

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

**Curso académico 2010/11
Trabajo de Fin de Carrera**

PROPIEDADES MOLECULARES, FÍSICAS Y MORFOLÓGICAS EN MEZCLAS FÍSICAS DE POLIPROPILENO CON BAJOS CONTENIDOS DE ELASTÓMERO

**Autora: Ioana Raluca Nicolae Nicolau
Directores: M. Teresa Expósito Espinosa
Rafael A. García Muñoz
Colaboradora: Almudena Fernández Fernández**

El presente trabajo de investigación “*Propiedades moleculares, físicas y morfológicas en mezclas físicas de polipropileno con bajos contenidos de elastómero*” constituye la Memoria que presenta Dña. Ioana Raluca Nicolae Nicolau como Trabajo Fin de Carrera y que ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de los profesores M^a Teresa Expósito Espinosa y Rafael A. García Muñoz.

Y para que conste, firmamos el presente certificado, en Móstoles a 29 de Junio de 2011.

M^a TERESA EXPÓSITO ESPINOSA

RAFAEL A. GARCÍA MUÑOZ

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer su dedicación y apoyo a Teresa Expósito y Rafael García. Así mismo gracias Teresa por enseñarme e involucrarte tanto con este proyecto.

Igualmente quiero agradecer la ayuda, apoyo y disposición de Almudena Fernández y al personal que trabaja en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros de Repsol, así como a Inma, Montaña, Laura, Carol y Eli.

A todos los profesores de la Universidad Rey Juan Carlos por aportarme sus conocimientos, enseñarme a desenvolverme por mi misma y a tener la capacidad suficiente para solucionar los problemas que surjan en el mundo profesional, sin ellos no hubiese sido posible mi formación como Ingeniero Químico.

A mis amigos, que han permanecido a mi lado desde el primer día de carrera y me han ayudado en todo cuanto les ha sido posible. No olvidaré los grandes momentos que hemos pasado juntos, pero vendrán muchos más, seguro.

A Juan, por enseñarme a ver la vida de otra manera, a tener unos objetivos claros. Por tu amor, comprensión y enorme paciencia. Gracias por formar parte de mi vida.

A mis padres, por ser mi gran familia, por conseguir que nunca me faltase nada. Y ante todo por enseñarme a ser como soy, por demostrar que cuando uno lo desea puede alzarse desde lo más profundo y renacer. Todo lo que he conseguido y conseguiré a lo largo de mi vida tendrá su base en vosotros.

Y, finalmente, a mi abuelo, por ser esa luz en el camino cuando piensas que no puedes más. Nunca te olvidaré.

ÍNDICE

ÍNDICE

RESUMEN.....	v
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. LOS POLÍMEROS	2
1.2. HOMOPOLÍMERO DE PROPILENO	4
1.2.1. Conformaciones estereoespecíficas.....	4
1.2.2. Polimorfismo del polipropileno isotáctico	5
1.2.3. Distribución de pesos moleculares	5
1.2.4. Cristalinidad	7
1.2.5. Temperatura de la transición vítrea	7
1.2.6. Aplicaciones del homopolímero de propileno.....	8
1.3. COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO.....	9
1.3.1. Copolímeros al azar de propileno.....	9
1.3.2. Cauchos EPR (Ethylene-Propylene Rubber).....	10
1.3.3. Copolímeros bloque de polipropileno o copolímeros heterofásicos de polipropileno	10
1.3.4. Procesos industriales de producción de copolímeros heterofásicos de polipropileno	11
1.3.5. Propiedades de los copolímeros heterofásicos de polipropileno	12
1.3.5.1. <i>Cristalinidad</i>	12
1.3.5.2. <i>Temperatura de transición vítrea</i>	13
1.3.5.3. <i>Resistencia al impacto y rigidez</i>	13
1.3.5.4. <i>Aplicaciones de los copolímeros heterofásicos de polipropileno</i>	14
OBJETIVOS.....	16
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	18
2.1. MATERIALES.....	18
2.2. SÍNTESIS DE LAS MEZCLAS.....	18
2.3. ACONDICIONAMIENTO DEL PRODUCTO	19
2.4. CARACTERIZACIÓN	20
2.4.1. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)	20
2.4.2. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	20
2.4.3. Fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF)	22
2.4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	23
2.4.5. Difracción de rayos X (DRX)	24
2.4.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
2.4.7. Análisis térmico dinámomecánico (DMTA).....	25

2.4.8. Análisis del comportamiento esfuerzo-deformación mecánica.....	27
2.4.8.1. <i>Ensayo de tracción</i>	27
2.4.8.2. <i>Ensayo de flexión</i>	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
3.1. MORFOLOGÍA DE LAS MEZCLAS	30
3.2. PROPIEDADES MOLECULARES DE LAS MEZCLAS	33
3.2.1. Determinación del contenido de comonomero.....	33
3.2.2. Determinación del peso molecular y su distribución	35
3.2.3. Distribución de la composición química de las mezclas.....	36
3.3. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS	38
3.3.1. Comportamiento en la fusión y cristalización	38
3.3.2. Cristalinidad y orientación de la fase cristalina.....	40
3.3.3. La transición vítrea.....	41
3.4. COMPORTAMIENTO DINAMO-MECÁNICO DE LAS MEZCLAS	42
3.4.1. Energía de activación en procesos de relajación subvítrea.....	45
3.5. COMPORTAMIENTO ESFUERZO-DEFORMACIÓN MECÁNICA DE LAS MEZCLAS	47
4. CONCLUSIONES	52
BIBLIOGRAFÍA	55

RESUMEN

RESUMEN

El polipropileno isotáctico (iPP) es uno de los termoplásticos más utilizados por el balance que presenta entre las propiedades físicas y mecánicas. En el iPP se combinan excelentes características como una baja densidad, alta resistencia y dureza, y una alta temperatura de fusión, las cuales ofrecen una gran versatilidad tanto en propiedades como en aplicaciones. No obstante, presenta una temperatura de transición vítrea relativamente alta (en torno a 0 °C) lo que produce que, a bajas temperaturas, sea un material frágil. Esta sensibilidad se puede corregir bien mediante la adición de diferentes comonómeros al polipropileno (PP), tales como el etileno, o bien la adición de macromoléculas elastómeras para obtener los llamados copolímeros de polipropileno al azar y heterofásicos (también llamados de alto impacto), respectivamente.

Este proyecto surge a partir de una tesis que se está desarrollando actualmente, en la cual se están estudiando diversos PP heterofásicos comerciales. Para explicar las propiedades de dichos PP heterofásicos se vio la necesidad de investigar la relación entre las diversas componentes de las mezclas, ya que en función de dichas interrelaciones, las propiedades del polímero varían. Para ello se decidió sintetizar mezclas binarias de los dos componentes mayoritarios y determinar sus propiedades morfológicas, moleculares y físicas. Dicho sistema es el que se ha investigado en este proyecto, el cual consiste en mezclas físicas de iPP con diferentes contenidos de un elastómero de etileno/propileno (EPR). Estas mezclas binarias se han sintetizado a escala de laboratorio mezclando en disolución los dos componentes (iPP y EPR) y posteriormente precipitando y purificando el polímero sintetizado.

Dado que este proyecto es la base de otros trabajos de investigación, ha sido necesario caracterizar en profundidad los copolímeros sintetizados. Para lo cual se ha realizado un estudio de la morfología de estas mezclas, del contenido de comonómero y su distribución en las mezclas de iPP y de los pesos moleculares y su distribución. Además, también se han evaluado las propiedades térmicas y las reflexiones cristalinas del componente cristalino, y el comportamiento mecano-dinámico asociado a las partes amorfas de las mezclas. Por último, se han llevado a cabo las propiedades mecánicas de las mezclas.

De esta forma ha sido posible relacionar las propiedades morfológicas y aquellas inherentes a la microestructura con las propiedades macroscópicas tales como las térmicas y las mecánicas.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LOS POLÍMEROS

Bajo el nombre de polímeros se engloba una extensa variedad de materiales macromoleculares, tanto naturales como sintéticos. Actualmente, la mayor parte de las actividades de la vida cotidiana dependen esencialmente del empleo de materiales constituidos de polímeros tales como el papel, el caucho, la madera, la seda, el almidón, la lana y una gran diversidad de fibras sintéticas, lacas, plásticos, recubrimientos, pinturas, barnices, resinas, adhesivos y gomas.

La palabra polímero deriva de las palabras griegas *poli* y *meros*, que significan muchos y partes respectivamente. A menudo, se define como polímero aquel material de alto peso molecular formado por la unión covalente de unidades moleculares llamadas monómeros. Cada una de estas unidades puede estar conectada de diversas maneras formando en función de dicha conexión polímeros lineales, ramificados o entrecruzados (figura 1.1).

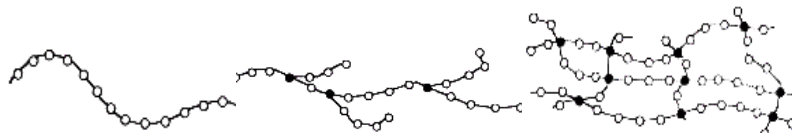


Figura 1.1. Estructura lineal, ramificada y entrecruzada de un polímero respectivamente.

Los polímeros se clasifican según su estado de orden en amorfos y semicristalinos. El estado de orden exhibido viene determinado por la conformación que adquieren los segmentos de la cadena, obteniéndose como resultado dos conformaciones extremas: ovillo y cadena extendida (figura 1.2). Así, los polímeros amorfos están constituidos por cadenas en forma de ovillo distribuidas al azar e interpenetradas unas con otras. Por otra parte, los polímeros semicristalinos están constituidos tanto por regiones amorfas como por regiones en las cuales las cadenas poliméricas se orientan en una dirección preferencial, siguiendo un modo cristalográfico para dar origen a los llamados cristales poliméricos [Areizaga J. y col., 2002].

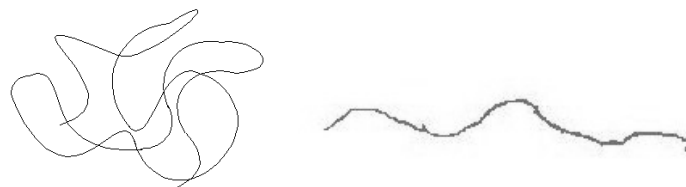


Figura 1.2. Forma ovillada (izquierda) y estirada (derecha) de una cadena de polímero.

Así mismo, según las propiedades físicas que presente un polímero, puede definirse como termoplástico, elastómero o termoestable. Los termoplásticos son polímeros que al fundirse mantienen sus propiedades iniciales sin degradarse, de modo que pueden moldearse y reutilizarse de formas sucesivas. Polímeros termoplásticos son, por ejemplo, el polietileno, polipropileno, policloruro de

vinilo, poliamidas, poliuretanos, ... Los polímeros elastómeros poseen cadenas ligeramente entrecruzadas, con mucha libertad de movimiento, es decir, flexibilidad, de tal modo que permiten deformaciones elásticas recuperando la forma original cuando cesa la tensión. Como ejemplos de polímeros elastómeros se encuentran los cauchos naturales y sintéticos, el caucho nitrilo, el caucho estireno-butadieno, el polibutadieno, ... En lo referente a los polímeros termoestables, son duros y rígidos, incluso a temperaturas elevadas, y no funden por efecto del calor, sino que se degradan. Este comportamiento se debe a que las cadenas contienen múltiples reticulaciones, formando una red que restringe el movimiento de los segmentos moleculares. Ejemplos de polímeros termoestables son las resinas poliéster, las resinas viniléster, las epoxi y las fenólicas.

Los polímeros tienen un impacto tan profundo en la sociedad que actualmente sería imposible su existencia sin la contribución de éstos. De modo que el mercado de polímeros o plásticos aumenta cada año gracias a factores como sus precios competitivos, y a veces inferiores a los productos naturales, y el hecho de que el petróleo ofrece una mayor disponibilidad de materiales sintéticos que otras fuentes naturales.

Los materiales poliméricos han sustituido parcial, y a veces totalmente, a muchos materiales naturales como la madera, el algodón, el papel, el acero y el cemento. Y por ello estos polímeros se pueden encontrar en aplicaciones tan diversas que van desde una simple bolsa de supermercado a un implante biomédico.

Entre las diferentes familias de polímeros, destacan por su volumen de producción las poliolefinas, las cuales están consideradas como polímeros *commodities*. Las poliolefinas son los polímeros de adición que se preparan a partir de alquenos alifáticos, siendo su fuente principal el petróleo y el gas natural, a través de una serie de transformaciones. Dentro de las poliolefinas, los polímeros más importantes son el polietileno y el polipropileno.

El polietileno es el polímero de mayor volumen de producción de todos los materiales sintéticos. Existen dos variedades comerciales principalmente, el polietileno de alta densidad (PEAD) y el polietileno de baja densidad (PEBD). Ambos grados de polietileno difieren principalmente en el grado de cristalinidad que cada uno de ellos puede alcanzar.

En cuanto al polipropileno, se encuentra entre los tres productos poliméricos más vendidos, junto con el polietileno y el PVC. Es uno de los termoplásticos más utilizados no solo por su balance entre las propiedades físicas y mecánicas, sino también por su grado ecológico en cuanto a reciclabilidad y por su bajo coste de producción. En el polipropileno se combinan excelentemente características como una baja densidad, una alta resistencia y dureza, y una alta temperatura de fusión, las cuales ofrecen una gran versatilidad tanto en propiedades como aplicaciones. Debido a estas propiedades el polipropileno se ha posicionado entre uno de los materiales más empleados de la industria manufacturera, desplazando a otros materiales tales como el vidrio, los metales, la madera, e incluso

otros polímeros de alta demanda como el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y el policloruro de vinilo (PVC) [Clive M. y col., 1998].

1.2. HOMOPOLÍMERO DE PROPILENO

El polipropileno es un homopolímero sintético, termoplástico y lineal, obtenido mediante la reacción de polimerización del monómero propileno empleando catalizadores Ziegler-Natta (Z-N) o metalocenos, como se indica en la figura 1.3.

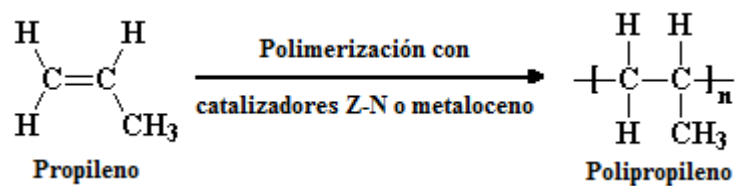


Figura 1.3. Polimerización del polipropileno.

1.2.1. Conformaciones estereoespecíficas

Dependiendo de la simetría del catalizador organometálico la molécula de monómero de propileno se puede insertar en la cadena polimérica con una determinada orientación. Así, teniendo en cuenta la orientación del grupo metilo en la cadena, se tienen tres tipos de conformaciones regioregulares: [Clive M. y col., 1998]

- Atáctico: los grupos metilo tienen una orientación aleatoria en las cadenas.

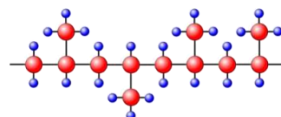


Figura 1.4. Polipropileno atáctico.

- Sindiotáctico: en este caso, los grupos metilo poseen una disposición alternante en la cadena.

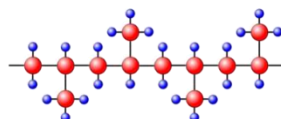


Figura 1.5. Polipropileno sindiotáctico.

- Isotáctico: todos los grupos metilo están dispuestos en la misma posición y a igual distancia unos de otros.

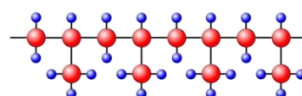


Figura 1.6. Polipropileno isotáctico.

1.2.2. Polimorfismo del polipropileno isotáctico

En algunos casos, las cadenas de un mismo polímero pueden adoptar conformaciones diferentes, originando distintas formas de empaquetamiento cristalino, lo que se conoce como polimorfismo. En el caso del polipropileno isotáctico (iPP) existen cuatro conformaciones espaciales posibles, que dan lugar a cuatro fases cristalinas:

- Monoclínica (α -PP): es la forma más común del polipropileno isotáctico, en condiciones normales de cristalización desde fundido o disolución. Esta estructura cristalina se organiza en microestructuras lamelares de tal forma que las lamelas se organizan en un patrón denominado entramado cruzado [Thomann R. y col., 1996].

- Hexagonal (β -PP): las lamelas se organizan de forma radial, sin mostrar tendencia a formar entramado cruzado. Su formación compite con la fase α , más estable, por lo que sólo se produce en condiciones isoterma en un rango de temperaturas de 120-130 °C, y en condiciones de cristalización no isoterma sólo se produce si se da un enfriamiento brusco combinado con cizalla [Trotignon J.P. y col., 1987] o bien por la presencia de agentes nucleantes [Binsbergen F.L., 1968; Varga J., 1995]. La conversión de β -PP en α -PP es posible bien a través de la fusión de la fase β por encima de los 140 °C y posterior recristalización [Varga J., 1995] o bien por acción de altas deformaciones de origen mecánico a temperaturas inferiores [Karger-Kocsis J., 1996].

- Triclínica (γ -PP): es la forma menos común de cristalización del polipropileno. Su estructura cristalina se corresponde con una disposición ortorrómbica con lamelas cruzadas no paralelas [Meille S.V. y col., 1989]. Por su similitud con la celda cristalina del α -PP hace que esta fase actúe como agente nucleante del α -PP, por lo que es muy difícil obtener de forma aislada γ -PP. Esta fase se transforma por calentamiento en α -PP.

- Mesomórfica o esméctica (sm-PP): representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y el cristalino. Esta fase posee una estructura hexagonal aunque mantiene la conformación helicoidal característica de la fase α -PP [Coccorullo I. y col., 2003]. Esta fase aparece cuando se enfría bruscamente el iPP. Y se transforma en α -PP si se somete a proceso de recocido con temperaturas entre 70-80 °C [Corradini P. y col., 1986; Vittoria V., 1989; Ferrer-Balas D. y col., 2001].

1.2.3. Distribución de pesos moleculares

Una de las características de los polímeros es que sus cadenas no tienen todas ellas la misma longitud, es decir, existe una dispersión de longitudes de cadena. Es por ello, que el peso molecular de un polímero se mide en un intervalo más o menos ancho, es decir, en una distribución que comprende grupos de cadenas con diferentes pesos moleculares. Para definir la mayor o menor anchura de la distribución de pesos moleculares se suele utilizar el término *índice de polidispersidad*, cuanto mayor

es este índice mayor dispersión de pesos moleculares, y cuanto menor es, los pesos moleculares son más próximos y la dispersión es menor.

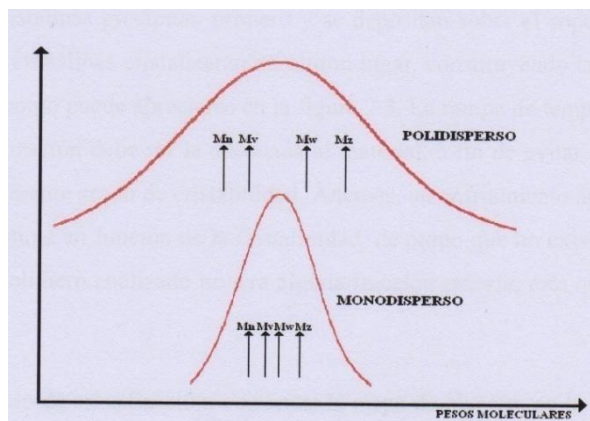


Figura 1.7. Dispersión de pesos moleculares: la representación superior tiene índice de polidispersidad alto y la representación inferior índice de polidispersidad bajo.

Latado y colaboradores observaron que el aumento de peso molecular tenía consecuencias sobre las propiedades mecánicas de los polímeros, produciendo una mejora en la resistencia al impacto. Siendo esta mejora debida a que las moléculas de mayor longitud presentan un mayor número de entrecruzamientos que favorecen la capacidad para disipar energía [Latado A. y col., 2001]. Por otra parte, cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice de fluidez. El índice de fluidez da una idea del peso molecular promedio que presenta un polímero, ya que son dos parámetros inversamente proporcionales. Así, una distribución de pesos moleculares ancha implica mayor ductilidad y fluencia, y como consecuencia el polímero podrá moldearse por inyección; mientras que si la distribución es estrecha, el polímero deberá ser moldeado por extrusión [Clive M. y col., 1998]. En la tabla 1.1 se muestra la variación de algunas propiedades físico-químicas del homopolímero propileno con el peso molecular.

Tabla 1.1. Variación de las propiedades del polipropileno homopolímero con el peso molecular [Clive M. y col., 1998].

Propiedad	Aumento del peso molecular
Resistencia al impacto	Aumenta
Elasticidad	Aumenta
Resistencia	Disminuye
Resistencia al fundido	Aumenta
Temperatura de deformación térmica	Disminuye
Temperatura de cristalización	Disminuye
Solubilidad	Disminuye
Claridad	Disminuye

1.2.4. Cristalinidad

En los polímeros sólidos, se debe distinguir entre estado cristalino y estado amorfo. El primero se caracteriza por una disposición espacial ordenada y regular de las cadenas poliméricas que componen el sólido, mientras que, en el segundo, estas cadenas se encuentran dispuestas de forma desordenada.

Para el caso del homopolímero de propileno, la conformación atáctica presenta una estructura sin orden alguno, por lo que las cadenas no pueden cristalizar, y como consecuencia éstas se encuentran en un estado amorfo. Sin embargo, al aumentar la tacticidad en el polipropileno, conformaciones sindiotáctica e isotáctica, las cadenas adquieren una estructura regular, y por ello cristalizan.

En realidad, el estado sólido en ambas conformaciones es semicristalino, es decir, existe cierto grado de cristalinidad y cierto grado de desorden o fase amorfa [Clive M. y col., 1998]. En la tabla 1.2 se muestran como varían las propiedades del homopolímero de propileno con el grado de tacticidad.

Tabla 1.2. Variación de las propiedades del polipropileno homopolímero con la tacticidad [Clive M. y col., 1998].

Propiedad	Aumento de la tacticidad
Rigidez	Aumenta
Módulo de flexión	Aumenta
Resistencia al impacto	Decrece
Elasticidad	Decrece
Temperatura de deformación térmica	Aumenta
Temperatura de fusión	Aumenta
Temperatura de cristalización	Aumenta

La cristalinidad influye directamente en el punto de fusión del polímero ya que cuanto mayor sea el tamaño de los cristales, mayor es la temperatura que se requiere para fundirlos. Así mismo, cuanto mayor sea el número de cristales más intenso es el pico de la fusión. Por otra parte, cuanto mayor es la temperatura de fusión de un determinado polipropileno, éste presentará un comportamiento más rígido, mayor resistencia a la tracción y mayor resistencia al impacto a temperatura ambiente [Clive M. y col., 1998]. En cambio, a medida que se disminuye la cristalinidad, el índice de fluidez y la capacidad de estiramiento del homopolímero de propileno son mayores.

1.2.5. Temperatura de la transición vítrea

La transición vítrea está relacionada con el volumen libre del polímero. Así, la temperatura de la transición vítrea (T_g) representa el momento en el cual el polímero deja de ser rígido y comienza a ablandarse. De este modo, a temperaturas por debajo de la T_g el polímero vitrifica y se vuelve frágil, ya que el volumen libre de las cadenas se encuentra restringido y sólo pueden darse vibraciones de

baja amplitud hasta que el polímero vitrifica y cesa todo movimiento en las cadenas. Sin embargo, cuando el polímero se encuentra por encima de su T_g , los átomos y segmentos de las cadenas vibran y se mueven, lo que conduce a un aumento del volumen libre.

La T_g es uno de los parámetros más importantes desde el punto de vista de las aplicaciones, ya que la temperatura de uso de un determinado polímero se encuentra comprendida entre dicha temperatura y su temperatura de fusión. En el caso del homopolímero de propileno, éste presenta una T_g relativamente alta (entorno a los 0 °C) lo que hace que sea un material bastante frágil a bajas temperaturas [Clive M. y col., 1998]. Este hecho reduce en gran medida las aplicaciones del homopolímero, sobre todo en aquellas en las que se requieran temperaturas de uso relativamente bajas.

1.2.6. Aplicaciones del homopolímero de propileno

Es uno de los termoplásticos más ligeros, su densidad está comprendida entre 0,85 y 0,95 g/cm³, en función de su conformación específica. Es más rígido que otras poliolefinas, es decir, posee mayor cristalinidad, lo que hace que tenga la mayor temperatura de fusión de los termoplásticos (160 -170 °C), ello implica que su resistencia al calor es mucho mayor que la de otros polímeros. Igualmente, posee gran resistencia a compuestos químicos, incluyendo casi todos los disolventes orgánicos excepto los que son muy oxidantes. Se disuelve en compuestos clorados o halogenados y en hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Es procesable por todos los métodos industriales (inyección, extrusión,...) e igualmente resulta fácil de reciclar [Clive M. y col., 1998]. En las tablas 1.3 y 1.4 se muestran algunas de las propiedades tanto térmicas como mecánicas, respectivamente, que presenta el homopolímero propileno.

Tabla 1.3. Propiedades térmicas del homopolímero de propileno [Nicholson J.W., 2006; Biron M., 1998].

Propiedades térmicas	
Temperatura de fusión (°C)	160-170
Temperatura de degradación (°C)	286
Temperatura máxima de uso continuo (°C)	100
Temperatura de transición vítrea (°C)	-10

Tabla 1.4. Propiedades mecánicas del homopolímero de propileno [Nicholson J.W., 2006; Biron M., 1998].

Propiedades mecánicas	
Módulo elástico en tracción (GPa)	1,1 a 1,6
Alargamiento de rotura en tracción (%)	100-600
Carga de rotura en tracción (MPa)	31 a 42
Módulo de flexión (GPa)	1,19 a 1,75

Teniendo en cuenta las propiedades físicas de los homopolímeros de propileno, los sectores más importantes en los que están centradas sus aplicaciones son: la industria del automóvil (parachoques, bandas de protección, asientos, volantes,...), y uso doméstico (envases y contenedores, muebles, juguetes, tapas, cordeles, alfombras, hilos, tapices, sacos...).

Por último, indicar que la principal limitación del homopolímero de propileno es su sensibilidad a la presencia de entallas, especialmente a bajas temperaturas y/o sollicitaciones de impacto, lo que conlleva a una baja tenacidad de fractura. Esto se debe a su relativamente elevada temperatura de transición vítrea, $T_g \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, esta sensibilidad se puede corregir bien mediante la adición de diferentes comonómeros al propileno, tales como el etileno, o bien la adición de macromoléculas elastómeras para obtener los llamados copolímeros de polipropileno al azar o heterofásicos (también llamados de alto impacto), respectivamente.

1.3. COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO

Debido a que la transición dúctil-frágil en el PP ocurre a temperaturas cercanas a la ambiental, este material presenta como desventaja un comportamiento intrínsecamente frágil bajo cargas de impacto, especialmente a temperaturas bajas y a velocidades de deformación elevadas, lo que limita el número de aplicaciones en las que se puede utilizar [Doshev P. y col., 2006]. Para ello, y con objeto de mejorar la tenacidad del PP se suele adicionar un refuerzo elastomérico, por mezcla o por copolimerización, que actuará como un modificador de impacto variando los mecanismos de deformación.

1.3.1. Copolímeros al azar de propileno

Este tipo de polímero se produce por la adición de un comonómero, generalmente etileno y en algunos casos 1-buteno y 1-hexeno, durante la reacción de polimerización del propileno en el reactor. El comonómero sustituye parcialmente, entre el 1 y el 7 % en peso, al propileno en la cadena.

La estructura de los copolímeros al azar es similar a la del polipropileno isotáctico, pero la secuencia ordenada de moléculas de propileno en la cadena se disputa al azar con la presencia de unidades de comonómero. Ello conlleva una reducción de la densidad y mejoran sensiblemente las propiedades ópticas del material, aumentando la claridad y la transparencia. La adición del etileno en porcentajes inferiores al 5 % sólo modifica la capacidad de cristalización. Cuando el contenido de etileno es superior al 10 % se modifican, además, otras propiedades como disminución del punto de fusión, estabilidad térmica, rigidez, propiedades a impacto y deformación a rotura [Clive M. y col., 1998]. Por otra parte, su bajo punto de fusión ($< 132 \text{ }^\circ\text{C}$) permite incrementar la velocidad en las líneas de procesado, lo que aporta una gran ventaja a nivel industrial. Esto sumado a la reducción de las zonas cristalinas y aumento de las zonas amorfas, da como resultado una mayor resistencia al impacto,

aún a bajas temperaturas (-20 °C). Por otro lado, puede ser reciclado con pérdidas poco significativas en resistencia y claridad.

1.3.2. Cauchos EPR (Ethylene-Propylene Rubber)

Los denominados cauchos etileno-propileno son copolímeros de propileno con un alto contenido en etileno (aproximadamente un 50 % en peso) distribuido al azar. Estos cauchos se caracterizan por sus propiedades elastómeras, por lo que suelen emplearse como mejoradores de impacto en mezclas con otros polímeros.

1.3.3. Copolímeros bloque de polipropileno o copolímeros heterofásicos de polipropileno

Este copolímero presenta un contenido mayor de etileno (entre 10 y 25 % en peso). Estos tipos de copolímeros pueden clasificarse como de media, alta y extra-alta resistencia al impacto a temperaturas sub-cero, de ahí que también sean conocidos estos materiales como copolímeros de polipropileno de impacto o de alto impacto.

Los copolímeros heterofásicos, independientemente de si se han obtenido vía química o física, están compuestos por una fase bipolimérica de etileno y propileno con características gomosas. De ahí, que estos copolímeros puedan ser considerados como materiales compuestos, en los cuales una fase formada por copolímero etileno/propileno elastómero (EPR) se encuentra embebida en una fase continua de iPP llamada matriz (figura 1.8). Estos copolímeros se utilizan en aplicaciones que requieren elevada resistencia al impacto y dureza, en especial a bajas temperaturas (hasta -35 °C). La resistencia al impacto depende del tipo, cantidad y morfología de la fase elastomérica (EPR), mientras que la rigidez es debida a la matriz de polipropileno.

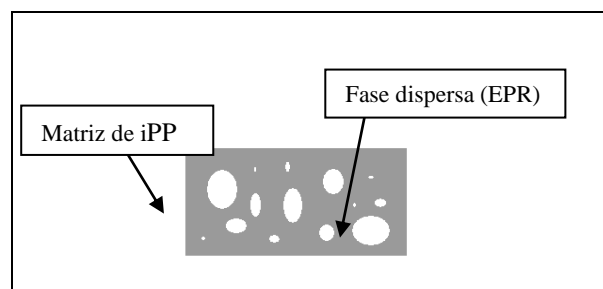


Figura 1.8. Esquema de la morfología de un copolímero heterofásico.

La composición de la fase dispersa (EPR) es relevante en muchos aspectos de los copolímeros. Así, contenidos muy altos de etileno en la fase dispersa proporcionan un efecto negativo en la compatibilidad entre matriz y fase dispersa y en propiedades físicas como rigidez, ductilidad o tenacidad. Este exceso de etileno puede afectar también al grado de cristalinidad, a la temperatura de transición vítrea o al comportamiento en disolución y cristalización. Por ello, los copolímeros de bloque con mayor aplicabilidad industrial son aquellos que contienen desde un 5 a un 15 % de etileno.

1.3.4. Procesos industriales de producción de copolímeros heterofásicos de polipropileno

Estos polímeros se pueden producir bien por mezcla física en un mezclador o en una extrusora, o bien mediante síntesis en un complejo de reactores. La producción en un reactor químico presenta mayores ventajas ya que se promueve el aumento de la compatibilidad entre la fase cauchosa y la del iPP. En este caso, el copolímero se produce directamente en el reactor en un proceso de dos etapas, con la ayuda de catalizadores y utilizando como materia prima los monómeros propileno y etileno. Además, la producción de copolímero de este modo crea, dentro de las partículas del EPR dispersas en la matriz del iPP, cristales de polietileno que mejoran la afinidad entre las distintas fases poliméricas [Clive M. y col., 1998; Li Y. y col., 2008; Xu J. y col., 1998].

La mayor parte de los fabricantes de copolímeros de impacto utilizan el proceso Spheripol (figura 1.9) en el cual se da en primer lugar una homopolimerización, que se lleva a cabo en fase líquida, en la que se produce polipropileno homopolímero sobre las esferas del catalizador, y a continuación se produce una copolimerización en fase gas dando lugar a un caucho de etileno-propileno (EPR) sobre las esferas del homopolímero [Xu J. y col., 1998].

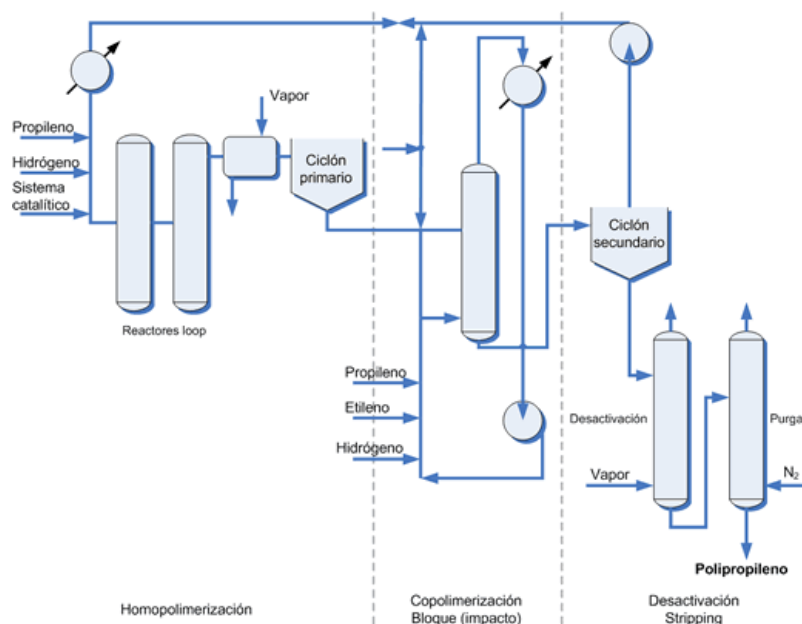


Figura 1.9. Proceso Spheripol para la producción de copolímeros heterofásicos de polipropileno.

Por otro lado, para los procesos de producción de copolímeros de alto impacto en la industria mediante mezclas físicas directas entre el PP y el EPR se utiliza el método de la extrusora reactiva. El esquema con las partes principales de una extrusora se muestran en la figura 1.10. El proceso consiste en introducir el polipropileno y el EPR en la extrusora, que se encuentra a elevada temperatura, y mediante la acción de un husillo, se fuerza a la mezcla a avanzar a través de la extrusora. A medida

que la mezcla avanza por la extrusora, aumenta la presión y el mezclado de ambas fases, de tal modo que a la salida de la extrusora las fases se han fundido y mezclado.

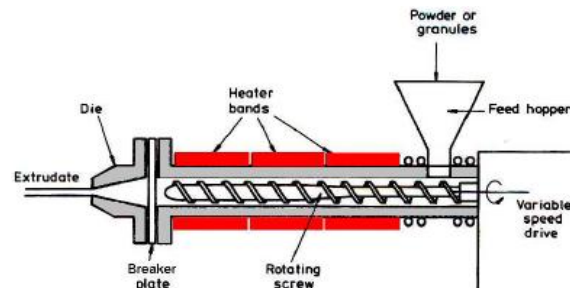


Figura 1.10. Esquema de una extrusora.

1.3.5. Propiedades de los copolímeros heterofásicos de polipropileno

La principal característica de este tipo de copolímeros es su elevada resistencia al impacto, especialmente a bajas temperaturas, que se consigue gracias a la adición de la fase elastómera. La resistencia al impacto depende del tipo, cantidad y morfología de esta fase elastomérica, mientras que la rigidez es debida a la matriz de iPP.

La composición de la fase dispersa es relevante en muchos aspectos de los copolímeros EPR, contenidos muy altos de etileno de la fase dispersa proporcionan un efecto negativo en la compatibilidad entre matriz y fase dispersa y en propiedades físicas como rigidez, ductilidad o tenacidad. Este exceso de etileno puede afectar también al grado de cristalinidad, a la temperatura de transición vítrea o al comportamiento en disolución y cristalización.

Generalmente para definir las propiedades de los polímeros se tienen en cuenta las características finales de los productos fabricados, como son la resistencia al impacto y el índice de fluencia. Las propiedades mecánicas de los polímeros cambian marcadamente con la temperatura de transición vítrea y tiene gran influencia en la rigidez, que es la responsable de la no deformación del material, y en la resistencia al impacto [Latado A. y col., 2001].

La fase amorfa confiere resistencia al impacto pues, al ser elástica, permite que ante un choque el material se deforme sin romperse y que cuando cesa dicha fuerza recupere su forma original.

Por otro lado, la morfología viene determinada por la composición química y cantidad de fase elastomérica, por el peso molecular y la viscosidad relativa del homopolímero y de la fase amorfa [Clive M. y col., 1998].

1.3.5.1. Cristalinidad

En los copolímeros heterofásicos, la adición de la fase gomosa no afecta tanto a los fenómenos de cristalización como en el caso de los copolímeros al azar, conservándose altos índices de cristalinidad

sin variaciones en el punto de fusión. Esto los convierte en materiales más resistentes a la temperatura y más rígidos que los copolímeros al azar para un mismo contenido de etileno [Clive M. y col., 1998].

Por otro lado, la presencia de fase β en la cristalización del copolímero de impacto mejora sus propiedades características. El EPR altera el contenido de cristales de polipropileno tipo β del copolímero y depende de la proporción de EPR introducida y de su microestructura: a bajas concentraciones de EPR (0 – 10 %) el contenido de cristales β aumentan con la concentración de EPR pero cuando la concentración de EPR sobrepasa el 10 % el contenido de dichos cristales disminuye con el aumento de concentración de fase gomosa [Li Y. y col., 2008].

Por todo lo anterior los copolímeros de impacto con más importancia industrial suelen tener un contenido en etileno entre el 5 hasta un 15 %, con un máximo del 20 %, ya que la cristalinidad del iPP se mantiene hasta este porcentaje de etileno. Con un contenido de etileno del 10 %, se pueden conseguir materiales resistentes al impacto hasta $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniendo la temperatura de fusión por encima de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.3.5.2. Temperatura de transición vítrea

A temperaturas por debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ la matriz del polipropileno es vítrea y no tiene resistencia al impacto, por lo tanto, la fase gomosa es la responsable del aumento de resistencia al impacto del copolímero a bajas temperaturas, gracias a su baja temperatura de transición vítrea [Latado A. y col., 2001]. En la tabla 1.5 se muestra la variación de propiedades en copolímeros con la temperatura de transición vítrea.

Tabla 1.5. Variación de la temperatura de transición vítrea en copolímeros heterofásicos de polipropileno con EPR como fase elastomérica [Latado A. y col., 2001].

Aumento de la temperatura de transición vítrea	Conduce a
Peso molecular	Aumenta
Polidispersidad	Decrece
Cristalinidad	Aumenta
Orientación molecular	Aumenta
Contenido de etileno	Decrece

1.3.5.3. Resistencia al impacto y rigidez

La resistencia al impacto a temperatura ambiente depende de las propiedades morfológicas de la resina, que es una función del peso molecular del homopolímero. La morfología de la dispersión se refiere básicamente a la relación entre la distancia media y diámetro medio de las partículas de EPR. Cuanto mayor es dicha relación, más pequeña es la resistencia al impacto puesto que esto significa que

la distancia entre las partículas es mayor que su diámetro indicando que dichas partículas están distanciadas unas de otras. De esta manera los homopolímeros tienen menor resistencia al impacto y mayor módulo de flexión que los copolímeros por la presencia de la fase gomosa [Latado A. y col., 2001].

La mayor resistencia al impacto de estos copolímeros también implica una disminución de la rigidez. Según aumenta el porcentaje de fase elastomérica en un copolímero heterofásico, la dureza aumenta y la rigidez y temperatura de deformación térmica disminuyen [Clive M. y col., 1998]. En las tablas 1.6 y 1.7, se muestra la variación de determinadas propiedades con la rigidez y la resistencia al impacto, respectivamente.

Tabla 1.6. Variación de la rigidez con diversas propiedades en copolímeros de impacto con EPR [Latado A. y col., 2001].

Aumento de la rigidez	Conduce a
Peso molecular	Aumenta o disminuye
Polidispersidad	Aumenta
Cristalinidad	Aumenta
Contenido de elastómero	Decrece

Tabla 7. Variación de la resistencia al impacto con diversas propiedades en copolímeros de impacto con EPR [Latado A. y col., 2001].

Aumento de la resistencia al impacto	Conduce a
Peso molecular	Aumenta
Polidispersidad	Disminuye
Cristalinidad	Disminuye
Contenido de elastómero	Aumenta
Diámetro de las partículas gomosas	Point of maximum
Dispersión de las partículas gomosas	Point of maximum

1.3.5.4. Aplicaciones de los copolímeros heterofásicos de polipropileno

La aplicación principal de este tipo de copolímeros es la obtención de objetos mediante moldeo por inyección, tales como: partes plásticas de electrodomésticos, carcasas para baterías, envases de pintura, muebles para exterior y determinadas partes del automóvil (parachoques). También pueden procesarse mediante la extrusión de planchas para la sustitución de termoplásticos de barrera multicapa en envases de alimentos, productos de higiene personal y de limpieza del hogar [Clive M. y col. 1998].

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Se ha llevado a cabo un estudio de caracterización, propiedades térmicas y propiedades mecánicas de siete materiales poliméricos: un homopolímero de propileno isotáctico (iPP), un caucho EPR y cinco mezclas binarias compuestas por iPP y EPR.

Dentro del estudio realizado, los objetivos han sido los siguientes:

- Síntesis de las mezclas de iPP con bajos contenidos de componente elastómero.
- Análisis morfológico mediante el empleo de SEM para determinar la distribución de la fase elastómera en la matriz cristalina.
- Estudio del contenido de comonomero, por FT-IR, y su distribución en las mezclas mediante TREF.
- Análisis de los pesos moleculares y su distribución a lo largo de las cadenas de las distintas mezclas mediante la técnica de GPC.
- Estudio de las propiedades térmicas de las mezclas, es decir, análisis de la cristalinidad, temperaturas de fusión y cristalización, así como la temperatura de transición vítrea de los materiales originales. Para ello se empleará la técnica de DSC. Así mismo se realizará una correlación de la estructura molecular con las propiedades térmicas obtenidas.
- Estudio de las reflexiones cristalinas de las mezclas mediante DRX.
- Determinación de la transición vítrea mediante medidas de DSC y mecano-dinámicas.
- Estudio de las propiedades mecánicas de los copolímeros sintetizados mediante ensayo de tracción y flexión.
- Relacionar las propiedades moleculares con las propiedades térmicas y mecánicas, para determinar el grado de compatibilidad, y por tanto si se produce mejora en las propiedades finales cuando solo hay dos componentes en las mezclas.

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

En este proyecto se han estudiado una serie de mezclas binarias compuestas por una matriz de polipropileno isotáctico, iPP, (Hellenic Petroleum, Grecia) y por una fase dispersa de caucho etileno/propileno, EPR, (Polimeri Europa, Italia). La serie consta de siete mezclas en las que la proporción de ambos componentes es diferente. El iPP tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de $415.420 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y un índice de fluidez de 1,8. El EPR se caracteriza por tener un M_w de $308.112 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.2. SÍNTESIS DE LAS MEZCLAS

Las mezclas binarias se han llevado a cabo mediante un procedimiento físico que consiste en el mezclado de los componentes iPP y EPR en disolución, empleando como disolvente el xileno (Scharlab). La síntesis de mezclas se ha realizado íntegramente en las instalaciones del laboratorio LATEP (Laboratorio de Análisis de Tecnología de Polímeros) de la Universidad Rey Juan Carlos. Se han sintetizado siete mezclas diferentes, en las cuales se ha variado la proporción en peso de ambos componentes, como se indica en la tabla 2.1. Todas las mezclas se han preparado bajo las mismas condiciones experimentales. Dicho procedimiento consta de dos etapas: (i) mezclado en disolución, y (ii) precipitación, lavado y secado del producto obtenido.

En la primera etapa, en un matraz redondo de 2 L se añade 1 L de xileno, y se adiciona el iPP y un 1% de termoantioxidante 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT). El sistema, que se compone de un matraz de fondo redondo y una columna de refrigeración Dimroth para reflujo, se coloca en un baño de silicona y se procede a su calefacción y agitación hasta alcanzar una temperatura de $145 \text{ }^\circ\text{C}$. Se mantiene durante una hora a dicha temperatura a reflujo para asegurar la disolución del iPP. Cuando se han alcanzado las condiciones deseadas se introduce el EPR y la mezcla se mantiene con agitación durante una hora a $145 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la segunda etapa, primero se ha de llevar a cabo la precipitación de la mezcla. Para ello, se adiciona rápidamente la mezcla disuelta que se encuentra en el matraz a $145 \text{ }^\circ\text{C}$, en 1,5 L de acetona a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, y se mantiene en agitación durante una hora. Pasado este tiempo, se filtra con un embudo Büchner. El precipitado se adiciona sobre un 1 L de acetona, previamente aditivada con un 1% de BHT, para favorecer la eliminación del xileno contenido dentro de los intersticios del precipitado. Posteriormente, se filtra con embudo Büchner y se lava dos veces con acetona.

Finalmente, la mezcla obtenida se seca en una estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche, obteniéndose así las diferentes mezclas de PP.

Tabla 2.1. Composición de las diferentes mezclas binarias sintetizadas.

Mezcla	Contenido de iPP (% peso)	Contenido de EPR (% peso)
iPP	100	0
P95E5	95	5
P90E10	90	10
P85E80	85	15
P80E15	80	20
P75E25	75	25
EPR	0	100

2.3. ACONDICIONAMIENTO DEL PRODUCTO

Todas las mezclas se homogeneizaron y prensaron. Ambos procesos se realizaron en las instalaciones del LATEP por técnicos especialistas. Para la homogeneización, la muestra en polvo se interpuso entre dos rodillos contrarrotantes aplicando una temperatura de 160 °C. Para evitar la degradación térmica, los materiales fueron previamente aditivados con un 1% de antioxidante Irganox 1010. Una vez homogeneizada, la mezcla se moldea utilizando una prensa automática de platos calientes (IQAP LAB modelo PLA 30) para la obtención de una plancha con 1 mm de espesor. El tratamiento térmico empleado en el moldeo fue el mismo para todas las muestras. En la tabla 2.2 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 °C/min.

Tabla 2.2. Programa de temperaturas y presiones aplicado a la prensa de moldeo.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
Tiempo (min)	10	5	15	1	1
T(°C)	180	180	30	30	30
P (kg·cm⁻²)	5	50	50	5	5

Por último, la plancha obtenida se troquela para la obtención de diferentes tipos de probetas, que serán utilizadas posteriormente para los ensayos de tracción y flexión:

- 5 miniprobetas de tipo halterio de 6 cm de longitud (norma ASTM D-1822, Type L), para la tracción (largo x ancho x espesor = 60 x 3 x 1 mm).
- 2 probetas rectangulares (norma ASTM D5418-01) para flexión y DMA (17 x 13 x 1 mm).

2.4. CARACTERIZACIÓN

2.4.1. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Para cuantificar el contenido en comonomero de la muestra se ha utilizado una técnica espectroscópica de infrarrojo medio (4000- 400 cm^{-1}) por Transformadas de Fourier. El método aporta información relacionada con la vibración característica de conjuntos de átomos ya que, al irradiar una molécula con radiación IR, ésta absorbe aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de vibración de los distintos enlaces que constituyen la molécula. La absorbancia se mide con un espectrómetro de transformada de Fourier que hace incidir todo el espectro de longitudes de onda sobre la muestra varias veces y la radiación transmitida se recoge como una señal de interferencias (interferograma) a la que se le aplican transformadas de Fourier para obtener el espectro. Teniendo en cuenta que cada grupo funcional tiene una o varias absorciones características, a longitudes de onda determinadas, a partir del espectro podemos identificar los grupos funciones de cada muestra [Nieman T.A., 2003].

Para la determinación del porcentaje de etileno en la muestra se deben tener en cuenta el área del interferograma a una longitud de onda de 720, 722 y 729 cm^{-1} , que son características de unidades de etileno, y longitudes de 1167 y 1156 cm^{-1} , correspondientes al polipropileno isotáctico (ecuación 2.1) [Daoust D. y col., 2000].

$$\%Etileno = \frac{A_{720} + A_{722} + A_{729}}{A_{720} + A_{722} + A_{729} + A_{1156} + A_{1167}} \cdot 100 \quad [2.1]$$

El equipo espectrómetro FT-IR es un Varian Excaliburo 3100. Y el interferómetro es de alta resolución con un divisor de haz de KBr, y un intervalo completo de trabajo de 7000 a 400 cm^{-1} de forma totalmente automatizada.

2.4.2. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

En la técnica GPC, las mezclas a analizar primero se disuelven en 1,2,4-triclorobenceno, TCB, (Aldrich) a 145 °C para posteriormente ser inyectadas y transferidas a las distintas columnas. Dichas columnas contienen en su interior un gel microporoso con una distribución de diámetro de poro, de tal manera que, al pasar a través de ella, las moléculas más pequeñas de la disolución atraviesan los poros del gel produciéndose un impedimento al flujo de dichas moléculas hacia el exterior de la columna, pero las moléculas de mayor tamaño no son capaces de entrar en los poros y atraviesan directamente la columna. Este hecho hace que las moléculas de mayor tamaño eluyan antes que las de menor tamaño. A la salida de la última columna se encuentra un primer detector de índice de refracción que mide la concentración de una determinada fracción eluida comparándolo con el disolvente puro (TCB), y

después un segundo detector de viscosimetría que es sensible al peso molecular de la fracción de polímero que eluye. De este modo se consigue una correlación entre concentración y peso molecular determinando con ella la distribución de los pesos moleculares [Cheremisinoff N.P., 1996].

Esta técnica de caracterización se utiliza para determinar la distribución de pesos moleculares, que se hace estadísticamente representando la cantidad de polímero eluido de un tamaño dado frente a la longitud de la cadena o al peso molecular. Al existir una distribución de pesos moleculares de la muestra de polímero, la medición experimental del peso molecular puede dar sólo un valor promedio [Billmeyer F.W., 1975]. Entre los diferentes valores promedio de pesos moleculares, los más utilizados son los que se describen a continuación:

- Peso molecular medio en número (M_n): relación entre peso total de las moléculas de la muestra con el número total de moléculas de dicha muestra (ecuación 2.2)

$$M_n = \frac{\text{Peso de las moléculas}}{\text{Número de moléculas}} = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i \cdot M_i \quad [2.2]$$

donde N_i es el número de moléculas con el peso molecular M_i y n_i es la fracción en número.

- Peso molecular medio en peso (M_w): basado en el hecho de que una molécula más grande contiene más masa de la muestra que las moléculas de menor tamaño. Se relaciona con el segundo momento de la distribución de pesos moleculares y es siempre igual o mayor que M_n (ecuación 2.3):

$$M_w = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} = \sum_i w_i \cdot M_i \quad [2.3]$$

donde N_i es el número de moléculas con el peso molecular M_i y w_i es la fracción en peso.

Para conocer la anchura de la distribución de pesos moleculares se utiliza el índice de polidispersidad (ecuación 2.4). Así, cuanto mayor es la polidispersidad del polímero mayor es la dispersión de pesos moleculares y la campana gaussiana que representa dicha dispersión es ancha; mientras que cuanto menor es la polidispersidad menor es la variación de pesos moleculares y la distribución gaussiana es estrecha.

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad [2.4]$$

La distribución de pesos moleculares ha sido determinada mediante el equipo Alliance CPCV 2000 de Waters a una temperatura de 145 °C, con detector de índice de refracción acoplado en línea con un detector viscosímetro multicapilar de alta temperatura VISCOTEK, para la determinación de la

viscosidad intrínseca. El procedimiento de calibración universal se llevó a cabo utilizando patrones de poliestireno.

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

Esta técnica se desarrolló para el análisis de la distribución de composición química en polímeros semicristalinos y, más concretamente, para el análisis de la distribución de ramificaciones de cadena corta o comonomero en copolímeros de etileno/ α -olefinas y polietileno lineal de baja densidad y la distribución de tacticidades en polipropilenos.

La técnica consiste en fraccionar el polímero en función de su cristalinidad mediante un enfriamiento lento de la disolución del mismo. Para ello el proceso se divide en dos etapas. La primera se denomina precipitación o cristalización, y consiste en la disolución del polímero en un disolvente adecuado y posterior introducción de éste en una columna donde se pone en contacto con un material inerte, bolitas vidrio o acero inoxidable. Seguidamente se somete a la columna a una rampa de disminución de temperatura, de tal forma que las fracciones del polímero más cristalinas precipitan sobre el relleno inerte de la columna, y a continuación van cristalizando, en capas, las fracciones del polímero de mayor a menor cristalinidad, quedando las de menor cristalinidad en la zona más externa de la columna. La rampa de temperaturas empleada en esta etapa debe ser la adecuada para el polímero de análisis para evitar la cocrystalización de fracciones con diferente grado de cristalinidad. Si el polímero contiene fracción amorfa, ésta queda disuelta en el disolvente [Xu J. y col., 2000].

La segunda fase se denomina elución y en ella se bombea disolvente a través de la columna mientras se aumenta la temperatura progresivamente. De tal forma que el orden de elución es el contrario que el de la etapa de precipitación: eluyen primero las capas más externas y finalmente las internas, es decir, primero las fases más amorfas y finalmente las más cristalinas. La columna se conecta a un detector de infrarrojos que mide la concentración de polímero disuelto en el disolvente que eluye [Soares J.B.P. y col., 1995].

En este proyecto el análisis mediante TREF se ha realizado en un equipo CRYSTAF-TREF modelo 200+ de PolymerChar. El fraccionamiento se realizó en una columna rellena con un soporte inerte (bolitas esféricas de acero inoxidable) y una concentración de 4,0 mg/ml de muestra en disolvente TCB. La temperatura de disolución del polímero en el disolvente ha sido de 160 °C. Pasado un tiempo de 1 hora, la temperatura de la disolución se mantiene constante a 130 °C. Posteriormente, comienza la etapa de cristalización dentro de la columna desde 130 °C hasta 35 °C a una velocidad de enfriamiento de 0,5 °C/min. La elución del polímero se realizó con un caudal constante de 0,5 ml/s y con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min hasta una temperatura final de 140 °C, empleando como eluyente TCB. Las concentraciones de polímero se han medido a través de un detector infrarrojo.

2.4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC es uno de los métodos más utilizados para determinar las propiedades térmicas en polímeros. Es una técnica que se emplea para medir los cambios de energía que experimenta una muestra problema y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un determinado programa de temperaturas; en el caso del DSC de flujo de calor, se mide la diferencia de cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra aumenta (o disminuye) linealmente con una determinada rampa de temperatura.

La figura 2.1 muestra un termograma de DSC de un polímero semicristalino. Se programa el sistema para que ambas muestras se encuentren a la misma temperatura de tal modo que, inicialmente, ambas resistencias aportan el mismo flujo de calor, pero cuando se alcanza la región de temperaturas correspondiente a la transición vítrea, se requiere un incremento en el flujo de calor de la muestra para compensar el cambio brusco sufrido en su capacidad calorífica y mantener así la muestra y la referencia a la misma temperatura. El cambio de nivel en el termograma es proporcional a la diferencia de capacidad calorífica, ΔC_p , de la muestra antes y después de la transición vítrea. La T_g se toma como la temperatura en la cual tiene lugar la mitad del cambio de la capacidad calorífica. Tras pasar la transición vítrea el polímero adquiere movilidad y cristaliza desprendiendo calor. Por tanto, en esta región el flujo de calor que se envía a la muestra debe ser menor que el flujo de calor que se envía a la referencia, a fin de mantener ambas a la misma temperatura. La diferencia entre los dos flujos de calor a lo largo del tiempo que dura la cristalización produce un pico, cuya área es proporcional a la entalpía de cristalización. A temperaturas más altas ocurre la fusión, que es un proceso endotérmico. Por tanto, el flujo de calor hacia la muestra es más alto que hacia la referencia y se obtiene un pico en sentido opuesto la anterior. El área bajo dicho pico endotérmico es proporcional a la entalpía de fusión [Areizaga J. y col., 2002].

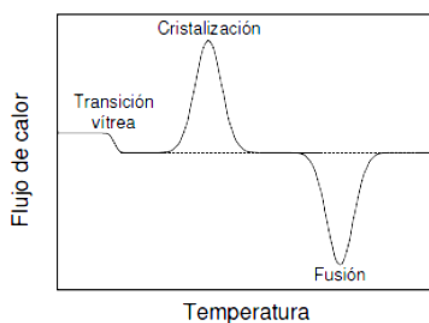


Figura 2.1. Termograma típico de DSC.

Una de las mayores ventajas que aporta el análisis por DSC de polímeros es que se puede determinar el grado de cristalinidad (α) de un material. Este parámetro indica la proporción en masa de material que ha sido capaz de cristalizar frente a la masa total. Se determina mediante la entalpía de

fusión por unidad de masa de la muestra (ΔH_m), que corresponde con el área del pico de fusión y la entalpía de fusión del propileno isotáctico (ΔH_m°), ecuación 2.5.

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \quad [2.5]$$

Las propiedades térmicas de las mezclas se han medido en un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo 822e. Las muestras (10 ± 1 mg) se encapsularon en crisoles de aluminio. Los termogramas se registraron a una velocidad de 10 °C/min en un intervalo de temperaturas desde -100 a 220 °C para el primer barrido de fusión, una velocidad de 10 °C/min en un intervalo de temperaturas desde 220 a -110 °C en el barrido de cristalización y un último barrido de fusión de -100 a 220 °C a 10 °C/min. Para el cálculo de las cristalinidades se empleó como parámetro de fusión del cristal infinito de PP una ΔH_m° igual a 209 J/g [Bedia E.L. y col., 2000; Virkkunen V. y col, 2004].

2.4.5. Difracción de rayos X (DRX)

La DRX es muy útil en la determinación de la cristalinidad de muestras de polímeros. El fundamento del método es la dispersión de los rayos X que son proyectados a una superficie cristalina. El método se basa en la ley de Bragg en la que se explica que al chocar un haz de rayos X contra la superficie de un cristal formando un determinado ángulo θ , una porción del haz se dispersa por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de la dispersión que se produce por los centros espaciados de manera regular del cristal es la difracción del haz. De este modo, los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple la ecuación 2.6 siendo d la distancia interplanar del cristal [Nieman T.A., 2003].

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad [2.6]$$

Las mezclas sintetizadas en este proyecto, y moldeadas en forma de película, han sido analizadas en un difractómetro Philips X'PERT MPD, ubicado en el edificio CAT. Este equipo está compuesto por tubo de rayos X de cobre a una tensión de 40 kV y corriente de 25 mA. El diagrama obtenido abarca desde 3 a $43,2^\circ$ (2θ), con tamaño de paso de $0,04^\circ$ y un tiempo $1,35$ s/paso.

2.4.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio de la morfología de los polímeros a través de SEM consiste en el barrido con un haz de electrones a vacío de determinadas zonas situadas sobre la superficie de la muestra. Como consecuencia de ello la mayoría de los electrones experimenta múltiples colisiones saliendo de la superficie como electrones retrodispersados sin alteraciones en su energía. Dichas interacciones se

denominan elásticas y son las que mide el detector de electrones. Posteriormente son codificadas y almacenadas en forma digital creando una imagen de la superficie analizada [Nieman T.A., 2003].

Para este proyecto, el estudio de la morfología de las mezclas se ha realizado mediante un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 ESEM, instalado en el Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) de la Universidad Rey Juan Carlos. Para la realización del análisis se ha realizado un tratamiento previo de la placa de 1 mm de espesor de cada mezcla. Así, mediante un ultracriomicrotomo primeramente se ha realizado un corte con cuchilla de diamante en una de las superficies de la placa. De este modo, la superficie cortada con microtomo sólo estaría compuesta por una matriz continua de iPP con una serie de huecos dispersos en ella. Finalmente, se procedió a recubrir la superficie a analizar con una capa metálica de plata. Por otra parte, las imágenes fueron analizadas con el programa Digital Micrograph versión 3.6.5 para obtener información sobre el área, diámetro y factor de forma de la fase de EPR dispersa en el iPP.

2.4.7. Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)

DMTA es una técnica que permite determinar las propiedades mecánicas de los polímeros mediante la medida de su módulo elástico y de su amortiguación cuando se aplica un esfuerzo que oscila en el tiempo sobre las probetas, de tal forma que la deformación inducida varía sinusoidalmente con el tiempo.

La correspondiente ley de Hooke para un sólido elástico sometido a DMTA se expresa en la ecuación 2.7. El módulo elástico inducido, E , medida de la resistencia que opone el material a la deformación, es un módulo complejo que reúne una respuesta elástica, E' , (ecuación 2.8) y una viscosa, E'' , (ecuación 2.9).

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad [2.7]$$

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta \quad [2.8]$$

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen}\delta \quad [2.9]$$

En las ecuaciones anteriores ε_0 representa la deformación inicial del polímero, σ_0 es el esfuerzo inicial, ω es la frecuencia angular y δ es el ángulo de desfase, valor comprendido entre 0 y 90°.

El módulo de almacenamiento es proporcional a la energía elástica que el material almacena y que luego cede para volver a su estado inicial. Por su parte, el módulo de pérdidas describe la energía por deformación que se disipa o se pierde por fricción y movimientos internos, por lo que este valor

representa la capacidad del material para reorientar o modificar su microestructura [Areizaga J. y col., 2002].

Ambos módulos se relacionan con la tangente del ángulo de desfase (tangente de pérdidas o amortiguamiento), $\tan \delta$, y que indica la contribución de cada uno de ellos. Así, puede considerarse como un índice de viscoelasticidad (ecuación 2.10).

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad [2.10]$$

Las principales relajaciones dinamomecánicas para un polímero puro (no una mezcla de componentes) que se observan cuando se realiza un barrido de temperaturas entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su temperatura de fusión suelen ser dos. La primera, a mayor temperatura y cercana a la fusión, es la relajación α , relacionada con la fase cristalina y cuya temperatura correspondiente se nombra como T_{α} . La siguiente relajación, a bajas temperaturas es la relajación β , relacionada con la fase amorfa del polímero puro, estaría relacionada con la temperatura de transición vítrea (T_{β}) obtenida por la técnica de DSC.

Durante la relajación β o transición vítrea las regiones en las que la estructura del polímero no se encuentra cristalizada o reticulada, son capaces de adquirir un aumento en el grado de libertad. Bajo la acción de una carga aplicada, esta nueva movilidad tomará la forma de movimiento organizado o flujo. Por lo tanto, en un polímero amorfo, el cual pierde más del 99 % de su módulo de almacenamiento conforme pasa a través de la transición vítrea, el valor de $\tan \delta$ alcanzará un pico por encima de 1,0 que significará que durante la transición vítrea el módulo de pérdidas igualará o excederá al módulo de almacenamiento. En estas condiciones, el material es suave y flexible y por lo tanto no será útil como material de carga.

Para materiales termoplásticos semicristalinos, el módulo de almacenamiento decrece entre el 60 y el 90 %, y $\tan \delta$ alcanza valores máximos en el intervalo de 0,1 - 0,2. Si bien la movilidad molecular se incrementa, la red cristalina mantiene una porción de la elasticidad necesaria para aplicaciones estructurales.

El ensayo se realizó en un equipo DMA Q800 (TA Instruments) con probetas rectangulares de dimensiones 17,5 x 13 x 1 mm conforme a la norma ASTM D5418-01. La temperatura de inicio fue de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la final fue de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se realizaron experimentos para tres frecuencias diferentes (0,1, 1 y 10 Hz).

2.4.8. Análisis del comportamiento esfuerzo-deformación mecánica

2.4.8.1. Ensayo de tracción

El objetivo del ensayo es determinar aspectos importantes de la resistencia y alargamiento del polímero. Consiste en deformar, a una velocidad constante, una probeta de un determinado polímero hasta su rotura, utilizando para ello una carga de tracción que es aplicada uniaxialmente a lo largo del eje de la probeta (ensayo según la norma ISO 527).

Estos ensayos permiten obtener curvas de esfuerzo/deformación ($F/\Delta l$) de los materiales que, luego, se convierten en curvas de tensión nominal/deformación nominal (σ/ε) mediante las ecuaciones 2.11 y 2.12, donde F es la fuerza aplicada, A es el área de la probeta, l_0 es la longitud inicial de la probeta y Δl su elongación.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad [2.11]$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad [2.12]$$

A partir de la curva de tensión/deformación se calculan los siguientes parámetros:

- Módulo de Young o de elasticidad (E), medido en MPa, es una medida de la rigidez de la muestra y se define como la relación entre la tensión aplicada (σ) y la deformación (ε) en la región elástica de la curva, tomándose como punto máximo de esa región 0,25 % de ε . Valores elevados indican que el material es rígido y resistente al alargamiento.
- Punto de fluencia o límite elástico (σ_y), medido en MPa. Es la máxima tensión que el material es capaz de mantener sin desviación de la ley de Hooke, es decir, es una medida de su resistencia a la deformación elástica. Una vez traspasado el punto de fluencia el polímero es incapaz de recuperar en su totalidad su forma inicial.
- Deformación de fluencia (ε_y), siendo ésta la deformación de la probeta cuando se alcanza σ_y .
- Punto de rotura (σ_R), medido en MPa, representa la tensión máxima que puede soportar la probeta antes de su rotura.
- Deformación de rotura (ε_R). Se define como la deformación sufrida por la probeta en el momento de su rotura.

A continuación, en la figura 2.2, se muestra un esquema de un diagrama típico de tensión nominal-deformación en el que se señalan los parámetros anteriores:

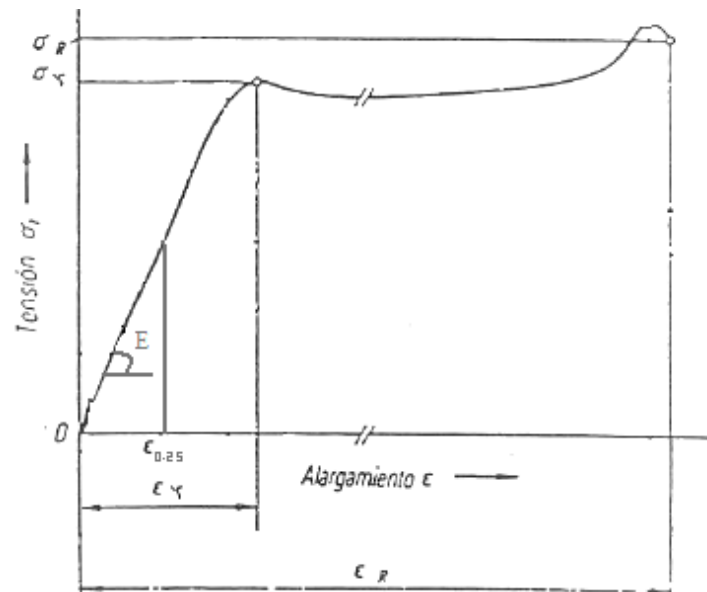


Figura 2.2. Diagrama de tensión-deformación.

El ensayo se llevó a cabo en un equipo extensómetro MTS Alliance RT/5, ubicado en las instalaciones del laboratorio LATEP. Las distintas mezclas fueron moldeadas y troqueladas en forma de microprobetas tipo halterio de dimensiones 60 x 3 x 1 mm (ASTM D-1822), la carga aplicada fue de 500 N a una velocidad de estiramiento de 20 mm/min. La distancia entre las mordazas fue de 25 mm. Las condiciones ambientales del experimento fueron 23 °C de temperatura y un 50 % de humedad.

2.4.8.2. Ensayo de flexión

El ensayo de flexión mide la fuerza necesaria para doblar una muestra, en este caso mediante el modelo de flexión en un punto (Single Cantilever). El módulo de flexión se utiliza como indicador de la rigidez de un material cuando éste se flexiona. Este experimento se ha llevado a cabo a temperatura ambiente y con una frecuencia de aplicación de la fuerza de 1 Hz.

El ensayo se ha realizado en un equipo DMA Q800 (TA), ubicado en los laboratorios LATEP, con probetas rectangulares de dimensiones 17 x 13 x 1 mm conforme a la norma ASTM D5418-01 a temperatura ambiente y a una frecuencia de 1 Hz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este proyecto se va a llevar a cabo el estudio de la caracterización molecular y propiedades físicas de una serie de mezclas binarias obtenidas mediante el método físico de disolución. Estas muestras se han referido en la sección 2.1 y, consisten en cinco mezclas binarias en las cuales la proporción de iPP y EPR varía (P95E5, P90E10, P85E80, P80E15 y P75E25). Como materiales de referencia se han tomado el iPP puro y el EPR puro. El motivo por el que se ha elegido estudiar las propiedades microestructurales y físicas de esta serie de mezclas ha sido las propiedades térmicas y mecánicas encontradas en mezclas comerciales obtenidas en un reactor químico, que debido a su complejidad de fases, es complicado explicarlas. De ahí que se haya proyectado la síntesis de sistemas más sencillos, comenzando por sistemas compuestos por dos fases, como es el caso de las mezclas del presente proyecto.

El estudio de estas mezclas en este proyecto se ha dividido en cuatro partes. En primer lugar se analizará la morfología de las distintas mezclas binarias sintetizadas. En segundo lugar se van a exponer la caracterización molecular de las mezclas utilizando las técnicas: FT-IR, GPC y TREF. En tercer lugar, se van a abordar las propiedades térmicas obtenidas a través de análisis calorimétricos y dinamo-mecánicos y, en cuarto lugar se expondrán los resultados y discusión derivados de los estudios de propiedades mecánicas, tracción y flexión.

3.1. MORFOLOGÍA DE LAS MEZCLAS

Para determinar la morfología de las distintas mezclas sintetizadas se han llevado a cabo análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello, de cada plancha de 1 mm de espesor se cogió un pequeño trocito, el cual fue cortado a baja temperatura para crear una superficie lisa. Posteriormente, esta superficie es tratada con n-heptano con objeto de extraer el componente amorfo, el EPR, mediante disolución. Como resultado se obtiene una superficie lisa compuesta únicamente por una fase continua del componente cristalino, iPP, con una serie de agujeros distribuidos a lo largo de ella.

En la figura 3.1 se muestran las micrografías de las superficies tratadas de las diferentes mezclas, observándose que los huecos negros con forma esférica o elipsoidal, correspondientes a la fase de EPR extraída, se encuentran dispersos homogéneamente a lo largo de la matriz de iPP. El número de dominios de EPR (N_{Total}), o número de huecos, para una determinada mezcla se ha estimado mediante la suma de todos los agujeros presentes en las micrografías de SEM, y sus valores se han indicado en la figura 3.1. Por otro lado, para calcular el tamaño y la distribución de los dominios amorfos se ha evaluado el diámetro de los huecos (dp) mediante un análisis de las imágenes y empleando modelos

gráficos. La densidad de probabilidad, $P(dp)$, para cada dominio de EPR en cada mezcla se define a través de la ecuación 3.1:

$$P(dp) = \frac{N(dp)}{\int_0^{\infty} N(dp) dp} \quad [3.1]$$

donde $N(dp)$ es la frecuencia de aparición de un diámetro dp . Así, la distribución de tamaños de dominios de EPR puede describirse a través de los histogramas $P(dp)-dp$ [Chen X. y col., 2009; García R.A. y col., 2011]. La figura 3.1 muestra que la distribución del tamaño de partículas para cada muestra obedece a una distribución log-normal. La representación de la curva acumulada de la distribución log-normal conduce a la obtención de una curva con una forma sigmoideal que cuando es representada en una escala de probabilidad toma una forma lineal. En la figura 3.1 se muestran las funciones acumuladas de probabilidad, $F[P(dp)]$, frente a dp .

Teniendo en cuenta los cálculos anteriores y observando las diferentes micrografías de la figura 3.1, se puede apreciar que al aumentar progresivamente la proporción de EPR en las mezclas, hasta un 20 % como máximo, se produce no solo una disminución del número de dominios de EPR sino también un aumento del tamaño de diámetro de éstos. Sin embargo, la adición de una mayor cantidad de dicho componente amorfo (25 % de EPR) conduce a un mayor número de dominios, pero el tamaño de éstos se ve disminuido. Comentar también, que la mezcla con un 15 % de EPR (P85E15) muestra una distribución bimodal de diámetro de dominios de EPR.

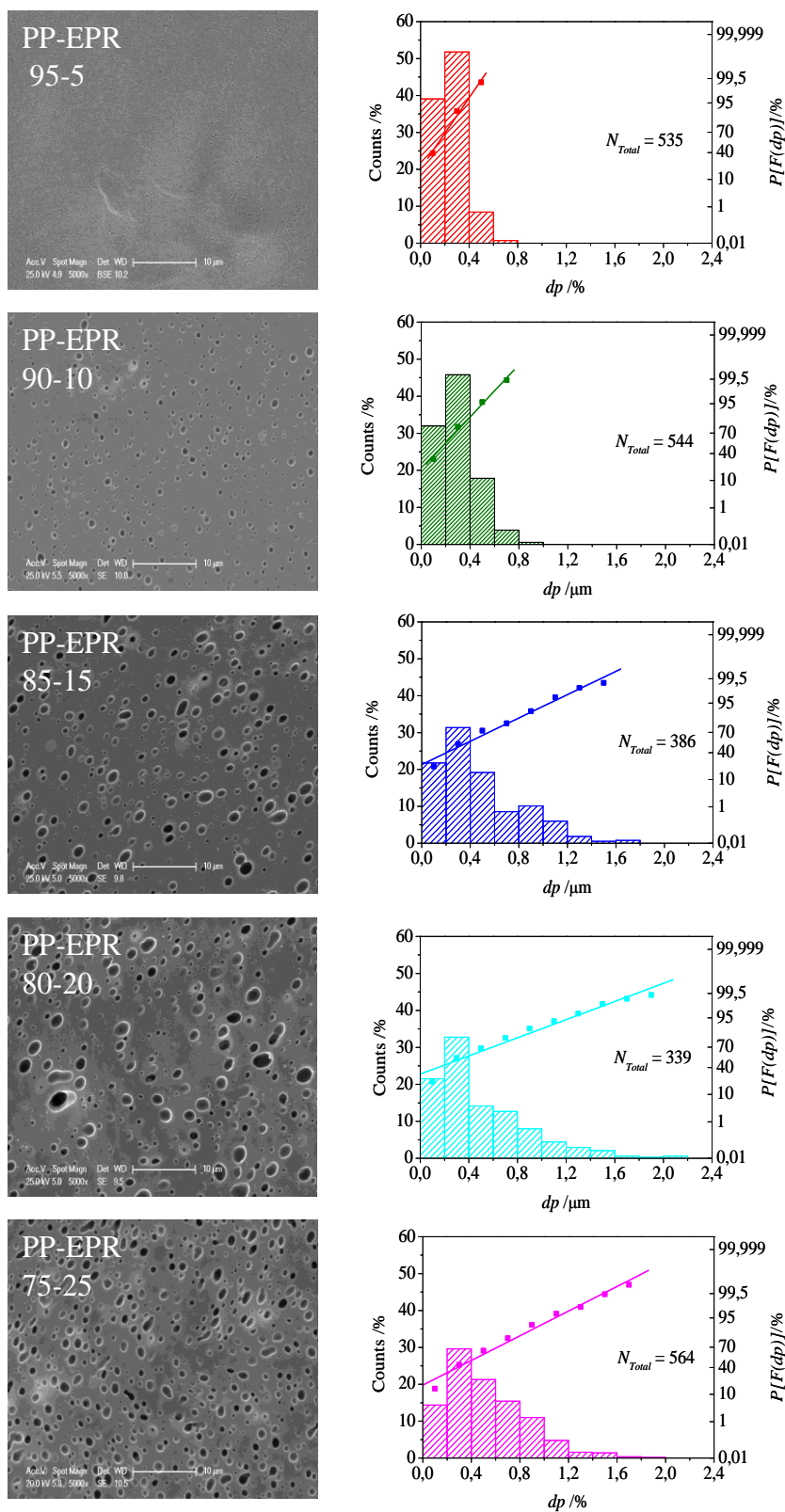


Figura 3.1. Micrografías de SEM de las diferentes mezclas (en la parte izquierda) y sus respectivas representaciones $F[P(dp)]$ frente a dp (en la parte derecha).

3.2. PROPIEDADES MOLECULARES DE LAS MEZCLAS

3.2.1. Determinación del contenido de comonomero

Mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) se ha determinado el contenido global de comonomero y la existencia o no de etileno cristalino presente en las diferentes mezclas. Mediante esta técnica se puede obtener información tanto cuantitativa como cualitativa de las bandas de absorción características de las muestras estudiadas. Una vez determinadas las bandas características del etileno y propileno, se calculan las áreas de picos de cada uno de los componentes. Los análisis se han llevado a cabo teniendo en cuenta tanto el área de las bandas correspondientes al etileno como las del polipropileno. Para ello, se ha procedido a la deconvolución de absorción de las vibraciones de los grupos $-\text{CH}_2-$ ($800 - 660 \text{ cm}^{-1}$). En estudios previos [Tosi, C. y col., 1973] se ha descrito que la banda situada a 722 cm^{-1} se corresponde con la existencia en la muestra de secuencias de largas cadenas de $-\text{CH}_2-$ en estado amorfo y las bandas a 720 y 729 cm^{-1} se asocian a etileno cristalino. Por último, las bandas cercanas a 735 cm^{-1} se deben a secuencias de $-(\text{CH}_2)_3-$ que son características de etileno aislado entre cadenas de propileno [Daoust D. y col., 2000]. En el caso del propileno, las bandas que se han tenido en cuenta han sido 1156 y 1167 cm^{-1} , las cuales corresponden a las fases amorfa y cristalina del polipropileno, respectivamente [Daoust D. y col., 2000].

En la figura 3.2 se han representado los espectros de IR de las distintas mezclas y de los componentes puros. En el caso del iPP puro, como era de esperar, se pueden apreciar las dos bandas típicas del propileno, pero no así las correspondientes al etileno. Para la muestra de EPR puro, al ser un copolímero amorfo de etileno/propileno distribuidos al azar, se observa, entre las absorciones de interés, una banda ancha centrada en 1156 cm^{-1} asociada a cadenas de propileno amorfas, y una banda de vibración también muy ancha centrada en 722 cm^{-1} de gran intensidad asociada a cadenas metilénicas amorfas. Comentar también que a 752 cm^{-1} se aprecia un hombro correspondiente a la presencia de defectos estructurales (esteroerrores) en los segmentos de PP. La presencia de todas estas frecuencias, asociadas a segmentos de cadena amorfos, y la no existencia de aquellas correspondientes a los segmentos cristalinos confirman el estado elastómero del componente EPR.

En el caso de las mezclas, (P95E5, P85E15, P80E20 y P75E25) se aprecian tanto las señales observadas para el componente cristalino iPP como las del componente amorfo EPR. Además, en la muestra P75E25, la de mayor contenido en EPR, se observa más claramente el hombro a 752 cm^{-1} asociado a los defectos estructurales de los segmentos de propileno.

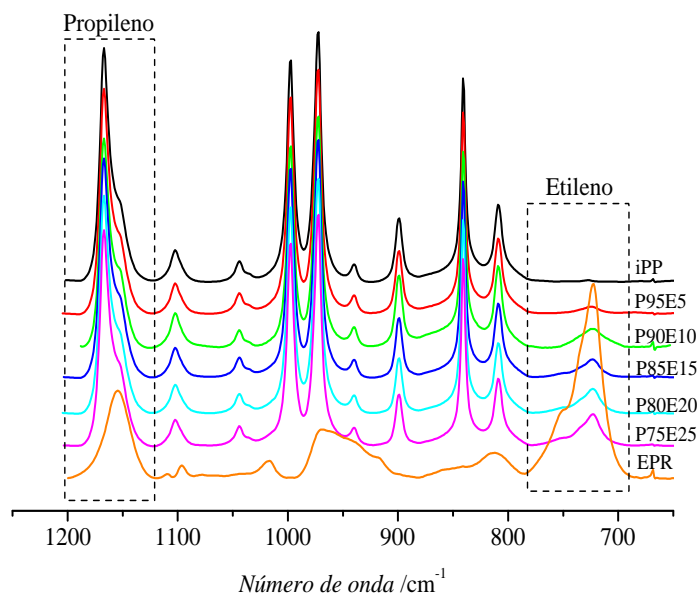


Figura 3.2. Espectros de FT-IR de las muestras iPP (—), P95E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—), P75E25 (—), EPR (—).

La determinación del contenido de etileno en las mezclas se ha llevado a cabo con la ecuación 3.2, a partir de las áreas de las bandas características de cada uno de los componentes, las cuales se encuentran recogidas en la tabla 3.1. En esta misma tabla también se muestra el contenido de etileno calculado.

$$\% \text{etileno} = \frac{A_{720} + A_{722} + A_{729}}{A_{720} + A_{722} + A_{729} + A_{1156} + A_{1167}} \quad [3.2]$$

Tabla 3.1. Áreas de etileno y propileno utilizadas para el cálculo de % de etileno.

Muestra	Etileno			Propileno		Contenido etileno % mol
	A_{720}	A_{722}	A_{729}	A_{1156}	A_{1167}	
iPP	0,0	0,0	0,0	4,2	24,6	0,0
P95E5	0,0	0,9	0,0	9,1	18,0	3,2
P90E10	0,0	1,8	0,0	10,3	17,2	6,1
P85E15	0,0	2,4	0,0	10,9	16,2	8,1
P80E20	0,0	3,2	0,0	12,2	14,2	10,8
P75E25	0,0	4,3	0,0	12,5	14,4	13,8
EPR	0,0	28,0	0,0	18,1	0,0	60,7

A la vista de los resultados de la tabla 3.1, el iPP puro no contiene etileno en su matriz estructural. Por otro lado, el EPR contiene únicamente cadenas de etileno y propileno amorfas como lo indica la presencia de las bandas a 722 y 1156 cm^{-1} respectivamente, lo que corrobora el estado elastomérico de este componente.

En cuanto a las mezclas, se constata que, como era de esperar, no hay existencia de cadenas de etileno cristalino. Únicamente presentan cadenas amorfas de unidades de etileno. De igual modo, el

área de propileno amorfo aumenta con la proporción de EPR en las mezclas, ya que el EPR también contribuye a aumentar la intensidad de la banda 1156 cm^{-1} con una pequeña fracción de cadenas amorfas de unidades de propileno.

3.2.2. Determinación del peso molecular y su distribución

A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica GPC se ha determinado la distribución de pesos moleculares promedio en número (M_n) y en peso (M_w), y la polidispersidad (M_w/M_n) para todas las mezclas y los componentes puros. En la figura 3.3 se muestran las distribuciones de pesos moleculares para todas las muestras y en la tabla 3.2 se encuentran registrados los valores de los pesos moleculares promedio y de la polidispersidad. Como se aprecia en la figura 3.3 las distribuciones de las cinco mezclas son unimodales. Esto significa que las dos contribuciones de los componentes puros tienen un peso molecular similar. De hecho, los pesos moleculares promedio del iPP y EPR puros se encuentran en el mismo orden de magnitud, 10^5 . Así mismo, se puede observar que todas las mezclas tienen una polidispersidad similar a la de la muestra iPP puro, ya que este es el componente mayoritario en todas ellas y el de mayor polidispersidad (la distribución estrecha del otro componente puro EPR queda incluida en el intervalo de pesos moleculares de la del iPP). Además, los valores de los pesos moleculares promedio en peso de las mezclas disminuyen ligeramente, de forma general, al aumentar el contenido de EPR en las mismas.

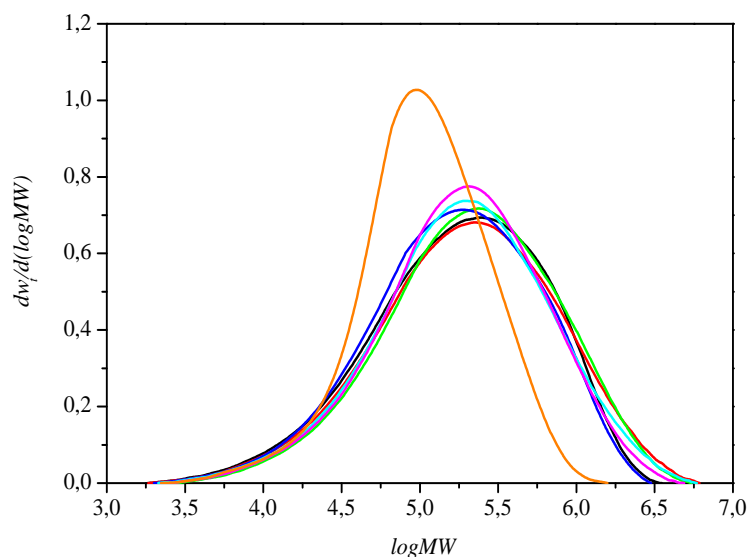


Figura 3.3. Distribución de pesos moleculares de las muestras iPP (—), P95E5 (—), P90E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—), P75E25 (—), EPR (—).

Tabla 3.2. Valores de pesos moleculares, en peso y en número, y polidispersidad de los componentes puros y de las mezclas.

Muestra	M_w / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	M_n / $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	M_w/M_n
iPP	339	72	4,7
P95E5	419	77	5,4
P90E10	418	90	4,6
P85E15	311	73	4,3
P80E20	381	80	4,8
P75E25	349	83	4,2
EPR	158	64	2,5

3.2.3. Distribución de la composición química de las mezclas.

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

En la figura 3.4.a se muestran las curvas acumuladas normalizadas obtenidas para las diferentes mezclas. En estas curvas es posible calcular la cantidad de fracción soluble teniendo en cuenta el dato recogido a la temperatura más baja de elución (30°C). El valor de la fracción soluble se ha recogido en la tabla 3.3. Al derivar las curvas normalizadas se obtienen las curvas derivadas, representadas en la figura 3.4.b, con las que se obtiene información útil sobre la distribución de composición química (CCD) de cada una de las mezclas.

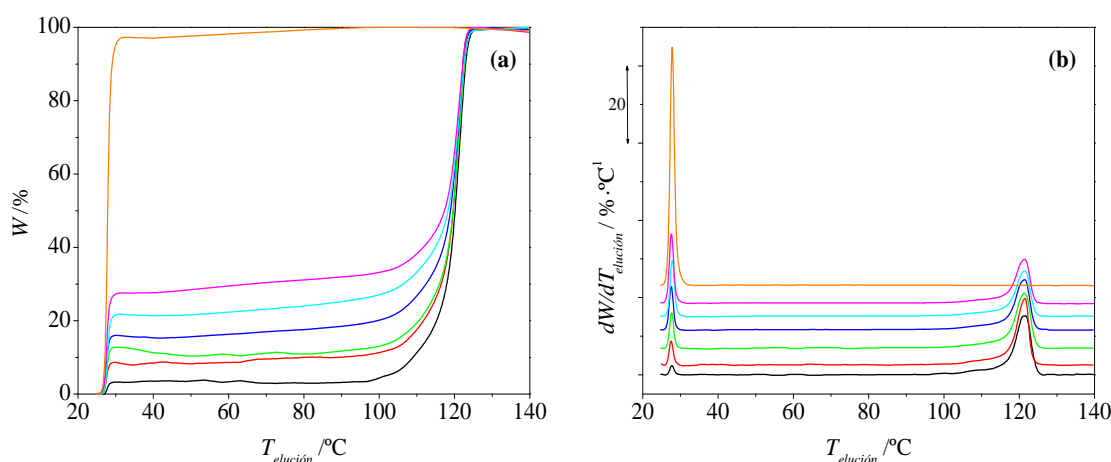


Figura 3.4. Curvas normalizadas (a) y curvas normalizadas derivadas (b) para las muestras iPP (—), P95E5 (—), P90E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—), P75E25 (—), EPR (—).

En el caso del iPP puro, la curva derivada muestra alrededor de 30 °C un pequeño pico correspondiente a la fracción soluble, en este caso asociada a la fracción de polipropileno atáctico (aPP) formado durante el proceso de síntesis de dicho material comercial y que se encontraría en una proporción de un 2,1 % (ver tabla 3.3). Por último, a 121,5 °C se observa un pico muy intenso correspondiente al polipropileno isotáctico. Estos resultados son similares a los obtenidos por García *et al.* en estudios anteriores sobre polipropilenos comerciales [García R.A. y col., 2011]. En el caso de la muestra de EPR, su curva normalizada (figura 3.4.a) indica que el 100 % de la muestra eluye a 30°C, lo que se traduce en un único pico muy intenso a esta misma temperatura en su curva derivada (figura 3.4.b). Este resultado nos indica que la muestra EPR se recoge en su totalidad en la fracción soluble, lo que implica que no tiene capacidad para cristalizar, es decir es amorfa. Hecho que corrobora los resultados de FT-IR en cuanto a que tanto las unidades de etileno como las de propileno se encontraban en entornos amorfos.

Por último, en el caso de las mezclas binarias, en sus curvas derivadas de TREF muestran solo dos picos, como en el caso de la muestra de iPP puro, uno de ellos a 30 °C y el otro a aproximadamente 121,4 °C. Comentar que la temperatura de elución de las distintas mezclas se mantiene prácticamente constante y muy similar a la obtenida para el iPP puro (ver tabla 3.3). Si se tiene en cuenta que las mezclas son una combinación de los componentes iPP y EPR, la distribución a 120 °C correspondería a cadenas de iPP y el pico de la fracción soluble de 30 °C a la suma del aPP (contenido en el iPP) y de las cadenas de EPR. Además, al aumentar la proporción de EPR en las mezclas el pico de la fracción soluble es más intenso y el área bajo el pico de 120 °C es menor. Por otra parte, cuando al % de fracción soluble de las mezclas se le resta el obtenido para la muestra iPP (tabla 3.3), se obtiene un valor muy similar a la proporción de EPR adicionada a cada una de las mezclas. Este resultado valida el método de síntesis empleado para la producción de las distintas mezclas de este proyecto.

Tabla 3.3. Valores de fracción soluble y de temperatura de cristalización en disolución para las diversas muestras.

Muestra	Fracción soluble /% peso	T _{elución, iPP} /°C
iPP	2,9	121,5
P95E5	7,9	121,5
P90E10	12,4	121,4
P85E15	15,9	121,4
P80E20	21,7	121,3
P75E25	27,6	121,3
EPR	100,0	---

3.3. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS

En este apartado se han estudiado las propiedades térmicas que están relacionadas con el estado cristalino de las mezclas, tales como la cristalinidad (α), obtenida a través de medidas calorimétricas y de difracción de rayos X, y temperaturas de fusión (T_m) y cristalización (T_c).

3.3.1. Comportamiento en la fusión y cristalización

La fusión y la cristalización se han analizado a través de la técnica DSC. Para este estudio, se ha analizado el comportamiento térmico de las placas moldeadas, de 1 mm de espesor, de cada una de las mezclas en el primer barrido de calentamiento. Esto va a permitir relacionar las propiedades térmicas de las mezclas con las mecánicas, como se verá más adelante, ya que en ambas situaciones las condiciones de cristalización son las mismas (las condiciones obtenidas tras el moldeo en la prensa). También se ha estudiado el barrido de cristalización. En la figura 3.5 *a* y *b* se muestran los termogramas de fusión y de cristalización, respectivamente, de las diferentes muestras.

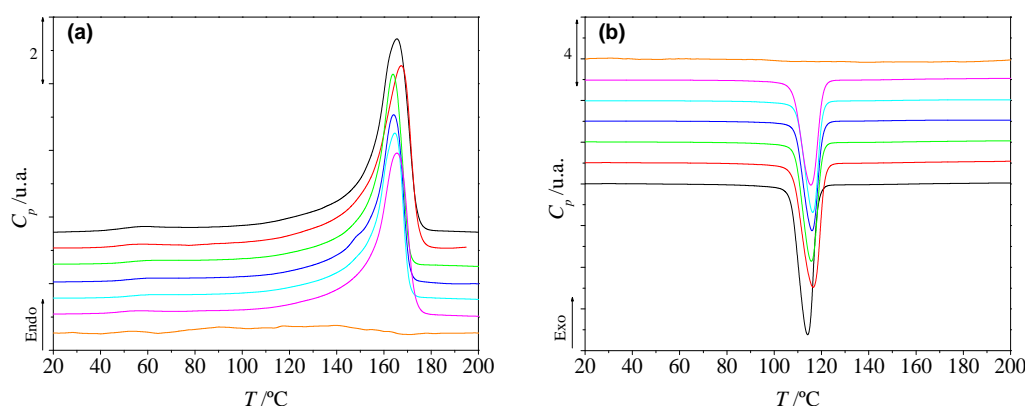


Figura 3.5. Termogramas de la primera fusión (a) y de la cristalización (b) para las muestras: iPP (—), P95E5 (—), P90E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—), P75E25 (—), EPR (—).

Para el caso del componente puro EPR no se observa ni pico de fusión ni de cristalización alguno, como es de esperar, ya que es un material amorfo. El termograma del iPP puro muestra un pico de fusión muy intenso a 165 °C y un único pico de cristalización a 113,8 °C también muy intenso (figura 3.5). Estas altas temperaturas indican que el iPP tiene capacidad de formar cristales grandes y bastante perfectos, y el elevado área bajo su pico de fusión (ΔH_m) da información de que es un material muy cristalino (alta población de cristales), (ver tabla 3.4).

En cuanto a las mezclas, en sus termogramas de fusión y de cristalización solo se observa un único pico muy intenso centrado a una temperatura muy similar a la obtenida para la muestra iPP pura (figura 3.5 y tabla 3.4). Este hecho permitiría afirmar, en principio, que la cantidad de EPR presente en las diferentes mezclas no influye sobre la perfección de los cristales del componente mayoritario iPP. No obstante, a pesar de que las T_m y T_c son muy similares a las correspondientes al iPP puro, se

observan ciertas diferencias. Así, atendiendo a la fusión, se observa que la T_m del iPP disminuye hasta añadir un 10 % de EPR (P95E5 y P90E10), lo cual puede ser debido a que el EPR dificulta el ordenamiento de las cadenas del componente iPP produciéndose cristales de menor perfección. Sin embargo, al incrementar más la proporción de EPR en las mezclas (P85E15, P80E20 y P75E25), se produce un ligero aumento de la T_m , que podría estar relacionado o bien con una mayor estabilidad de las entidades cristalinas del iPP o bien con un ligero carácter nucleante del EPR sobre el iPP. Por otro lado, si se analiza la cristalización se observa que los valores de T_c de las mezclas no varían significativamente y, además son, en general, mayores que la T_c del iPP puro (tabla 3.4). Este hecho se explica si se considera que se produce una separación de las fases en las mezclas en estado fundido, de este modo la tensión interfacial entre ambas fases actuaría como nucleante de la cristalización del componente cristalino iPP, aumentando con ello la T_c [Li, Y. y col., 2008]. Así, se puede concluir que las mezclas binarias estudiadas, son altamente inmiscibles en el estado fundido, y por ello T_c aumenta con respecto a la muestra de iPP puro.

Si se tiene en cuenta el valor del grado de subenfriamiento ($T_m - T_c$), se observa que en las mezclas se produce una considerable reducción de este grado comparado con el del iPP puro (tabla 3.4). Esta variación es típica de sustratos capaces de nuclear y, por tanto el aumento de la T_m a partir de una concentración crítica de EPR, 15 %, no debería de asignarse a una mayor estabilidad de los cristales del componente iPP, sino a diferencias en la cinética de cristalización, como consecuencia de una mayor tensión interfacial entre fases. Así, el EPR influye en el iPP a través de dos mecanismos competitivos, dado que la T_m alcanzada en las mezclas no supera a la T_m de la muestra de iPP puro en el intervalo de composiciones estudiado: (i) dificultando el ordenamiento de la cadenas del iPP, comportamiento que está favorecido a bajas proporciones de EPR y, (ii) modificando la cinética de cristalización del iPP, mecanismo más favorable a altas proporciones de EPR.

Tabla 3.4. Parámetros relacionados con la fusión, cristalización y transición vítrea, obtenidos por DSC.

Muestra	ΔH_m /J·g ⁻¹	α /%	T_m /°C	T_c /°C	$T_m - T_c$ /°C	$T_{g,EPR}$ /°C	$T_{g,iPP}$ /°C
iPP	129	60,8	165,5	114,2	51,3	---	-5,0
P95E5	124	57,2	167,4	116,6	50,8	---	-6,2
P90E10	116	47,9	163,8	115,7	48,1	-70,4	-5,8
P85E15	101	45,5	164,1	116,1	48,0	-69,6	-6,2
P80E20	100	44,6	164,6	116,3	48,3	-69,6	-5,4
P75E25	101	46,1	165,5	115,6	49,9	-69,4	-5,3
EPR	---	---	---	---	---	-62,9	---

3.3.2. Cristalinidad y orientación de la fase cristalina

Los valores de cristalinidad de los distintos materiales han sido calculados mediante la técnica de DSC y por difracción de rayos X. En la tabla 3.4 se han registrado los valores de cristalinidad obtenidos a partir de los termogramas correspondientes a la primera fusión, desde 25 hasta 200 °C, para todas las muestras. Se puede observar que el grado de cristalización de la fase cristalina iPP disminuye notablemente al aumentar la proporción de la fase amorfa de EPR.

La cristalinidad del componente iPP de las mezclas también se ha determinado a partir de DRX. En la figura 3.6 se muestran los difractogramas registrados para los compuestos estudiados, donde pueden observarse los máximos de difracción característicos de la forma α o monoclinica del iPP (α -PP), relacionada con los planos (110), (040) y (130), (041), (111), (131) y (121) localizados en ángulos $2\theta = 14,1^\circ, 16,9^\circ, 18,5^\circ, 21,2^\circ, 21,6^\circ, 25,5^\circ$ y $28,7^\circ$, respectivamente [Turner A.J. y col., 1964].

La cristalinidad del componente iPP se ha determinado a partir de la relación de áreas, en los difractogramas de rayos X (figura 3.6), entre la señal de fase cristalina y la señal total (ecuación 3.3). El área de la fase cristalina se ha determinado mediante la deconvolución del difractograma en diferentes distribuciones gaussianas que se corresponden a cada una de las reflexiones cristalinas, la suma de las áreas de estas distribuciones corresponde a la fracción cristalina de la mezcla (S_c). Por otra parte, la fase amorfa viene representada por una señal muy ancha y poco intensa denominada halo amorfo (S_a), por ejemplo la muestra de EPR puro muestra únicamente un halo amorfo (figura 3.5). Los valores de cristalinidad obtenidos se han representado en la figura 3.6.

$$\alpha_{DRX} = \frac{S_c}{S_c + S_a} \quad [3.3]$$

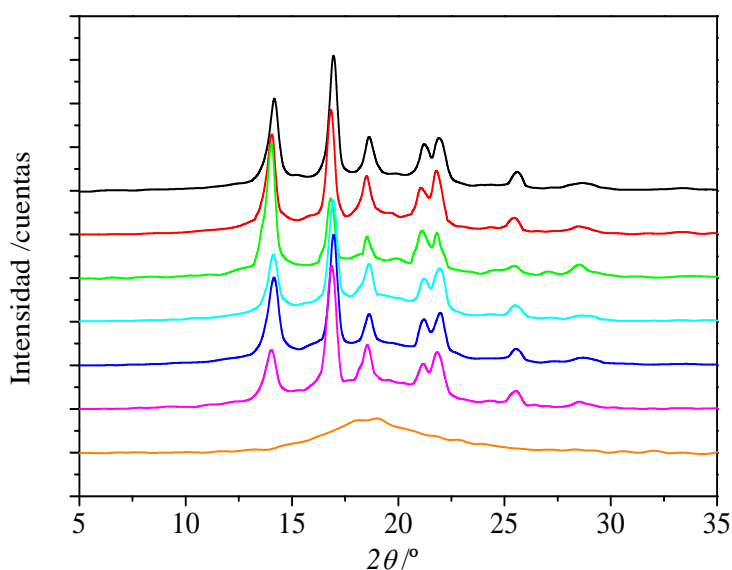


Figura 3.6. Difractogramas de rayos X de las muestras iPP (—), P95E5 (—), P90E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—), P75E25 (—), EPR (—).

En la figura 3.7 se han representado los valores de cristalinidad en función del contenido de EPR en las muestras obtenidos por DSC y DRX. Al aumentar la proporción del componente amorfo, la cristalinidad disminuye exponencialmente. Comentar que la caída es más pronunciada a bajos contenidos de EPR y se amortigua a contenidos mayores de un 10 %. Este resultado es coherente con lo dicho anteriormente, a altos contenidos de EPR la tensión interfacial se hace más importante y con ello el fenómeno de nucleación, contrarrestando la disminución de la cristalinidad por la presencia del EPR.

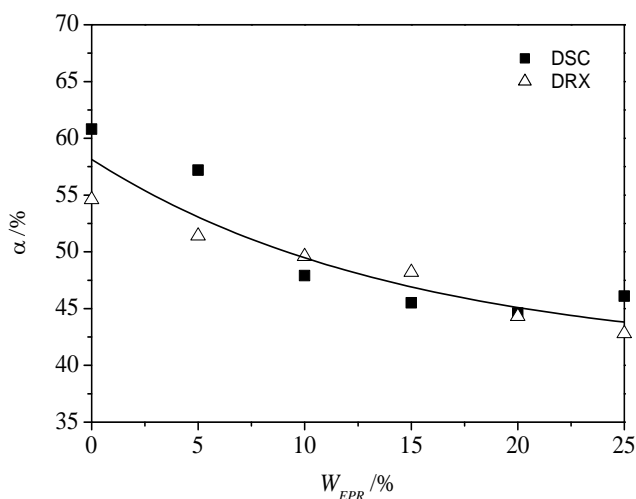


Figura 3.7. Variación de la cristalinidad con la proporción de EPR obtenida por: DSC (■) y DRX (△).

3.3.3. La transición vítrea

En la figura 3.8 se muestran los termogramas de DSC en el intervalo de temperaturas desde - 100 y 40 °C, en el cual se observa la respuesta sigmoideal (incremento de la capacidad calorífica, ΔC_p) característica de la transición vítrea, para todas las muestras estudiadas. Para el caso de los materiales puros, iPP y EPR, solo se observa una transición vítrea a - 5,0 °C y - 62,9 °C, respectivamente (figura 3.8 a y b). La transición vítrea del iPP puro es debida a la presencia de una pequeña cantidad de polipropileno atáctico, como se identificó a través de la técnica TREF.

En las diferentes mezclas se pueden apreciar claramente las dos transiciones vítreas de sus dos componentes (figura 3.8b), lo que indica que ambos son inmiscibles. En la tabla 3.4 se han registrado los valores de la temperatura de la transición vítrea (T_g) encontrados en todas las muestras, siendo $T_{g,PP}$ y $T_{g,EPR}$ las temperaturas correspondientes a la transiciones vítreas de los componentes iPP y EPR, respectivamente. Teniendo en cuenta estos valores de T_g se puede decir que la T_g del iPP no varía significativamente cuando es mezclado con el componente amorfo EPR. Este resultado apoya aún más el hecho que estas mezclas son inmiscibles.

En la figura 3.8b también se observa que al aumentar la cantidad de EPR en las mezclas, aumenta el ΔC_p correspondiente a la transición vítrea del EPR. Este aumento en C_p concuerda con el aumento de dicho componente en las mezclas.

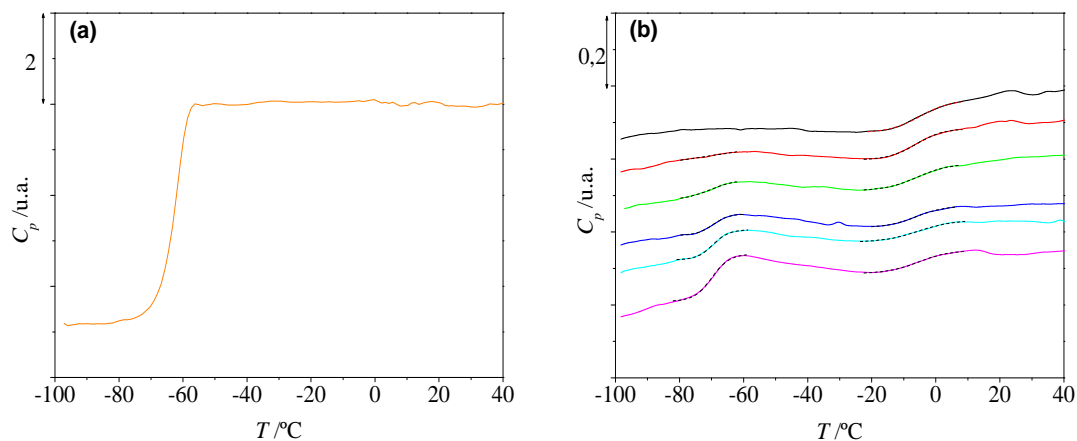


Figura 3.8. Detalle de los termogramas de DSC, en el intervalo de temperaturas entre -100 y 40 °C: (a) EPR (—) y (b) iPP (—), P95E5 (—), P90E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—) y P75E25 (—). Las líneas punteadas negras son las curvas tipo sigmoideal ajustadas a cada transición vítrea.

3.4. COMPORTAMIENTO DINAMO-MECÁNICO DE LAS MEZCLAS

El estudio de las relajaciones dinamomecánicas se basa en el comportamiento de las cadenas poliméricas presentes en las mezclas como respuesta a la acción de una fuerza. En el momento en que cesa dicha fuerza, todas las cadenas del polímero comenzarán a relajarse, es decir, iniciarán el retorno al estado inicial previo a la deformación sufrida. Las cadenas que se encuentran en la fase cristalina (componente iPP) serán termodinámicamente más estables y por tanto su movimiento estará más impedido. Lo contrario ocurrirá con las cadenas de la fase amorfa (componente EPR y fracción de PP atáctico) donde se observará un mayor movimiento incluso a temperaturas más bajas, lo que permite observar mejor la transición vítrea, cuya respuesta es más difusa en los termogramas de DSC. Así, el estudio de las relajaciones dinamomecánicas mediante DMA permite complementar las propiedades térmicas obtenidas por DSC, sobre todo de las asociadas a la fase amorfa.

En la figura 3.9 se han representado las curvas de módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdidas (E'') y la resultante de relacionar E'' y E' ($\tan \delta$) frente a la temperatura, obtenidas a las frecuencias de 0,1, 1 y 10 Hz, para la muestra iPP y para sus muestras binarias. Las diferentes relajaciones que sufren estas muestras se pueden identificar como un cambio brusco de pendiente en las representaciones de E' , o bien como máximos en el caso de las funciones E'' y $\tan \delta$. En el caso del iPP, en el intervalo de temperaturas estudiado, se pueden distinguir dos relajaciones, las cuales han sido descritas por otros autores [Read B.E., 1989; Boyd R.H., 1986]:

- La relajación α , $\alpha(iPP)$, a temperatura mayores de 60 °C, asociada a reordenamientos en las cadenas poliméricas. Se asume que tiene su origen en la difusión de los defectos conformacionales en la fase cristalina hacia la interfase cristalina-amorfa. Por tanto, se piensa que tanto la fase cristalina como la amorfa están afectados por esta relajación.

- La relajación β o transición vítrea, $\beta(iPP)$, localizada entre 0 y 15 °C, relacionada con la parte amorfa de iPP semicristalino y con las cadenas de polipropileno atáctico que contiene (inherentes al tipo de catalizador empleado en su síntesis industrial).

En las mezclas, además de estas dos relajaciones se observa una más, en torno a -60 °C, a la cual se ha denominado en este proyecto como $\beta(EPR)$ ya que está asociada al EPR amorfo.

En la tabla 3.5 se han registrado las temperaturas correspondientes a las relajaciones β asociadas al iPP ($T_{\beta,PP}$) y al EPR ($T_{\beta,EPR}$), para la muestra iPP puro y sus mezclas. Comentar que cuanto menor es la frecuencia empleada mayor es el valor de temperatura del máximo de cada relajación, en las curvas E'' y $\tan \delta$. Esto es debido a que a bajas frecuencias las cadenas amorfas tienen suficiente tiempo para relajarse produciéndose una mayor movilidad de las mismas, y por lo tanto será mayor la energía disipada por rozamiento.

Cuando se analiza la temperatura de la relajación β en la muestra de iPP puro se aprecia que ésta es menor que en el caso de las mezclas. Este resultado implica que el EPR en las mezclas: (i) no actúa como un agente plastificante, disminuyendo la temperatura de la transición vítrea del iPP y, (ii) se comporta como un obstáculo que impide, en cierto grado, la movilidad de las cadenas amorfas del iPP. Como consecuencia, es necesario elevar la temperatura unos 3 °C para que se produzca la relajación $\beta(iPP)$.

Si se analizan las diferentes mezclas se observa que las relajaciones en las funciones E'' y $\tan \delta$ sufren variaciones significativas. Así, se puede apreciar que la relajación $\beta(EPR)$ aumenta su intensidad al aumentar la proporción de EPR en las mezclas (figura 3.10), sin embargo su temperatura no varía (tabla 3.5). En el caso de la relajación $\beta(iPP)$ la disminución de intensidad de su pico no se aprecia claramente. Esto es debido a que el contenido de fase amorfa en el iPP puro, calculado por TREF, es de un 2,9 % (tabla 3.3), de modo que una disminución de este componente entre un 5 y un 25% en las mezclas supone una pérdida mínima de cadenas amorfas. Por otra parte, la temperatura de la relajación $\beta(iPP)$ tampoco varía significativamente con el aumento de EPR en las mezclas, como ya se observó mediante medidas de DSC. Algunos autores han relacionado la diferencia entre $T_{\beta,EPR}$ y $T_{\beta,PP}$ (denotada en la tabla 3.5 como ΔT) con la miscibilidad de ambos componentes, de modo que ésta se favorece cuanto menor es el valor de ΔT . Los valores de ΔT para las diferentes mezclas (tabla 3.5) se mantienen más o menos constantes por lo que ambas componentes, iPP y EPR, son inmiscibles, como ya se comentó en la discusión de los resultados de calorimetría.

Tabla 3.5. Valores de temperatura de relajación β para el componente iPP ($T_{\beta,PP}$) y EPR ($T_{\beta,EPR}$) calculados en las curvas de módulo de pérdidas a las frecuencias de 0,1, 1 y 10 Hz.

Muestra	$T_{\beta,PP} (E'')$ /°C			$T_{\beta,EPR} (E'')$ /°C			ΔT ^{a)} /°C			$E_{a,PP}$ /J·mol ⁻¹	$E_{a,EPR}$ /J·mol ⁻¹
	0,1 Hz	1 Hz	10Hz	0,1 Hz	1 Hz	10Hz	0,1 Hz	1 Hz	10Hz		
iPP	-0,6	3,8	7,2	---	---	---	---	---	---	372,2	---
P95E5	3,4	6,7	10,7	n.d.	-60,3	-56,9	---	66,5	67,0	410,4	252,7
P90E10	1,1	5,5	10,1	-65,4	-62,6	-59,2	66,0	67,5	68,7	330,1	273,5
P85E15	1,1	4,9	11,8	-65,4	-61,5	-58,6	64,9	65,0	69,8	272,6	248,4
P80E20	2,2	6,1	10,1	-63,8	-61,5	-58,0	64,8	66,4	67,6	377,6	293,3
P75E25	3,3	6,7	10,1	-64,2	-61,5	-58,0	66,5	67,0	67,6	440,4	276,0

^{a)} $\Delta T = T_{\beta,PP} (E'') - T_{\beta,EPR} (E'')$

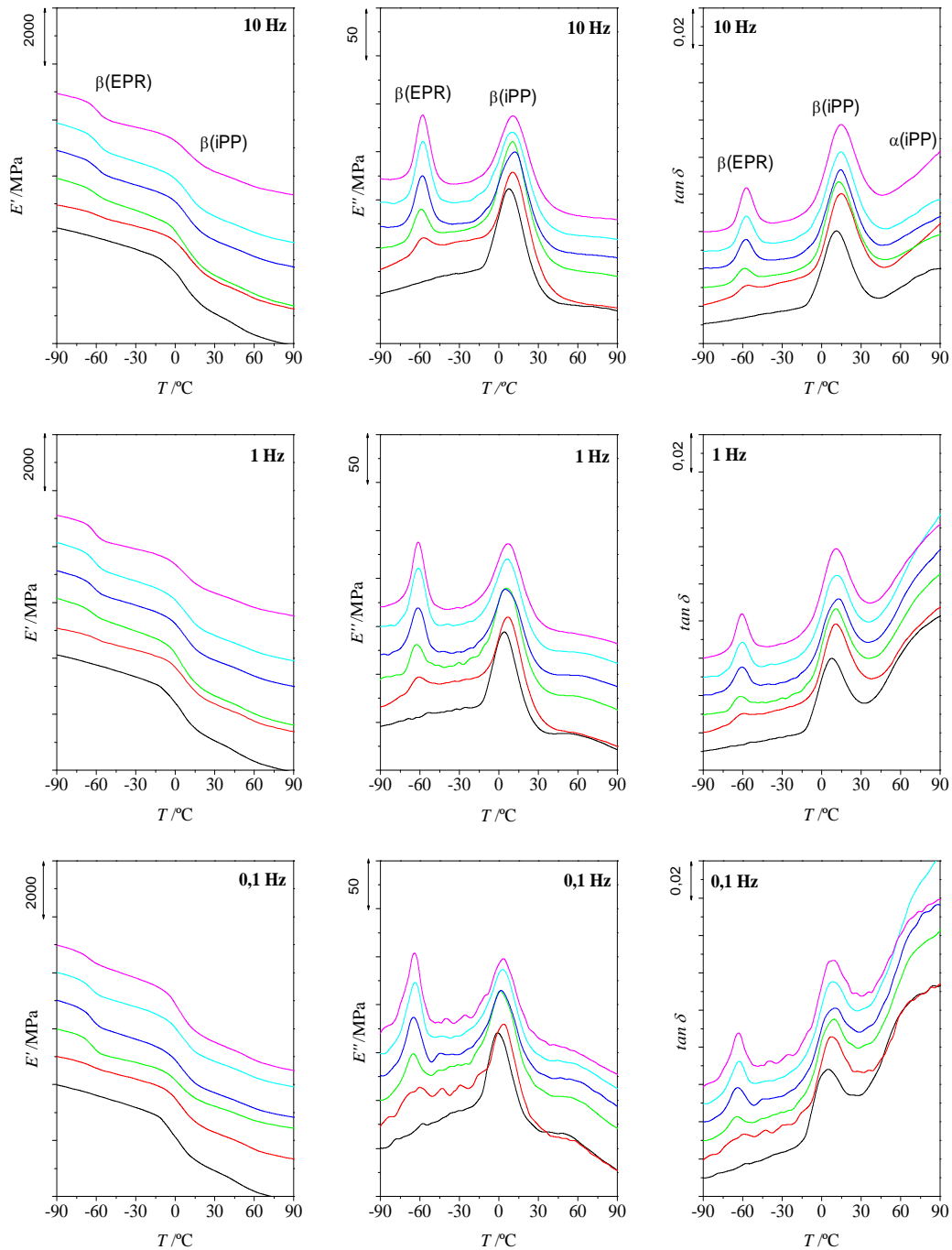


Figura 3.9. Módulo de almacenamiento (E'), de pérdidas (E'') y $\tan\delta$ frente a la temperatura obtenidos a las frecuencias de 0,1, 1 y 10 Hz, para las distintas muestras: iPP (—), P95E5 (—), P90E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—), P75E25 (—).

3.4.1. Energía de activación en procesos de relajación subvítrea

El fenómeno de la relajación subvítrea es un proceso activado que muestra un comportamiento que puede explicarse mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.4):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [3.4]$$

donde E_a es la energía de activación asociada con el proceso y depende del mecanismo viscoelástico involucrado en la relajación y τ es el tiempo de relajación promedio [Riande, E., 2000]. Teniendo en cuenta que $f=(2\pi\tau)^{-1}$ donde f es la frecuencia en hercios, la ecuación 3.4 puede escribirse de la siguiente manera:

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_a}{RT_\beta} \quad [3.5]$$

donde T_β es la temperatura de la relajación β y corresponde al valor máximo del pico y f_0 es el factor preexponencial o factor de frecuencia (dado en s^{-1}). La energía de activación es la energía necesaria para que se produzca el movimiento de las cadenas durante la relajación β . Por lo tanto, estará íntimamente ligada con la temperatura de transición vítrea. Representando $\ln f$ frente a la inversa de T_β puede obtenerse el valor de la energía de activación correspondiente a dicha relajación.

En las mezclas binarias preparadas en este proyecto, como ya se ha comentado, se observan dos relajaciones β asociadas al EPR y al PP. Por tanto, se ha estimado la energía de activación para ambos componentes, $E_{a,PP}$ y $E_{a,EPR}$. En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos para la muestra iPP puro y las diferentes mezclas.

La figura 3.10 muestra la variación de la energía de activación de las cadenas amorfas de EPR y de PP frente al contenido de EPR en las mezclas. Se puede observar que la energía de activación asociada al EPR se mantiene prácticamente constante en todo el intervalo de composiciones. Por lo que la presencia de un componente mayoritario cristalino como es el iPP no influye sobre la movilidad de las cadenas del EPR. Este resultado viene a confirmar, por una parte que en la morfología de las mezclas, mostrada en las micrografías de SEM (figura 3.1), las cadenas de EPR en las diferentes mezclas binarias se encuentran formando dominios aislados y embebidos en la matriz de iPP, y por otra parte, que los dos componentes son inmiscibles (ver sección 3.5).

En cuanto a la variación de la energía de activación asociada al PP se aprecia que ésta varía en función de la composición de la mezcla, obteniéndose un valor mínimo para un 15 % de EPR y dos valores máximos para unas composiciones de 5 y 25 %, respectivamente. Del análisis de las micrografías de SEM de las mezclas (figura 3.1) se obtuvo que el número de dominios de EPR en las mezclas con un 5 y un 25 % de EPR (P95E5 y P75E25, respectivamente) era mayor que en el resto. Además, en estas dos mezclas también se observó que el diámetro de los dominios era más pequeño. Sin embargo, la muestra con un 15 % de EPR presentaba no solo un menor número de dominios, sino también una distribución bimodal en cuanto al tamaño de éstos. Teniendo en cuenta estas apreciaciones, se puede decir que la morfología de fases que presentan estas mezclas bimodales influye en gran medida en la movilidad de las cadenas amorfas asociadas a la fase cristalina iPP.

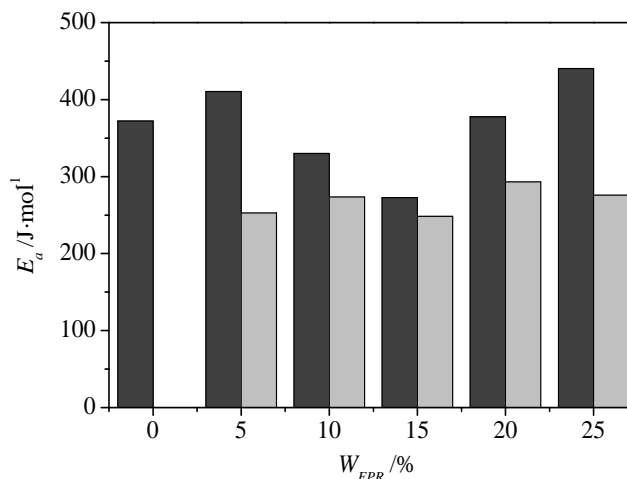


Figura 3.10. Variación de las energías de activación $E_{a,EPR}$ (gris oscuro) y $E_{a,iPP}$ (gris claro) con la proporción de EPR.

3.5. COMPORTAMIENTO ESFUERZO-DEFORMACIÓN MECÁNICA DE LAS MEZCLAS

Como es conocido, las propiedades de las poliolefinas varían debido a que las características estructurales, que son aquellas que definen y describen el estado semicristalino, pueden ser modificadas mediante el control de la estructura molecular y de las condiciones de cristalización. Las propiedades mecánicas sobre las mezclas preparadas en este proyecto se han determinado mediante ensayos de flexión y de tracción.

El módulo elástico se obtuvo mediante el ensayo de flexión, ya que en el intervalo de muy bajas deformaciones en el que se determina este parámetro, el ensayo de tracción proporciona insuficientes datos de medida. Para su determinación se tuvo en cuenta el intervalo de deformaciones desde 0 % hasta el 0,2 %, para así asegurar una perfecta linealidad en la zona elástica. La figura 3.11 muestra las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas mediante flexión. En rasgos generales, se puede ver como para valores superiores al 46 % de cristalinidad la tendencia es lineal. Sin embargo, para cristalinidades menores, el módulo exhibe una disminución no lineal. En la tabla 3.6, se muestran los valores del módulo elástico (E^*), observándose que a medida que aumenta la proporción de EPR en las mezclas, es decir cuanto menor es la cristalinidad, el módulo elástico disminuye considerablemente. En la figura 3.12 puede observarse mejor esta variación del módulo con la cristalinidad.

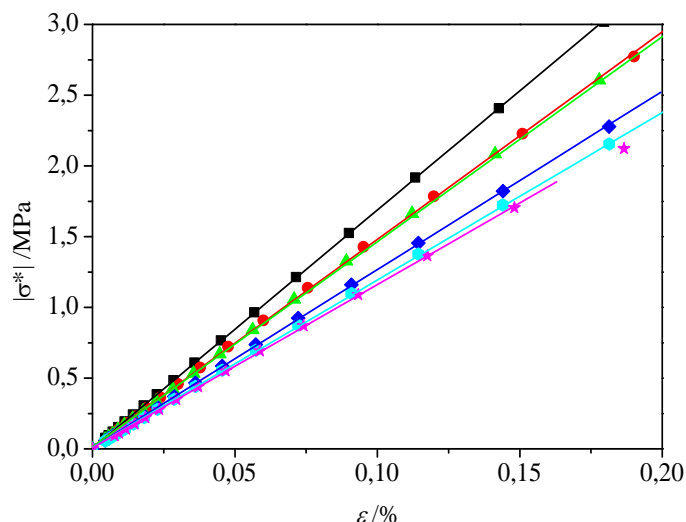


Figura 3.11. Diagramas tensión-deformación obtenidos mediante ensayo de flexión para las muestras iPP (—), P95E5 (—), P90E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—) y P75E25 (—).

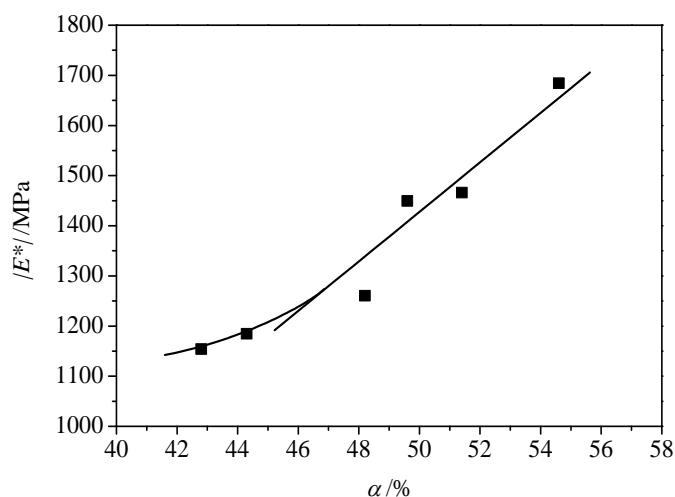


Figura 3.12. Variación del módulo elástico obtenido por flexión con respecto a la cristalinidad.

Mediante el ensayo de tracción se ha evaluado el comportamiento mecánico de las mezclas binarias desde bajas deformaciones hasta su rotura, la cual puede llegar a producirse a muy altas deformaciones. En la figura 3.13 se muestran los diagramas esfuerzo-deformación del ensayo de tracción para las distintas mezclas y para el iPP puro. Mediante este tipo de curvas se va a estudiar el comportamiento de las mezclas en la zona de fluencia (a bajas deformaciones) y en la zona de rotura (a mayores deformaciones). Se puede apreciar que al incrementar el contenido en EPR en las mezclas, el esfuerzo (σ) requerido para producir una determinada deformación (ε) es menor y el punto de rotura se encuentra desplazado a menores deformaciones. En la tabla 3.6, se muestran los valores del esfuerzo y deformación en la fluencia, σ_Y y ε_Y , y el esfuerzo y deformación en la rotura, σ_R y ε_R , obtenidos por tracción.

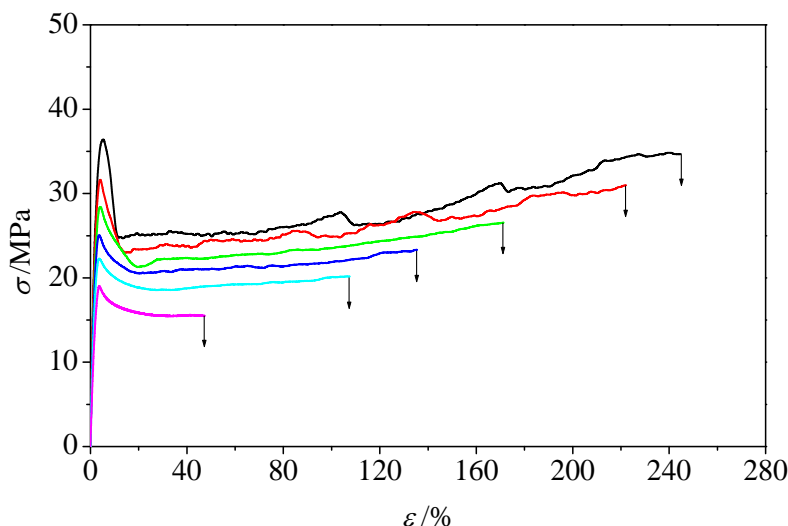


Figura 3.13. Diagramas tensión-deformación para las muestras iPP (—), P95E5 (—), P90E5 (—), P85E15 (—), P80E20 (—), P75E25 (—).

Tabla 3.6. Valores promedio de Módulo elástico, tensión de fluencia y de rotura, y deformaciones de fluencia y de rotura.

Muestra	α^a /%	$ E^* $ /MPa	σ_y /MPa	ϵ_y /%	σ_R /MPa	ϵ_R /%
iPP	54,6	1684	35,9	5,1	30,5	188,7
P95E5	51,4	1466	31,9	4,1	26,9	142,4
P90E10	49,6	1449	28,3	4,0	25,9	165,7
P85E15	48,2	1260	26,2	3,7	23,1	124,2
P80E20	44,3	1184	21,9	3,6	19,5	101,9
P75E25	42,8	1154	19,0	3,6	15,2	50,4

^{a)} Cristalinidad obtenida por DRX

Analizando con mayor detalle las curvas de esfuerzo-deformación de la figura 3.13 y teniendo en cuenta los datos de la tabla 3.6, se observa que la zona de fluencia es más difusa y el esfuerzo requerido en este punto es menor cuanto mayor es la proporción del componente EPR en las mezclas (menor cristalinidad). Esto es debido a que esta fase amorfa adquiere mayor importancia durante el proceso de deformación. En la figura 3.14, se puede observar que la variación del esfuerzo en la fluencia presenta un comportamiento lineal y fuertemente dependiente de la cristalinidad. Sin embargo, la deformación en la fluencia, al contrario de lo que cabría esperar, se mantiene prácticamente constante al incrementar la cristalinidad (figura 3.15). Este hecho podría estar relacionado con el aumento de la temperatura de la relajación β del componente iPP en presencia de EPR, observado en los resultados mecano-dinámicos (ver sección 3.6). Es decir, los dominios de EPR dispersos por la matriz propilénica inhiben la movilidad de las cadenas amorfas del componente iPP, lo que conduce a una menor deformación al producirse la fluencia.

Por otra parte, se observa que el esfuerzo requerido para llevar a rotura los materiales, σ_R , disminuye al incrementar la proporción de EPR en las mezclas (menor cristalinidad), como era de esperar (figura 3.14). No obstante, la deformación en la rotura, ε_R , disminuye fuertemente con el aumento de EPR en las mezclas, es decir menor deformación cuanto menor es la cristalinidad (figura 3.15). Este resultado contrasta con lo debería esperarse, ya que la adición de un componente amorfo como es el EPR debería de permitir una mayor deformación a las mezclas. No solo no ocurre esto, sino que además la disminución se ve claramente acusada por el aumento de EPR. Por lo que este inesperado comportamiento podría estar motivado por la inmiscibilidad de los dos componentes de estas mezclas y por el incremento de la tensión interfacial entre los dominios de EPR y la fase continua de iPP cuando se aumenta la concentración de EPR (ver sección de propiedades térmicas), que hacen que las mezclas sean menos resistentes a la deformación causando una rotura rápida.

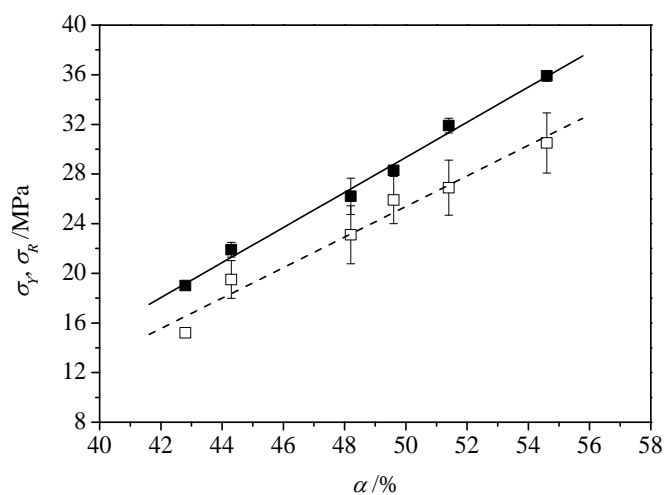


Figura 3.14. Variación del esfuerzo de fluencia (■, —) y de rotura (□, - - -) con la cristalinidad.

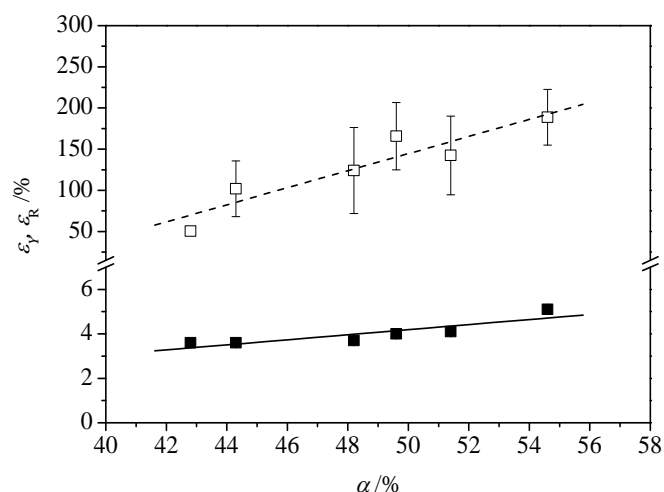


Figura 3.15. Variación de deformación de fluencia (■, —) y la de rotura (□, - - -) con la cristalinidad.

CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

La caracterización por FT-IR y TREF ha desvelado que el iPP que contiene un pequeño porcentaje de polipropileno amorfo. Por otro lado, el EPR contiene únicamente cadenas de copolímero de etileno/propileno amorfas, lo que corrobora el estado elastomérico de este componente. En cuanto a las mezclas, no hay existencia de cadenas de etileno cristalino, únicamente amorfas, que aumentan con el contenido en EPR.

Las dos fases que componen las mezclas tienen un peso molecular en el mismo orden de magnitud, según indican las distribuciones unimodales del GPC. Así mismo, todas las mezclas tienen una polidispersidad similar a la del iPP y los valores de los pesos moleculares promedio en peso disminuyen ligeramente al aumentar el contenido de EPR.

La adición del componente elastomérico EPR al iPP ha dado como resultado mezclas binarias en las que el EPR se distribuye homogéneamente a lo largo de la matriz del iPP formando dominios de forma esférica o elíptica. El aumento en la proporción de EPR en las mezclas disminuye el número de dominios y aumenta su diámetro hasta concentraciones del 20 %, a partir de la cual el número de dominios aumenta y su diámetro disminuye. Para concentraciones del 15 % de EPR no solo se ha producido una disminución de dominios sino también una distribución bimodal de tamaños. Se ha observado que esta morfología de fases influye en la movilidad de las cadenas amorfas asociadas a la fase cristalina del iPP, obteniéndose una energía de activación $E_{a,iPP}$ mínima para un 15 % de EPR y máxima a concentraciones de un 5 y 25 %.

El análisis de las propiedades térmicas (T_m y T_c) de las mezclas ha demostrado que el elastómero tiene una doble acción sobre la matriz del iPP. Por un lado, a concentraciones bajas (hasta un 10 % de EPR) dificulta el ordenamiento de las cadenas del iPP dando cristales de menor perfección. Por otro lado, a mayores concentraciones se produce el efecto de separación de fases debido a un aumento en la tensión interfacial entre los dos componentes de las mezclas, el cual actúa como nucleante en la cristalización del iPP.

El hecho de que en los termogramas de DSC se hayan observado claramente las dos temperaturas de transición vítrea del elastómero y del homopolímero, y que dicha temperatura de transición vítrea del iPP haya permanecido prácticamente invariable, tanto en los resultados de DSC como de DMA, indican que la fase elastomérica y la cristalina son altamente inmiscibles en las mezclas binarias sintetizadas. Esto se reafirma con la tendencia del ΔT y de la energía de activación $E_{a,EPR}$, calculados por DMA, al permanecer invariables.

En cuanto a las propiedades mecánicas, se ha observado que el módulo elástico, el esfuerzo en la fluencia y el esfuerzo en la rotura están fuertemente influidos por la cristalinidad. Sin embargo, la

deformación en la fluencia se mantiene prácticamente constante al incrementar la cristalinidad, lo cual puede ser debido a que los dominios de EPR dispersos en la matriz propilénica inhiben la movilidad de las cadenas amorfas del componente iPP, lo que conduce a una menor deformación al producirse la fluencia. Además, se ha encontrado que la deformación en la rotura, ε_R , disminuye fuertemente con el aumento de EPR en las mezclas. Este comportamiento podría estar motivado por la inmiscibilidad de los dos componentes de estas mezclas y por el incremento de la tensión interfacial entre el EPR y el iPP cuando se aumenta la concentración de EPR, que hacen que las mezclas sean menos resistentes a la deformación causando una rotura rápida.

Así, se concluye que las mezclas binarias estudiadas no son apropiadas para la mejora de las propiedades del PP homopolímero ya que han resultado ser materiales más frágiles que éste, debido a la mala compatibilidad entre las fases poliméricas.

En un futuro se podrían evaluar las propiedades de mezclas binarias, como las sintetizadas en este proyecto, pero adicionando un agente compatibilizante que reduzca la inmiscibilidad entre las fases. También se podrían intentar sintetizar mezclas de polipropileno y EPR u otras poliolefinas elastoméricas, a escala de laboratorio, utilizando un reactor químico y empleando catalizadores adecuados.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- AREIZAGA, J.; CORTÁZAR, M.A.; ELORZA, J.M.; IRUIN, J.J. *Polímeros*. Madrid: Síntesis, 2002. ISBN: 9788497560269.
- BEDIA, E.L.; ASTRINI, N.; SUDARISMAN, A.; SUMERA, F.; KASHIRO, Y. “*Characterization of Polypropylene and Ethylene–Propylene Copolymer Blends for Industrial Applications*”. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, vol 78, p. 1200-1208.
- BILLMEYER, F.W. *Ciencia de los polímeros*. 2ª ed. Barcelona: Editorial Reverté, 1975. ISBN: 8429170480.
- BINSBERGEN, F.L.; LANGE de, B.G.M. “*Morphology of polypropylene crystallized from the melt*”. *Polymer*. 1968, vol 9, p. 23-40.
- BIRON, M. “*Propriétés des thermoplastiques*”. *Techniques de l'Ingénieur*. 1998, ref. AM3306.
- BOYD, R.H. “*Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behavior - a review*”. *Polymer*. 1985, vol 26, p. 323-347.
- CHEN, X.; MA, G.; LI, J.; JIANG, S.; YUAN, X.; SHENG, J. “*Study on morphology evolution and fractal character of the miscible blend between isotactic polypropylene and copolymer of ethylene and propylene*”. *Polymer*. 2009, vol 50, p. 3347-3360.
- CHEREMISINOFF, N.P. *Polymer Characterization: laboratory techniques and analysis*. USA: Noyes Publications, 1996. ISBN: 0815514034.
- CLIVE, M.; CALAFUT, T. *Polypropylene*. New York: Plastic Design Library, 1998. ISBN: 1884207588.
- COCCORULLO, I.; PANTANI, R.; TITOMANLIO, G. “*Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates*”. *Polymer*. 2003, vol 44, p. 307-318.
- CORRADINI, P.; PETRACCONI, V.; DE ROSA, C.; GUERRA, G. “*On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene*”. *Macromolecules*. 1986, vol 19, p. 2699-2703.
- DAOUST, D.; BEBELMAN, S.; CHAUPART, N.; LEGRAS, R.; DEVAUX, J.; COSTA, J. “*Characterization of Ethylene in EP and in iPP/EP Systems by Deconvolution of IR Spectra*”. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, vol 75, p. 96-106.
- DOSHEV, P.; LOHSE, G.; HENNING, S.; KRUMOVA, M.; HEUVELSLAND, A.; MICHLER, G.; RADUSCH, H.J. “*Phase Interactions and Structure Evolution of Heterophasic Ethylene–Propylene Copolymers as a Function of System Composition*”. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, vol 101, p. 2825-2837.

- FERRER-BALAS, D.; MASPOCH, M.L.; MARTÍNEZ, A.B.; SANTANA, O.O. “*Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films*”. *Polymer*. 2001, vol 42, p. 1697-1705.
- GARCÍA, R.A.; COTO, B.; EXPÓSITO, M.; SUAREZ, I.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, A.; CAVEDA, S. “*Molecular Characterization of Polypropylene Heterophasic Copolymers by Fractionation Techniques*”. *Macromolecular Research*. 2011, vol 19, DOI:10.1007/s13233-011-.
- KARGER-KOCSIS, J. “*How does “phase transformation toughening” work in semicrystalline polymers?*”. *Polymer Engineering Science*. 1996, vol 36, p. 203-210.
- LATADO, A.; EMBIRUÇU, M.; MATTOS NETO, A.G.; PINTO, J.C. “*Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins*”. *Polymer Testing*. 2001, vol 20, p. 419-439.
- LI, Y.; XU, J.; DONG, Q.; WANG, X.; FU, Z.; FAN, Z. “*Effect of Microstructure of EPR on Crystallization and Morphology of PP/EPR Blends*”. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2008, vol 47, p. 1242-1249.
- MEILLE, S.V.; BRÜCKNER, S. “*Non-parallel chains in crystalline γ -isotactic polypropylene*”. *Nature*. 1989, vol 340, p. 455-457.
- NIEMAN, T.A.; SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. *Principios de análisis instrumental*. 5a ed. Madrid: Mc Graw Hill, 2003. ISBN: 9788448127756.
- NICHOLSON, J.W. *The Chemistry of Polymers*. 3a ed. Cambridge: RSCPublishing, 2006. ISBN: 0854046844.
- READ, B.E. “*Mechanical relaxation in isotactic polypropylene*”. *Polymer*. 1989, vol 30, p. 1439-1445.
- RIANDE, E.; DÍAZ-CALLEJA, R.; PROLONGO, M.G.; MASEGOSA, R.M.; SALOM, C. *Polymer viscoelasticity, stress and strain in practice*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000. ISBN: 0824779045.
- SOARES, J.B.P.; HAMIELEC, A.E. “*Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins*”. *Polymer*. 1995, vol 36, p. 1639-1654.
- THOMANN, R.; WANG, C.; KRESSLER, J.; MULHAUPT, R. “*On the γ -Phase of Isotactic Polypropylene*”. *Macromolecules*. 1996, vol 29, p. 8425-8434.
- TOSI, C.; CIAMPELLI, F., “*Applications of infrared spectroscopy to ethylene-propylene copolymers*”. *Advances in Polymer Science*. 1973, vol 12, p. 87-130.
- TROTIGNON, J.P.; VERDU, J. “*Skin-core structure-fatigue behavior relationships for injection-molded parts of polypropylene. II. Morphology-fatigue behavior relationships*”. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987, vol 34, p. 19-36.

- TURNER, A.J.; AIZLEWOOD, J.M.; BECKETT, D.R. “*Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene*”. Makromoleculare Chemie. 1964, vol 75, p. 134-154.
- VARGA, J. “*Crystalline, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene*”. En: Karger-Kocsis, J. (ed. lit.). *Polypropylene, Structure blends and composites (I): Structure and Morphology*. Cambridge: Chapman & Hall, 1995. p. 56-115.
- VIRKKUNEN, V.; LAARI, P.; PITKÄNEN, P.; SUNDHOLM, F. “*Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Ziegler–Natta catalyst. 1. Fractionation of polypropylene*”. Polymer. 2004, vol 45, p. 3091-3098.
- VITTORIA, V. “*Effect of annealing on the structure of quenched isotactic polypropylene*”. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 1989, vol 28, p. 489-502.
- XU, J.; FENG, L. “*Application of temperature rising elution fractionation in polyolefins*”. European Polymer Journal. 2000, vol 36, p. 867-878.
- XU, J.; FENG, L. “*Characterization of Microstructure of Polypropylene Alloys*”. Polymer International. 1998, vol 47, p. 433-438.