

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/09
Trabajo de Fin de Carrera

**Estudio de la Microestructura de polímeros obtenidos
empleando un catalizador convencional o Ziegler-Natta**

Autor: Fernando Pertegaz del Olmo
Directores: Dr. D. Rafael Van Grieken Salvador
Dra. Dña. Inmaculada Suárez Muñoz

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a:

- Rafael Van Grieken e Inmaculada Suárez Muñoz, profesores del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid. Sin su valiosa ayuda no se podría haber llevado a cabo dicho proyecto. Gracias a su gran asesoramiento, disposición e interés a lo largo de todo este tiempo.
- Todos los profesores de la carrera de Ingeniería Química, especialmente aquéllos que he tenido como profesores, gracias a los cuales me he formado como ingeniero, pese a las largas horas de estudio que nos han hecho pasar. Gracias por su gran dedicación, paciencia, esfuerzo, su disponibilidad en todo momento y simpatía.
- Almudena y Cristina, su especial colaboración e interés han sido de gran ayuda a la hora de llevar a cabo el proyecto.
- Mis compañeros universidad: Álvaro, Pablo, Tere, Patri, Raquel, Ulises, Pedro, Ana, Belén, que me han ofrecido su colaboración en todo momento.
- María, por su confianza y apoyo incondicional y por estar siempre a mi lado en los buenos y malos momentos.
- A toda mi familia que también me ha ayudado en todo momento, se ha volcado en mí y me ha escuchado y entendido en los momentos buenos y en los momentos difíciles, en especial a mi madre y a mi padre.
- A todos ellos GRACIAS.

TRABAJO DE FIN DE CARRERA
INGENIERO QUÍMICO
Autorización de lectura

Alumno: Fernando Pertegaz del Olmo

Título del Proyecto: **Estudio de la Microestructura de polímeros obtenidos empleando un catalizador convencional o Ziegler-Natta.**

Director (1): Rafael Van Grieken Salvador.

Director (2): Inmaculada Suárez Muñoz.

Los abajo firmantes, como directores del proyecto, autorizan la presentación del mismo para su defensa y lectura.

Fdo: Rafael Van Grieken Salvador

Fdo. Inmaculada Suárez Muñoz.

Móstoles, a de de 2009

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. Clasificación de los polímeros.....	4
2.2. Catalizadores de polimerización.	5
2.2.1. Catalizadores de Ziegler-Natta	6
2.2.2. Catalizadores metallocénicos.....	7
2.3. Copolimerización	8
2.3.1. Cinética de copolimerización.....	9
2.2.2. Determinación de las relaciones de reactividad.....	13
3. OBJETIVOS	17
4. PROCEDIMIENTO Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES.....	18
4.1. Procedimiento experimental.....	18
4.2. Fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF).....	18
4.3. Preparativo-Fraccionamiento	20
4.4. Resonancia Magnética Nuclear (¹³CRMN)	22
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
5.1. RMN de polímeros sin fraccionar	25
5.1.1. Polímero PRB	25
5.1.2. Polímero PRE	27
5.1.3. Polímero PRT	29
5.2. Análisis TREF de cada polímero.....	31
5.3. Fraccionamiento de polímeros	33
5.3.1. Fracciones F1 de cada uno de los polímeros	33

5.3.2. Fracciones F2 de cada uno de los polímeros	34
5.3.3. Fracciones F3 de cada uno de los polímeros	35
5.4. Análisis RMN para cada fracción	36
5.4.1. Polímero PRB	37
5.4.1.1. Fracción F2	37
5.4.1.2. Fracción F3	38
5.4.2. Polímero PRE	40
5.4.2.1. Fracción F2	40
5.4.2.2. Fracción F3	41
5.4.3. Polímero PRT	42
5.4.3.1. Fracción F2	42
5.4.3.2. Fracción F3	44
5.5. Determinación de la relación de monómeros en la fase líquida	47
5.6. Modelo de Markov de primer orden	49
5.6.1. Determinación de las triadas a través del modelo probabilístico.....	54
5.6.1.1. Polímero PRB	55
5.6.1.2. Polímero PRE	57
5.6.1.3. Polímero PRT	59
6. CONCLUSIONES	63
7. BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXO I	67

1. RESUMEN

El presente trabajo pertenece a la línea de investigación de polimerización de olefinas, desarrollado en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, en colaboración con la empresa REPSOL YPF.

Este proyecto se fundamenta en el estudio de la microestructura de diferentes polímeros obtenidos a partir una polimerización llevada a cabo con catalizadores de centro activo múltiple. El polipropileno es un polímero que posee unas características que le hace ser uno de los más empleados en la industria química, entre ellas: es un termoplástico, semicristalino, con una elevada resistencia química, un punto de fusión elevado, etc.. No obstante, para modificar dichas características se puede copolimerizar con α -olefinas. Las propiedades de estos copolímeros no solo dependen del contenido en comonomero incorporado sino también de la distribución del mismo a lo largo de las cadenas. Es por ello por lo que resulta de gran importancia conocer la microestructura de estos copolímeros, debido en este caso además a que el empleo de catalizadores tipo Ziegler-Natta, muy utilizados a nivel industrial, dificulta la obtención de copolímeros con una incorporación de comonomeros homogénea.

Para ello se va a realizar un estudio que va a permitir determinar la influencia del tipo de comonomero (etileno ó 1-buteno) en la incorporación por parte del sistema catalítico empleado. En primer lugar se procedió al análisis mediante la técnica de ^{13}C -RMN de los polímeros a estudiar.

Posteriormente se realizó un análisis TREF a cada polímero, del que se obtuvieron resultados en los que se identificaban diferentes zonas dependientes de la temperatura de cristalización, obteniéndose para todos los casos una fracción soluble, que resulta mayor en el caso del terpolímero.

A partir de estos resultados y debido a la heterogeneidad de estos polímeros se procedió a fraccionar los polímeros con objeto de estudiar la contribución de cada una de estas regiones por separado.

Cada una de estas fracciones se sometió a un análisis TREF para comprobar que se realizó en fraccionamiento correctamente. Cada una de ellas puede presentar unas propiedades diferentes debido a su distinto contenido en comonomero y diferente distribución, por lo que se realizó un análisis RMN para cada una de las fracciones.

El estudio de estos resultados permitió concluir que el contenido en comonomero es menor cuanto más elevada era la temperatura de cristalización de la fracción. A partir de las triadas obtenidas, aplicando el modelo de Markov se determinaron las relaciones de reactividad correspondientes con el fin de estudiar si existe alguna tendencia por la que los distintos centros activos del catalizador empleado en la reacción de polimerización, actúe de diferente manera según el comonomero a insertar.

Este modelo, considera que la inserción del nuevo monómero en la cadena se ve influida por el último monómero incorporado. Previamente a la aplicación de dicho modelo se deben obtener las relaciones de monómeros en la fase líquida.

Las resultados obtenidos para los diferentes copolímeros indican que para el copolímero de propileno/1-buteno (PRB), los centros activos de este catalizador tienden a incorporar preferiblemente el mismo monómero que han incorporado como última unidad de la cadena, ya que todos los valores de las relaciones de reactividad son superiores a la unidad. Sin embargo para el caso del copolímero propileno/etileno (PRE), en todos los casos está favorecida la inserción de etileno a la cadena polimérica frente al propileno.

Para el caso del terpolímero (PRT) entra en juego la competencia entre los dos comonomeros (etileno y 1-buteno) para insertarse en la cadena. El hecho de que se introduzca etileno y 1-buteno hace que exista una competitividad entre ambos provocando que al insertarse etileno, el cual posee un tamaño inferior, favorezca la entrada de 1-buteno, al disminuir la solubilidad del sistema. Para este caso se ha propuesto la siguiente secuencia de inserción de monómeros como la más probable:

Propileno→1-Buteno→Etileno→Propileno

2. INTRODUCCIÓN

El término polímero engloba una extensa variedad de materiales tanto naturales como sintéticos, que consiste en grandes moléculas formadas por muchas unidades pequeñas que se repiten, llamadas monómeros [1].

En la década de los 40-50 se comienzan a poner en marcha procesos de polimerización que utilizaban más de un tipo de monómero, obteniéndose así cadenas en las que se alternaban unidades repetitivas de dos o más unidades diferentes denominadas copolímeros. La posibilidad de obtener copolímeros con distintas propiedades con sólo partir de composiciones distintas de los monómeros y el hecho de poder combinar muchos tipos de monómero, hacían posible la obtención de una gran cantidad de materiales.

Los polímeros son materiales semicristalinos y no son especies químicas puras, debido a que no tienen un peso molecular, punto de fusión,...etc. definidos. Son mezclas de especies, cada una con un peso molecular determinado.

Por otro lado, los enlaces de carbono en los polímeros no son equivalentes entre sí, por eso dependiendo del orden estereoquímico de los grupos laterales, pueden obtenerse diferentes tipos de polímero, como muestra el ejemplo de la Figura 1:

- *Atáctico* (grupos laterales sin orden), los sustituyentes se encuentran distribuidos de manera aleatoria a lo largo de la cadena de la macromolécula. Los polímeros formados por reacciones de radicales libres generan normalmente productos atácticos, son amorfos debido a que la formación de un cristal requiere orden.
- *Isotáctico* (grupos laterales orientados al mismo lado de la cadena), según la IUPAC está constituido por moléculas isotácticas, en las cuales los sustituyentes de la cadena principal están enlazados a un carbono quiral en la misma posición, está constituido por lo tanto 100% de compuestos meso. Esta característica favorece la organización de las cadenas en hélices que es la condición principal para formar cristales.
- *Sindiotáctico* (grupos laterales ordenados de forma alternante), poseen también un orden constante en los sustituyentes, sin embargo, estos se encuentran enlazados de forma alternante en el carbono quiral de la cadena principal del polímero.

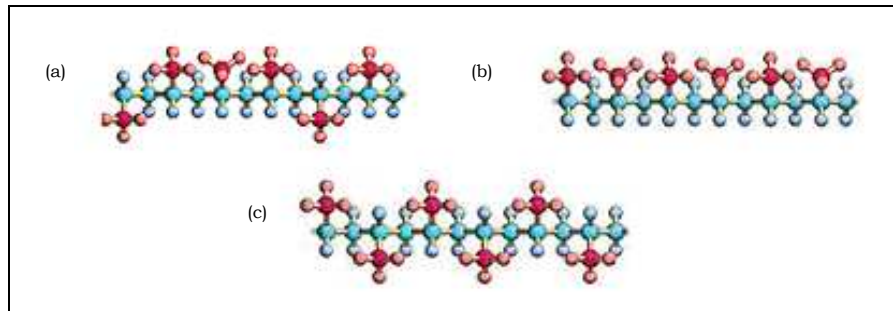


Figura 1: Tipos de polipropilenos en función de la orientación de los grupos metilo laterales.

A esta orientación de los grupos laterales de la cadena se le llama “tacticidad” y depende de parámetros como el tipo de polimerización, el disolvente, la temperatura y el catalizador. Las propiedades de los polímeros se ven claramente afectadas por su estereoquímica, influyendo fundamentalmente en la temperatura de transición vítrea, su cristalinidad, sus propiedades mecánicas y la biodegradabilidad.

2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Los polímeros pueden ser clasificados de diversas maneras en función de sus propiedades. Atendiendo a las propiedades físicas que presentan, se pueden distinguir [1, 2]:

- **Termoplásticos:**

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

- **Termoestables:**

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

Junto con su resistencia térmica resulta destacable su elevada resistencia química, rigidez, dureza superficial, etc. Sin embargo, el empleo de estos materiales ha ido disminuyendo en los últimos años. Los acabados son pobres comparados con los de la mayoría de los termoplásticos, por lo general son bastante opacos y en ciertos casos presentan una coloración amarillenta.

- Elastómeros:

Estos materiales son polímeros ligeramente entrecruzados, cuya característica más importante es que se permite la existencia de deformaciones con recuperaciones elásticas, cuando se someten a una elevada tensión (superando hasta valores del 800%) y en ausencia de ésta recuperan rápidamente su forma original.

2.2. CATALIZADORES DE POLIMERIZACIÓN

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

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

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

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

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

2.2.1. Catalizadores Ziegler-Natta

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

Los sistemas catalíticos Ziegler-Natta son el resultado de la combinación de un compuesto de un metal de transición, generalmente en forma de haluro, de los grupos IV a VIII, tales como el titanio, vanadio, zirconio, etc., con un activador organometálico, que suele ser un alquilo, un arilo o un hidruro metálico de los grupos I a IV, denominado cocatalizador. Esta definición es demasiado amplia, ya que no todas las posibles combinaciones de estos compuestos dan lugar a catalizadores activos para polimerizar olefinas [3].

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

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

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

El hecho de que los catalizadores de Ziegler-Natta posean más de un centro activo hace que su índice de polidispersidad sea mayor y por tanto que exista una heterogeneidad en la

incorporación de los distintos monómeros que participan en la copolimerización, favoreciéndose la incorporación de un tipo de monómero a la cadena frente a otros.

2.2.2. Catalizadores metalocénicos

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

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

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

El comportamiento de un catalizador de metaloceno en cuanto a actividad catalítica, peso molecular y estereorregularidad del polímero resultante es extremadamente sensible a la geometría del centro catalítico y por tanto a la composición química del metaloceno. Esto quiere decir que con catalizadores metalocénicos es posible diseñar la arquitectura molecular de los polímeros generados mediante la adecuada elección de la estructura del propio metaloceno, condicionando enormemente las propiedades del polímero obtenido [1, 3].

Estos catalizadores presentan las siguientes características:

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

Los metallocenos precisan ser activados para la polimerización, es decir, estas reacciones requieren que el metalloceno se encuentre en su forma catiónica y la estabilización del mismo [4, 5].

Cabe destacar que entre ambos tipos de catalizadores la diferencia más relevante entre ambos es (obviando el hecho de que unos actúan en fase homogénea y otros en fase heterogénea), las diferencias en cuanto al índice de polidispersidad ya que para catalizadores metalocénicos, en los cuales va a existir un único centro activo, la distribución de pesos moleculares va a ser muy estrecha, además de poder obtener un mayor control en la polimerización, etc.

2.3. COPOLIMERIZACIÓN

Para sintetizar un polímero es preciso partir de un compuesto (monómero) que sea capaz de reaccionar en dos puntos de su molécula, esto es, que sea bifuncional. Esta bifuncionalidad es la que le permite que una molécula de dicho monómero pase a convertirse en un eslabón de la cadena polimérica, por unión covalente con el eslabón anterior y con el eslabón posterior.

Cuando una polimerización se lleva a cabo utilizando dos o más monómeros, el producto que se obtiene se denomina copolímero y es una cadena formada por la sucesión de diversas unidades estructurales, combinadas en formas muy diversas dependiendo de la concentración de los monómeros y sus reactividades relativas. La utilización de tres o más monómeros recibe el nombre genérico de copolimerización multicomponente, reservándose el nombre de terpolimerización al caso particular en el que se empleen tres monómeros.

Las unidades estructurales A y B de un copolímero, procedentes de los monómeros utilizados, se pueden colocar en orden distinto a lo largo de la cadena polimérica, obteniéndose así distintos tipos de copolímeros:

- Copolímeros al azar, aleatorios o estadísticos: Son aquellos en los que la secuencia de los monómeros en la cadena macromolecular es desordenada:

-ABBABBBAAABAB-

- Copolímeros alternantes: Los monómeros se suceden alternadamente en la cadena del copolímero.



- Copolímeros de bloque: La macromolécula está formada por tramos de A más o menos largos, cada uno seguido por un tramo de B:



- Copolímeros de injerto. La cadena principal del polímero está compuesta por unidades de un mismo monómero (A), mientras que el otro (B) sólo se encuentra en las ramificaciones laterales (injerto).

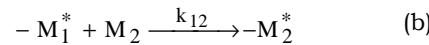
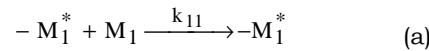


La copolimerización de apropiadas mezclas de monómeros permite la obtención de una gran variedad de polímeros con estructuras y propiedades diferentes.

2.3.1. Cinética de copolimerización

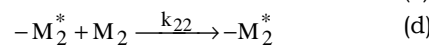
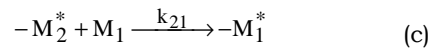
Para obtener un copolímero, se deben mezclar ambos monómeros y se genera, de manera análoga a lo que sucede en las reacciones de homopolimerización, los centros activos. Durante la propagación, cada centro activo adiciona uno u otro monómero, por lo que la frecuencia con que cada uno de los monómeros se incorpora a las cadenas poliméricas determina la composición del copolímero. Dichas frecuencias dependen tanto de la concentración de cada monómero en el medio de polimerización, como de la reactividad relativa del centro activo para cada uno de ellos. En general, estas reactividades son distintas para cada monómero, por lo que el copolímero se puede formar con una proporción de unidades monoméricas en sus cadenas diferente de la composición que tenga la mezcla de alimentación.

Considerando que los dos monómeros que se van a incorporar a la cadena son distintos, los centros propagadores también lo son, es decir, cada una de las dos unidades monoméricas da lugar a un centro activo diferente cuando se encuentra ocupando la posición terminal de la cadena, sobre la que reside la actividad propagadora:



donde * indica un centro activo genérico. La diferente reactividad del centro activo M_1^* para cada uno de los dos monómeros, se tiene en cuenta a través de las constantes de velocidad, que se considera distinta para cada una de las dos adiciones (k_{11} y k_{12}).

De la misma manera sucederá cuando la última unidad incorporada al centro activo sea una unidad monomérica de 2:



El centro activo, por lo tanto se conserva o cambia, según que se adicione monómeros de la misma clase o de distinta.

Se describen como R_{p1} y R_{p2} las velocidades de propagación a través del consumo de monómero 1 y 2, respectivamente, y representan el número de moléculas de M_1 o M_2 que desaparecen por unidad de tiempo y de volumen, es decir la velocidad con que M_1 y M_2 entran a formar parte de las cadenas de copolímero. Por lo tanto, el cociente R_{p1}/R_{p2} representa la proporción relativa con que ambos monómeros componen el copolímero en un instante dado de la reacción. Si se calcula dicha composición instantánea, en función de la concentración de los monómeros, $[M_1]$ y $[M_2]$:

$$R_{p1} = \frac{-d[M_1]}{dt} = (k_{11}[M_1^*] + k_{21}[M_2^*])[M_1] \quad [1]$$

$$R_{p2} = \frac{-d[M_2]}{dt} = (k_{12}[M_1^*] + k_{22}[M_2^*])[M_2] \quad [2]$$

La especie M_1^* se genera en la iniciación y en la reacción de propagación c), mientras que desaparece en la terminación y en la reacción de propagación b). Suponiendo que en régimen estacionario la iniciación y la terminación se regulan mutuamente, la aproximación al estado estacionario implica que las reacciones b) y c) transcurren con igual velocidad:

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1] \quad [3]$$

Si se divide [1] por [2] y se hace uso de la igualdad anterior:

$$\frac{R_{p1}}{R_{p2}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left[\frac{(k_{11}/k_{12})[M_1] + [M_2]}{(k_{22}/k_{21})[M_2] + [M_1]} \right] \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad [4]$$

Los cocientes k_{11}/k_{12} y k_{22}/k_{21} expresan la rapidez con la que un centro activo adiciona el mismo monómero que el último incorporado frente a la rapidez con que adiciona el monómero contrario. Es decir, miden la tendencia de un centro activo a la alternancia de inserción de monómeros. Estos cocientes se designan como razones de reactividad, $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$. De esta manera la ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left[\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right] \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad [5]$$

donde $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ cuantifica la incorporación de un monómero frente al otro en el copolímero y como se puede comprobar en la ecuación anterior es función de las relaciones de reactividad y de la composición de la mezcla de alimentación.

Esta ecuación se conoce con el nombre de ecuación de composición y puede expresarse como una función de las fracciones molares de la alimentación (mezcla de monómeros) y la composición del copolímero. Así, si se introduce la fracción molar (instantánea) de M_1 en la alimentación (f_1) y en el copolímero que se está formando (F_1), como:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad [6]$$

la ecuación de composición se puede convertir en una expresión tal que:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad [7]$$

Esta ecuación también puede expresarse en función de las fracciones molares de M_2 en el copolímero (F_2) ya que sólo participan en la reacción dos monómeros y la suma de las fracciones molares en la alimentación y en el copolímero deben ser iguales a uno.

Una vez se obtiene la ecuación de composición se puede proceder al siguiente análisis en el cual se pueden predecir una serie de comportamientos en función de los valores de las relaciones de reactividad.

- $r_1 \cdot r_2 = 1 \rightarrow$ Copolimerización ideal, debido a que los diagramas composición-alimentación ($F_1 - f_1$) que se obtienen se asemejan a los obtenidos en el análisis termodinámico de los equilibrios líquido-vapor que se comportan idealmente.
- $r_1 \cdot r_2 = 1 \rightarrow$ La cual es una ecuación que puede escribirse en función de las constantes ligadas a los cuatro posibles procesos de propagación:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad [8]$$

En estas condiciones, las velocidades relativas de incorporación de ambos monómeros son independientes de la naturaleza de la última unidad de las especies propagantes, o lo que es lo mismo, ambas especies tienen la misma preferencia para incorporar uno u otro monómero.

- $r_1 = r_2 = 1 \rightarrow$ Ambos monómeros tienen igual preferencia ante las especies propagantes, esto implica que se adicionan de una manera completamente al azar en la cadena, pero en este caso se obtiene un copolímero cuya composición es idéntica a la de la alimentación.
- $r_1 = r_2 = 0 \rightarrow$ Implica que ambas especies propagantes prefieren añadir el otro monómero antes que el propio. Como consecuencia de esto, los monómeros entran en el copolímero de manera perfectamente alternada (copolimerización alternante) y, en consecuencia, equimolares. En este caso la composición inicial de monómeros más adecuada es la equimolar, ya que esto permite llegar hasta el final de la conversión manteniendo la misma concentración en la composición de la alimentación.
- $r_1 > 1, r_2 > 1 \rightarrow$ Otro caso particular importante es aquel que implica que ambas relaciones de reactividad sean mayores que 1. En este caso ambas especies propagantes tienen una mayor preferencia por su propio monómero, conduciendo a la formación de bloques de la misma unidad, ya que la reacción cruzada que supone el cambio en la unidad propagante es más pequeña y por tanto, menos probable. Esto no quiere decir que sea imposible; de manera que en el caso en que se adicionara el otro monómero, comenzaría la formación de un nuevo bloque, pero ahora correspondiente al otro monómero.
- $r_1 \gg r_2$ o $r_1 \gg 1$ y $r_2 \ll 1$. En estas circunstancias, las especies más reactivas tienden a adicionar su propio monómero hasta agotar el mismo, favoreciéndose la homopolimerización. De manera que cuando este monómero se acaba, comienza la homopolimerización del otro monómero que había permanecido prácticamente sin reaccionar. En el caso más general, las parejas de monómeros copolimerizables presentan valores de las relaciones de reactividad cuyo producto se sitúa entre cero y uno.

Todas estas opciones se resumen en el esquema de la Figura 1.2:

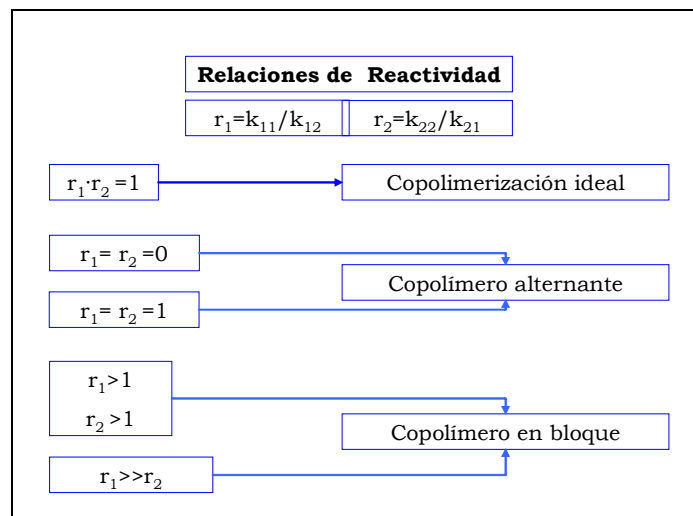


Figura 1.2: Tipos de copolímeros en función de las relaciones de reactividad.

2.3.2. Determinación de las relaciones de reactividad

Para determinar las razones de reactividad pueden seguirse dos procedimientos generales, que están basados, respectivamente, en el análisis de las secuencias de comonómeros en sus cadenas y en el análisis de la composición global del copolímero formado. En el caso en el que nos encontramos se va a trabajar con el modelo de análisis de secuencias de comonómeros en sus cadenas, por lo que se explicará más detalladamente.

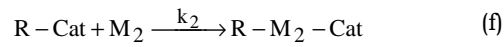
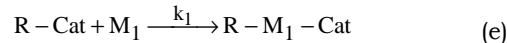
a) Secuencias

Este procedimiento está basado en el análisis de las secuencias de comonómeros a lo largo de las cadenas poliméricas.

Se requiere conocer la proporción relativa o frecuencia con que las distintas secuencias de unidades monoméricas están contenidas en el copolímero. La técnica experimental que suele emplearse para la determinación de dichas frecuencias es la resonancia magnética nuclear (RMN).

Por lo tanto se trata de determinar los valores de las relaciones de reactividad, y posteriormente a partir de ellos, se puede, mediante un estudio estadístico determinar su microestructura. Para ello se existen modelos de distinto orden según el caso a tratar. De manera general se va a explicar brevemente en que consiste cada caso.

- Modelo de Markov de orden cero. En este caso Wall [6] asumió que la velocidad de incorporación de los monómeros M_1 y M_2 era independientes de la unidad previamente integrada en la cadena:

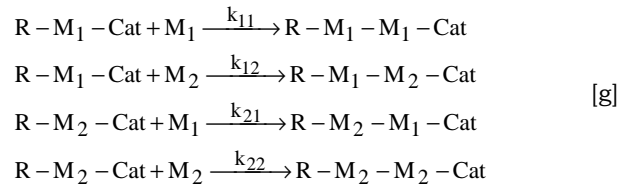


R = cadena de polímero.

Este esquema implica la siguiente ecuación para las reacciones de copolimerización:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad r = \frac{k_1}{k_2} \quad [9]$$

- Modelo de Markov de primer orden. Mayo y Lewis [7] extendieron este modelo considerando la influencia del último monómero incorporado en la cadena sobre el siguiente:



En este caso: $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left[\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right] \frac{[M_1]}{[M_2]}$, donde:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}. \quad [10 \text{ y } 11]$$

La ecuación de Mayo-Lewis describe la composición de los copolímeros en función de la composición de la mezcla de monómeros y de sus respectivos parámetros de copolimerización. Estos parámetros no solo determinan la composición del copolímero resultante, si no también su microestructura, es decir la distribución de los mismos a lo largo de la cadena.

Cuando se conoce la relación de los monómeros en la alimentación y sus parámetros de copolimerización se puede calcular su secuencia a lo largo de la cadena. La probabilidad de reactividad P_{ij} [8, 9, 10] se define como la probabilidad de que el monómero j se adicione en una cadena de polímero que acaba en el monómero i (expresadas en función de la mezcla de alimentación de los monómeros).

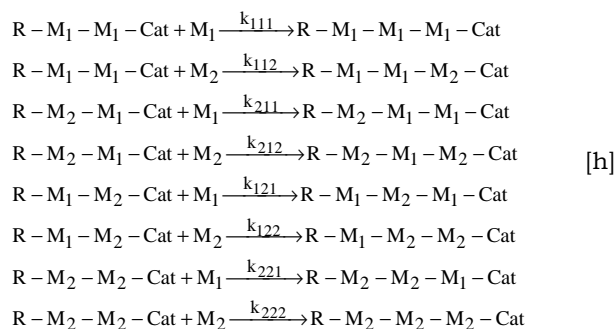
Para un determinado copolímero la distribución experimental de triadas se obtiene a partir del espectro de ^{13}C de RMN [11, 12], lo que permite el cálculo de los parámetros de copolimerización.

La ecuación [5], es válida para describir la gran mayoría de sistemas, sin embargo, en algunos casos, se observan desviaciones respecto al comportamiento que predice, es decir, los valores de r_1 y r_2 no son constantes y varían con la composición de alimentación. Esta anomalía se atribuye, a que es inadecuada la simplificación introducida en el tratamiento, al suponer que la reactividad de los centros activos depende sólo de cuál sea la unidad monomérica terminal de la cadena y no de las anteriores. Esta suposición está implícita en las ecuaciones cinéticas, puesto que se han definido constantes de propagación, k_{ij} , que distinguen solo cuál es el monómero que se adiciona (j), y cuál es la última unidad monomérica de la cadena (i).

Si la reactividad del centro activo se ve influenciada por la unidad contigua, o penúltima, de la cadena, entonces es necesario definir constantes de propagación k_{ij} que dependan del monómero (j), de la unidad monomérica terminal (i), y de la unidad monomérica anterior a ella (l), por lo que en este caso hay que considerar: r_{11} , r_{21} , r_{22} y r_{12} .

Este tipo de desviaciones respecto de la ecuación de composición se dice que son debidas a un efecto penúltimo, precisamente porque están originadas por la influencia que la unidad que ocupa dicha posición penúltima en la cadena de crecimiento tiene sobre la reactividad, lo que permite una mejor aproximación [13].

- Modelo de Markov de segundo orden. Cuando se tiene en cuenta el efecto en la cadena de los dos últimos monómeros incorporados, Merz [14] desarrolló el conocido Modelo de Markov de segundo orden, el cual requiere de un modelo cinético más complejo:



El esquema cinético para el modelo de Markov de segundo orden implica ocho probabilidades de reacción P_{ijk} que resultan de la probabilidad de que el monómero k se adicione a una cadena de polímero terminada en los monómeros ij .

Si este modelo se expande hasta tener en cuenta la influencia de las tres últimas unidades monoméricas, aparece el Modelo de Markov de tercer orden desarrollado por Ham, pero debido al gran número de parámetros implicados prácticamente no se utiliza.

Para el presente estudio se va a tratar el modelo de Markov de primer orden debido a la gran complejidad que presenta un modelo superior, sobre todo para el caso de analizar el caso de terpolímeros.

b) **Composición global**

Para este estudio es necesario preparar muestras de un determinado copolímero con diferente contenido en comonómero, a partir de las mezclas de los monómeros que contengan diferentes composiciones de M_1 y M_2 .

Alfrey y Goldfinger [15] relacionaron la composición de los copolímeros, F_{111} y F_{222} , con las razones de reactividad a través de las probabilidades de incorporación a la cadena de los monómeros (P_{11} y P_{22}).

En función de la microestructura que presenta el copolímero (definida por las triadas) se pueden obtener los parámetros de copolimerización o relaciones de reactividad para un sistema catalítico determinado. El problema que se presenta es la elección del mejor modelo estadístico para determinar estos parámetros de ajuste.

Las características estructurales del catalizador (el tamaño de sus ligandos, el ángulo formado por los grupos ciclopentadienilo en el caso de los metallocenos, etc), determinan la diferente velocidad de incorporación de unos monómeros frente a otros, y con ello los diferentes parámetros de copolimerización.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto es el estudio de la microestructura de diferentes polímeros obtenidos a partir de catalizadores de múltiples centros activos (Ziegler-Natta). Se pretende estudiar la distinta incorporación de los comonomeros por parte de estos centros activos.

Llevar a cabo este trabajo requiere:

- Estudio de la solubilidad de cada uno de los polímeros mediante la técnica de fraccionamiento por elución aumentando la temperatura (TREF).
- Fraccionamiento de los polímeros en función de la temperatura de cristalización.
- Caracterización de cada fracción de polímero mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN). Dentro de este apartado se analizará:
 1. El contenido de cada una de las fracciones, así como la microestructura de la cadena polimérica y la relación existente entre esta, el contenido en comonomero y los múltiples centros activos presentes en el catalizador.
 2. Obtención de las relaciones de reactividad aplicando el modelo de Markov de primer orden.
 3. Análisis de dichas relaciones de reactividad para determinar la influencia del comonomero en la incorporación por parte de los centros activos.
 4. Proponer un modelo de cadena para estos polímeros en función del estudio de incorporación, número de unidades consecutivas de cada monómero así como de secuencias.

4. PROCEDIMIENTO Y **TÉCNICAS** **INSTRUMENTALES**

4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento seguido para llevar a cabo este estudio es el que se detalla a continuación. Primeramente se han seleccionado tres polímeros: dos copolímeros de propileno-buteno y propileno-etileno respectivamente y un terpolímero de propileno-buteno-etileno. A estos polímeros se les realizó un análisis mediante la técnica de TREF (Fraccionamiento por Elución mediante Aumento de Temperatura) para su posterior fraccionamiento en función de su cristalinidad. Este fraccionamiento se realizó tal y como se detalla en el apartado de preparativo-fraccionamiento (4.3).

Una vez realizado el fraccionamiento y obtenidas las fracciones de cada uno de los polímeros se procede a la precipitación de las mismas mediante la adición de acetona en exceso, a temperatura y presión ambiente. Posteriormente se deja reposar la suspensión en nevera para favorecer la precipitación del polímero.

Cuando han pasado aproximadamente 24 horas y se ha asegurado que el polímero a precipitado se procede a la filtración a vacío del mismo y posterior secado en estufa a una temperatura de 160°C.

Una vez se obtiene cada fracción aislada, se procede a caracterizarse a través de las técnicas TREF, RMN (Resonancia Magnética Nuclear) y GPC (Cromatografía de Permeación en Gel).

4.2 FRACCIONAMIENTO POR ELUCIÓN MEDIANTE AUMENTO DE TEMPERATURA (TREF)

El TREF (fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura) es una técnica desarrollada para el análisis de la distribución de comonomero en polímeros semicristalinos y más específicamente para el análisis de la distribución de ramificaciones de cadena corta en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); y la tacticidad en polipropilenos.

Este fraccionamiento se lleva a cabo en base a la cristalinidad de los polímeros y por medio de un enfriamiento lento de la disolución de los mismos. De este modo los cristales de diferente contenido en comonomero o tacticidad se van segregando.

Esta técnica requiere dos ciclos de temperatura: cristalización y elución.

En la etapa de CRISTALIZACIÓN, la disolución diluida de polímero se mezcla con un soporte inerte (por ejemplo: gel de sílice, bolitas de vidrio, arena, etc.) y esta mezcla es enfriada lentamente por debajo de la temperatura ambiente. Las fracciones de polímero precipitan rodeando al soporte en capas de diferente cristalinidad cuando la temperatura disminuye gradualmente.

La fracción que es más fácilmente cristalizable precipita primero y se deposita en el soporte, en la capa mas interna. Por el contrario, la fracción con menor cristalinidad precipita la última y se deposita en la capa exterior. Este proceso tiene una gran importancia y la clave está en que la velocidad de enfriamiento sea lenta, pues asegura que las fracciones de polímero precipiten ordenadamente de acuerdo a la cristalinidad.

En la etapa de ELUCIÓN, el disolvente es bombeado a través de la columna, que esta rellena de la mezcla polímero-soporte, mientras la temperatura va aumentando, el polímero precipitado se va disolviendo (continuamente o por etapas). A bajas temperaturas, la fracción menos cristalina, es decir la que se encuentra en la capa mas externa es disuelta. Conforme va aumentando la temperatura de la elución, las fracciones mas cristalinas se van disolviendo.

El equipo de TREF disponible en la URJC, es un TREF modelo 300 de Polymer Char, y su estructura fundamental es la que se muestra en la figura 4.1.

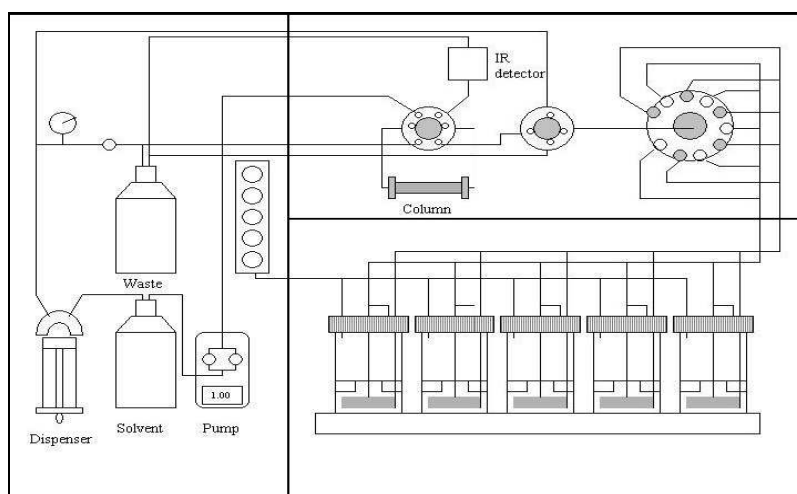


Figura 4.1: Diagrama esquemático del TREF

La muestra se introduce en los cinco vasos situados en el horno principal (main oven) (Agilen 6890 GC). La tapa del vaso incorpora una línea de nitrógeno, un puerto para introducir la muestra, una línea de descarga y una línea de llenado de disolvente que a su vez sirve para tomar muestra del vaso. Esta línea llega hasta el final del vaso y está conectada a un filtro de vidrio poroso. En el horno superior (top oven) se encuentran situadas las válvulas, para tener un control independiente de la temperatura y que esta sea siempre estable y no precipite polímero en las válvulas. El detector también se encuentra separado del resto de componentes y se mantiene siempre a la misma temperatura. La columna está situada en el horno principal y está conectada a la bomba y al detector por medio de una de las válvulas.

- Tamaño de la muestra: 20 mg \pm 0,5
- Disolvente empleado: TCB
- Soporte: bolitas de vidrio.

Cristalización

Una vez se ha cargado la muestra en la columna, empieza la etapa de cristalización. Normalmente de 95 a 30 °C a una velocidad de enfriamiento de 0,5°C/min. Al final de la cristalización hay un período de estabilización. Después de este periodo, se conecta la bomba y el detector de infrarrojo se limpia con disolvente puro, ajustado este a cero.

Elución

El flujo de disolvente continuamente esta circulando por la columna mientras aumenta la temperatura. Comienza en la temperatura final de la cristalización y sube hasta 120 °C para polietileno y 140 °C para polipropileno. La velocidad de calentamiento varía en un rango de 0,5 a 1 °C/min y la velocidad de flujo esta entre 0,5 y 1 ml/min.

4.3 PREPARATIVO-FRACCIONAMIENTO

El fraccionamiento puede llevarse a cabo por composición o por peso molecular. El fraccionamiento por composición en polímeros semicristalinos está basado en las diferencias de cristalinidad de las diferentes composiciones del polímero y se lleva a cabo por precipitación y dilución mediante cambios de temperatura. Normalmente es usado un único disolvente.

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

Esencialmente todas estas operaciones pueden llevarse a cabo mediante el método manual. A continuación se va a mostrar un diagrama esquemático de la instalación desarrollada por la casa comercial Polymer Char, modelo Prep mc2:

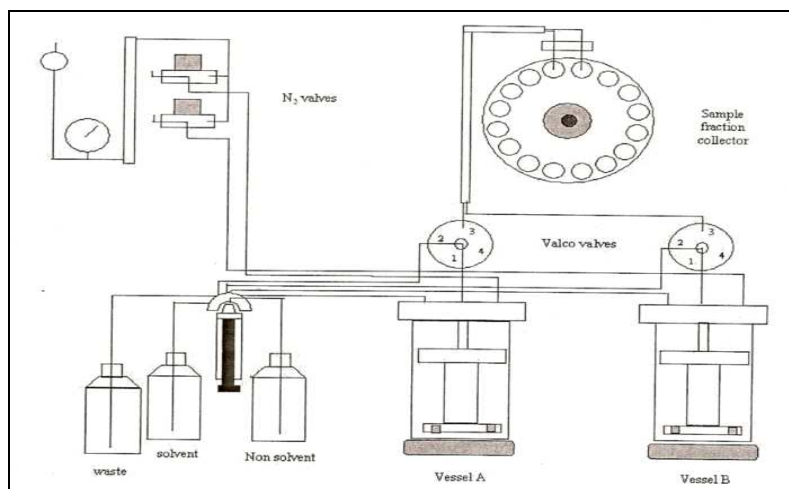


Figura 4.2: Diagrama esquemático del sistema preparativo.

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

Las muestras a fraccionar se introducen en dos vasos, 1,5 g de muestra en cada uno de ellos, empleando como disolvente xileno.

En nuestro caso se va a emplear el método de fraccionamiento por disolución, el cual está basado en el análisis preliminar de TREF.

A continuación se enumeran los pasos a seguir en este proceso:

1. Adición de 100ml de disolvente
2. Disolución a 130°C durante una hora con agitación a 200rpm.
3. Estabilización a 95°C durante 45 minutos
4. Cristalización disminuyendo la temperatura hasta 30°C a 0,1 °C/min con agitación.

5. Aumento de la temperatura a la primera fracción y mantener isoterma durante 20 minutos.
6. Filtración de la primera fracción, seguido de adición de disolvente para limpieza.
7. Aumento de la temperatura a la segunda fracción y mantener isoterma durante 20 minutos.
8. Filtración de la segunda fracción, seguido de adición de disolvente para limpieza.
9. Aumento de la temperatura a la tercera fracción y mantener isoterma durante 20 minutos.

Filtración de la tercera fracción, seguido de adición de disolvente para limpieza.

4.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (13C RMN)

La resonancia magnética nuclear es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de la microestructura de cadenas poliméricas, tacticidad, isomerías cis-trans, etc. También permite el seguimiento de la reacción de polimerización y el análisis en el estado sólido las distintas formas cristalinas de los polímeros [16].

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

Aplicando pulsos de radiofrecuencia de corta duración, se provoca el tránsito de los núcleos de la muestra a niveles de energía superiores. Para un determinado tiempo d_1 , se produce la relajación del núcleo disipándose la energía acumulada.

La respuesta se obtiene en forma de un espectro de ondas sinusoidales (F.I.D.) que, tras aplicarle la transformada de Laplace, se convierte en un espectro característico de RMN. No todos los núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran. No obstante, para emplear esta técnica los núcleos

deben tener un momento magnético o número cuántico de spin no nulo, condición que no cumplen núcleos con número másico y atómico par. Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . El más empleado es el ^1H (^1H -RMN), así como el ^{13}C que da lugar al ^{13}C RMN.

El interés de esta espectroscopia es que los protones de una molécula o cualquier otro núcleo activo están rodeados de electrones del resto de átomos que forman dicha molécula o núcleo, es decir, no están aislados. Por efecto del campo magnético externo, estos electrones se mueven dando lugar a otro campo con un momento magnético opuesto al aplicado, fenómeno denominado apantallamiento. Como consecuencia, el campo magnético efectivo o neto en el núcleo es inferior y viene dado por la fórmula:

$$B_{ef} = B_0 - \sigma \cdot B_{int} \quad [12]$$

Donde σ es la constante de apantallamiento característica del tipo de molécula o estructura molecular en que se encuentra el núcleo activo; B_{int} el campo generado por este fenómeno; y B_0 es el campo aplicado. Por tanto, como el núcleo está sometido a un campo magnético menor, su frecuencia de resonancia disminuirá y estará desplazada con respecto a su valor original característico. Este desplazamiento, al depender del entorno químico tal y como se ha explicado previamente, se conoce con el nombre de desplazamiento químico.

La distribución de triadas y contenido total de cada uno de los monómeros en los copolímeros, fueron determinados integrando los espectros obtenidos con un espectrómetro BRUKER AC300 trabajando a 75 MHz y a 90-100°C a partir de disoluciones de polímeros en 1,2,4-triclorobenceno y 1,1,2,2-tetracloroetano deuterado en una concentración aproximada del 10% en volumen y utilizando tubos de 10 mm de diámetro. Con el fin de asegurar la relajación de todos los carbonos y obtener resultados cuantitativos se ha usado un intervalo entre pulsos de 10 segundos.

4.5. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

La cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel, que suele ser de poliestireno o en algunos casos sílice, que sirve de fase estacionaria y cuenta con una gran variedad de tamaños de poro (1 a 106 nm) [17].

Se realiza la separación de cadenas según el tamaño de las mismas en disolución por diferencia en el volumen hidrodinámico que depende del peso molecular, del disolvente y la temperatura. Las moléculas más pequeñas penetran más fácilmente en las partículas de gel y se detectan más tarde, mientras que las fracciones de mayor tamaño (más alto peso molecular) se separarán antes [1].

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

Finalmente, los datos se representan en un cromatograma en el cual se representa la intensidad de la señal a la salida, relacionada con la concentración de muestra que está atravesando el detector, frente al tiempo (tiempo de retención, o bien el volumen de retención o elución) relacionado con el tamaño molecular.

El equipo empleado es un GPC Waters Alliance 2000 situado en el laboratorio de tecnología de polímeros (LATEP).

Las condiciones de operación son:

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

5. RESULTADOS Y **DISCUSIÓN**

A continuación se van a exponer los resultados obtenidos en el análisis de los polímeros seleccionados y que serán nombrados como:

- PRB: copolímero de propileno/1-buteno.
- PRE: copolímero de propileno/etileno.
- PRT: Terpolímero de propileno/etileno/1-buteno.

Los resultados obtenidos nos permitirán determinar la influencia del tipo de comonómero (etileno ó 1-buteno) en la incorporación por parte del sistema catalítico empleado. En primer lugar se procedió al análisis mediante la técnica de ^{13}C RMN de los polímeros previamente presentados, sin fraccionar.

5.1 RMN DE POLÍMEROS SIN FRACCIONAR

En primer lugar es fundamental conocer, para cada uno de estos polímeros, no solo cuál es el porcentaje de comonómero que contiene sino también como está distribuido. Para ello estas muestras han sido analizadas empleando la técnica de ^{13}C -RMN. Para realizar la asignación de las triadas en todos los casos se ha realizado un estudio bibliográfico.

En el anexo I se recoge toda la relación de secuencias que podrían identificarse en los espectros, así como los distintos carbonos a los que corresponden para cada uno de los polímeros. A partir de la asignación de las triadas en el espectro se calcula el área de cada pico obteniendo de esta manera la contribución de cada triada y finalmente el contenido en monómero en la muestra.

A continuación se muestran los resultados para cada uno de los polímeros.

5.1.1 POLÍMERO PRB

La bibliografía empleada para realizar la asignación de triadas para el polímero de propileno-1-buteno se encuentra en el anexo I.

En la Figura 5.1 se presenta el espectro obtenido en el análisis de RMN para la muestra PRB:

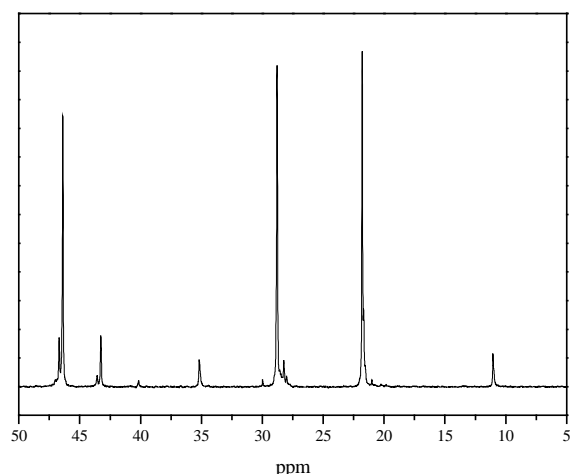


Figura 5.1: Espectro RMN obtenido para el polímero PRB.

A partir del espectro y con las referencias bibliográficas del anexo I se asignan cada uno de los picos la dificultad en la asignación para este tipo de copolímeros estriba en el solapamiento de los mismos (por ejemplo entre las triadas como PPP y PPB). Cuando existe solapamiento se pueden comparar las áreas correspondientes a de copolímeros con distinta concentración de comonomero, para ver como varía el área y de esta manera asegurar que se trata de la triada correcta.

En la Tabla 5.1 se recogen cada uno de los picos que se encuentran en el espectro, incluyendo el desplazamiento químico correspondiente al intervalo, el desplazamiento químico en el que están centrados, su área, así como la triada asignada a la que corresponde. La primera asignación se realiza en el rango correspondiente a los grupos CH₃ del propileno, y progresivamente se van asignando las señales correspondientes para los diferentes carbonos, tanto del 1-buteno como del propileno, [18].

Tabla 5.1: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRB.

Nº pico	Intervalo		Área	δ (ppm)	Asignación
1	11,2523	10,7636	0,10	11,0543	PBP
2	21,0825	20,8609	0,03	20,9989	PPP
3	21,5713	21,4043	0,08	21,5458	PPP
4	21,7110	21,5713	0,26	21,6794	PPB
5	22,1937	21,7079	1,07	21,8013	PPP
6	28,0833	27,8343	0,05	28,0112	PBB
7	28,3140	28,0893	0,11	28,2396	PBP
8	28,5022	28,4142	0,04	28,4771	PPP
9	28,6206	28,5113	0,06	28,5705	PPP
10	28,9880	28,6297	1,27	28,7903	PPP+PPB

Tabla 5.1: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRB (continuación).

Nº pico	Intervalo		Área	δ (ppm)	Asignación
11	30,0869	29,8441	0,02	29,9738	BPB
12	35,3572	34,8988	0,16	35,1846	BBB+PBB+PBP
13	40,333	39,9869	0,03	40,1651	BB
14	43,4479	43,0653	0,22	43,2631	PPBP+PPBB
15	43,8243	43,4479	0,06	43,569	BPBP+BPBB
16	46,587	46,1953	1,00	46,3922	PPP
17	46,8146	46,593	0,20	46,6887	PPPB
18	46,9422	46,8146	0,03	46,8489	PPP
19	47,1456	46,9452	0,04	47,0034	BPPB

A partir de esta asignación se calcula el contenido de comonomero. Para ello se va a emplear el área normalizada correspondiente a los metilos. Estos resultados se recogen en la Tabla 5.2 junto con el porcentaje que representan en el polímero:

Tabla 5.2: Porcentaje de triadas para el polímero PRB.

Asignación	Área	Área normalizada	Porcentaje %
BBB	0,00	0,000	0,00
PBB	0,07	0,042	4,29
PBP	0,10	0,061	6,13
PPP	1,18	0,723	72,39
BPB	0,02	0,012	1,23
PPB	0,26	0,159	15,95

Sumando los porcentajes correspondientes a las triadas centradas en 1-buteno se obtiene el porcentaje del mismo en el polímero, y de igual manera para el propileno:

$$[B]=[PBP]+[PBB]+[BBB]= 10,43 \% \text{ mol}$$

$$[P]=[PPP]+[BPB]+[PPB]= 89,57 \% \text{ mol}$$

De igual manera se procedió para los demás polímeros, por lo que se mostrarán directamente los resultados de las asignaciones realizadas, así como los porcentajes obtenidos.

5.1.2 POLÍMERO PRE

La bibliografía empleada para el estudio de este polímero se encuentra en el anexo I.

La Figura 5.2 muestra el espectro obtenido para este copolímero y en las tablas 5.3 y 5.4 se muestran la asignación y los porcentajes de cada triada respectivamente.

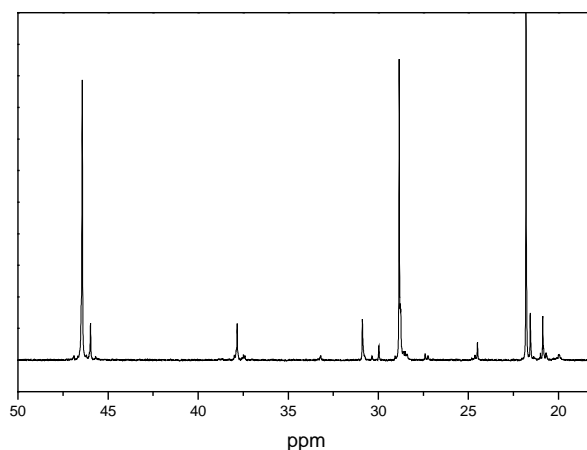


Figura 5.2: Espectro RMN obtenido para el polímero PRE.

Tabla 5.3: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRE.

Nº pico	Intervalo		Área	δ (ppm)	Asignación
1	19,812	22,098	1,112	21,558	PPP
2	24,415	24,841	0,066	24,626	PEP
3	27,153	27,472	0,029	27,247	PEE
4	28,217	29,16	0,931	28,78	PPP
5	29,88	30,047	0,032	29,983	EEE
6	30,26	30,443	0,011	30,31	PPE
7	30,676	30,772	0,012	30,71	PPE
8	30,772	30,995	0,121	30,839	PPE
9	33,125	33,297	0,015	33,192	EPE
10	37,302	37,647	0,030	37,367	PPE
11	37,647	38,113	0,131	37,789	PPE
12	45,342	47,370	1,000	45,928	PPP

Tabla 5.4: Porcentaje de triadas para el polímero PRE.

Asignación	Área	Porcentaje %
PPP	1,000	76,600
PPE	0,161	12,358
EPE	0,015	1,180
PEP	0,066	5,089
EEP	0,030	2,297
EEE	1,000	2,476

La composición de etileno y propileno del copolímero es la siguiente:

$$[E]=[EEE]+[EEP]+[PEP]= 9,86 \text{ \% mol}$$

$$[P]=[EPE]+[PPE]+[PPP]= 90,14 \text{ \% mol}$$

5.1.3 POLÍMERO PRT

La bibliografía empleada para el estudio de este polímero se encuentra en el anexo I.

La Figura 5.3 muestra el espectro obtenido para este copolímero y en las tablas 5.5 y 5.6 se muestran la asignación y los porcentajes de cada triada respectivamente.

En este caso la asignación es más compleja debido a que el solapamiento de los picos es más elevado que en los casos anteriores, siendo la mayoría de ellos coincidentes en su desplazamiento químico.

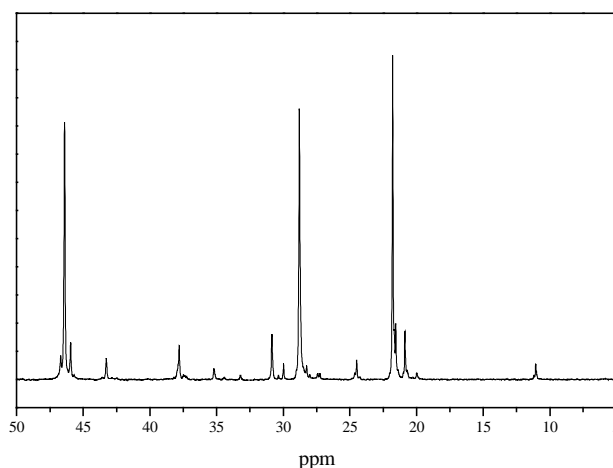


Figura 5.3: Espectro RMN obtenido para el polímero PRT.

A continuación se presenta la asignación realizada para cada uno de los picos del espectro:

Tabla 5.5: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRE.

Nº Pico	Intervalo		Área	δ (ppm)	Asignación
1	11,144	10,904	0,035	11,064	PBP
2	11,262	11,144	0,011	11,202	EBE
3	20,136	19,811	0,032	19,997	PPP
4	20,725	20,488	0,034	20,693	PPP
5	20,971	20,725	0,153	20,877	PPP
6	21,201	20,971	0,025	20,991	PPP
7	21,405	21,195	0,036	21,318	PPP
8	21,611	21,405	0,173	21,563	BPB+PPB
9	21,690	21,611	0,099	21,685	PPB
10	22,079	21,696	0,924	21,802	PPP
11	24,374	24,143	0,011	24,256	BEB
12	24,587	24,374	0,058	24,490	PEP
13	24,760	24,587	0,020	24,631	PEP
14	27,340	27,115	0,022	27,250	EBEE
15	27,565	27,340	0,026	27,413	EPEE

Tabla 5.5: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRE (continuación).

Nº Pico	Intervalo		Área	δ (ppm)	Asignación
16	28,084	27,92	0,018	28,01	PBB
17	28,336	28,087	0,058	28,25	PPP+PBP
18	29,149	28,336	1,261	28,798	PPP+PPB
19	30,154	29,799	0,046	29,978	EEE
20	30,579	30,154	0,016	30,363	PEEE
21	31,098	30,585	0,179	30,854	PPE
22	33,324	33,099	0,015	33,199	EPE
23	35,327	34,951	0,05	35,2	BBB+PBB+PBP
24	37,938	37,62	0,141	37,807	PEP
25	38,117	37,938	0,026	37,958	PEP
26	43,455	43,066	0,086	43,275	PPBP+PPBB
27	45,762	45,595	0,019	45,692	PPP
28	46,093	45,762	0,152	45,945	PPP
29	46,83	46,594	1	46,4	PPP
30	46,6	46,093	0,109	46,697	PPB

Tabla 5.6: Porcentaje de triadas para el polímero PRT.

Asignación	Área	Porcentaje %
BBB	0,002	0,120
BBP	0,016	0,963
PPP	1,171	70,500
EEE	0,046	2,769
PPE	0,179	10,777
PBP	0,035	2,107
BBE	0,001	0,060
EEP	0,013	0,783
BPB	0,000	0,000
PEP	0,078	4,696
BEB	0,011	0,662
PPB	0,061	3,672
EPE	0,015	0,903
EEB	0,022	1,325
EBE	0,011	0,662
EPB	0,000	0,000

La composición del polímero obtenida a partir de las triadas es la siguiente:

$$[B]=[BBB]+[BBP]+[PBP]+[BBE]+[EBE]= 3,91 \text{ \% mol}$$

$$[E]=[EEE]+[EEP]+[PEP]+[BEB]+[EEB]= 10,23 \text{ \% mol}$$

$$[P]=[PPP]+[PPE]+[BPB]+[PPB]+[EPE]+[EPB]= 85,85 \text{ \% mol}$$

5.2 ANÁLISIS TREF DE CADA POLÍMERO

Una vez calculada la composición del polímero se presenta para cada uno de ellos el análisis TREF, lo que permitirá estudiar la heterogeneidad en la distribución de los comonómeros a través del estudio del intervalo de cristalinidad de los mismos.

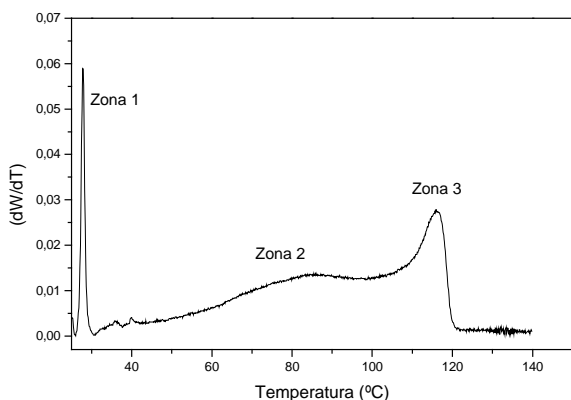


Figura 5.4: Espectro TREF para el polímero PRB

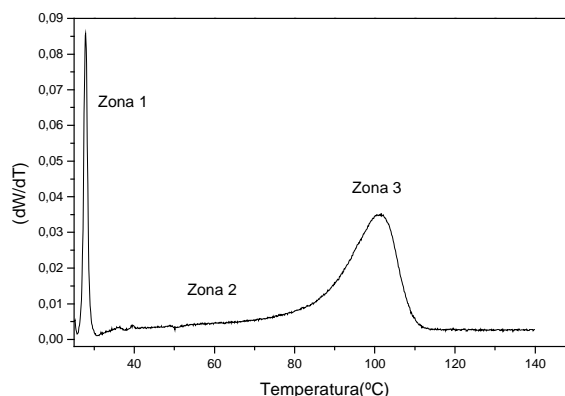


Figura 5.5: Espectro TREF para el polímero PRE.

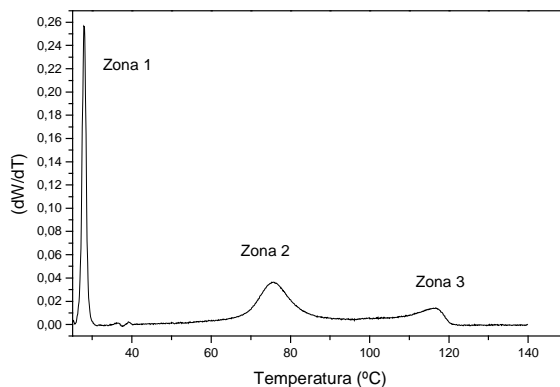


Figura 5.6: Espectro TREF para el polímero PRT.

Como se puede observar en todos los casos, existen diferentes zonas bien diferenciadas, que dependen de las temperaturas de cristalización.

En la primera zona de las gráficas (correspondiente a bajas temperaturas) se observan en los tres casos un pico de gran intensidad este corresponde a la fracción más soluble del polímero presente en todos ellos, debido no solo a fracciones de polímero con mayor contenido en comonómero sino también a la parte atáctica del polipropileno, inevitable debido al sistema

catalítico empleado en la síntesis tipo Ziegler-Natta . Así pues, el porcentaje de fracción soluble de polímero se calculó a partir del área bajo la región correspondiente al primer pico que se encuentra a una temperatura, en todos los casos, de 28°C. Comparando estos datos se obtiene que para el caso del terpolímero existe una mayor fracción soluble, en torno al 33%, para el caso del copolímero formado por propileno y etileno, de 11% y para el propileno-1-buteno de un 7 %. Lo que implica que la contribución de ambos comonomeros en el polímero aumenta considerablemente la fracción soluble (que no cristaliza en estas condiciones).

Además en la Figura 5.4 correspondiente a PRB se distinguen dos picos (118°C y 28°C), un pico correspondiente a las fracciones más cristalinas, a mayor temperatura, y por último a una temperatura menor que este se puede apreciar como existe otro, de menor intensidad y con una distribución más ancha. De esta manera se concluye que esta representación se puede dividir en tres zonas, desde 25°C hasta 30°C para separar la fracción más soluble, desde 30°C hasta 105°C y por último desde 25°C hasta 140°C [19].

En el caso de PRE, se aprecia que la zona 2 y la 3 se encuentran muy solapadas. Además se puede apreciar como la fracción menos soluble (zona 3) se encuentra a una temperatura de 101°C, lo que supone un descenso de dicha temperatura en comparación con el copolímero PRB, y por lo tanto con su cristalinidad. Esto puede estar relacionado con la distinta distribución del comonomero a lo largo de la cadena de copolímero, ya que ambos presentan porcentajes similares de etileno (PRE) y 1-buteno (PRB).

Por último y observando la representación correspondiente a la muestra del terpolímero PRT, se pueden apreciar tres zonas claramente diferenciadas. La fracción soluble (zona 1) se sitúa a la misma temperatura que en los casos anteriores, mientras que las fracciones 2 y 3 están centradas en 75°C y 116°C respectivamente.

A continuación y considerando la heterogeneidad de estos polímeros se intenta aislar cada una de las zonas anteriormente descritas obteniendo para cada polímero tres fracciones, que serán analizadas posteriormente.

5.3 FRACCIONAMIENTO DE POLÍMEROS

Se ha llevado a cabo el fraccionamiento de los polímeros tal y como se explicó en el apartado 4.2 del procedimiento experimental. Una vez se han obtenido dichas fracciones lo primero que se realizó fue un análisis TREF de cada una de ellas con el fin de comprobar que el fraccionamiento se llevó a cabo correctamente.

A continuación se comparan las primeras fracciones de cada polímero, después las segundas y por último las terceras fracciones de cada uno de ellos con el fin de encontrar similitudes y diferencias entre cada una de ellas.

5.3.1 Fracciones F1 de cada uno de los polímeros

A continuación se muestran las fracciones F1 de los polímeros. Hay que señalar que no se dispone de fracción F1 para el copolímero formado por propileno y etileno, debido a que en este caso no fue posible la total separación de la muestra.

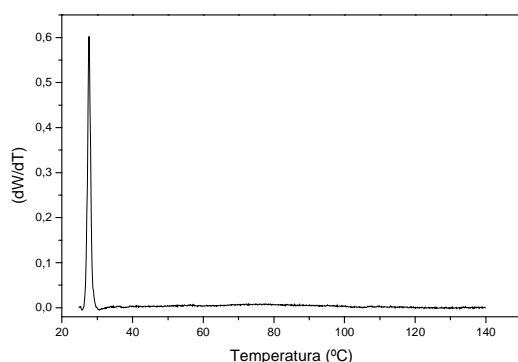


Figura 5.7: Fracción 1 del polímero PRB

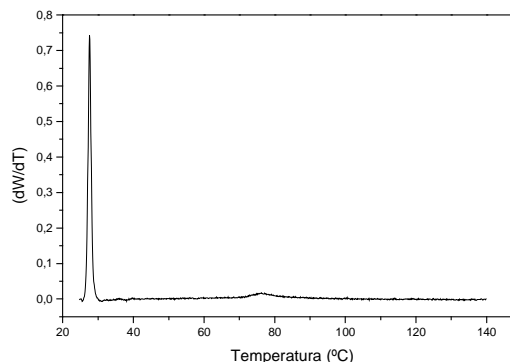


Figura 5.8: Fracción 1 del polímero PRT.

Como se puede apreciar en ambas figuras existe un único pico a una temperatura de 28°C, correspondiente a la fracción más soluble del polímero cuya composición se analizará posteriormente mediante RMN. Además se comprueba que la proporción de esta fracción es elevada en ambos casos alcanzando valores para el PRB de un 64% y para el PRT de un 81% consiguiendo por tanto separar la fracción más soluble de los polímeros satisfactoriamente.

5.3.2 Fracciones F2 de cada uno de los polímeros

A continuación, como en el caso anterior se presentan las segundas fracciones para cada uno de los polímeros:

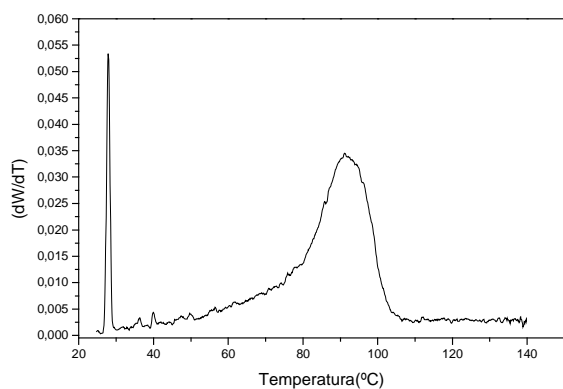


Figura 5.9: Fracción 2 del polímero PRB.

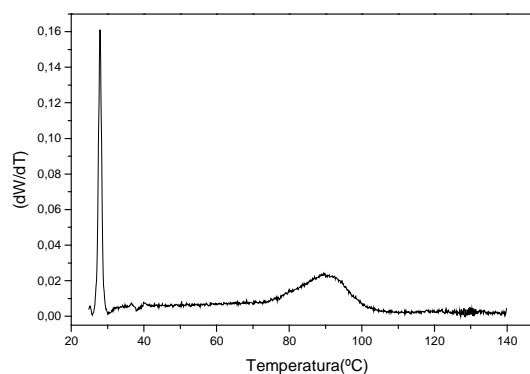


Figura 5.10: Fracción 2 del polímero PRE.

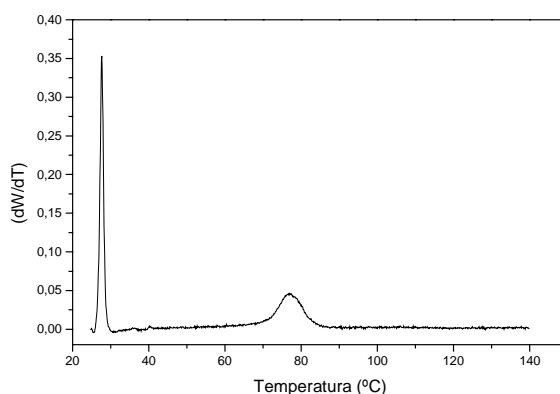


Figura 5.11: Fracción 2 del polímero PRT.

Como se puede apreciar en las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 existen 2 picos diferenciados. Esto es debido a que el primer pico (zona 1), como en el caso anterior corresponde a la fracción más soluble del polímero, la cual no se puede eliminar completamente y siempre permanece en todas las fracciones aunque en menor medida. Para comprobar si el contenido de fracción soluble en estas fracciones es significativo se ha calculado su contribución para cada una de las muestras. Para el caso del PRB se comprueba que este porcentaje es de un 6% con respecto al total, lo que permite concluir que la fracción con una solubilidad intermedia, correspondiente al segundo pico a una temperatura de 91°C, se ha separado correctamente. Para el PRE ocurre exactamente lo mismo que en el caso anterior, salvo que la fracción soluble en este caso es

superior. Por último para el último polímero, PRT, se aprecian los mismos resultados, aunque en este caso la fracción soluble alcanza el 41%. Para este caso el segundo pico se encuentra a una temperatura inferior, 77°C, lo que indica que esta fracción es más soluble que las correspondientes a polímeros anteriores. Esto probablemente se debe a la incorporación en la cadena de distintos grupos que impiden la cristalización de las secuencias de polímero en las cadenas como son el etileno y el 1-buteno.

Por último es importante destacar que si se comparan estos resultados con los obtenidos en las muestras sin fraccionar, se puede observar como los picos correspondientes a esta fracción se obtienen aproximadamente a la misma temperatura que los obtenidos en las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11, lo que da una idea de que se ha fraccionado correctamente en el intervalo de temperaturas considerado.

5.3.3 Fracciones F3 de cada uno de los polímeros

Por último se muestran los resultados obtenidos en las terceras fracciones de cada uno de los polímeros, en las que se pretende separar la fracción más cristalina del polímero.

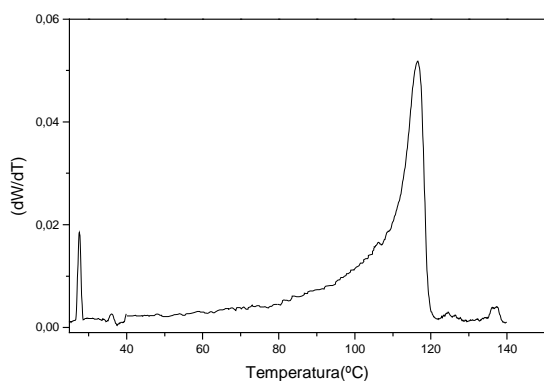


Figura 5.12: Fracción 3 del polímero PRB.

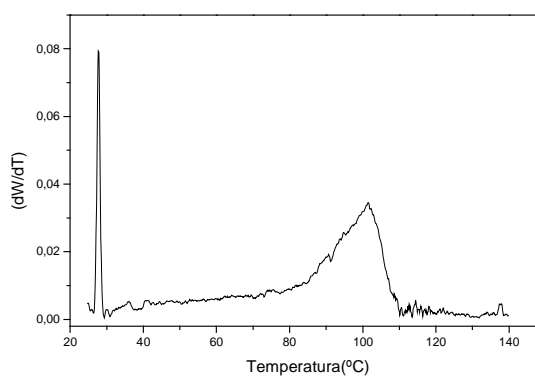


Figura 5.13: Fracción 3 del polímero PRE.

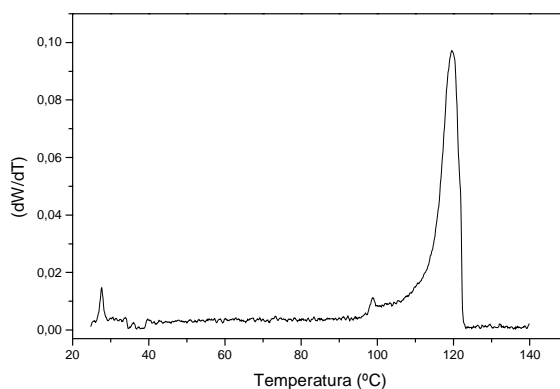


Figura 5.14: Fracción 3 del polímero PRT.

Al igual que ha ocurrido en los casos anteriores se puede observar como en cada una de las tres gráficas sigue apareciendo el primer pico a 28°C. No obstante, en este caso su contribución se reduce considerablemente ya que para PRB y el PRT esta contribución es de tan sólo un 2%, mientras que para el PRE es del 9%. El pico que en todos los casos se corresponde principalmente con cadenas de propileno que favorecen su cristalinidad.

Una vez realizado el fraccionamiento de cada una de las muestras y comprobado mediante el análisis TREF que cada una de ellas puede presentar unas propiedades diferentes debido a su distinto contenido en comonómero y diferente distribución, se va a llevar a cabo un análisis RMN para cada una de las fracciones.

5.4 ANÁLISIS RMN PARA CADA FRACCIÓN

Al igual que para las muestras sin fraccionar, el procedimiento empleado es similar, por lo que se mostrará el espectro obtenido para cada fracción, así como las asignaciones de las triadas realizadas y las composiciones de la muestra calculadas a partir de dichas asignaciones. Estos ensayos se realizan solo para aquellas fracciones que resultan de mayor interés, y que son mayoritarias en los polímeros sin fraccionar F2 y F3.

5.4.1 Polímero PRB

5.4.1.1 Fracción F2

El espectro de RMN se muestra en la Figura 5.15:

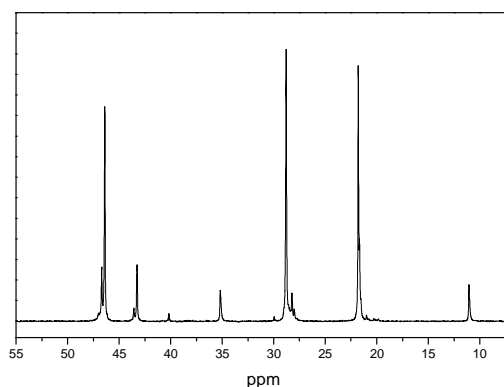


Figura 5.15: Espectro de la fracción 2 del polímero PRB.

Las asignaciones a cada pico con las correspondientes triadas se muestran en la Tabla 5.7:

Tabla 5.7: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRB, fracción F2.

Nº pico	Área	δ (ppm)	Asignación
1	0,14	11,049179	PBP
2	0,03	20,995613	PPP
3	0,1	21,54445	PPP
4	0,3	21,675989	PPB
5	1,07	21,795971	PPP
6	0,07	28,017742	PBB
7	0,15	28,239936	PBP
8	0,05	28,483299	PPP
9	0,07	28,588191	PPP
10	1,39	28,794067	PPP
11	0,02	29,965473	BPB
12	0,22	35,191901	BBB+PBB+PBP
13	0,04	40,170674	BB
14	0,29	43,26761	PPBP+PPBB
15	0,08	43,57127	BPBP+BPBB
16	1,00	46,396465	PPP
17	0,26	46,692232	PPPB
18	0,04	46,848503	PPP
19	0,05	47,004969	BPPB

A partir de ello el porcentaje de cada una de las triadas se recogen en la Tabla 5.8:

Tabla 5.8: Porcentaje de triadas para el polímero PRB, fracción F2.

Asignación	Área	Área normalizada	Porcentaje %
BBB	0,00	0,0000	0,00
PBB	0,09	0,0514	5,14
PBP	0,14	0,0800	8,00
PPP	1,20	0,6857	68,57
BPB	0,02	0,0114	1,14
PPB	0,30	0,1714	17,14

Siendo el porcentaje global:

$$[B]=[BBB]+[PBB]+[PBP]= 13,14 \% \text{ mol}$$

$$[P]=[PPP]+[BPB]+[PPB]= 86,86 \% \text{ mol}$$

5.4.1.2 Fracción F3

El espectro para la fracción F3 es el siguiente:

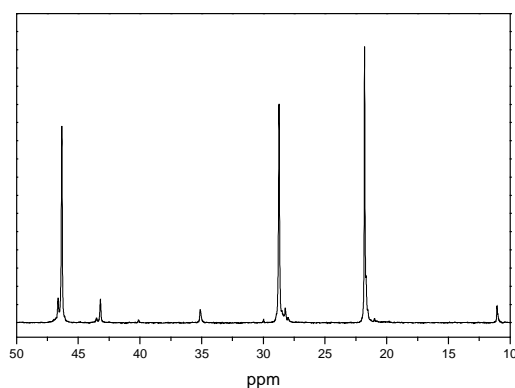


Figura 5.16: Espectro de la fracción 3 del polímero PRB.

La asignación de las triadas correspondiente se encuentra en la siguiente tabla:

Tabla 5.9: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRB, fracción F3.

Nº pico	Área	δ (ppm)	Asignación
1	0,06	11,0699	PBP
2	0,02	20,9890	PPP
3	0,06	21,5452	PPP
4	0,16	21,6838	PPB
5	0,87	21,7996	PPP
6	0,03	28,0010	PBB
7	0,08	28,2267	PBP

Tabla 5.9: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRB, fracción F3 (continuación).

Nº pico	Área	δ (ppm)	Asignación
8	0,08	28,5124	PPP
9	1,02	28,73	PPP
10	0,01	29,9854	BPB
11	0,08	35,118	BBB+PBB+PBP
12	0,01	40,1105	BB
13	0,11	43,2065	PPBP+PPBB
14	0,03	43,5173	BPBP+BPBB
15	0,88	46,3351	PPP
16	0,12	46,6352	PPPB
17	0,02	46,7943	PPP
18	0,02	46,9459	BPPB

Las áreas de las triadas de los carbonos CH₃ son:

Tabla 5.10: Porcentaje de triadas para el polímero PRB, fracción F3.

Asignación	Área	Área normalizada	Porcentaje %
BBB	0,00	0,0000	0,00
PBB	0,03	0,0248	2,48
PBP	0,06	0,0496	4,96
PPP	0,95	0,7851	78,51
BPB	0,01	0,0083	0,83
PPB	0,16	0,1322	13,22

Sumando las triadas centradas en cada monómero se obtiene el porcentaje de cada uno de ellos en el polímero:

$$[B]=[BBB]+[PBB]+[PBP]= 7,44 \% \text{ mol}$$

$$[P]=[PPP]+[BPB]+[PPB]= 92,56 \% \text{ mol}$$

Observando los resultados obtenidos se puede comprobar como para el polímero PRB la composición cambia de una fracción a otra, es decir, la microestructura de cada una de las fracciones es diferente debido al fraccionamiento que se realizó previamente. De esta manera se aprecia como en la fracción 2 el contenido en 1-buteno es de 13,14 % y mientras que en la fracción 3 es de 7,44 %. Así pues, que el contenido en propileno sea mayor en la fracción 3 influye en la diferencia de solubilidad respecto a la fracción 2.

5.4.2 POLÍMERO PRE

5.4.2.1 Fracción F2

El espectro para la fracción 2 se muestra a continuación:

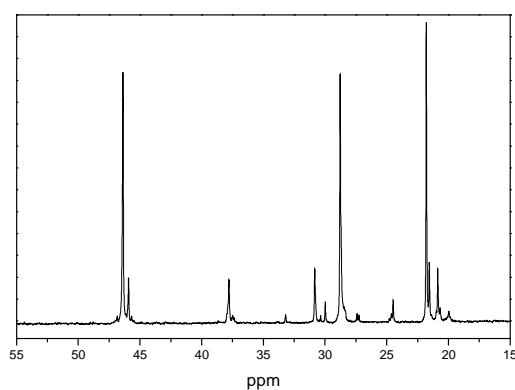


Figura 5.17: Espectro de la fracción 2 del polímero PRE.

Las asignaciones a cada pico con las correspondientes triadas se muestran en la Tabla 5.11:

Tabla 5.11: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRE, fracción F2.

Nº pico	Área	δ (ppm)	Asignación
1	1,15	21,558	PPP
2	0,08	24,626	PEP
3	0,04	27,247	PEE
4	0,91	28,78	PPP
5	0,05	29,983	EEE
6	0,02	30,352	PPE
7	0,01	30,839	PPE
8	0,17	30,987	PPE
9	0,02	33,192	EPE
10	0,04	37,367	PPE
11	0,17	37,789	PPE
12	1,00	46,381	PPP

A partir de ello el porcentaje de cada una de las triadas se recogen en la Tabla 5.12:

Tabla 5.12: Porcentaje de triadas para el polímero PRE, fracción F2.

Asignación	Área	Área normalizada	Porcentaje %
PPP	1,000	0,716	71,646
PPE	0,208	0,150	14,965
EPE	0,018	0,013	1,334
PEP	0,081	0,058	5,831
EEP	0,040	0,029	2,879
EEE	0,046	0,033	3,345

La composición de etileno y propileno en la fracción es la siguiente:

$$[E]=[EEE]+[EEP]+[PEP]= 12,1\% \text{ mol}$$

$$[P]=[EPE]+[PPE]+[PPP]= 87,9\% \text{ mol}$$

5.4.2.2 Fracción F3

Para la tercera fracción se obtuvo el siguiente espectro:

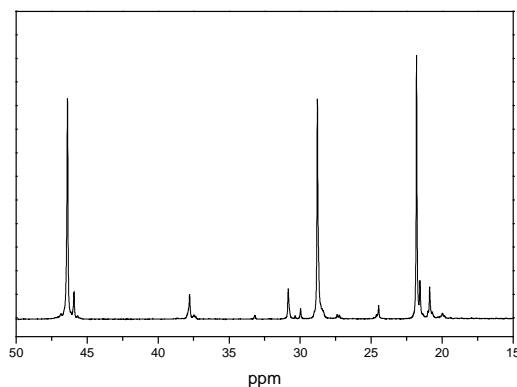


Figura 5.18: Espectro de la fracción 3 del polímero PRE.

Las asignaciones a cada pico con las correspondientes triadas se muestran en la Tabla 5.13:

Tabla 5.13: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRE, fracción F3.

Nº pico	Área	δ (ppm)	Asignación
1	1,09	21,368	PPP
2	0,06	24,458	PEP
3	0,03	27,326	PEE
4	0,92	28,289	PPP
5	0,03	29,989	EEE
6	0,01	30,365	PPE
7	0,12	30,896	PPE
8	0,01	33,214	EPE
9	0,03	37,409	PPE
10	0,11	37,943	PPE
11	1,00	45,256	PPP

A partir de ello el porcentaje de cada una de las triadas se recogen en la Tabla 5.14

Tabla 5.14: Porcentaje de triadas para el polímero PRE, fracción F3.

Asignación	Área	Área normalizada	Porcentaje %
PPP	1,089	0,809	80,916
PPE	0,128	0,095	9,507
EPE	0,011	0,009	0,861
PEP	0,058	0,043	4,342
EEP	0,027	0,020	2,032
EEE	0,031	0,023	2,342

La composición de etileno y propileno en la fracción es la siguiente:

$$[E]=[EEE]+[EEP]+[PEP]= 8,7 \% \text{ mol}$$

$$[P]=[EPE]+[PPE]+[PPP]= 91,3 \% \text{ mol}$$

A la vista de los resultados obtenidos para el polímero PRE tanto para la fracción 2 como para la fracción 3, se han obtenido resultados semejantes que en el caso del polímero PRB. En la fracción 2 el contenido en etileno es de 12,1 % mol frente a 8,7 % de la fracción 3. Lo cual hace referencia a la diferencia existente entre una fracción y otra con respecto a la solubilidad.

5.4.3 POLÍMERO PRT

5.4.3.1 Fracción F2

El espectro obtenido para la fracción 2 del terpolímero se muestra a continuación:

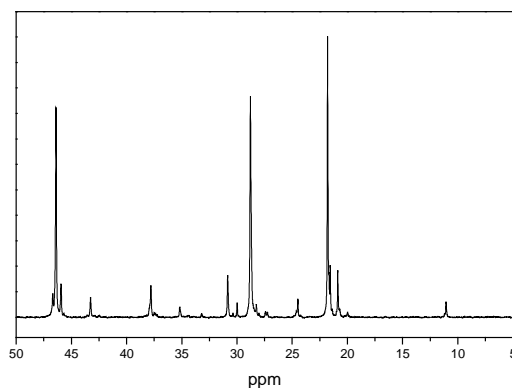


Figura 5.19: Espectro de la fracción 2 del polímero PRT.

Después de analizar el espectro se determinaron las siguientes triadas:

Tabla 5.15: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRT, fracción F2.

Nº pico	Área	δ (ppm)	Asignación
1	0,01	11,055	PBP
2	0,05	20,864	PPP
3	0,01	20,989	PPP
4	0,09	21,547	BPB+PPB
	0,04	21,68	BPB+PPB
5	1,04	21,795	PPP
6	0,02	24,491	PEP
7	0,00	24,671	PEP
	0,02	28,233	PBP
8	0,04	28,574	PPP+PPB
9	1,03	28,797	PPP+PPB
10	0,09	29,970	EEE
11	0,06	30,854	PPE
12	0,01	35,199	BBB+PBB+PBP
13	0,05	37,805	PEP
14	0,03	43,267	PPBP+PPBB
15	0,04	45,940	PPP
16	1,00	46,392	PPP
17	0,05	46,688	PPB

La contribución de cada una de las triadas se muestra a continuación:

Tabla 5.16: Porcentaje de triadas para el polímero PRT, fracción F2.

Asignación	Área	Porcentaje %
BBB	0,00	0,00
BBP	0,00	0,00
PPP	1,00	80,65
EEE	0,09	7,26
PPE	0,06	4,84
PBP	0,02	1,61
BBE	0,00	0,00
EEP	0,00	0,00
BPB	0,00	0,00
PEP	0,02	1,61
BEB	0,00	0,00
PPB	0,05	4,03
EPE	0,00	0,00
EEB	0,00	0,00
EBE	0,00	0,00
EPB	0,00	0,00

Sumando las triadas centradas en cada monómero se obtiene el porcentaje de cada uno de ellos en el polímero:

$$[B]=[BBB]+[BBP]+[PBP]+[BBE]+[EBE]= 1,61 \% \text{ mol}$$

$$[E]=[EEE]+[EEP]+[PEP]+[BEB]+[EEB]= 8,87 \% \text{ mol}$$

$$[P]=[PPP]+[PPE]+[BPB]+[PPB]+[EPE]+[EPB]= 89,52 \% \text{ mol}$$

5.4.3.2 Fracción F3

Para la fracción 3 del mismo polímero su espectro es el siguiente:

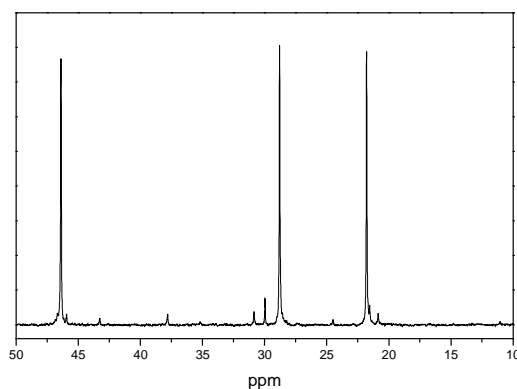


Figura 5.20: Espectro de la fracción 3 del polímero PRT.

La asignación realizada a dicho espectro se presenta en la tabla siguiente:

Tabla 5.17: Asignación de triadas y áreas para el espectro PRT, fracción F3.

Nº pico	Área	δ (ppm)	Asignación
1	0,01	11,056	PBP
2	0,05	20,864	PPP
3	0,01	20,989	PPP
4	0,09	21,547	BPB+PPB
	1,04	21,795	PPP
5	0,02	24,491	PEP
6	0,00	24,671	PEP
7	0,02	28,233	PBP
	0,04	28,574	PPP+PPB
8	1,03	28,797	PPP+PPB
9	0,09	29,971	EEE
10	0,06	30,854	PPE
11	0,01	35,199	BBB+PBB+PBP
12	0,05	37,806	PEP
13	0,03	43,268	PPBP+PPBB
14	0,04	45,94	PPP
15	1,00	46,393	PPP
16	0,05	46,688	PPB

A partir de la tabla 5.17 se obtiene el porcentaje de cada triada en la fracción:

Tabla 5.18: Porcentaje de triadas para el polímero PRT, fracción F3.

Asignación	Área	Porcentaje %
BBB	0,00	0,00
BBP	0,00	0,00
PPP	1,09	82,58
EEE	0,09	6,82
PPE	0,06	4,55
PBP	0,01	0,76
BBE	0,00	0,00
EEP	0,00	0,00
BPB	0,00	0,00
PEP	0,02	1,52
BEB	0,00	0,00
PPB	0,05	3,79
EPE	0,00	0,00
EEB	0,00	0,00
EBE	0,00	0,00
EPB	0,00	0,00

Sumando las triadas centradas en cada monómero se obtiene el porcentaje de cada uno de ellos en el polímero:

$$[B]=[BBB]+[BBP]+[PBP]+[BBE]+[EBE]= 0,76 \text{ \% mol}$$

$$[E]=[EEE]+[EEP]+[PEP]+[BEB]+[EEB]= 8,33 \text{ \% mol}$$

$$[P]=[PPP]+[PPE]+[BPB]+[PPB]+[EPE]+[EPB]= 90,91 \text{ \% mol}$$

Como se puede observar para cada polímero, el porcentaje de comonómero es menor en las terceras fracciones que en las segundas. Este hecho se debe a que con motivo del fraccionamiento se ha conseguido separar la parte más soluble del polímero de la parte menos soluble, debido a que la composición en cada fracción difiere, proporcionándole una solubilidad diferente.

Una vez determinada la microestructura de cada uno de los polímeros así como la de sus fracciones a través de sus triadas, se puede aplicar el modelo de Markov, con el fin de determinar si existe alguna tendencia por la que los distintos centros activos del catalizador empleado en la reacción de polimerización actúe de diferente manera según el comonómero a insertar.

Dicho procedimiento consiste en comparar los valores de las triadas calculados a través del modelo con los obtenidos experimentalmente mediante análisis de ^{13}C -RMN. Estas triadas calculadas se obtienen a partir de las probabilidades de inserción de los monómeros en la cadena de copolímero, que a su vez dependen de la relación C_2^-/C_3^- en la alimentación (líquido) y de unos parámetros de ajuste que son las relaciones de reactividad. El objetivo del cálculo es variar estos parámetros hasta conseguir minimizar el error entre las triadas calculadas y las experimentales para todos los polímeros objeto de estudio.

La evaluación de estos parámetros de copolimerización implica en cualquier caso conocer además la relación de los monómeros en la mezcla de alimentación, es decir, en la fase líquida que es donde la reacción tiene lugar. Esta se obtiene mediante simulación con ASPEN-PLUS, a partir de la relación entre los monómeros en la fase gas.

En la Figura 5.21 se muestra un esquema dónde se resumen los pasos seguidos:

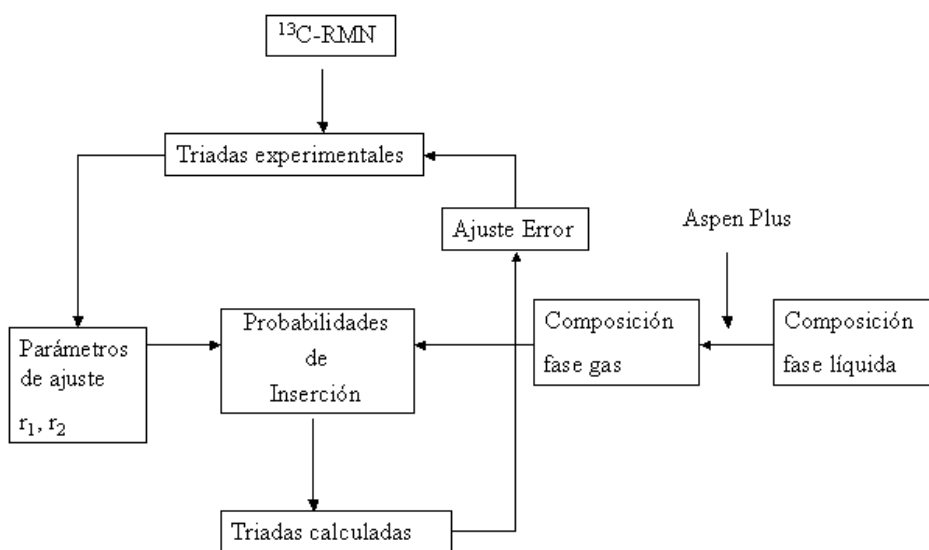


Figura 5.21. Esquema del cálculo de las relaciones de reactividad en el estudio estadístico.

5.5 DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DE MONÓMEROS EN LA FASE LÍQUIDA

Una vez se tienen asignadas las triadas, así como calculado el porcentaje de comonomero, se debe de proceder al cálculo de la relación de comonomeros en la fase líquida, ya que es en este medio donde se lleva a cabo la reacción (con unas condiciones determinadas de presión y temperatura), es necesario por tanto para poder estudiar la incorporación por parte del sistema catalítico de los correspondientes monómeros.

Para ello se realiza una simulación empleando el programa de ASPEN-PLUS. En la Figura 5.22, se presenta el esquema sobre el que se realiza la simulación.

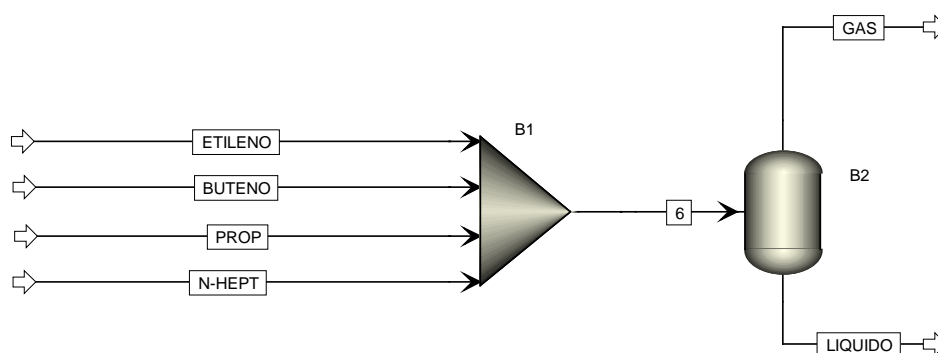


Figura 5.22: Esquema propuesto para la simulación con el programa ASPEN-PLUS.

En este esquema se han considerado las corrientes de los monómeros a tratar, según la reacción que se esté realizando, así como el disolvente, todas ellas a una temperatura de 25°C. El primer paso es introducir las corrientes en un mezclador (B1) y posteriormente se pasa a un separador (B2) donde se alcanza el equilibrio, el cual va a operar a una presión de 5 bares y 70°C (condiciones de reacción). A la salida de este separador existen dos corrientes que permiten conocer la composición de las fases gas y líquido.

Para ello se fija la composición de la corriente gas (que es la que se conoce a través de un análisis a tiempo real durante toda la reacción con un cromatógrafo), pudiendo obtener, suponiendo que el equilibrio entre ambas fases se realiza de forma instantánea, la composición de la corriente líquida variando la corriente de entrada de propileno.

Esto se realiza para distintas condiciones de operación variando la relación comonomeros (según el caso) en la fase gas, la presión del separador y la temperatura del mismo.

En las Tablas 5.19, 5.20 y 5.21 se recogen los cálculos teóricos obtenidos mediante el programa de simulación utilizando la ecuación de estado de Redlich- Kwong- Soave (SRK), que es la más ampliamente utilizada en cálculos con gases apolares [20], para estimar los datos de equilibrio de los distintos monómeros:

Tabla 5.19: Porcentaje molar 1-buteno en la fase líquido y en la fase gas, para el polímero PRB.

MEDIDO	ASPEN	
	% molar C ₄ en GAS	% molar C ₄ en LIQUIDO
10	4,4	2,9
20	8	5,3
30	11,4	7,6
40	15,3	10,3
50	18,8	12,6

Valores que se ajustan a la ecuación de la recta:

$$\text{PRB: } C_4 (\% \text{ molar gas}) = 0,361 \cdot C_4 (\text{mL}) + 0,75 \quad [5.1]$$

$$C_4 (\% \text{ molar líquido}) = 0,676 \cdot C_4 (\% \text{ molar gas}) - 0,0877 \quad [5.2]$$

Tabla 5.20: Fracción molar etileno en la fase líquido y en la fase gas para el polímero PRE.

MEDIDO	ASPEN
% molar C ₂ en GAS	% molar C ₂ en LIQUIDO
1	0,08
3	0,23
5	0,37
7	0,53

Valores que se ajustan a la ecuación de la recta:

$$\text{PRE: } C_2 (\% \text{ molar líquido}) = 0,0745 \cdot C_2 (\% \text{ molar gas}) + 0,0045 \quad [5.3]$$

Tabla 5.21: Fracción molar etileno y 1-buteno en la fase líquido y en la fase gas, para el polímero PRT.

ml C ₄	MEDIDO		ASPEN		
	% molar C ₂ en GAS	% molar C ₄ en GAS	% molar C ₄ en GAS	% molar C ₂ en LIQUIDO	% molar C ₄ en LIQUIDO
15	1,4	6,5	6,1	0,11	4,1
30	3,5	12,9	11,8	0,27	7,9
45	4,7	18,9	17,3	0,37	11,6
60	9,1	26,1	22,6	0,7	15,1

Valores que se ajustan a la ecuación de la recta:

$$\text{PRT: } C_2 (\% \text{ molar líquido}) = 0,0767 \cdot C_2 (\% \text{ molar gas}) + 0,0041 \quad [5.4]$$

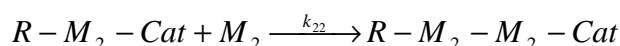
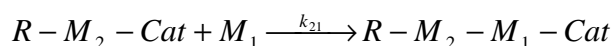
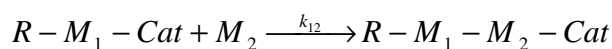
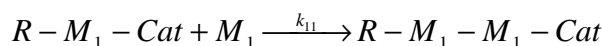
$$C_4 (\% \text{ molar gas}) = 0,432 \cdot C_4 (\text{mL}) - 0,1 \quad [5.5]$$

$$C_4 (\% \text{ molar líquido}) = 0,5653 \cdot C_4 (\% \text{ molar gas}) + 0,5743 \quad [5.6]$$

A partir de estos resultados, teniendo la composición de la fase gas se puede obtener mediante las rectas de calibrado la composición en la fase líquida, las cuales nos permitirán calcular las relaciones de reactividad y estudiar la preferencia en la incorporación de los monómeros por parte del sistema catalítico.

5.6 MODELO DE MARKOV DE PRIMER ORDEN

Este es el modelo que se ha empleado para determinar las relaciones de reactividad a través del cálculo de las probabilidades de inserción. En este caso se considera que la inserción del nuevo monómero en la cadena se ve influida por el último monómero incorporado, así:



En este caso:
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left[\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right] \frac{[M_1]}{[M_2]}, \text{ donde } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ y } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}.$$

La ecuación anterior, conocida como ecuación de Mayo-Lewis describe la composición de los copolímeros en función de la composición de la mezcla de monómeros y de sus respectivos parámetros de copolimerización. Estos parámetros no solo determinan la composición del copolímero resultante, si no también su microestructura, es decir la distribución de los mismos a lo largo de la cadena.

La probabilidad de reactividad se define como la probabilidad de que el monómero *j* se adicione en una cadena de polímero que acaba en el monómero *i* (expresadas en función de la mezcla de alimentación de los monómeros):

$$P_{11} = \frac{k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1]}{k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1] + k_{12}[R - M_1 - Cat][M_2]} = \frac{r_1}{r_1 + [M_2]/[M_1]}$$

$$P_{12} = \frac{k_{12}[R - M_1 - Cat][M_2]}{k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1] + k_{12}[R - M_1 - Cat][M_2]} = \frac{1}{1 + r_1[M_1]/[M_2]}$$

$$P_{21} = \frac{k_{21}[R - M_2 - Cat][M_1]}{k_{21}[R - M_2 - Cat][M_1] + k_{22}[R - M_2 - Cat][M_2]} = \frac{1}{1 + r_2[M_2]/[M_1]}$$

$$P_{22} = \frac{k_{22}[R - M_2 - Cat][M_2]}{k_{21}[R - M_2 - Cat][M_1] + k_{22}[R - M_2 - Cat][M_2]} = \frac{r_2}{r_2 + [M_1]/[M_2]}$$

donde $P_{11} + P_{12} = 1$ y $P_{21} + P_{22} = 1$.

La frecuencia de las unidades M_1 y M_2 (1P_1 ó 1P_2) en el copolímero se determinan también empleando las probabilidades de reactividad. De manera que la proporción de unidades de M_1 se determina como la suma de las probabilidades de que al terminar una cadena en M_1 se incorpore otro M_1 , es decir P_{11} y que al terminar la cadena en M_2 se incorpore M_1 , cada una de ellas multiplicada por la frecuencia de que en la cadena se acaba en unidades M_1 (1P_1) y de que se generen unidades M_2 (1P_2) respectivamente, y se expresan como:

$${}^1P_1 = {}^1P_1 P_{11} + {}^1P_2 P_{21}$$

$${}^1P_2 = {}^1P_1 P_{12} + {}^1P_2 P_{22}$$

resultando ${}^1P_1 = P_{21} / (P_{12} + P_{21})$ y ${}^1P_2 = P_{12} / (P_{12} + P_{21})$.

De la misma manera se pueden calcular todas las posibles distribuciones de secuencias, por ejemplo considerando las triadas:

$$M_1 M_1 M_1 = P_1 P_{11} P_{11} = [P_{21} (1 - P_{12})^2] / [P_{12} + P_{21}]$$

$$M_1 M_1 M_2 + M_2 M_1 M_1 = 2 P_1 P_{11} P_{12} = 2 [P_{21} (1 - P_{12}) P_{12}] / [P_{12} + P_{21}]$$

$$M_2 M_1 M_2 = P_2 P_{21} P_{12} = [P_{21} P_{12}^2] / [P_{12} + P_{21}]$$

$$M_2 M_2 M_2 = P_2 P_{22} P_{22} = [P_{12} (1 - P_{21})^2] / [P_{12} + P_{21}]$$

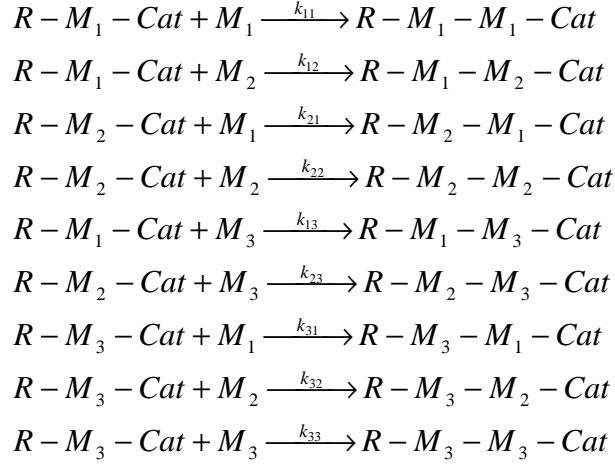
$$M_2 M_2 M_1 + M_1 M_2 M_2 = 2 P_2 P_{12} P_{22} = 2 [P_{21} (1 - P_{21}) P_{12}] / [P_{12} + P_{21}]$$

$$M_1 M_2 M_1 = P_1 P_{12} P_{21} = [P_{12} P_{21}^2] / [P_{12} + P_{21}]$$

Hasta este punto se ha considerado exclusivamente la incorporación de dos monómeros (copolímeros). En el presente proyecto, este modelo se ha extendido para el caso en los que se pueda producir la inserción de tres monómeros dando lugar a un terpolímero. Para ello, se ha

propuesto un modelo similar al descrito para el caso anterior, el cual se desarrolla a continuación.

Considerando la influencia del último monómero incorporado en la cadena sobre el siguiente:



Se definen por necesidades de simplificación las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_{11}}{k_{12}} ; & r_2 &= \frac{k_{22}}{k_{21}} \\
 r_3 &= \frac{k_{11}}{k_{13}} ; & r_4 &= \frac{k_{33}}{k_{31}} \\
 r_5 &= \frac{k_{33}}{k_{32}} ; & r_6 &= \frac{k_{22}}{k_{23}}
 \end{aligned}$$

Las probabilidades de inserción se definen siguiendo un procedimiento análogo al de los copolímeros obteniéndose:

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow P_{11} &= \frac{k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1]}{k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1] + k_{12}[R - M_1 - Cat][M_2] + k_{13}[R - M_1 - Cat][M_3]} \\
 \frac{1}{P_{11}} &= \frac{k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1] + k_{12}[R - M_1 - Cat][M_2] + k_{13}[R - M_1 - Cat][M_3]}{k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1]} = \\
 &= 1 + \frac{k_{12}[M_2]}{k_{11}[M_1]} + \frac{k_{13}[M_3]}{k_{11}[M_1]} = 1 + \frac{[M_2]}{[M_1]} \frac{1}{r_1} + \frac{[M_3]}{[M_1]} \frac{1}{r_3} = \\
 &= 1 + \left(\frac{[M_2]}{r_1} + \frac{[M_3]}{r_3} \right) \frac{1}{[M_1]} = 1 + \left(\frac{r_3[M_2] + r_1[M_3]}{r_1 \cdot r_3 \cdot [M_1]} \right) = \frac{r_1 \cdot r_3[M_1] + r_3[M_2] + r_1[M_3]}{r_1 \cdot r_3 \cdot [M_1]} \\
 P_{11} &= \frac{r_1 \cdot r_3}{r_1 \cdot r_3 + r_3 \frac{[M_2]}{[M_1]} + r_1 \frac{[M_3]}{[M_1]}}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P_{12} = \frac{k_{12}[R - M_1 - Cat][M_2]}{k_{12}[R - M_1 - Cat][M_2] + k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1] + k_{13}[R - M_1 - Cat][M_3]}$$

$$P_{12} = \frac{r_3}{r_3 + r_1 \cdot r_3 \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_1 \frac{[M_3]}{[M_2]}}$$

$$\Rightarrow P_{21} = \frac{k_{21}[R - M_2 - Cat][M_1]}{k_{21}[R - M_2 - Cat][M_1] + k_{22}[R - M_2 - Cat][M_2] + k_{23}[R - M_2 - Cat][M_3]}$$

$$P_{21} = \frac{r_6}{r_6 + r_2 \cdot r_6 \frac{[M_2]}{[M_1]} + r_2 \frac{[M_3]}{[M_1]}}$$

$$\Rightarrow P_{22} = \frac{k_{22}[R - M_2 - Cat][M_2]}{k_{21}[R - M_2 - Cat][M_1] + k_{22}[R - M_2 - Cat][M_2] + k_{23}[R - M_2 - Cat][M_3]}$$

$$P_{22} = \frac{r_2 \cdot r_6}{r_6 \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2 \cdot r_6 + r_2 \frac{[M_3]}{[M_2]}}$$

$$\Rightarrow P_{13} = \frac{k_{13}[R - M_1 - Cat][M_3]}{k_{12}[R - M_1 - Cat][M_2] + k_{11}[R - M_1 - Cat][M_1] + k_{13}[R - M_1 - Cat][M_3]}$$

$$P_{13} = \frac{r_3}{r_1 \frac{[M_2]}{[M_3]} + r_3 \cdot r_1 \frac{[M_1]}{[M_3]} + r_3}$$

$$\Rightarrow P_{23} = \frac{k_{23}[R - M_2 - Cat][M_3]}{k_{23}[R - M_2 - Cat][M_3] + k_{21}[R - M_2 - Cat][M_1] + k_{22}[R - M_2 - Cat][M_2]}$$

$$P_{23} = \frac{r_2}{r_2 + r_6 \frac{[M_1]}{[M_3]} + r_6 \cdot r_2 \frac{[M_2]}{[M_3]}}$$

$$\Rightarrow P_{31} = \frac{k_{31}[R - M_3 - Cat][M_1]}{k_{31}[R - M_3 - Cat][M_1] + k_{32}[R - M_3 - Cat][M_2] + k_{33}[R - M_3 - Cat][M_3]}$$

$$P_{31} = \frac{r_5}{r_5 + r_4 \frac{[M_2]}{[M_1]} + r_4 \cdot r_5 \frac{[M_3]}{[M_1]}}$$

$$\Rightarrow P_{32} = \frac{k_{32}[R - M_3 - Cat][M_2]}{k_{32}[R - M_3 - Cat][M_2] + k_{31}[R - M_3 - Cat][M_1] + k_{33}[R - M_3 - Cat][M_3]}$$

$$P_{32} = \frac{r_4}{r_4 + r_5 \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_4 \cdot r_5 \frac{[M_3]}{[M_2]}}$$

$$\Rightarrow P_{33} = \frac{k_{33}[R - M_3 - Cat][M_3]}{k_{33}[R - M_3 - Cat][M_3] + k_{32}[R - M_3 - Cat][M_2] + k_{31}[R - M_3 - Cat][M_1]}$$

$$P_{33} = \frac{r_4 \cdot r_5}{r_4 \cdot r_5 + r_4 \frac{[M_2]}{[M_3]} + r_5 \frac{[M_1]}{[M_3]}}$$

Estas probabilidades deben cumplir que:

$$P_{11} + P_{12} + P_{13} = 1$$

$$P_{21} + P_{22} + P_{23} = 1$$

$$P_{31} + P_{32} + P_{33} = 1$$

Ahora, al igual que en el caso anterior, las frecuencias de las unidades M_1 , M_2 y M_3 en el terpolímero son:

$${}^1P_1 = {}^1P_1P_{11} + {}^1P_2P_{21} + {}^1P_3P_{31}$$

$${}^1P_2 = {}^1P_1P_{12} + {}^1P_2P_{22} + {}^1P_3P_{32}$$

$${}^1P_3 = {}^1P_1P_{13} + {}^1P_2P_{23} + {}^1P_3P_{33}$$

resultando :

$${}^1P_1 = \frac{P_{21} + P_{31}}{P_{21} + P_{12} + P_{31} + P_{13}}; \quad {}^1P_2 = \frac{P_{12} + P_{32}}{P_{21} + P_{12} + P_{32} + P_{23}}; \quad {}^1P_3 = \frac{P_{13} + P_{23}}{P_{13} + P_{31} + P_{32} + P_{23}}.$$

De la misma manera se calculan todas las distribuciones de secuencias existentes:

$$\begin{aligned}
 M_1M_1M_1 &= P_1P_{11}P_{11} = [P_{21}(1-P_{12})^2]/[P_{12} + P_{21}] \\
 M_1M_1M_2 + M_2M_1M_1 &= 2P_1P_{11}P_{12} = 2[P_{21}(1-P_{12})P_{12}]/[P_{12} + P_{21}] \\
 M_2M_1M_2 &= P_2P_{21}P_{12} = [P_{21}P_{12}^2]/[P_{12} + P_{21}] \\
 M_2M_2M_2 &= P_2P_{22}P_{22} = [P_{12}(1-P_{21})^2]/[P_{12} + P_{21}] \\
 M_2M_2M_1 + M_1M_2M_2 &= 2P_1P_{12}P_{22} = 2[P_{21}(1-P_{21})P_{12}]/[P_{12} + P_{21}] \\
 M_1M_2M_1 &= P_1P_{12}P_{12} = [P_{12}P_{21}^2]/[P_{12} + P_{21}] \\
 M_3M_3M_3 &= P_3P_{33}P_{33} \\
 M_3M_3M_1 + M_1M_3M_3 &= 2P_1P_{13}P_{33} \\
 M_1M_3M_1 &= P_1P_{13}P_{31} \\
 M_3M_1M_3 &= P_3P_{31}P_{13} \\
 M_1M_1M_3 + M_3M_1M_1 &= 2P_1P_{11}P_{13} \\
 M_3M_3M_2 + M_2M_3M_3 &= 2P_3P_{33}P_{32} \\
 M_2M_3M_2 &= P_2P_{23}P_{32} \\
 M_3M_2M_3 &= P_3P_{32}P_{23} \\
 M_2M_2M_3 + M_3M_2M_2 &= 2P_3P_{32}P_{22}
 \end{aligned}$$

5.6.1 Determinación de las triadas a través del modelo probabilístico

A continuación se va a proceder a realizar el cálculo de las triadas obtenidas empleando este modelo, para ello, se requiere el uso de la composición en el líquido (determinada previamente) y el modelo de Markov de primer orden. Se van a presentar primeramente los resultados de las composiciones del polímero en la fase gas, así como las probabilidades de reactividad obtenidas.

Hay que señalar que para la resolución de dicho modelo se ha empleado el programa de cálculo SOLVER, el cual varia los parámetros de ajuste (relaciones de reactividad) hasta conseguir minimizar el error entre las triadas calculadas (empleando el modelo) y las experimentales (determinadas mediante la asignación de los espectros de ¹³CRMN). Para ello, el error se calcula con la expresión:

$$\frac{\sum (triada\ ex - triada\ calc)^2}{n^\circ\ medidas} \quad [5.7]$$

Los monómeros se notan como:

Propileno: monómero 1, Etileno: monómero 2, Buteno: monómero 3.

5.6.1.1 Polímero PRB

Para el cálculo de la composición de la fase líquida se sabe que para la reacción de polimerización se emplearon 50 ml de 1-buteno. Con ayuda de la ecuación 5.1, se obtiene la composición en la fase gas, y mediante la ecuación 5.2 se calcula la composición en la fase líquida. Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Tabla 5.22:

Tabla 5.22: Composición en la fase líquida y gas para el polímero PRB.

	Gas	Líquido
Buteno	18,800	12,621
Propileno	81,200	87,379
Relación B/P	0,232	0,144
Relación P/B	4,319	6,923

A partir de los datos de la tabla 5.22 y empleando las ecuaciones de probabilidad deducidas en el apartado 5.6, se calculan las triadas que se compararán con las triadas experimentales. Además se calcula el error para cada pareja de datos aplicando la ecuación 5.7, y posteriormente se suman cada uno de ellos. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 5.23: Valores de las triadas obtenidas experimentalmente y mediante modelo de Harkov para polímero PRB.

	Triadas	BBB	BBP+PBB	PBP	BPB	PPB+BPP	PPP	Error·10 ⁶
Total	Exp	0,0000	0,0429	0,0613	0,0123	0,1595	0,7239	
	Markov	0,0066	0,0414	0,0655	0,0084	0,1556	0,7226	15,74
F2	Exp	0,0000	0,0514	0,0800	0,0114	0,1714	0,6857	
	Markov	0,0071	0,0464	0,0752	0,0111	0,1746	0,6855	18,26
F3	Exp	0,0000	0,0248	0,0496	0,0083	0,1322	0,7851	
	Markov	0,0030	0,0259	0,0556	0,0051	0,1267	0,7837	14,70

Minimizando el error entre las triadas se han obtenido como parámetros de ajuste las relaciones de reactividad que se recogen en la Tabla 5.24:

Tabla 5.24: Relaciones de reactividad obtenidas para el total y para cada fracción.

	r ₁	r ₂
Total	1,342	2,191
F2	1,134	2,134
F3	1,786	1,613

Teniendo en cuenta la definición que se había comentado previamente para las relaciones de reactividad, donde Propileno (monómero 1) y Buteno (monómero 2):

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ y } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Se puede concluir que los centros activos de este catalizador tienden a incorporar preferiblemente el mismo monómero que han incorporado como última unidad de la cadena, ya que todos son superiores a la unidad.

Observando estos resultados se puede predecir que el copolímero tendrá una distribución más heterogénea del comonómero.

A partir de los valores de las triadas se puede determinar el número de unidades de 1-buteno y propileno consecutivas (n_B y n_P) en la cadena, así como la secuencia de cambio de una unidad a otra a lo largo de la cadena (sec_B y sec_P), tal que:

$$n_B = \frac{PBP + BBP + BBB}{PBP + 0,5 \cdot PBB} ; \quad sec_B = PBP + 0,5 \cdot BBP$$

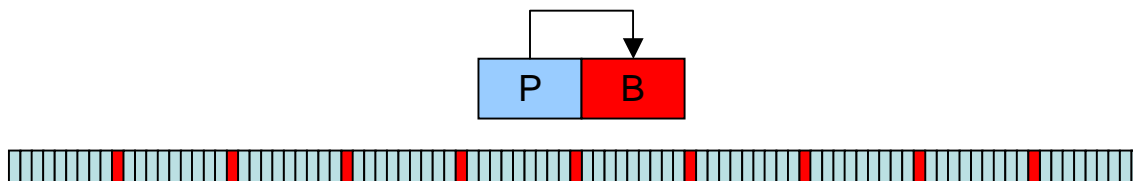
$$n_P = \frac{PPP + PPB + BPB}{BPB + 0,5 \cdot PPB} ; \quad sec_P = BPB + 0,5 \cdot PPB$$

Los resultados obtenidos fueron los que se muestran en la Tabla....

Tabla 5.25: Número de unidades consecutivas de monómero y secuencia de cambio.

	nB	nP	secB	secP
TOTAL	1,26	9,73	8,28	9,20
F2	1,24	8,94	10,57	9,71
F3	1,20	12,44	6,20	7,44

Se comprueba como el número de unidades consecutivas de propileno es superior cuanto mayor es el contenido en la fracción. Aproximando estos resultados se puede proponer un modelo de cadena de copolímero tal que:



5.6.1.2 Polímero PRE

Al igual que para el caso anterior primeramente se calcula la composición en la fase líquida, a partir de la composición en la fase gas medida con el cromatógrafo:

Tabla 5.26: Composición en la fase líquida y gas para el polímero PRE.

% mol	Gas	Líquido
Etileno	3,8	0,288
Propileno	96,2	99,712
Relación E/P	0,040	0,003
Relación P/E	25,316	346,705

Las triadas obtenidas a partir de las probabilidades de reactividad, junto con las experimentales se muestran en la Tabla 5.27:

Tabla 5.27: Valores de las triadas obtenidas experimentalmente y mediante modelo de Harkov para polímero PRE.

	Triadas	EEE	EEP+PEE	PEP	EPE	PPE+EPP	PPP	Error·10 ⁶
Total	Exp	0,0282	0,0141	0,0423	0,0070	0,0986	0,8099	
	Markov	0,0060	0,0334	0,0469	0,0044	0,1183	0,7910	92
F2	Exp	0,0299	0,0479	0,0479	0,0240	0,1257	0,7246	
	Markov	0,0065	0,0399	0,0610	0,0073	0,1472	0,7380	101
F3	Exp	0,0214	0,0143	0,0357	0,0071	0,0929	0,8286	
	Markov	0,0043	0,0282	0,0465	0,0040	0,1132	0,8038	59

Por último los resultados obtenidos de relaciones de reactividad son:

Tabla 5.28: Relaciones de reactividad obtenidas para el total y para cada fracción.

	r ₁	r ₂
Total	0,13	36,2
F2	0,099	33
F3	0,14	31

donde Propileno (monómero 1) y Etileno (monómero 2).

En este caso, tal y como se puede apreciar en la Tabla 5.28, las relaciones de reactividad r_1 poseen valores muy inferiores a la unidad, mientras que los valores de r_2 son muy superiores. Esto es debido a que en todos los casos está favorecida la inserción de etileno a la cadena polimérica frente al propileno. Esto se debe principalmente a la diferencia de tamaños existentes entre los monómeros. El etileno posee un tamaño inferior al propileno lo que hace que su inserción esté menos impedida estéricamente [21].

Cuando estos valores se comparan con los del 1-buteno se corrobora la diferente inserción de este monómero con el etileno, ya que en este caso los valores de las relaciones de reactividad son similares entre sí $r_1 \approx 1,3$ y $r_2 \approx 2,2$.

Las ecuaciones correspondientes para el cálculo de nE , nP , $secE$ y $secP$, se muestran a continuación:

$$nE = \frac{PEP + EEP + EEE}{PEP + 0,5 \cdot PEE} ; \quad secE = PEP + 0,5 \cdot EEP$$

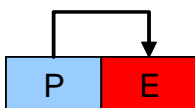
$$nP = \frac{PPP + PPE + EPE}{EPE + 0,5 \cdot PPE} ; \quad secP = EPE + 0,5 \cdot PPE$$

Obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 1.29: Número de unidades consecutivas de monómero y secuencia de cambio.

	nE	nP	secE	secP
TOTAL	1,43	14,02	6,97	6,43
F2	1,47	10,68	8,06	8,26
F3	1,44	14,73	6,11	6,20

En este caso se puede proponer un modelo de cadena de copolímero tal que:



Analizando los resultados de los copolímeros en su conjunto, se podría estudiar cual sería el comportamiento si compitiesen los dos en la inserción a la cadena polimérica. Para ello, mediante las relaciones de reactividad se puede calcular la tendencia que van a mostrar.

Dividiendo r_1 para el caso del polímero PRE entre r_1 de PRB resultaría:

$$\frac{K_{PP}}{K_{PE}} : \frac{K_{PP}}{K_{PB}} = \frac{K_{PB}}{K_{PE}}$$

Así obtendríamos la tendencia teórica a la inserción de 1-buteno o etileno a una cadena acabada en propileno. Los resultados obtenidos son independientes de la fracción que se estudie y toma un valor de 0,0027. Lo cual significa que compitiendo ambos monómeros, teóricamente se incorporaría etileno frente al 1-buteno. Este resultado se va a comparar con los obtenidos experimentales obtenidos para el terpolímero PRT.

5.6.1.3 Polímero PRT

Los resultados se van a presentar de manera análoga a los casos anteriores. La composición en la fase líquida, a partir de la composición en la fase gas conocida se muestran en la Tabla 5.30:

Tabla 5.30: Composición en la fase líquida y gas para el polímero PRT

% mol	Gas	Líquido
Etileno	4,60	0,36
Buteno	8,54	5,40
Propileno	86,86	94,24
Relación B/P	0,10	0,06
Relación B/E	1,86	15,13
Relación E/P	0,05	0,00
Relación P/B	10,17	17,45
Relación E/B	0,54	0,07
Relación P/E	18,88	264,04

Las triadas obtenidas a partir de las probabilidades de reactividad, junto con las experimentales se muestran a continuación:

Tabla 5.31: Valores de las triadas obtenidas experimentalmente y mediante modelo de Harkov para polímero PRT

	Triadas	BBB	BBP	PBP	BPB	PPB	PPP	EEE	EEP
Total	Exp	0,0012	0,0096	0,0211	0,0000	0,0367	0,7050	0,0277	0,0078
	Markov	0,0010	0,0094	0,0205	0,0007	0,0450	0,7052	0,0000	0,0000
F2	Exp	0,0000	0,0000	0,0161	0,0000	0,0403	0,8065	0,0726	0,0000
	Markov	0,0000	0,0000	0,0161	0,0004	0,0437	0,8065	0,0000	0,0000
F3	Exp	0,0000	0,0000	0,0076	0,0000	0,0379	0,8258	0,0682	0,0000
	Markov	0,0000	0,0000	0,0076	0,0002	0,0411	0,8258	0,0000	0,0000

Tabla 5.32: Valores de las triadas obtenidas experimentalmente y mediante modelo de Harkov para polímero PRT.

	Triadas	PEP	EPE	PPE	BBE	EBE	BEB	EEB	Error·10 ⁶
Total	Exp	0,0470	0,0090	0,1078	0,0006	0,0066	0,0066	0,0132	
	Markov	0,0015	0,0001	0,0026	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	957,3
F2	Exp	0,0161	0,0000	0,0484	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
	Markov	0,0015	0,0004	0,0027	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	505,4
F3	Exp	0,0152	0,0000	0,0455	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
	Markov	0,0014	0,0006	0,0026	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	445,9

Por último los resultados obtenidos de relaciones de reactividad son:

Tabla 5.33: Relaciones de reactividad obtenidas para el total y para cada fracción.

	r₁	r₂	r₃	r₄	r₅	r₆
Total	2,0428	0,000	0,3193	4,0081	0,2345	1,9450
F2	2,2625	0,000	0,5553	0,0100	7,58E-05	1,9468
F3	2,4406	0,000	0,6439	0,0268	5,17E-05	1,9587

donde Propileno (monómero 1), Etileno (monómero 2) y 1-Buteno (monómero 3).

Como recordatorio, se vuelven a presentar las relaciones de reactividad:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}; \quad r_3 = \frac{k_{11}}{k_{13}};$$

$$r_4 = \frac{k_{33}}{k_{31}}; \quad r_5 = \frac{k_{33}}{k_{32}}; \quad r_6 = \frac{k_{22}}{k_{23}}$$

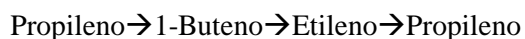
En la Tabla 5.33 se pueden observar los valores de las relaciones de reactividad obtenidos. Para el caso del terpolímero entra en juego la competencia entre los tres monómeros al insertarse en la cadena polimérica. Para los casos anteriores se ha estudiado como se ve afectada esta tendencia según la terminación de la cadena. Ahora bien, en este caso se va a estudiar además la influencia que va a tener la existencia de otro comonómero en el medio de reacción. Para ello se van a calcular las relaciones entre los resultados obtenidos, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 5.34: Relación entre las relaciones de reactividad calculadas.

	r1/r3	r4/r5	r2/r6
Total	6,40	17,09	0
F2	4,07	132,16	0
F3	3,79	519,05	0

La relación entre r_1 y r_3 determina que acabando la cadena en propileno, va a existir una mayor tendencia a la inserción de 1-buteno, siendo más acentuado en la fracción 2. De la misma manera el resto de relaciones establece que si nos encontramos con 1-buteno en la parte final de la cadena se incorporará etileno preferentemente. Por último, cuando se encuentra el etileno como terminación de la cadena se incorporará propileno. No obstante esta es una de las posibles opciones, debido a que las relaciones de reactividad indican la tendencia de inserción de uno u otro monómero, pero no implica la imposibilidad de otra inserción menos favorecida. En

resumen la secuencia de formación de la cadena polimérica más probable se podrá representar de la siguiente manera:



Este comportamiento comparado con los resultados para el caso de los copolímeros difiere en el orden de inserción de cada uno de ellos, lo cual hace referencia a la influencia que tiene la inserción de otro comonómero al sistema. El que se introduzca etileno y 1-buteno hace que exista una competitividad entre ambos provocando que al insertarse etileno, el cual posee un tamaño inferior, favorezca de algún modo la entrada de 1-buteno, al disminuir la solubilidad del sistema.

Para el cálculo de número de unidades consecutivas de monómero en la cadena polimérica se han empleado las siguientes ecuaciones [22]:

$$n_{EP} = \frac{EEE + PEE + PEP}{PEP + 0,5 \cdot PEE} \qquad n_{EB} = \frac{EEE + BEE + BEB}{BEB + 0,5 \cdot BEE}$$

$$n_{PB} = \frac{PPP + PPB + BPB}{BPB + 0,5 \cdot PPB} \qquad n_{PE} = \frac{PPP + PPE + EPE}{EPE + 0,5 \cdot PPE}$$

$$n_{BE} = \frac{BBB + BBE + EBE}{EBE + 0,5 \cdot BEE} \qquad n_{BP} = \frac{BBB + PBB + PBP}{PBP + 0,5 \cdot PBB}$$

Siendo el número medio de secuencias del primer monómero entre las secuencias del segundo, es decir, para el caso n_{EP} : “el número medio de secuencias de etileno entre las secuencias de propileno”. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

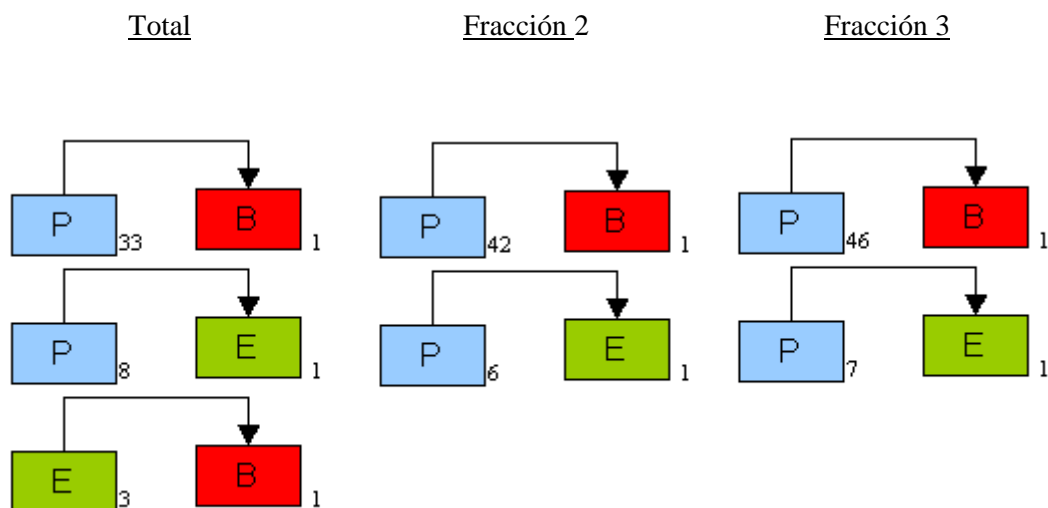
Tabla 5.35: Número de unidades consecutivas de monómero.

	nEP	nEB	nPB	nPE	nBE	nBP
Total	1,62	3,59	40,39	13,06	1,22	1,23
F2	5,50	-	42,00	35,33	-	1,00
F3	5,50	-	45,60	38,33	-	1,00

Como se puede observar en la tabla 5.35, para las fracciones 2 y 3 no se han obtenido resultados de n_{EB} y n_{BE} . Teniendo en cuenta que en este caso la fracción soluble era elevada la componente que ejerce más peso sobre el polímero total no se ha podido analizar, lo que se

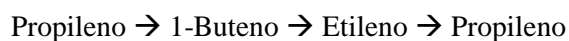
comprueba observando la diferencia entre los valores calculados para ambas fracciones y el total.

Debido a la dificultad que entraña determinar una secuencia modelo para este caso, se van a establecer las diferentes posibilidades de formación de cadena existentes para cada una de las fracciones:

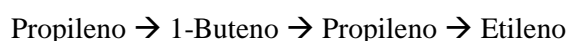


La cadena polimérica presentará una estructura formada por la combinación de las secuencias anteriores. Como se puede observar para la muestra total, a cada unidad de 1-buteno, le corresponderán 33 moléculas de propileno. Para las fracciones 2 y 3 este valor aumenta sucesivamente debido a que en estas existe una mayor proporción de propileno, aumentando así la secuencia de moléculas del mismo.

Como se ha comentado anteriormente, existen múltiples posibilidades de formación de la cadena polimérica, entre las que se comentó que la más probable era la siguiente:



No obstante para las fracciones 2 y 3, esta posibilidad está más impedida, debido a que no es posible el cambio de etileno a 1-buteno y viceversa, por lo que la secuencia más probable sería:



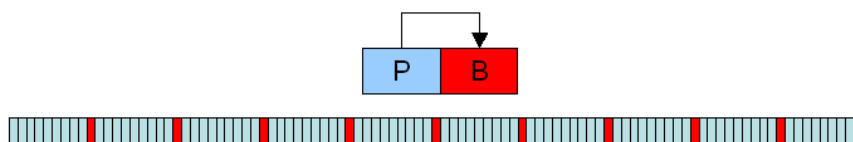
6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones alcanzadas mediante este estudio han sido:

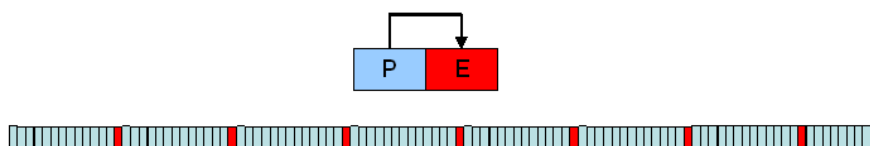
- La aplicación de la técnica ^{13}C -RMN ha permitido conocer la distribución de cada uno de los monómeros en cada polímero estudiado, comprobándose que el contenido en comonómero total de todos ellos es similar.
- Mediante el análisis TREF se ha podido comprobar que los polímeros sintetizados presentan cadenas con distinta capacidad de cristalización. Así, cada uno de ellos se puede fraccionar en distintas partes según las temperaturas de cristalización, observándose 3 zonas claramente diferenciadas:
 1. Zona 1: Correspondiente a la fracción más soluble del polímero, que puede estar directamente relacionada con la fracción atáctica del mismo, cadenas de polímero de bajo peso molecular así como cadenas con un elevado contenido en comonómero.
 2. Zona 2: Correspondiente a una zona de solubilidad intermedia, donde las cadenas de polímero tienen un contenido en comonómero menor y distribuido más heterogéneamente, comenzando a ser el propileno el componente mayoritario.
 3. Zona 3: Correspondiente a la zona más cristalina del polímero y formada fundamentalmente por propileno, con un contenido en comonómero inferior.
- Una vez fraccionados los polímeros se comprobó que cada una de las fracciones contiene un porcentaje soluble difícil de eliminar, que es progresivamente inferior cuanto más cristalina es la fracción. El terpolímero presenta valores más elevados de la fracción soluble, alcanzando un valor en la fracción 1 del 41%, debido a la presencia de dos comonómeros que aumentan considerablemente la solubilidad del polímero.
- Mediante el análisis ^{13}C -RMN, de cada una de las fracciones de los diferentes polímeros se han obtenido los siguientes resultados:
 1. Cuando una olefina es polimerizada con este tipo de catalizador la incorporación de los comonómeros no se realiza de forma homogénea lo que puede estar relacionado con los múltiples centros activos del catalizador. En cada uno de los polímeros se comprueba que el contenido en comonómero es inferior cuanto menos soluble es la fracción.

2. Empleando el Modelo de Markov de primer orden se han obtenido las triadas calculadas a partir de las ecuaciones de probabilidad empleando como parámetros de ajuste las relaciones de reactividad. El empleo del modelo de Markov y el estudio de las relaciones de reactividad calculadas para cada polímero permiten concluir:

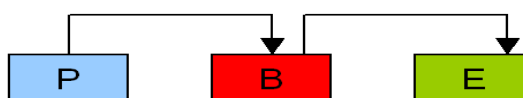
a) Polímero PRB: los centros activos de este catalizador tienden a incorporar preferiblemente el mismo monómero que han incorporado como última unidad de la cadena. Además se comprueba como el número de unidades consecutivas de propileno es superior cuanto mayor es el contenido en la fracción. El modelo de cadena propuesto es el siguiente:



b) Polímero PRE: en todos los casos está favorecida la inserción de etileno a la cadena polimérica frente al propileno. Esto se debe principalmente a la diferencia de tamaños existentes entre los monómeros. El etileno posee un tamaño inferior al propileno y la ausencia de cadena lateral hace que su inserción esté menos impedida estéricamente. La secuencia propuesta para este polímero es la siguiente:



c) Polímero PRT: el que se introduzca etileno y 1-buteno hace que exista una competitividad entre ambos provocando que al insertarse etileno, el cual posee un tamaño inferior, favorezca de algún modo la entrada de 1-buteno, al aumentar la solubilidad de la cadena de polímero. Por otro lado, existen múltiples opciones de formación de la cadena, entre las más probables se encuentra:



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., Iruiñ, J. Polímeros, Ed. Síntesis, **2002**.
- [2] Richardson; Lokensgard. Industria del plástico. Plástico Industrial. Ed. Paraninfo, **2003**.
- [3] Ertl, G., Knözinger, H. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley- VCH, New York, **1998**.
- [4] Zurek, E., Ziegler, T. Theoretical studies of the structure and function of MAO (methylaluminumoxane). *Prog. Polym. Sci.*, 29, 107, **2004**.
- [5] Babushkin, D., Semikovalenova, N., Panchenko, V., Sobolev, A., Zakharov, V., Talsi, E. Multinuclear NMR investigation of methylaluminumoxane. *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 3845, **1997**.
- [6] Wall, F.T. Information on Polymerization Mechanism and NMR Spectroscopy of High Polymers *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 2050, **1941**.
- [7] Mayo F. R., Lewis F. M. Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization: the copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1594, **1944**.
- [8] Price, F. P. Copolymerization mathematics and description of stereoregular polymers. *J. Chem.Phys.*, 36, 209, **1962**.
- [9] Ito, K., Yamashita, Y. Triad distributions of 1,1-diphenylethylenemethyl acrylate copolymer determined from NMR study. *J. Polym. Sci.Part A: Gen.Pap*, 3, 2165, **1965**.
- [10] Lowry, G. Markov chains and Monte Carlo calculations in polymer science. Ed. Marcel Dekker, **1970**.
- [11] Randall, J. C. Polymer sequence determination-carbon-13 NMR method. *J. Macromol. Sci. Part C: Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 29, 201, **1989**.
- [12] Kakugo, M. Carbon-13NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ -titanium trichloride-diethylaluminum chloride. *Macromolecules*, 15, 1150, **1982**.
- [13] Herfert, N., Montag, P., Fink, G. Ethylene, alfa-olefin and norbornene copolymerization with the stereorigid catalyst systems $iPr[FluCp]ZrCl_2/MAO$ and $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2/MAO$. *Makromol. Chem.*, 194, 3167, **1993**,
- [14] Merz, E., Alfrey, T., Goldfinger, G. Intramolecular reactions in vinyl polymers as a means of investigation of the propagation step. *Journal of Polymer Science*, 1, 75-82, **1946**.
- [15] Alfrey, T., Goldfinger, G. The mechanism of copolymerization. *Journal of Chemical Physics*, 12, 205, **1944**.

- [16] Llorente, M. A.; Horta, A. Técnicas de Caracterización de Polímeros. Ed. UNED, Facultad de Ciencias, **1991**.
- [17] Seymour, R. B., Charrarher, C. E. Introducción a la química de polímeros. Ed. Reverté, **1995**.
- [18] Yudong Zhang. Carbon-13 NMR, GPC, and DSC Study on a Propylene-1- Butene Copolymer fractionated by Temperature Rising Elution Fractionation. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 845–851, **2006**.
- [19] Carlson, E. C. Don't gamble with physical properties for simulation.. *Chemical Engineering Progress*, 35-46, **1996**.
- [20] Yury V. Kissin, F. M. Mirabella, Craig C. Meverden. Multi-Center Nature of Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts: TREF Confirmation. *Journal of Polymer Science*, **2005**.
- [21] Galimberti, M., Piemontesi, F., Baruzzi, G., Mascellani, N., Camurati, I., Fusco, O., Ethene/Propene copolymerizations from Metallocene- Based Catalytic Systems: The Role of Comonomer Concentrations. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 2029-2037, **2001**.
- [22] Nunes, F., Barrera, G., Ferreira. M., ¹³C Carbon Nuclear Magnetic Resonance of Ethylene– Propylene–1-Decene Terpolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41, 2531–2541, **2003**.
- [23] Zhang. Y., Carbon–13 NMR, GPC, and DSC study on a propylene-1-butene copolymer fractionated by temperature rising elution fractionation.. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 845-851, **2006**.
- [24] Zhang, Y., Monomer sequence characterization of propylene-1-olefin copolymers by carbon-13 NMR spectroscopy. *Polymer*, 45, 2651-2656, **2004**.
- [25] Zhang, Y., Monomer sequence distribution on Propylene-1-Butene random copolymers. *Macromolecules*, 37, 2471-2477, **2004**.
- [26] Silva. A. L., The effect of addition of different elastomers upon the crystalline nature of PP. *Journal of Applied Polymer Science* , 80, 1880-1890, **2001**.
- [27] Zhang, Y., ¹³C NMR, GPC, and DSC Study on a Propylene-ethylene-1-butene terpolymer fractionated by temperature rising elution fractionation. *Polymer Journal*, 35, 551-559, **2003**.

ANEXO I

Las tablas empleadas para realizar la asignación de triadas de los tres polímeros se presentan a continuación [11, 12, 23, 24, 25, 26, 27].

Tabla A.1: Relación de secuencias en función de diferentes artículos para el polímero PRB.

Intervalo		Secuencia
10,75	10,91	BBB
10,91	11	PPB
11	11,01	PBB
11,01	11,16	PBP
19,75	21,57	PPP
21,57	21,61	BPB
21,57	21,7	PPB
21,7	22,07	PPP
27,62	27,84	BBB
27,84	28,09	PBB
28,1	28,3	PBP
28,3	28,38	PBP
28,32	28,92	PPP+PPB
28,92	29,11	BPB
34,84	35	BBB+PBB+PBP
35,08	35,31	BBB+PBB+PBP
40,04	40,3	BB
43,16	43,42	PPBP+PPBB
43,42	43,71	BPBP+BPBB
46,05	46,56	PPP
46,56	46,84	PPB
46,75	46,97	PPP
46,89	47,15	BPPB

Tabla A.2: Relación de secuencias en función de diferentes artículos para el polímero PRE.

Chemical shifts	Secuencia	Chemical shifts	Secuencia
46,52	PPPP (mmm)	29,98	(EEE)n
46,06	PPPE+EPP (mm)	28,91	PPP (mm)
45,77	EPPE (m)	27,43	EPEE+EEPE
37,91	PPEP+PEPP (mm)	27,28	PPEE+EEPP (m)
37,89	EPEP+PEPE (m)	24,85	EPEPE (m)
37,51	EPEE+EEPE	24,71	EPEPP+PPEPE (mm)
37,46	PPEE+EEPP (m)	24,56	PPEPP (mmm)
33,22	EPE	21,83	PPPPP (mmmmm)
30,95	EPP+PPE	21,61	PPPPE+EPPPP (mmmm)
30,77	PEEP	20,92	PPPEP+PEPPP (mmmm)
30,36	PEEE+EEEP	19,97	EPE

Tabla A.3: : Relación de secuencias en función de diferentes artículos para el polímero PRT.

Intervalo		Secuencia	Intervalo		Secuencia
10,75	10,91	BBB	30,80	30,90	PPE
10,91	11,00	PPB	30,92		BEEB
11,00	11,01	PBB+BBE	30,95		EPP
11,01	11,16	PBP	33,10	33,30	EPE
11,18		EBE	34,01		BBEE
19,70	21,57	PPP	34,33		EBEE
21,57	21,61	BPB+PPB	34,49		EBEB
21,61	21,70	PPB	34,81		BBEB
21,70	22,07	PPP	34,84	35,00	BBB+PBB+PBP
24,24	24,39	BEB	34,98		BBB
24,50	24,90	PEP	35,08	35,31	BBB+PBB+PBP
24,54	24,56	BEB	37,20	37,70	EEP
26,68		EBE	37,24		BBE
26,80		BBE	37,46		PPEE
27,10		BBEE	37,51		EPEE
27,20	27,50	EEP	37,70	38,10	PEP
27,27		EBEE	37,91		PPE
27,28		PPEE	38,98		EBBEM
27,43		EPEE	39,28		EBBER
27,62	27,84	BBB	39,56		BBBE
27,84	28,09	PBB	39,61		EBE
28,10	28,20	PBP	40,04	40,30	BB
28,20	29,30	PPP+PBP	43,16	43,42	PPBP+PPBB
28,30	28,38	PBP	43,42	43,71	BPBP+BPBB
28,32	28,92	PPP+PPB	45,50	47,20	PPP
28,92	29,11	BPB	45,77		EPPE
29,90	30,50	EEE	46,06		PPPE
30,36		PEEE	46,56	46,84	PPB
30,47		BEEE	46,89	47,15	BPPB
30,70	30,80	PEEP			