación fueron medidos por diversas técnicas de caracterización mecánica como el ensayo de tracción, impacto o el análisis dinamomecánico.

En ocasiones, el empleo de todas estas técnicas de caracterización no es suficiente a la hora de realizar un estudio detallado de este tipo de materiales complejos, constituidos por diversas fases. Por ello, los materiales fueron fraccionados según su composición y dichas fracciones caracterizadas a su vez. Ello permitió conocer en profundidad la microestructura de estos materiales y dar respuesta a los interrogantes planteados en el estudio de los materiales sin fraccionar.

El apartado de discusión y resultados del presente estudio se divide en tres capítulos. En el primero de ellos se analiza la relación estructura-propiedades de una serie de mezclas físicas preparadas con el objetivo de comprender cómo afecta la microestructura a la morfología y por tanto a las propiedades finales, y poder extrapolar las conclusiones a los copolímeros heterofásicos sintetizados en reactor y analizados en detalle en los dos capítulos siguientes, a fin de comprender mejor su relación estructura-propiedades. Para ello se han preparado una serie de mezclas binarias basadas en polipropileno isotáctico (iPP) y una fase elastomérica constituida por un copolímero etileno-propileno al azar (EPR) y mezclas ternarias en las que se ha añadido una tercera fase de polietileno.

En el segundo capítulo se aborda el estudio de tres copolímeros heterofásicos, sintetizados en reactor, con similar contenido en comonómero y peso molecular, por tanto no se aprecian diferencias significativas en cuanto a sus propiedades térmicas y moleculares. Sin embargo, tras el análisis de la morfología de fase llevado a cabo mediante SEM, se detectaron diferencias entre las distintas muestras, tales como la presencia de una proporción más alta de dominios de EPR en una de ellas. Para llevar a cabo un estudio más detallado que permitiera explicar estas diferencias, se realizó un fraccionamiento de los materiales basado en su cristalinidad con el fin de obtener físicamente diversas fracciones que fueron a su vez caracterizadas y que permitieron obtener diferencias entre las distintas muestras que a priori no se observaron en su estudio sin fraccionar, y que afectan de manera importante a sus propiedades finales.

Por último, en el tercer capítulo de resultados se aborda el estudio de cuatro copolímeros heterofásicos sintetizados en reactor con el objetivo de analizar la influencia del peso molecular y contenido de comonómero en la microestructura, morfología, distribución de fase dispersa y propiedades mecánicas de los materiales. Además se propone un modelo de estructura para este tipo de copolímeros heterofásicos basado en los resultados obtenidos tras su caracterización.

Como conclusiones, cabe destacar que un elevado contenido de comonómero y por tanto, de fase elastomérica (dentro del intervalo comercial), puede influir negativamente en las propiedades finales del material, como resultado de la formación de partículas elastoméricas de gran tamaño. Sin embargo, la presencia de partículas de pequeño tamaño y de un gran número de ellas, proporciona unas buenas propiedades mecánicas desde el punto de vista de la resistencia al impacto y a la tracción. En cuanto al peso molecular, éste afecta significativamente a las propiedades mecánicas, cuanto más largas sean las cadenas, y por tanto mayor sea el peso molecular promedio, mayor será la tenacidad del material así como su resistencia mecánica. En cuanto a la estructura de fases propuesta para este tipo de materiales, destaca la importancia de

la presencia de cadenas con bloques etileno-propileno que actúan como agentes compatibilizantes entre la fase dispersa EPR y la matriz de polipropileno isotáctico, mejorando la miscibilidad entre fases y por tanto sus propiedades mecánicas finales.

2. INTRODUCCIÓN

Un polímero se puede definir como una macromolécula formada por un gran número de unidades estructurales, denominadas unidades monoméricas, unidas entre sí mediante enlaces covalentes que se repiten a lo largo de la estructura. Dicho término engloba una extensa variedad de materiales tanto naturales como sintéticos, tales como la celulosa, el almidón, las proteínas, las pieles, la lana, el algodón, fibras sintéticas basadas en poliésteres y poliamidas, los popularmente conocidos como plásticos, los cauchos, las pinturas, los adhesivos, etc [1].

2.1 HISTORIA DE LOS POLÍMEROS

El comienzo de la química macromolecular como ciencia puede situarse en la década de los años veinte, cuando el alemán Herman Staudinger estableció la hipótesis de que la elevada viscosidad de algunos materiales podía ser el reflejo de un elevado peso molecular. Ello podía explicarse partiendo de la teoría de que estas sustancias estuvieran constituídas por largas cadenas de átomos unidos por enlaces covalentes, consecuencia de la repetición a lo largo de cada cadena de unidades más pequeñas. De manera que, a comienzos de los años 30, la gran mayoría de los científicos conocían la estructura molecular de los polímeros y fue a partir de entonces cuando comenzó a prosperar la ciencia de los materiales poliméricos.

Los resultados alcanzados por los primeros polímeros sintéticos incentivaron a la industria a buscar otras moléculas sencillas que pudieran enlazarse para crear polímeros. De esta manera, en la década de los años 30, se sintetizaron el poliestireno (PS), un material transparente y el poliestireno expandido (EPS), espuma blanca y rígida empleada en embalaje y como aislante térmico. Se creó también la primera fibra artificial, el nylon, cuyo uso inicial fue la fabricación de paracaídas para las fuerzas armadas durante la Segunda Guerra Mundial, extendiéndose rápidamente a la industria textil.

En esa misma década de los años 30, los laboratorios ICI (Imperial Chemical Industries), descubrieron que el etileno polimerizaba bajo presión y altas temperaturas, formando un material al que llamaron polietileno (PE). La presión requerida para lograr la polimerización del etileno era demasiado alta, por ello haciendo uso de catalizadores del tipo $TiCl_4$ / Et_2AlCl, el alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta, realizaron diversas investigaciones y probaron que la distribución espacial de los sustituyentes del monómero podía ser controlada. De forma que los polímeros así obtenidos presentaban características diferentes. En el caso concreto del polipropileno, se generó, mediante estos catalizadores, un tipo de polímero conocido como polipropileno isotáctico que no había sido obtenido por los métodos usados anteriormente. En 1953, Ziegler desarrolló el polietileno, y en 1954 Natta desarrolló el polipropileno, dos de los plásticos más utilizados en la actualidad. En 1963, estos dos científicos compartieron el Premio Nobel de Química por sus estudios acerca de los polímeros.

La década de los años 50-60 fue el período de consolidación de la industria de los polímeros, a la que contribuyeron varios factores de importancia, como la puesta 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.

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

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

Los plásticos constituyen una industria innovadora que ha contribuido a los principales avances del siglo XX y que además ayuda a conseguir los grandes objetivos que se ha fijado la humanidad para el nuevo milenio: evolución tecnológica, protección del medio ambiente y mejor nivel de vida para todos.

2.2 LOS POLÍMEROS EN LA ACTUALIDAD

La industria de los polímeros ha crecido de forma continua durante más de 50 años. La producción aumentó de 1,5 millones de toneladas en 1950 hasta 265 millones toneladas en 2010, lo que supone un crecimiento alrededor de un 9% al año. Sin embargo, este crecimiento anual ha sido obstaculizado por la crisis económica mundial. Los fabricantes de polímeros han sido testigo de una drástica disminución de la demanda. De manera que serán aún necesarios varios años para llegar a los picos de demanda de años anteriores [2].

El estilo de vida actual no sería posible sin los polímeros ya que cubren las demandas de la sociedad haciendo posible la fabricación de productos como embalajes, teléfonos móviles o instrumental médico. También se encuentran presentes en la industria aeroespacial o en automoción, formando parte de componentes ligeros y seguros, así como en la construcción como materiales aislantes para edificios y componentes esenciales para aplicaciones tan diversas como la producción de energía renovable. Europa es una de las mayores regiones productoras, con aproximadamente el 25% de la producción mundial, que asciende a 260 millones de toneladas.

Existen unos veinte grupos distintos de polímeros cada uno de ellos disponible en muchos grados, para ofrecer así la selección más adecuada para cada aplicación específica. De todos ellos las poliolefinas constituyen la familia de polímeros más importante en volumen de producción y consumo, debido a su gran número de aplicaciones, relativo bajo coste, reciclabilidad y amplio rango de propiedades. De entre ellas el polietileno, incluidos el de baja densidad (PEBD), lineal de baja densidad (PELBD) y polietileno de alta densidad (PEAD) y el polipropileno (PP) son las poliolefinas de mayor producción mundial. Ambos tipos suponen aproximadamente el 75% de la demanda total de plásticos de Europa junto con el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS y PSE expandido) y el polietilentereftalato (PET). La demanda por polímero en Europa en el año 2012 se muestra en la Figura 2.1 [2, 3].

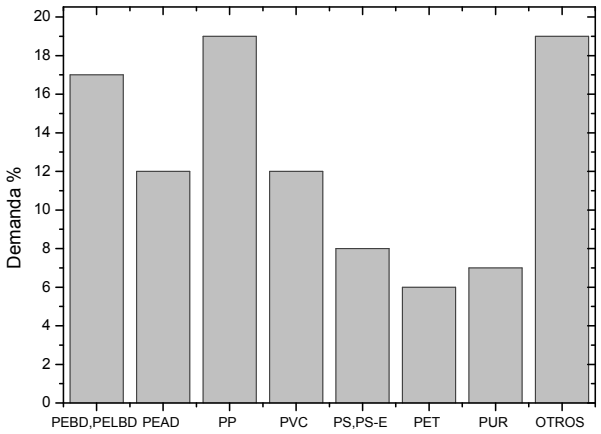


Figura 2.1 Demanda por polímero. Año 2012

En los últimos años, el uso de polímeros en la industria del envase y el embalaje ha aumentado considerablemente. Los polímeros ofrecen ventajas sobre otros materiales tradicionalmente usados en los envases, por su apariencia, bajo coste, facilidad de procesado, flexibilidad, buenas propiedades físicas y baja densidad. Por ello, de entre los usos finales del plástico, el de los envases y embalajes siguen siendo el principal, con un 40%, seguido por la construcción, con un 20%. Otros sectores en los que este tipo de materiales sintéticos juegan un papel relevante son el sector sanitario o el sector agrícola, en el cual la producción se ha triplicado gracias a los plásticos empleados para proteger los cultivos de los diversos agentes externos.

En la actualidad, según APME (Association of Plastics Manufacturers in Europe) [2], la industria europea de la construcción utiliza más de 5 millones de toneladas anuales de polímeros sintéticos, ya que prácticamente todos los edificios construidos a partir de 1950 contienen plásticos en tuberías, ventanas, tejados, suelos, revestimiento de cables, conducciones y aislamientos. El sector automovilístico y el eléctrico y electrónico suponen un 7% y un 6% del consumo, respectivamente. Las dos áreas más importantes de consumo en este último sector son los equipamientos electrónicos y los electrodomésticos de consumo. La demanda por aplicación durante el año 2010 en Europa se muestra en la Figura 2.2.

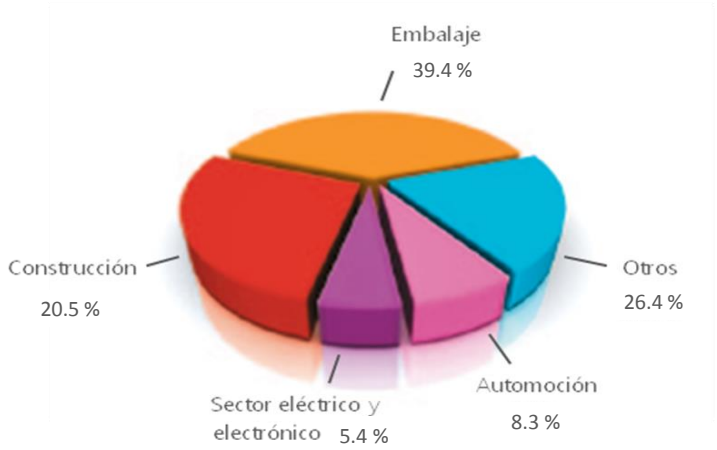


Figura 2.2 Demanda por aplicación. Año 2012

Las principales aplicaciones de los polímeros termoplásticos y termoestables (ver apartado 2.3) más importantes se muestran en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1 Aplicaciones de los principales polímeros termoplásticos y termoestables

Polímero	Aplicaciones
PEBD	Film agrícola, bolsas, juguetes, recubrimientos, contenedores
PEAD	Contenedores, juguetes, film, embalajes industriales, tubería
PP	Film, contenedores, cajas, partes de automóviles, componentes eléctricos
PVC	Marcos de ventana, tuberías, suelos, botellas, film tranparente, juguetes, canalizaciones, aislamientos
PS	Electrodomésticos, aislamientos, tazas, platos, juguetes
PET	Botellas, fibras textiles, embalaje de alimentos
Polimetilmetacrilato	Aislamientos eléctricos, partes de automóvil
Poliamidas	Film para embalaje de alimentos que requieran alta temperatura, fibras textiles
Polímeros Fenólicos	Adhesivos, partes de automóvil, componentes eléctricos
Resinas epoxi	Adhesivos, componentes de automóvil, equipos deportivos, barcos
Poliuretano	Recubrimientos, acabados, colchones, asientos de vehículos

2.3 CLASIFICACIÓN

Los polímeros atienden a multitud de clasificaciones en función de distintos parámetros. Atendiendo a su naturaleza se pueden distinguir dos tipos de polímeros: los polímeros **naturales**, tales como polisacáridos, ácidos nucleicos o caucho natural y los polímeros **sintéticos**. Estos últimos serán el objeto de estudio del presente trabajo.

Los polímeros pueden clasificarse en **homopolímeros** si están constituidos por un sólo tipo de monómero o en **copolímeros** si están formados por dos o más tipos de monómeros distintos. Las unidades monoméricas presentes en un copolímero se denominan comonómeros.

En función de la distribución de los comonómeros a lo largo de la cadena principal un copolímero formado por dos comonómeros se puede clasificar en distintos tipos (Figura 2.3) [1]:

- **Copolímero al azar**: los monómeros están colocados estadísticamente a lo largo de la cadena principal.
- **Copolímero alternante**: los dos comonómeros se suceden alternativamente.
- **Copolímero en bloque**: los monómeros forman largas secuencias o bloques.

- **Copolímero de injerto**: la cadena principal está formada por un tipo de comonómero y las cadenas laterales por el otro comonómero.

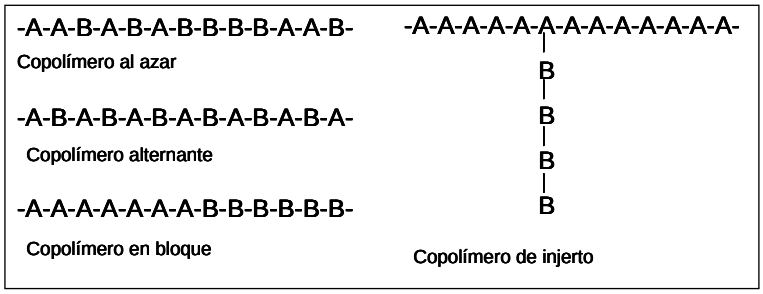


Figura 2.3 Clasificación de los copolímeros en función de la distribución de los monómeros

Atendiendo a su comportamiento térmico los polímeros se clasifican en [4-6]:

- **Termoplásticos:** Funden al aumentar la temperatura, por lo que pueden ser moldeados fácilmente. Poseen una estructura bidimensional constituida por cadenas largas sin enlaces entre ellas que pueden presentar diferentes niveles de ramificación. Algunos ejemplos de materiales termoplásticos son el polietileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, el acetato de polivinilo…etc. (Figura 2.4 a)
- **Termoestables:** Conservan su forma al someterlos a calefacción, debido a la presencia de cadenas muy rígidas y entrecruzadas entre sí por uniones covalentes, por lo que al incrementar la temperatura estos materiales se degradan. Su estructura es tridimensional, constituida por cadenas poliméricas entrecruzadas. Además de su resistencia térmica, destaca su elevada resistencia química, rigidez, dureza superficial, etc. Entre ellos, los más destacados son polímeros fenólicos, poliésteres insaturados y las resinas epoxi. (Figura 2.4 b)

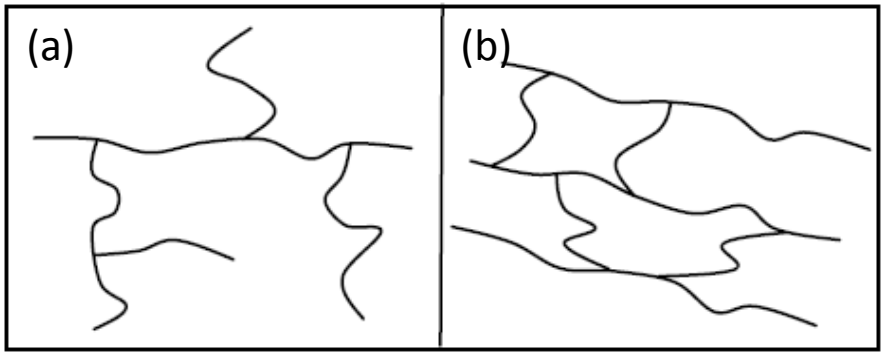


Figura 2.4 Clasificación de los polímeros en función de su comportamiento térmico (a) termoplásticos (b) termoestables

Cuando en una cadena polimérica el sustituyente está soportado en un carbono asimétrico o quiral, existe la posibilidad de que presente distintas configuraciones regiorregulares, dando lugar a distintas tacticidades. Por ello los polímeros pueden clasificarse en función su estereorregularidad:

La forma isotáctica es la más regular en un polímero, ya que todos los grupos R se localizan a un mismo lado de la cadena principal. En el caso del polipropileno isotáctico la excelente combinación de las propiedades térmicas y mecánicas es útil en muchas aplicaciones y hace que sea la forma estereorregular con mayor interés comercial. Su estructura se muestra en la Figura 2.5:

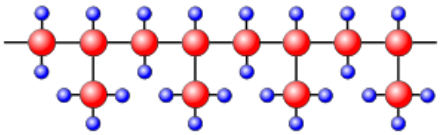


Figura 2.5 Polipropileno isotáctico (i-PP)

- La **forma sindiotáctica** es aquella en la que los grupos R se sitúan de forma alternante respecto a la cadena principal. En la Figura 2.6 se muestra la estructura del polipropileno sindiotáctico, que es sintetizado mediante los catalizadores denominados tipo metaloceno.

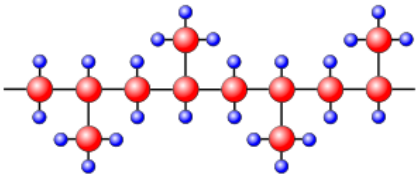


Figura 2.6 Polipropileno sindiotáctico (s-PP)

- La **forma atáctica** no presenta ningún tipo de sistemática en el ordenamiento de los grupos R, los cuales se encuentran dispuestos al azar en la cadena principal. En el caso del polipropileno atáctico se diferencia por sus características amorfas y bajo peso molecular. Posee el mismo efecto que un plastificante, reduciendo la cristalinidad del polímero. La estructura del polipropileno atáctico se muestra en la Figura 2.7.

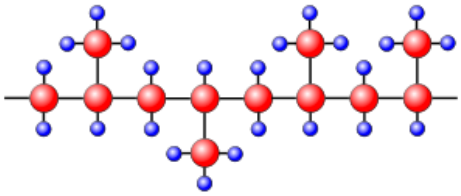


Figura 2.7 Polipropileno atáctico (a-PP)

2.4 REACCIONES Y CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN

El paso de monómero a polímero se lleva a cabo mediante las reacciones de polimerización, que pueden clasificarse en distintos tipos en función de su comportamiento cinético [1]:

- **Polimerización por etapas:** tiene lugar por condensación de monómeros con grupos funcionales diferentes para dar lugar a otro nuevo, con eliminación, en ocasiones, de moléculas pequeñas como agua. Este tipo de reacción es la base de muchos polímeros importantes como el nylon, los poliésteres, resinas fenólicas, etc. El requisito fundamental de este tipo de polimerización es que los monómeros deben contener más de un grupo reactivo. En el caso de que uno o los dos monómeros posean una funcionalidad superior a dos, las cadenas pueden ramificarse y en algunos casos reticularse [1].

- **Polimerización en cadena:** Para este tipo de polimerización es necesaria la existencia en el monómero de un doble enlace. La reacción es el resultado de la apertura del doble enlace, la cual está condicionada por la acción de un iniciador que genera un radical, un anión o un catión, en función de si la ruptura es homolítica o heterolítica. En el primer caso se generan radicales, en el segundo, dependiendo de si el carácter del iniciador es electrófilo o nucleófilo, se genera una especie catiónica o aniónica. Dando lugar a su vez a distintos tipos de reacciones de polimerización en cadena: radical, aniónica o catiónica. Algunos ejemplos de polímeros sintetizados mediante polimerización en cadena son el polietileno, policloruro de vinilo, poliacetato de vinilio, poliestireno, polimetacrilato de metilo, etc [1].

- **Polimerización por coordinación:** Que conduce a estructuras poliméricas esteroespecíficas, para dar lugar a polímeros estereorregulares: iso o sindiotácticos. Su mecanismo se ha estudiado ampliamente desde el descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta y Phillips [7, 8] : un centro activo se forma al reaccionar el precursor con una molécula de cocatalizador (AlR_3). La primera inserción de monómero produce una cadena de polímero en crecimiento. La cadena de polímero continúa creciendo mediante sucesivas inserciones, aumentando la longitud de su cadena hasta que tiene lugar una reacción de transferencia de cadena.

Existen cuatro tipos principales de catalizadores de coordinación en la polimerización de olefinas: Ziegler-Natta, Phillips, metalocenos y catalizadores de metales de transición. Los dos primeros son considerados como catalizadores de "centro múltiple", por lo que producen polímeros con propiedades no uniformes, mientras que los catalizadores metalocénicos y de metales de transición, son considerados de "centro único". Los primeros catalizadores que se emplearon en polimerización fueron los Ziegler-Natta y los Phillips. Estos últimos se emplean fundamentalmente para la obtención de PEAD y dominan el mercado de este polímero.

En la Tabla 2.2 se muestran los cuatro tipos de catalizadores con sus características principales [9]. El esquema de cada uno de ellos se muestra en la Figura 2.8:

Tabla 2.2 Características de los catalizadores de coordinación para polimerización de olefinas

Tipo	Estado físico	Ejemplos	Tipo de polímero
Ziegler-Natta	Heterogéneo	$TiCl_3$, $TiCl_4/MgCl_2$	No uniforme
	Homogéneo	VCl_4, $VOCl_3$	Uniforme
Phillips	Heterogéneo	CrO_3/SiO_2	No uniforme
Metaloceno	Homogéneo	Cp_2ZrCl_2	Uniforme
	Heterogéneo	Cp_2ZrCl_2/SiO_2	Uniforme
Metales de transición	Homogéneo	Ni,Pd,Co	Uniforme

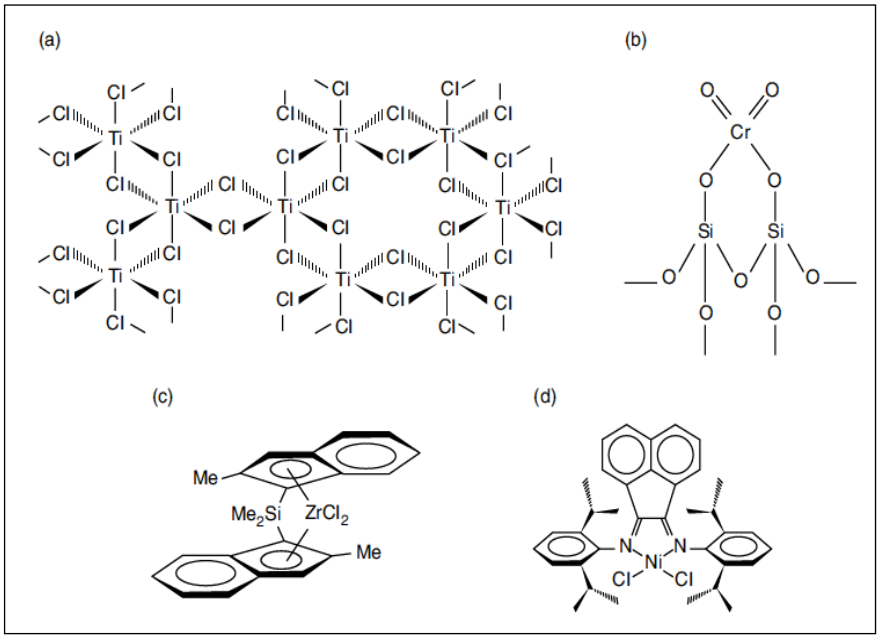


Figura 2.8 Esquema de los catalizadores de coordinación para la polmerización de olefinas: (a) Ziegler-Natta; (b) Phillips; (c) Metaloceno; (d) Metales de transición [9]

2.5 ESTADO AMORFO Y SEMICRISTALINO

El estado sólido de los polímeros se encuentra entre dos situaciones: el estado amorfo y el estado semicristalino, tal y como se muestra en la Figura 2.9. El estado amorfo no posee ningún tipo de orden interno, las moléculas y átomos se encuentran desordenados como si el material se encontrase en estado líquido, sin embargo, éste presenta estabilidad dimensional y queda caracterizado por la denominada temperatura de transición vítrea (T_g). Por encima de esta T_g ocurre el reblandecimiento del material, dando lugar a un material que podrá deformarse plásticamente, mientras que por debajo de ella, las cadenas quedan "congeladas" en conformaciones prácticamente fijas. En el caso de un copolímero, las cadenas estan constituídas por estructuras químicas diferentes que presentarán varios valores de T_g correspondientes a los distintos homopolímeros. Para un copolímero en bloque se observarán dos temperaturas de transición vítrea diferentes, sin embargo en el caso de un copolímero con una distribución al azar, presentará una única transición vítrea, intermedia entre las de los homopolímeros correspondientes [10].

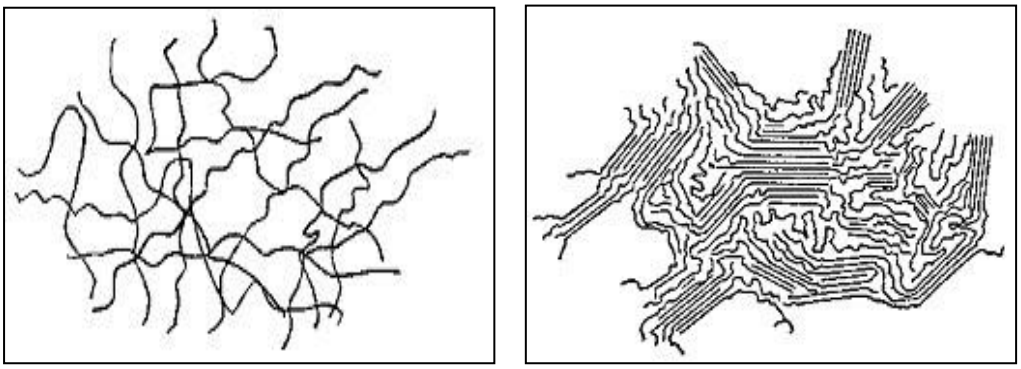


Figura 2.9 Sistemas amorfo y semicristalino

Existen distintos modelos para describir el estado amorfo, pero el más aceptado es el *ovillo estadístico*, propuesto por Flory [11], que permite un tratamiento estadístico capaz de explicar de manera cuantitativa muchas propiedades fisicoquímicas. Este modelo es el resultado de promediar estadísticamente todas las conformaciones que son accesibles a la macromolécula.

Los polímeros en estado semicristalino presentan propiedades intermedias entre las de los sólidos amorfos y cristalinos, es decir, parte de las cadenas ordenadas en cristales están inmersas en una matriz amorfa constituida por las cadenas que no han sido capaces de generar cristales [1]. En un polímero semicristalino las cadenas se encuentran orientadas en una dirección preferente aunque no alcanzan un orden cristalino completo. El estado cristalino se caracteriza por presentar una temperatura de fusión (T_m) a la cual el sólido cristalino funde dando lugar a un líquido viscoso.

La *cristalinidad* polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de las cadenas moleculares para obtener una disposición atómica ordenada. Los polímeros cristalizan cuando sus cadenas se empaquetan unas paralelas a otras. Este empaquetamiento está favorecido en las cadenas lineales ya que las ramificaciones de las cadenas no pueden ser incorporadas al retículo cristalino y quedan como dominios amorfos reduciendo drásticamente la cristalinidad. Por ello el grado de cristalización de las cadenas depende, en gran medida, del grado de regularidad de las mismas. Por tanto, la estereorregularidad o tacticidad de las cadenas favorece la cristalización, de manera que los polímeros isotácticos y sindiotácticos tienen una mayor facilidad para cristalizar, mientras que los atácticos no cristalizan. También influyen sobre la cristalinidad otros factores propios del material, como son el peso molecular, la polidispersidad o la adición de distintos aditivos. En cuanto a los factores relacionados con el proceso, hay que tener en cuenta la velocidad de enfriamiento, el perfil de temperaturas durante el proceso o la adición de nucleantes, entre otros [12].

Las cadenas poliméricas se pliegan sobre sí mismas y forman apilamientos denominados lamelas [13], tal y como se muestra en la Figura 2.10:

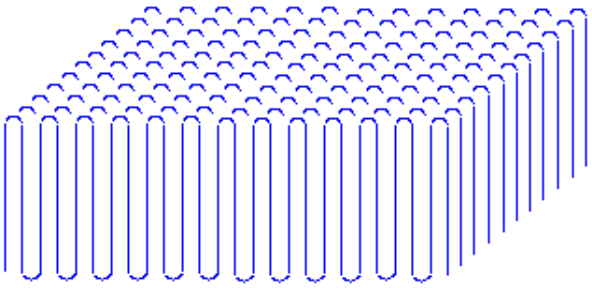


Figura 2.10 Esquema de una lamela polimérica

El crecimiento de cristales poliméricos se efectúa por un incremento en la longitud de las lamelas. El crecimiento radial de estas lamelas forma agregados cristalinos denominados *esferulitas*, que son la forma más habitual de cristalización de los polímeros a partir del estado fundido o de disoluciones concentradas. La estructura detallada de una esferulita se esquematiza en la Figura 2.11 y Figura 2.12, donde se aprecia que los cristales lamelares están separados por un material amorfo.

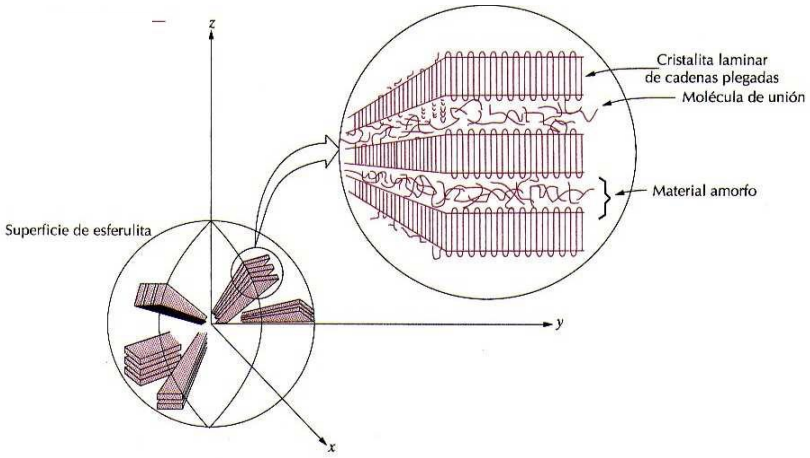


Figura 2.11 Esquema de la estructura esferulítica

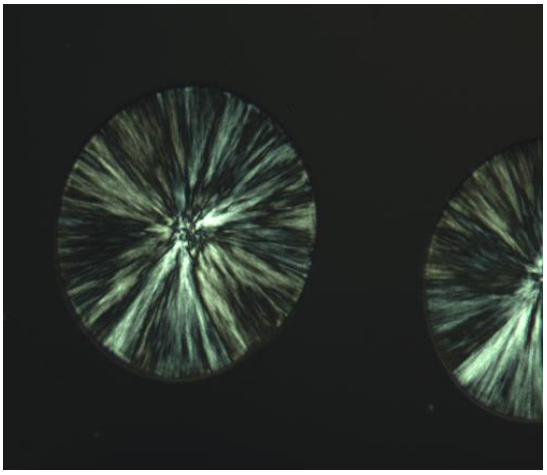


Figura 2.12 Micrografía de la estructura esferulítica

La estructura esferulítica no es visible al ojo humano, si no que es necesario observarla mediante microscopía de luz polarizada. Las esferulitas presentan una naturaleza birrefringente con la apariencia de cruz de malta, debido al diferente índice de refracción de la luz polarizada cuando ésta atraviesa un cristal con diferentes direcciones ópticas [10]. Al colocar la muestra entre un polarizador y un analizador, en las esferulitas pueden observarse dos direcciones perpendiculares entre sí. Si el radio de la esferulita es paralelo al eje mayor de los cristales (el de índice de refracción máximo), los brazos de la cruz de malta aparecen rojos, los cuadrantes paralelos al eje óptico del plato de onda (dispositivo situado entre el polarizador y el analizador) aparecen azules y los cuadrantes alternados amarillos. Si el radio de la esferulita corresponde al eje menor de los cristales (el de mínimo índice de refracción), los cuadrantes paralelos al eje óptico son amarillos y los alternados azules. En el primer caso se habla de esferulitas positivamente birrefringentes o esferulitas positivas y en el segundo caso de esferulitas negativamente birrefringentes o esferulitas negativas. El tipo de esferulita formada por cristalización del fundido depende exclusivamente de la temperatura de cristalización [14].

La cristalización de los polímeros se produce a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión. La razón de este subenfriamiento se debe a que aunque la formación de la fase cristalina es energéticamente favorable, la creación de un cristal requiere un aporte extra de energía. Para un grado dado de subenfriamiento del polímero fundido existe un tamaño crítico del núcleo a partir del cual el cristal continuará creciendo. Cuanto mayor sea el grado de subenfriamiento menor será el tamaño crítico del núcleo y por tanto la velocidad de nucleación aumentará a medida que disminuya la temperatura [14].

La formación de las esferulitas a partir del fundido está gobernada por dos mecanismos diferentes: la nucleación y el crecimiento:

El proceso de **nucleación** a su vez, puede llevarse a cabo de dos formas: a partir del polímero fundido, se habla entonces de nucleación homogénea, o bien a partir de una superficie "pre-existente" o partícula extraña, nucleación heterogénea [14]. Para el caso de la nucleación homogénea el grado de subenfriamiento necesario es muy elevado, todo lo contrario que en el caso de la nucleación heterogénea

El proceso de **crecimiento**, es el proceso por el cual, una vez formados los núcleos, la esferulita crece radialmente con una velocidad constante en condiciones isotermas, tal y como muestra la Ecuación 2.1:

$$r = G \cdot t \qquad \textbf{Ecuación 2.1}$$

Donde r es el radio de la esferulita y G la velocidad de crecimiento radial, que es constante con el tiempo t y depende tanto de la temperatura de cristalización como del peso molecular del polímero [10].

Una vez que las esferulitas han adquirido su máxima dimensión al colapsar entre ellas, se produce la cristalización del material residual en el interior de las mismas. La variación en el tamaño, forma o tipo de las esferulitas con la temperatura durante el proceso de cristalización, puede revelar cambios estructurales en el polímero causados por variaciones en las condiciones de síntesis.

Un claro ejemplo de la influencia de los factores estructurales en el comportamiento del polímero son las propiedades mecánicas, que son altamente dependientes del nivel de cristalinidad del polímero. En este sentido, un aumento de la cristalinidad aumenta la rigidez, la resistencia a la tracción en el punto de fluencia y la resistencia a la flexión, pero disminuye la tenacidad y la resistencia al impacto. Por tanto el tamaño y número de esferulitas influyen notablemente en la resistencia al impacto de los polímeros [15]. El tamaño de esferulita es inversamente proporcional a la resistencia al impacto debido probablemente a la presencia de material amorfo entre las esferulitas [16-18]. En cuanto a las propiedades ópticas, la transparencia está directamente relacionada con el nivel de cristalinidad y con el tamaño y distribución de las esferulitas presentes. Menores niveles de cristalinidad y un tamaño esferulítico pequeño favorecen la claridad y la transparencia.

2.6 POLIPROPILENO

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico semicristalino que empezó a comercializarse a finales de la década de los años 50 con la aparición de los catalizadores tipo "Ziegler-Natta", capaces de producir polipropilenos de elevado peso molecular y alto control de la tacticidad. Su estructura química se muestra en la Figura 2.13 :

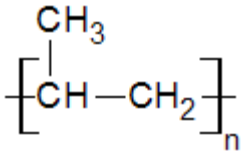


Figura 2.13 Estructura química del polipropileno

Dentro de las poliolefinas, el PP forma parte del grupo de los termoplásticos de mayor consumo, los cuales representan el 90% de la producción total de materiales plásticos. El PP continúa incrementando su número de aplicaciones y su consumo debido al continuo desarrollo de distintos grados que le permiten introducirse en todo tipo de nuevas aplicaciones. Su éxito reside por un lado, en sus excelentes propiedades intrínsecas y por otro, en el continuo avance en sus procesos de fabricación, lo que le permite adaptarse y ser modificado para cubrir las necesidades de todo tipo de mercados. La gran versatilidad de este material se debe a su estructura química y disposición espacial, que le confieren un gran número de cualidades deseables. Se trata del polímero comercial de menor densidad, posee además una excelente resistencia química, buenas propiedades eléctricas, alta estabilidad térmica, fácil procesamiento y posibilidad de reciclado. Estas propiedades hacen que el PP y sus derivados presenten aplicaciones en múltiples sectores industriales como son el envase y embalaje, mobiliario, juguetes, construcción, agricultura, etc.

2.6.1. Polimorfismo del polipropileno isotáctico

Las cadenas de un polímero pueden adoptar conformaciones diferentes, originando distintas formas de empaquetamiento cristalino y dando lugar por tanto, al polimorfismo cristalino. Las distintas fases cristalinas se caracterizan por presentar celdillas unitarias con diferentes geometrías y por poseer un conjunto de propiedades características derivadas de la estabilidad termodinámica y de la densidad del empaquetamiento.

El polipropileno isotáctico 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). A continuación, se describen las cuatro conformaciones espaciales de las cadenas.

- **Forma monoclínica (α-PP)** Es la forma más común del polipropileno isotáctico cristalino en condiciones normales de cristalización, desde fundido o disolución. La estructura de esta forma cristalina se organiza en diferentes microestructuras lamelares y esferulíticas. La temperatura de fusión del α-PP se sitúa en un valor de T_m^0 =188 ºC [19].

- **Forma hexagonal (β-PP)** Las lamelas de la forma β del iPP se organizan en forma radial, sin mostrar el entramado cruzado de la forma α. La aparición de esta forma se ve favorecida bajo condiciones de cristalización específicas, como pueden ser el enfriamiento brusco, bajos gradientes de temperatura de enfriamiento, presencia de agentes nucleantes específicos o la aplicación de deformación mecánica. Ésta es una fase metaestable con respecto a la fase α.

- **Forma triclínica (γ-PP**) Es la configuración espacial menos frecuente en la que se puede encontrar el polipropileno cristalizado. Es muy difícil obtener muestras de γ-PP de forma aislada ya que se transforma fácilmente en α-PP por calentamiento. Esta forma no se obtiene habitualmente bajo las condiciones normales de procesado 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 [20]. Cuando se introducen unidades de comonómero al azar, el comonómero actúa como un defecto de la cadena perturbando el proceso de cristalización. Por ello disminuye el tamaño de los cristales y bajo ciertas condiciones puede favorecer el desarrollo de la forma cristalina γ, que funde a temperatura más baja. Todo ello depende de muchos factores, como son la concentración de comonómero, su distribución en la cadena y las condiciones de procesado o historia térmica aplicada.

- **Forma mesomórfica o esméctica (sm-PP)** La forma sm-PP 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 [21]. La fase sm-PP aparece cuando el polipropileno isotáctico es enfriado bruscamente y aunque es estable a temperatura ambiente, se puede transformar en α-PP si se somete a un proceso de recocido [22, 23].

2.6.2 Copolímeros de polipropileno

El PP posee ciertas desventajas que limitan sus aplicaciones en ciertas prestaciones. Estas limitaciones se deben a su baja tenacidad a la fractura, especialmente cuando es solicitado a bajas temperaturas y en condiciones de impacto. Existen diversos métodos para mejorar las limitaciones del PP en cuanto a las propiedades mecánicas. Uno de ellos es el empleo de reforzantes de naturaleza inorgánica tales como el talco, $CaCO_3$ o fibra de vidirio para aumentar o mejorar la rigidez, dureza y resistencia mecánica y química en el PP [24, 25]. Otro modo es la copolimerización, que proporciona materiales con menor cristalinidad, rigidez y fragilidad, además de una mayor flexibilidad, resistencia al impacto y elasticidad.

Combinar dos o más tipos de polímeros permite obtener materiales que aúnan distintas propiedades. Por ello, las mezclas de polímeros constituyen una parte fundamental de los materiales poliméricos. En la mezcla de polímeros se distinguen distintos grupos, un primer grupo constituído únicamente por poliolefinas y un segundo grupo que contiene tanto poliolefinas como polímeros no olefínicos. Algunos de estos polímeros no olefínicos que pueden mezclarse con poliolefinas son nylons como poliamidas, poliésteres como el polietilentereftalato (PET) o polímeros vinílicos como el policloruro de vinilo (PVC) o el etilenvinil acetato (EVA) [3]. Un ejemplo de mezclas únicamente poliolefínicas son los sistemas poliméricos que incorporan una segunda fase de naturaleza elastomérica con el objetivo de obtener mecanismos de deformación con una alta disipación de energía asociada, para aumentar su tenacidad a fractura [26, 27].

En los últimos años, los copolímeros y terpolímeros de propileno han sido considerados, dependiendo del contenido de comonómero, materiales elastómeros y termoplásticos de gran importancia comercial, cuyo objetivo fundamental es reducir la cristalinidad, el punto de fusión o el módulo del correspondiente homopolímero. Así, el control sobre la distribución del comonómero, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares ha favorecido la expansión de las aplicaciones de estos materiales. Algunos de los copolímeros de polipropileno más empleados en la industria son los copolímeros al azar y los conocidos con el nombre de copolímeros heterofásicos, constituídos por dos o más fases.

Copolímeros de polipropileno al azar

En los copolímeros de polipropileno al azar el monómero más empleado es el etileno. En ellos el comonómero se inserta en la cadena de un modo aleatorio, lo que dificulta el ordenamiento de las cadenas de polímero y conlleva una disminución de la cristalinidad, responsable de la modificación de las propiedades físicas de este tipo de copolímeros con respecto al homopolímero [28, 29]. Los copolímeros de polipropileno al azar presentan una mejora de las propiedades ópticas del material, entre ellas destacan una mayor claridad y transparencia, además de conferir una mayor flexibilidad, resistencia al impacto y un punto de fusión inferior al del polipropileno homopolímero. Estas propiedades condicionan las aplicaciones a las que están dirigidos, siendo una de las más conocidas los embalajes y envases alimentarios.

Los copolímeros de propileno-etileno al azar presentan un contenido de etileno superior al 10% cuando se desean modificar propiedades como la cristalización, la estabilidad térmica, la rigidez y la deformación a rotura. Si el contenido es inferior al 5% se emplean únicamente para modificar la capacidad de cristalización.

Dentro de este grupo de copolímeros al azar se encuentran los elastómeros EPR (del inglés: ethylene-propylene rubber). Presentan por lo general, alrededor de un 50% en mol de etileno, por lo que son elastómeros. Otro copolímero al azar que se sintetiza a partir de los mismos comonómeros es el EPDM (etileno-propileno dieno). En este caso además de unidades de etileno y propileno se añade un monómero diénico que permite la reticulación y por tanto la obtención de un elastómero.

El interés de estos materiales se basa fundamentalmente en su empleo como segunda fase en mezclas poliméricas para reforzar la matriz de PP isotáctico y por tanto mejorar sus propiedades de impacto, ya que los defectos introducidos por el comonómero dificultan la cristalización y reducen la densidad del material [27].

Copolímeros heterofásicos de polipropileno o copolímeros de impacto

El iPP se caracteriza por presentar una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a los 0 ºC, lo que provoca que su tenacidad a bajas temperaturas se vea muy reducida. La solución para aumentar la tenacidad en esas condiciones consiste en dispersar una fase elastomérica en la matriz de iPP que permita introducir mecanismos de deformación que absorban más energía [30-32]. Uno de los métodos para obtener esta fase dispersa es la copolimerización con otras poliolefinas de menor T_g. En las últimas décadas las propiedades del PP han sido mejoradas con distintos tipos de elastómeros tales como copolímero etileno-propileno al azar (EPR), terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero tribloque estireno-butileno/etileno-estireno (SBES) o copolímero polipropileno-bloque-poli (etileno-propileno) (PP-co-EP) [33]. Este tipo de copolímeros tienen como función principal, mejorar las propiedades de impacto del PP isotáctico (iPP) a bajas temperaturas, sin por ello perder propiedades como la rigidez o la resistencia mecánica.

Estos copolímeros heterofásicos de polipropileno, también denominados polipropileno de impacto, son mezclas físicas formadas por una fase continua o matriz de iPP donde se encuentra dispersa una fase de refuerzo de naturaleza elastomérica (un copolímero de etileno/propileno EPR). De esta manera se combinan propiedades del PP convencional con un copolímero EP de carácter elastomérico que proporciona unas propiedades adecuadas al impacto [34].

Los copolímeros heterofásicos de mayor importancia industrial contienen entre un 5% y un 15% de contenido en etileno, con un máximo de un 20% ya que a partir de ese porcentaje, la cristalinidad del PP comenzará a disminuir significativamente. Copolímeros heterofásicos con un contenido de etileno del 10% pueden presentar resistencias al impacto a -30ºC, manteniendo temperaturas de fusión por encima de los 160ºC [27].Este tipo de copolímeros son el objeto de estudio de la presente tesis doctoral, por lo que serán descritos en detalle en el apartado 2.7 de la Introducción.

2.6.3 Procesos industriales para la producción de polipropileno

Al igual que ocurre con otras poliolefinas, existen numerosos procesos de obtención del PP dependiendo del tipo de reactor y de los diferentes catalizadores utilizados [35]. Se clasifican en procesos en solución, suspensión, fase gas o híbridos:

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.

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.

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 los procesos Spheripol, Unipol e Innovene.

El proceso **Spheripol** [9, 36] es uno de los principales procesos en la producción de polipropileno de impacto. Esta tecnología utiliza dos reactores en serie, el primero tipo Loop, trabaja en suspensión, mientras que el segundo, de lecho fluidizado, lo hace en fase gas. 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 comonómero además del monómero. Tras separar el polímero obtenido de las corrientes de propileno y desactivar el catalizador, el polvo de polipropileno 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].

La principal característica de este proceso es su gran versatilidad, ya que permite obtener un amplio rango de productos con propiedades óptimas. La variedad de estos productos ha aumentado al usar catalizadores Ziegler-Natta de última generación, capaces de producir poliolefinas de elevada esterorregularidad y con diferentes microestructuras. Las propiedades del PP de impacto dependen las condiciones del proceso y del tipo de catalizador empleado [37]. Estas variables tienen una gran influencia en la microestructura molecular y comportamiento térmico y mecánico. De manera que el proceso empleado y el sistema catalítico utilizado, permiten sintetizar materiales con las características específicas requeridas en las distintas aplicaciones.

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.

En la Figura 2.14 se muestra un esquema del proceso Spheripol:

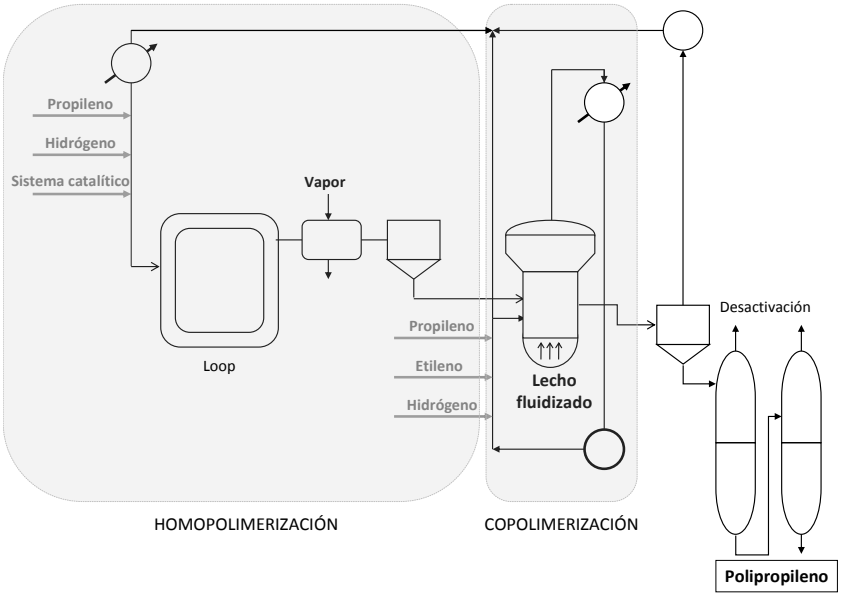


Figura 2.14 Esquema del proceso Spheripol para la producción de PP y sus copolímeros

El proceso **Unipol,** inicialmente desarrollado para la producción de PE, se extendió posteriormente a la obtención de PP. Se trata de un proceso por etapas que se caracteriza por sus reactores, los cuales presentan en la parte superior, una expansión para reducir la velocidad de gas y arrastre de finos. Para la producción de homopolímeros o copolímeros al azar se emplea un único reactor de lecho fluidizado mientras que para la obtención de copolímeros de bloque o impacto se precisa de un segundo reactor en serie que opera en fase gaseosa [9, 38]. En la Figura 2.15 se muestra un esquema del proceso.

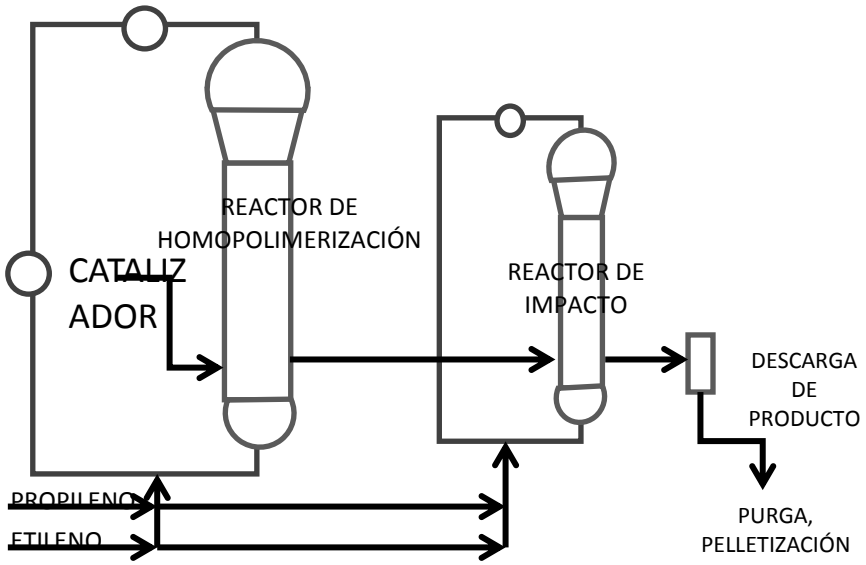


Figura 2.15 Esquema del proceso Unipol para la producción de PP y sus copolímeros

El proceso **Innovene** [39] emplea un reactor horizontal de tanque agitado. Este proceso requiere también de dos reactores en serie para obtener polipropileno de impacto. El sistema catalítico empleado es de alta actividad, de morfología controlada y permite controlar la estereorregularidad del producto. La ventaja de este tipo de tecnología son las mejoras en las propiedades del polímero además de permitir obtener una amplia gama de productos tales como homopolímeros de distintos índices de fluidez y tacticidad, copolímeros al azar y de impacto. El esquema de dicho proceso se muestra en la Figura 2.16:

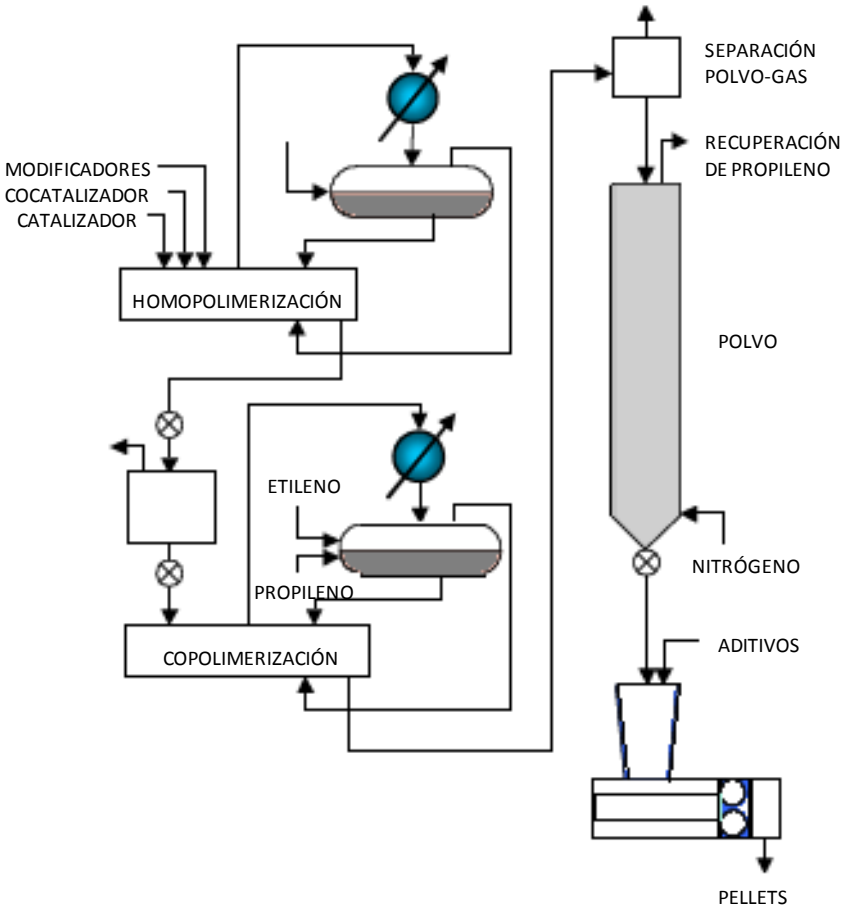


Figura 2.16 Esquema del proceso Innovene para la producción de PP y sus copolímeros

En la Tabla 2.3 se establece una comparativa de los tres procesos de producción de polipropileno:

Tabla 2.3 Comparación de los distintos procesos de producción de polipropileno

Proceso	Tipo de reactor		Modo de operación	$T_{reactor}$ (ºC)	$P_{reactor}$ (bar)	Tiempo residencia (h)
	PP	PP de impacto				
Spheripol	Loop	Lecho fluidizado	Líquido/Gas	65-75	30-35	2
Unipol	Lecho fluidizado	Lecho fluidizado	Gas/ Gas	60-70	25-30	1
Innovene	Reactor horizontal de tanque agitado	Reactor horizontal de tanque agitado	Gas/Gas	60-70	25-30	1

2.6.4 Catalizadores para la producción de polipropileno

Los catalizadores más empleados en la polimerización de polipropileno son los ya mencionados Ziegler-Natta y metalocenos. Ambos tipos de catalizadores se explican con detalle a continuación:

Catalizadores Ziegler-Natta

Los catalizadores Z-N intervienen en las reacciones de formación de polímeros por adición. Producen polímeros con distribuciones heterogéneas, altos valores de polidispersidad y distribuciones anchas de distribución de composición química. Están constituidos por una sal de un metal de transición (grupo IV a VIII) generalmente un halogenuro de Ti, V, Cr ó Zr. El tipo más común de catalizador Z-N heterogéneo es el $TiCl_4$ soportado sobre $MgCl_2$. Tanto los homogéneos como los heterogéneos deben ser activados por un cocatalizador, normalmente un compuesto organometálico que suele ser un alquilmetal de los grupos I a III, por lo general Al o Sn, como el trietil aluminio (TEA).

El desarrollo de la catálisis heterogénea Ziegler-Natta (Z-N), para la síntesis de poliolefinas y en particular la del polipropileno isotáctico, se describen en términos de número de "generación" de catalizadores, caracterizado entre otros, por el incremento en la actividad por órdenes de magnitud y por diferentes grados de complejidad química:

- *Catalizadores de primera generación:* empleados en los procesos clásicos de polimerización de olefinas. Presentan actividades bajas y en la industria se requiere en elevadas concentraciones.
- *Catalizadores de segunda generación:* incorporan $TiCl_3$ sólido y alquilaluminio que son mucho más activos que los catalizadores de primera generación.

- *Catalizadores de tercera generación*: Constituyeron una gran innovación en la producción de poliolefinas debido a la introducción de la tecnología del sistema soportado, fundamentalmente soportes basados en magnesio. Este tipo de catalizadores de tercera generación posee una elevada actividad y estereoselectividad.

Existe una gran controversia con respecto a si existe o no una cuarta y quinta generación de catalizadores Z-N, muchos autores sostienen que en el campo de los catalizadores heterogéneos para reacciones por coordinación no se ha avanzado más allá de tercera generación, así pues, lo que algunos investigadores identifican como cuarta generación, está basado en la innovación planteada en lo relativo al soporte, tipos de donantes y uso de compuestos como estabilizantes dentro del sistema catalítico. Una buena cantidad de autores han clasificado a los catalizadores homogéneos para la polimerización de olefinas como quinta generación, pero estos sistemas han sido poco explorados industrialmente, sin embargo otros estudiosos del tema consideran que tales sistemas deberían estar agrupados con los llamados catalizadores Ziegler-Natta homogéneos, identificados así por estar constituidos por complejos solubles en el disolvente empleado como medio de reacción [40].

Catalizadores de metaloceno

Los catalizadores de metaloceno, también denominados de "centro único", han supuesto una gran revolución en la producción de poliolefinas. Se caracterizan por producir polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares, con polidispersidades en torno a 2.0, una distribución homogénea de comonómero 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.

El comportamiento de un catalizador de metaloceno 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 metaloceno. Lo que quiere decir que con este tipo de catalizadores metalocénicos es posible diseñar la arquitectura molecular de los polímeros generados mediante la adecuada elección de la estructura del propio metaloceno, condicionando enormemente las propiedades del polímero obtenido [1, 41]. Este tipo de catalizadores presenta estructuras con un metal de transición como titanio, zirconio o hafnio incorporado en el centro. El metal está ligado a dos grupos ciclopentadienilo (Cp) y a otros dos grupos (frecuentemente cloruros o alquilos). Los grupos Cp juegan un papel clave en la actividad de polimerización. La sustitución de los anillos influye en la actividad del catalizador y en la microestructura de los polímeros resultantes. La actividad de estos metalocenos combinados con alquilos de aluminio es demasiado baja para ser de interés comercial. Sin embargo, la activación con metilaluminoxilano (MAO) les convierte entre 10 y 100 veces más activos que los catalizadores Ziegler-Natta [42, 43].

Entre ambos tipos de catalizadores la diferencia más relevante es (obviando el hecho de que unos actúan en fase homogénea y otros en fase heterogénea), la diferencia en cuanto al índice de polidispersidad ya que para catalizadores metalocénicos, la distribución de pesos moleculares es 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. De forma que mediante estos catalizadores tipo metaloceno se fabrican plásticos con propiedades controladas como son la tacticidad del polímero, el peso molecular o distribuciones de peso molecular precisas [44].

2.7 COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO

Los copolímeros heterofásicos de polipropileno, también denominados copolímeros de impacto, están constituidos por una fase continua o matriz de iPP donde se encuentra dispersa una fase de refuerzo de naturaleza elastomérica: copolímero al azar de etileno-propileno (EPR). Estas partículas evitan la propagación de grietas disipando grandes cantidades de energía en el material que rodea la partícula. Diversas teorías sugieren que el tamaño de las partículas dispersas, así como la anchura de la distribución de tamaños aumentan con el contenido de fase elastomérica debido al fenómeno de aglomeración o coalescencia de las mismas [45-48].

Como ya se ha comentado, el polipropileno presenta un papel fundamental dentro de la industria química. De manera que el hecho de mejorar sus propiedades, hace del PP de alto impacto uno de los polímeros más crecientes en el mercado de materiales poliméricos. Sus principales aplicaciones se centran en la inyección de piezas automotrices tales como parachoques, salpicaderos o piezas interiores[49, 50] debido a la necesitad de la industria automovilística de encontrar materiales ligeros y seguros, además de tuberías que han reemplazado a las antiguas tuberías de metal, mobiliario o embalaje de artículos de uso doméstico como envases de alimentos, productos de higiene personal y limpieza del hogar debido a su alta transparencia y brillo [51].

Este tipo de copolímero puede ser obtenido a través de dos vías: mediante polimerización in situ para obtener una mezcla química (a través de diversos procesos de polimerización mencionados en el apartado 2.6.4) o bien mediante un proceso físico de mezclado en disolución o en estado fundido [48]. El mezclado mecánico en estado fundido es uno de los métodos más extendidos en la industria a la hora de obtener mezclas de polímeros ya que es rápido, económico y eficiente [52]. El proceso consiste en introducir el polipropileno y la fase EPR en la extrusora, a una elevada temperatura. Mediante la acción de un husillo, se fuerza a la mezcla a avanzar a través de la extrusora, aumentando la presión y favoreciendo el mezclado de ambas fases.

La fase dispersa y la matriz de iPP se mantienen como dos fases separadas, pero presentan una buena compatibilidad entre ellas [53]. Debido a ello, diversos autores [54, 55] proponen que el método de copolimerización in situ es más efectivo que el de mezclado físico, ya que en el primer caso, las partículas elastoméricas tienen una estructura denominada "core-shell", formada por una capa exterior y una inclusión semicristalina o bien por varias inclusiones, en este caso la estructura es denominada "tipo salami" [51]. Estas partículas dispersas presentan una capa exterior en las cuales existe un agente compatibilizante que favorece la adhesión o miscibilidad entre las fases, mejorando por tanto, las propiedades de este tipo de copolímeros obtenidos en reactor.

En la Figura 2.17, se muestra un esquema de ambos tipos de morfologías propuestas:

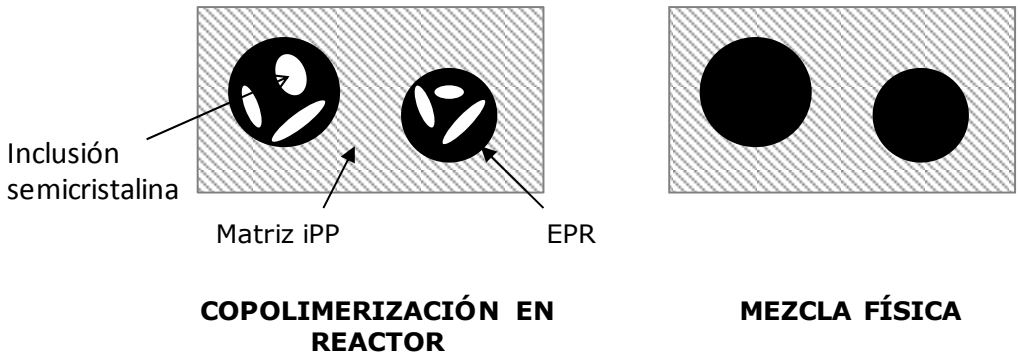


Figura 2.17 Morfología de las partículas modificadoras en función del método de obtención [56]

En el caso de los copolímeros obtenidos mediante polimerización in situ y como consecuencia de la heterogeneidad de los sitios activos en las partículas de catalizador, la composición de las partículas elastoméricas presentes en la matriz de iPP no es homogénea [57, 58]. Además de estar compuestas por copolímero EP al azar (EPR), dichas partículas contienen también cadenas de copolímero EP semicristalino que pueden ser ricas en propileno o en etileno [59-61].

Existen diversas opiniones en cuanto a la morfología de dichas partículas elastoméricas en este tipo de copolímeros. Según Kim y col. [62] las partículas dispersas pueden contener polietileno semicristalino en su interior. Sin embargo otros investigadores [31, 63] afirman que en el interior de dichas partículas existen regiones semicristalinas constituídas por un copolímero bloque de etileno-propileno (EP). Según Pires y col. [31] la fase EPR actúa como compatibilizante entre la matriz de iPP y el copolímero EP presente en su interior. Otros autores [64-67] afirman que es el copolímero bloque EP quien actúa como compatibilizante entre fases, mejorando la adhesión entre la matriz y la fase dispersa, de manera que cuanto más largas sean las secuencias de propileno o de etileno en el copolímero segmentado, mayor será la compatibilidad entre las fases. En esta línea, Zhang y col. [68] proponen cuatro estructuras diferentes para el copolímero de bloque EP que actúa como compatibilizante. Aquella en la que predominan los segmentos de polipropileno (I), una segunda en la que predominan los segmentos de polietileno (II), una tercera que contiene cantidades equivalentes de PP y PE (III) y un último tipo que estaría constituído por secuencias al azar de etileno-propileno (IV).

Considerando todo lo anterior, parece ser que la miscibilidad o compatibilidad entre fases será siempre mayor en el caso de los copolímeros sintetizados en reactor que en el caso de las mezclas físicas, por carecer éstas últimas del agente compatibilizante necesario para mejorar la miscibilidad entre fases.

2.7.1 Modelos de formación y crecimiento del PP de impacto

Para entender la morfología de este tipo de copolímeros se han llevado a cabo multitud de investigaciones en las últimas dos décadas. En este sentido, la forma del gránulo de PP de impacto o alto impacto (hiPP, del inglés: high impact polypropylene) está descrita por la reproducción de la morfología del catalizador, es decir, la forma de las partículas de polímero está controlada por la morfología del catalizador [69-71]. Se han propuesto un gran número de posibles mecanismos o modelos físicos que expliquen la formación y crecimiento de los gránulos de hiPP, algunos de los cuales se exponen a continuación [72, 73]:

- **Modelo multigrano (multigrain model):** Este modelo tiene en cuenta la naturaleza heterogénea de las partículas de polímero generadas. Cada micropartícula consiste en un fragmento de la partícula original de catalizador, con los centros activos en su superficie externa, y rodeada de cadenas de polímero en crecimiento así como finalizadas. El monómero difunde a través de los poros de la macropartícula, se adsorbe en la capa de polímero que se encuentra alrededor de los fragmentos de catalizador (en las micropartículas) y difunde a través de dicha capa hasta alcanzar los centros activos que se encuentran en la superficie de los fragmentos, donde finalmente tiene lugar la polimerización. Cada fragmento de catalizador formado va a quedar recubierto por el polímero, que crecerá en los centros activos de su superficie. De esta forma cada partícula de polímero, o macropartícula, está compuesta por la unión de otras partículas más pequeñas, cuyos núcleos sólidos son los fragmentos del catalizador.
- **Modelo de núcleo sólido (solid core model):** No tiene en cuenta la ruptura del catalizador, sino que supone que todos los centros activos se encuentran en la superficie del mismo y éste se mantiene como un núcleo sólido en el corazón de la partícula. Se trata de una aproximación estimable sólo en el caso de catalizadores no porosos.
- **Modelo de flujo de polímero (polymer flow model):** Supone que las cadenas de polímero y los fragmentos de catalizador forman un medio continuo. Este modelo tampoco considera la fragmentación, ni la naturaleza heterogénea de la partícula de polímero resultante, por lo que no permite describir la morfología del polímero.
- **Modelo de llenado de poros:** La mayoría de investigadores apoyan este último mecanismo para explicar la dispersión de la fase EPR en los poros de las partículas del iPP [72, 74]. De acuerdo con este mecanismo la fase EPR tiende a rodear las partículas de iPP y llenar los poros desde el interior al exterior formando dominios de diferentes tamaños. De manera que el control de la primera etapa de polimerización del PP homopolímero, junto con la elección adecuada de un catalizador que optimice las dimensiones de los micro y macroporos del PP, son cruciales para obtener un PP de impacto que presente las propiedades de resistencia al impacto deseadas [75].

En la Figura 2.18 se muestra un esquema de la formación de PP de alto impacto en un reactor y empleando un catalizador tipo Ziegler-Natta:

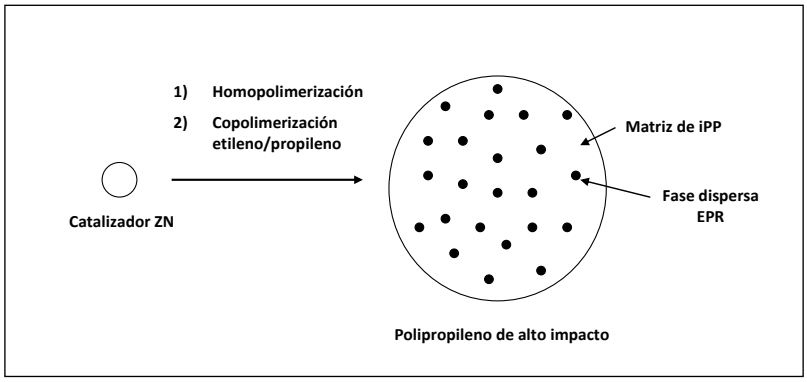


Figura 2.18 Esquema de la formación del PP de alto impacto

2.7.2 Factores de influencia en la resistencia al impacto

La resistencia al impacto en este tipo de materiales depende de diversos factores como el peso molecular de las distintas fases, el contenido de comonómero o la cristalinidad. En el polipropileno de impacto, la capacidad de disipar energía mecánica por parte de la ya mencionada fase dispersa depende además de diversas características morfológicas de la partícula, tales como su contenido, tamaño, distribución y forma, miscibilidad y nivel de adhesión con la matriz [76-78]. A continuación se detallan algunos de los factores de influencia más importantes:

Influencia del tamaño y concentración de las partículas elastoméricas

Jang y col. [79] observaron el efecto del tamaño de partícula en la deformación de la matriz de PP. Los resultados mostraron que copolímeros de polipropileno con menores tamaños de partícula elastomérica son más resistentes y dúctiles que aquellos con partículas de mayor tamaño. Aunque este aspecto sigue siendo aún objeto de debate, diversos autores [80-82] han llegado a la conclusión de que el rango de tamaño de partícula más efectivo para obtener unas mejores propiedades mecánicas es de 0.3 a 1.0 μm. En este sentido, un aumento en la concentración de partículas elastoméricas produce una mejora en las propiedades de impacto de este tipo de copolímero heterofásicos. Sin embargo contenidos muy altos de etileno de fase dispersa proporcionan un efecto negativo tanto en la compatibilidad entre matriz y dicha fase como en propiedades físicas como rigidez, ductilidad o tenacidad. El exceso de etileno puede afectar también al grado de cristalinidad, a la temperatura de transición vítrea o al comportamiento en disolución y cristalización [30]. Por ello, los copolímeros heterofásicos con mayor aplicabilidad industrial son aquellos que contienen desde un 5 a un 15 % de etileno.

Influencia de la tensión interfacial. Miscibilidad

La tensión interfacial entre las distintas fases que constituyen este tipo de copolímeros, es un factor crítico en el tamaño de partícula [46, 83]. Una reducción en la tensión interfacial dará lugar a un menor tamaño de partícula dispersa [84]. Debido a ello, el hecho de mejorar la miscibilidad entre los componentes del polímero se ha convertido en uno de los factores clave en la mezcla de estos materiales [85]. Diversos autores han estudiado los distintos factores que influyen en el nivel de adhesión matriz-fase dispersa. Según diversos autores [78, 86, 87] la presencia de segmentos largos de propileno en este tipo de copolímeros, hace que éstos sean altamente compatibles con el iPP presente en la matriz, mientras que los segmentos de etileno lo serán con el PE presente en la fase elastomérica. De manera que la existencia de un copolímero bloque EP actúa como agente compatibilizante entre la matriz y la fase dispersa, teniendo como resultado una fuerte interacción entre ambas fases, pequeñas dimensiones de partícula y distribuciones homogéneas de la fase dispersa. Como resultado, la resistencia al impacto se ve mejorada notablemente. Liu y col. [88] afirman que un menor tamaño de las partículas elastoméricas favorece su compatibilidad con la matriz, debido a la presencia de una mayor cantidad de secuencias largas de PP. Algo similar es sugerido por Nitta y col. [89] que observaron que copolímeros de etileno-propileno con un contenido en PP superior al 84% en mol actúan como agente compatibilizante, ya que es miscible con el iPP, provocando un incremento en la resistencia mecánica. Sin embargo copolímeros con un contenido de PP inferior (menos de un 77% en mol) no participan en el proceso de cristalización del PP por lo que no afecta a la resistencia del material. Una mayor compatibilidad de los componentes dará lugar a tamaños más pequeños de los dominios de EPR, lo que resultará en un aumento de la resistencia al impacto [51].

Influencia del peso molecular

El aumento en el peso molecular provoca una mejora en las propiedades mecánicas del material, especialmente en las relacionadas con las resistencia mecánica [90]. Ya que un aumento en el peso molecular del polímero da lugar a la presencia de un gran número de enmarañamientos en las regiones interlamelares e interesferulíticas, lo que provoca un aumento en la resistencia mecánica del material [91]. Por otro lado, la viscosidad de la matriz tiene un efecto muy importante en el tamaño de las partículas dispersas. Dicho efecto se ha comprobado en poliamidas reforzadas con EPR [46, 92], en las que a medida que el peso molecular de la matriz aumenta, el tamaño de partícula de EPR disminuye.

Otro factor a tener en cuenta es la relación de viscosidades entre fases, ya que la miscibilidad y por tanto, las propiedades finales del material, mejorarán cuanto más parecidas sean las viscosidades entre la matriz y la fase dispersa [93, 94].

Influencia del proceso de obtención y catalizador empleados

Las propiedades del PP de impacto dependen principalmente de la morfología de las partículas de la fase dispersa, que dependen a su vez de las condiciones del proceso y del tipo de catalizador empleado [37]. Estas variables tienen una gran influencia en la microestructura molecular y comportamiento térmico y mecánico de los copolímeros de PP. De manera que el proceso empleado y el sistema catalítico utilizado, permiten sintetizar materiales con las características específicas requeridas en las distintas aplicaciones. Un ejemplo que muestra la influencia del proceso y del catalizador empleados es el de Montell Company, que desarrolló una técnica de polimerización de este tipo de materiales denominada Cataloy [95]. Dicha técnica emplea catalizadores tipo $TiCl_4/MgCl_2$ de morfología esférica y permite obtener copolímeros con un amplio porcentaje de comonómero y un mejor control de la estructura final [96].

2.7.3 Mecanismos de deformación plástica en PP de impacto

La presencia de la fase elastomérica es fundamental a la hora de introducir mecanismos de deformación que absorban energía, para mejorar así la resistencia a fractura en este tipo de materiales. Por ello se han estudiado con detalle los distintos mecanismos de deformación plástica en polímeros, ya que tienen una contribución relevante sobre los valores de tenacidad de estos materiales. Estos mecanismos de deformación son diferentes en función de si se trata de sistemas monofásicos o multifásicos. Para el caso de sistemas multifásicos se han propuesto varios mecanismos posibles como el *mecanismo de deformación de la partícula elastomérica* [97], en el cual la partícula de caucho se deforma impidiendo el crecimiento de la grieta. Este mecanismo no contribuye notablemente a la mejora de la tenacidad ya que sólo involucra bajos niveles de disipación de energía.

Otro posible mecanismo es el denominado de *crazing múltiple,* propuesto incialmente por Bucknall y Smith [98, 99]. El crazing es un tipo de mecanismo de deformación plástica que produce microvacíos en el plano perpendicular a la dirección de tracción, que no llegan a coalescer para formar una grieta, sino que están estabilizados por fibrillas del material. Este tipo de defectos se conocen con el nombre de crazes [27]. En el mecanismo de *crazing múltiple* las partículas elastoméricas obstaculizan el crecimiento de crazes, impidiendo que estos se conviertan prematuramente en grietas. Además de la importante cantidad de trabajo plástico asociado a la generación de crazes, las partículas elastoméricas también se deforman durante el proceso, con su consecuente contribución a la absorción global de energía.

El mecanismo de deformación por *cedencia por cizalladura* (shear yielding) permite una amplia deformación plástica de la matriz, donde las bandas de cizalladura obstaculizan la propagación de crazes o grietas, dificultando así la fractura. Más recientemente, Wu [100, 101] propuso un modelo para este mecanismo en el que se considera que las partículas actúan meramente como concentradoras de tensiones. Cuando la distancia entre las partículas es inferior a una distancia crítica, el solapamiento de sus campos de tensiones permite la cedencia de la matriz, explicando así las transiciones dúctil-frágil y la evolución de la tenacidad en función del tamaño de partícula.

La *cavitación* constituye otro mecanismo de deformación que ha sido observado por varios autores tanto en el interior de las partículas como en la interfase polímero-matriz [102] y que promueve la cedencia por cizalladura a niveles de carga menores a los esperados en la matriz [103, 104]. Kim y col. [62] han llevado a cabo estudios de los mecanismos de deformación en copolímeros heterofásicos de polipropileno. Han concluido que en una primera etapa de la deformación, la concentración del esfuerzo tiene lugar alrededor de las partículas de EPR, lo que conlleva a la formación de microhuecos debido a la cavitación de dichas partículas. Al mismo tiempo, entre las partículas cavitadas, se generan bandas de cizalladura en la matriz de iPP, que conlleva a una mayor deformación plástica, una mayor disipación de energía y por tanto, un incremento de la resistencia mecánica del material. De manera que este mecanismo puede dividirse en tres etapas, tal y como se muestra en la Figura 2.19. Una primera etapa de concentración de la deformación, una segunda de formación de huecos y formación de bandas de cizalladura (debido a la cavitación de las partículas) y por último, una tercera etapa de iniciación de cedencia por cizalladura de la matriz del material [105, 106].

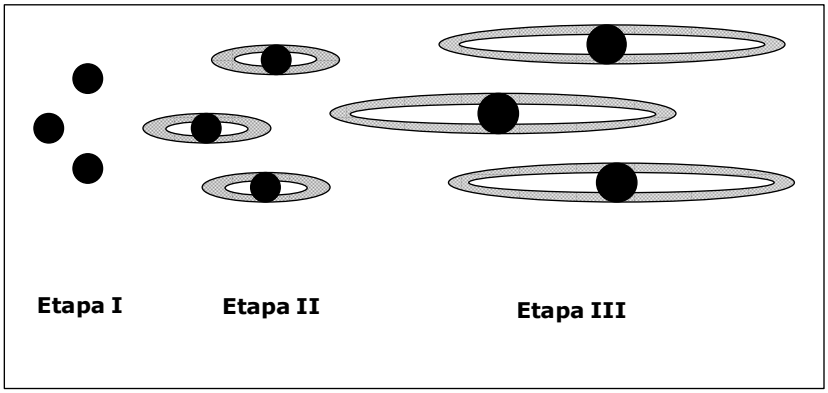


Figura 2.19 Proceso de cavitación de las partículas de EPR

La naturaleza viscoelástica de los polímeros hace que todos estos mecanismos de deformación dependan a su vez de la temperatura y velocidad del ensayo. Según Jang y col. [82] elevadas velocidades y bajas temperaturas favorecen el mecanismo de crazing, mientras que altas temperaturas y bajas velocidades de esfuerzo favorecen el mecanismo de cedencia por cizalladura.

2.8 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Las poliolefinas constituyen el grupo de polímeros sintéticos de mayor producción a nivel mundial. De entre ellos, el polipropileno y sus copolímeros merecen una mención especial. La adición de una fase elastomérica al polipropileno, constituye un modo de mejorar la resistencia al impacto, tenacidad y otras propiedades físicas del material. Además, las propiedades de este tipo de copolímeros dependen fundamentalmente de su morfología y otra serie de parámetros tales como el peso molecular o contenido y distribución de comonómero. Todo ello deja patente el interés que presenta la investigación de la relación estructura-propiedades en el estudio de este tipo de materiales poliméricos.

El objetivo fundamental de la presente tesis doctoral es el de la caracterización físico-química de una serie de copolímeros heterofásicos de polipropileno. Para ello se estudiarán la microestructura, morfología, movilidad molecular y propiedades mecánicas con objeto de estudiar la influencia de distintos parámetros en las propiedades finales de dichos materiales. De acuerdo a este objetivo general, el trabajo se ha dividido en diversos objetivos específicos que se detallan a continuación:

i. Estudio de la relación estructura-propiedades en mezclas físicas PP-EPR y PP-EPR-PE con objeto de comprender mejor la estructura de los copolímeros heterofásicos de PP obtenidos en reactor.

ii. Estudio de la microestructura de copolímeros heterofásicos de PP obtenidos en reactor con similar contenido de comonómero y peso molecular.

iii. Evaluación de la influencia del peso molecular y contenido de comonómero en las propiedades mecánicas de copolímeros heterofásicos de PP obtenidos en reactor.

iv. Propuesta de un modelo que justifique la estructura de este tipo de materiales heterofásicos basada en los resultados obtenidos tras su caracterización.

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Los materiales y reactivos empleados durante la realización de la presente investigación de detallan a continuación:

Gases

- Nitrógeno. Envasado en botellas de acero con una pureza superior a 99,998%. (AIR LIQUIDE, S.A.).

Líquidos

- 1,2,4-Triclorobenceno (TCB) M=181,45 $g \cdot mol^{-1}$ 99% de pureza, $C_6H_3Cl_3$ (SIGMA-ALDRICH).
- Dimetilbenceno (Xileno) mezcla de isómeros, M=106,17 $g \cdot mol^{-1}$ extrapuro, C_8H_{10} (SHARLAB).
- Acetona M= 58,08 $g \cdot mol^{-1}$ 99% de pureza, C_3H_6O (SCHARLAB).
- n-Heptano M= 100,21 $g \cdot mol^{-1}$ 99% de pureza, C_7H_{16} (SHARLAB).

Sólidos

- 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) 99 % de pureza, $C_{15}H_{24}O$ M=220,35 $g \cdot mol^{-1}$ (SIGMA-ALDRICH).

Los materiales poliméricos empleados en la presente tesis se detallan en la Tabla 3.1. Se trata de 3 series de polímeros empleadas en cada uno de los tres capítulos de resultados. La primera de ellas formada por mezclas físicas binarias y ternarias basadas en polipropileno, con diferentes proporciones de copolímero EPR y de polietileno de alta densidad (PE). Las dos series restantes están compuestas por iPP homopolímero empleado como referencia y copolímeros heterofásicos de PP sintetizados en reactor y suministrados por Repsol.

Tabla 3.1 Materiales poliméricos empleados

Materiales empleados en el Capítulo 4.1			
Acrónimo	Tipo	M_w (Kg·mol^{-1})	Procedencia
iPP	PP Homopolímero	415.4	Hellenic Petroleum
EPR	Copolímero EP	308.1	Polimeri Europa
PE	PEAD	170.2	Repsol
95-5	Mezcla PP-EPR	419.2	---
90-10		417.7	
85-15		453.1	
80-20		381.1	
75-25		349.0	
95-3-2	Mezcla PP-EPR-PE	471.2	---
90-6-4		451.5	
85-9-6		454.3	
80-12-8		425.7	
75-15-10		426.0	

Materiales empleados en el Capítulo 4.2			
Acrónimo	Tipo	M_w (Kg·mol^{-1})	Procedencia
iPP	PP Homopolímero	694.0	Repsol
PHC 1	Copolímero Heterofásico	273.0	
PHC 2		254.5	
PHC 3		256.3	

Materiales empleados en el Capítulo 4.3			
Acrónimo	Tipo	M_w (Kg·mol^{-1})	Procedencia
iPP	PP Homopolímero	391.4	Repsol
PBE6	Copolímero Heterofásico	330.0	
PBE8		372.5	
PBE15		336.1	
PBE85		852.8	

3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

3.2.1 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

La **espectroscopía de resonancia magnética nuclear** (**RMN**) es una de las principales técnicas empleadas para obtener información física, química y estructural de las moléculas, ya que aporta información sobre su microestructura tanto en disolución como en estado sólido. También permite el seguimiento de la reacción de polimerización y el análisis en el estado sólido las distintas formas cristalinas de los polímeros [107]. 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 ésta absorbe la energía de la radiación electromagnética en la región de la radiofrecuencia. 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 d1, 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 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: ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ^{19}F y ^{15}N. El más empleado es el ^{1}H (^{1}H-RMN), así como el ^{13}C que da lugar al ^{13}C-RMN.

3.2.1.a) Resonancia magnética nuclear de ^{13}C en disolución

Un espectro de RMN en disolución está formado por señales muy estrechas y bien resueltas. Sin embargo, un experimento similar con un sólido, ya sea una muestra cristalina o amorfa, produce señales muy anchas, que pueden llegar a ser de varios kHz o incluso MHz. Este ensanchamiento implica una pérdida de sensibilidad, especialmente cuando se estudian núcleos poco abundantes como, por ejemplo, el ^{13}C (con una abundancia relativa de un 1.1 %).

La distribución de triadas y contenido total de cada uno de los monómeros en los copolímeros, así como los porcentajes de isotacticidad del polipropileno, fueron determinados integrando los espectros obtenidos con un espectrómetro BRUKER Avance DPX-300 trabajando a 75,4 MHz y 100 ºC a partir de disoluciones de polímeros en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y empleando o-diclorobenceno deuterado como referencia interna. 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 3.1 y Figura 3.2 se muestra la nomenclatura y secuencia de los grupos cuya asignación posterior permitirá determinar la microestructura de los copolímeros.

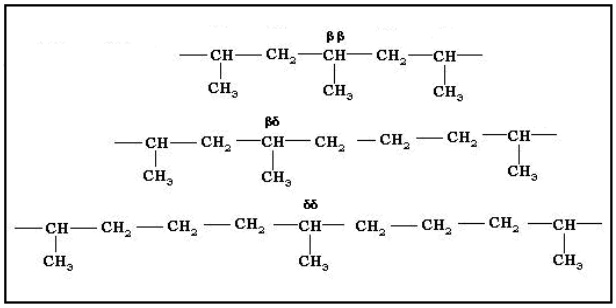


Figura 3.1 Nomenclatura de los grupos CH para la caracterización de copolímeros etileno/propileno mediante análisis ^{13}C-RMN

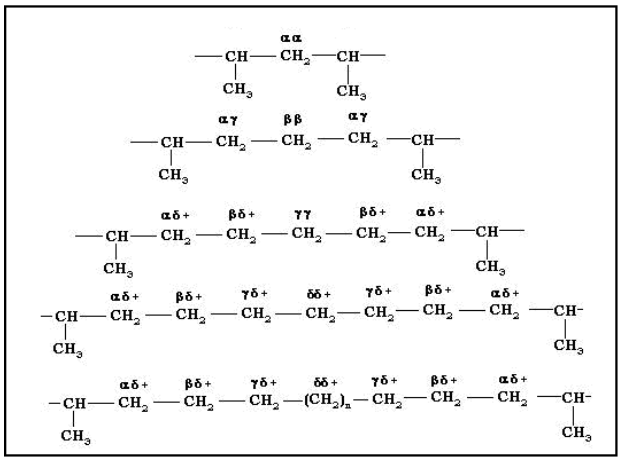


Figura 3.2 Nomenclatura de los grupos CH_2 para la caracterización de copolímeros etileno/propileno mediante análisis ^{13}C-RMN

La asignación de las diferentes resonancias se ha llevado a cabo según la metodología desarrollada por el grupo de análisis estructural de Repsol, teniendo en cuenta los estudios realizados en bibliografía [108, 109]. En la Figura 3.3 se muestra un espectro de resonancia característico de un copolímero etileno/propileno.

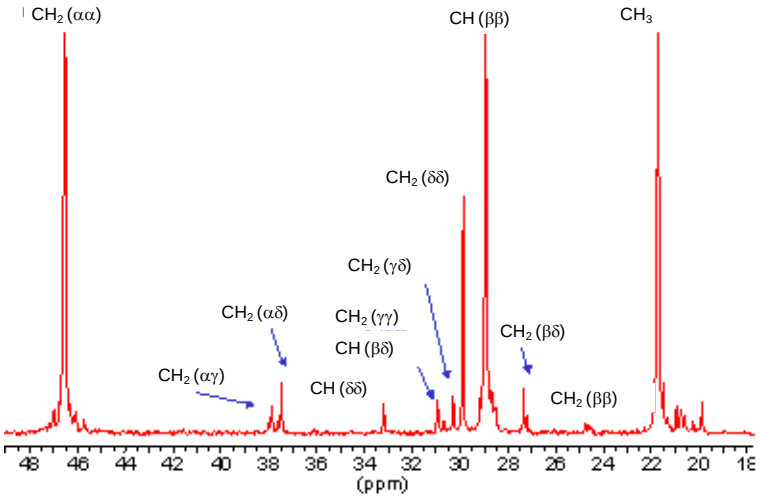


Figura 3.3 Espectro de ^{13}C-RMN característico de un copolímero etileno/propileno

En la Tabla 3.2 se asignan las señales en función del disolvente empleado, en este caso TCB

Tabla 3.2 Desplazamientos químicos del espectro de ^{13}C-RMN para copolímeros etileno/propileno

δ (ppm) TCB	Asignación
46,52	CH_2 (αα)
37,91	CH_2 (αγ)
37,89	
37,51	CH_2 (αδ$^+$)
37,46	
33,22	CH (δδ)
30,95	CH (βδ)
30,77	CH_2 (γγ)
30,36	CH_2 (γδ$^+$)
29,98	CH_2 (δ$^+$δ$^+$)
28,91	CH (ββ)
27,43	CH_2 (βδ$^+$)
24,85	CH_2 (ββ)
24,71	
24,56	
21,83	CH_3
21,61	
20,92	
19,97	

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:

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

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

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

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

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

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

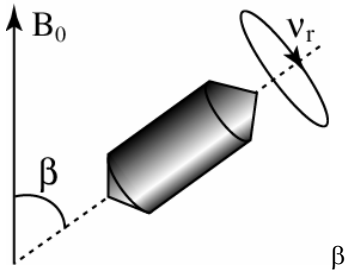
De los valores obtenidos se puede determinar la concentración total de monómeros:

$$[P] = PPP + (PPE + EPP) + EPE$$
$$[E] = EEE + (EEP + PEE) + PEP$$

3.2.1.b) Resonancia magnética nuclear de ^{13}C en estado sólido

La principal diferencia entre los resultado obtenidos mediante la resonancia magnética nuclear en solución y en estado sólido reside en la movilidad de las moléculas. En disolución, las moléculas se reorientan muy rápidamente promediando las interacciones anisótropas responsables del ensanchamiento de la señal, originando por tanto señales muy bien resultas. Sin embargo, estas interacciones anisótropas están presentes en muestras sólidas, por lo que la obtención de espectros de alta resolución en estado sólido exige la aplicación de técnicas que anulen o minimicen dichas interacciones y permitan obtener espectros de alta resolución.

Un mecanismo cuyo objetivo fundamental es eliminar la anisotropía del desplazamiento químico y anular las interacciones dipolares heteronucleares es el uso del denominado "Giro a través del Ángulo Mágico" (MAS, del inglés "magic angle spinning"). Su uso también es empleado para estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear. Este mecanismo se basa en el giro de la muestra a varios KHz, alrededor de un eje que forma un ángulo de 54.7º con la dirección principal del campo magnético externo, éste es el denominado ángulo mágico, tal y como muestra la Figura 3.4 Como consecuencia el ensanchamiento dipolar se promedia y es posible obtener espectros de alta resolución.



β=54.7º (ángulo mágico)

Figura 3.4 Rotor situado a 54.7º (ángulo mágico) con respecto al campo magnético externo B_o

El uso de secuencias de pulsos específicas permite mejorar la resolución y la sensibilidad de espectros de núcleos con baja abundancia natural y por tanto, débilmente polarizados. Una de las más utilizadas es la Polarización Cruzada (CP, del inglés Cross Polarization). La técnica "CP" se basa en la tendencia de la magnetización para fluir de núcleos muy polarizados, como ^{1}H o ^{19}F, a núcleos menos polarizados, como el ^{13}C o ^{15}N, cuando los dos se ponen en contacto y mejorando de esta forma, la relación señal/ruido. Además, la polarización cruzada también se utiliza para estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear. Es posible combinar el uso del MAS con la polarización cruzada dando así solución a un gran número de problemas.

Existen una serie de técnicas de RMN de estado sólido para caracterizar la dinámica de las cadenas, la miscibilidad y la microestructura de los polímeros. Para materiales con separación de fases, como es el caso de los copolímeros heterofásicos de PP o mezclas basadas en PP, la técnica "Wide-Line Separation" (2D-WISE) constituye un método para la caracterización de la movilidad de las moléculas [110]. La secuencia de pulsos empleada en el experimento 2D-WISE se muestra en la Figura 3.5:

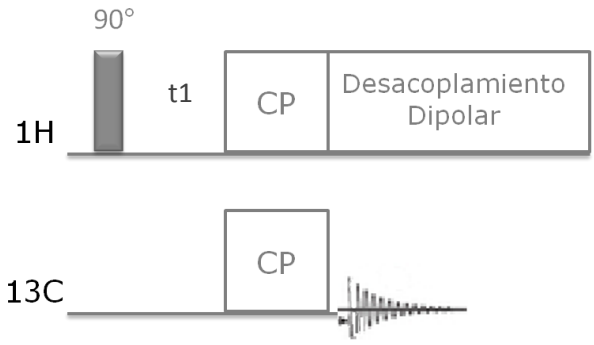


Figura 3.5 Secuencia de pulsos para el experimento 2D-WISE

Tal y como se observa en la secuencia de pulsos, el experimento comienza con un pulso de 90º en el canal del protón seguido de un tiempo de evolución t1, que se irá incrementando durante el periodo de evolución. La magnetización del protón al final de cada periodo de evolución, origina una transferencia de la coherencia entre ambos núcleos, que se identifica con una diferente amplitud de modulación de la señal del ^{13}C [111].

Las técnicas en dos dimensiones se basan en la variación de un parámetro de la secuencia de pulsos. En la mayoría de los casos, este parámetro suele ser la duración del tiempo entre dos pulsos, t1. El incremento del t1 permite la monitorización de la evolución del estado de los espines de los núcleos presentes en los compuestos, seguido por la detección de la señal de RMN durante un tiempo t2. El espectro bidimensional obtenido tras la transformada de Fourier, respecto al incremento del t1 y el tiempo de adquisición t2, permitirá obtener un mapa bidimensional en el cual las señales espectrales están representadas en dos dimensiones de frecuencia. Una señal cruzada en este mapa indica que durante la secuencia de pulsos, se ha producido una transferencia de magnetización, y por tanto indicando la presencia de algún tipo de interacción entre espines.

Otra técnica de RMN en estado sólido particularmente útil para la elucidación estructural en muestras poliméricas, es el experimento de "Spin Diffusion" o de difusión de espín. Esta técnica es aplicable a sistemas formados por regiones rígidas y móviles, asociadas a fases cristalinas y amorfas del polímero. Representa, en definitiva, la longitud media recorrida por dichas regiones en un intervalo de tiempo específico denominado tiempo de mezcla (d5). Mediante la aplicación de un filtro dipolar (aplicación de n pulsos de radio-frecuencia de 90º) se logra que todas las partes de las moléculas presenten la misma fase. Posteriormente, después de esperar un tiempo de mezcla d5, se logra un rápido desfase (o pérdida de fase) de cada una de las partes cristalina o amorfa del polímero. En este caso, mediante el filtro dipolar, se seleccionó la magnetización de los protones de la fase móvil y se eliminó la polarización de la fase cristalina. El experimento de difusión de espín consiste en transferir la magnetización de los protones a los espines de ^{13}C por polarización cruzada (CP). De esta manera se podrá conocer qué fases están más cercanas unas de otras. Durante el tiempo de mezcla (d5), la diferencia de polarización entre la fase móvil y la cristalina se equilibra via difusión de espín cuando la polarización de los protones es detectada por los espines de ^{13}C de núcleos vecinos. Cuanto mayor sea el tiempo de magnetización (d5) más lejos llegará la transferencia de magnetización y más intensa será la señal de ^{13}C. La secuencia de pulsos para el experimento de difusión de espín de ^{1}H se muestra en la Figura 3.6

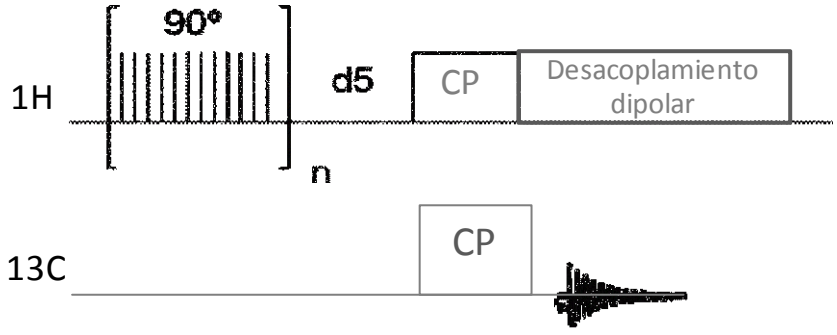


Figura 3.6 Secuencia de pulsos del experimento de difusión de espín [112]

Todos los experimentos de RMN en estado sólido se realizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Avance II trabajando a una frecuencia de Larmor de 300.23 MHz y equipado con una sonda estándar de doble resonancia de 4mm con MAS. Las muestras fueron pulverizadas y compactadas dentro de rotores de 4 mm de diámetro que giran a una frecuencia de 5 KHz.

3.2.2 Cromatografía de permeación en gel

La **cromatografía de permeación en gel** (**GPC**, del inglés "Gel Permeation Chromatography") o cromatografía de exclusión por tamaño molecular (SEC, Size-Exclusion Chromatography) es la técnica más empleada para la separación de las moléculas de una muestra polimérica en función de su tamaño molecular. Se basa en la elución del polímero en disolución a través de una columna rellena de un gel microporoso que retiene los solutos en función de su tamaño. De manera que las macromoléculas del polímero se separan de acuerdo a su tamaño molecular. Las cadenas de mayor tamaño se retienen menos en el gel y eluyen primero, mientras que las de menor tamaño molecular quedarán retenidas en la columna.

Si se considera que el tamaño de la macromolécula es función de su peso molecular, el tiempo de elución se puede relacionar con el mismo. De este modo, cuanto menor sea el tiempo de elución, mayor será el peso molecular de la macromolécula. A la salida de la columna se registra la variación entre el índice de refracción del disolvente puro y de la fracción eluída que determina la concentración de dicha fracción. La utilización de un segundo detector (viscosímetro multicapilar), permite la determinación del peso molecular del polímero que eluye, gracias a la relación viscosidad intrínseca-peso molecular que establece la ecuación de Mark-Houwink (Ecuación 3.1) y que permite determinar la distribución de pesos moleculares:

$$\eta = \kappa \cdot M_v^{\alpha} \qquad \textbf{Ecuación 3.1}$$

Siendo K y α los valores de las constantes de Mark-Houwink que dependen del polímero, el disolvente y la temperatura. A partir de estas constantes los valores de los pesos moleculares se pueden conocer de forma absoluta.

Mediante el uso de cálculos estadísticos es posible obtener distintos parámetros de interés como pesos moleculares promedio o el índice de polidispersidad [1]:

- **Peso molecular promedio en número (M_n)** se refiere al número de moléculas, grupos funcionales o partículas, que se hallan en un peso determinado de muestra. Se expresa como el peso de todas las macromoléculas dividido por el número de macromoléculas:

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \sum M_i \cdot x_i \qquad \textbf{Ecuación 3.2}$$

Siendo M_i el peso molecular de la especie i que depende del grado de polimerización, W_i el peso total de la especie i y x_i la fracción molar de dicha especie.

- **Peso molecular promedio en peso (M_w)** se basa en el hecho de que cuanto mayor sea la macromolécula, mayor será la fracción en peso total que representa.

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i N_i \cdot M^2{}_i}{\sum_i N_i \cdot M_i} = \frac{\sum_i M_i \cdot W_i}{\sum_i W_i} = \sum M_i \cdot w_i \qquad \textbf{Ecuación 3.3}$$

Donde N_i es el número de moléculas, W_i es el peso de la especie y M_i y w_i son el peso molecular y la fracción en peso de la especie i respectivamente.

- **Peso molecular promedio viscoso (M_v)** El promedio viscoso se aproxima al promedio en número o al promedio en peso dependiendo del exponente α, que es el parámetro de de Mark-Houwink.

$$\overline{M_v} = \left[\frac{\sum_i N_i \cdot M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i \cdot M_i} \right]^{1/\alpha} \qquad \textbf{Ecuación 3.4}$$

- **Índice de polidispersidad (IP)** es la relación existente entre M_w y M_n e indica la anchura de la distribución de los pesos moleculares:

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \qquad \textbf{Ecuación 3.5}$$

En la Figura 3.7 se muestra la curva de distribución de pesos moleculares en la que se indican los promedios anteriormente mencionados.

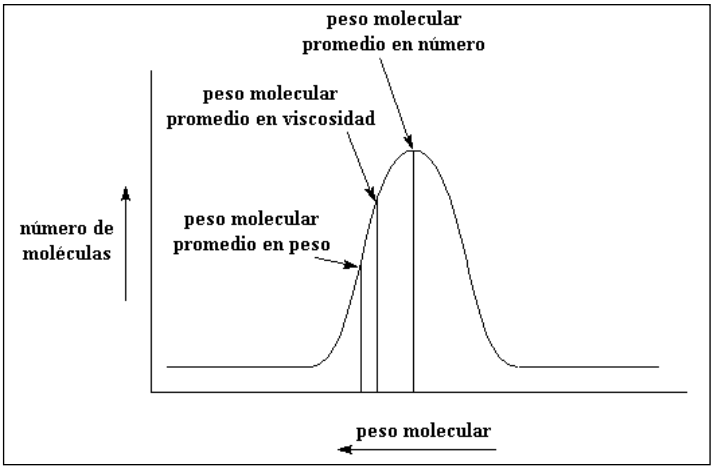


Figura 3.7 Perfil de distribución de pesos moleculares

A pesar de requerir una cuidadosa calibración e interpretación, ésta es una de las técnicas comerciales más empleadas debido a su facilidad de uso, bajo coste y cortos tiempos de análisis. Además su combinación con otras técnicas permite una gran cantidad de aplicaciones para distintos tipos de polímeros. Un ejemplo es la combinación de SEC con FTIR para el estudio de las variaciones en composición con el peso molecular en HDPE y PP [113].

Las distribuciones de pesos moleculares fueron determinadas mediante un equipo Alliance GPCV 2000 de la marca Waters, con un sistema de tres columnas y un detector de índice de refracción acoplado en línea con un detector viscosímetro multicapilar de alta temperatura. La concentración de las muestras se encontraba entre 1,125 y 1,25 mg/ml y el disolvente empleado fue TCB. La temperatura del análisis fue de 145ºC con un flujo de disolvente de 1,0 ml/min y un volumen de inyección de 150 µl.

Para cuantificar la relación viscosidad-peso molecular a partir de la expresión de Mark-Houwink (Ecuación 3.1) y poder calcular los parámetros *K* y α, se requiere un calibrado con muestras de peso molecular conocido. En este caso se empleó un calibrado universal que relaciona el tiempo de retención con la viscosidad intrínseca y el peso molecular del polímero. Los patrones empleados en el calibrado fueron patrones estrechos o monodispersos, pertenecientes a una serie de patrones de poliestireno monodisperso suministrados por la empresa Polymer Laboratories, con valores de pesos moleculares promedio en el rango de 1.000 a 7.000.000 g/mol e índices de polidispersidad conocidos.

3.2.3 Fraccionamiento analítico en disolución por composición química: TREF

La técnica **TREF**, (del inglés: **Temperature Rising Elution Fractionation**) es una técnica desarrollada para el análisis de la distribución de composición química en polímeros semicristalinos. Está basada en un fraccionamiento del polímero en función de su cristalinidad, mediante el enfriamiento lento o cristalización de una disolución polimérica en la cual las fracciones de distinta cristalinidad se van segregando. Por ello, dicha técnica no es aplicable a polímeros amorfos ya que relaciona la estructura molecular de los polímeros con la temperatura de elución o cristalización. De forma que distintas estructuras moleculares darán lugar a distintas cristalinidades y por tanto a temperaturas diferentes en los perfiles de distribución de composición química [114]. Esta técnica requiere de una primera etapa de cristalización y una posterior de elución, para las cuales son necesarias una columna y una bomba. Aunque la aplicación de esta técnica está limitada básicamente a las poliolefinas, se espera que sea aplicable a otros tipos de polímeros cristalizables [115]. Dentro de esta técnicas existe una modalidad preparativa, en la que las distintas fracciones poliméricas pueden ser separadas físicamente.

El equipo empleado en el análisis de las muestras fue un CRYSTAF–TREF Modelo 300 de Polymer Char S.A. cuyo esquema se muestra en la Figura 3.8. Consta de un horno principal (Agilent 6890 GC) en el que se encuentra situada la columna donde cristalizará la muestra, y cinco vasos donde se realiza la disolución de las muestras, cada uno de los cuales consta de dos líneas de disolvente y una línea de nitrógeno. En el horno superior se encuentran situados las válvulas y el detector de infrarrojo, para mantener de esta manera un control independiente de la temperatura. El disolvente empleado fue TCB aditivado con 300 mg/l de BHT como antioxidante. La cantidad de muestra empleada fue de (80 ±0.5) mg.

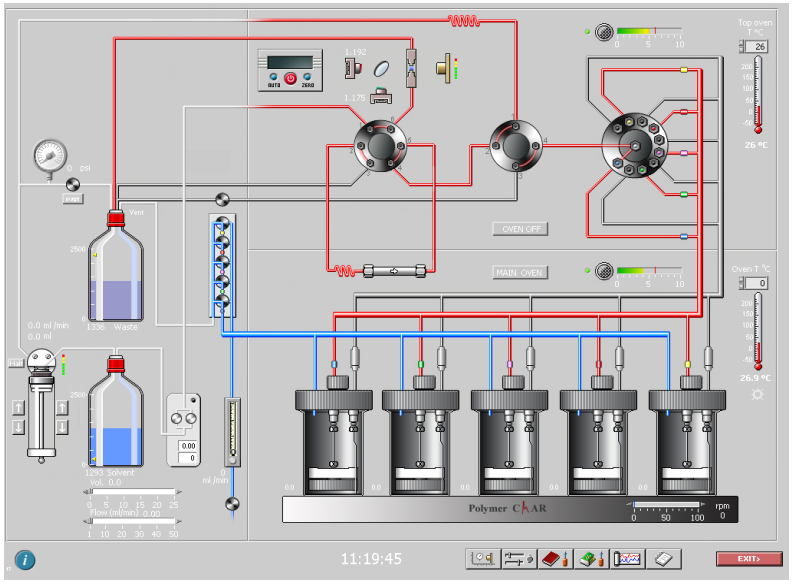


Figura 3.8 Esquema del equipo CRYSTAF-TREF

El fraccionamiento analítico por aumento de la temperatura de elución, TREF consta de diversas etapas que se muestran en la Figura 3.9. El proceso comienza con la disolución de la muestra polimérica en TCB a una temperatura de 160 ºC. Una vez disuelta, una alícuota de la disolución es cargada en la columna, que se encuentra rellena de un soporte inerte. En la columna, la temperatura se reduce a 135 ºC durante la etapa de estabilización. A continuación comienza la etapa de cristalización, en la cual las distintas fracciones del polímero cristalizan sobre el soporte de la columna al disminuir lentamente la temperatura hasta 35 ºC [116]. Las fracciones más cristalinas precipitan primero y se depositan sobre el soporte de la columna, mientras que las fracciones menos cristalinas cristalizarán en último lugar, constituyendo las capas más externas del soporte, tal y como puede apreciarse en la Figura 3.10 [34, 116-118].

Tras el ciclo de cristalización, comienza la etapa de elución, en la cual, el disolvente es bombeado a través de la columna mientras la temperatura aumenta, de esta forma, el polímero cristalizado sobre el soporte es disuelto, siendo las fracciones menos cristalinas (situadas en las capas exteriores del soporte), las primeras en eluir, a una temperatura más baja. Mientras que conforme aumenta la temperatura de elución, las fracciones más cristalinas son disueltas tal y como se aprecia en la Figura 3.10. A la salida de la columna se sitúa un detector de infrarrojo que mide la concentración de las fracciones de polímero que eluyen a través de la columna en función de la temperatura.

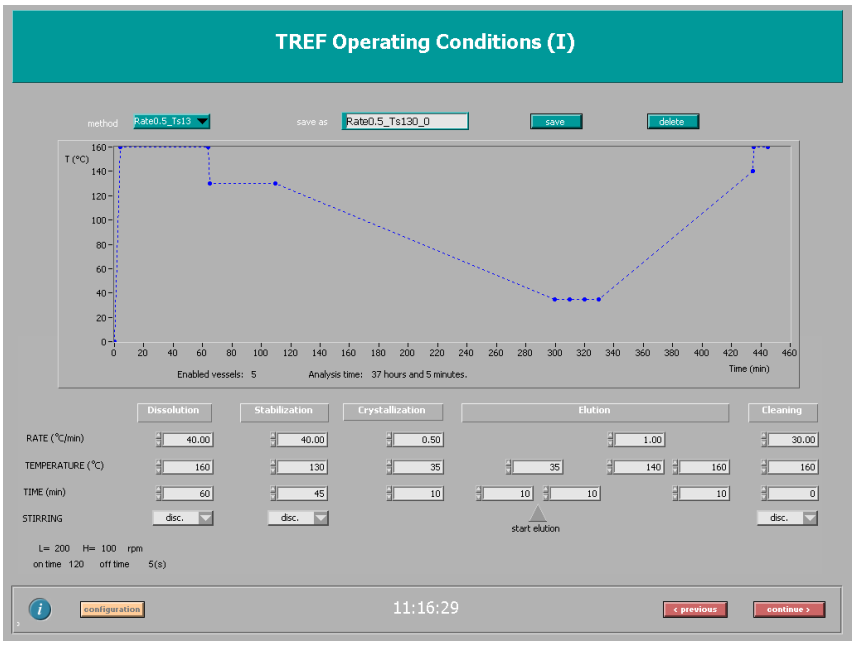


Figura 3.9 Esquema de las diferentes etapas en TREF

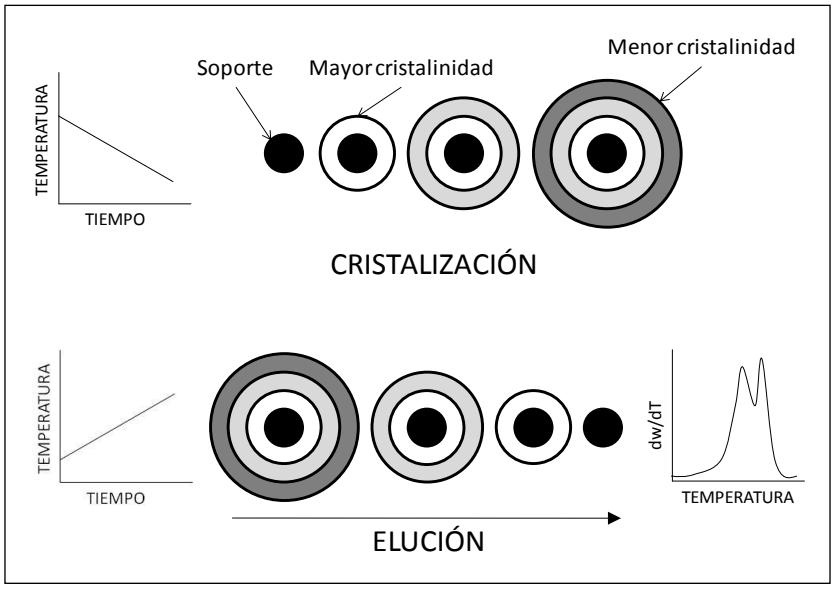


Figura 3.10 Proceso de cristalización y elución de la muestra sobre el soporte de la columna

Las condiciones de análisis son parámetros fundamentales para la obtención de buenos resultados en TREF. Una separación adecuada de las distintas fracciones cristalinas, así como la temperatura de los distintos picos y hombros presentes en las curvas de distribución de composición química, dependen de los parámetros de análisis seleccionados tales como la temperatura de estabilización o las velocidades de cristalización o elución [119] y son descritas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Condiciones de análisis en TREF

	Disolución	Estabilización	Cristalización	Elución
Velocidad (ºC/min)	40,0	40,0	0,5	1,0
Temperatura (ºC)	160	130	35	140
Tiempo (min)	60	45	10	10

Dichas condiciones de análisis fueron elegidas tras un estudio previo en el que se estudiaron, para varios tipos de polímeros (un homopolímero de PP, un copolímero bloque etileno-propileno y copolímero random etileno-propileno) distintas velocidades de cristalización y temperaturas de estabilización.

En la Figura 3.11 se muestran los perfiles de distribución de composición química obtenidos por TREF, característicos de un copolímero heterofásico de polipropileno. La Figura 3.11.a representa la curva de concentración acumulada, mientras que la Figura 3.11.b se corresponde con la curva derivada. En ella se observan varios picos, siendo el que aparece a una menor temperatura, en torno 30 ºC, el correspondiente a la fracción soluble del polímero. El porcentaje de fracción soluble es un parámetro que informa sobre la cantidad de polímero que no ha logrado cristalizar a una determinada temperatura. En el caso de TREF, al llegar a 35 ºC se establece una etapa de cristalización isoterma, durante la cual el equipo toma alícuotas de la disolución y mide su concentración, ello dará lugar a un máximo en torno a 30 ºC y que representa la fracción que no ha logrado cristalizar a esa temperatura.

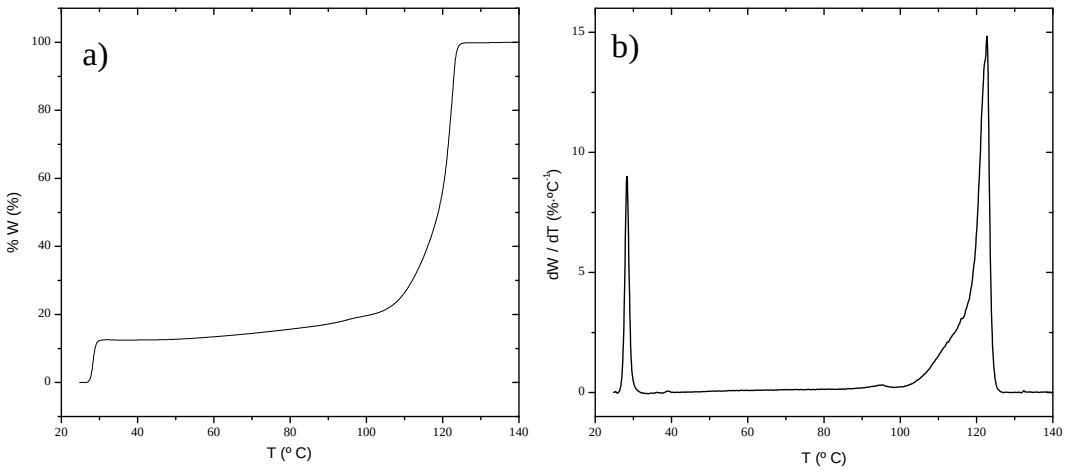


Figura 3.11. a) Curva acumulada y b) curva derivada obtenidas por TREF características de un copolímero heterofásico etileno-propileno

3.2.4 Calorimetría diferencial de barrido

La **Calorimetría Diferencial de Barrido** (**DSC,** del inglés: Differential Scanning Calorimetry) estudia los procesos de fusión y cristalización y permite el estudio de transiciones térmicas. Estas transiciones son cambios que se producen en un material tras sufrir un calentamiento. Pueden ser de primer y segundo orden y dependen de las características de cada material. Las transiciones térmicas de primer orden, tales como los procesos de fusión y cristalización, implican un cambio en la capacidad calorífica y la entalpía correspondiente al cambio de fase, mientras que las de segundo orden, como la temperatura de transición vítrea, sólo presentan un cambio en la capacidad calorífica. Esta técnica se basa en la medida de la diferencia existente entre el flujo de calor aplicado a la muestra y el aplicado a una referencia, en función del tiempo y la temperatura. La muestra experimentará, por efecto de la temperatura, una transformación física, tal y como puede ser una transición de fase, de manera que será necesario aplicar a la muestra un mayor o menor flujo de calor que a la referencia, en función de si el proceso es exotérmico (cristalización) o endotérmico (fusión), para mantener ambas a la misma temperatura. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, es posible medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. En la Figura 3.12 se muestra el esquema de un equipo de DSC.

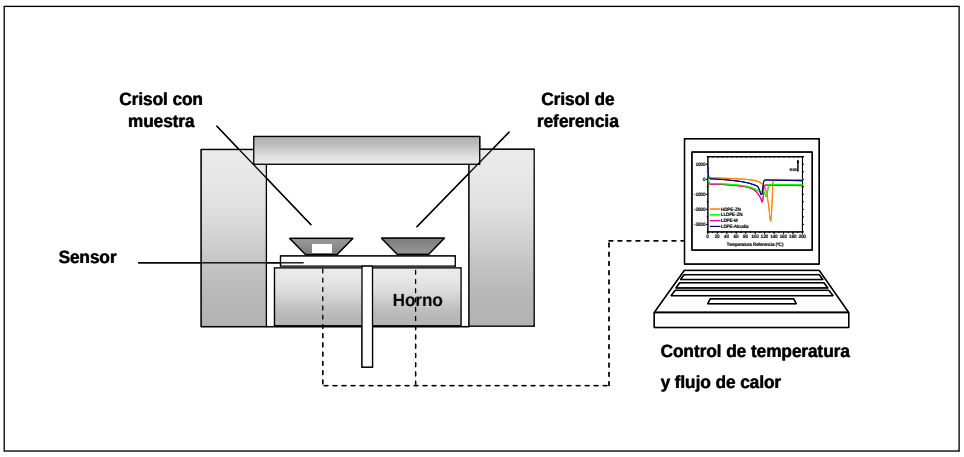


Figura 3.12 Esquema de un equipo de DSC

Los valores de temperaturas y entalpías de fusión (T_m, ΔH_m) y cristalización (T_c, ΔH_c) fueron obtenidas a partir del máximo y del área de los picos de fusión y cristalización respectivamente. El grado de cristalinidad (α) fue calculado empleando la ecuación 3.6:

$$\alpha(\%) = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \right) \cdot 100 \qquad \textbf{Ecuación 3.6}$$

Donde la entalpía de referencia utilizada fue la del iPP 100% cristalino (ΔH_m^0 = 209 J /g) [120, 121].

En la Figura 3.13 se muestra un termograma típico obtenido mediante DSC.

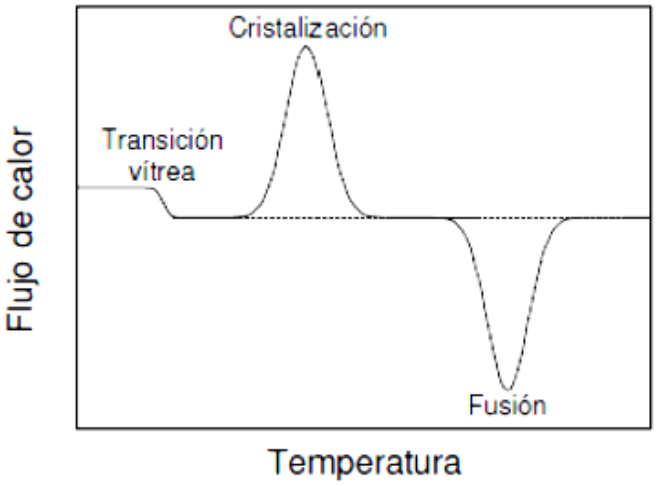


Figura 3.13 Termograma típico obtenido por DSC

Las muestras, de masa (12 ± 1) mg, se depositaron sobre crisoles de aluminio. Las condiciones de análisis fueron una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 º C/min y un flujo de nitrógeno de 30 ml/min. Se realizaron 3 barridos térmicos, un primer barrido de fusión de -100 a 220 º C, para borrar la historia térmica del material, un segundo de cristalización a 220 a -100 º C y un último barrido de fusión de -100 a 220 º C. El equipo empleado en el análisis fue un calorímetro diferencial Mettler Toledo DSC 822e calibrado con Indio y Zinc.

3.2.5 Análisis dinamomecánico

El **análisis dinamomecánico** (**DMA**, del inglés: Dynamic Mechanical Analysis) es una de las herramientas más potentes para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros, ya que tiene una gran sensibilidad para detectar cambios de movilidad interna de las moléculas. Una de las aplicaciones más extendidas es la determinación de la temperatura de transición vítrea de este tipo de materiales [122].

El DMA se basa en el desfase existente, en materiales viscoeslásticos, entre la excitación sinusoidal a la que son sometidos y su correspondiente respuesta. Este desfase está motivado por el tiempo que necesitan las macromoléculas para reagruparse y proporciona información sobre los modos de relajación de las cadenas de polímero, la capacidad de la muestra a perder energía en forma de calor o bien la capacidad de recuperación tras una deformación (elasticidad). También es posible aplicar un esfuerzo y variar la temperatura. Este análisis se denomina **DMTA** (del inglés: Dynamic Mechanical Thermal Analysis) y es empleado generalmente para determinar la T_g [123].

Si el material es sometido a una carga oscilante sinusoidalmente, la muestra se deformará de modo sinusoidal. El esfuerzo aplicado es de la forma [123]:

$$\sigma = \sigma_o \, \text{sen} \, (\omega t) \qquad \textbf{Ecuación 3.7}$$

La deformación ε puede describirse como:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \operatorname{sen}(\omega t) \qquad \textbf{Ecuación 3.8}$$

Donde σ y ε son el esfuerzo aplicado y la deformación en el tiempo t, respectivamente y ω la frecuencia de oscilación.

La parte real del módulo (E') se denomina módulo de almacenamiento y se puede relacionar con la energía almacenada en la muestra debido a la deformación que sufre el polímero.

$$E' = \sigma_o/\varepsilon_o \cos \delta \qquad \textbf{Ecuación 3.9}$$

La parte imaginaria del módulo (E'') se denomina módulo de pérdida y se puede asociar a la energía disipada por el polímero.

$$E'' = \sigma_o/\varepsilon_o \operatorname{sen} \delta \qquad \textbf{Ecuación 3.10}$$

La tangente de la relación entre ambos módulos, denominada tangente de pérdidas, indica qué cantidad de energía emplea el material en los distintos reordenamientos moleculares [123, 124]:

$$\operatorname{Tan} \delta = E''/E' \qquad \textbf{Ecuación 3.11}$$

Los estudios dinamomecánicos tienen interés ya que permiten determinar los procesos de relajación presentes en los polímeros (α,β,γ), asociados tanto a la cadena principal (α) como a movimientos de grupos laterales (β, γ). La relajación α se asocia con la transición vítrea del material y es la más intensa de todas las posibles. Las relajaciones a temperaturas inferiores se denominan relajaciones secundarias e implican movimientos más restringidos que se dividen generalmente en cuatro tipos:

- movimientos locales de la cadena principal
- rotaciones de las cadenas laterales alrededor de enlaces que las unen a la cadena principal
- movimientos internos de la cadena lateral
- movimientos moleculares afectados por un diluyente

Existen varios sistemas de medida en el análisis dinamomecánico. En este caso se empleó un sistema de medida single cantilever, que se muestra en la Figura 3.14, en el cual la probeta se encuentra sujeta por un sistema de dos mordazas, una de las cuales se mantiene fija mientras la otra oscila con una determinada amplitud y frecuencia, mientras que un sensor presente en el equipo mide la deformación de la muestra.

Figura 3.14 Sistema de medida single cantilever empleado en el análisis dinamomecánico

Los experimentos dinamomecánicos fueron realizados en un analizador DMA Q-800 de TA Instruments. El equipo consta de sensores de medición y control de temperatura, frecuencia y desplazamientos y un software informático para programar las condiciones de trabajo y analizar los resultados. El ensayo de flexión fue realizado a temperatura ambiente a una frecuencia de 1 Hz. En el caso del ensayo dinamomecánico con análisis térmico, el barrido de temperaturas empleado fue de –100 ºC hasta 200 ºC, la velocidad de calentamiento de 2 ºC/min y la frecuencia de deformación de 1Hz.

El tipo de probeta empleada y sus dimensiones se muestra en la Figura 3.15:

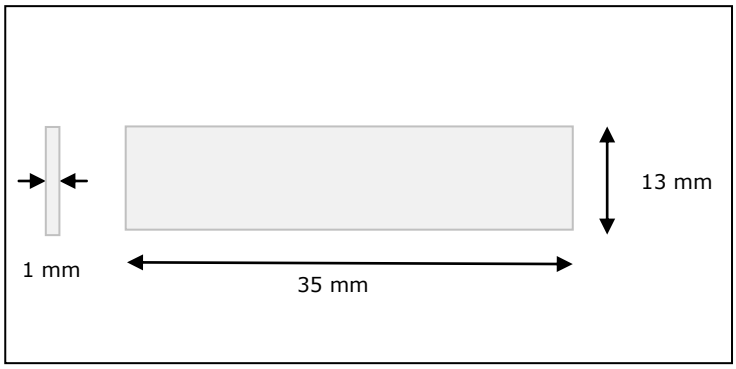


Figura 3.15 Probeta empleada en el ensayo dinamomecánico

3.2.6 Microscopía electrónica de barrido

La **microscopía electrónica** permite la caracterización de materiales mediante el empleo de un haz de electrones de alta energía. Debido a que los electrones poseen una longitud de onda muy inferior a la de la luz, pueden mostrar estructuras de tamaño muy pequeño. El microscopio electrónico consta de una fuente de electrones formada generalmente por un filamento de wolframio que es calentado y mediante el cual los electrones son acelerados. El sistema de vacío es fundamental, ya que de otra forma, los electrones podrían chocar con moléculas presentes en el aire y se desviarían de su trayectoria. Otro elemento fundamental en el microscopio electrónico es el sistema óptico de lentes magnéticas que dirigen y enfocan el haz de electrones.

En el caso de la **microscopía electrónica de barrido** (**SEM**, del inglés: Scanning Electron Microscopy) la imagen se forma mediante la focalización de una fuente de electrones que barre la superficie de la muestra. Estos electrones que inciden sobre la superficie pueden ser reflejados, absorbidos para producir electrones secundarios y RX, o absorbidos para generar luz visible. En este caso la imagen se forma a partir de los electrones secundarios.

Para poder observar las muestras en el microscopio electrónico los materiales fueron prensados para obtener una plancha de aproximadamente 1mm de grosor. Posteriormente y mediante el empleo de un ultramicrotomo se obtuvieron las superficies adecuadas para el análisis, que fueron sometidas a un proceso de extracción de la fase elastomérica en ultrasonidos. Para este proceso se empleó n-heptano como disolvente, la temperatura fue de 60 ºC y el tiempo 1 hora.

La característica fundamental de una muestra para su observación en SEM es que sea conductora. Al ser los polímeros materiales no conductores, es necesario recurrir al proceso de "metalización", en el cual la muestra se recubre con una película de grafito o bien de oro o paladio. En este caso las muestras fueron recubiertas con una capa de oro de 10 nm de grosor.

Los materiales fueron observados en un microscopio electrónico de barrido ESEM XL30de Philips en modo ambiental.

Parámetros como el área, diámetro circular y número de partículas de fase dispersa han sido calculados mediante un programa de análisis de imagen digital (Digital Micrograph version 3.6.5). Dichos parámetros son aportados como valores promedio y como distribuciones de probabilidad. El análisis del área de la fase extraída permitió calcular el índice de ocupación de esta fase, definido como la relación entre el área ocupada por dicha fase entre el área total de la imagen. Este indicador es válido para determinar la concentración de fase extraída, asumiendo las diferencias entre la imagen real y la segmentada.

3.2.7 Microscopía óptica de luz polarizada

Dentro de las técnicas basadas en microscopía cabe destacar la **microscopía óptica de luz polarizada.** La luz polarizada es un movimiento ondulatorio formado por ondas transversales. Está formada por un campo eléctrico y un campo magnético perpendiculares entre sí y a la dirección de propagación de las ondas. La luz natural no está polarizada, para poder obtenerla se necesita de un polarizador que atenúe las oscilaciones del campo eléctrico en una dirección, dejando pasar la luz que oscila en la dirección perpendicular.

Un microscopio de luz polarizada consta de 2 polarizadores (Figura 3.16), uno situado entre el condensador y la muestra, que transmite luz polarizada en la dirección N-S y un segundo polarizador cruzado o analizador, en el tubo situado encima de la platina entre la muestra y el observador, que deja pasar únicamente la luz que vibra en el plano E-O.

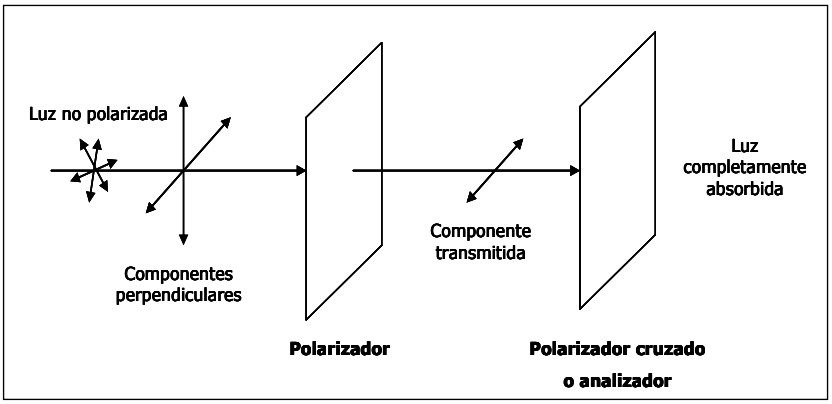


Figura 3.16 Componentes para la obtención de luz polarizada

El crecimiento de las esferulitas fue medido cuantitativamente en función del tiempo, en unas condiciones de cristalización isoterma, mediante un microscopio óptico de luz polarizada. Cada una de las muestras se colocaron en un porta sobre la platina termostatizada del microscopio, conectado a su vez, a un ordenador con un software específico para controlar la temperatura de la platina. Las muestras se fundieron hasta una temperatura de 210 ºC durante 2 minutos, hasta la completa fusión de los cristales, de manera que la muestra fundida forme un film. A continuación, las muestras fueron sometidas a un proceso de cristalización isoterma con una rampa de velocidad de 30 ºC/min. La temperatura de cristalización fue elegida tras un estudio previo de cristalización de los distintos polímeros analizados. Una vez iniciada la formación de esferulitas, mediante un software específico se midió el diámetro de las mismas a distintos tiempos, hasta su completa cristalización.

Para el análisis de las muestras se empleó un microscopio de luz polarizada NIKON ECLIPSE 80i, que consta de una cámara integrada, Qimaging Micropublisher 3.3 RTV y una platina termostatizada LINKAM LTS 350 con un rango de temperaturas de -196 ºC a 350ºC. El software empleado fue NIS Elements de NIKON.

3.2.8 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se basa en la interacción entre una punta muy fina con la superficie de la muestra. Se trata de provocar un desplazamiento relativo entre punta y muestra mediante un barrido, basado en materiales piezoeléctricos. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, que es medida simultáneamente por un detector a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie, tal y como muestra la Figura 3.17. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals.

Existen diversos modos de análisis como el *Modo Contacto* que mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie, el *Modo Tapping*, también llamado contacto intermitente, que mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie, o el *Modo no Contacto* que mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.

El uso de puntas especiales con propiedades eléctricas, térmicas o mecánicas permite asimismo la caracterización de la muestra con respecto a estas interacciones.

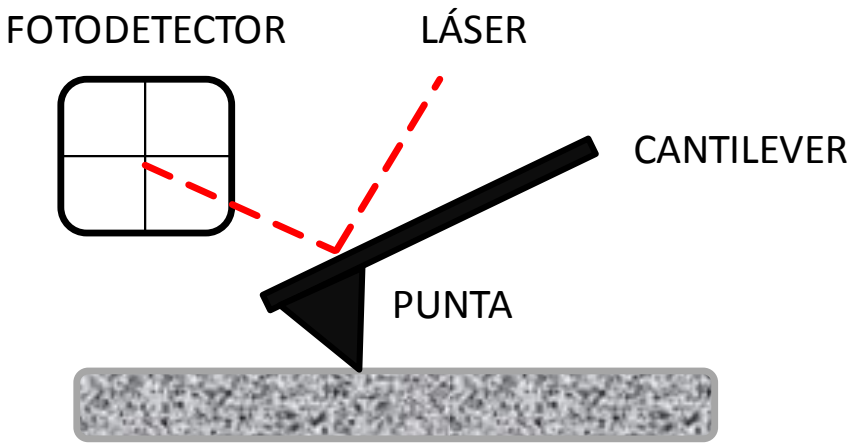


Figura 3.17 Punta de AFM operando sobre la muestra

Para realizar el estudio de fase de uno de los copolímeros heterofásicos se empleó un microscopio de fuerzas atómicas (Dimension 3100 Nanoscope IV Controller, Veeco, Santa Barbara, USA). Los pellets fueron previamente cortados mediante un ultramicrotomo a -196ºC. Los análisis fueron realizados empleando puntas de silicio (Nanoprobes APM tips). La frecuencia empleada fue de 0.5 Hz y la amplitud libre de 250 mV, mientras que la amplitud del set point fue cercana a los 245 mV. La superficie del pellet fue analizada en modo intermitente de contacto (Tapping mode) lo que permitió obtener imágenes de fase y de la topografía de los materiales, las cuales fueron "suavizadas" para eliminar posibles artefactos y ruido presentes.

3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos de tracción e impacto.

3.3.1 Ensayo de tracción

Los ensayos esfuerzo-deformación, también denominados ensayos de **resistencia a la tracción**, son uno de los ensayos más empleados en la determinación de propiedades mecánicas de los materiales. En ellos una probeta con dimensiones normalizadas es deformada a velocidad constante, registrando el esfuerzo necesario para estirar el material y la deformación de la probeta. Los diagramas de esfuerzo-deformación (σ–ε) proporcionan información acerca parámetros mecánicos tales como la rigidez, el punto de fluencia, la resistencia o la tenacidad del material.

Como puede observarse en la Figura 3.18, a bajas deformaciones el esfuerzo aumenta linealmente con la deformación, siendo ésta la denominada región elástica. El módulo elástico o módulo de Young (E) se define como la relación entre el esfuerzo aplicado □ y la deformación resultante ε ($E = \sigma/\varepsilon$) y da idea de la rigidez del material, es decir de la resistencia a la deformación. Los valores de dicho módulo se estiman a partir del valor de la pendiente en la zona lineal, cuando la deformación es aun baja, entre un 0.05% y un 0.25 %, en el caso de materiales termoplásticos [125]. Al superar el rango elástico lineal y a medida que aumenta la deformación, la pendiente de la curva disminuye hasta alcanzar un máximo que se corresponde con el punto de fluencia, asociado generalmente con el esfuerzo necesario para producir una deformación plástica. En este punto se produce el máximo estrechamiento en la probeta, denominado cuello, y la consiguiente caída del esfuerzo. A continuación tiene lugar la propagación y endurecimiento o "strain hardening" de dicho cuello por deformación plástica de la probeta. La aparición de este endurecimiento se observa a través del emblanquecimiento de la zona deformada. Si el material no sufre este endurecimiento, se producirá una ruptura o fractura en esta región, producto de la disminución de dimensiones de la probeta, por lo que la mayoría de materiales de interés comercial presentan este proceso. En esta etapa tiene lugar un aumento del esfuerzo hasta que se produce la rotura del material, del cual se obtiene generalmente el valor de la resistencia a la tracción, que es el esfuerzo máximo que un material puede resistir antes de romper.

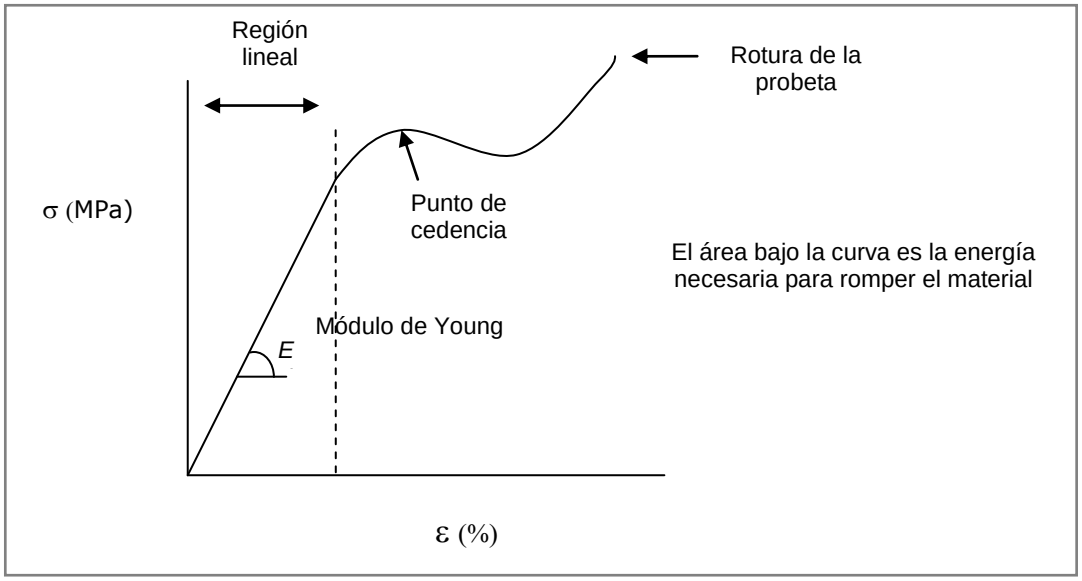


Figura 3.18 Curva de esfuerzo-deformación para un polímero con comportamiento dúctil

Para los ensayos de tracción se utilizaron probetas normalizadas tipo halterio. Estas probetas fueron troqueladas a partir de placas de un espesor de 1 mm y sus dimensiones se muestran en la Figura 3.19:

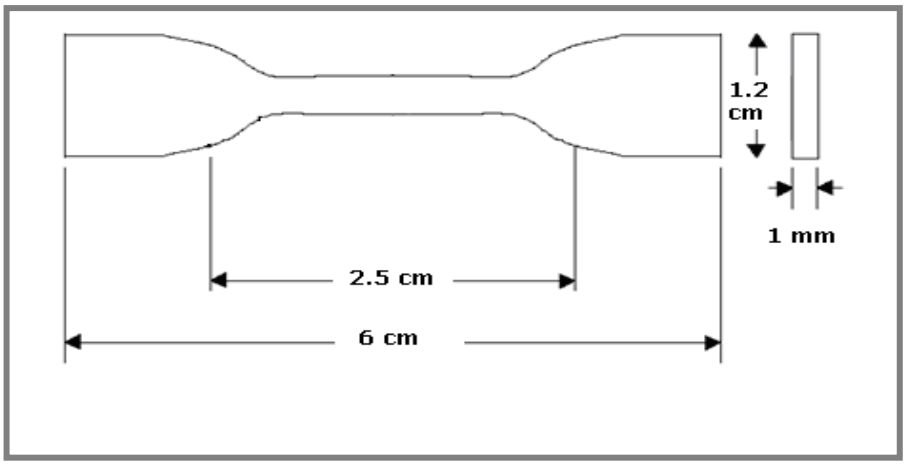


Figura 3.19 Probeta tipo halterio empleada en el ensayo de tracción

Los ensayos esfuerzo-deformación se realizaron a una temperatura constante de 23 ºC y un porcentaje de humedad del 50%, en un dinamómetro de tracción-flexión, modelo MTS Alliance RT/5. En cada análisis se utilizaron 5 probetas que fueron ensayadas a una velocidad de estirado de 20 mm/min.

3.3.2 Ensayo de impacto Charpy

La **resistencia al impacto** es una propiedad de gran utilidad a la hora de determinar la idoneidad de los materiales para ciertos usos. Los ensayos más comunes de resistencia al impacto son los ensayos **Izod** y **Charpy**. Ambos consisten en golpear mediante una masa, una probeta situada en un soporte. La masa, la cual se encuentra acoplada al extremo de un péndulo, se deja caer desde una altura determinada, mediante la cual se controla la velocidad de aplicación de la carga en el momento del impacto [126]. El péndulo consta de un martillo de masa M unido a un eje mediante un brazo. En su posición inicial el péndulo posee una energía potencial determinada. En el ensayo se deja caer y cuando alcanza el punto más bajo de su recorrido la energía potencial se transforma en cinética. En este punto se produce el impacto sobre la probeta y ésta absorberá parte de la energía del péndulo, el cual continuará su recorrido elevándose hasta una determinada altura final. La diferencia de energía potencial entre el punto inicial y final es la energía empleada por el péndulo en el ensayo, que es a su vez, la necesaria para flexionar la probeta. En el caso del ensayo Charpy la resistencia al impacto se evalúa en términos de energía por unidad de superficie. La energía que mejor define la resistencia al impacto es la absorbida por la probeta durante su deformación y rotura. La energía total registrada en un ensayo convencional es la suma de varias contribuciones: la energía elástica almacenada por el aparato, la energía absorbida por el equipo debida a vibraciones después del contacto inicial de la masa con la probeta, la energía consumida por la deformación en los puntos de carga de la probeta, la energía consumida por la probeta durante su deformación y fractura (flexión, iniciación y propagación de la grieta), y la energía consumida en acelerar las porciones de la probeta una vez fracturada. La diferencia entre las dos técnicas se encuentra en la posición de la probeta y la velocidad del martillo. En la Figura 3.20 se muestra un esquema del equipo de impacto Charpy:

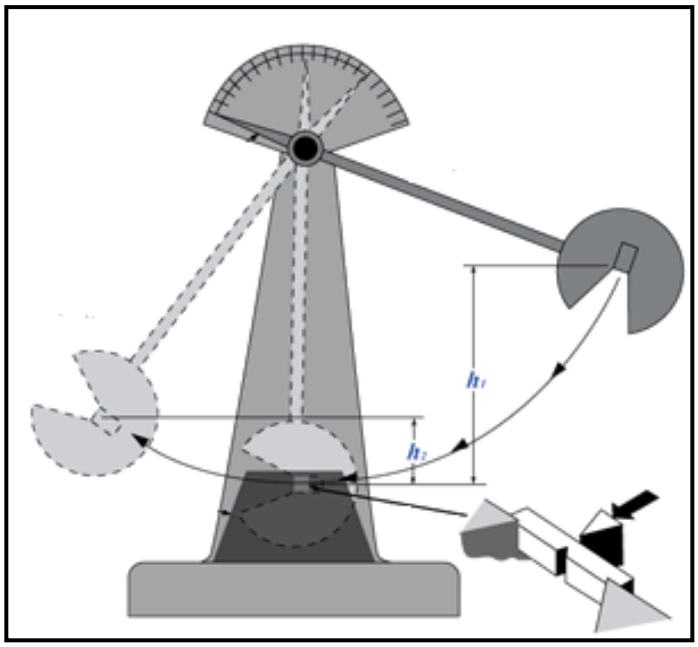


Figura 3.20 Esquema del equipo de impacto Charpy

Una vez que el material recibe el impacto, se somete a un proceso de deformación plástica en la entalla. Cuando no puede absorber más cantidad de energía se produce la fractura. Los modos de fractura que pueden experimentar los materiales se clasifican en dúctil o frágil, dependiendo de la capacidad que tienen los mismos de absorber energía durante este proceso. La energía absorbida (E_a) por la probeta para producir su fractura se determina a través de la diferencia de energía potencial del péndulo antes y después del impacto. Una vez conocido el ángulo inicial de aplicación de la carga (α) y el ángulo final (β) al que se eleva el péndulo después de la rotura completa de la probeta, se puede calcular la energía E_a mediante la Ecuación 3.14:

$$E_a = M \cdot g \cdot L \cdot [\cos(\beta) - \cos(\alpha)] \qquad \textbf{Ecuación 3.14}$$

Donde M y L son la masa y altura inicial del martillo respectivamente y g representa la aceleración de la gravedad.

Los ensayos de impacto tienen una naturaleza dinámica, lo que provoca que la probeta vibre, pudiendo separarse ésta de los apoyos o de la carga, durante algún instante del proceso de fractura. El resultado es una curva oscilante de la fuerza en función del tiempo, que puede pasar, incluso, varias veces por el cero. Las variables clave que rigen la dinámica del sistema son la velocidad del impacto y la rigidez del contacto [127].

En este tipo de equipos instrumentados, el martillo o impactor, consta de un transductor que mide la resistencia de la muestra en el momento del impacto. Estos sistemas son capaces de registrar un gran número de puntos fuerza-deformación durante el tiempo que tiene lugar el proceso de impacto (unos milisegundos).

Los ensayos de impacto Charpy fueron realizados en un equipo modelo CEAST RESIL IMPACTOR equipado con un transductor para medición de fuerza bajo la norma UNE-EN ISO 179 -1:01/A1:05. La temperatura del ensayo fue de 23 ºC y la velocidad del péndulo de 2.9 m/s. Las

probetas empleadas, de forma prismática, fueron entalladas y sus dimensiones se muestran en la Figura 3.21:

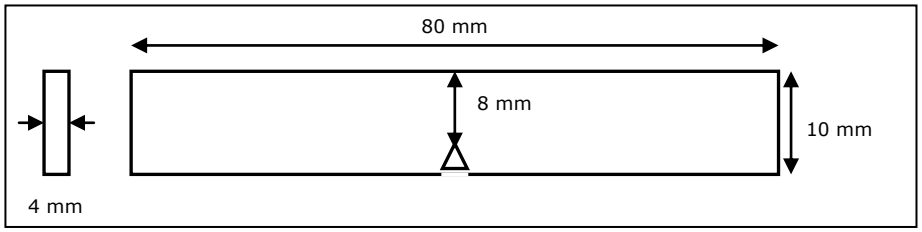


Figura 3.21 Probeta prismática empleada en el ensayo de impacto

3.4 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales requieren de una preparación previa, ya sea fraccionándolos en función de su composición para caracterizar posteriormente sus fracciones, bien moldeándolos para elaborar probetas que permitan medir sus propiedades mecánicas o preparándolos siguiendo un procedimiento establecido para obtener así los materiales objeto de estudio. Todos estos procedimientos se detallan a continuación:

3.4.1 Fraccionamiento de los materiales

Considerando la complejidad de los copolímeros heterofásicos, las técnicas de fraccionamiento juegan un papel muy importante en el estudio de la microestructura de estos materiales, ya que permiten separar físicamente las distintas fracciones por las que están compuestos y llevar a cabo un estudio en mayor profundidad. El fraccionamiento de los materiales puede realizarse de acuerdo al peso molecular o la composición. El fraccionamiento por pesos moleculares está basado en la interacción del disolvente con las cadenas de polímero y se lleva a cabo mediante precipitación o disolución del material mediante una combinación de disolventes, en condiciones isotermas. En el caso del fraccionamiento por composición, se basa en las diferencias de cristalinidad de las diferentes fracciones que componen el polímero. Se lleva a cabo por precipitación y disolución a través de cambios en la temperatura.

En este caso se realizó un fraccionamiento por composición mediante disolución en modo TREF. El equipo empleado fue un equipo preparativo Prep mc2 de Polymer Char S.A. que consta de un horno (Agilent 6890) con dos reactores, cada uno de los cuales, con un agitador en su interior además de una línea de nitrógeno y otra de disolvente. Las distintas fracciones son filtradas a través de un filtro situado en el interior de cada reactor y llevadas a través de un brazo termostatizado que transfiere la disolución desde el reactor a los distintos vasos del carrusel situado en el exterior del equipo. En la Figura 3.22 se muestra un esquema del equipo preparativo.

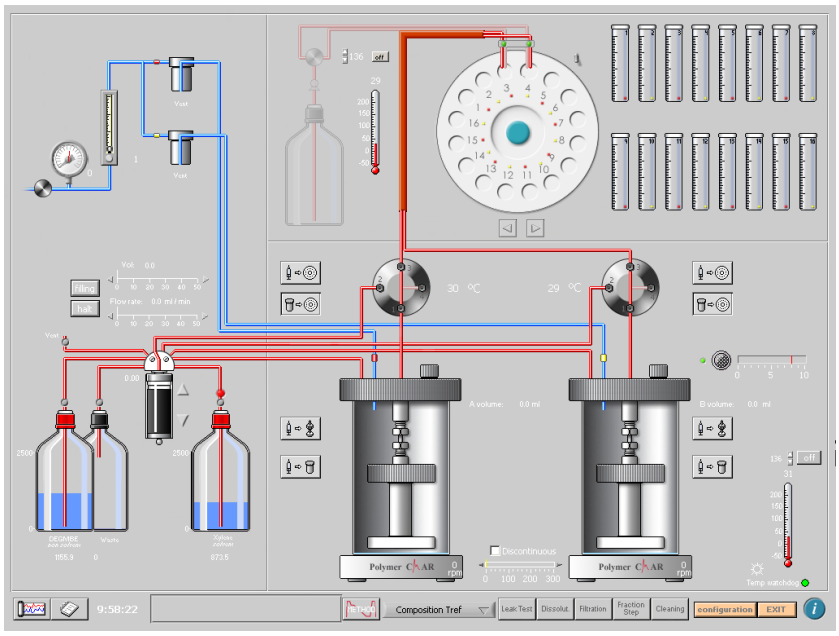


Figura 3.22 Esquema del equipo preparativo de fraccionamiento

El proceso de fraccionamiento consta de 3 etapas, cuyas condiciones se recogen en la Tabla 3.4, y que se resumen a continuación:

- Etapa de disolución: entre 1000 y 1500 mg muestra se introducen en el reactor y se disuelven en xileno a una temperatura de 130 ºC.
- Etapa de estabilización: la temperatura disminuye hasta 95 ºC y se mantiene durante un tiempo de 45 minutos.
- Etapa de cristalización: el polímero cristaliza sobre el fondo del vaso a medida que disminuye la temperatura hasta llegar a la temperatura fijada, de 30ºC.

Tabla 3.4 Condiciones del método de fraccionamiento

	Disolución	Estabilización	Cristalización
Velocidad (ºC/min)	20	20	0,1
Temperatura (ºC)	130	95	30
Tiempo (min)	60	45	15

Una vez finalizadas las tres etapas, comienza el proceso de filtrado de las fracciones, de forma que la fracción de polímero que no ha cristalizado a 30 ºC y que por tanto, se encuentra disuelta en el vaso, es filtrada mediante una corriente de nitrógeno y recogida en un vaso externo situado en el carrusel. A continuación, se añade disolvente al vaso situado en el interior del horno donde se encuentra el polímero cristalizado. La temperatura se incrementa hasta el valor fijado para la fracción F2 y se conecta la agitación, de forma que las fracciones de polímero solubles a esa determinada temperatura se disolverán y serán posteriormente filtradas a un segundo vaso exterior situado en el carrusel. De este modo se opera con cada fracción hasta finalizar el proceso. La elección del número de fracciones y la temperatura de cada una de ellas se realizó en función del perfil de composición química obtenido por TREF para cada tipo de muestra (ver apartado 3.2.3) y se detallan en cada uno de los capítulos de resultados.

Las fracciones de polímero disueltas y recogidas en cada uno de los vasos del carrusel exterior, se precipitan adicionando un disolvente polar, en este caso acetona en exceso. Tras el proceso de precipitación, las suspensiones se enfrían durante 24 horas, para favorecer el precipitado del polímero. Por último se filtran a vacío y se secan en estufa a una temperatura de 60 ºC.

3.4.2 Obtención de mezclas de polipropileno

En la Figura 3.23 se muestra la instalación experimental empleada para la obtención de mezclas poliméricas PP-EPR y PP-EPR-PE descritas en la Tabla X. Dicha instalación consta de una placa calefactora con agitación, un baño de silicona, matraz de fondo redondo, una columna de refrigeración y un termómetro de contacto para mantener la temperatura del baño constante.

Para la preparación de 6 g de mezcla se añaden en un matraz de fondo redondo 1.5 l de xileno más un 1% en peso de antioxidante BHT. Una vez alcanzada la temperatura adecuada (145 ºC) se adiciona el iPP en primer lugar, por tratarse del componente con mayor punto de fusión de la mezcla. Tras una hora de disolución con agitación constante se adiciona el siguiente componente de la mezcla, una vez disuelto, se mantiene a 145 ºC durante otra hora. En el caso de las mezclas ternarias se repite el proceso para añadir el tercer componente de la mezcla.

A continuación se procede al proceso de precipitación de la mezcla polimérica. Para ello, se vierte el contenido del matraz sobre un vaso de precipitados que contiene un disolvente polar, en este caso, acetona a 0 ºC. La mezcla se disuelve en la acetona durante otra hora con agitación constante, por último se filtra a vacío y se lava de nuevo con acetona para eliminar el disolvente restante. A continuación se seca en la estufa a 60 ºC.

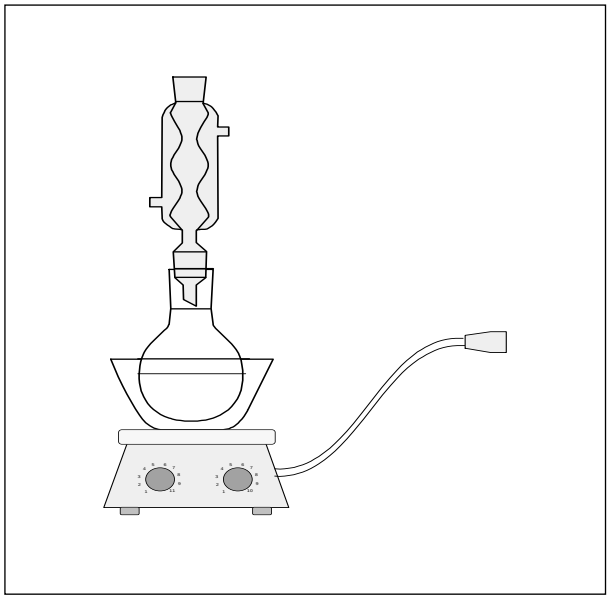


Figura 3.23 Instalación experimental para la obtención de mezclas

3.4.3 Extrusión y moldeo

Las probetas empleadas en los ensayos mecánicos fueron obtenidas mediante un proceso de extrusión en rodillos y moldeo en prensa automática de platos calientes (IQAP LAB modelo PLA 30). Para la homogeneización, la muestra en polvo se interpuso entre dos rodillos contrarrotantes aplicando una temperatura de 160 ºC. Una vez homogeneizada, el tratamiento térmico empleado en el moldeo fue el mismo para todas las muestras. En la Tabla 3.5 se muestran las distintas etapas del programa aplicado: las dos primeras etapas corresponden a la fase de calentamiento y las tres siguientes a la fase de cristalización. La velocidad de enfriamiento fue de 15 ºC/min. Posteriormente las probetas fueron troqueladas a partir de las placas obtenidas en la prensa.

Tabla 3.5 Método aplicado a la prensa de moldeo

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Tiempo (min)	10	5	15	2
T(ºC)	180	180	30	30
P ($kg \cdot cm^{-2}$)	5	50	50	5

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES EN MEZCLAS FÍSICAS BASADAS EN POLIPROPILENO

Debido a la complejidad estructural que presentan los copolímeros heterofásicos de polipropileno o polipropilenos de impacto, es necesario profundizar en el estudio de la relación estructura-propiedades de este tipo de materiales. Para intentar comprender cómo afecta la microestructura de este tipo de polímeros a la morfología y por tanto a sus propiedades finales, se han preparado una serie de mezclas físicas basadas en polipropileno isotáctico (iPP) y una fase elastomérica constituida por un copolímero etileno-propileno al azar (EPR). Aunque la adición de una fase elastomérica tiende a mejorar las propiedades mecánicas de la mezcla, también provoca un descenso en el módulo elástico, si bien, este efecto se puede minimizar mediante la incorporación de polietileno de alta densidad (PEAD) [80]. De esta manera se prepararon dos series de mezclas físicas, una primera serie de mezclas binarias compuestas por iPP y fase EPR, denominadas mezclas PP-EPR y una segunda serie de mezclas ternarias en las que se ha incluido un polietileno de alta densidad, suministrado por Repsol, denominadas PP-EPR-PE. El objetivo de este estudio es el de simular la posible composición que posee un copolímero heterofásico mediante el empleo de mezclas físicas obtenidas en disolución, analizar la estructura de fases y las propiedades en función del contenido de comonómero en ambos tipos de mezclas, así como la influencia de la adición de PE como tercer componente y poder extrapolar dichos resultados a los copolímeros heterofásicos obtenidos en reactor.

4.1.1 Materiales

En el presente capítulo se estudian una serie de mezclas binarias PP-EPR y ternarias PP-EPR-PE obtenidas en disolución (tal y como se indica en el apartado 3.4.2 de Metodología) con distinta composición. Las mezclas binarias están compuestas por una matriz de polipropileno isotáctico (iPP) y por una fase dispersa de copolímero al azar etileno-propileno (EPR). En el caso de las ternarias se incorporó una tercera fase de polietileno de alta densidad. En la Tabla 4.1.1 se muestran los distintos porcentajes de las mezclas estudiadas así como peso molecular promedio en peso (M_w) e índice de polidispersidad (IP) en cada una de ellas. En ella se observa, tanto en las mezclas binarias como en las ternarias, que el peso molecular disminuye al aumentar el contenido de fase EPR.

Tabla 4.1.1 Propiedades de los materiales

Material		%iPP	%EPR	%PE	M_w (Kg·mol^{-1})[a)]	IP [a)]
iPP		100	-	-	415.4	3.4
EPR		-	100	-	308.1	1.9
PE		-	-	100	170.2	6.7
PP-EPR	95-5	95	5	-	419.2	5.4
	90-10	90	10	-	417.7	4.6
	85-15	85	15	-	401.2	4.3
	80-20	80	20	-	381.1	4.8
	75-25	75	25	-	349.0	4.2
PP-EPR-PE	95-3-2	95	3	2	471.2	5.4
	90-6-4	90	6	4	451.5	6.2
	85-9-6	85	9	6	454.3	6.2
	80-12-8	80	12	8	425.7	6.3
	75-15-10	75	15	10	426.0	5.9

[a)] Obtenido por GPC

Al comparar los valores de índice de polidispersidad puede observarse que estos son algo más anchos en el caso de las mezclas ternarias en comparación con las binarias, debido al elevado valor que presenta el PE.

4.1.2 Caracterización estructural y morfológica

Estudio de distribución de composición química

Con motivo del estudio de la microestructura de los materiales se realizó un análisis de la distribución de composición química (DCQ) mediante TREF de cada una de las mezclas, tal y como se muestra en las Figuras 4.1.1 y 4.1.2.

En la Figura 4.1.1, correspondiente a la DCQ de las mezclas binarias, se observa un pico en torno a 120 ºC correspondiente al PP isotáctico y otro por debajo de 30 ºC indicativo del porcentaje de fracción soluble, correspondiente con las cadenas de polímero que no han logrado cristalizar a esa temperatura. En este caso, el pico de fracción soluble se corresponde con el polipropileno atáctico (aPP), presente en la fase de polipropileno, y con la fase EPR, totalmente amorfa. La intensidad de dicho máximo aumenta a medida que lo hace el porcentaje de EPR, tal y como cabría esperar, mientras que la temperatura del pico correspondiente al iPP permanece constante en todas las mezclas. En la Figura 4.1.2, correspondiente a las mezclas ternarias, puede apreciarse un tercer pico perteneciente a la tercera fase de PE, en torno a 100 ºC [128], cuya intensidad aumenta a medida que lo hace su contenido en las mezclas. En este caso tampoco se aprecia ningún efecto de desplazamiento de temperaturas en los picos correspondientes al PE y PP con respecto a los materiales homopolímeros.

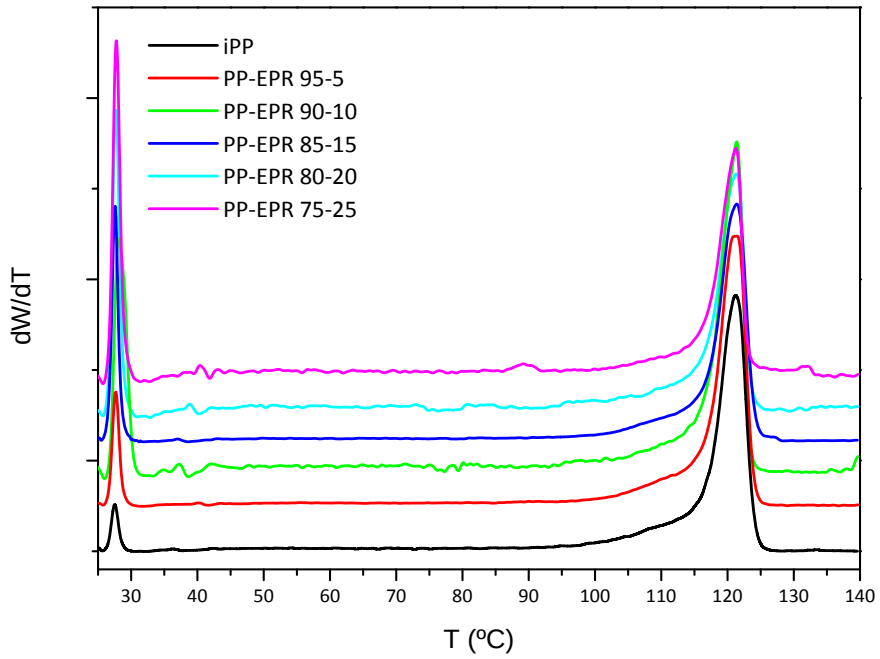


Figura 4.1.1 Distribución de composición química de las mezclas binarias PP-EPR

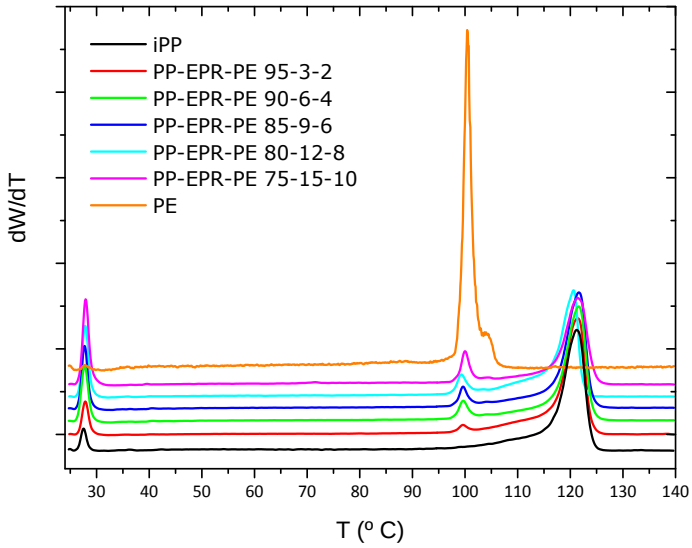


Figura 4.1.2 Distribución de composición química de las mezclas ternarias PP-EPR-PE

Estudio de las propiedades térmicas

El estudio de las propiedades térmicas se llevó a cabo mediante un análisis calorimétrico mediante DSC. En la

Figura **4.1.3** y Figura 4.1.4 se muestran las endotermas y exotermas correspondientes a los procesos de segunda fusión y cristalización de las mezclas binarias y ternarias respectivamente. En el caso de las mezclas binarias tan sólo se observan los picos de fusión y cristalización correspondientes al iPP, ya que es la única fase cristalizable presente, en torno a 163ºC y 116ºC respectivamente. En el caso de las mezclas ternarias, tan sólo en las endotermas de fusión, es posible apreciar el hombro correspondiente al PE en torno a 129 ºC. En el caso del proceso de cristalización, iPP y PE podrían haber cocristalizado, razón por la cual se observaría un único pico. Las temperaturas de los distintos picos se muestran en la Tabla 4.1.2.

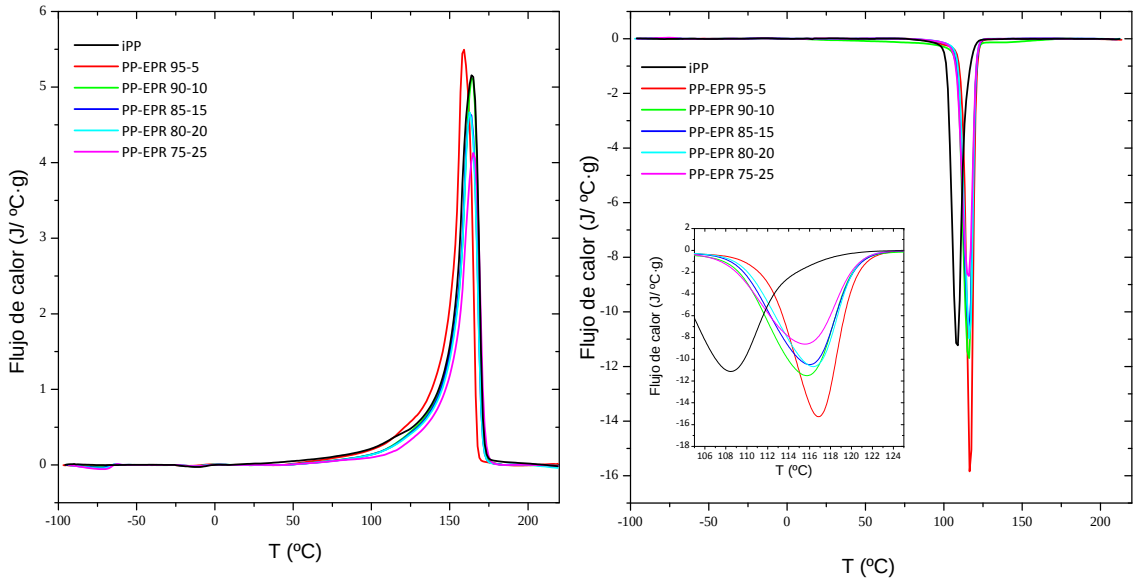


Figura 4.1.3 Endotermas y exotermas correspondientes a los procesos de segunda fusión y cristalización de las mezclas binarias

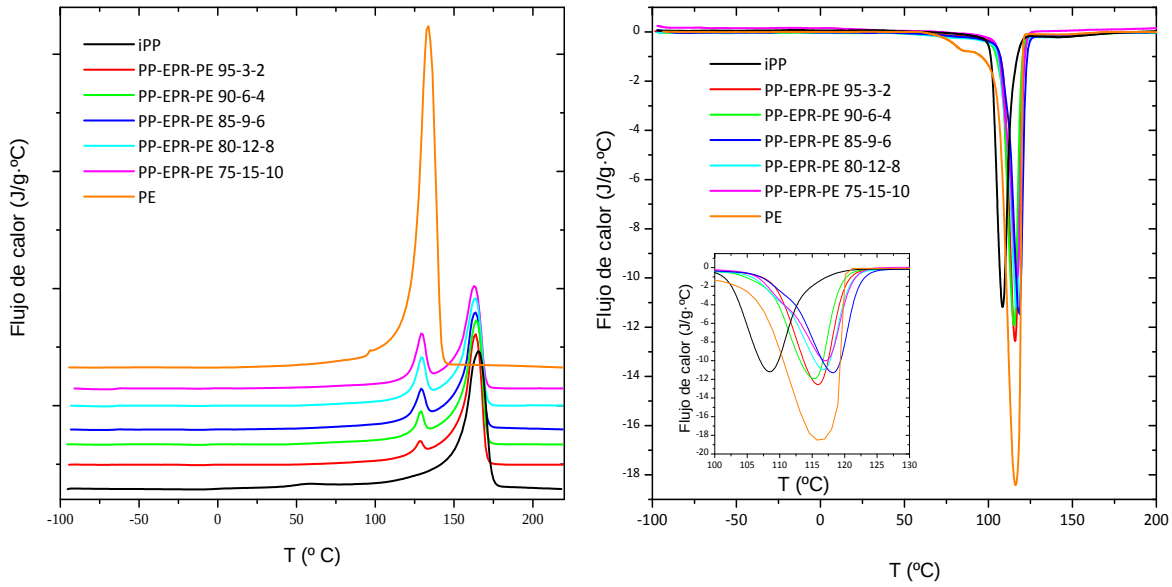


Figura 4.1.4 Endotermas y exotermas correspondientes a los procesos de segunda fusión y cristalización de las mezclas ternarias PP-EPR-PE

Al analizar en la Tabla 4.1.2 las temperaturas de fusión y cristalización del pico correspondiente al iPP, puede observarse, tanto para las mezclas binarias como para las ternarias, que las temperaturas de fusión se mantienen constantes con respecto a la del iPP puro, sin embargo las temperaturas de cristalización aumentan varios grados en todas las mezclas con respecto al valor del polipropileno de referencia, pasando de 109 ºC en el caso del homopolímero hasta llegar a un valor próximo a 116 ºC en las mezclas tanto binarias como ternarias. Ello indicaría la existencia de un efecto nucleante en el proceso de cristalización de la matriz de polipropileno. Dicho efecto vendría dado por la tensión interfacial existente entre dos fases inmiscibles, en este caso la matriz de PP y la fase EPR [129-131].

La temperatura de fusión del pico correspondiente al PE disminuye ligeramente con respecto al PE homopolímero, pero se mantiene constante en todas las mezclas. Ello podría estar también relacionado con la presencia de la fase EPR, ya que al existir cierta interacción entre el PE y la fase EPR, éste podría desplazar la temperatura de fusión del PE hacia valores más bajos. En cuanto al porcentaje de cristalinidad, éste disminuye a medida que lo hace el porcentaje de polipropileno.

Tabla 4.1.2 Temperaturas de fusión, cristalización y porcentaje de cristalinidad

Muestras		$T_{m,PE}$ (ºC)	$T_{m,PP}$ (ºC)	$T_{c,PP}$ (ºC)	$T_{c,PE}$ (ºC)	α (%)
iPP		-	163,9	109,01	-	61.9
EPR		-	-	-	-	-
PE		133.8	-	-	115,9	78.8*
PP-EPR	95-5	-	159.2	116.4	-	59.2
	90-10	-	163.8	116.2	-	55.3
	85-15	-	162.7	116.2	-	48.2
	80-20	-	162.7	116.2	-	47.8
	75-25	-	165.0	116.1	-	48.3
PP-EPR-PE	95-3-2	128.6	163,8	116,2	-	47.5
	90-6-4	128.9	163,8	115,0	-	46.5
	85-9-6	129.4	163,7	118,7	-	44.2
	80-12-8	129.6	163,7	116,3	-	42.8
	75-15-10	129.5	162,6	117,4	-	40.6

Calculado a partir del barrido de 2ª fusión
** Teniendo en cuenta la $\Delta H_{m\ PE}$=290 J/g*

^{13}C-RMN en estado sólido

Con el objetivo de estudiar la morfología y la movilidad de las fases de las diferentes mezclas, éstas fueron analizadas mediante RMN en estado sólido empleando la técnica de "Wide-line separation" en dos dimensiones (2D-WISE) con empleo de polarización cruzada y "ángulo mágico" (^{13}C CP-MAS) mediante la cual estudió la microestructura de las muestras y la movilidad de las fases; mientras que con el experimento de difusión de espín de ^{1}H se estudió la morfología de las muestras ternarias. Ambas técnicas se encuentran debidamente detalladas en el apartado 3.2.1 del capítulo de Metodología.

Las Figura 4.1.5 y 4.1.6 muestran los espectros de ^{13}C correspondientes a las distintas mezclas binarias y ternarias. En ellas pueden observarse distintas señales bastante intensas relacionadas con la matriz de polipropileno a 21.9, 26.4 y 44.1 ppm que pueden asignarse a los grupos CH_3, CH_2 y CH respectivamente. Es posible observar un desdoblamiento de las señales del PP debido al tratamiento térmico aplicado a las mezclas, ya que fueron fundidas y posteriormente cristalizadas [132, 133]. En torno a 31 y 33 ppm se encuentran las señales correspondientes a la fase etilénica y cuyas intensidades aumentan a medida que lo hace el contenido de dicha fase en las distintas mezclas, tal y como muestra el espectro de ^{13}C del PE empleado en las mezclas ternarias (Figura 4.1.7), en el cual es posible observar dichas señales a 31 y 33 ppm correspondientes con el PE amorfo y cristalino respectivamente [134], además de una tercera señal muy débil a torno a 34 ppm que indica la presencia de una fase cristalina monoclínica en el polietileno [135].

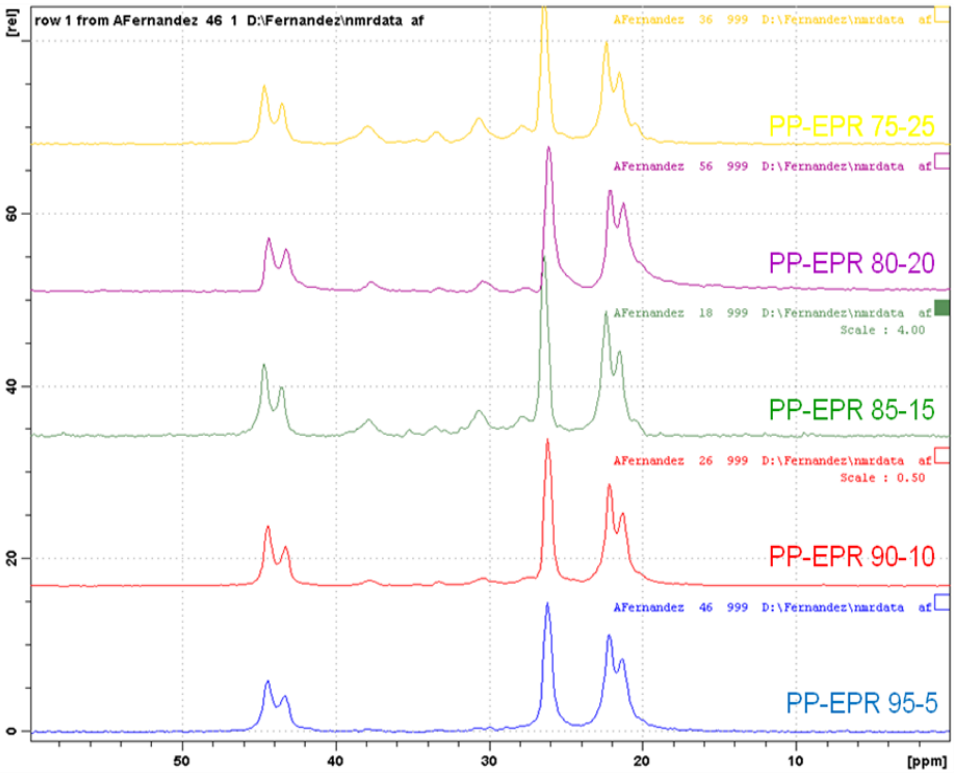


Figura 4.1.5 Espectro de ^{13}C de las mezclas binarias PP-EPR

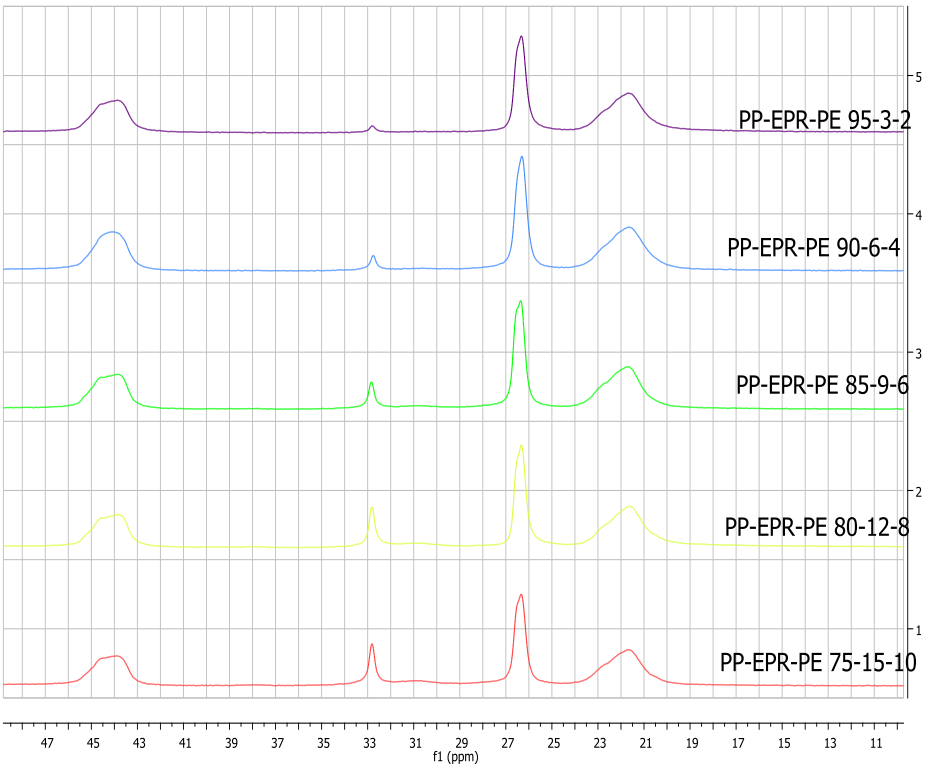


Figura 4.1.6 Espectro de ^{13}C de las mezclas ternarias PP-EPR-PE

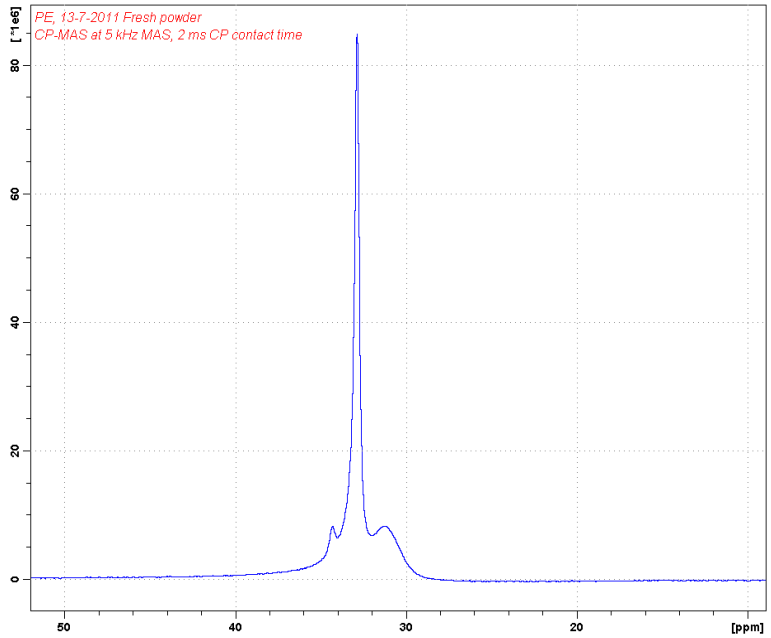


Figura 4.1.7 Espectro de ^{13}C del PEAD empleado en las mezclas ternarias

Las Figuras 4.1.8 yFigura 4.1.9 muestran los espectros bidimensionales 2D-WISE de la mezcla binaria PP-EPR 85-15 y ternaria PP-EPR-PE 85-9-6 respectivamente. Este experimento muestra las diferencias existentes en cuanto a movilidad de las distintas fases que componen la muestra, de manera que las señales correspondientes al polipropileno serán estrechas en la dimensión del carbono y anchas en la dimensión del protón debido a los intensos acoplamientos dipolares correspondientes a las fases más rígidas y por tanto con las más cristalinas. Por otro lado, las regiones amorfas presentarán señales estrechas debido a su gran movilidad, lo que facilita una reducción de los acoplamientos dipolares.

A temperatura ambiente la matriz de iPP es rígida, como indica la gran anchura de sus señales a 21.9 (1), 26.4 (2) y 44.1 (6) ppm, tal y como se puede observar en ambas Figuras. Por otro lado, en el espectro bidimensional correspondiente a las mezclas binarias (Figura 4.1.8) es posible observar señales relacionadas con etileno (30.6 (3), 33.2 (4), 38.0 (5) ppm) que son estrechas en la dimensión del protón debido a que los acoplamientos dipolares se promedian con los rápidos movimientos moleculares, por lo que estas señales se asocian a regiones amorfas, y por tanto estarían relacionadas con ramificaciones de cadena de la fase EPR.

En el caso de la Figura 4.1.9, correspondiente a las muestras ternarias, es posible observar una señal ancha a 33.2 (4) ppm relacionada, tal y como se ha comentado anteriormente, con las cadenas cristalinas de polietileno, empleadas como tercera fase y presentes únicamente en el caso de las mezclas ternarias, ya que en el caso de las mezclas binarias, ésta es una señal estrecha y por tanto relacionada con etileno amorfo.

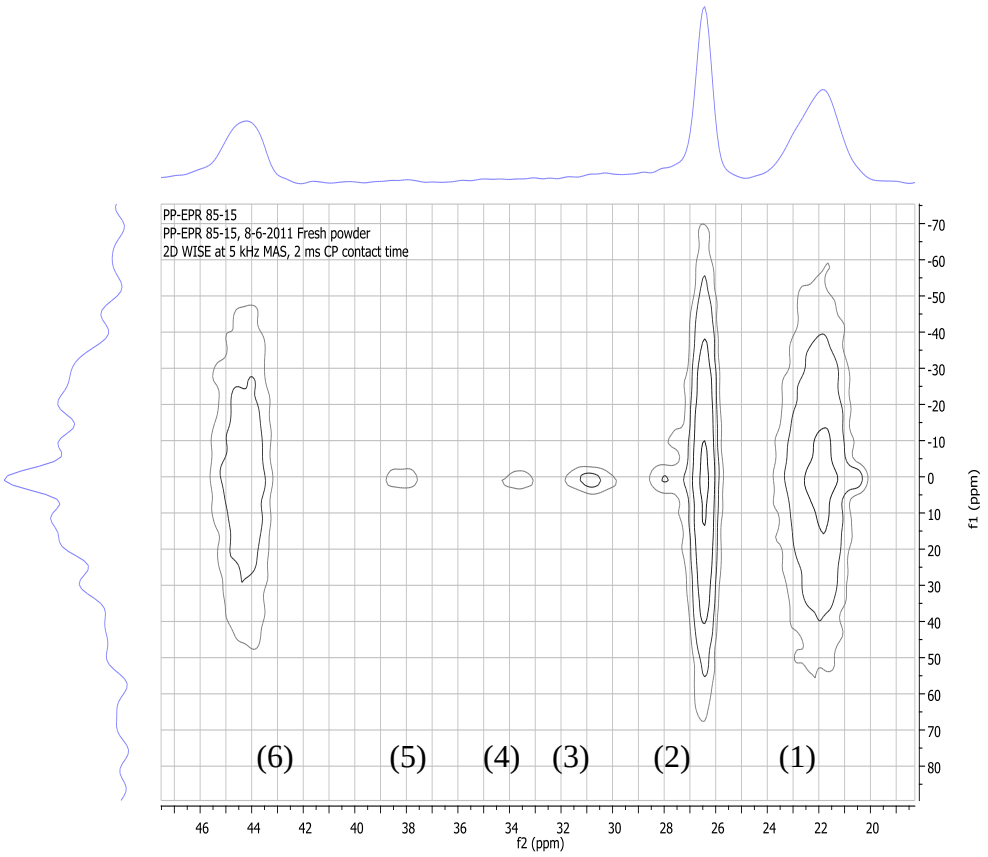


Figura 4.1.8 Espectro 2D-WISE de la mezcla binaria PP-EPR 85-15

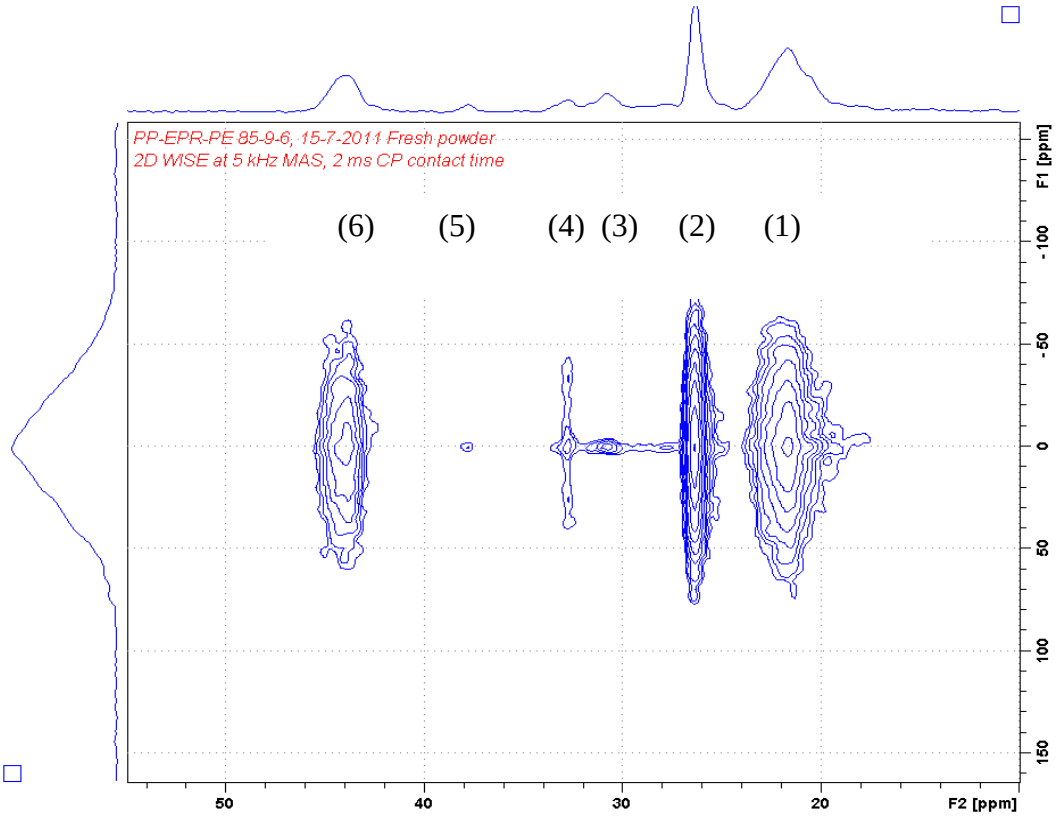


Figura 4.1.9 Espectro 2D-WISE de la mezcla ternaria PP-EPR-PE 85-9-6

Experimento de difusión de spin con acoplamiento dipolar

La introducción de una tercera fase en el sistema iPP/EPR requiere de técnicas de caracterización que permitan deducir cómo se encuentra distribuida. De esta manera, los experimentos de difusión de spin con acoplamiento dipolar permiten conocer cuál es la morfología de este tipo de mezclas ternarias.

En la Figura 4.1.10 se muestran los espectros correspondientes a la muestra ternaria 85-9-6 para distintos tiempos de mezcla (d5) desarrollados con un filtro dipolar inicial que selecciona únicamente los segmentos móviles del polímero (fase EPR). Se realizaron distintos experimentos con distintos valores de d5: d5=50 ms para el experimento 1 y d5=10 ms para el experimento 2. Mientras que los experimentos 3 y 4 se corresponden con la señal del EPR, cuya magnetización ha sido seleccionada. Los espectros muestran una reaparición progresiva de las señales de iPP y PE en la misma escala de tiempos de difusión de spin. En el experimento 2 la intensidad de las señales es menor que en el 1, ya que el tiempo de mezclado es menor. Además, esta variación de intensidad de las señales en función del valor del tiempo de mezclado es igual tanto para las señales del PP como para las del PE. Ello sugeriría que ambas fases, iPP y PE se encuentran espacialmente igual de próximas a la fase EPR y en estrecho contacto con ella [110]. Teniendo en cuenta todos estos resultados y asumiendo que el PE cristalino no se encuentra en contacto directo con el iPP debido a su incompatibilidad cristalina, podría deducirse que los segmentos de PE cristalino se encontrarían incrustados dentro de los dominios de EPR.

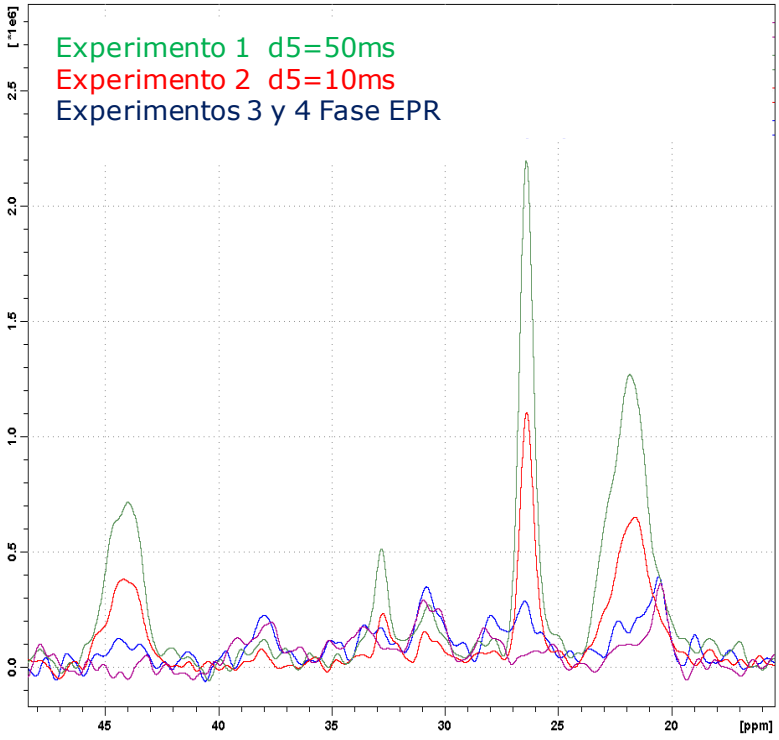


Figura 4.1.10 Experimento de difusión de espín de la mezcla ternaria PP-EPR-PE 85-9-6 con distintos valores de "mixing time".

Estudio de la morfología

Con el objetivo de estudiar la morfología de este tipo de materiales, tanto las mezclas binarias como las ternarias fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras fueron cortadas mediante ultramicrotomo y la fase elastomérica fue extraída siguiendo el procedimiento experimental que se detalla en el apartado 3.2.6 de la metodología. Las micrografías obtenidas fueron sometidas posteriormente a un proceso de análisis digital que permitió obtener los diagramas de distribución de partícula así como el número de partículas de EPR y tamaño promedio de las mismas.

En la Figura 4.1.11 y Figura 4.1.12 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de las superficies extraídas, así como los diagramas de distribución y funciones de probabilidad del área promedio de las distintas mezclas. En todas las micrografías se aprecia una zona continua que se relaciona con la matriz de iPP y una serie de cavidades de morfología esférica, que se corresponderían con las partículas extraídas de fase EPR. Tanto en el caso de las mezclas binarias como en el de las ternarias puede observarse cómo al ir aumentando el contenido de fase elastomérica, además de aumentar el tamaño de las partículas de EPR también lo hace la anchura de la distribución [136].

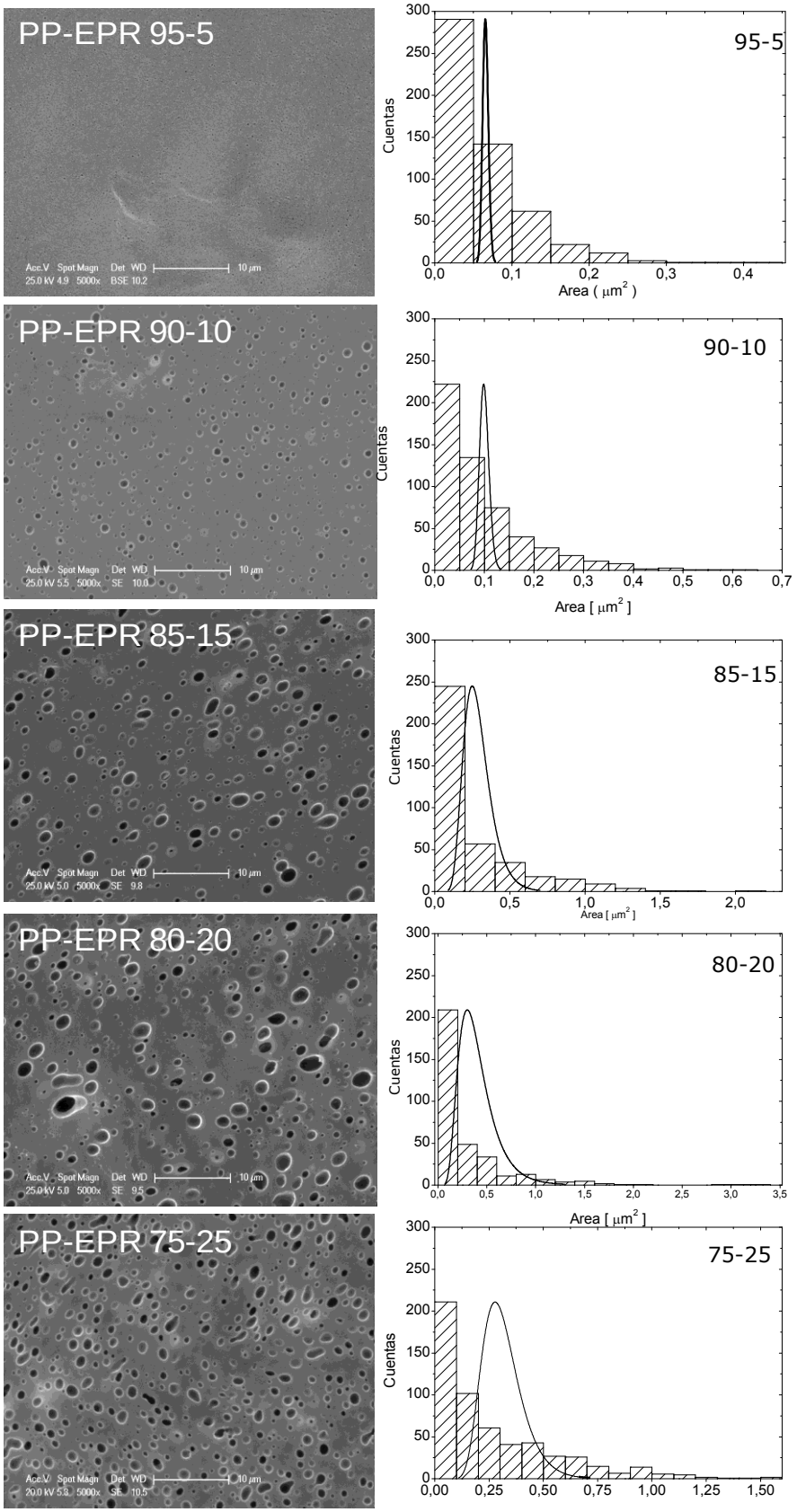


Figura 4.1.11 Micrografías SEM, diagramas de distribución y funciones de probabilidad del área promedio de las mezclas binarias

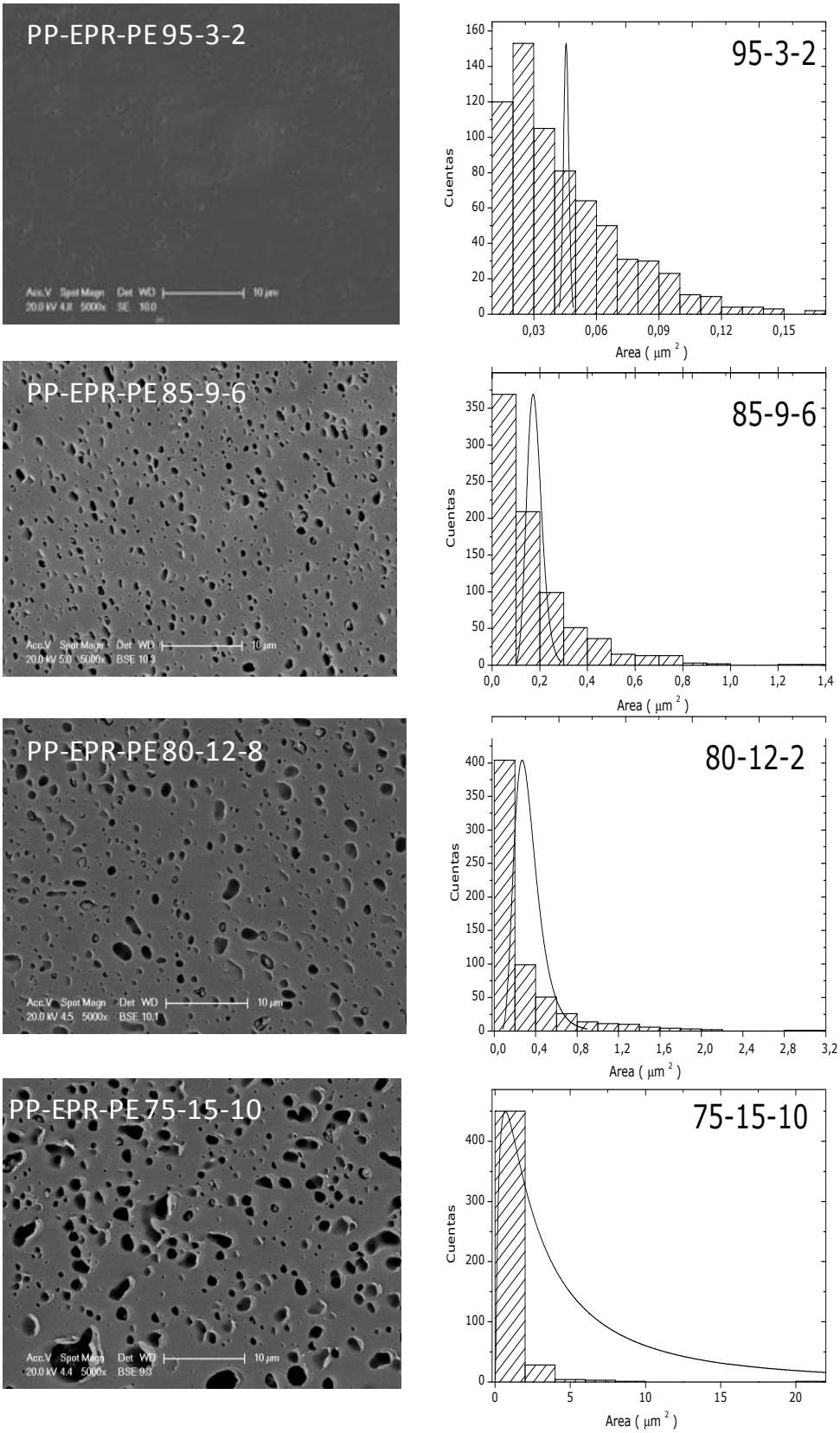


Figura 4.1.12 Micrografías SEM, diagramas de distribución y funciones de probabilidad del área promedio de las mezclas ternarias

En las Figuras 4.1.13 y 4.1.14 se muestran las micrografías ampliadas de la mezcla binaria PP-EPR 75-25 y de la ternaria PP-EPR-PE 75-15-10 respectivamente, con el objetivo de comparar en detalle ambos tipos de mezclas. Al observar el interior de los huecos dejados por la fase elastomérica EPR tras su extracción en la mezcla ternaria, es posible distinguir ciertas "partículas" en el interior de dichos huecos que no se observan en el caso de la mezcla binaria. Por lo que cabría pensar que dichas "partículas" no serían otra cosa que el PEAD presente en dicha mezcla y que no fue eliminado durante el proceso de extracción de la fase elastomérica [137]. De ello sería posible deducir que la fase EPR se encontraría rodeando al PEAD. Este hecho corrobora lo sugerido a partir de los resultados obtenidos en el experimento de difusión de espín en el apartado de RMN en estado sólido.

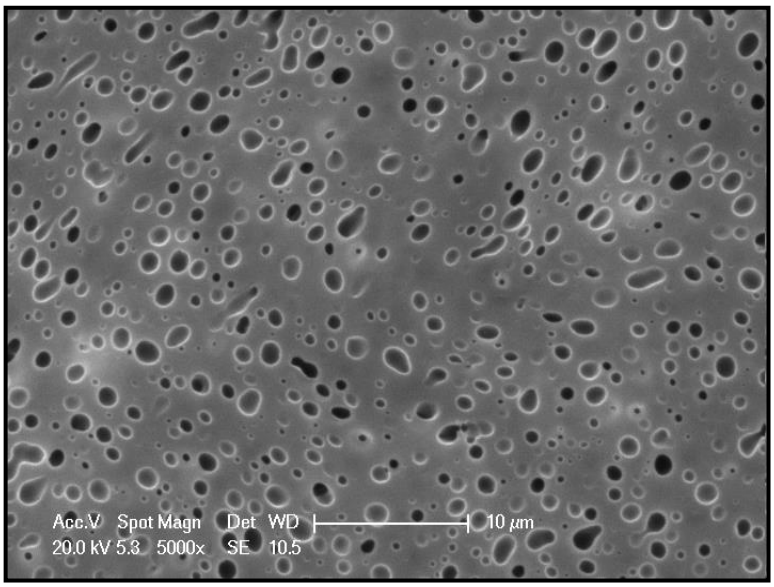


Figura 4.1.13 Micrografía de la superficie de la mezcla binaria 75-25

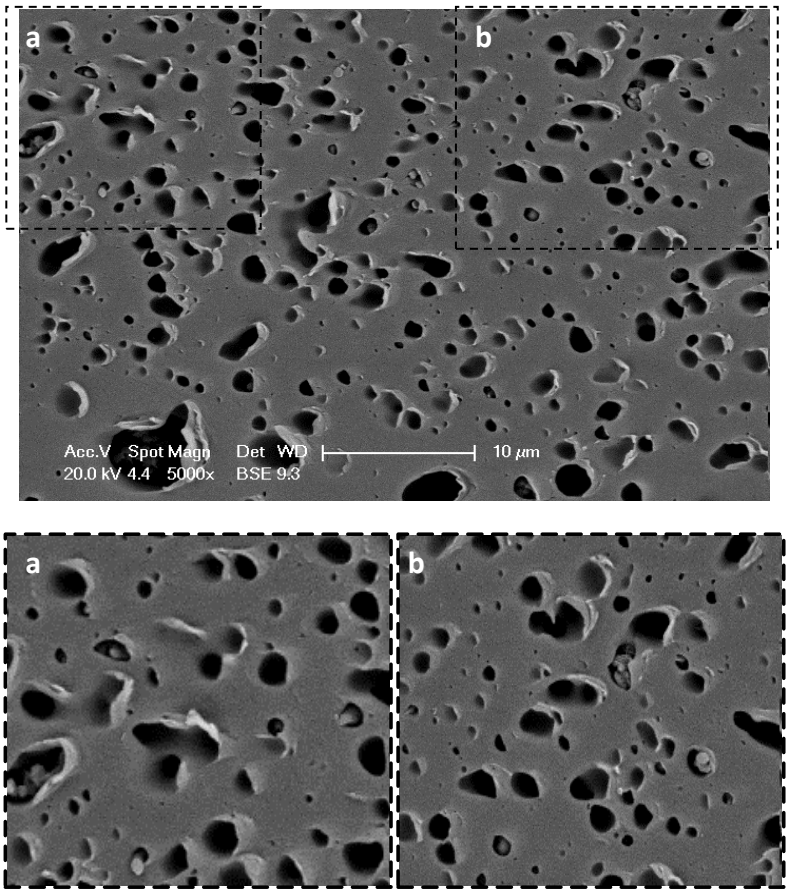


Figura 4.1.14 Micrografía de la superficie de la mezcla ternaria 75-15-10 y su ampliación (abajo) donde se observa la presencia de PEAD en los huecos

En la Figura 4.1.15 se comparan los valores de área promedio y número de partículas de las mezclas binarias y ternarias obtenidos tras el análisis digital de las imágenes. En ellas se observa cómo el área promedio de partícula aumenta a medida que lo hace el porcentaje de fase EPR. Sin embargo, el número de cavidades disminuye al aumentar el tamaño de las mismas.

Al analizar el número de cavidades, equivalente al número de partículas elastoméricas, puede observarse que para un mismo porcentaje de PP, las mezclas ternarias presentan un mayor número de partículas dispersas que las binarias en todos los casos, excepto en la mezcla con un menor contenido (75% iPP), debido a que, en general, presentan un menor área promedio. De todo ello podría deducirse que la presencia de PE en la fase EPR da lugar a partículas de menor tamaño, al actuar como posible compatibilizante, tal y como afirman Chen et al [83] y George et al [84], ya que la reducción en el tamaño de partícula es debido a una disminución en la tensión interfacial entre la matriz y la fase dispersa, como resultado de la incorporación de un agente compatibilizante. Por ello y teniendo en cuenta lo referido anteriormente, este hecho llevaría a pensar que las mezclas ternarias presentan unas mejores propiedades mecánicas que las mezclas binarias, hecho que se comprobará en el siguiente apartado 4.1.3 de Propiedades mecánicas, en el cual se realizarán ensayos dinamomecánicos, de tracción e impacto a cada una de las mezclas.

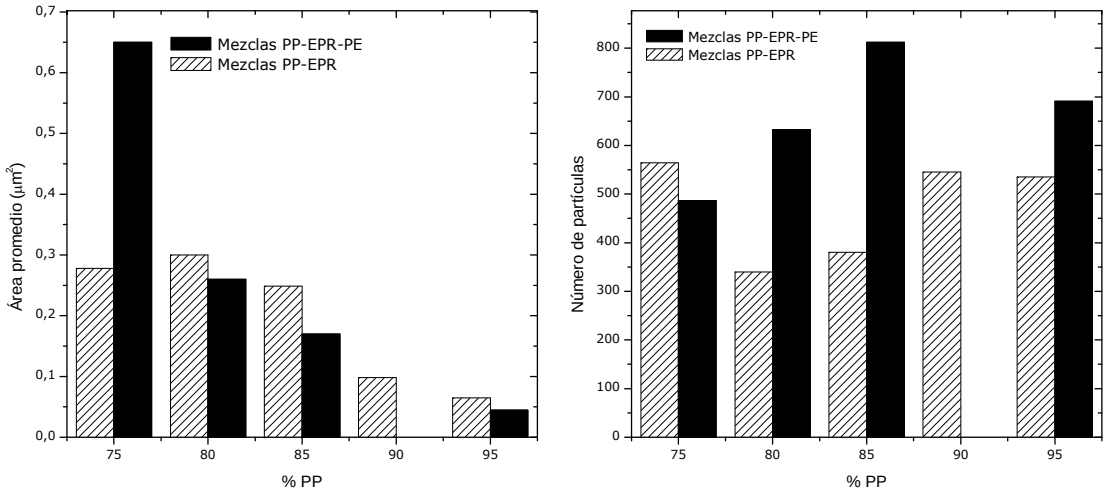


Figura 4.1.15 Comparación del área promedio y número de partículas para las mezclas binarias y ternarias

4.1.3 Propiedades mecánicas

Análisis dinamomecánico

Con motivo del análisis de las relajaciones térmicas de las distintas mezclas, éstas fueron sometidas a un análisis dinamomecánico con barrido de temperatura a una frecuencia de 1Hz. En la

Figura **4.1.**16 y Figura 4.1.17 se representa el módulo de almacenamiento (E') y módulo de pérdida (E'') frente a la temperatura para las distintas mezclas binarias y ternarias, respectivamente En el caso de las mezclas binarias se observan los tres tipos de relajaciones presentes en este tipo de materiales: α_{PP} y β_{PP} en torno a 75 y 10 ºC respectivamente y α_{EPR} correspondiente a la fase EPR, en torno a -60 ºC. Se observa como el área correspondiente a la $T_{g,EPR}$ aumenta con el contenido de fase dispersa. En el caso de las mezclas ternarias y para el caso concreto del PEAD homopolímero pueden observarse dos relajaciones que no se aprecian en las mezclas, una relajación α en torno a 60 ºC que estaría formada por varias relajaciones superpuestas relacionadas con movimientos moleculares dentro de la fase cristalina y una segunda relajación β que comienza en torno a -100ºC.

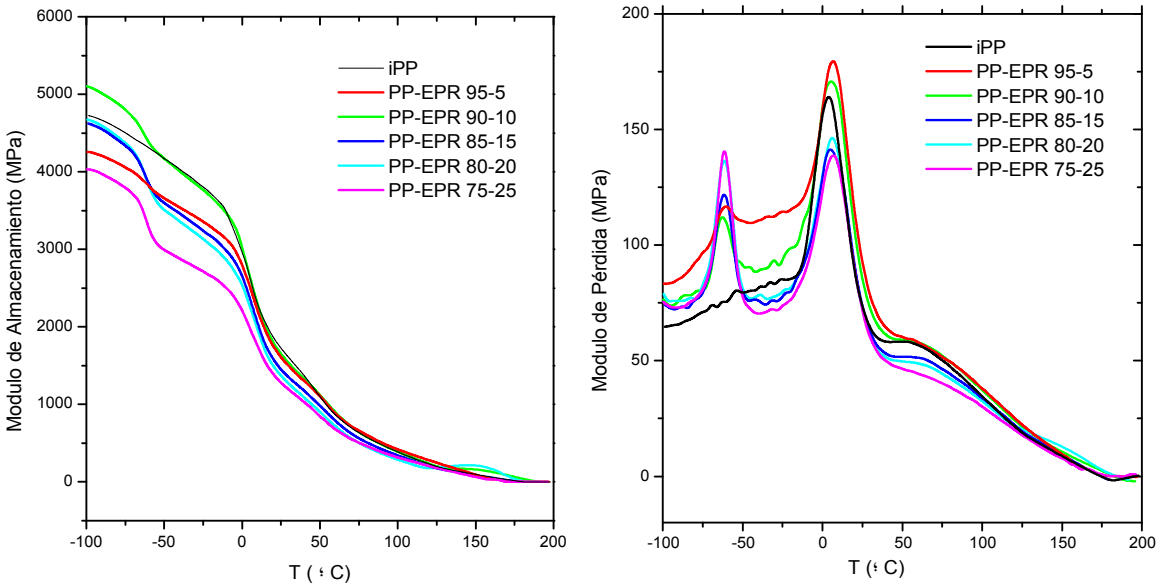


Figura 4.1.16 Módulo de almacenamiento (E') y pérdida (E'') frente a la temperatura medidos a 1 Hz de las mezclas binarias PP-EPR

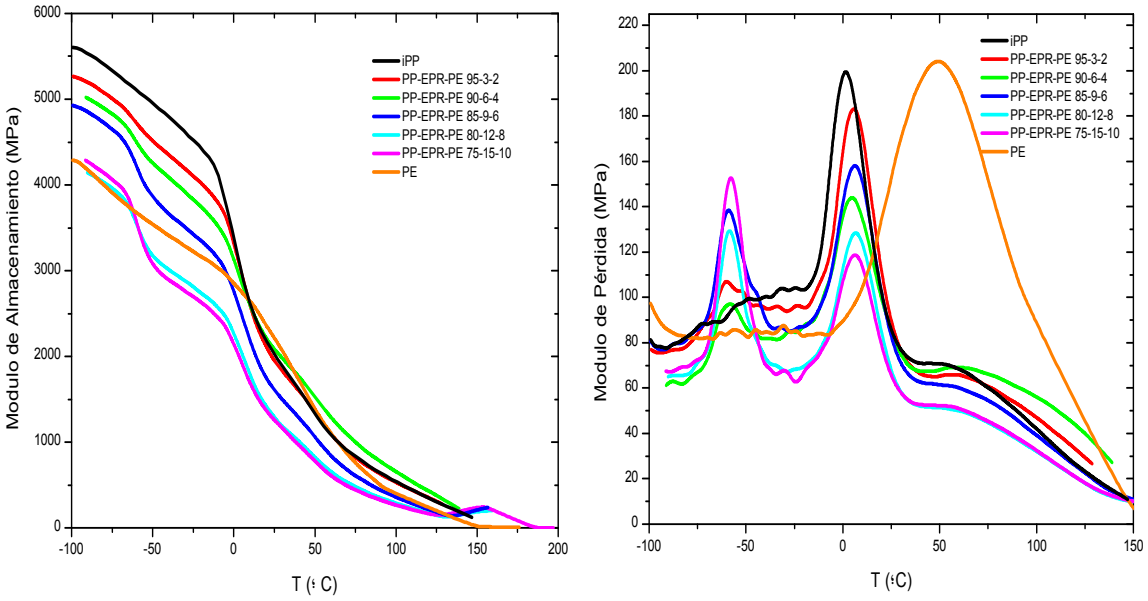


Figura 4.1.17 Módulo de almacenamiento (E') y pérdida (E'') frente a la temperatura medidos a 1 Hz de las mezclas ternarias PP-EPR-PE

En la Figura 4.1.18 y Figura 4.1.19 se representa la tangente de pérdidas frente a la temperatura para cada una de las mezclas binarias y ternarias respectivamente. En la primera se observan dos máximos correspondientes a dos relajaciones térmicas, una en torno a 10 ºC correspondiente al iPP y otra en torno a -60 ºC que se relaciona con la fase elastomérica EPR. Una vez más puede relacionarse la intensidad de este segundo máximo con el porcentaje de dicha fase EPR. En el caso del PEAD, se observa la relajación α muy intensa, que se extiende hasta los 125ºC, donde se produce un aumento brusco de los valores de tan δ indicativo del proceso de fusión del PE.

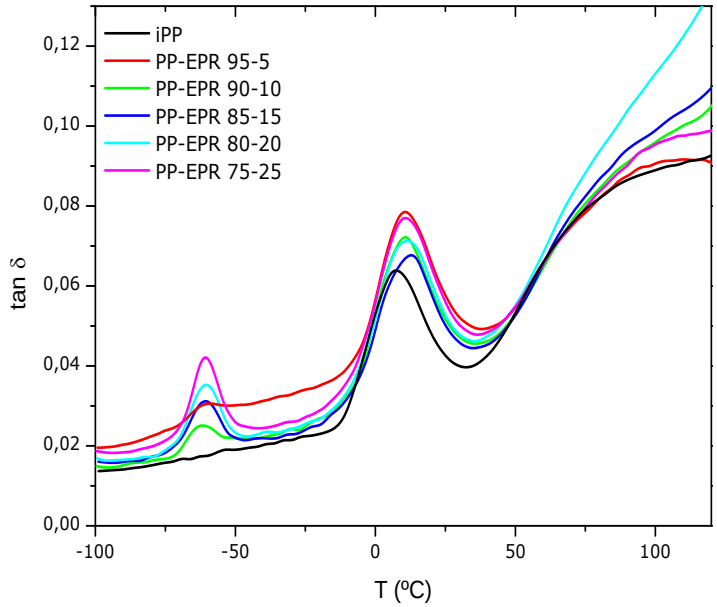


Figura 4.1.18 Tangente de pérdidas frente a la temperatura medida a 1Hz de las mezclas binarias

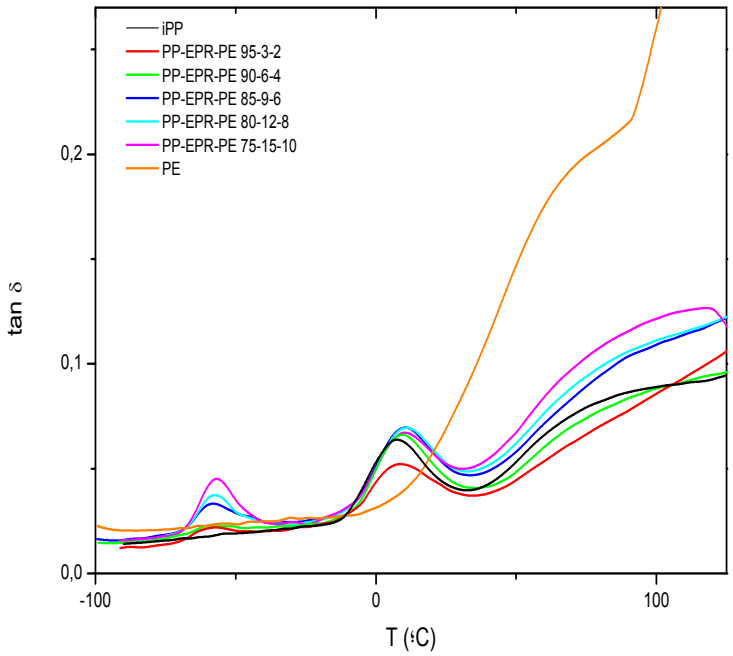


Figura 4.1.19 Tangente de pérdidas frente a la temperatura medida a 1Hz de las mezclas ternarias PP-EPR-PE

En la Tabla 4.1.3 se resumen los valores de temperaturas de transición vítrea ($T_{g\ EPR}$, $T_{g\ PP}$) y la diferencia de temperaturas correspondiente a las dos relajaciones térmicas (ΔT) parámetro indicativo del nivel de miscibilidad entre fases. Este valor se muestra representado en la Figura 4.1.20, en la que se observa cómo las mezclas ternarias presentan valores de ΔT inferiores a los de las muestras binarias. Ello indica una mayor miscibilidad entre fases, lo que parece estar relacionado con un menor tamaño de partícula debido a la presencia del PE, tal y como se comentó en el apartado de estudio de la morfología. Este hecho corrobora lo observado por Liu et al. [94], que defiende que muestras con un menor tamaño de partícula presentan una mayor miscibilidad entre fases. Otro hecho que mejoraría la adhesión interfacial sería la presencia de un agente compatibilizante, tal y como propone Stehling et al. [80], que afirma que en mezclas PP-EPDM-HDPE el EPDM rodea al PE para mejorar la compatibilidad. En este caso, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos por RMN en estado sólido de los que se deduce que la fase EPR se encontraría en contacto directo tanto con el PE como con la matriz de iPP, así como las imágenes obtenidas por SEM, en las que se aprecia lo que podría ser la fase polietilénica en el interior de las cavidades generadas tras la extracción de la fase EPR, podría sugerirse que la fase elastomérica EPR rodearía al PE, actuando como agente compatibilizante entre la matriz de iPP y el PE, aumentando así la miscibilidad entre fases y por tanto disminuyendo el valor de ΔT en el caso de las mezclas ternarias.

Tabla 4.1.3 Temperaturas de transición vítrea

Muestras		$T_{g\ EPR}$ / ºC	$T_{g\ PP}$ / ºC	ΔT / ºC
iPP		-	7.3	-
PP-EPR	95-5	-59.9	10.9	70.8
	90-10	-60.7	9.6	70.3
	85-15	-59.4	13.0	72.4
	80-20	-60.4	11.6	72.0
	75-25	-60.5	10.4	70.9
PP-EPR-PE	95-3-2	-60.3	10.0	70.3
	90-6-4	-57.8	8.6	66.4
	85-9-6	-58.0	10.5	68.5
	80-12-8	-57.5	11.1	68.6
	75-15-10	-56.7	10.4	67.1

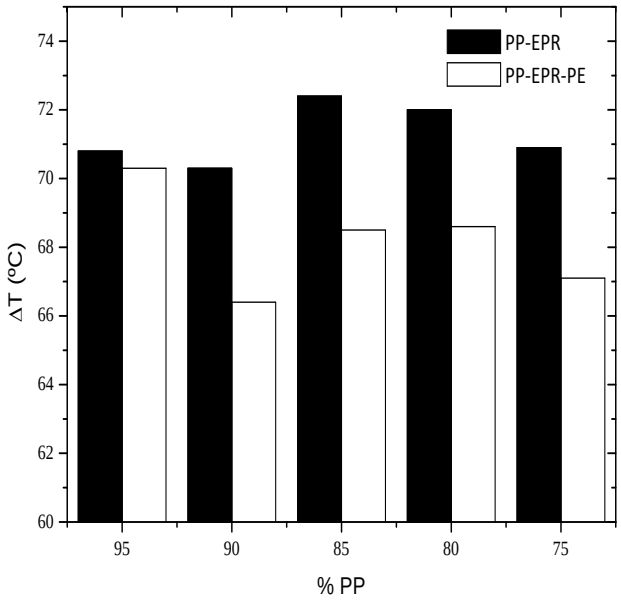


Figura 4.1.20 ΔT de transiciones vítreas de los distintos tipos de mezclas

Ensayo de tracción

Con el objetivo de estudiar la influencia del contenido de fase elastomérica y del PE en las propiedades mecánicas de las mezclas de PP, estas fueron sometidas a un ensayo de tracción, en condiciones normalizadas de humedad y temperatura. En la Figura 4.1.21 y Figura 4.1.22 se representan los diagramas de esfuerzo-deformación obtenidos para cada una de las mezclas binarias y ternarias respectivamente.

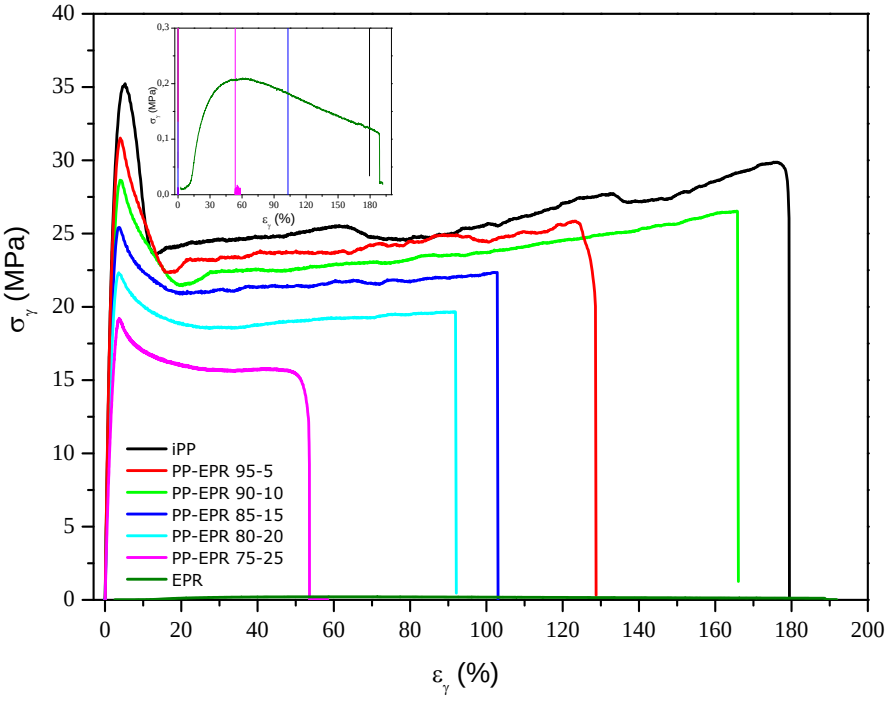


Figura 4.1.21 Diagrama esfuerzo-deformación para las mezclas binarias

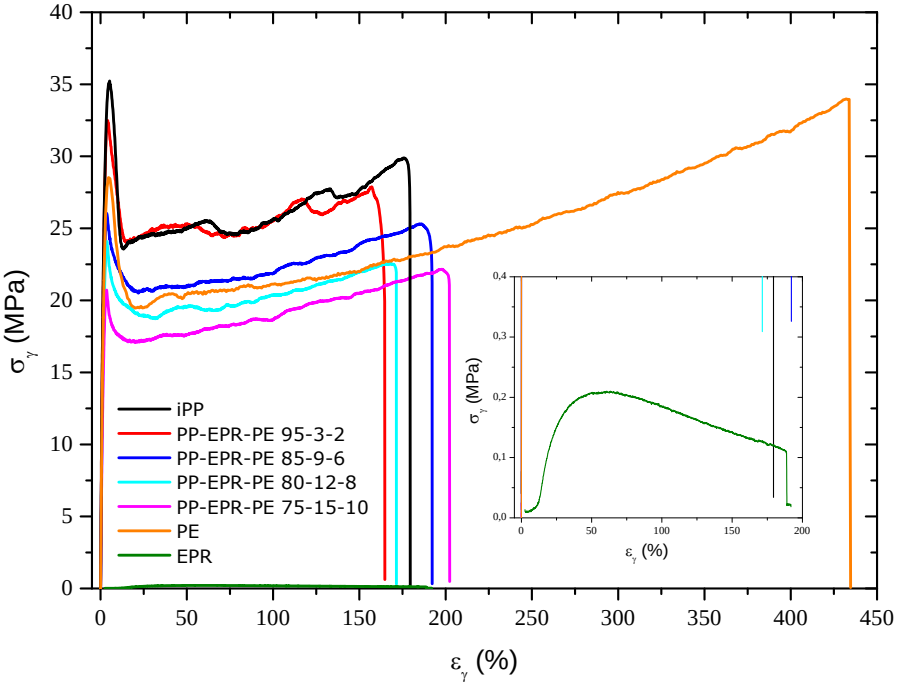


Figura 4.1.22 Diagrama esfuerzo-deformación para las mezclas ternarias

En la Tabla 4.1.4 se muestran los parámetros típicos del ensayo de tracción como son el el esfuerzo de fluencia (σ_γ), módulo elástico (E), esfuerzo de rotura (σ_{rot}) y alargamiento a rotura (ε_γ).

Tabla 4.1.4 Parámetros característicos del ensayo de tracción

Muestra		σ_γ (Mpa)	E (Mpa)	ε_γ (%)	σ_{rot} (Mpa)
iPP		36.0 ± 0.4	1844 ± 107	175 ± 13	29.4 ± 0.5
EPR		1.1 ± 0.01	0.08 ± 0.01	194 ± 40	0.1±0.01
PE		28.5 ± 0.2	1752 ± 87	424 ± 13	33.1 ± 1.3
PP-EPR	95-5	31.8 ± 0.3	1894 ± 73	129 ± 4	25.6 ± 0.1
	90-10	28.5 ± 0.2	1721 ± 70	166 ± 40	25.2 ± 1.3
	85-15	25.6 ± 0.3	1606 ± 56	103 ± 31	22.1 ± 1.8
	80-20	21.8 ± 0.4	1387 ± 40	92 ± 28	19.0 ± 1.1
	75-25	19.2 ± 0.4	1135 ± 69	50 ± 7	15.3 ± 0.9
PP-EPR-PE	95-3-2	32.2 ± 0.4	1968 ± 24	161 ± 39	26.2 ± 0.4
	90-6-4	n.d	n.d	n.d	n.d
	85-9-6	26.0 ± 0.1	1646 ± 48	190 ± 1	25.1 ± 0.7
	80-12-8	23.8 ± 0.4	1498 ± 84	172 ± 3	22.1 ± 0.7
	75-15-10	20.7 ± 0.3	1277 ± 37	201 ± 5	21.7 ± 0.5

n.d: no determinado

En la Figura 4.1.23 se representan la resistencia a la tracción y el alargamiento a rotura frente al porcentaje de iPP para las mezclas binarias y ternarias. El valor del iPP está representado con una línea horizontal discontinua.

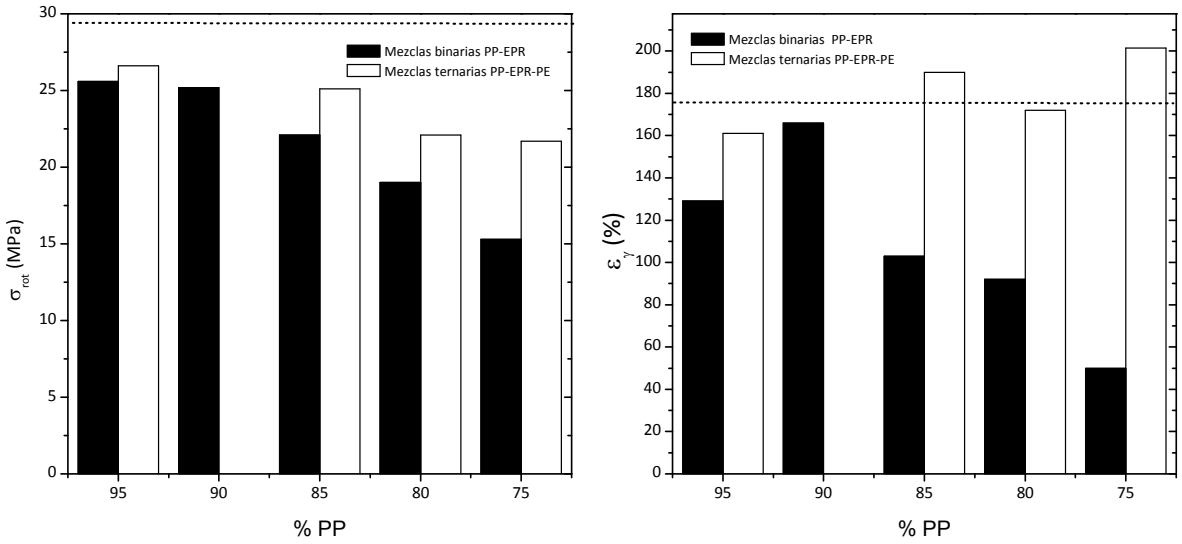


Figura 4.1.23 Resistencia a la tracción y alargamiento a rotura de las mezclas. La línea punteada representa los valores del iPP homopolímero

La adición de la fase elastomérica en la matriz de iPP da lugar a una disminución en el módulo elástico debido a una reducción en la rigidez del material con respecto al iPP homopolímero. Este hecho puede apreciarse en la Tabla 4.1.4, donde tanto los valores del módulo elástico (E) como del esfuerzo de fluencia (σ_γ) disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de fase EPR, tanto en las mezclas binarias como en las ternarias.

En el caso de las mezclas binarias el alargamiento a rotura (ε_γ) también disminuye con el contenido de fase EPR. Este parámetro tiene cierta dependencia con el peso molecular, que afecta al proceso de elongación de las cadenas, a medida que éste disminuye también lo hace el alargamiento a rotura. De manera que una pobre compatibilidad entre las fases junto con la disminución en el peso molecular de las distintas mezclas (Tabla 4.1.1) podría ser la razón por la cual el alargamiento a rotura disminuye a medida que aumenta el porcentaje de EPR.

En cuanto al esfuerzo a rotura (σ_{rot}) ninguna de las mezclas binarias mejora al iPP homopolímero, tal y como puede observarse en la Figura 4.1.23. Se podría concluir por tanto, que las mezclas PP-EPR no han logrado mejorar las propiedades de tracción del iPP de partida debido, probablemente, a su menor peso molecular con respecto al homopolímero y a una mala compatibilidad entre fases. Al comparar los parámetros del análisis de tracción de las distintas mezclas binarias entre sí, es posible observar que la mezcla PP-EPR 90-10 es la que presenta el valor de alargamiento a rotura más elevado de toda la serie y junto con la muestra PP-EPR 95-5 un mayor valor de esfuerzo a rotura. Tal y como se mencionó en el apartado de estudio de la morfología, este hecho podría estar relacionado con el número de partículas EPR que presenta dicha muestra, que es el más elevado de toda su serie, junto con la distribución de tamaños de partícula más estrecha. Estos dos parámetros son claves para lograr unas buenas propiedades mecánicas [138].

En el caso de las mezclas ternarias el módulo elástico y el esfuerzo de fluencia también disminuyen con el contenido de fase EPR, sin embargo estas mezclas presentan valores de alargamiento y esfuerzo a rotura mayores con respecto a las mezclas binarias (Figura 4.1.23). Este hecho se debería a los diversos factores mencionados anteriormente: en un primer lugar, a la presencia de PE, que presenta un valor de ε_γ de alrededor del 400%. En segundo lugar, a una mayor compatibilidad entre fases, tal y como se observa en el apartado de análisis dinamomecánico, debido a la presencia de partículas dispersas más pequeñas y distribuciones de tamaños más estrechas, tal y como se dedujo en el apartado de estudio de la morfología mediante SEM. De todo ello se deduce que podría existir una relación entre la compatibilidad de las mezclas y su elongación a rotura, ya que cuanto menor sea la miscibilidad entre las fases más fácilmente se romperán las cadenas durante el ensayo de tracción.

Análisis de impacto

Tres de las cinco mezclas ternarias, junto con los materiales homopolímeros iPP y PE, fueron sometidos al ensayo de resistencia al impacto, tal y como muestra la Tabla 4.1.5. Al analizar los valores, puede observarse como todas las mezclas mejoran la resistencia al impacto con respecto a los materiales homopolímeros. Además puede apreciarse una tendencia clara en cuanto al incremento de la resistencia al impacto a medida que se aumenta el contenido en PE y de fase elastomérica EPR, siendo la mezcla 75-15-10 la que presenta un valor de resistencia al impacto más elevado.

Tabla 4.1.5 Valores de resistencia al impacto instrumentado

Materiales	Resistencia Impacto Instrumentado (KJ/m^2)
iPP	4 ± 0,5
PE	19,2 ± 0,6
PP-EPR-PE 85-9-6	24,9 ± 6,3
PP-EPR-PE 80-12-8	35,6 ± 15,7
PP-EPR-PE 75-15-10	57,2 ± 7,4

4.1.4 Propuesta de estructura

De acuerdo a los resultados obtenidos tras la caracterización morfológica y estructural de este tipo de mezclas, es posible proponer un modelo de estructura de fases. Los resultados más relevantes a partir de los cuales se propone un modelo sencillo de estructura para las mezclas físicas de polipropileno, se exponen a continuación:

- Todos los componentes que constituyen cada una de las mezclas se encuentran en fases separadas, tal y como indican las distintas temperaturas de transición vítrea presentes en los termogramas obtenidos por DSC.
- De la distribución de composición química obtenida por TREF y los resultados de RMN en estado sólido se deduce que la fase principal de las mezclas es el iPP, por lo que la fase EPR y el PE son componentes minoritarios que deberían encontrarse dispersos en la matriz de polipropileno, tal y como indican las micrografías obtenidas por SEM.
- La fase EPR se encuentra en contacto directo con el iPP y el PE, tal y como muestran los resultados obtenidos por RMN empleando el experimento de difusión de espín.
- El PE se encuentra en el interior de las partículas de EPR tal y como se observa en las micrografías obtenidas por SEM.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto, se propone un modelo de estructura para las mezclas binarias y ternarias, tal y como se muestra en la Figura 4.1.24:

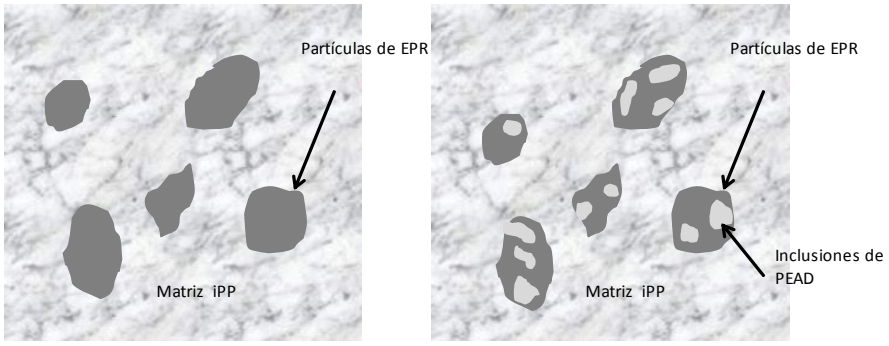


Figura 4.1.24 Modelo de estructura de las mezclas físicas

En ella puede apreciarse como las mezclas binarias están compuestas únicamente por una matriz continua de iPP en la que se encuentran dispersos una serie de dominios de fase EPR, mientras que la presencia de una tercera fase de PE supone su inclusión dentro de los dominios de EPR ya que a partir de los resultados de RMN en estado sólido es posible concluir que la fase EPR está en contacto con la matriz de iPP y con el PE, de lo que puede deducirse que dichos dominios se encontrarían rodeando al PE [80, 110]. Dicho PE actuaría a su vez de agente compatibilizante entre la matriz de iPP y la fase EPR, disminuyendo el tamaño promedio de partícula e incrementando el número de éstas y por tanto aumentando la compatibilidad entre fases y mejorando las propiedades mecánicas de dichas mezclas.

4.2 ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO CON SIMILAR CONTENIDO DE COMONÓMERO Y PESO MOLECULAR

Para comprender la relación existente entre la estructura y las propiedades físicas de los polímeros semicristalinos se debe recurrir a la utilización de distintas técnicas de caracterización. Dichas técnicas proporcionan información sobre distribuciones de pesos moleculares, composición química, microestructura o morfología de los polímeros. En este capítulo se han estudiado una serie de copolímeros heterofásicos de polipropileno obtenidos en reactor con similar peso molecular y contenido en etileno, suministrados por Repsol, los cuales "a priori" no muestran diferencias en cuanto a sus propiedades térmicas. Sin embargo el estudio de la morfología revela diferencias en cuanto a la microestructura. Por ello y considerando la gran complejidad de este tipo de materiales se han empleado diferentes técnicas de fraccionamiento y caracterización que han permitido el estudio de la microestructura de este tipo de copolímeros. Todos ellos fueron fraccionados y sus fracciones posteriormente caracterizadas para posibilitar un estudio en mayor profundidad que permita explicar la complicada estructura que presentan, en los que la composición y estructura de las secuencias cambia de forma gradual entre las diferentes fracciones y muestras.

4.2.1 Materiales

En este capítulo se estudia una serie de tres copolímeros heterofásicos de polipropileno obtenidos en reactor con similar contenido de comonómero y peso molecular, además de un homopolímero de polipropileno isotáctico con el fin de establecer un análisis comparativo entre los copolímeros y el homopolímero empleado como referencia.

Las características de los materiales estudiados tales como porcentaje de etileno (E), peso molecular promedio en peso (M_w) e índice de polidispersidad (IP) se muestran en la Tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1 Características de los materiales empleados

Materiales	E (% peso) [a)]	M_w (kg·mol^{-1}) [b)]	IP [b)]
iPP	-	694	8.6
PHC1	7.6	273	6.1
PHC2	7.8	254	6.2
PHC3	8.3	256	7.3

[a)] Obtenido por ^{13}C-RMN
[b)] Obtenido por GPC

Los tres copolímeros heterofásicos presentan contenidos en comonómero y pesos moleculares similares. Sus índices de polidispersidad son característicos de materiales sintetizados con catalizadores de centro múltiple [59].

4.2.2. Caracterización estructural y morfológica

Estudio de la microestructura

El estudio de la microestructura se llevó a cabo mediante el análisis de la distribución de triadas obtenidas por RMN de ^{13}C en disolución, tal y como se muestra en la Tabla 4.2.2. Las triadas EEE y PPP representan secuencias de al menos 3 unidades consecutivas de etileno o propileno respectivamente. Tal y como indican los porcentajes de estas dos triadas, puede deducirse que en este tipo de copolímeros existen secuencias tanto de etileno como de propileno, cuya triada, PPP, es la mayoritaria para todas las muestras, lo que es de esperar ya que el polipropileno constituye la matriz de este tipo de materiales.

Al observar los porcentajes de las triadas presentes en la Tabla 4.2.2, se aprecia que el comonómero se distribuye, además de en la triada EEE, de un modo alternante o al azar tal y como muestran los porcentajes correspondientes a las triadas EEPT, PEP, EPE o PPET. Dicha distribución por parte del etileno, se correspondería con la presencia de fase elastomérica EPR, compuesta por un copolímero EP al azar, presente en este tipo de copolímeros.

Teniendo en cuenta todos estos resultados puede deducirse que este tipo de materiales presenta una composición y distribución de etileno bastante heterogéneas. Sin embargo, tanto el contenido de etileno como su distribución, son muy similares para todos los copolímeros heterofásicos de la serie.

Tabla 4.2.2 Distribución de triadas

Muestra	EEE	EEPT[a)]	PEP	EPE	PPET[b)]	PPP
	% mol					
iPP	---	---	---	---	---	100
PHC 1	5.6	3.8	0.9	2.1	2.9	84.7
PHC 2	5.7	3.5	1.7	1.4	4.1	83.6
PHC 3	7.0	3.4	1.2	1.7	1.9	84.8

[a)] EEPT = EEP+PEE
[b)] PPET = PPE+EPP

Estudio de la distribución de composición química

La Figura 4.2.1 muestra la distribución de composición química obtenida por TREF para cada uno de los materiales. El termograma de la muestra iPP, empleado como referencia, presenta un pico alrededor de 30 ºC, relacionado con la fase soluble de la muestra, que representa las cadenas de amorfas polímero que no han logrado cristalizar a esa temperatura. En este caso dicha fracción soluble está compuesta por PP atáctico, que representa un 2,5% del total del material, tal y como muestra la Tabla 4.2.3.

En el caso de los copolímeros heterofásicos, este porcentaje asciende hasta un 12-14% aproximadamente, ya que existen dos posibles contribuciones: (i) la del PP atáctico, obtenido en el primer reactor junto con la matriz de iPP y (ii) la del copolímero de etileno-propileno al azar o fase EPR, sintetizado en el reactor de fase gas. En el intervalo entre 30 y 90 ºC, es posible observar una señal ancha, que se podría corresponder con las distintas secuencias cristalizables de copolímero EP para el caso de los copolímeros heterofásicos y con cadenas de PP de baja isotacticidad para el caso del homopolímero de referencia. Alrededor de 95 ºC se observa un hombro, tan sólo presente en el caso de los copolímeros, que podría estar relacionado con cadenas cristalizables de polietileno. Por último, alrededor de 122 ºC aparece un pico de gran intensidad, relacionado con las cadenas de polipropileno isotáctico, tal y como indica el perfil de composición correspondiente al homopolímero de referencia.

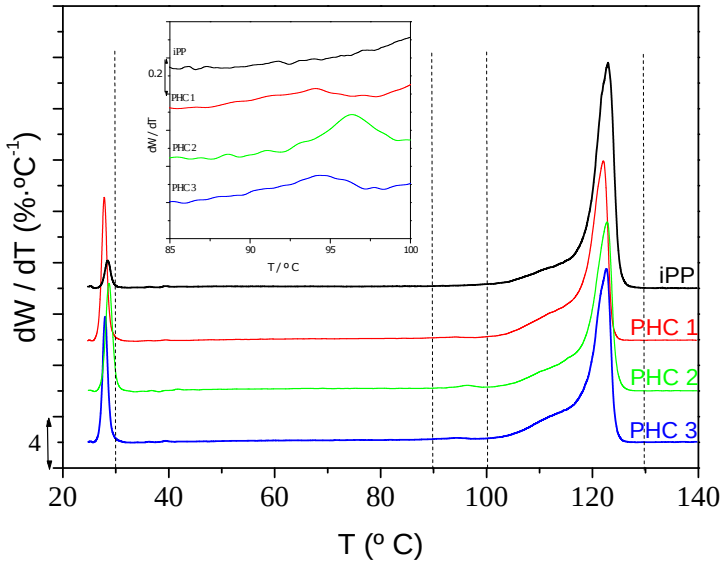


Figura 4.2.1 Perfil de distribución de composición química

Al observar las temperaturas de cristalización de las cadenas con secuencias cristalizables de etileno ($T_{C,E}$) y del polipropileno ($T_{C,PP}$), así como los porcentajes de fracción soluble (%FS) presentes en la Tabla 4.2.3, no se aprecian grandes diferencias entre las distintas muestras.

Tabla 4.2.3 Temperaturas de cristalización y porcentaje de fracción soluble

Muestra	$T_{C,E}$ (ºC)	$T_{C,PP}$ (º C)	%FS
^{i}PP	-	122,9	2,5
PHC 1	94,1	122,0	14,3
PHC 2	96,4	122,7	13,3
PHC 3	94,3	122,6	12,6

Estudio de las propiedades térmicas

La Figura 4.2.2 muestra las endotermas correspondientes al barrido de segunda fusión de los materiales, obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido. Todas las endotermas correspondientes a los copolímeros heterofásicos presentan un perfil similar en el que existen dos contribuciones. La primera de ellas, relacionada con el pico en torno a 163,5 ºC, estaría asociada al proceso de fusión de la matriz de iPP ($T_{m,PP}$), ya que también se observa en la muestra de iPP de referencia. La segunda contribución se relaciona con un segundo pico en torno a 118 ºC ($T_{m,E}$) y podría asociarse a las cadenas de copolímero de etileno-propileno con largas secuencias de etileno, ya que este pico no aparece en la endoterma del iPP [139]. Este pico es algo más intenso en la muestra PHC 3, probablemente debido a su mayor cantidad de etileno en bloques, tal y como puede observarse en la Tabla 4.2.2 de distribución de triadas por RMN.

En la Figura 4.2.2 se observa que los copolímeros heterofásicos presentan dos valores de temperatura de transición vítrea, una primera Tg alrededor de -10 ºC y una segunda en torno a -55 ºC. El primer valor podría asignarse a las cadenas de PP atáctico ($T_{g,\ PP}$), ya que esta temperatura es similar a la que presenta la muestra iPP. Mientras que el segundo valor de T_g, presente únicamente en el caso de los copolímeros heterofásicos y estaría asociado a la relajación de la fase EPR [140], confirmando los resultados obtenidos por TREF en los que se observa un acusado aumento en el porcentaje de fracción soluble.

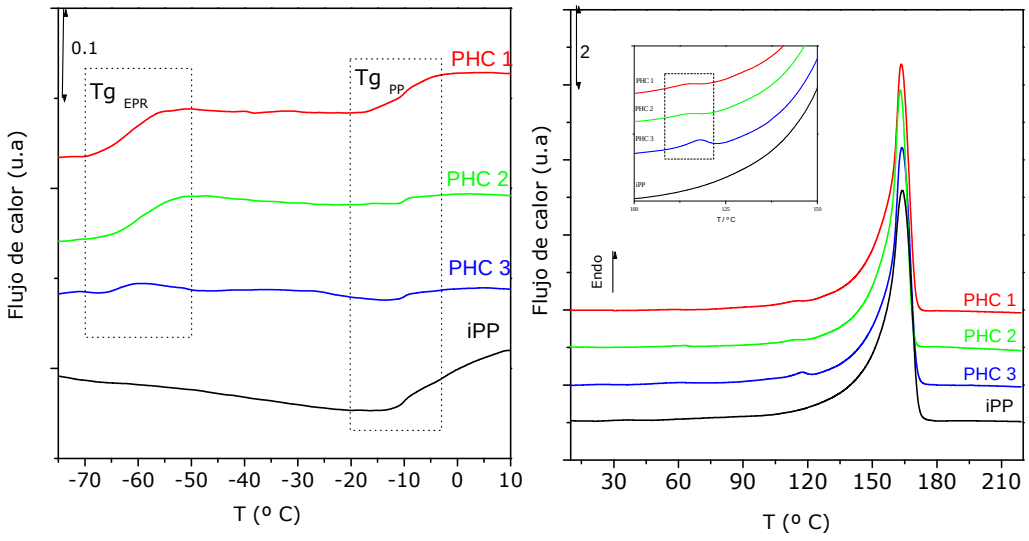


Figura 4.2.2 Endotermas correspondientes al segundo barrido de fusión

Los resultados de las propiedades térmicas tales como temperaturas de fusión, porcentajes de cristalinidad y temperaturas de transición vítrea se enumeran en la Tabla 4.2.4. Las temperaturas correspondientes a la fusión del polipropileno son similares en todas las muestras. En el caso de las temperaturas de fusión del polietileno, es la muestra PHC 3 la que presenta un valor más elevado, lo que podría estar relacionado con su mayor contenido en secuencias cristalizables de PE. Al analizar los porcentajes de cristalinidad se observa que la muestra iPP presenta un porcentaje superior al del resto de materiales, ya que presenta un menor contenido de fracción soluble que los copolímeros heterofásicos.

Al comparar los distintos copolímeros, la muestra PHC 3 presenta el porcentaje de cristalinidad más alto, ello podría deberse de nuevo, a la contribución de su mayor contenido en etileno cristalizable. En cuanto a los valores de temperatura de transición vítrea, puede observarse como la muestra PHC 3 muestra el valor de $T_{g,EPR}$ más elevado. Este hecho podría deberse al elevado porcentaje de cristalinidad que presenta dicho material en comparación con el resto de copolímeros, lo que dificultaría la movilidad de las cadenas amorfas y como consecuencia aumentaría la temperatura de transición vítrea.

Tabla 4.2.4 Propiedades térmicas de los materiales

Muestra	$T_{m,E}$ (ºC)	$T_{m,PP}$ (ºC)	α (%)	$T_{g,EPR}$ (ºC)	$T_{g,PP}$ (ºC)
iPP	-	163.7	53.2	-	4.8
PHC 1	115.2	163.6	45.8	-57.7	-9.6
PHC 2	115.0	163.6	43.5	-54.2	-9.3
PHC 3	117.5	163.5	49.3	-52.5	-9.9

Estudio morfológico

Con el objetivo de estudiar la morfología de este tipo de copolímeros se realizaron una serie de micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 4.2.3 muestra las micrografías de la superficie extraída de los materiales, así como la distribución de tamaños de partícula y funciones de probabilidad de cada una de las imágenes. El proceso de extracción de la fase elastomérica se explica en el apartado 3.2.6 del capítulo de metodología. Al observar las micrografías correspondientes a los tres copolímeros heterofásicos, puede apreciarse la presencia de dos zonas bien diferenciadas: una zona continua correspondiente a la matriz de iPP y una serie de huecos o cavidades, en los cuales se alojan las partículas de EPR dispersas en la matriz antes de ser extraídas. Las tres muestras presentan una morfología similar. Sin embargo, al analizar la distribución de las cavidades, puede observarse como en el caso de las muestras PHC 1 y PHC 3 éstas se encuentran homogéneamente distribuidas [66, 141], mientras que la distribución de partículas es algo más heterogénea en del copolímero PHC 2.

El número y tamaño promedio de los dominios de EPR se determinó mediante un análisis digital de las micrografías obtenidas por SEM. Al analizar dichos parámetros mostrados en la Figura 4.2.4, se observa como la muestra PHC 2 presenta cavidades con un valor de área promedio superior al del resto de copolímeros, lo que se traduce en un menor número de partículas. Al analizar la anchura de las distribuciones de área de partícula presentes en la Figura 4.2.3 se observa que las muestras PHC 1 y PHC 3 presentan distribuciones similares, siendo más estrecha en el caso del material PHC 3. Sin embargo, el copolímero PHC 2 presenta una distribución de tamaños muy ancha debido a la heterogeneidad en el tamaño de sus cavidades. Estas diferencias de morfología de fase en cuanto al tamaño de los dominios de EPR, podrían deberse a variaciones en las condiciones experimentales en el proceso de polimerización para cada material, ya que las condiciones de reacción tienen una gran influencia sobre la distribución de la composición de la fase elastomérica, sintetizada a partir de monómeros de etileno y propileno que se añaden en el reactor de polimerización [37, 142].

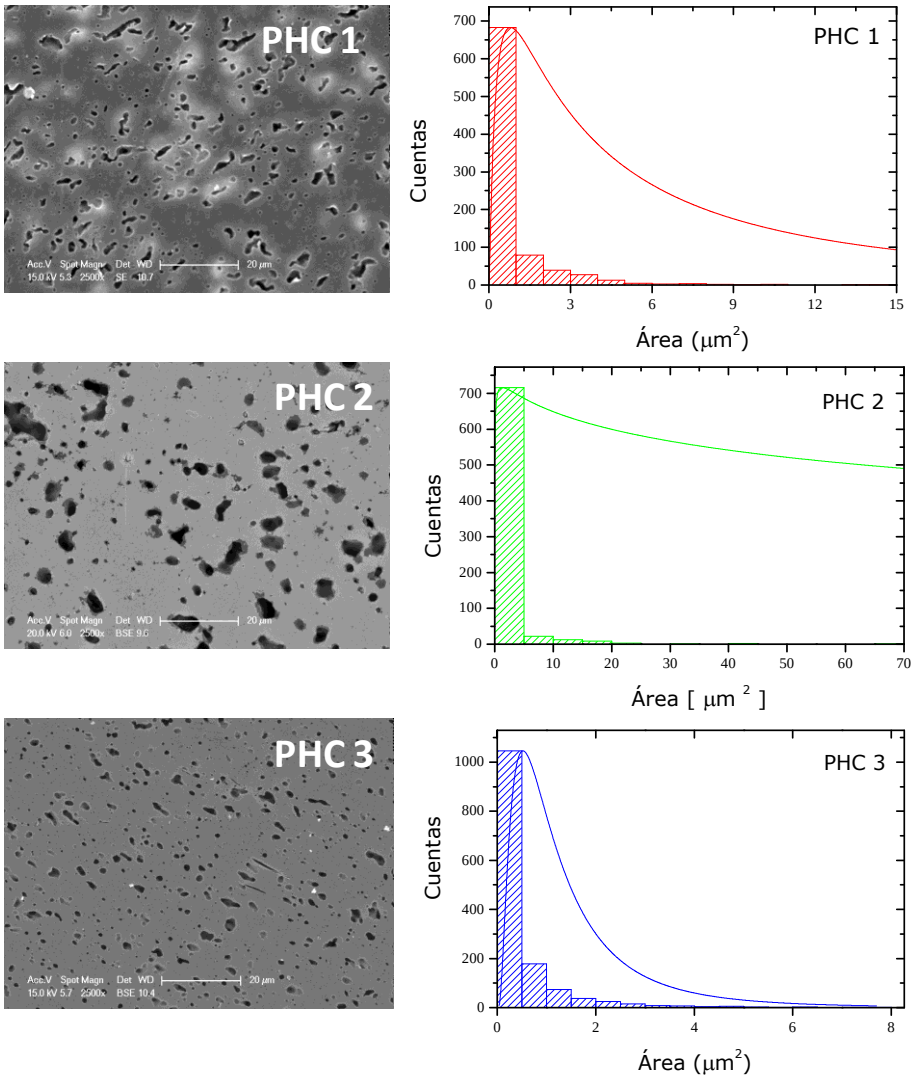


Figura 4.2.3 Micrografías de las superficies extraídas obtenidas por SEM, diagramas de distribución de tamaños de partícula y funciones de probabilidad

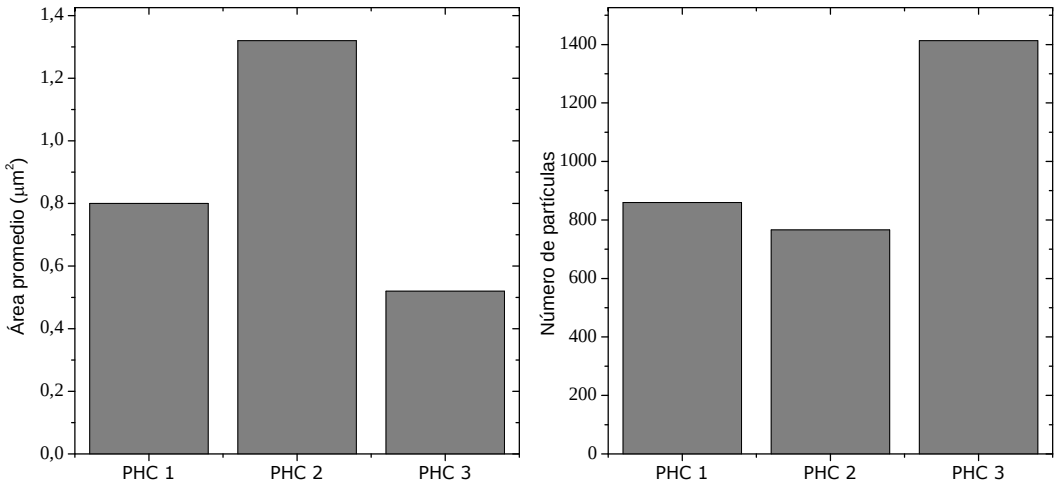


Figura 4.2.4 Área promedio y número de cavidades de las superficies extraídas

4.2.3 Fraccionamiento de los materiales

Debido a la gran complejidad estructural que presenta este tipo de copolímeros y tras observar ciertas diferencias en la morfología (tras el análisis de las micrografías obtenidas por SEM) de la muestra PHC 2 con respecto a los copolímeros PHC 1 y PHC 3, que no se aprecian al analizar las propiedades térmicas ni en la distribución de comonómero, se procedió al fraccionamiento de los materiales. El análisis de cada una de las fracciones permitirá llevar a cabo un estudio en detalle de cada una de las muestras, con el objetivo de caracterizar en profundidad su microestructura molecular y estructura de fases.

Los tres copolímeros y el iPP homopolímero de referencia, fueron divididos en cuatro fracciones (F1, F2, F3 y F4), las cuales fueron posteriormente caracterizadas. Las condiciones de fraccionamiento se detallan en la Tabla 4.2.5. El número de fracciones y la temperatura de cada una de ellas fueron elegidas en función del perfil de composición química obtenido por TREF (Figura 4.2.1).

Tabla 4.2.5 Condiciones de fraccionamiento

	F1	F2	F3	F4
Velocidad (ºC/min)	20	20	20	20
T (ºC)	30	90	100	130
Tiempo (min)	30	30	30	30

Los resultados correspondientes al porcentaje en peso de cada fracción, se muestran en la Figura 4.2.5. En el caso del homopolímero de iPP, la presencia de fracciones para cada temperatura se atribuye a la presencia de cadenas de distinta isotacticidad [34, 143-146]. En el caso de los copolímeros, debido a la presencia de la fase EPR, el porcentaje en peso de las fracciones F1 y F2 es mayor que en la muestra iPP. Por otra parte, cabe destacar que los porcentajes en peso de las fracciones F1 y F2 en las muestras PHC 1 y PHC 3 son similares, mientras que el copolímero PHC 2 presenta una distribución de comonómero diferente, tal y como se muestra en la Figura 4.2.5. Estos resultados preliminares indican que la fase EPR en la muestra PHC 2 podría distribuirse de una manera diferente, en comparación con el resto de copolímeros.

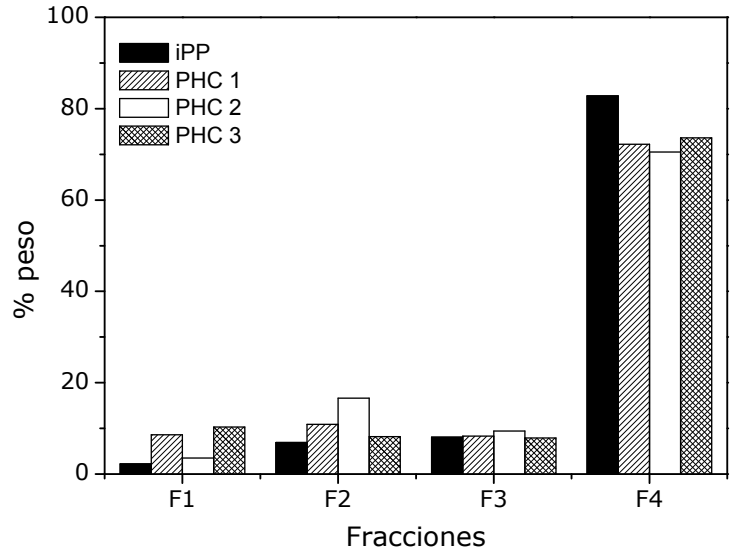


Figura 4.2.5 Porcentaje en peso de las distintas fracciones: iPP, PHC 1, PHC 2 y PHC 3

4.2.4 Caracterización morfológica y estructural de las fracciones

*Estudio de la microestructura de las fracciones*Para el estudio de la microestructura de cada fracción, se han analizado los porcentajes de triadas obtenidos por RMN de ^{13}C en disolución. La Tabla 4.2.6 muestra el porcentaje de etileno y las secuencias correspondientes a las triadas de cada fracción. Como puede observarse, el contenido de etileno disminuye al aumentar la temperatura de las fracciones, al pasar desde F1 a F4. De los resultados de las triadas correspondientes a la fracción F1 se deduce una distribución al azar de etileno. Estos resultados pueden ser verificados determinando la longitud de los bloques de monómero de la siguiente forma [147]:

$$\overline{n}_P = \frac{EPE + (PPE + EPP) + PPP}{EPE + \frac{1}{2}(PPE + EPP)} \qquad [3]$$

$$\overline{n}_E = \frac{PEP + (EEP + PEE) + EEE}{PEP + \frac{1}{2}(EEP + PEE)} \qquad [4]$$

Donde $\overline{n}_P$ y $\overline{n}_E$ son el promedio en número de las secuencias de propileno y etileno, respectivamente. Dichos valores se muestran en la Tabla 4.2.6 junto con el contenido de etileno, la distribución de triadas y porcentajes de tacticidad.

Al analizar los valores promedio n_P y n_E para el caso de la fracción F1, se observa cómo a lo largo de la cadena de copolímero, hay dos unidades de etileno por cada dos unidades consecutivas de propileno, lo que denota que la distribución de etileno es muy homogénea. Este comportamiento es similar para los tres copolímeros heterofásicos estudiados, lo que permite concluir que esta fracción está constituida por cadenas de fase EPR.

En el caso de la fracción F2, las triadas mayoritarias que presentan las muestras PHC 1 y PHC 3 son PPP y EEE, lo que indica la presencia de largos segmentos compuestos por etileno y propileno, tal y como indican los valores de $\overline{n}_P$ y $\overline{n}_E$, en los cuales aproximadamente 15 unidades de cada monómero se incorporan consecutivamente en la cadena de polímero. Si estos cálculos se realizan para la muestra PHC 2, los resultados indican que los segmentos de PP y PE son mucho más cortos, aproximadamente 5 y 3 unidades consecutivas de cada monómero. Por lo tanto, la fracción F2 de dicho material parece estar constituida por una importante cantidad de cadenas de EPR, tal y como demuestran los porcentajes más altos de EEPT, PEP, EPE y triadas PPE, con respecto a los valores presentados por las muestras PHC 1 y PHC 3.

La fracción F3 de las muestras PHC 1 y PHC 3, se compone básicamente de polipropileno y una pequeña cantidad de etileno, tal y como indican los valores de las triadas PPP y EEE. Esta fracción es de nuevo diferente en la muestra PHC 2, donde hay 45 unidades de propileno por cada 4 unidades de etileno, por lo que se puede concluir que el comonómero en esta muestra se encuentra más homogéneamente distribuido con respecto a los materiales PHC 1 y PHC 3.

Por último, atendiendo a los valores de la Tabla 4.2.6, se puede concluir que la fracción F4 de todos los materiales está compuesta únicamente por polipropileno altamente isotáctico.

La Tabla 4.2.6 muestra también los resultados de la tacticidad (mmmm) de las fracciones, que han sido analizados con el fin de estudiar su dependencia con la cristalinidad. A partir de estos valores es posible concluir que cuanto mayor es la temperatura de fraccionamiento, mayor es el valor de la isotacticidad de las fracciones. El análisis de la tacticidad correspondiente a la fracción F2 determina una diferencia clara entre los copolímeros, presentando la muestra PHC 2 una menor contribución de isotacticidad que los materiales PHC 1 y PHC 3, probablemente debida a su mayor contenido de fase EPR.

Tabla 4.2.6 Contenido de etileno y distribución de triadas

Muestra	Etileno[a)]	EEE	EEPT[b)]	PEP	EPE	PPET[c)]	PPP	$\bar{n}_P$	$\bar{n}_E$	mmmm
	(mol-%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			(%)
PHC 1 F1	48.2	17.9	20.1	10.2	10.9	18.0	22.9	2.6	2.4	14
PHC 2 F1	49.4	18.4	20.6	10.5	11.2	18.5	23.5	2.6	2.4	n.d
PHC 3 F1	58.1	24.9	24.3	8.9	13.2	14.0	14.7	2.1	2.8	10
iPP F1	--	--	--	--	--	--	100	--	--	n.d
PHC 1 F2	33.6	28.6	4.9	0.1	3.0	2.6	60.8	15.4	13.2	74
PHC 2 F2	41.2	23.2	12.7	5.3	5.9	11.7	41.2	5.0	3.5	45
PHC 3 F2	41.3	35.5	4.7	1.1	2.7	1.1	54.9	18.1	12.0	83
iPP F2	--	--	--	--	--	--	100	--	--	75
PHC 1 F3	2.6	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	--	--	85
PHC 2 F3	9.8	6.2	2.4	1.2	1.3	1.4	87.5	45.1	4.1	86
PHC 3 F3	2.2	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0	97.8	--	--	89
iPP F3	--	--	--	--	--	--	100	--	--	94
PHC 1 F4	--	--	--	--	--	--	100.0	--	--	96
PHC 2 F4	--	--	--	--	--	--	100.0	--	--	97
PHC 3 F4	--	--	--	--	--	--	100.0	--	--	95
iPP F4	--	--	--	--	--	--	100.0	--	--	97

[a)] E = (PEP + EEPT + EEE)
[b)] EEPT = EEP+PEE
[c)] PPET = PPE+EPP
n.d = no determinado

Estudio de la distribución de pesos moleculares de las fracciones

La Figura 4.2.6 muestra el análisis de la distribución de pesos moleculares de las distintas fracciones y en la Tabla 4.2.7 se presentan los valores de pesos moleculares promedio en peso y número (M_w y M_n), así como los valores de índice de polidispersidad (IP).

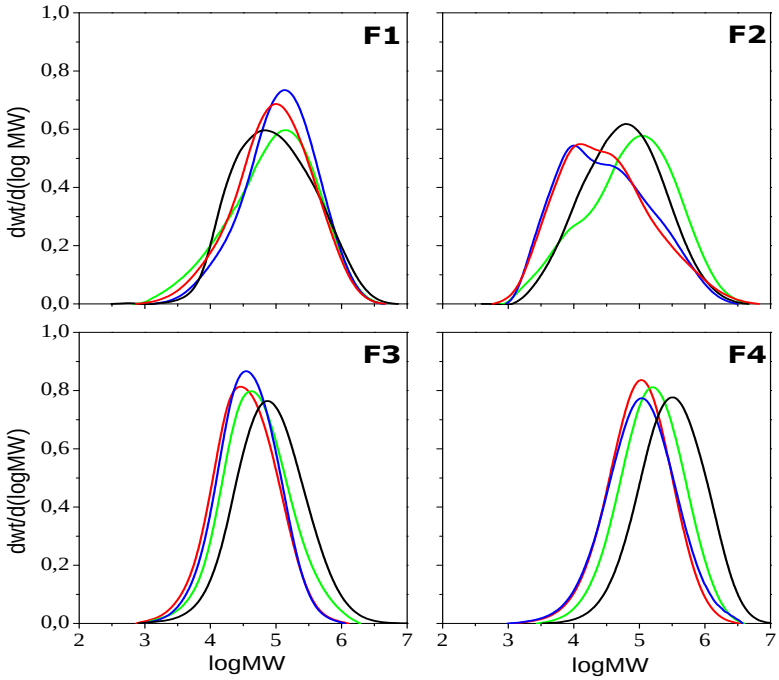


Figura 4.2.6 Distribución de pesos moleculares de las fracciones: iPP (——), PHC 1 (——), PHC 2 (——) y PHC 3 (——)

Tabla 4.2.7 Pesos moleculares promedio en peso y número e Índice de polidispersidad

Fracciones	M_w (kg/mol)	M_n (kg/mol)	IP
PHC 1 F1	202,0	33,0	6,2
PHC 2 F1	210,0	18,0	11,6
PHC 3 F1	230,0	48,0	4,8
iPP F1	240,0	41,0	5,9
PHC 1 F2	122,0	11,0	11,1
PHC 2 F2	200,0	20,0	9,9
PHC 3 F2	102,0	11,0	9,2
iPP F2	140,0	22,0	6,4
PHC 1 F3	61,0	19,0	3,2
PHC 2 F3	103,0	26,0	4,0
PHC 3 F3	63,0	22,0	2,9
iPP F3	172,0	39,0	4,4
PHC 1 F4	175,0	50,0	3,5
PHC 2 F4	275,0	80,0	3,4
PHC 3 F4	200,0	50,0	4,2
iPP F4	570,0	150,0	3,7

En el caso de los copolímeros heterofásicos, la distribución de pesos moleculares de la fracción F1 se desplaza hacia valores de alto peso molecular. Al comparar los valores de IP, los copolímeros presentan índices de polidispersidad similares al del hompolímero, a excepción de la muestra PHC 2, que presenta una distribución bastante más ancha que el resto.

En la fracción F2 se aprecian diferencias con respecto al homopolímero de referencia, tanto en la forma de la distribución como en el desplazamiento. Esta fracción muestra una distribución multimodal en el caso de los copolímeros que podría estar relacionada con la presencia de al menos tres tipos de cadenas con diferente peso molecular y composición química. La distribución de pesos moleculares de la fracción F2 puede deconvolucionarse en tres curvas tal y como muestra la Figura 4.2.7, que se corresponderían con los tres componentes por los que está formada esta fracción según los resultados obtenidos por ^{13}C-RMN: largas secuencias de propileno (PPP), largos segmentos de etileno (EEE) y cadenas de EPR representadas por las triadas EEPT, EPE, PEP y PPET. Al comparar las áreas obtenidas tras la deconvolución de las curvas con los porcentajes correspondientes a cada una de las triadas de RMN (Tabla 4.2.6), se observa una clara correspondencia entre ellos. De manera que en la fracción F2, se distinguen tres contribuciones:

i) Contribución de altos pesos moleculares probablemente asociada a las cadenas de EPR.
ii) Contribución de pesos moleculares medios relacionado con los largos segmentos de propileno.
iii) Contribución de bajos pesos moleculares en relación a las largas secuencias de etileno.

Teniendo en cuenta estas tres contribuciones, la distribución de comonómero en la fracción F2 para cada copolímero heterofásico, es muy diferente. Comparando las tres muestras, se puede concluir que la presencia de una cantidad más alta de fase elastomérica EPR en la fracción F2 para el copolímero PHC 2, conduce a un desplazamiento de su distribución de peso molecular hacia valores de alto peso molecular con respecto a las muestras PHC1 y PHC3 [142].

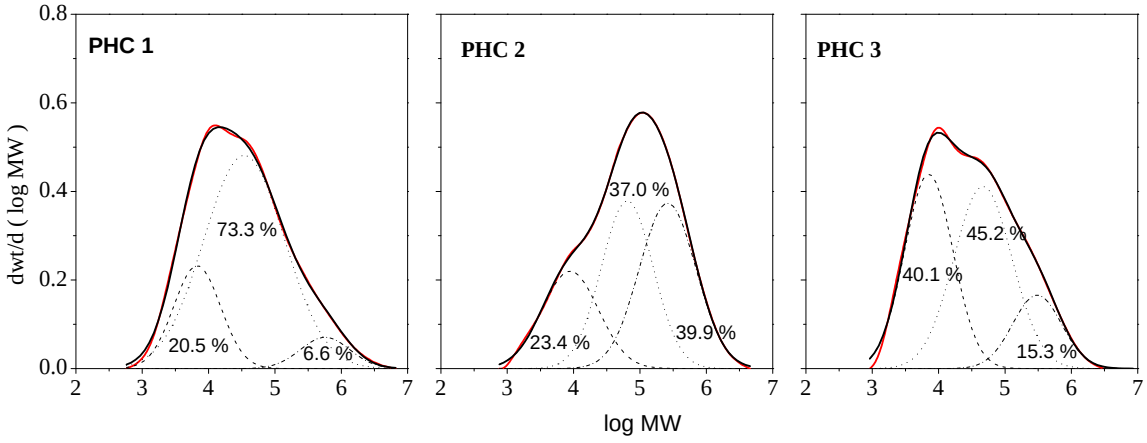


Figura 4.2.7 Distribuciones de pesos moleculares de la fracción F2 y sus contribuciones: polietileno (– – –), polipropileno (·····) y EPR (– · – ·)

Las fracciones F3 presentan una distribución de pesos moleculares desplazada hacia la izquierda, presentando valores de pesos moleculares promedio bastante inferiores a los de las fracciones F1 y F4. Este hecho podría deberse a que la fracción F3 estaría constituida por cadenas de polipropileno con largas secuencias de etileno, tal y como se deduce del análisis de la microestructura obtenido por ^{13}C-RMN, y por tanto la presencia de estos bloques de etileno provocaría la disminución de peso molecular de esta fracción.

Por último, las distribuciones correspondientes a las fracciones F4, compuestas únicamente por polipropileno altamente isotáctico (Tabla 4.2.6) presentan un perfil similar para los tres copolímeros, semejantes en cuanto a índice de polidispersidad, a los de la muestra iPP.

El hecho de que las fracciones F1, compuestas en su mayoría por cadenas elastoméricas de fase EPR, presenten pesos moleculares similares a las cadenas de polipropileno isotáctico de la matriz (Fracciones F4), tendría como resultado una mayor interacción o miscibilidad entre fases, mejorando por tanto las propiedades finales del material [93, 94].

Estudio de la distribución de composición química de las fracciones

La distribución de composición química de cada una de las fracciones fue obtenida por TREF, dichos perfiles de distribución se muestran en la Figura 4.2.8.

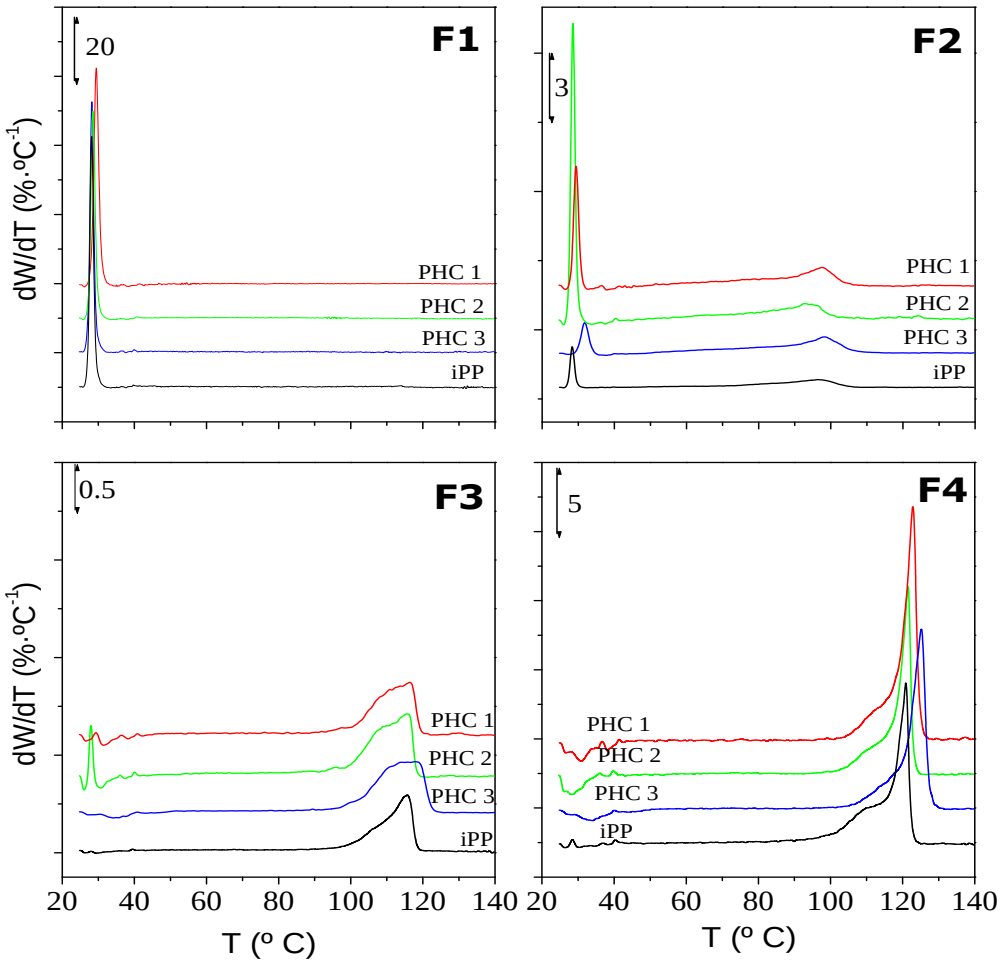


Figura 4.2.8 Distribución de composición química de las fracciones

Para la muestra iPP, la curva de distribución de composición química obtenida por TREF de la fracción F1 tan sólo muestra un único pico correspondiente a la fracción soluble compuesta por cadenas poliméricas que no han logrado cristalizar a la temperatura de dicha fracción, que en este caso se corresponderían con PP atáctico. En el caso la fracción F2, la curva muestra dos picos, el primero, alrededor de 30 ºC, correspondiente a la fracción soluble, constituida por cadenas de PP atáctico. El segundo pico, entre 70 y 100 ºC, se asocia a las cadenas PP cristalino con un bajo índice de isotacticidad (Tabla 4.2.6).

Por último, las fracciones F3 y F4 están compuestas por cadenas cristalinas de PP con índices de isotacticidad diferentes, siendo el más alto el correspondiente a la fracción F4, debido a su elevada temperatura de elución.

En el caso de los copolímeros heterofásicos, el perfil de distribución de composición química correspondiente a la fracción F1 (Figura 4.2.8) muestra un pico correspondiente a la fase soluble relacionada, con cadenas de EPR y PP atáctico. En el perfil de TREF de la fracción F2 se observa el pico correspondiente a la fase soluble que en el caso de la muestra PHC 2 presenta un mayor porcentaje con respecto a las muestras PHC 1 y PHC 3. Este es el resultado de la mayor cantidad de fase EPR en la muestra PHC 2 con respecto al resto de las muestras (Tabla 4.2.3 y Figura 4.2.5). Por otro lado, se observa también en esta fracción, otro pico de en torno a 90ºC que podría asignarse a segmentos de etileno-propileno o con secuencias cristalizables de etileno, de acuerdo con los resultados de RMN ^{13}C. En el caso de la fracción F3, se observa un pico de mayor anchura que en el caso de la misma fracción para la muestra iPP de referencia. Dicho pico presentaría dos contribuciones, según los resultados de RMN de ^{13}C, la de las cadenas de PP y las de etileno cristalizables, dichos resultados corroborarían la idea de que ambos tipos de cadenas habrían cocristalizado en un único pico.

Por último la fracción F4, esta constituída por un único pico a elevada temperatura de polipropileno altamente isotáctico.

Estudio de la propiedades térmicas de las fracciones

Con el fin de obtener más información sobre el comportamiento de cristalización de los materiales objeto de estudio, se llevaron a cabo análisis térmicos por DSC de cada una de las fracciones. Las endotermas correspondientes al segundo barrido fusión de las distintas fracciones se muestran en la Figura 4.2.9.

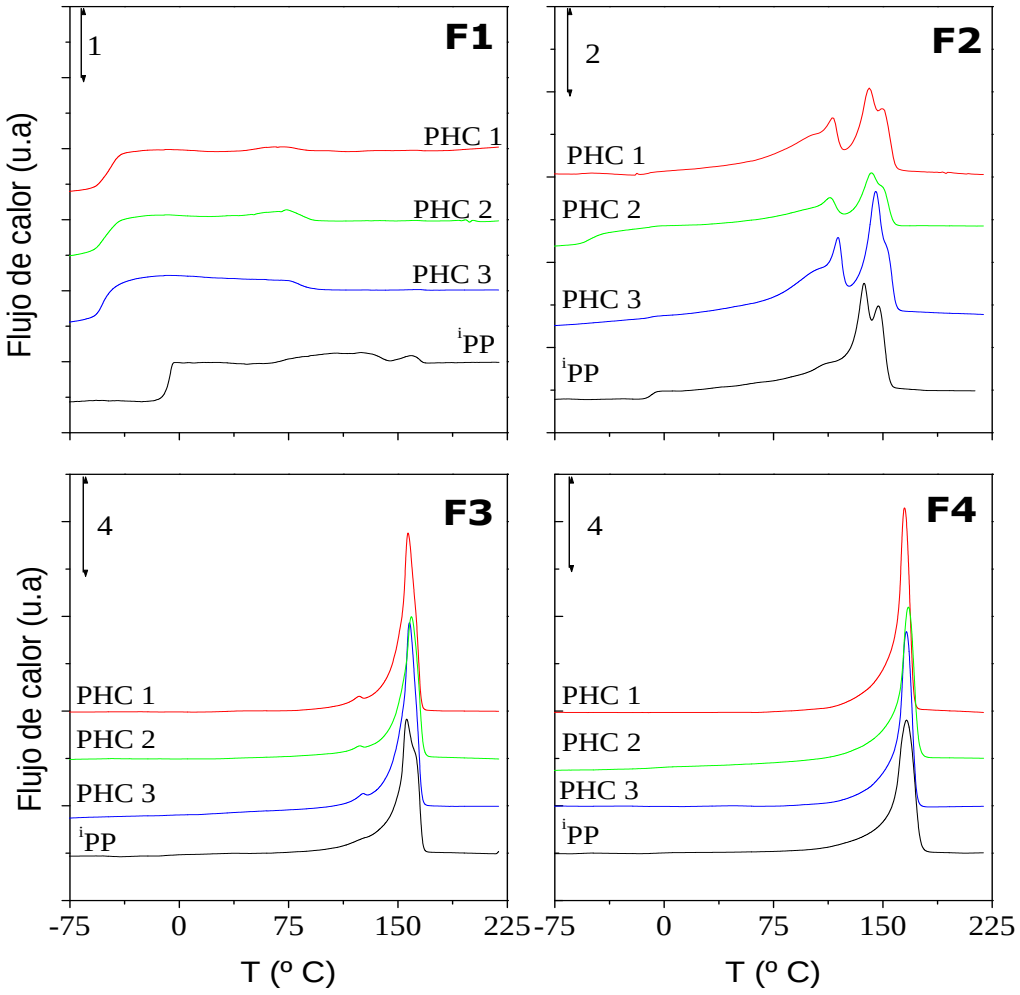


Figura 4.2.9 Endotermas correspondientes al segundo barrido de fusión de las fracciones

Los resultados obtenidos en TREF para la fracción F1 de la muestra iPP se corroboran al analizar los termogramas obtenidos por DSC, en el que se aprecia una única temperatura de transición de vítrea a -3,5 ºC, típica del PP atáctico, (Tabla 4.2.8). En el caso de la fracción F2 es posible detectar un doble pico a 136,6 ºC y 145,1 ºC, que representa el proceso de fusión de dos estructuras polimórficas del iPP: la fase α y la fase β respectivamente [146].

Las fracciones F3 y F4 estarían constituídas por polipropileno de menor y mayor isotacticidad respectivamente, tal y como indican las temperaturas de fusión y porcentajes de cristalinidad presentes en la Tabla 4.2.8.

En el caso de los copolímeros, y para la fracción F1, tan sólo puede apreciarse un valor de temperatura de transición vítrea en torno a -50 ºC que se asocia a las cadenas de EPR, mientras que la $T_{g,PP}$ no se observa, lo que podría indicar que el porcentaje de PP atáctico es relativamente pequeño en esta fracción para el caso de los copolímeros heterofásicos.

Las endotermas correspondientes a la fracción F2 muestran dos picos alrededor de 115 y 150 ºC, característicos de secuencias cristalizables de etileno y propileno, respectivamente [30]. El pico correspondiente a las secuencias de propileno se divide a su vez en dos picos, debido al anteriormente mencionado polimorfismo del PP isotáctico. En el caso de los 3 copolímeros heterofásicos se aprecia, además de los picos correspondientes al polipropileno, otro máximo en torno a 120 ºC, característico del polietileno lineal que se encuentra en forma de largas cadenas cristalizables, lo que corrobora, una vez más, la distribución en bloques por parte del etileno en esta fracción F2, de acuerdo a los resultados obtenidos por RMN de ^{13}C en disolución. En el caso de la muestra PHC 2 se sigue apreciando, en esta fracción F2, el salto endotérmico correspondiente a la T_g en torno a -50 ºC, debido a su alto contenido en fase EPR.

Respecto a la fracción F3 el análisis térmico de DSC indica la presencia de dos tipos de contribuciones, tal y como indicaron los resultados obtenidos por ^{13}C RMN y TREF. Por un lado, el pico mayoritario constituido por las cadenas de PP de elevada isotacticidad, a una temperatura de 155 ºC, tal y como indican los elevados porcentajes de cristalinidad y elevadas temperaturas de fusión y por otro lado una pequeña cantidad de segmentos de polietileno con capacidad para cristalizar, tal y como muestra el pequeño hombro en torno a 123 ºC y que no se observa en el caso del homopolímero de referencia.

Por último la fracción F4, compuesta por las cadenas de PP con el mayor índice de isotacticidad (Tabla 4.2.6), presentan los valores más elevados de cristalinidad y temperatura de fusión. Estos resultados, junto con la gran cantidad de muestra obtenida tras el fraccionamiento (Figura 4.2.4) confirman que la F4 se corresponde con la matriz de PP isotáctico.

Teniendo en cuenta todos los resultados, al comparar entre sí los tres copolímeros heterofásicos sin fraccionar, podría concluirse que apenas existen diferencias entre ellos, ya que presentan contenidos y distribuciones de etileno, distribuciones de pesos moleculares o índices de polidispersidad muy similares. Sin embargo, tras fraccionar cada muestra y comparar entre sí las distintas fracciones de los tres materiales, se aprecian diferencias significativas que no aparecen entre las muestras sin fraccionar, y que podrían ser claves en las propiedades finales del material. De este modo se podría afirmar que las principales diferencias se encuentran en las fracciones F2 y F3, correspondientes a las familias de copolímero etileno-propileno, lo que indicaría que la etapa en que se incorpora el etileno durante el proceso de síntesis de estos materiales es crítica con respecto a las propiedades finales de este tipo de copolímeros.

Tabla 4.2.8 Propiedades térmicas de las fracciones

Muestra	T_m (º C)	T_g (º C)	α (%)
PHC 1 F1	---	-48.6	---
PHC 2 F1	---	-49.7	---
PHC 3 F1	---	-52.5	---
^{i}PP F1	---	-3.5	---
PHC 1 F2	115.5 / 140.6	---	42.4
PHC 2 F2	114.0 / 141.9	-51.1	31.8
PHC 3 F2	119.8 / 145.4	---	51.4
^{i}PP F2	136.6/145.1	-5.1	57.8
PHC 1 F3	156.6	---	57.2
PHC 2 F3	159.1	---	49.3
PHC 3 F3	157.8	---	50.9
^{i}PP F3	155.6	---	58.9
PHC 1 F4	164.7	---	59.3
PHC 2 F4	167.2	---	54.7
PHC 3 F4	165.9	---	48.2
^{i}PP F4	165.9	---	71.9

4.3 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE COMONÓMERO Y PESO MOLECULAR EN LAS PROPIEDADES DE COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO

Para comprender la relación existente entre la estructura y las propiedades físicas de los polímeros se debe recurrir a la utilización de distintas técnicas de caracterización que proporcionen información como la distribución de pesos moleculares, composición, estructura química, morfología o propiedades mecánicas de los materiales. En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos tras caracterizar una serie de copolímeros heterofásicos de polipropileno con distinto contenido en comonómero y peso molecular. De esta manera se pretende estudiar la influencia de ambos parámetros en las propiedades térmicas y mecánicas de este tipo de materiales. Para ello se realizó en primer lugar una caracterización con objeto de estudiar la microestructura y propiedades térmicas de los materiales. En segundo lugar se realizó un estudio morfológico en el que se evaluó el tamaño, número y distribución de partículas dispersas en la matriz con la intención de relacionar dichos resultados con los obtenidos en la caracterización mecánica de los materiales. Para realizar un estudio en profundidad que permitiera analizar cada uno de los componentes de este tipo de copolímeros, se realizó un fraccionamiento de los mismos caracterizando cada una de las fracciones por separado, estudiando su microestructura y propiedades térmicas mediante las técnicas indicadas previamente. Todos estos resultados permitieron proponer un modelo de estructura de fases para este tipo de copolímeros.

4.3.1 Materiales

En la Tabla 4.3.1 se muestran algunas de las características de los materiales objeto de estudio, tales como el contenido en etileno (E), peso molecular promedio en peso (M_w) e índice de polidispersidad (IP).

Para el presente estudio se han elegido cuatro copolímeros heterofásicos de polipropileno sin presencia de aditivos, todos ellos suministrados por la empresa Repsol, y un homopolímero de polipropileno isotáctico (iPP) empleado como referencia.

Tabla 4.3.1 Características de los materiales

Materiales	E (% peso) [a)]	M_w (kg·mol^{-1}) [b)]	IP [b)]
iPP	-	391.4	3.2
PBE6	6.0	330.0	5.3
PBE8	8.0	372.5	4.8
PBE85	8.5	852.8	3.1
PBE15	15.5	336.1	4.4

[a)] Obtenido por ^{13}C-RMN
[b)] Obtenido por GPC

El contenido en comonómero de los copolímeros se encuentra comprendido entre un 6 y un 15.5 % en peso; encontrándose dicho intervalo dentro del rango empleado a nivel industrial. En cuanto al peso molecular, todos los copolímeros presentan un valor similar excepto la muestra PBE85 cuyo peso molecular es notablemente superior.

4.3.2 Caracterización estructural y morfológica

Estudio de la microestructura

Con objeto de estudiar la microestructura de este tipo de copolímeros se analizó la distribución de triadas obtenidas mediante ^{13}C RMN de cada uno de los materiales, tal y como se muestra en la Tabla 4.3.2. Al analizar los porcentajes de las distintas triadas se deduce que la triada PPP es la mayoritaria, tal y como es de esperar, ya que la matriz de este tipo de copolímeros está constituída por polipropileno altamente isotáctico. Del resto de triadas, es la EEE la que presenta un porcentaje más elevado con respecto al resto, de lo que se deduce la existencia de secuencias de etileno cristalizables en este tipo de materiales.

Los porcentajes de las triadas EEP, PEP, EPE y PPE, indican una distribución de etileno al azar, ya que la fase elastomérica presente en estos materiales está constituída por un copolímero etileno-propileno al azar (EPR).

Tabla 4.3.2 Porcentajes de triadas obtenidos por ^{13}C-RMN en estado líquido

Materiales	EEE	EEP	PEP	EPE	PPE	PPP
iPP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100
PBE6	5.7	3.3	0.8	1.6	0.8	87.8
PBE8	6.7	3.6	0.7	2.2	1.5	85.2
PBE85	7.0	4.2	1.7	1.7	1.7	83.7
PBE15	14.1	6.9	1.9	3.8	1.3	72.1

Con objeto de profundizar en el estudio de la microestructura y movilidad de las cadenas de las muestras objeto de estudio, éstas fueron analizadas mediante ^{13}C-RMN en estado sólido empleando la técnica de "2D Wide-line Separation" (2D WISE), que combinada con el experimento ^{13}C MAS, permite caracterizar la movilidad molecular en función de los distintos entornos de las cadenas. Además el experimento ^{13}C de polarización cruzada (CP), aporta información acerca de la conformación de los distintos segmentos que constituyen las cadenas del polímero. En la Figura 4.3.1 se muestran los espectros 2D WISE de los cuatro copolímeros objeto de estudio. En dichos espectros bidimensionales se observan una serie de señales de distinta anchura que indican la presencia de algún tipo de interacción entre los núcleos de ^{1}H y ^{13}C.

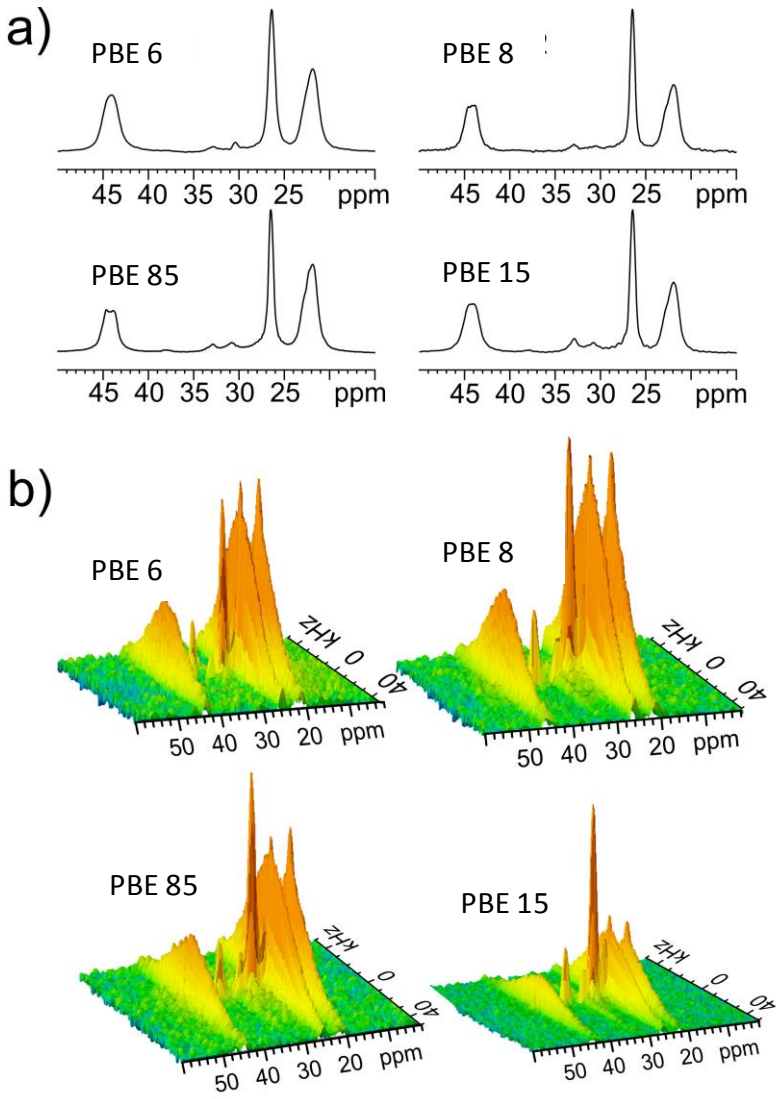


Figura 4.3.1 Espectros de RMN a) ^{13}C CP-MAS y b) 2D WISE de los copolímeros

Al observar los espectros de ^{13}C de las distintas muestras se aprecian en la dimensión del carbono 6 señales, tres de las cuales corresponden a señales de propileno situadas a 21.9, 26.4 y 44.1 ppm, mientras que las otras tres son señales características del etileno, situadas a 30.6, 33.2 y 38.0 ppm. Tal y como se señaló anteriormente, el experimento 2D WISE muestra diferencias en la movilidad de los distintos componentes que constituyen este tipo de materiales. Las señales correspondientes al propileno son estrechas en la dimensión del carbono pero muy anchas en la del protón, debido al acoplamiento dipolar asociado a la rigidez de dichos componentes, lo que significa que este tipo de copolímeros constan de una componente cristalina relacionada con la fase de propileno. Sin embargo, en los distintos espectros se pueden observar señales estrechas en la dimensión de protón, en las que el acoplamiento dipolar se compensa con los rápidos movimientos moleculares correspondientes con una componente amorfa relacionada con la componente elastomérica. Al comparar los espectros de los distintos materiales no se aprecian diferencias significativas entre ellos, más allá de diferencias en la intensidad de las señales a 30.6 y 33.2 ppm, relacionadas con el contenido en etileno amorfo y cristalino respectivamente, de cada uno de los copolímeros.

Estudio de la distribución de composición química

En la Figura 4.3.2 se muestran los perfiles de distribución de composición química de los distintos materiales obtenidos mediante TREF. Dicha distribución de composición química presenta el mismo perfil que las muestras analizadas en el capítulo de resultados 4.2. En ella se observa un pico en torno a 30 ºC, asociado con la fracción soluble. En el intervalo entre 30 y 90 ºC se aprecia una señal ancha y muy poco intensa que se podría corresponder con cadenas de copolímero EP. Entre 90 y 95 ºC se aprecia un hombro (detalle de la Figura 4.3.3) que no aparece en el caso del PP homopolímero y cuya intensidad aumenta a medida que lo hace el contenido en comonómero, por lo que se podría relacionar con secuencias de etileno, lo que coincidiría con los resultados obtenidos en ^{13}C RMN, donde es posible apreciar una contribución por parte de la triada EEE. Finalmente, alrededor de 120 ºC aparece un pico muy intenso correspondiente a la matriz de polipropileno isotáctico (iPP), tal y como se determinó en el capítulo 4.2.

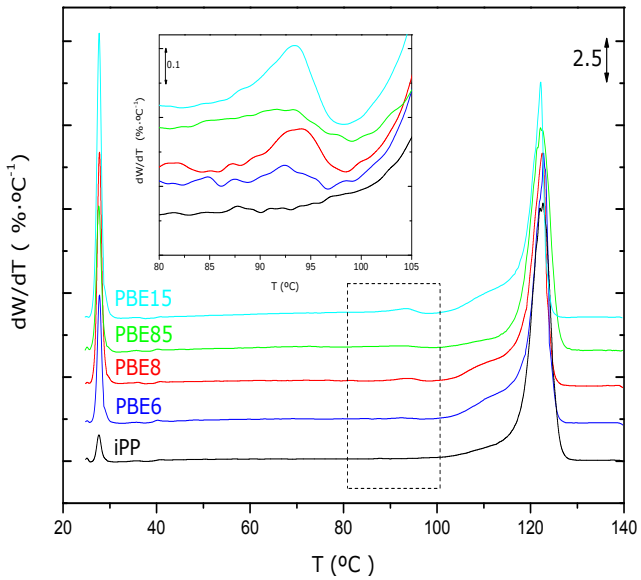


Figura 4.3.2 Distribución de composición química obtenida por TREF

Estudio de las propiedades térmicas. Análisis calorimétrico

En la Figura 4.3.3 se muestran las endotermas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) correspondientes al segundo barrido de fusión de los materiales. En ella se observa un pico intenso, en torno a 165 ºC correspondiente a la fusión del iPP [139], ya que es el único pico presente en la endoterma del homopolímero de referencia. Puede apreciarse también un hombro en torno a 115 ºC (detalle en la Figura 4.3.3) únicamente presente en el caso de los copolímeros que podría relacionarse con secuencias de etileno cristalizable, cuya intensidad, al igual que lo observado en el perfil de distribución química obtenido por TREF, aumenta con el contenido en etileno. Las fracciones amorfas correspondientes con la fase EPR y el PP atáctico se traducen, en este caso, en la presencia de dos transiciones vítreas, una en torno a -5 ºC para el PP y otra en torno a -60 ºC correspondiente a la fase elastomérica EPR, tal y como se observa en la Figura 4.3.3.

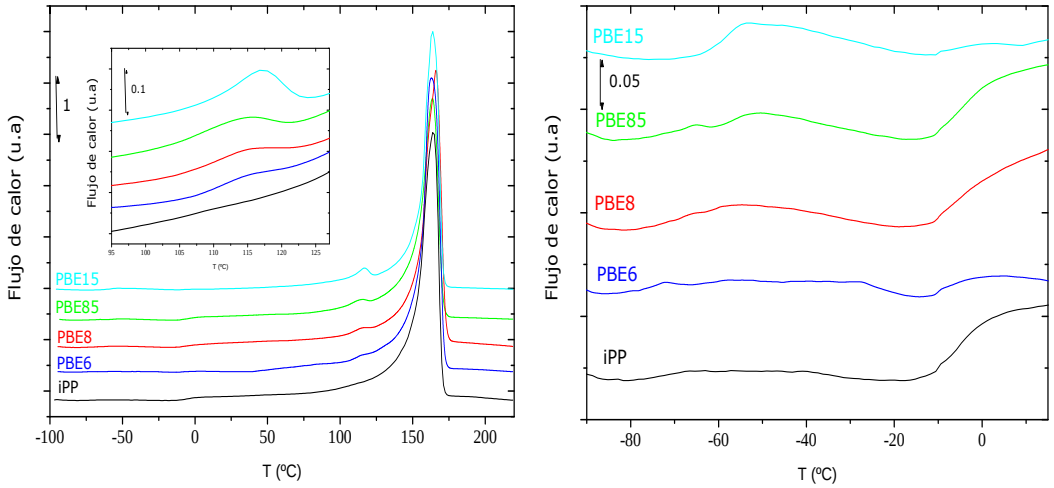


Figura 4.3.3 Endotermas correspondientes al barrido de segunda fusión obtenidas por DSC

En la Tabla 4.3.3 se muestran las temperaturas de fusión y transición vítrea, así como los porcentajes de cristalinidad de los materiales. Las temperaturas de fusión son similares para todas las muestras, mientras que en el caso del porcentaje de cristalinidad, se observa como a medida que aumenta el contenido en comonómero disminuye la cristalinidad.

Tabla 4.3.3 Propiedades térmicas de las muestras

Muestra	$T_{m,PP}$ (ºC)	$T_{g,EPR}$ (ºC)	$T_{g,PP}$ (ºC)	α (%)
iPP	163,8	-	-4,8	53.2
PBE6	162,5	-59,1	-5,6	49.1
PBE8	166,5	-55,8	-4,7	45.5
PBE85	165,0	-57,8	-4,7	43.5
PBE15	163,9	-58,4	-5,5	41.0

Estudio de la morfología. Microscopía de luz polarizada

La morfología, tamaño y velocidad de crecimiento de las esferulitas, se investigaron mediante un proceso de cristalización isoterma por microscopía de luz polarizada. El radio de las mismas fue medido como función del tiempo a una temperatura de 153 ºC para el homopolímero iPP y el copolímero PBE6, mientras que se eligió una temperatura de cristalización de 137 ºC para las muestras PBE8, PBE15 y PBE85, ya que no fue posible encontrar una temperatura de compromiso para comparar todas las muestras debido a las grandes diferencias existentes entre ellas en cuanto a composición y peso molecular. Dichas temperaturas fueron elegidas tras un estudio previo de cristalización, en el cual se cristalizó cada muestra por separado para conocer de esta forma, su temperatura de cristalización.

Las Figura 4.3.4 y 4.3.8 muestran el crecimiento esferulítico del homopolímero de referencia iPP y la muestra PBE6 a 153 ºC y del resto de copolímeros a 137ºC a distintos tiempos de cristalización. En ambas figuras pueden apreciarse dos zonas claramente diferenciadas: una zona oscura de naturaleza isotrópica correspondiente con el polímero aún en estado fundido y una segunda zona asociada a la estructura esferulítica del polipropileno. Puede observarse como la birrefringencia en el caso de los copolímeros heterofásicos es mucho más débil que la de PP puro, debido a la influencia del comonómero en la estructura cristalina del iPP, que interfiere en el proceso de formación y crecimiento de las esferulitas de PP, ya que la fase EPR y los segmentos de EP en bloques se encuentran inter e intra dispersos en las esferulitas de PP, de manera que el crecimiento de las mismas se ve impedido por ellos [32].

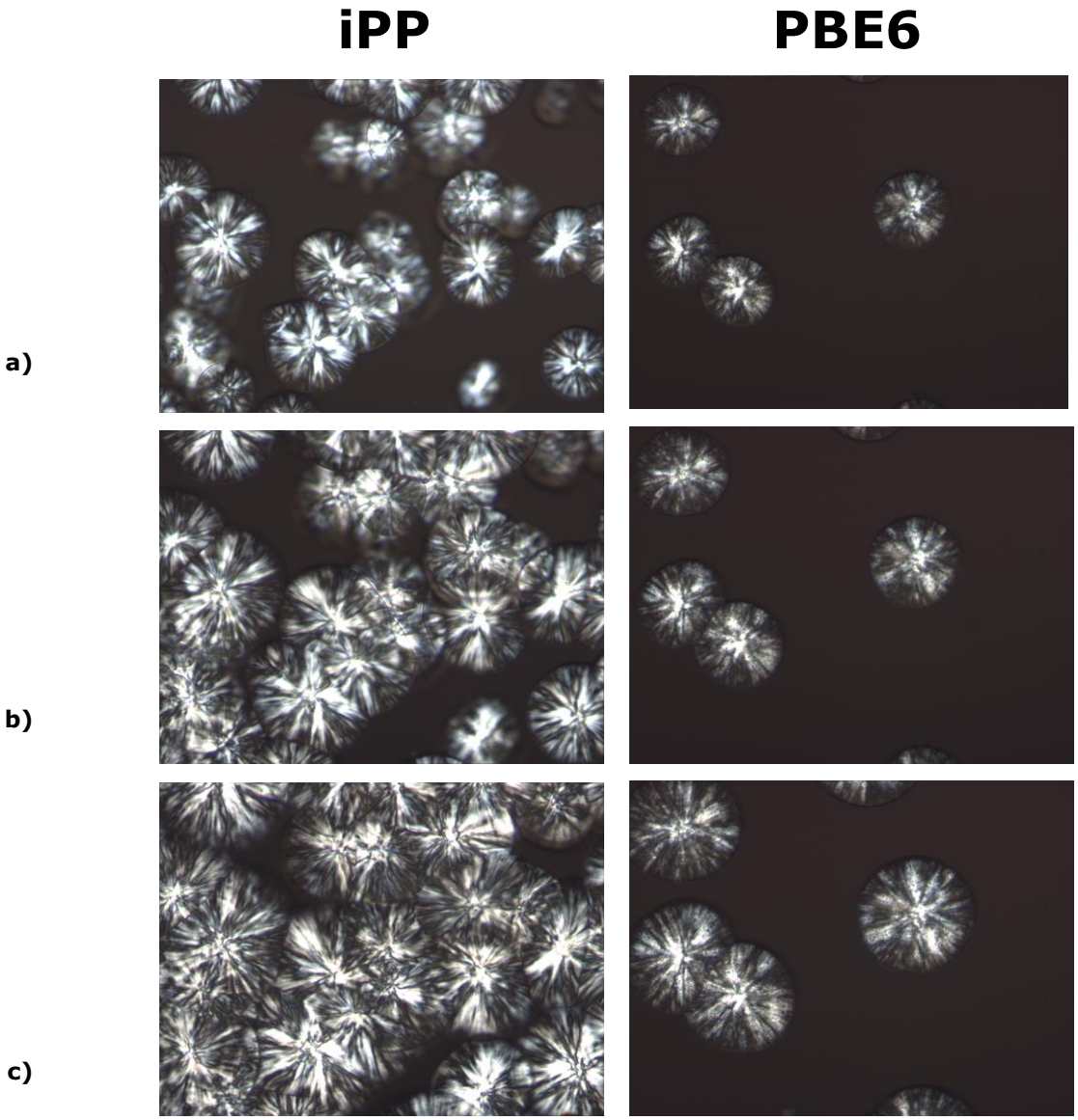


Figura 4.3.4 Crecimiento esferulítico de los materiales iPP y PBE6 a 153 ºC a) a los 5 minutos, b) 6 minutos y c) 7 minutos de cristalización

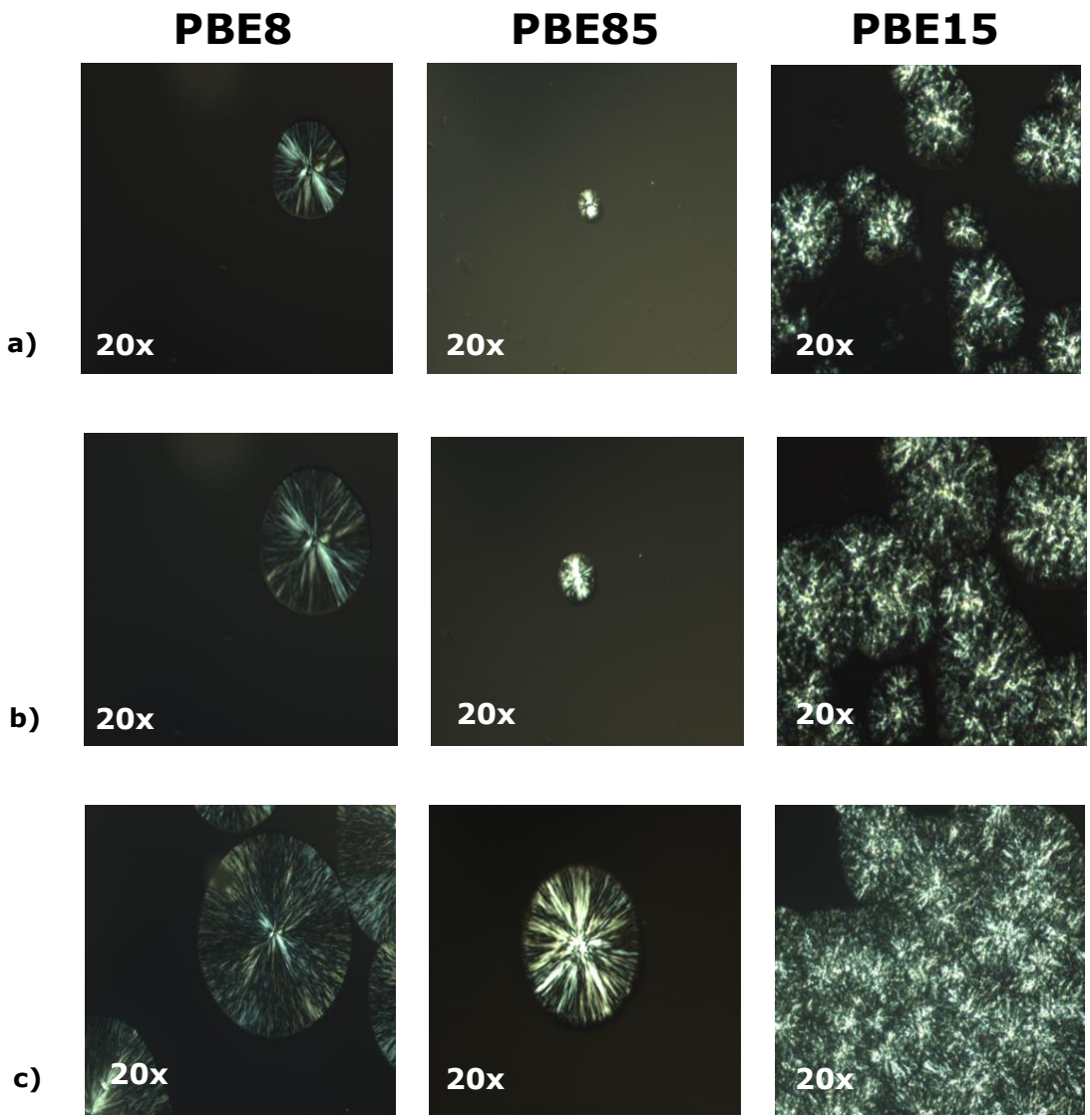


Figura 4.3.5 Crecimiento esferulítico a 137 ºC a) a los 10 minutos, b) 15 minutos y c) 30 minutos de cristalización

Respecto a la morfología de las esferulitas puede observarse como a medida que aumenta el contenido en comonómero, la cruz de malta característica de las esferulitas, se aprecia con mayor dificultad, como ocurre en el caso de la muestra PBE15. En esta muestra es posible apreciar una serie de puntos oscuros en el interior de las esferulitas que estarían asociados con dominios aislados de copolímero etileno-propileno en bloque, incorporados en las regiones intercristalinas de las esferulitas de iPP lo que dificulta la visualización de dicha cruz de malta [89].

Tanto el tamaño como el número de esferulitas dependen fuertemente de la composición de la muestra. Al comparar el número de esferulitas de los distintos copolímeros, puede observarse como la muestra PBE15 presenta un mayor número de las mismas. Ello indicaría una variación del número de esferulitas en función del contenido de fase elastomérica debido a un posible nucleación homogénea en el proceso de cristalización del PP [82, 148], tal y como se observó en el apartado de estudio de las propiedades térmicas. Dicha nucleación podría ser atribuida a la tensión interfacial existente entre las dos fases inmiscibles [129-131], es decir, entre la matriz de PP y la fase EPR. Esta separación de fases en estado fundido podría dar lugar a un aumento en el número de esferulitas al favorecer la formación de puntos de nucleación. En el caso del PP de referencia, es posible observar una nucleación heterogénea debido a la presencia de un elevado número de esferulitas como consecuencia de la adición de un aditivo nucleante.

Debido a que el radio de las esferulitas crece linealmente con el tiempo, este crecimiento isotermo puede ser determinado a partir de la pendiente de la recta de ajuste [89]. En la Figura 4.3.6 se compara el diámetro de esferulita y velocidad de cristalización del homopolímero de referencia y el copolímero PBE6. Mientras que en la Tabla 4.3.4 se muestran los parámetros correspondientes al ajuste lineal del diámetro de esferulita frente al tiempo de cristalización, para cada temperatura. En ellas puede observarse como el iPP presenta un tamaño de esferulita algo superior, así como una mayor velocidad de crecimiento que el copolímero, debido a la ausencia de comonómero que dificulta el crecimiento de las esferulitas.

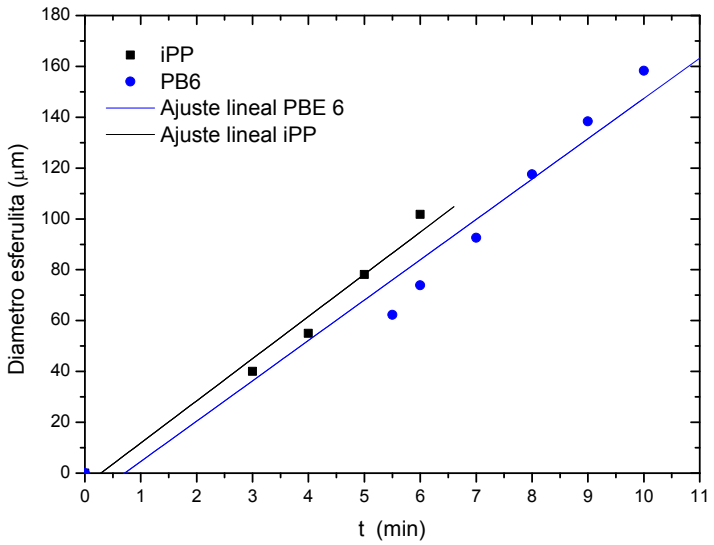


Figura 4.3.6 Crecimiento radial de las esferulitas a una temperatura de cristalización de 153 ºC

En la Figura 4.3.7 se representa la variación del diámetro de las esferulitas con el tiempo de cristalización para los tres copolímeros cristalizados a 137 ºC. Al comparar las muestras PBE8 y PBE15, se observa que el tamaño de las esferulitas decrece, al igual que la velocidad de crecimiento (Tabla 4.3.4), a medida que el contenido en etileno aumenta. Sin embargo el número de éstas sufre un incremento probablemente debido al efecto de nucleación homogénea que ejerce la tensión interfacial entre la matriz y la fase elastomérica, comentado anteriormente. Al comparar ambas muestras con el copolímero PBE85 puede apreciarse como tanto el tamaño como la velocidad de crecimiento de las esferulitas es mucho menor que en el caso de las muestras PBE8 y PBE15. Ello se debería a su elevado peso molecular, que supone una mayor dificultad en el plegamiento de las cadenas, dificultando el crecimiento y suponiendo una disminución en el radio esferulítico.

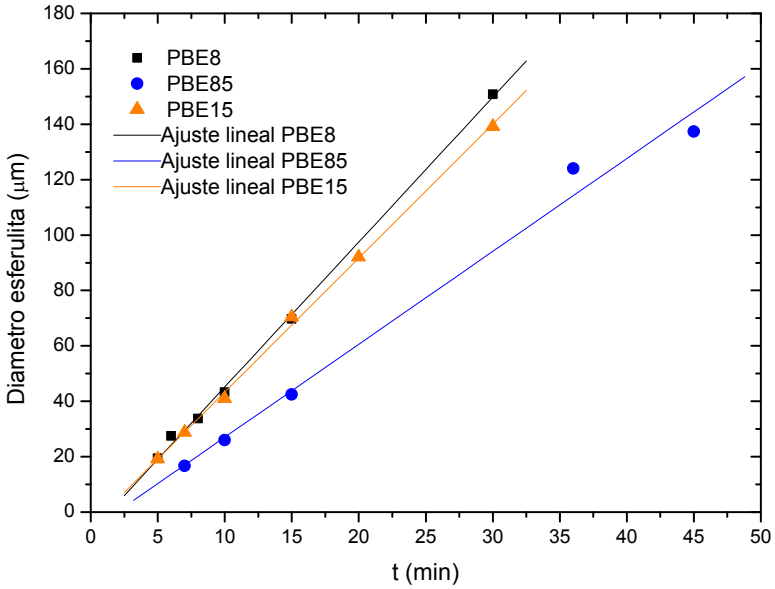


Figura 4.3.7 Crecimiento radial de las esferulitas a una temperatura de cristalización de 137 ºC

Tabla 4.3.4 Parámetros del ajuste lineal

Muestra	Tª cristalización(ºC)	Pendiente(μm/min)	R^2
iPP	153	16,60	0,97
PBE 6		15,86	0,95
PBE 8	137	5,22	0,99
PBE 85		3,35	0,99
PBE 15		4,83	0,99

Estudio de la morfología. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación se realizó un estudio morfológico de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello las muestras fueron tratadas según el proceso explicado en el apartado 3.3.6 de la metodología.

En la Figura 4.3.8 se muestran las micrografías correspondientes a las superficies extraídas de cada uno de los copolímeros. En ella se observa que la fase elastomérica presenta una geometría esférica en todos los casos excepto en la muestra PBE15, donde la alta concentración de fase dispersa podría haber llevado a las partículas a coalescer y formar agregados de morfología irregular.

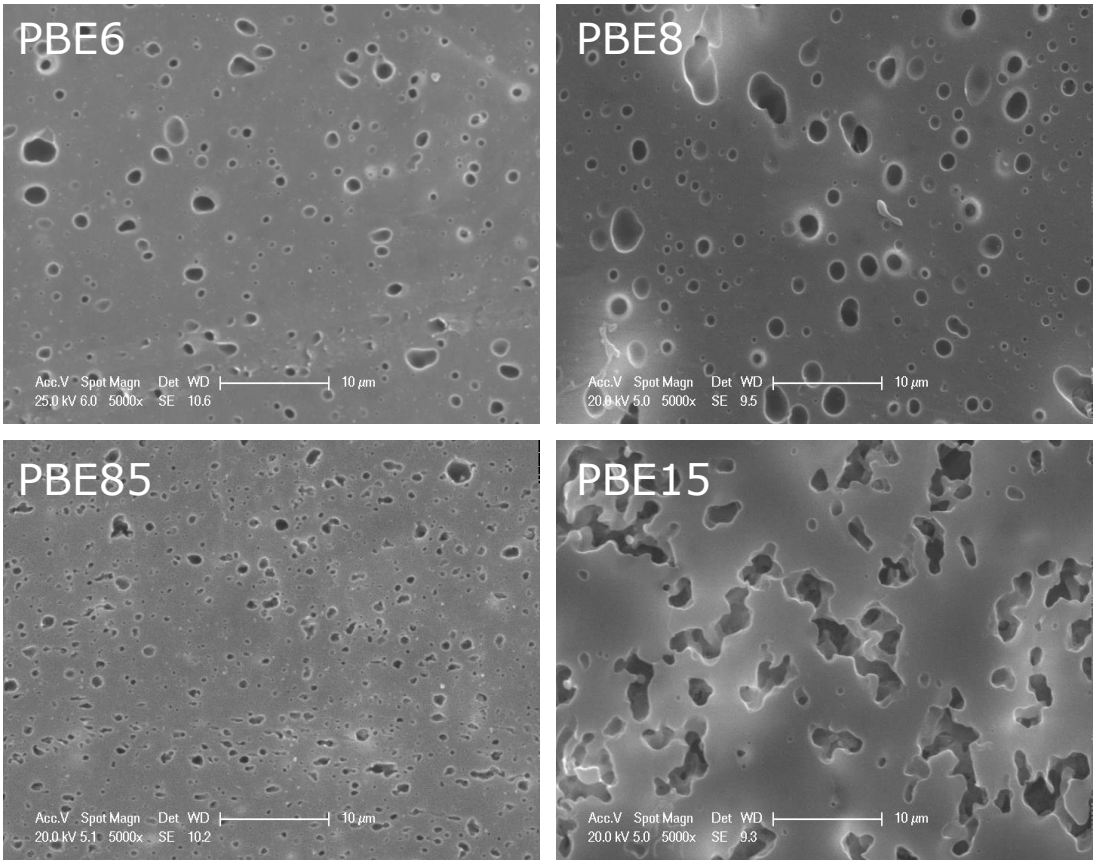


Figura 4.3.8 Micrografías de las superficies extraídas obtenidas por SEM

Uno de los factores fundamentales que influyen sobre el efecto reforzante de la fase dispersa es el tamaño de partícula y anchura de la distribución. Así, cuanto menor es el tamaño de partícula y más estrecha la distribución de tamaños, mejores serán las propiedades al impacto del material [149, 150]. Por tanto, debido a la influencia que presentan el tamaño y número de las partículas dispersas sobre las propiedades finales del material, se realizó un análisis digital de las micrografías obtenidas mediante SEM, con el objetivo de determinar ambos parámetros en cada uno de los copolímeros.

En la Figura 4.3.9 se muestran los diagramas de barras en los que se representa el área promedio y el número de partículas de cada copolímero, mientras que en la Figura 4.3.10 se representan los diagramas de distribución y funciones de probabilidad correspondientes al área promedio de cada una de las muestras. Al comparar el tamaño de partícula en las muestras PBE6, PBE8 y PBE15, éste aumenta al hacerlo el contenido de fase elastomérica. Este aumento en el tamaño de partícula no se observa en el caso de la muestra PBE85 que, con un contenido en etileno similar al del copolímero PB8, debería presentar tamaños de partícula similares. Sin embargo, esta muestra presenta valores de área promedio en torno a 0.2 μm^2 frente a las 0.42 μm^2 del copolímero PBE8. Este hecho podría explicarse en función del elevado peso molecular que presenta este material, con una gran cantidad de largas cadenas, lo que permitiría una reducción de la tensión interfacial entre la matriz de iPP y la fase dispersa que conduciría a una disminución en el tamaño de partícula [84]. Un menor tamaño de partícula se traduce en un aumento en su número, por tanto la muestra PBE85 presenta el mayor número de partículas dispersas de toda la serie. Al analizar los diagramas de distribución de partículas y sus respectivas funciones de probabilidad, se observa como las distribuciones más estrechas corresponden a los materiales PBE6 y PBE85. Éste último copolímero presenta además una curva de distribución bastante simétrica, lo que indica que dicha muestra posee una fase dispersa con un tamaño de partícula muy homogéneo. Por otro lado, la muestra PBE15 presenta la distribución de tamaños más ancha de toda la serie.

El hecho de que el copolímero PBE85 presente dominios de EPR de pequeño tamaño, un elevado número de los mismos y una distribución de tamaños estrecha, podría estar relacionado con el peso molecular de su matriz [15, 46, 151]. Para conocer los pesos moleculares promedio tanto de la matriz de iPP como de la fase EPR, además de permitir un estudio en detalle de la separación de fases, será necesario recurrir al fraccionamiento de las muestras y posterior caracterización de las fracciones.

En cuanto al resto de muestras, el copolímero PBE15 presenta un gran tamaño de partícula con una morfología irregular, además de una distribución de tamaños muy ancha, por lo que cabría pensar en una baja resistencia al impacto de este copolímero con respecto al resto de la serie, mientras que las muestras PBE6 y PBE8 deberían presentar un comportamiento intermedio. Para comprobar la respuesta mecánica de estos materiales, se analizarán las propiedades mecánicas de los mismos en apartados posteriores.

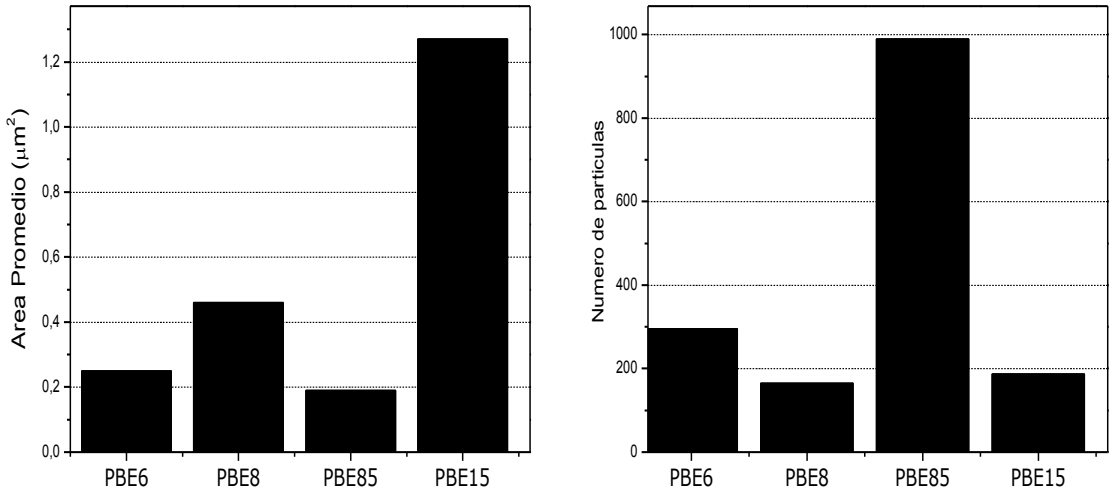


Figura 4.3.9 Área promedio y número de partículas de los copolímeros

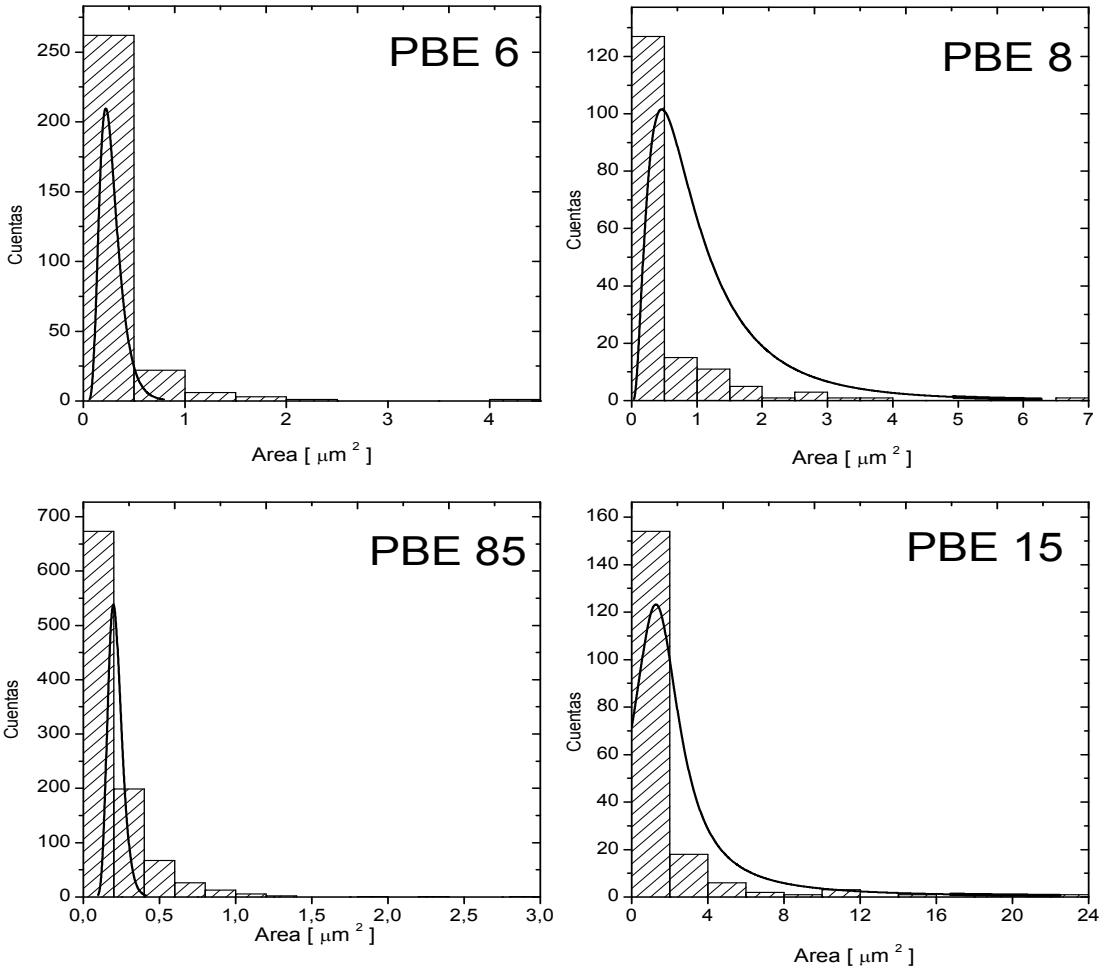


Figura 4.3.10 Diagramas de distribución de tamaños de partícula y funciones de probabilidad

4.3.3 Fraccionamiento de los materiales

Se procedió al fraccionamiento de las muestras en función del perfil de composición química obtenido por TREF de las muestras sin fraccionar, tal y como muestra la Figura 4.3.11.

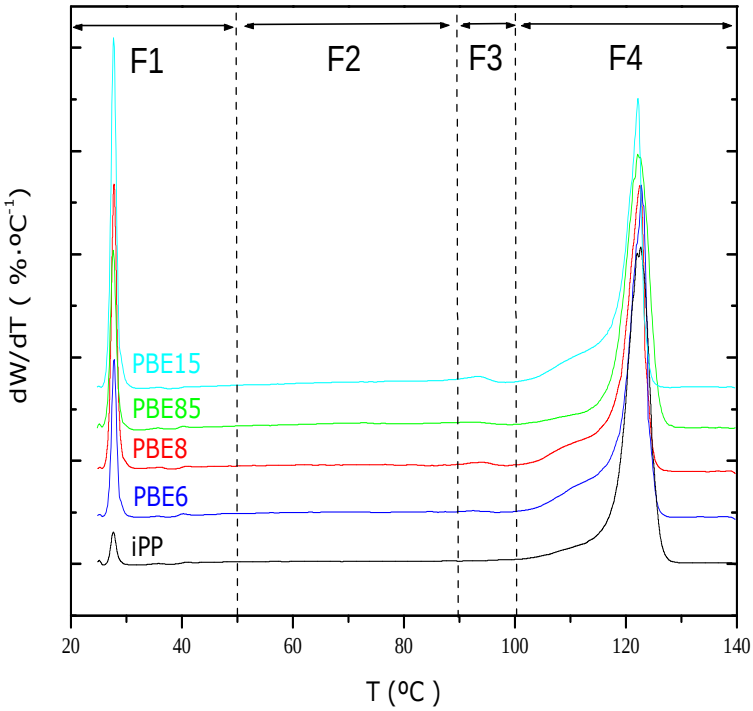


Figura 4.3.11 Cortes de temperatura de las fracciones

De acuerdo a dicho perfil, cada polímero fue dividido en 4 fracciones. Las condiciones del fraccionamiento se muestran en la Tabla 4.3.5 y fueron las mismas para todos los materiales:

Tabla 4.3.5 Condiciones del fraccionamiento

	F1	F2	F3	F4
Velocidad (ºC/min)	20	20	20	20
T (ºC)	50	90	100	130
Tiempo (min)	30	30	30	30

Una vez obtenidas las fracciones, los porcentajes en peso de cada una de ellas reflejan una fase mayoritaria en todas las muestras que se correspondería con la fracción F4, relacionada con las cadenas que han cristalizado a mayor temperatura. Las fracciones intermedias F2 y F3, relacionadas también con cadenas de cristalinidad intermedia, suponen porcentajes significativamente inferiores a los de la fracción F4. Mientras que la fracción F1, denominada fracción soluble, correspondiente a las cadenas amorfas o que no han logrado cristalizar a la temperatura de 50ºC, presenta porcentajes entre un 10 y un 20% en peso en todas las muestras a excepción del polipropileno homopolímero empleado como referencia, donde éste porcentaje de fracción soluble no alcanza el 5%.

Ello podría explicarse ya que el PP tan sólo cuenta con la fase de polipropileno atáctico (aPP) cómo fracción amorfa, mientras que en el resto de copolímeros heterofásicos además de la contribución del aPP existe una segunda contribución amorfa procedente de la fase EPR. Al comparar los porcentajes de dicha fracción F1 para los distintos copolímeros, es posible observar como aumenta su contenido a medida que lo hace el porcentaje de comonómero. Los porcentajes en peso correspondientes a cada fracción para los distintos materiales se muestran en la Figura 4.3.12:

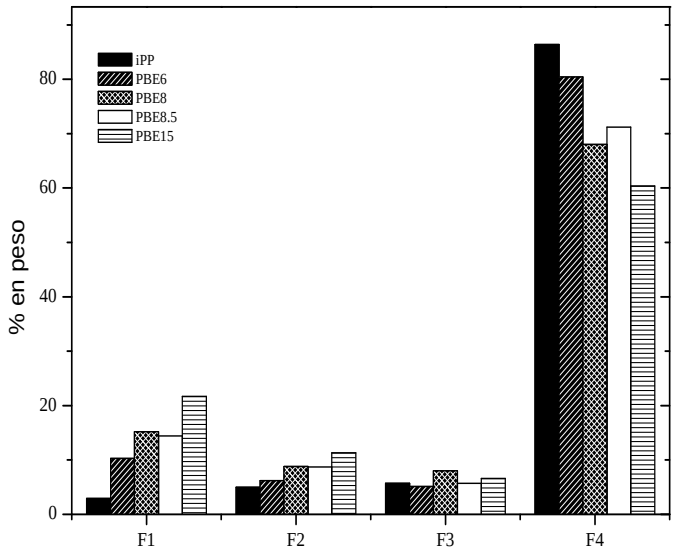


Figura 4.3.12 Porcentaje en peso de las distintas fracciones

4.3.4 Caracterización estructural y morfológica de las fracciones

Estudio de la microestructura de las fracciones

Una vez realizado el fraccionamiento de las muestras, se procedió al estudio de la microestructura de las fracciones, para ello se analizaron en primer lugar, mediante RMN de ^{13}C en disolución. En la

Tabla 4.3.6 se muestra la distribución de triadas obtenidas mediante ^{13}C RMN en estado líquido de cada una de las fracciones. De su análisis se deduce que la fracción F1 presenta una distribución al azar de etileno, debido a la gran contribución de triadas PEE, PEP, EPE y PPE a los valores de $\overline{n}_E$ y $\overline{n}_P$, muy similares entre sí, lo que indica una distribución muy homogénea de etileno, lo que corrobora el hecho de que esta fracción está compuesta, además de por PP atáctico, por la fase EPR. En el caso de la fracción F2 es posible observar una contribución algo menor por parte de las triadas PEE, PEP, EPE y PPE y la presencia de dos triadas mayoritarias EEE y PPP, de lo que se deduce una distribución en bloque por parte de etileno y del propileno, tal y como indican los valores de $\overline{n}_E$ y $\overline{n}_P$, que en este caso son más altos que para la fracción F1, lo que indica segmentos más largos o bloques de etileno y propileno. Las fracciones F3 presentan una distribución de etileno-propileno únicamente en bloque, sin presencia de fase EPR. Por último, la fracción F4 estaría compuesta por PP altamente isotáctico en su totalidad tal y como indica la triada PPP.

Tabla 4.3.6 Porcentajes de triadas obtenidas mediante ^{13}C RMN en estado líquido

Fracción	%E mol	EEE	PEE	PEP	EPE	PPE	PPP	$\bar{n}_E$	$\bar{n}_P$
iPP F1	0	0	0	0	0	0	100	--	--
PBE6 F1	46,1	21,8	19,1	5,2	8,7	20,2	24,9	3,1	2,9
PBE8 F1	50,7	22,7	20,3	7,7	9,8	14,8	24,6	2,8	2,8
PBE85 F1	51,0	23,5	22,5	10,1	4,4	10,0	29,5	2,6	4,7
PBE15 F1	64,4	30,4	25,6	8,4	14	10,8	10,8	3,0	1,8
iPP F2	0	0	0	0	0	0	100	--	--
PBE6 F2	32,1	28,6	3,5	0	2,7	0	65,2	18,3	25,1
PBE8 F2	33,3	29,5	3,8	0,0	1,9	1,3	63,5	17,5	26,3
PBE85 F2	39,7	33,0	5,6	1,1	2,2	2,2	55,9	10,14	18,0
PBE15 F2	55,8	50,7	5,1	0	3,1	1,4	39,7	21,9	11,6
iPP F3	0	0	0	0	0	0	100	--	--
PBE6 F3	1,9	1,9	0	0	0	0	98,1	--	--
PBE8 F3	1,9	1,9	0	0	0	0	98,1	--	--
PBE85 F3	2,5	2,5	0	0	0	0	97,5	--	--
PBE15 F3	9,2	9,2	0	0	0	0	90,8	--	--
iPP F4	0	0	0	0	0	0	100	--	--
PBE6 F4	0	0	0	0	0	0	100	--	--
PBE8 F4	0	0	0	0	0	0	100	--	--
PBE85 F4	0	0	0	0	0	0	100	--	--
PBE15 F4	0	0	0	0	0	0	100	--	--

Estudio de la distribución de pesos moleculares de las fracciones

Una vez realizado el fraccionamiento de las muestras, se procedió al estudio de la distribución de pesos moleculares, tal y como se muestra en la Figura 4.3.13:

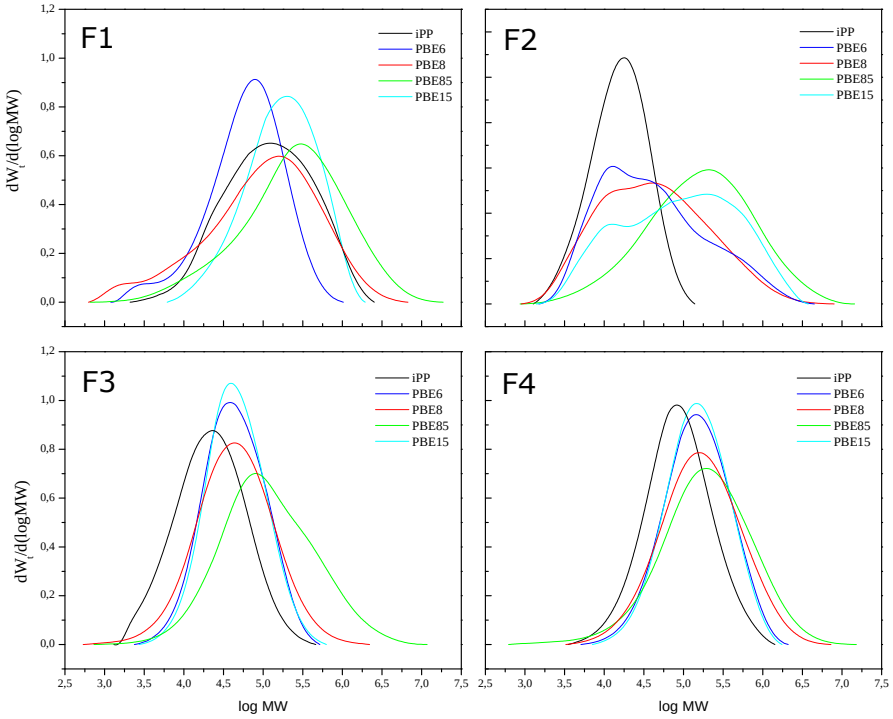


Figura 4.3.13 Comparación de las distribuciones de pesos moleculares correspondientes a las distintas fracciones

Tras comparar los valores de peso molecular promedio en peso de cada una de las fracciones (Tabla 4.2.7) para las distintas muestras, se deduce que todas presentan valores similares, excepto en el caso correspondiente a la muestra PBE85, cuyas fracciones presentan los valores más elevados de toda la serie. En el caso de esta muestra, tanto la matriz de iPP como la fase elastomérica EPR, poseen pesos moleculares superiores al resto de copolímeros.

Al comparar los pesos moleculares promedio de las distintas fracciones, se observa como las fracciones F2 presentan distribuciones de pesos moleculares muy anchas, prácticamente bimodales, de ahí sus elevados valores de IP. Ello puede explicarse como consecuencia de las diferentes contribuciones de muy distinto peso molecular, la fase EPR por un lado, con una contribución de alto peso molecular y las secuencias de polietileno cristalizable y PP de baja isotacticidad, con una contribución de menor peso molecular por otro, tal y como se explicó en el capítulo de resultados 4.2. Sin embargo esta bimodalidad en la fracción F2 no se observa para el caso de la muestra PBE85, a pesar de presentar valores de IP similares al resto de muestras, tal y como se muestra en la Figura 4.3.13, donde la distribución de pesos moleculares para dicha fracción F2 en la muestra PBE85 presenta una forma gaussiana, a diferencia del resto de distribuciones bimodales. En este caso y al tratarse de una muestra de elevado peso molecular, las cadenas de PE cristalizable son más largas, al igual que las de polipropileno, por lo que la contribución de bajo peso molecular por parte del PE sería mucho menor que en el caso de las muestras PBE6, PBE8 o PBE15.

Al analizar las curvas de distribución correspondientes a la fracción F3, se observa un desplazamiento hacia la zona de bajos pesos moleculares. De ello se deduce que la presencia de cadenas cristalizables de PE así como las cadenas de polipropileno de menor isotacticidad presentes en esta fracción, reducen el peso molecular promedio.

Al comparar la fracción F4 de las distintas muestras todas presentan un peso molecular promedio similar a excepción de la muestra PBE85, cuya curva de distribución presenta un desplazamiento hacia altos pesos moleculares.

Estudio de la distribución de composición química de las fracciones

En la Figura 4.3.14 se muestran los perfiles distribución de composición química de las fracciones obtenidos por TREF. Al analizar los los porcentajes de fracción soluble presentes en la Tabla 4.3.7 es posible corroborar los resultados obtenidos a partir de las triadas de ^{13}C-RMN. En este caso, la fracción F1 está constituida, en su totalidad, por fracción soluble, es decir, por cadenas no cristalizables a 30 ºC, que estarían compuestas por PP atáctico y fase EPR, tal como se dedujo de los resultados de ^{13}C-RMN. La fracción F2 presenta un pico ancho, en torno a 90 ºC, relacionado, según los resultados de las triadas de RMN, con cadenas de copolímero EP. En el caso de la fracción F3 se observa un pico correspondiente con el iPP en el que puede distinguirse un hombro, que se debería, tal y como se comentó en apartado de estudio de la microestructura, a la presencia de cadenas de PE cristalizables. Por último, en la fracción F4 se observa un único pico estrecho característico del polipropileno isotáctico.

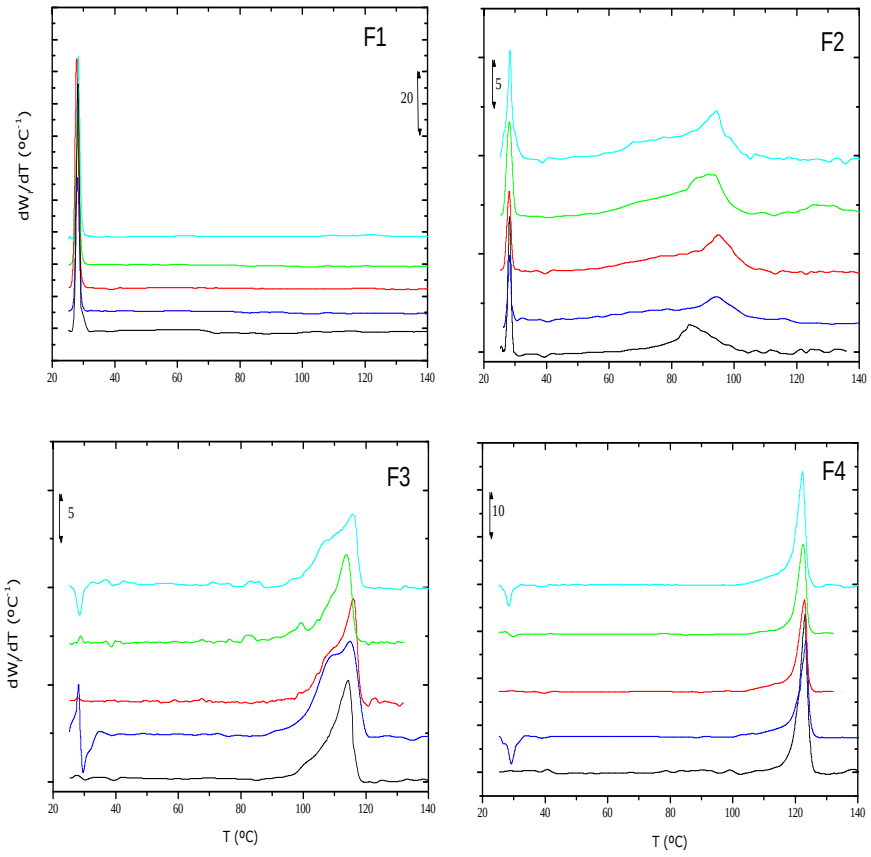


Figura 4.3.14 Perfiles de distribución de composición química obtenidos por TREF de las distintas fracciones: iPP (——), PBE6 (——), PBE8 (——), PBE85 (——) y PBE15 (——)

Estudio de las propiedades térmicas de las fracciones

Con objeto de estudio del comportamiento térmico de las fracciones, éstas fueron analizadas mediante DSC. Las endotermas correspondientes al proceso de segunda fusión se muestran en la Figura 4.3.15. Las temperaturas de fusión del PP y PE (T_{PP} y T_{PE}) y procentajes de cristalinidad (α) calculados a partir de las endotermas se muestran en la Tabla 4.3.6 de propiedades moleculares de las fracciones.

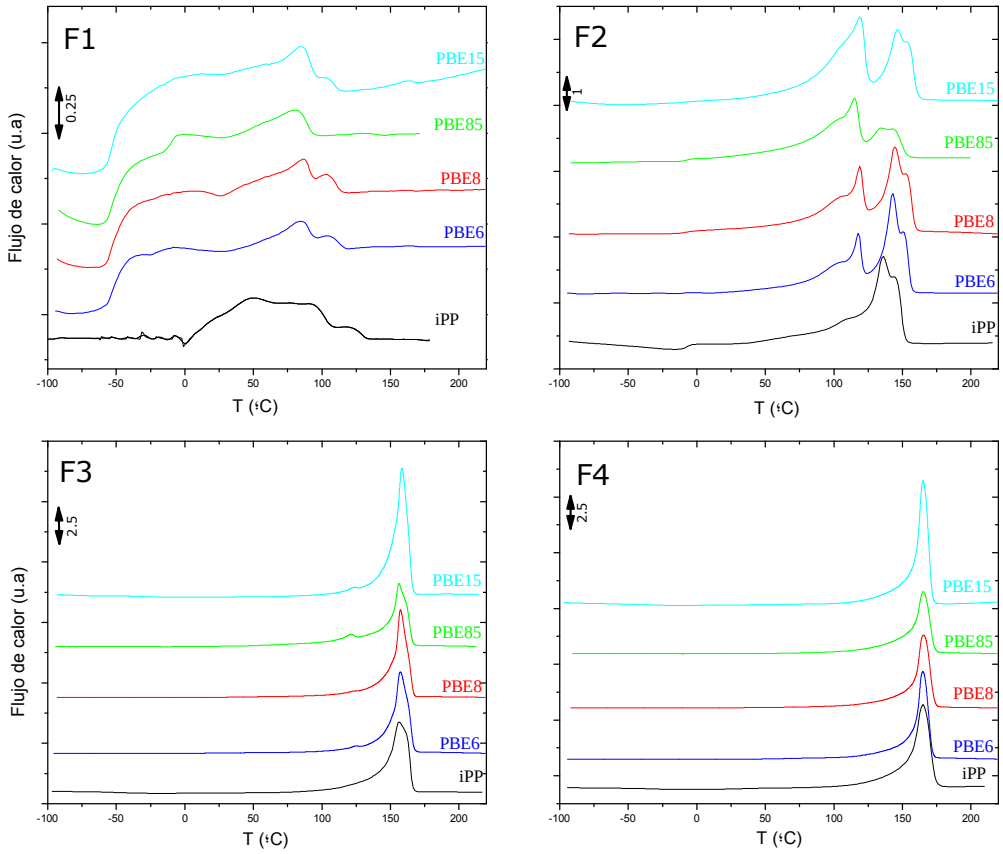


Figura 4.3.15 Endotermas correspondientes al proceso de 2ª fusión de las fracciones

En las endotermas correspondientes a las fracciones F1 no se observa ningún pico en ninguna de las muestras, lo que corrobora el hecho de que esta fase esté constituida por segmentos no cristalizables [78]. También puede distinguirse el salto endotérmico correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g) en todas las muestras. En el caso del ^{i}PP, éste presenta valores de T_g próximos a 0 ºC, correspondiente al PP amorfo, mientras que los copolímeros heterofásicos poseen valores algo inferiores, en torno a -50 ºC.

En el caso de las fracciones F2 es posible observar dos señales, una a menor temperatura correspondiente con el PE cristalizable y otra a mayor temperatura y con un doble pico relacionado con el polimorfismo del PP, tal y como se explica en el apartado 4.2.4 del Capítulo de resultados 4.2.

En la fracción F3 puede observarse un pequeño hombro en torno a 125 ºC, que se correspondería con largas secuencias de etileno, observable fundamentalmente en el caso de las muestras con mayor contenido en etileno, PBE 85 y PBE15 y que no aparece en el caso del iPP. Además de un pico muy intenso correspondiente al polipropileno en torno a 157 ºC.

En el caso de la fracción F4 tan sólo se observa el pico correspondiente al polipropileno isotáctico, en torno a los 165 ºC, una temperatura superior a la del mismo pico presente en la fracción F3, debido a un aumento en el índice de isotacticidad.

Tabla 4.3.7 Propiedades moleculares de las fracciones

Fracción		M_w a) (kg/mol)	IP a)	T b) (ºC)	FS b) (%)	T_{PE} c) (ºC)	T_{PP} c) (ºC)	α c) (%)
F1	iPP	237,0	4,4	----	100,0	----	----	0,0
	PBE6	98,6	3,4	0	100,0	----	----	0,0
	PBE8	270,2	13,0	0	100,0	----	----	0,0
	PBE85	627,3	9,9	0	100,0	----	----	0
	PBE15	267,1	2,8	0	100,0	----	----	0
F2	iPP	21,0	1,9	39,9	3,9	----	135,7	39,9
	PBE6	130,5	7,7	46,6	8,8	117,5	143,1	46,6
	PBE8	140,8	9,0	44,0	13,8	118,7	144,5	44,0
	PBE85	451,9	9,4	37,0	18,7	115,2	135,0	37,0
	PBE15	263,3	10,2	45,6	25,3	118,5	146,5	45,6
F3	iPP	34,9	2,6	61,1	0	----	156,4	61,1
	PBE6	62,4	2,1	54,5	----	----	157,1	54,5
	PBE8	81,2	3,6	59,2	0	----	157,3	59,2
	PBE85	290,8	6,1	51,7	0	----	157,3	51,7
	PBE15	63,8	2,0	56,8	0	----	157,7	56,8
F4	iPP	132,6	2,5	64,6	0	----	165,0	64,6
	PBE6	223,1	2,4	54,6	0	----	164,7	54,6
	PBE8	312,6	3,7	51,1	0	----	165,0	51,1
	PBE85	420,3	6,4	48,3	1,9	----	165,7	48,3
	PBE15	216,6	2,2	56,6	0	----	164,5	56,6

a) Obtenido por GPC
b) Obtenido por TREF
c) Obtenido por DSC

Estudio de la movilidad de las fracciones

Con el objetivo de profundizar en el estudio de la microestructura de las fracciones, se llevó a cabo el análisis mediante RMN en estado sólido de las mismas.

En concordancia con los resultados de ^{13}C RMN en estado líquido, el espectro de 2D WISE obtenido mediante el análisis de ^{13}C RMN en estado sólido de la fracción F1 muestra que se trata de una fracción totalmente amorfa, debido a la presencia en su totalidad de señales estrechas en la dimensión del protón ^{1}H, correspondientes a cadenas amorfas, tal y como se observa en la Figura 4.3.16. Las señales del espectro de ^{13}C muestran que la fase elastomérica EPR y el polipropileno atáctico son las dos fases constituyentes de esta fracción.

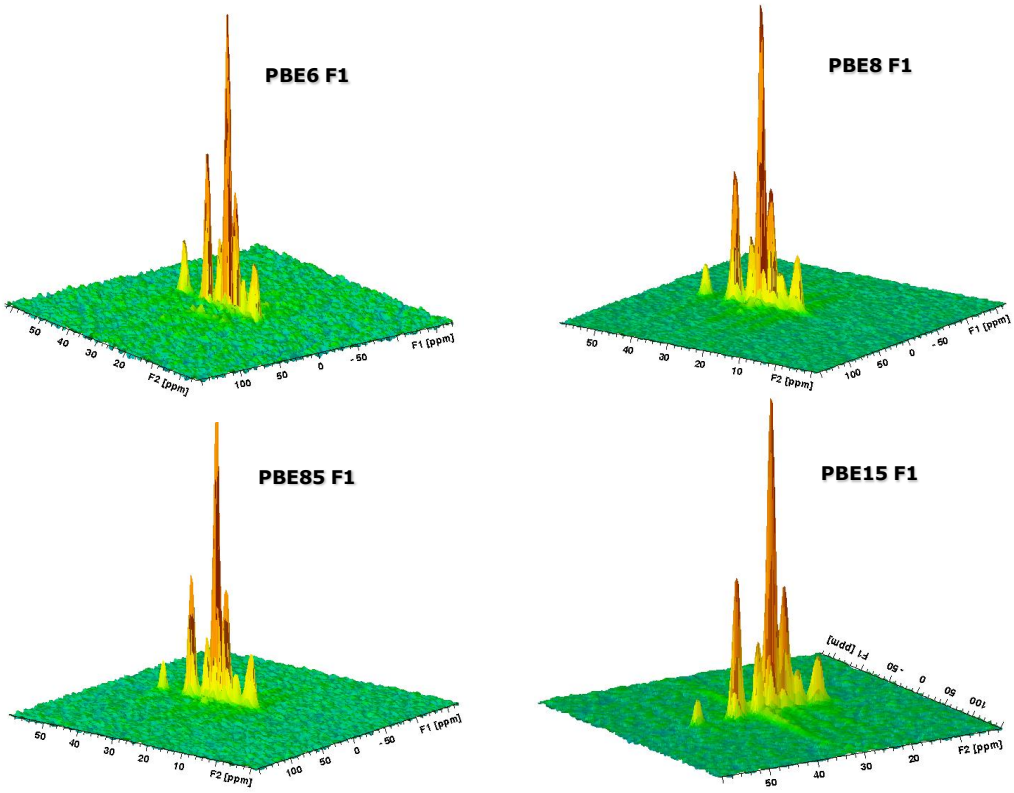


Figura 4.3.16 Espectros 2D WISE de las fracciones F1

Mediante GPC y TREF se observó que la fracción F2 está constituida por contribuciones de distinto peso molecular y distinta composición. Estos resultados se confirman mediante el análisis de ^{13}C de RMN. En los espectros correspondientes a las fracciones F2, mostrados en la Figura 4.3.17, todas las muestras parecen estar constituidas por secuencias etileno-propileno de distinta longitud y cierta cristalinidad, tal y como revela la señal ancha en la dimensión del protón. Además pueden apreciarse dos señales estrechas, que podrían relacionarse con el contenido de EPR presente en esta fracción, tal y como indican los resultados de ^{13}C RMN en estado líquido.

Al comparar los espectros de las diferentes muestras, puede observarse como distintas cantidades de comonómero dan lugar a diferentes intensidades en las señales.

Además puede apreciarse como las señales anchas, en la dimensión del protón, correspondientes al polipropileno, no son muy intensas, lo que revelaría una baja tacticidad del polipropileno en esta fracción.

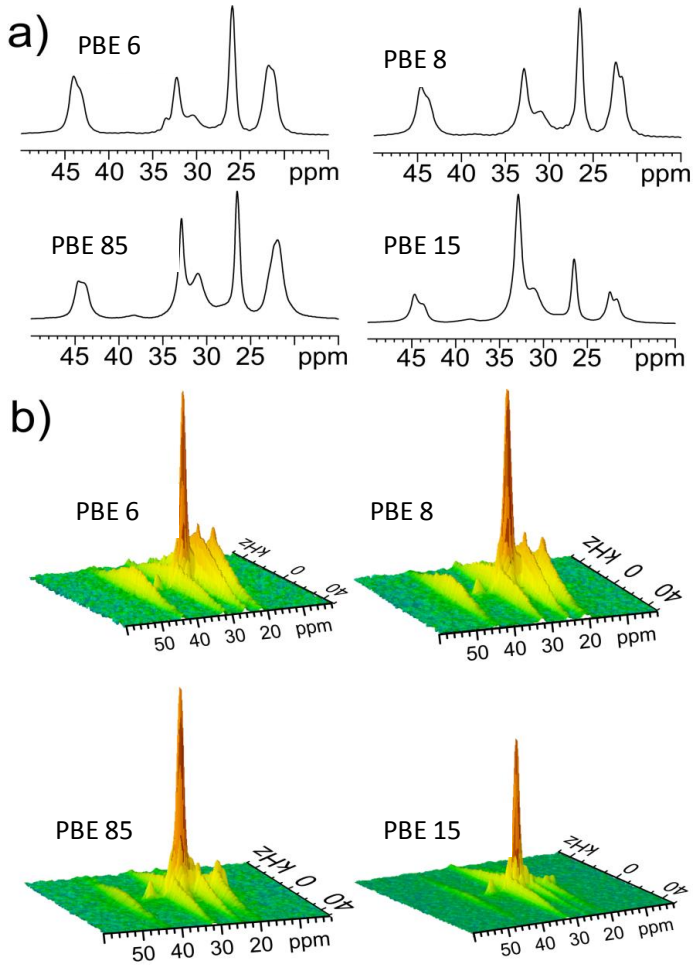


Figura 4.3.17 Espectros de RMN a) ^{13}C CP-MAS y b) 2D WISE de las fracciones F2

La Figura 4.3.18 muestra los espectros de las fracciones F3, en los que es posible observar señales situadas a 21.9, 26.4 y 44.1 ppm, bastante anchas en la dimensión del protón y por tanto, relacionadas con polipropileno cristalino. Pueden apreciarse también señales en torno a 30-33 ppm, relacionadas con el contenido en etileno [110] y cuyas intensidades aumentan a medida que lo hace el contenido de comonómero en las distintas muestras. La señal estrecha a 30 ppm estaría relacionada con el etileno amorfo, mientras que la situada a 33 ppm y ancha en la dimensión del protón se correspondería con el etileno cristalino. Esta señal a 33 ppm se observa fundamentalmente en el material con mayor contenido en comonómero, PBE 15 y ligeramente en la muestra PBE 85. Sin embargo, en la muestra PBE6, no es posible observar ninguna de estas dos señales al tratarse del copolímero con menor contenido de etileno de la serie.

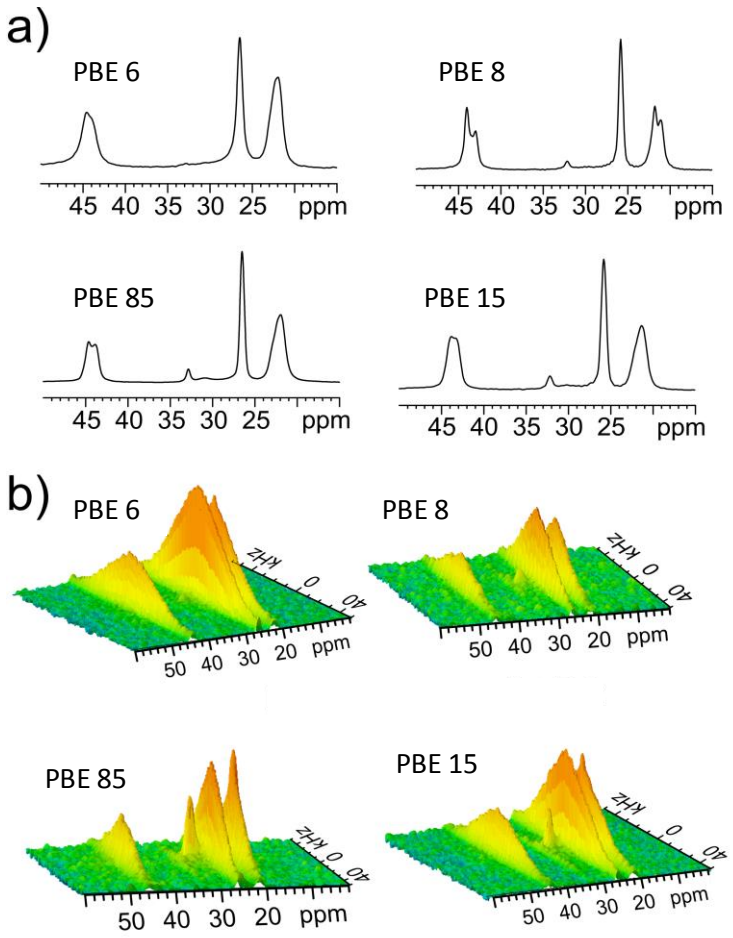


Figura 4.3.18 Espectros de RMN a) ^{13}C CP-MAS y b) 2D WISE de las fracciones F3

En el caso de las fracciones F4, cuyos espectros no se muestras, presentan únicamente las señales anchas correspondientes al polipropileno, en este caso altamente isotáctico, tal y como se deduce del análisis de triadas de RMN de líquidos, donde tan sólo la triada PPP está presente en esta fracción para todas las muestras.

4.3.5 Propiedades mecánicas

Comportamiento dinamomecánico

Con la intención de estudiar la respuesta mecánica de los materiales bajo condiciones dinámicas, los polímeros fueron sometidos a un ensayo dinamomecánico en el cual se estudió el módulo dinámico de almacenamiento (E') y pérdida (E''), así como la tangente de pérdida (tan δ) frente a la temperatura, a una frecuencia de 1Hz (Figura 4.3.19 y Figura 4.3.20).

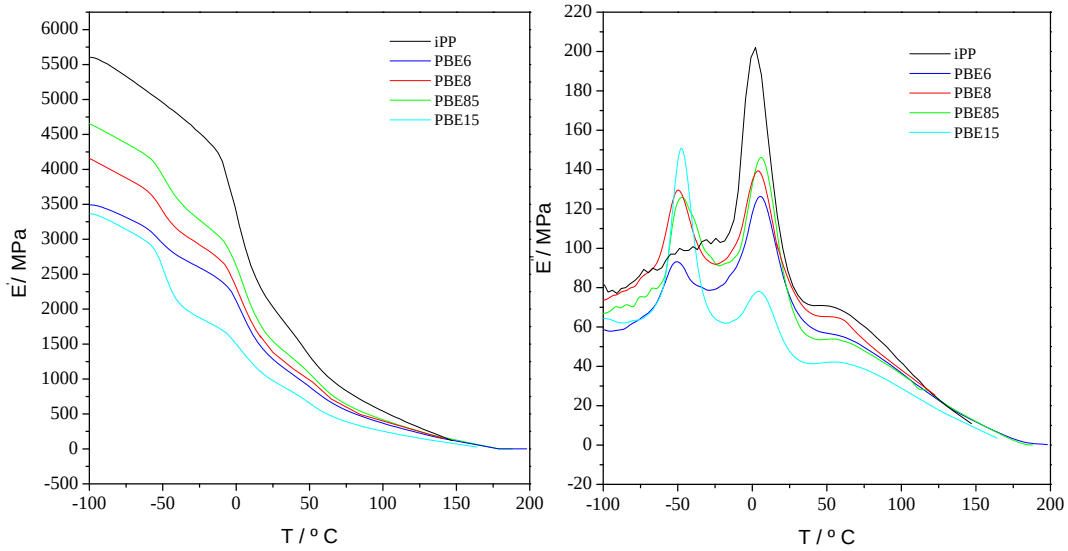


Figura 4.3.19 Módulo de almacenamiento (E') y pérdida (E'') frente a la temperatura

Al observar la gráfica correspondiente al módulo de almacenamiento se deduce que la incorporación de comonómero disminuye la rigidez del PP, especialmente a bajas temperaturas, ya que los copolímeros presentan valores de módulo de almacenamiento inferiores a los del PP homopolímero. Sin embargo, un incremento en el peso molecular produce un aumento en dicho módulo, tal y como se deduce de la gráfica al observar la respuesta mecánica de la muestra PBE85 seguida de la PBE8, siendo las dos muestras con mayor peso molecular. En el caso del módulo de pérdida, pueden apreciarse dos relajaciones relacionadas con las T_g del PP y del EPR, cuyas intensidades varían en función del contenido de cada una de las fases.

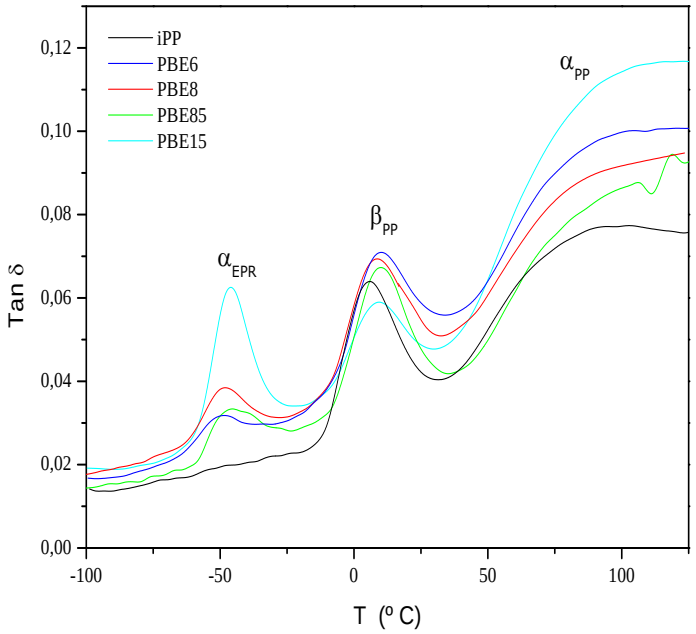


Figura 4.3.20 Tangente de pérdidas frente a la temperatura

En la Figura 4.3.20, correspondiente a la tangente de pérdidas, se observan tres máximos correspondientes con tres relajaciones presentes en los copolímeros y únicamente dos en el caso del PP homopolímero [30]. En primer lugar, a un valor de temperatura más elevado se observa la relajación α_{PP}, relacionada con los movimientos moleculares en regiones cristalinas del PP, tales como procesos de reorganización intralamelar, movimiento de cadenas intercristalinas, etc. A continuación y en orden decreciente de temperatura se encuentran presentes las relajaciones β_{PP} y α_{EPR}. Relacionadas con segmentos en las regiones amorfas del PP y del EPR, que se corresponden con las transiciones vítreas T_{gPP} y T_{gEPR}. El área bajo la curva correspondiente a la $T_{g\ EPR}$, es proporcional al porcentaje de fase EPR. En el caso del homopolímero, la relajación b es menos intensa y más estrecha que la que presentan el resto de copolímeros debido a su mayor cristalinidad [152].

El hecho de observar los dos máximos correspondientes a las T_g del PP y del EPR, informa de que las dos fases son inmiscibles entre sí, sin embargo cuanto menor sea la diferencia de temperaturas entre los dos máximos, mayor será la compatibilidad entre ambas, ya que esta diferencia de temperaturas puede relacionarse con la miscibilidad o compatibilidad entre fases [149]. Dicha diferencia de temperaturas calculada a partir de las curvas de tan δ se muestra en la Tabla 4.3.8 junto con las temperaturas de cada relajación. Dichas temperaturas de relajación o transiciones vítreas son superiores a las obtenidas mediante medidas calorimétricas, como suele ser habitual [152].

Tabla 4.3.8 Temperaturas de relajación térmica calculadas a partir de la Tan δ

Materiales	$T\alpha_{EPR}$ (º C)	$T\beta_{PP}$ (º C)	$\Delta T^{a)}$ (º C)
iPP	-	5.3	-
PBE6	-49.1	10.1	59.2
PBE8	-48.3	8.7	57.0
PBE85	-45.5	10.1	55.6
PBE15	-46.0	9.2	55.2

[a)] $\Delta T = T\beta_{PP} - T\alpha_{EPR}$

Starke y col. [153] observaron un desplazamiento en la T_α correspondiente a la fase EPR, hacia temperaturas más altas a medida que aumenta el contenido de comonómero. Este hecho puede observarse en los resultados mostrados en la Tabla 4.3.8, donde a medida que aumenta el contenido en etileno al pasar de la muestra PBE6 a la PBE15, se observa este desplazamiento en la $T_{\alpha\ EPR}$ con la consiguiente disminución de temperatura entre los dos máximos. De ello podría deducirse que un aumento en el contenido de comonómero produce una mejora en la miscibilidad entre fases.

Existe otro parámetro que afecta al desplazamiento de la $T_{\alpha\ EPR}$. Según Grein y col. [53] la $T_{\alpha\ EPR}$ aumenta a medida que lo hace el peso molecular de la fase dispersa. Dicho aumento en la temperatura de transición vítrea puede observarse, en la Tabla 4.3.8, para el caso de la muestra PBE85, que presenta el valor de $T_{\alpha\ EPR}$ más alto de toda la serie. El hecho de presentar una fase elastomérica con mayor peso molecular corrobora el que dicha muestra presente una relajación desplazada hacia temperaturas más altas. Ello podría favorecer la miscibilidad entre fases y por tanto producir un incremento en la tenacidad de dicho material [149].

Comportamiento a fractura. Ensayo de tracción

Los materiales fueron sometidos a un ensayo de tracción en el cual se registraron las curvas de esfuerzo-deformación tal y como se muestra en la Figura 4.3.21. Como parámetros característicos se determinaron: el esfuerzo de fluencia (σ_γ), módulo elástico (E), esfuerzo de rotura (σ_{rot}) y alargamiento a rotura (ε_γ) tal y como se muestran en la Tabla 4.3.9.

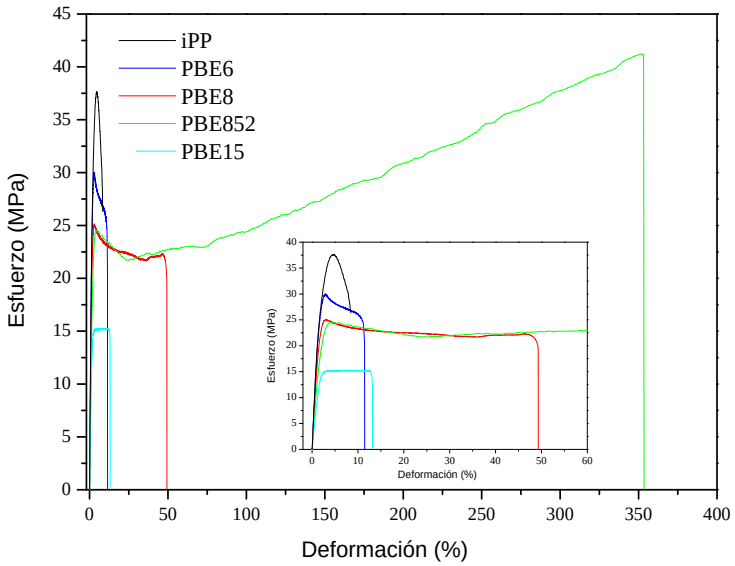


Figura 4.3.21 Diagrama esfuerzo-deformación de las muestras

Tal y como se observa en la Figura 4.3.21, el homopolímero iPP muestra una curva esfuerzo-deformación típica de un material frágil, ya que posee un módulo elevado y un punto de fluencia muy definido. Sin embargo, la adición de una fase elastomérica conduce a cambios notables en dicha curva. Puede observarse como, en el caso de los copolímeros, una vez finalizada la zona de deformación elástica (zona lineal de la gráfica a bajo porcentaje de deformación) se aprecia, tras el punto de fluencia, la aparición de un cuello en la probeta, tras el cual se produce un endurecimiento del material. Las muestras PBE85 y PBE8 presentan, tras el punto de fluencia, una zona denominada de deformación o estirado en frío "cold drawing", durante la cual se produce un reordenamiento cristalino.

Tabla 4.3.9 Parámetros característicos del ensayo de tracción

Materiales	σ_γ (MPa)	E (MPa)	σ_{rot} (MPa)	ε_γ (%)
iPP	36.9 ± 0.7	2137 ± 106	22.2 ± 2.7	9.9 ± 2.2
PBE6	30.3 ± 0.2	2199 ± 43	25.1 ± 0.7	11.3 ± 1.4
PBE8	25.2 ± 0.2	1871 ± 49	21.6 ± 0.6	48.4 ± 8.8
PBE85	24.6 ± 0.5	1460 ± 44	41.2 ± 0.8	353 ± 57
PBE15	15.8 ± 0.6	1169 ± 49	15.4 ± 0.6	12.6 ± 1.7

Al comparar los valores de módulo elástico (E) presentes en la Tabla 4.3.9 se observa una disminución de los mismos a medida que aumenta el contenido en comonómero, tal y como ocurría en el caso de los módulos de flexión obtenidos en el análisis dinamomecánico, debido, como ya se comentó en dicho apartado, a la disminución de la rigidez del material por la incorporación del comonómero. Un aumento en el peso molecular disminuye la cristalinidad y por tanto también el módulo elástico, tal y como se aprecia al comparar las muestras PBE8 y PBE85, con el mismo contenido en comonómero pero distinto peso molecular.

El esfuerzo de fluencia (σ_γ) sigue una tendencia similar al módulo elástico ya que ambas propiedades están directamente relacionadas con la rigidez del material y por tanto con su cristalinidad. La relación existente entre el módulo elástico y esfuerzo de fluencia con la cristalinidad de los materiales puede observarse en la Figura 4.3.22.

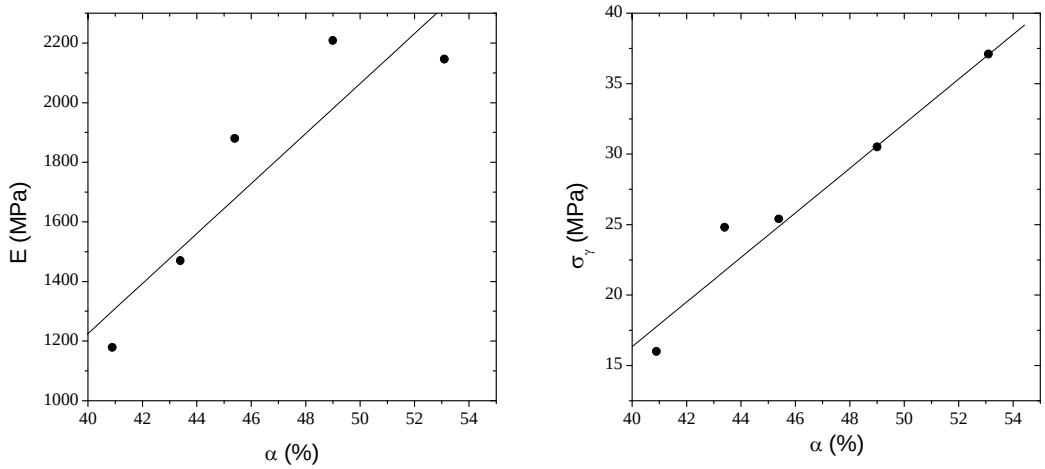


Figura 4.3.22 Relación entre E y σ_γ con la cristalinidad de cada una de las muestras

El esfuerzo de rotura (σ_{rot}) es la tensión máxima alcanzada durante el ensayo, por lo que puede ser considerada una medida de resistencia a la tracción. Este valor medido a mayores deformaciones que el módulo elástico, suele ser una medida dependiente del nivel de adhesión interfacial [154]. Al comparar los valores de dicho parámetro entre las distintas muestras, se deduce que el copolímero PBE85 es el que presenta una mayor resistencia a la tracción, mientras que la muestra PBE15 parece presentar, en este sentido, el peor comportamiento a tracción de toda la serie. Por lo que podría tratarse de las dos muestras con una mayor y menor adhesión entre matriz y fase dispersa respectivamente. Este mayor nivel de adhesión en el caso de la muestra PBE85 podría estar favorecido por presentar un menor tamaño de las partículas dispersas, así como una distribución de probabilidades estrecha, tal y como se explicó en el apartado de estudio de la morfología mediante SEM.

En cuanto al alargamiento a la rotura, el valor más elevado es el que presenta la muestra PBE85, como cabría esperar debido a su alto peso molecular y por tanto, al gran número de enmarañamientos existentes en las cadenas más largas. Pero es necesario tener también en cuenta en esta muestra la estrecha distribución de tamaños de partícula junto con un área promedio menor que en el resto de materiales, así como un mayor número de partículas.

Todos estos factores, dan lugar a una mayor compatibilidad entre fases en esta muestra PBE85 que podrían ser responsables, en parte, de los elevados valores de alargamiento a rotura en comparación con el resto de muestras. La siguiente muestra que presenta un mayor alargamiento a rotura es la PBE8, probablemente debido a su mayor peso molecular con respecto al resto de muestras de la serie (370 $kg \cdot mol^{-1}$) frente a los 330 $kg \cdot mol^{-1}$ o los 336 $kg \cdot mol^{-1}$ que presentan las muestras PBE6 y PBE15 respectivamente. De ello, se podría deducir que en este caso el parámetro más influyente en la elongación hasta rotura es el peso molecular. Ya que la muestra con mayor peso molecular es la que presenta un valor de elongación más elevado, independientemente de su contenido en comonómero, cristalinidad o área promedio de partícula.

Resistencia al impacto Charpy con entalla

La denominación de este tipo de materiales como copolímeros de impacto, hace especialmente interesante el estudio de la resistencia al impacto para las muestras objeto de estudio.

En la Tabla 4.3.10 se muestran los resultados de la resistencia al impacto instrumentado de los distintos materiales. Al analizar los valores, se comprueba que todos los copolímeros han mejorado su resistencia con respecto al PP homopolímero. En cuanto a los valores de resistencia al impacto obtenidos para el PP homopolímero coinciden con los mostrados en la literatura [81, 127]. Al comparar los resultados de los distintos copolímeros heterofásicos, la muestra que presenta un valor más alto de resistencia al impacto es la PBE85, mientras que el copolímero PBE15 posee el peor comportamiento al impacto de toda la serie de materiales. Estos resultados parecen confirmar la hipótesis mencionada en el apartado de estudio de la morfología, en la que se relaciona el tamaño de las partículas con su efecto reforzante. En este caso, y de acuerdo con lo afirmado por diversos autores [79, 82, 94], las partículas pequeñas parecen ser más efectivas en su acción reforzante que las que presentan un mayor tamaño.

Tabla 4.3.10 Valores de resistencia impacto instrumentado

Materiales	Resistencia impacto instrumentado (KJ/m^2)
iPP	2.2 ± 0.5
PBE6	5.3 ± 0.6
PBE8	nd
PBE85	15.5 ± 0.8
PBE15	4.4 ± 1.6

nd: no determinado por falta de material

Con objeto de relacionar de nuevo los resultados de resistencia al impacto y morfología de la superficie de fractura, se han realizado una serie de micrografías de las probetas ensayadas mediante SEM, tal y como se muestra en la Figura 4.3.23. En ella se aprecia como en todos los casos la fractura se ha producido en un único plano, excepto para la muestra PBE85, donde la superficie de fractura es mayor. En el caso de este material puede observarse como la grieta ha realizado un mayor recorrido que en el resto de muestras de la serie. Este hecho podría estar relacionado con el elevado valor de resistencia al impacto que presenta este copolímero con respecto al resto.

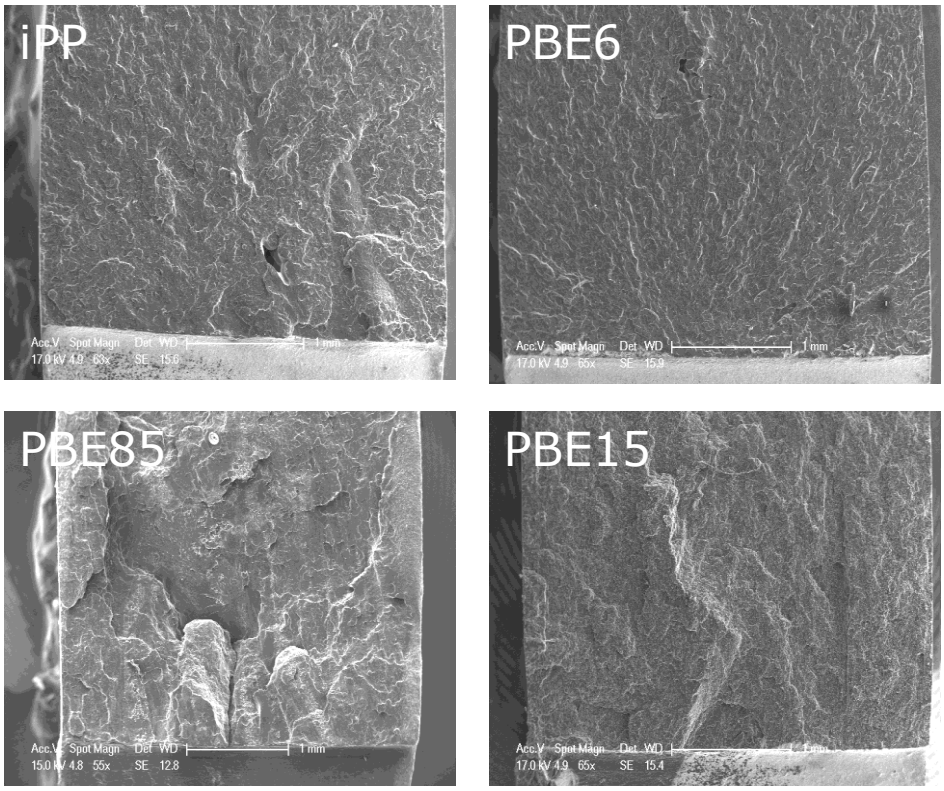


Figura 4.3.23 Micrografías SEM de las probetas ensayadas correspondientes a los copolímeros (x65)

En la Figura 4.3.24 se muestran las micrografías correspondientes a las superficies de fractura a mayor número de aumentos (x2500). Al observar la superficie del PP homopolímero, no se aprecia ningún tipo de fase dispersa. En el caso de la muestra PBE6 pueden observarse una serie de huecos creados por la fase elastomérica al desprenderse durante el proceso de fractura, lo que indicaría que el nivel de adhesión entre fases no es el adecuado. Al observar la micrografía correspondiente a la muestra PBE85, se aprecia un mecanismo de deformación diferente al resto de muestras. Este mecanismo de deformación depende del tamaño de partícula y del peso molecular [15], por ello en el caso de la muestra PBE85 se aprecia un mecanismo de deformación diferente, debido al elevado peso molecular de su matriz, junto con el pequeño tamaño de sus partículas y una distribución de tamaños estrecha. Esta muestra presenta el valor de resistencia más elevado, y ello podría estar relacionado con dicho mecanismo de fractura.

Tal y como se observó en el apartado de estudio de la morfología, un elevado contenido de fase dispersa ha dado lugar a partículas con una morfología irregular, lo que lleva, en el caso de la muestra PBE15 a que durante el proceso de fractura la grieta avance en la dirección de la fase dispersa facilitando así su propagación. De manera que grandes tamaños de partícula junto con una morfología irregular provocan un efecto negativo en el comportamiento al impacto del material [155], dando lugar a bajos valores de resistencia.

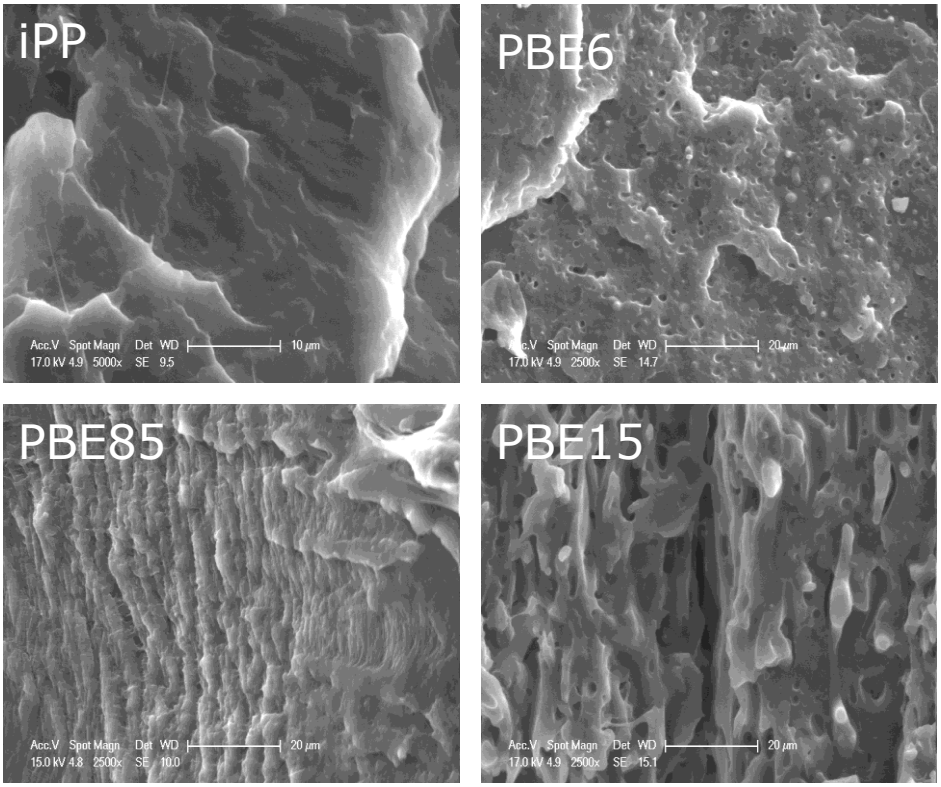
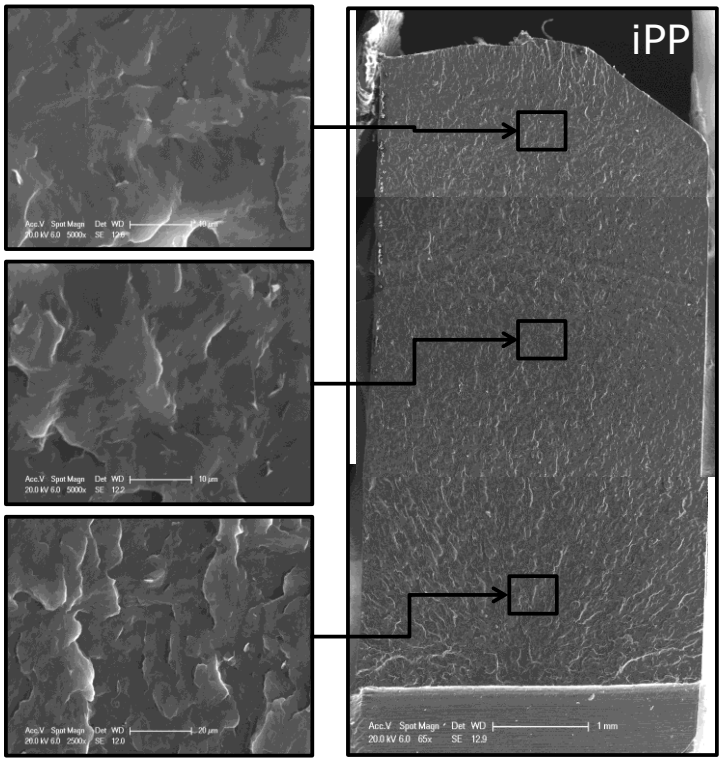
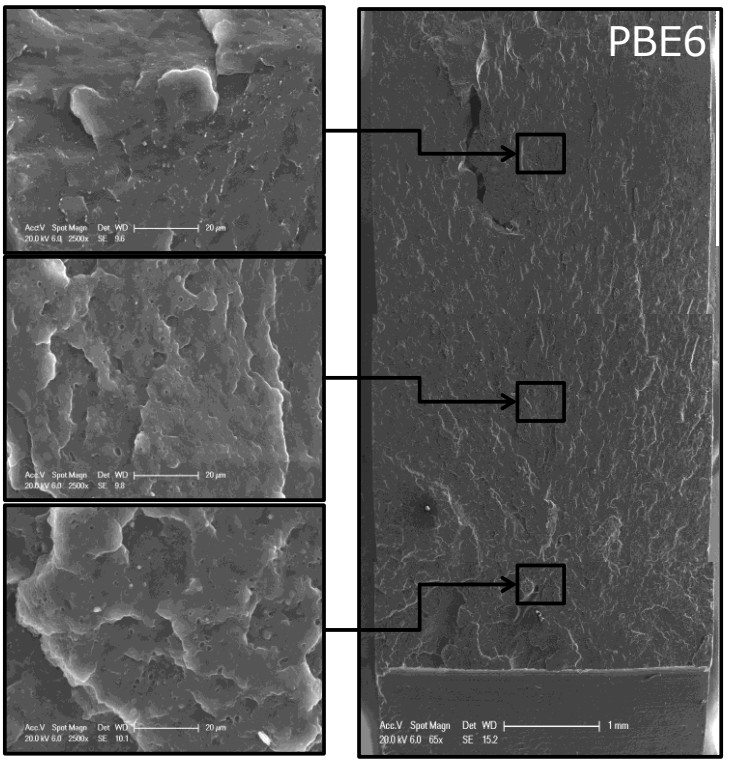
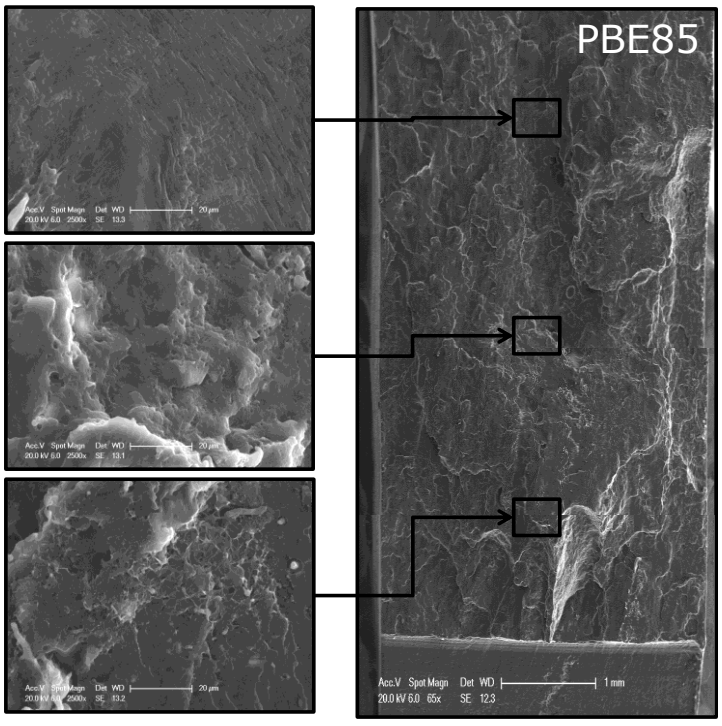


Figura 4.3.24 Micrografías SEM de las probetas ensayadas (x2500)

En la Figura 4.3.25 se muestran detalles correspondientes a las distintas zonas de la probeta (entalla, región de crecimiento frágil, región de crecimiento dúctil y bisagra)




PBE6


PBE85

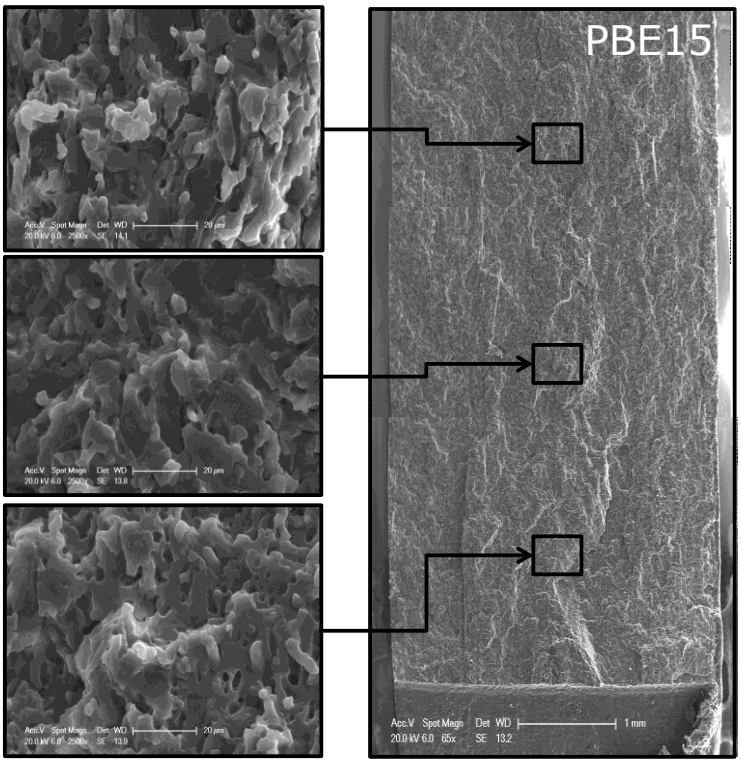


Figura 4.3.25 Detalles de la superficie de fractura de las muestras

La relación entre la resistencia al impacto y el número de partículas obtenidas en el análisis digital de imagen, correspondientes a las micrografías obtenidas por SEM se muestra en laFigura 4.3.26. En ella se observa una dependencia lineal entre el número de partículas de fase elastomérica y la resistencia de los materiales al impacto. De ello se deduce que el número de partículas de fase EPR dispersas en la matriz de iPP resulta ser un factor crítico en el comportamiento frente al impacto en este tipo de materiales. Un mayor número de partículas se traduce en una mayor resistencia al impacto.

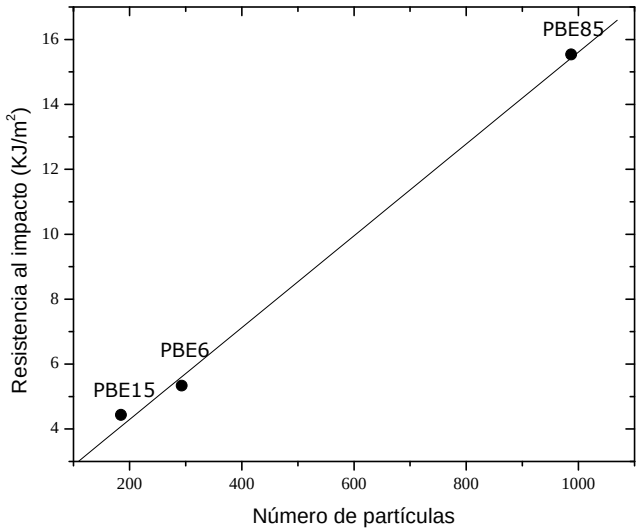


Figura 4.3.26 Relación entre la resistencia al impacto y el número de partículas EPR

Los resultados obtenidos de la caracterización mecánica de los materiales han sido relacionados con el tamaño de esferulita analizado mediante microscopía de luz polarizada. Según diversos autores, un menor tamaño de esferulita da lugar a un descenso en el valor del módulo elástico y a un incremento en la resistencia a la tracción y al impacto [79, 156]. Es posible observar este comportamiento en el caso de la muestra PBE85, cuyas esferulitas presentan un menor diámetro que en el caso de los copolímeros PBE8 y PBE15 y por tanto, posee los valores más elevados de resistencia a la tracción y al impacto de toda la serie.

Al comparar el diámetro de esferulita entre la muestra PBE6 y el homopolímero de referencia iPP, puede observarse que el homopolímero presenta tamaños de esferulita ligeramente superiores a los del copolímero. Dicha diferencia en el diámetro, no es demasiado acusada debido al bajo contenido en comonómero que presenta el copolímero. A pesar de ello la muestra PB6 posee valores de resistencia a la tracción y al impacto superiores a los del polipropileno isotáctico.

Estudio de la morfología. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

Para conocer en mayor detalle la morfología y distribución de las distintas fases que constituyen este tipo de copolímeros, la muestra PBE 15 fue analizada mediante microscopía de fuerzas atómicas en modo de contacto intermitente (tapping mode). En la Figura 4.3.27 puede observarse un contraste de fase relacionado con distintas propiedades mecánicas. La zona más clara se corresponde con la componente más rígida o cristalina, que tal y como se observa en la imagen se distribuye de un modo continuo, esta fase se atribuye a la matriz de iPP. Mientras que la zona oscura está asociada a una fase amorfa y que aparece como una fase dispersa en la matriz de iPP y que se relacionaría con la fase amorfa de EPR. Al observar la imagen ampliada es posible apreciar distintas regiones de tonalidad intermedia en el interior de las partículas dispersas y que se atribuirían a nanodominios con propiedades semicristalinas, al tratarse de una tonalidad diferente a la de la matriz de iPP, se deduce también una composición diferente. Teniendo en cuenta el hecho de que la fase EPR se sintetiza en un reactor diferente al de la matriz, en el cual se alimentan los monómeros de etileno y propileno, estos nanodominios podrían ser estructuras semicristalinas constituídas por segmentos de etileno-propileno, sintetizados simultáneamente con la fase EPR y que quedarían atrapados en su interior.

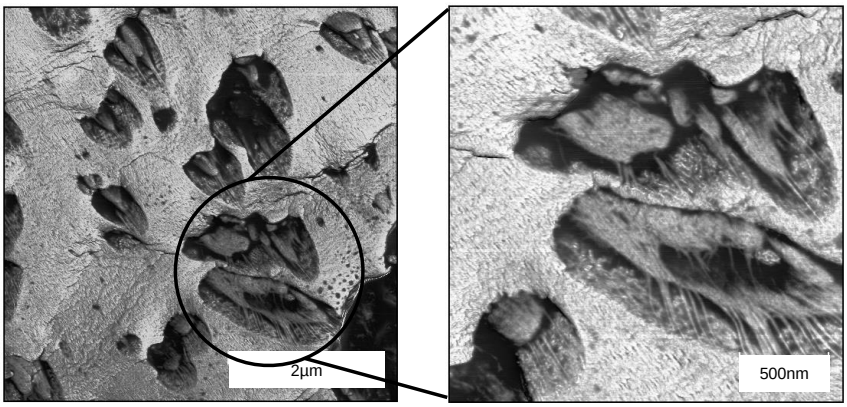


Figura 4.3.27 Imagen de fase y su ampliación (derecha) de la muestra PBE 15

4.3.6 Propuesta de estructura

Como se ha comentado anteriormente, la microestructura de este tipo de poliolefinas no es del todo bien conocida y multitud de modelos de estructura han sido propuestos por diversos autores [61, 64-66, 68]. Tras el análisis de los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas, es posible proponer un modelo de estructura para los copolímeros heterofásicos de polipropileno. Algunos de los resultados más relevantes empleados para realizar dicha propuesta son los siguientes:

- Del estudio de la microestructura mediante RMN en estado líquido, el análisis de la movilidad de RMN en estado sólido, así como a partir de la distribución de composición química obtenida por TREF y de los termogramas de DSC, se deduce la existencia de una fase mayoritaria que se correspondería con la matriz de iPP, así como la presencia de una fase elastomérica EPR y de cadenas cristalizables de copolímero etileno-propileno (EP).
- Del estudio de la morfología realizado mediante SEM se observa como las partículas elastoméricas EPR se encuentran homogéneamente dispersas a lo largo de la matriz de iPP y presentan una morfología mayormente esférica.
- A partir de las imágenes de fase de AFM se deduce que en el interior de las partículas de EPR dispersas en la matriz, existen regiones con una composición distinta.

Teniendo en cuenta todos estos resultados se propone un modelo de estructura tal y como se muestra en la Figura 4.3.28:

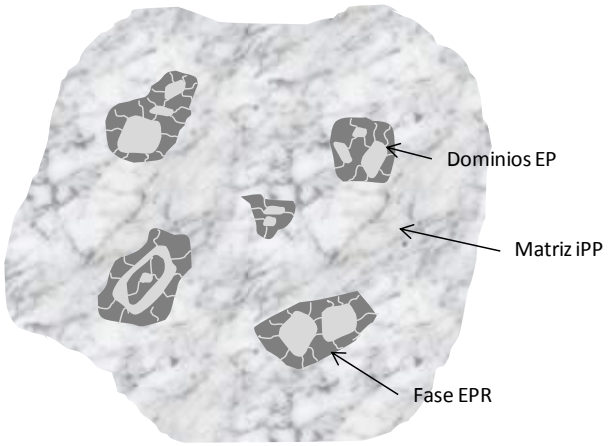


Figura 4.3.28 Modelo de estructura propuesto para los copolímeros heterofásicos de polipropileno

En el modelo propuesto las partículas de EPR se encuentran homogéneamente distribuidas en la matriz de iPP y en su interior es posible distinguir uno o varios dominios de lo que serían segmentos de copolímero etileno-propileno (EP) con capacidad de cristalizar y que podrían compatibilizar la matriz de iPP con los dominios de EPR, mejorando así las propiedades mecánicas de los materiales.

5. CONCLUSIONES

A continuación, se resumen las principales conclusiones que se pueden extraer de los resultados obtenidos de la presente investigación divididos por capítulos:

CAPÍTULO 4.1 ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES EN MEZCLAS FÍSICAS BASADAS EN POLIPROPILENO

1. En las mezclas ternarias, tanto la fase etilénica como la matriz de polipropileno se encuentran espacialmente próximas a la fase elastomérica EPR, por lo que podría las partículas dispersas de EPR estarían rodeando a la fase polietilénica. En las superficies en las que se extrajo la fase EPR en este tipo de mezclas se aprecia una serie de partículas en el interior de las cavidades que se relacionan con la fase polietilénica añadida en estas mezclas.
2. Se propone un modelo de estructura de fases en el que las partículas de EPR presentan una morfología esférica y se encuentran homogéneamente distribuidas en la matriz de iPP. En el caso de las mezclas ternarias, la tercera fase de PE se encuentra incluida dentro de las partículas de EPR.
3. Las mezclas ternarias presentan un mayor número de partículas dispersas en la matriz y de menor tamaño que las mezclas binarias. Lo que conduce a una menor diferencia de temperaturas entre relajaciones térmicas ($T_{g,PE}$ y $T_{g,PP}$) que las mezclas binarias, y por tanto se traduce en una mayor compatibilidad entre fases.
4. Las mezclas ternarias presentan una mayor resistencia a la tracción que las mezclas binarias.
5. Las mezclas ternarias mejoran la resistencia al impacto con respecto a los materiales de partida (iPP y PEAD).
6. La presencia de una fase polietilénica en las mezclas físicas actúa disminuyendo el tamaño de partícula, aumentando el número de éstas y por tanto mejorando la compatibilidad entre fases y las propiedades mecánicas de los materiales.

CAPÍTULO 4.2 ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO CON SIMILAR CONTENIDO DE COMONÓMERO Y PESO MOLECULAR

1. Los copolímeros heterofásicos basados en polipropileno están compuestos por una matriz de polipropileno isotáctico, copolímero etileno-propileno al azar (EPR) y de cadenas etileno cristalizable que formarían parte de segmentos de copolímero de bloque etileno-propileno.
2. Los tres copolímeros heterofásicos sin fraccionar no presentan diferencias significativas en ninguna de sus propiedades térmicas ni tampoco en su microestructura. Sin embargo, el análisis morfológico revela diferencias en el tamaño de las partículas de fase dispersa EPR.
3. Tras la caracterización de las fracciones, es posible apreciar diferencias significativas entre los materiales que podrían ser claves en las propiedades finales de los mismos.

4. Las principales diferencias al comparar las fracciones de los tres materiales se encuentran fundamentalmente en las fracciones F2 y F3, correspondientes a las familias de copolímero bloque etileno-propileno, lo que indica que la etapa en que se incorpora el etileno durante el proceso de síntesis de estos materiales es crítica con respecto a las propiedades finales del polímero.

CAPÍTULO 4.3 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE COMONÓMERO Y PESO MOLECULAR EN LAS PROPIEDADES DE COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE POLIPROPILENO

1. Un aumento en el contenido de comonómero produce un aumento en el tamaño de partícula hasta llegar a una concentración crítica, a partir de la cual un exceso en el contenido de etileno dará lugar a una fase dispersa con morfología irregular.
2. Un aumento del peso molecular supondría menores tamaños de partícula, así como un mayor número de las mismas y una distribución estrecha de tamaños.
3. Mayores contenidos de etileno y pesos moleculares más altos provocan un desplazamiento de la $T_{g,PE}$ hacia temperaturas más altas disminuyendo así la diferencia de temperatura con la $T_{g,PP}$ y favoreciendo la miscibilidad entre fases.
4. Todos los copolímeros heterofásicos mejoran la resistencia al impacto con respecto al PP homopolímero. Siendo el copolímero PBE85 el que presenta el valor de resistencia más elevado de toda la serie, por presentar unos dominios de EPR con un menor valor de área promedio, así como una distribución de tamaños muy estrecha.
5. Se propone un modelo de estructura para este tipo de copolímeros heterofásicos en los que una serie de partículas de EPR se encuentran homogéneamente dispersas en una matriz de polipropileno isotáctico, ambas fases estarían compatibilizadas por segmentos cristalizables EP presentes en el interior de las partículas EPR.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. J. Areizaga, M. Cortázar, and J. Elorza, *Polímeros*. 2002, Madrid: Síntesis. 14-28 , 246-247.
2. APME. *Plastics – the Facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and and waste data.* 2013.
3. D. Nwabunma and T. Kyu, eds. *Poliolefin Blends*. 2008, Wiley: New Jersey.
4. R. Balart, J. López, and L. Sánchez, *Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros*, ed. Alcoy. 2001, Valencia.
5. M. A. Llorente and A. Horta, *Técnicas de caracterización de polímeros*, ed. UNED. 1991, Madrid.
6. W.D.Callister, P. Molera, and M. Anglada, *Materials science and engineering, an introduction*. 2000: Reverté. 482-484.
7. J. B. Soares and L. C. Simon, *Coordination polymerization. Handbook of Polymer Reaction Engineering.*, ed. T. Meyer and J. Keurentjes. 2005, Weinheim: Wiley-VCH.
8. J. B. Soares, T. McKenna, and C. P. Cheng, *Coordination polymerization. Polymer Reaction Engineering*, ed. J.M. Asua. 2007, Oxford: Blackwell.
9. J.M. Asua, *Polymer Reactor Engineering*. 2007: Blackwell Publisher.
10. Horta, A., *Macromoléculas*. Vol. II. 1991, Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia.
11. P.J. Flory, *Statistical mechanics of chain molecules*. 1969, New York: Wiley-Interscience.
12. D. del Duca and E.J. Moore, *End-use Properties, in polypropylene handbook*, ed. E.P.J. Moore. 1996, Munich.
13. D.W. van Krevelen and J.t. Nijenhuis, *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4ª ed. 1972: Elsevier.
14. *Applied polymer light microscopy*, ed. D.A Hemsley and E.A. Science. 1989, Londres y Nueva York.
15. Perkins, W.G., *Polymer toughness and impact resistance.* Polymer Engineering and Science, 1999. **39**(12): p. 2445-2460.
16. S. M. Ohlberg, J. Roth, and R.A.V. Raff, *Relationship between impact strength and spherulite growth in linear polyethylene.* J. Appl. Polym. Sci., 1959. **1**(1): p. 114-120.
17. C. F. Hammer, T. A. Koch, and J.F. Whitney, *Fine structure of acetal resins and its effect on mechanical properties.* J. Appl. Polym. Sci. **1**(2): p. 169-178.
18. Barish, L., *The study of cracking and fracturing of spherulitic isotactic polypropylene.* J. Appl. Polym. Sci., 1962. **6**(24): p. 617-623.
19. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*. Vol. 3. 1980: New York Academic Press. 363.
20. G. Kalay and M. Bevis, *Procesing abd physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene 2.* Journal of Polymer Science Part B, 1996. **35**(2): p. 265-291.
21. I. Coccorullo, R. Pantani, and G. Titomanlio, *Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates.* Polymer, 2003. **44**: p. 307-310.
22. P.Corradini, et al., *On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene.* Macromolecules, 1986. **19**: p. 2699-2703.
23. D. Ferrer-Balas, M.L. Maspoch, and A.B. Martínez, *Influence of the annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films.* Polymer, 2001. **42**(4): p. 1697-1705.

24. Z. Bartczak, A.S. Argon, and R.E. Cohen, *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers* Polymer, 1999. **40**: p. 2347.
25. J-I. Weon and H.-J. Sue, *Mechanical properties of talcand CaCO3-reinforced high-crystallinity polypropylene composites.* J. Mater. Sci., 2006. **41**: p. 2291-2300.
26. J.Z. Liang and R.K.Y. Li, *Rubber toughening in polypropylene: A review* J. Appl. Polym. Sci., 2000. **77**: p. 409-417.
27. D. Ferrer-Balas, *Tesis Doctoral: Aplicación del método de trabajo esencial de fractura al estudio de films de polipropileno y de copolímeros propileno-etileno en bloques.*, in *Departamento de Ingeniería de los materiales e ingeniería metalúrgica*. 2001, Universidad Politécnica de Cataluña: Barcelona.
28. E. Perez, R. Benavente, and A. Bello, *Crystallization behaviour of fractions of a copolymer of propene and 1-hexane.* Polymer, 1997. **38**(21): p. 5411-5418.
29. Galli, P., *The breaktroguh in catalisis and processes for olefin polimerization: innovative structures and a strategy in the materials area for the twenty-first century*. Prog. Polym. Sci., 1994. **19**: p. 959-974.
30. P. Doshev, G. Lohse, and S. Henning, *Phase interactions and structure evolution of heterophasic ethylene-propylene copolymers as a function of system composition.* J. Appl. Polym. Sci., 2006. **101**: p. 2825-2837.
31. Pires, M., R. Mauler, and A. Liberman, *Structural characterization of reactor blends of polypropylene and ethylene-propylene rubber*. J. Appl. Polym. Sci. , 2004. **92**: p. 2155-2162.
32. C. Hongjun, L. Xiaolie, and C. Xiangxu, *Structure and properties of impact copolymer polypropylene. II. Phase structure and crystalline morphology.* J. Appl. Polym. Sci., 1999. **71**: p. 103-113.
33. L. Rongbo and Z. Xiuquin, *New PP blends toughened by PP/poly(ethylene-co-propylene) in reactor alloy: Compositional and morphological influence on mechanical properties.* Polymer, 2009. **50**: p. 5124-5133.
34. Viville, P., D. Daoust, and A.M. Jonas, *Characterization of the molecular structure of two highly isotactic polypropylenes.* Polymer, 2001. **42**: p. 1933-1967.
35. Olabisi, O., *Handbook of Thermoplastics*, ed. O. Olabisi and M. Decker. 1997, New York.
36. I. Urdampilleta, A. Gonzalez, and J. Iruin, *Origins of product heterogeneity in the Spheripol high impact polypropylene process.* Ind. Eng. Chem. Res. , 2006. **45**: p. 4178-4187.
37. R. Li, X. Zhang, and Y. Zhao, *New polypropylene blends toughened by polypropylene/poly (ethylene-co-propylene) in-reactor alloy: compositional and morphological influence on mechanical properties.* Polymer, 2009. **50**: p. 5124-5133.
38. T. Keii and K. Soga. *Catalytic polimerization of olefins*. in *International symposium of future aspects of olefin polimerization*. 1986. Tokio, Japón: Elsevier.
39. G. Corbin and K.F. Lee, *Simplified Gas Phase Polypropylene Process Technology. DeWitt Petrochemical*. 1993: Houston, Texas.
40. Muñoz, F.R., *Catalizadores Ziegler-Natta, propiedades y aplicaciones,* ed. S. ULA. 2004.
41. G. Ertl and H. Knözinger, eds. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 1998, Wiley: New York.
42. W. Kaminsky, *Olefin polimerization catalyzed by metallocenes.* Catalysis, 2001. **46**: p. 90-152.

43. J.B. Soares and A.E. Hamielec, *Metallocene/aluminoxane catalysts for olefin polymerization. A review.* Polymer Reaction Engineering, 1995. **3**(2): p. 131-200.
44. W. Kaminsky, *New polymers by metallocene catalysis.* Macromolecular Chemistry and Physics, 1996. **197**(12): p. 3907-3945.
45. U. Sundararaj and C.W. Macosko, *Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization.* Macromolecules, 1995. **28**(8): p. 2647-2657.
46. A. J. Oshinski, H. Keskkula, and D.R. Paul, *The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends:1. Morphology.* Polymer 1996. **37**(22): p. 4891-4907.
47. K.C. Dao, *Rubber phase dispersion in polypropylene* Polymer, 1984. **25**(10): p. 1527-1533
48. C. Lotti, C.A. Correa, and S.V. Canevarolo, *Mechanical and morphological characterization of polypropylene toughened with olefinic elastomer.* Materials Research, 2000. **3**(2): p. 37-44.
49. S.M. Zebarjad, A. Lazzeri, and R.Bagheri, *Fracture mechanism under dynamic loading of elastomer-modified polypropylene.* Materials Letters, 2003. **57**: p. 2733-2741.
50. V. Delhaye, A.H. Clausen, and F. Moussy, *Influence of stress state and strain rate on the behaviour of a rubber particle reinforced polypropylene.* International Journal of Impact Engineering, 2011. **38**: p. 208-218.
51. M. Gahleitner , C. Tranninger , and P. Doshev, *Heterophasic copolymers of polypropylene: development, design priciples and future challenges.* Journal of Applied Polymer Science, 2013: p. 3029-3037.
52. I. Fortelný, *Tesis Doctoral: Phase structure formation and evolution in polymer blends*, in *Química macromolecular*. 2006, Academia de ciencias: Praga.
53. C. Grein, K. Bernreitner, and A. Hauer, *Impact modified isotatic polypropylene with controlled rubber intrinsic viscosities: some new aspects about morphology and fracture.* J. Appl. Polym. Sci., 2003. **87**: p. 1702-1712.
54. S. Shaw and R.P. Singh, *Studies on impact modification of polystyrene (PS) by ethylene–propylene–diene (EPDM) rubber and its graft copolymers. I. PS/EPDM and PS/EPDM-g-styrene blends.* J. Appl. Polym. Sci., 1990. **40**(5-6): p. 5-20.
55. O. W. Lundstedt and E.M. Bevilacqua, *Polystyrene-rubber blends.* J. Appl. Polym. Sci., 1957. **24**(106): p. 297.
56. Grellmann, W., *Deformation and fracture behaviour of polymers*, ed. S. Seidler. 2001, Verlag Berlin Heidelberg: Springer.
57. Kakugo, M., *Carbon-13NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ-titanium trichloride-diethylaluminum chloride.* Macromolecules, 1982. **15**: p. 1150.
58. H. N. Cheng and M. Kakugo, *Carbon-13 NMR analysis of compositional heterogeneity in ethylene-propylene copolymers.* Macromolecules, 1991. **24**: p. 1724-1726.
59. Soares, J.B.P. and A.E. Hamielec, *Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins.* Polymer, 1995. **36**(8): p. 1639-1654.
60. F. M. Mirabella, *Impact polypropylene copolymers: fractionation and structural characterization.* Polymer, 1993. **34**: p. 1729-1735.
61. Y. Chen and W. Chen, *Evolution of phase morphology of high impact polypropylene particles upon thermal treatment.* Eur. Polym. J., 2007. **43**: p. 2999-3008.

62. G-M. Kim, G.H. Michler, and M. Gahleitner, *Infuence of morphology on the toughening mechanisms of Polypropylene modified with core-shell particles derived from thermoplastic elastomers.* Polym. Adv. Technol, 1998. **9**: p. 709-715.
63. Zacur, R., G. Goizueta, and N. Capiati, *Dispersed phase morphology of impact PP copolymers. Effects of blend composition as determined by TREF*. Polym. Eng. Sci. , 2000. **40**(8): p. 1921-1930.
64. Z-Q. Fan, Y-Q. Zhang, and J.-T. Xu, *Structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-co-propylene)in-situ blends synthesized by spherical Ziegler-Natta catalyst.* Polymer, 2001. **42**: p. 5559-5566.
65. H. Cai, X. Luo, and D. Ma, *Structure and properties of impact copolymer polypropylene. I. Chain structure.* J. Appl. Polym. Sci., 1999. **71**: p. 93-101.
66. Heikens, D., N. Hoen, and W. Barentsen, J. Polym. Sci., 1978. **62**: p. 309-341.
67. F. Luo, C.Xu, and K. Wang, *Exploring temperature depence of the toughening behavior of β-nucleated impact polypropylene copolymer*. Polymer, 2012. **53**: p. 1783-1790.
68. C. Zhang, Y. Shangguan, and R. Chen, *Study on thermal behavior of impact polypropylene copolymer and its fractions.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **19**(3): p. 1560-1566.
69. Urdampilleta, I., et al., *Morphology of High Impact Polypropylene Particles.* Macromolecules, 2005. **38**: p. 2795-2801.
70. M. Kakugo, et al., Macromolecules, 1989. **22**: p. 3172-3177.
71. M. Kakugo, H. Sadatoshi, and M. Yokoyama, *Transmission electron microscopy of saturated rubber modified polymer systems.* Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 1986. **24**(4): p. 171-175.
72. J. Du, H. Niu, and J. Dong, *Nascent Phase Separation and Crystallization Kinetics of an iPP/PEOc Polymer Alloy Prepared on a Single Multicatalyst Reactor Granule.* Macromolecules, 2008. **41**: p. 1421-1429.
73. T. F. McKenna and J. B.P. Soares, *Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments.* Chemical Engineering Science, 2001. **56**(13): p. 3931-3949.
74. Chen Y, Chen W, and Yang DC, *Morphology of high impact polypropylene particles.* Polymer, 2006. **47**: p. 6808-6813.
75. Y. Zhou, H. Niu, and L. Kong, *Probing into the pristine basic morphology of high impact polypropylene particles.* Polymer, 2009. **50**: p. 4690–4695.
76. M. Matos, J. Sanchez, and M.C. Jiménez, *Propiedades mecánicas y comportamiento a fractura de un polipropileno homopolímero comparado con un copolímero de impacto grado comercial.* Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2005. **25**(2): p. 31-45.
77. C.B. Bucknall, *Toughened plastics*. 1977, London: Applied Science Publishers.
78. H. Tan, L. Li, and Z. Chen, *Phase morphology and impact toughness of impact polypropylene copolymer*. Polymer, 2005. **46**: p. 3522-3527.
79. B.Z. Jang, D.R. Uhlmann, and J.B.V. Sande, *The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene.* Polymer Engineering Science, 1985. **25**(10): p. 643-651.
80. F. C. Stehling, T. Huff, and C. S. Speed, *Structure and properties of rubber-modified polypropylene impact blends.* J. Appl. Polym. Sci., 1981. **26**(8): p. 2693-2711.
81. J. Jancar, A. DiAnselmo, and A.T. DiBenedetto, *Failure mechanics in elastomer toughened polypropylene* Polymer, 1993. **34**(8): p. 1684-1694.
82. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, and J.B.V. Sande, *Rubber-toughening in polypropylene.* J. Appl. Polym. Sci., 1985. **30**(6): p. 2485-2504.

83. C. C. Chen and J.L. White, *Compatibilizing agents in polymer blends: Interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties.* Polymer Engineering & Science, 1993. **33**(14): p. 923-930.
84. S. George, R. Joseph, and S. Thomas, *Blends of isotactic polypropylene and nitrile rubber: morphology, mechanical properties and compatibilization.* Polymer, 1995. **36**: p. 4405-4416.
85. J-H. Chen, J.-C. Zhong, and Y.-H. Cai, *Morphology and thermal properties in the binary blends of poly(propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene.* Polymer, 2007. **48**: p. 2946-2957.
86. Y.G. Liu, S.Q. Bo, and Y.J. Zhu, *Studies on the intermolecular structural heterogeneity of a polypropylene-ethylene random copolymer using preparative temperature rising elution fractionation.* Journal of Applied Polymer Science, 2005. **97**(1): p. 232-239.
87. Y. Feng and J.N. Hay, *The measurement of compositional heterogeneity in a polypropylene-ethylene block copolymer.* Polymer, 1998. **39**(26): p. 6723-6731.
88. Y. Liu, J. Xu, and Q. Dong, *Crystallization behavior of the blends of isotactic polypropylene and ethylene-propylene blocky copolymers.* Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009. **48**: p. 333-341.
89. K-H. Nitta, Y-W Shin, and H. Hashiguchi, *Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene-propylene copolymers.* Polymer, 2005. **46**: p. 965-975.
90. B. Fayolle, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu, *Temperature and molecular weight dependence of fracture behaviour of polypropylene films.* Polymer Testing, 2004. **23**: p. 939-947.
91. Y. Fan, C. Zhang, and Y. Xue, *Microstructure of two polypropylene homopolymers with improved impact properties.* Polymer, 2011. **52**: p. 557-563.
92. G. Serpe, J. Jarrin, and F. Dawans, *Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends.* Polymer Engineering & Science, 1990. **30**(9): p. 553-565.
93. W.M. Speri and G.R. Patrick, *Fiber reinforced rubber modified polypropylene.* Polymer Engineering & Science, 1975. **15**(9): p. 668-672.
94. G. Liu, X. Zhang, and C. Liu, *Morphology and Mechanical Properties of Binary Blends of Polypropylene with Statistical and Block Ethylene-Octene Copolymers.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**: p. 3591-3597.
95. P. Galli and J. C. Haylock, *Advances in Ziegler-Natta polymerization - unique polyolefin copolymers, alloys and blends made directly in the reactor.* Macromolecular Symposia, 1992. **63**(1): p. 19-54.
96. Z-S. Fu, Z-Q. Fan, and Y.-Q. Zhang, *Structure and morphology of polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in situ blends synthesized by spherical Ziegler–Natta catalyst.* Eur. Polym. J., 2003. **39**: p. 795-804.
97. E.H. Merz, G.C. Claver, and M.J. Baer, *Heterogeneous polymeric systems.* J. Polym. Sci., 1956. **2**: p. 325-341.
98. C.B. Bucknall and R.R. Smith, *Stress-whitening in high impact polystyrene.* Polymer, 1965. **6**: p. 437-446.
99. C.B. Bucknall, *Fracture and Failure of Multiphase Polymers and Polymer Composites*. Advances in Polymer Sciences, ed. J.D. Ferry. 1978.
100. S. Wu, *Impact fracture mecanisms in polymer blends: rubber-toughened nylon.* J. Polym. Sci. (Physics), 1983. **21**: p. 699-716.

101. S. Wu, *A generalized criterion for rubber toughening:the critical matrix ligament thickness.* J. Appl. Polym. Sci., 1988. **35**: p. 549-561.
102. R.A. Pearson and A.F. Yee, *Toughening mecanisms of elastomer modified epoxies.* J. Mater. Sci., 1986. **21**: p. 2475-2488.
103. L.Fasce, V. Pettarin, and C. Bernal, *Mechanical evaluation of propylene polymers under static and dynamic loading conditions.* Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**(11): p. 2681-2693.
104. J. Gamez-Perez, et al., *Determination of essential work of fracture in EPBC sheets obtained by different transformation process.* J. Mater. Sci., 2005. **40**: p. 1967-1974.
105. G.-M. Kim, et al., *Micromechanical deformation processes in toughened PP/PA/SEBS-g-MA blends prepared by reactive processing.* Acta Polymer, 1998. **49**: p. 88-95.
106. G.-M. Kim and G.H. Michler, *Micromechanical deformation processes in toughened and particle filled semicrystalline polymers. Part 2: Model representation for micromechanical deformation processes.* Polymer, 1998. **39**(23): p. 5699–5703.
107. M.A. Llorente and A. Horta, *Técnicas de Caracterización de Polímeros*. 1991: UNED. Facultad de Ciencias.
108. J. C. Randall, *Polymer sequence determination-carbon-13 NMR method.* Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1989: p. 201.
109. M. Kakugo, *Carbon-13NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ-titanium trichloride-diethylaluminum chloride.* Macromolecules, 1982. **15**: p. 1150.
110. H. Zhu, R. Graf, and G. Hou, *Solid-State NMR characterization of the multiphase structure of polypropylene in-reactor alloy.* Macromol. Chem. Phys., 2010. **111**: p. 1157-1166.
111. Schmidt-Rohr, K., J. Claus, and H.W. Spiess, *Correlation of structure, mobility and morphological information in heterogeneous polymer materials by two-dimensional Wideline-Separation NMR Spectrocopy.* Macromolecules, 1992. **25**: p. 3273-3277.
112. Schmidt-Rohr, K. and H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and polymers*. 1994: Academic Press.
113. L. Verdurmen-Noel, L.Baldo, and S. Bremmers, *SEC-FTIR characterization of semi-crystalline HDPE and PP* Polymer, 2001. **42**: p. 5523-5529.
114. J.B.P. Soares and A.E. Hamielec, *Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins.* Polymer, 1995. **36**(8): p. 1639-1654.
115. J.Xu and L. Feng, *Aplication of temperature rising elution fractionation in polyolefins.* European Polymer Journal, 2000. **36**: p. 867-878.
116. Monrabal, B., *Temperature Rising Elution Fractionation and Crystallization Analysis Fractionation*, in *Enciclopedia of Analytical Chemistry*. 2000, John Wiley and sons. p. 8074–8094.
117. Virkkunen, V., P. Laari, and P. Pitkänen, *Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Z-N catalyst. Fractionation of polypropylene.* Polymer, 2004. **45**: p. 3091-3098.
118. Lodefier, P., A.M. Jonas, and R. Legras, *Chemical heterogeneity of poly(ethylene terephthalate) as revealed by temperature rising elution fractionation and its influence on polymer thermal behavior: A comparison with poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate).* Macromolecules, 1999. **32**: p. 7135-7139.
119. N. Aust, M. Gahleitner, and K. Reichelt, *Optimization of run parameters of temperature-rising elution fractionation with the aid of a factorial design experiment.* Polymer Testing, 2006. **25**: p. 896-903.

120. V. Virkkunen, P. Laari, and P. Pitkänen, *Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Z-N catalyst. Fractionation of polypropylene.* Polymer, 2004. **45**: p. 3091-3098.
121. J. Brandrup and E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, ed. 3ª. 1989: Wiley New York.
122. I. Carrascal, J. A. Casado, and J. A. Polanco, *Aplicación del análisis dinamomecánico a la determinación de las condiciones críticas de fatiga de materiales poliméricos* Anales de mecánica de la fractura, 2008. **1**.
123. K.P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis, A practical introduction*. 1999: CRC Press. 2,61-66.
124. L.E. Nielsen and R.F. Landel, *Mechanical properties of polymers and composites*, ed. M. Dekker. 1994, New York.
125. H-G. Elias, *Macromolecules*. Vol. 4: Applications for polymers 2009: Wiley-VCH.
126. I.M. Ward and J. Sweeney, *An introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymers*. 2004: Wiley.
127. Velasco, J.I., *Tesis Doctoral. Fractura de compuestos de polipropileno-talco.*, in *Departamento de ciencias de los materiales e ingeniería metalúrgica*. 1996, Universidad Politécnica de Cataluña: Barcelona.
128. Monrabal, B. and P. del Hierro, *Characterization of polypropylene–polyethylene blends by temperature rising elution and crystallization analysis fractionation.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011. **399**: p. 1557–1561.
129. Y. Li, J-T. Xu, and Q. Dong, *Effect of microstructure of EPR on crystallization and morphology of PP/EPR blends.* Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2008. **47**: p. 1242-1249.
130. P. Maiti, J. Chatterjee, and D. Rana, *Melting and crystallization behaviour of poly(vinylidene fluoride) samples in its blends with some polyacrylates, poly(vinyl esters) and poly(aryl ether ether ketone).* Polymer, 1993. **34**: p. 4273-4279.
131. K. Mai, S. Zhang, and H. Zeng, *Nonisothermal crystallization of poly(phenylene sulfide) in presence of molten state of crystalline polyamide 6.* Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**: p. 3033-3039.
132. T. Miyoshi, A. Mamun, and W. Hu, *Molecular ordering and molecular dynamics in isotactic-polypropylene characterized by solid state NMR.* J. Phys. Chem. B, 2010. **114**: p. 92-100.
133. A. Aoki and T. Asakura, *Solid State NMR of Polymers*. 1998, Elsevier. p. 415-444.
134. L. Botha and A.J. van Reenen, *The effect of in-process ethylene incorporation on the evolution of particle morphology and molecular characteristics of commercial heterophasic ethylene-propylene copolymers (HEPCs).* Eur. Polym. J., 2013. **49**: p. 2202-2213.
135. Han, O.H., *Characterization of drawn polyethylene by solid state ^{13}C magic angle spining NMR.* Journal of the Korean Magnetic Resonance Society 1998. **2**(1): p. 24-32.
136. ZS. Fu, ZQ. Fan, and YQ. Zhang, *Structure and morphology of polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in situ blends synthesized by spherical Ziegler–Natta catalyst.* Eur. Polym. J., 2003. **39**: p. 795-804.
137. Z. Petrovic, J. Budinski-Simendic , and V. Divjakovic, *Effect of addition of polyethylene on properties of polypropylene/ethylene-propylene rubber blends.* Journal of Applied Polymer Science, 1996. **59**: p. 301-310.
138. C. Zhang, Y. Shangguan, and R. Chen, *Morphology, microstructure and compatibility of impact polypropylene copolymer.* Polymer, 2010. **51**: p. 4969-4977.
139. Ito, J., K. Mitani, and Y. Mizutani, J. Appl. Polym. Sci. , 1992. **46**: p. 1235-1243.

140. Caballero, M.J., I. Suarez, and B. Coto, *Synthesis and Characterization of Ethylene/Propylene Copolymers in the Whole Composition Range.* Macromol. Symp., 2007. **257**: p. 122-130.
141. Matos, M., J. Sanchez, and M.C. Jiménez, *Propiedades mecánicas y comportamiento a fractura de un polipropileno homopolímero comparado con un copolímero de impacto grado comercial.* Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2005. **25(**2): p. 31-45.
142. R. García, B. Coto, MT. Expósito, I. Suarez, A. Fernández, S. Caveda, *Molecular characterization of polypropylene heterophasic copolymers by fractionation techniques.* Macromolecular Research, 2011. **19**(8): p. 778-788.
143. Soares, J.B.P. and A.E. Hamielec, *Kinetics of propylene polymerization with a non-supported heterogeneous Ziegler-Natta catalyst—effect of hydrogen on rate of polymerization, stereoregularity, and molecular weight distribution* Polymer, 1996. **37**(20): p. 4607-4614
144. J. Xu, LX. Feng , and SL. Yang Eur. Polym. J., 1998. **34(**3-4): p. 431-434.
145. Kioka, M., H. Makio, and A. Mizuno, *Tacticity distribution of polypropylene prepared by magnesium chloride-supported titanium catalyst.* Polymer, 1994. **35(**3): p. 580-583.
146. Z. Horvath, I.E.Sajo, and K. Stoll, *The effect of molecular mass on the crystallization tendency and supermolecular structure of the polymorphic modifications of isotactic polypropylene.* . Express Polym. Lett., 2010. **4** (2): p. 101-114.
147. Randall, J.C., *Polymer sequence determination-carbon-13 NMR method.* J. Macromol. Sci., Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1989. **29**: p. 201-307.
148. Q. Zheng, Y. Shangguan, and S. Yan, *Structure, Morphology and non-isothermal Crystallization Behaviour of Polypropylene Catalloys.* Polymer, 2005. **46**: p. 3163-3174.
149. H. Cai, X. Luo, and X. Chen, *Structure and properties of impact copolymer polypropylene. II. Phase structure and crystalline morphology*. J. Appl. Polym. Sci., 1999. **71**: p. 103-113.
150. P. Doshev, R. Lach, and G. Lohse, *Fracture characteristics and deformation behavior of heterophasic ethylene–propylene copolymers as a function of the dispersed phase composition.* Polymer, 2005. **46**: p. 9411-9422.
151. Z-Z. Yu, Y-C. Ou, and Z-N. Qi, *Toughening of Nylon 6 with a Maleated Core-Shell Impact Modifier.* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1998. **36**: p. 1987-1994.
152. S. Caveda, *Tesis Doctoral: Copolímeros y terpolímeros de polipropileno. Influencia de la estructura molecular, las condiciones de cristalización y la adición de un β-nucleante en las propiedades macroscópicas.* 2012, Universidad Rey Juan Carlos y Consejo Superior de Investigaciones científicas: Madrid.
153. J.U. Starke, G.H. Michler, and W. Grellmann, *Fracture toughness of polypropylene copolymers: influence of interparticle distance and temperature.* Polymer, 1998. **39**(1): p. 75-82.
154. D.Arencón, *Tesis Doctoral: Efectos de la incoporación de polietilentereftalato sobre la estructura y propiedades mecánicas de materiales compuestos polipropileno-vidrio.* , in *Departamento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica*. 2002, Universidad Politécnica de Cataluña: Barcelona.

155. A. van der Wal, A.J.J. Verheul, and R.J. Gaymans, *Polypropylene–rubber blends: 4. The effect of the rubber particle size on the fracture behaviour at low and high test speed.* Polymer, 1999. **40**: p. 6057-6065.
156. Fujiyama, M., *Polypropylene: An A-Z reference*, ed. J. Karger-Kocsis. 1999: Kluwer Publishers.