

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y
Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2009/10
Trabajo fin de carrera

ESTUDIO DE COPOLÍMEROS ETILENO/1-HEXENO A PARTIR DE TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE FRACCIONAMIENTO

Autor: Raquel Arconada García

**Directores: Inmaculada Suárez Muñoz
Beatriz Paredes Martínez**

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1 Polímeros.	3
2.1.1 Clasificación de los polímeros.	5
2.1.2. Polímeros en la actualidad.	6
2.2 Polietileno.	9
2.2.1 Polietileno de baja densidad.	10
2.2.2 Polietileno de alta densidad.	11
2.2.3 Polietileno lineal de baja densidad.	12
2.2.4 Catalizadores para la producción de polietileno.	13
2.3. Técnicas de análisis de fraccionamiento.	17
2.3.1. Análisis de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF).	17
3. OBJETIVOS	22
4. METODOLOGÍA	23
4.1 Fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF).	24
4.2 Fraccionamiento - preparativo (TREF-Prep).	26
4.2.1 Proceso de selección de los rangos de temperatura para fraccionamiento.	28
4.3 Resonancia magnética nuclear (¹³C-RMN).	35
4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	35
4.5 Cromatografía de exclusión por tamaños o de permeabilidad de gel (GPC).	37
4.6 Difracción de rayos X (DRX).	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
5.1 Resultados previos.	41
5.2 Caracterización de copolímeros etileno-1-hexeno.	42
5.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	44
5.2.2. Análisis de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) y por cristalización (Crystaf).	46
5.2.3. Difracción de rayos X (DRX).	49
5.3 Caracterización de las fracciones de copolímeros etileno-1-hexeno.	52
5.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	56
5.3.2. Análisis de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) y por cristalización (Crystaf).	61
5.3.3. Difracción de rayos X.	65
6. CONCLUSIONES	68
7. BIBLIOGRAFÍA	70

1. RESUMEN

1. RESUMEN

El presente trabajo fin de carrera pertenece a la línea de investigación “procesos de polimerización de olefinas y caracterización de polímeros” del grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, y se ha desarrollado en su totalidad en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP).

El polietileno, debido a sus propiedades termoplásticas y reciclables tiene amplias aplicaciones industriales en la actualidad. Los copolímeros de etileno/ α -olefina, en el presente estudio, etileno-1-hexeno, son productos comerciales muy importantes clasificados como polietileno lineal de baja densidad (*linear low density polyethylene*, LLDPE). Debido a las ramas de cadena corta que introduce el 1-hexeno estos copolímeros tienen punto de fusión, cristalinidad y densidad menores comparados con el homopolímero y, por tanto, se pueden encontrar aplicaciones en embalaje, films retráctiles y recubrimientos de cables entre otros.

En el presente trabajo fin de carrera se ha realizado un estudio detallado de estos copolímeros etileno-1-hexeno que fueron sintetizados empleando el sistema formado por el catalizador metalocénico $(nBuCp)_2ZrCl_2$ con el cocatalizador metilaluminoxano (MAO) inmovilizados ambos sobre soportes tipo SBA-15 con distintos tamaños de poro (8,8 nm, 11,3 nm y 22,7 nm). Los copolímeros etileno-1-hexeno objeto de estudio fueron obtenidos con dos concentraciones del comonomero 1-hexeno en el reactor: 0,612 mol/L y 0,885 mol/L.

El estudio de las muestras de copolímero mediante fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (*temperature rising elution fractionation*, TREF) y por cristalización (*crystallization analysis fractionation*, Crystaf) ofrece una distribución de composición química bimodal, algo poco usual para catalizadores metalocénicos de centro único, de ahí el interés de llevar a cabo un estudio detallado de estos copolímeros, con objeto de comprender y atribuir la razón de dicha bimodalidad. Por tanto, el objetivo de este trabajo de investigación es fraccionar cada copolímero con objeto de estudiar la contribución de cada fracción por separado a partir de la caracterización completa de dichas fracciones. El fraccionamiento se lleva a cabo empleando un rango de temperaturas seleccionado en función de la temperatura del pico de cristalización de cada distribución, una vez fraccionada la muestra se comprueba con un análisis TREF que ha sido fraccionada correctamente (distribución de

composición química unimodal) para analizar cada fracción por separado empleando el resto de técnicas analíticas.

El estudio de los copolímeros sin fraccionar reveló que la incorporación de 1-hexeno en el copolímero queda determinada por el tamaño de poro del soporte catalítico; a medida que aumenta el tamaño de poro aumenta también el grado de incorporación, posiblemente por la más fácil difusión que encuentra el monómero más grande (1-hexeno) a través de poros de mayor tamaño. La incorporación de 1-hexeno aumenta al aumentar la concentración de éste en la alimentación, sin embargo, a pesar de que la concentración se aumenta un 30 % la incorporación sólo aumenta en torno a un 8 %.

También se ha encontrado relación entre la bimodalidad de la distribución de composición química y el tamaño de poro, de forma que, a medida que el tamaño de poro es mayor el hombro, o pico en su caso, de menor temperatura se hace más pronunciado, lo cual se correlaciona con la mayor incorporación de 1-hexeno. Además, se observa cómo el pico de mayor temperatura se hace más pronunciado al aumentar la concentración de 1-hexeno, sobre todo en los casos de menor tamaño de poro.

Después de llevar a cabo el fraccionamiento se recuperaron tres fracciones diferenciadas: la fracción 1 o fracción soluble, la fracción 2 que tiene una mayor temperatura de cristalización y, finalmente, la fracción 3 que es la más cristalina. A partir de la caracterización de estas fracciones se observó que la bimodalidad en la distribución de composición química encontrada anteriormente proviene de la existencia de dos tipos de copolímero en la muestra global.

La determinación de estos tipos de copolímero se basa en que las propiedades de cada fracción obtenida son diferentes y están determinadas principalmente por el contenido en comonómero (1-hexeno); de tal manera que, como las fracciones 2 poseen un mayor porcentaje molar de 1-hexeno su peso molecular, temperaturas de fusión y cristalización, así como su cristalinidad, son menores que las correspondientes a las fracciones 3. Además, se ha observado que la contribución (el porcentaje en peso) de la fracción 2 aumenta a medida que lo hace el tamaño de poro del soporte catalítico para las dos concentraciones de 1-hexeno en el reactor estudiadas, mientras que la contribución de la fracción 3 disminuye.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Polímeros.

El término polímero engloba a una extensa variedad de materiales, tanto naturales como sintéticos. Muchos de ellos han sido y siguen siendo de gran utilidad en nuestra sociedad. El comienzo de la química macromolecular como ciencia puede situarse en la década de los años veinte, cuando en Düsseldorf en 1926, Herman Staudinger presentó sus descubrimientos sobre algunos de estos materiales. Tomando como base determinados productos, obtenidos por hidrogenación del caucho natural extraído de ciertas plantas tropicales, dedujo que las altas viscosidades que presentaban en disoluciones diluidas no podrían ser sino el reflejo de un muy elevado peso molecular de dichas sustancias. Su hipótesis fue que ese peso molecular elevado podría explicarse si esas sustancias estuvieran constituidas por largas cadenas de átomos unidos por enlaces covalentes, consecuencia de la repetición a lo largo de cada cadena de unidades más pequeñas; a estas unidades Staudinger las llamó monómeros y a la estructura resultante, polímero. La transformación monómero/polímero se lleva a cabo mediante reacciones de polimerización [1]. Estas reacciones se pueden englobar en dos grandes familias que tienen en cuenta el mecanismo que da lugar a la formación del polímero [2,3]:

• **Polimerizaciones por adición.**

En estas reacciones de polimerización se precisa la existencia en el monómero de un doble enlace C=C (monómeros vinílicos), o triple enlace. La reacción comenzará cuando un hidrocarburo de bajo peso molecular (monómero que contiene el doble o triple enlace en su estructura) sufre la rotura de este enlace insaturado quedándose la molécula en un estado altamente inestable. En este estado, las moléculas de monómero presentan una elevada reactividad por lo que reaccionan entre sí, uniéndose unas a otras, originando la cadena polimérica.

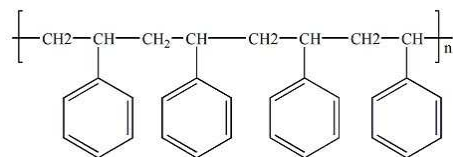
Consta al menos de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la etapa de iniciación se forman las especies activas de los reactivos (intermedios radicálicos, iónicos o compuestos de coordinación), si la formación de dichas especies activas ocurre por ataque de otra especie química distinta a los reactivos, ésta se denomina iniciador de la reacción. En la etapa de propagación, las especies activas consumen monómeros por repetición de los mismos procesos elementales, de manera que se produce el crecimiento de la cadena de polímero; dicha propagación se interrumpe en la etapa

de terminación, cuando las especies activas propagadoras pierden su actividad. Algunos ejemplos de polímeros de adición son: polietileno, polipropileno y poliestireno.

• **Polimerizaciones por condensación.**

Los polímeros de condensación se obtienen por reacción entre dos o más moléculas con grupos funcionales terminales reactivos (hidroxilo, amino, carboxilo, etc.), capaces de reaccionar entre sí mediante reacciones de condensación, durante la reacción tiene lugar la pérdida de alguna molécula sencilla (H_2O , NH_3 , HCl , etc.) lo cual es una diferencia respecto de las reacciones por adición; otra diferencia con la adición es que no es necesaria la existencia de dobles enlaces en el monómero.

Algunos ejemplos de polímeros formados por condensación: nylon, poliamida y poliéster (Esquema 1).



Esquema 1: unidades de poliestireno.

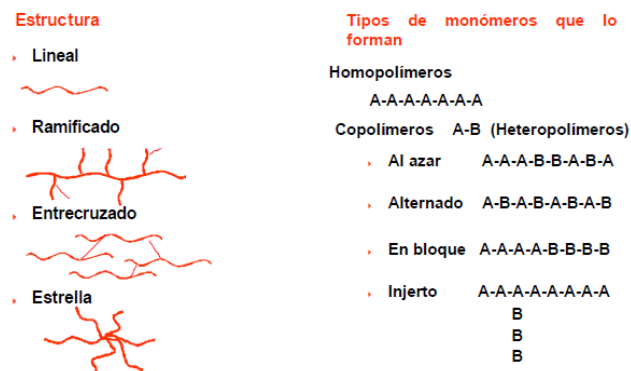
Los polímeros son materiales semicristalinos y no son especies químicas puras, ya que no tienen peso molecular, punto de fusión ni otras propiedades físico-químicas definidas, sino que se constituyen por mezclas de especies cada una con su peso molecular determinado.

La década de los 40-50 fue el período en el que se comenzaron a desarrollar 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 estructuras diferentes denominadas copolímeros. La capacidad de obtener copolímeros distintos con sólo partir de composiciones distintas de los mismos monómeros y el hecho de poder combinar muchos tipos de monómero, hacían posible la obtención de una gran cantidad de productos; su principal característica estribaba en proporcionar una herramienta para regular propiedades del material a obtener, tomando como base las de los polímeros obtenidos únicamente con cada uno de los monómeros (homopolímeros). Los años posteriores conocieron un increíble crecimiento en la producción y transformación en objetos útiles de materiales conocidos desde décadas anteriores, como es el caso del polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo o el poliestireno y sus copolímeros, que se constituyeron como materiales poliméricos de uso general (*commodity polymers*) [1].

2.1.1 Clasificación de los polímeros.

La gran variedad de polímeros hace posible establecer diferentes clasificaciones según se tome un criterio u otro para ello [4,5]. Como ya se ha mencionado con anterioridad, atendiendo al origen, los polímeros se dividen en naturales y sintéticos, y éstos últimos se pueden clasificar atendiendo al método de obtención (condensación o adición); también se pueden diferenciar en función de su composición, de tal manera que se pueden encontrar homopolímeros (constituidos por un único tipo de monómero) y copolímeros (formados por más de un tipo de monómero).

En el Esquema 2 se detallan distintos tipos de polímeros de acuerdo con su estructura y al tipo de monómeros que lo forman.



Esquema 2: Clasificación de los polímeros de acuerdo con su estructura y al tipo de monómeros que lo forman.

Debido a que la estructura adquirida por los materiales poliméricos durante su formación condiciona sus propiedades finales y sus posibles aplicaciones, suele ser éste el principal criterio empleado para su clasificación, de tal manera que se pueden englobar en dos grandes grupos [1]: termoplásticos y termoestables; no obstante también se pueden incluir los elastómeros.

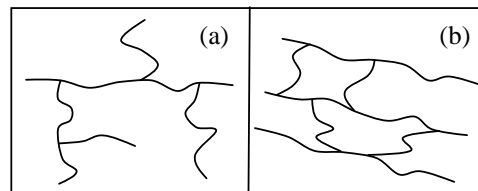
• Termoplásticos

Son polímeros que reblandecen o funden al aumentar la temperatura, por lo que pueden ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva, además es posible volverlos a reblandecer y moldear con formas diferentes (son reciclables), el polímero se estabiliza al enfriarse. Se pueden dividir en dos tipos, los que cristalizan al enfriar y los que no lo hacen y se utilizan como vidrios poliméricos. Su estructura es bidimensional, se trata de cadenas largas sin enlaces entre ellas (Esquema 3(a)) y que pueden presentar diferentes niveles de ramificación (polietileno, polipropileno,

poliestireno, cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, etc.). No obstante, sus propiedades físicas cambian gradualmente si se funden y se moldean varias veces [6].

• Termoeestables

Son polímeros que una vez que han sufrido el proceso de calentamiento-fusión y formación-solidificación, se convierten en materiales rígidos que no vuelven a fundirse. Conservan su forma al calentar debido a que sus cadenas son muy rígidas y están entrecruzadas entre sí por uniones covalentes, seguir incrementando la temperatura sólo supondría su degradación. Su estructura es tridimensional, ya que está constituida por cadenas poliméricas entrecruzadas (Esquema 3 (b)). Poseen resistencia térmica, resistencia química (disolventes), rigidez, dureza superficial, etc.



Esquema 3: topología de polímeros (a) Termoplásticos y (b) Termoeestables.

• Elastómeros

Polímeros con estructura lineal que, para mejorar sus prestaciones mecánicas, se someten a procesos de entrecruzamiento entre las cadenas (vulcanización) adoptando una configuración ligeramente entrecruzada. Son polímeros que presentan un buen comportamiento elástico, buena resistencia al desgaste y una buena estabilidad térmica. Sin embargo, no son reciclables debido a su estructura entrecruzada.

2.1.2. Polímeros en la actualidad.

Los polímeros que mayores aplicaciones ofrecen, en cifras de consumo, son los termoplásticos [7], debido a que, junto con algunos termoeestables, encuentran numerosas aplicaciones de gran importancia, recogidas en la Tabla 1. Si se realiza un desglose por sectores de aplicación para conocer el porcentaje de contribución en cada caso (Figura 1), se puede apreciar que el sector del embalaje es el que más demanda materiales de este tipo [8].

El desarrollo del mercado de los materiales plásticos se ha visto favorecido por los precios competitivos, a veces inferiores a los de productos naturales, y el hecho de que el petróleo ofrece una mayor disponibilidad de materiales sintéticos que otras fuentes naturales. Por otro lado, la constante innovación en el sector permite explicar que la producción de plásticos haya crecido una media de casi el 10 % cada año desde 1950; desde aproximadamente 1,3 millones de toneladas de producción global de plásticos en 1950 hasta 225 millones de toneladas en el año 2004. En 2007, sólo la Unión Europea procesó 52,5 millones de toneladas de plásticos, 3 % más respecto al año anterior. Las actividades de recuperación post-consumo creció en un punto porcentual, llegando a 50 % entre la recuperación de energía (hasta el 3 %) y dinero real (11 %), de un total de 24,6 millones de toneladas de residuos de plástico (23,7 millones de euros en 2006). En términos globales, la recuperación de energía es de alrededor de 29,2 %, a alrededor de 7,2 millones de toneladas de residuos de plástico, mientras que los mecánicos y químicos aumentó de 19,5 % a 20,4 % (5 millones de toneladas).

En nueve países, que representan el 29 % de la población, ha logrado una tasa de recuperación superior al 80 %: estos países son Suiza, Dinamarca, Alemania, Suecia, Bélgica, Austria, Noruega y los Países Bajos. Por otra parte, en la mitad de los países miembros de la Unión Europea la recuperación no llegará al 30 %, también debido a algunas limitaciones (la mayoría de los dirigentes políticos de la tecnología) en la recuperación de energía, que desempeña un papel importante en la reducción de la cantidad de residuos destinados a vertedero. En general, el pasado han terminado en vertederos 12,4 millones de toneladas de plástico, el volumen sigue siendo la misma desde 2006 a pesar del crecimiento en el consumo de polímeros. Se observó que las exportaciones de residuos de plástico post-consumo (UE27 + NO / CH) sigue creciendo: en 2007 han sido 650000 toneladas, un aumento del 3 % con respecto al año anterior. En todo el mundo, en 2007 el consumo de plástico se situó en 260 millones de toneladas frente a 245 millones de toneladas en 2006.

En la actualidad, el ritmo de aparición de nuevos plásticos comerciales ha disminuido considerablemente, ya que la puesta en el mercado de un nuevo material requiere una enorme inversión, por lo que la mayor parte del esfuerzo que se realiza se centra en modificar los existentes con el fin de dotarles de mejores propiedades o de reducir costes.

Tabla 1. Principales aplicaciones de los polímeros termoplásticos y termoestables más importantes.

	Polímero	Aplicaciones
termoplásticos	Polietileno de baja densidad	Film agrícola, bolsas, juguetes, recubrimientos, contenedores, tubería
	Polietileno de alta densidad	Contenedores, juguetes, film y embalajes industriales, tuberías de gas
	Polipropileno (PP)	Film, fundas de baterías, contenedores, cajas, partes de automóviles, componentes eléctricos
	Cloruro de polivinilo	Marcos de ventanas, tuberías, suelos, botellas, film transparente, juguetes, canalizaciones, aislamientos
	Poliestireno	Electrodomésticos, aislamientos, tazas, platos, juguetes
	Polietilenterftalato	Botellas, fibras textiles, embalaje de alimentos
	Copolímeros de Polimetilmetacrilato	Artículos moldeados y extruidos Aislamientos eléctricos, partes de automóviles
	Poliamidas	Film para embalaje de alimentos que requieran aplicaciones de alta temperatura, fibras textiles
	Termoes- tables	Polímeros fenólicos
Resinas epoxi		Adhesivos, componentes de automóviles, equipos deportivos, barcos
Poliuretanos		Recubrimientos, acabados, colchones, asientos de vehículos

Casi el 50 % de los polímeros procesados son poliolefinas por ello es importante destacar la contribución de las poliolefinas al desarrollo del mercado de estos materiales. Las principales áreas de destino (Figura 1) son los envases de plástico (37 % del total), la construcción (20 %), automoción (7,5 %) y electricidad y electrónica (7 %).

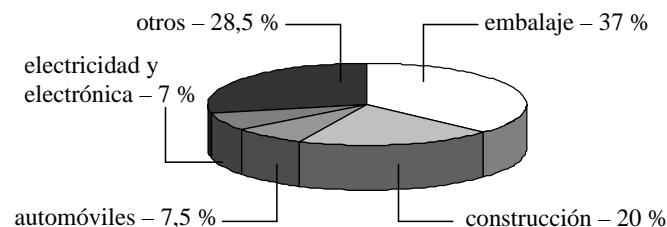


Figura 1. Aplicaciones de los materiales plásticos [8].

Las poliolefinas son aquella familia de polímeros obtenidos a partir de monómeros α -olefina, principalmente etileno y propileno y sus copolímeros, así como polímeros de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y a veces alquenos incluso más largos; sin embargo, el polietileno y el polipropileno son

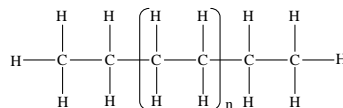
esencialmente las únicas poliolefinas importantes comercialmente, ya que los polímeros de α -olefinas mayores tienen aplicaciones más limitadas.

Entre las poliolefinas se incluyen, entre otros, los siguientes productos:

- Polietileno de baja densidad (PEBD o LDPE), formado a partir de etileno a muy alta presión.
- Polietileno de alta densidad (PEAD o HDPE), producto de la polimerización del etileno sobre un catalizador a presión moderada.
- Polietileno lineal de baja densidad (PELBD o LLDPE), similar al HDPE pero introduciendo como comonómeros olefinas más largas (especialmente 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno).
- Caucho etileno-propileno (EPR), copolímero catalítico de etileno y propileno con propiedades elastoméricas.
- Poli-alfa-olefinas, obtenidas a partir de alfa-olefinas, hidrocarburos lineales con un solo doble enlace en uno de sus extremos, como por ejemplo el 1-hexeno.

2.2 Polietileno.

El polietileno posee la estructura más simple dentro de las poliolefinas, estando la unidad de repetición constituida únicamente por dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno; la molécula de polietileno consiste en una cadena de átomos de carbono unidos covalentemente, que termina en grupos metilo, tal y como se muestra en el Esquema 4 [9]. Las resinas de polietileno químicamente puras consisten en alquenos con la fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, donde n es el grado de polimerización. A diferencia de los materiales orgánicos convencionales, el polietileno no consiste en moléculas idénticas, ya que comprende cadenas de diferentes longitudes, pudiendo tener pesos moleculares desde 1400 hasta más de 3500000.

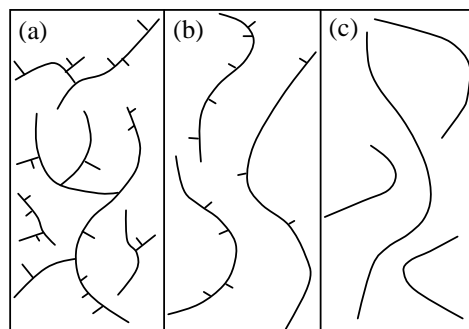


Esquema 4. Representación del polietileno.

En cuanto al impacto ambiental el polietileno es otro de los materiales objeto de crítica pero, como se ha explicado y además observamos en el Esquema 4, su estructura química es extremadamente simple, sólo contiene carbono e hidrógeno fácilmente reciclables, lo cual le hace obtener un buen equilibrio ecológico frente a otros materiales competitivos.

Son termoplásticos semicristalinos. Se destacan en general por una buena resistencia química, alta tenacidad y elongación en la rotura, así como buenas propiedades de aislamiento eléctrico. Pueden ser procesados en prácticamente todos los procesos habituales, son económicos, y por ello, han encontrado una amplia aplicación; hoy se han convertido en el grupo de plásticos más importante desde el punto de vista cuantitativo. El polietileno es insoluble en agua y sólo absorbe ésta en un grado muy limitado; la absorción de agua aumenta con la temperatura. Es uno de los polímeros más estables e inertes.

Esencialmente hay tres tipos básicos de polietileno, a los que ya se ha hecho referencia anteriormente, dependiendo de las ramificaciones que éste posea: baja densidad (*low density polyethylene*, LDPE), alta densidad (*high density polyethylene*, HDPE), y lineal de baja densidad (*linear low density polyethylene*, LLDPE), que se encuentran representados en el Esquema 5 [9]. Las diferentes densidades que presentan estos productos, así como sus propiedades reológicas, implican diferentes aplicaciones. En general, el polietileno tiene aplicación dentro del sector de envase y empaquetado o embalaje, destacando su utilización en bolsas, botellas, envase industrial, laminaciones, película para forro, película encogible, recubrimiento, sacos y costales, tapas para botellas y otros.



Esquema 5. Estructura del polietileno (a) de baja densidad (LDPE), (b) lineal de baja densidad (LLDPE) y (c) de alta densidad (HDPE).

2.2.1 Polietileno de baja densidad.

El polietileno de baja densidad fue descubierto en 1933 por científicos de ICI (*Imperial Chemical Industries*). Se fabrica en reactores autoclaves tanque agitado o tubular, con presiones comprendidas entre 1000-3000 atm y temperaturas entre 150-300 °C empleando iniciadores de polimerización en cadena (oxígeno o más comúnmente peróxidos). Con estas condiciones de proceso pueden obtenerse densidades entre 915-930 kg/m³. Se caracteriza por el elevado número de ramificaciones de cadena larga, entre 1000-10000 átomos de carbono, distribuidas al azar sobre las cadenas principales de polímero. Además, presenta ramificaciones cortas: 2-8 átomos de carbono. Es un material traslucido,

inodoro, su punto de fusión varía dependiendo del grado de la resina, como promedio en 110 °C tiene una conductividad térmica baja como la mayoría de los materiales termoplásticos. Su distribución de peso molecular es ancha y tiene una estructura en su mayor parte amorfa. Las propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad, dependen del grado de polimerización y la configuración molecular, es decir, cuanto más elevado sea el peso molecular mejor serán las propiedades.

2.2.2 Polietileno de alta densidad.

El polietileno de alta densidad (940-960 kg/m³) comenzó a producirse comercialmente a partir de 1957 con catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores de cromo a menor presión y temperatura, con las consiguientes ventajas prácticas y económicas y, además, sentó las bases de la catálisis en la polimerización de etileno. La diferencia básica con el polietileno de baja densidad es su estructura molecular, que es prácticamente lineal, presenta un alto grado de cristalinidad, apenas hay ramificaciones y estas son siempre cortas. Esta es la razón por la que aumenta la densidad, ya que no hay impedimento espacial para el empaquetamiento molecular durante la transición de estado fluido a sólido. La distribución de peso molecular está muy condicionada por el tipo y características del catalizador empleado aunque se suele obtener una distribución de anchura intermedia, es un material opaco y de aspecto ceroso. Estas diferencias de densidad y, por tanto, de todas aquellas propiedades ligadas a la estructura cristalina del polímero hacen que, por ejemplo, el HDPE sea más adecuado que el LDPE para determinadas aplicaciones, donde la rigidez y la tenacidad son requisitos indispensables, por otro lado la capacidad del HDPE para ofrecer soluciones económicas y ecológicas a una variedad de problemas le hace tener buenas expectativas de crecimiento a medio plazo. En la Tabla 2 se comparan algunos parámetros de ambos polímeros.

Tabla 2: Parámetros comparativos entre LPDE y HDPE.

Parámetros de comparación	LDPE	HDPE
Grado de cristalización %	40 a 50	60 a 80
Densidad g/cm ³	0,915 a 0,94	0,94 a 0,965
Módulo de cizallamiento N/mm ²	+/-130	+/- 1000
Rango de fusión cristalina °C	105 a 110	130 a 135
Resistencia química	buenas	mejor

El polietileno de alta densidad cuenta con un número de aplicaciones, en el sector de envase y empaque, se utiliza en bolsas para mercancía, bolsas para basura, botella para leche, cajas, envases, detergentes y recubrimiento de sobres para correo; en la industria eléctrica se usa como aislante de cable y alambre; en el sector automotriz se usa en recipientes para aceite y gasolina, conexiones, tubos y mangueras; en la construcción se puede encontrar en tuberías de conducción de agua potable y desagües, caños de calefacción, uniones y tanques de combustible para calefacción.

El calor necesario para llegar al punto de fusión, está relacionado con la cristalinidad. El polietileno de alta densidad, HDPE, muestra un punto de fusión entre 120 °C y 136 °C, mayor al del LDPE. El HDPE tiene excepcional resistencia a sustancias químicas y otros medios. No es atacado por soluciones acuosas, salinas, ácidos y álcalis.

2.2.3 Polietileno lineal de baja densidad.

Con los mismos procesos de obtención de HDPE, por copolimerización de etileno con α -olefinas se obtiene el polietileno lineal de baja densidad, que presenta ramificaciones cortas de longitud uniforme unidas a las cadenas principales de polímero de forma aleatoria, conduciendo a densidades entre 920-940 kg/m³. Presenta una buena resistencia a la tracción, al rasgado y a la perforación o punción, buena resistencia al impacto a temperaturas muy bajas (hasta -95 °C) y en películas posee excelente elongación. Sus principales aplicaciones son como película encojible, película estirable, bolsas grandes para uso pesado, acolchado agrícola, etc. La rigidez, dureza y resistencia a la tensión de los polietilenos, se incrementa con la densidad, el HDPE presenta mejores propiedades mecánicas que el LDPE y el LLDPE, también presenta fácil procesamiento y buena resistencia al impacto y a la abrasión.

Los catalizadores Ziegler-Natta todavía son los más empleados en la fabricación de LLDPE, pero tienen la desventaja de conducir a polímeros con una distribución heterogénea de comonomero debido a la presencia de distintos tipos de centros activos que poseen diferentes relaciones de reactividad etileno/ α -olefina, siendo la tendencia general de estos catalizadores incorporar comonomero principalmente en las cadenas de bajo peso molecular (Figura 2). Por tanto, los catalizadores metalocénicos, debido a que poseen una distribución homogénea de centros activos, darán lugar a copolímeros con distribuciones estrechas de peso molecular y de composición química. El grado de ramificaciones de cadena corta introducidas por la α -olefina (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno) determina propiedades como la cristalinidad, densidad y rigidez, encontrándose entre las del polietileno de alta y

el de baja densidad, por lo que resulta muy apropiado en aplicaciones en el sector del film industrial [10]. En el presente proyecto fin de carrera ha sido estudiado este tipo de polietileno, LLDPE, con ramificaciones de 1-hexeno y utilizando un catalizador metalocénico.

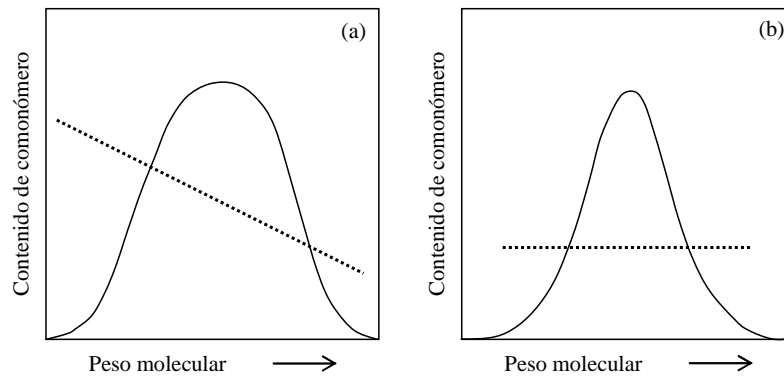


Figura 2. Incorporación de comonomero en (a) catalizadores Ziegler-Natta y (b) catalizadores metalocénicos.

2.2.4 Catalizadores para la producción de polietileno.

De forma general, pueden distinguirse tres tipos de catalizadores de polimerización para la obtención de polietileno: Phillips, Ziegler-Natta y metalocénicos.

· Catalizadores tipo Phillips

Los sistemas catalíticos Phillips fueron descubiertos en 1951 por Hogan y Banks, investigadores de la *Phillips Petroleum Company* [11]. Estos catalizadores están constituidos por óxido de cromo (Cr_2O_x) soportado sobre materiales amorfos como la sílice. Producen polímeros con una amplia distribución de pesos moleculares, cada uno de los cuales contribuye de forma individual a las propiedades globales del polietileno. Una de las razones del éxito de estos catalizadores reside en su versatilidad, ya que se pueden obtener más de 50 tipos de polietileno.

· Catalizadores Ziegler-Natta

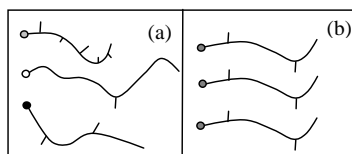
A principios de los años 50, Karl Ziegler y Giulio Natta, descubrieron la revolucionaria primera generación de los sistemas catalíticos basados en metales de transición denominados Ziegler-Natta, motivo por el cual recibieron el premio Nobel de Química en 1963. Los catalizadores Ziegler-Natta engloban dos componentes [12]; el primero de ellos es un compuesto de un metal de transición de los grupos IV a VIII, tales como titanio o vanadio, generalmente en forma de haluro. El segundo

componente, denominado cocatalizador, es un compuesto órgano aluminio. Ninguno de los dos componentes, empleados de forma aislada, es capaz de polimerizar α -olefinas. Sin embargo, cuando se mezclan los dos componentes del sistema Ziegler-Natta, tienen lugar una serie de reacciones y algunos de los productos de éstas (denominados centros activos del catalizador Ziegler-Natta) son capaces de polimerizar varias α -olefinas y dienos.

· Catalizadores metalocénicos

En 1957, después de los importantes descubrimientos de Ziegler y Natta, se comenzaron a utilizar metalocenos como compuestos de metales de transición junto con derivados de aluminio (como el triálquilaluminio o el cloruro de dietil aluminio) para la polimerización de olefinas; sin embargo, las actividades eran muy pobres, hasta que en 1975, de forma accidental se introdujo agua en un tubo de resonancia magnética nuclear que contenía bis (ciclopentadienil dimetil titanio), trimetil aluminio y etileno, de tal manera que el etileno polimerizó rápidamente en un sistema que se pensaba que era inactivo para polimerización de olefinas. Las intensas investigaciones que siguieron a este acontecimiento concluyeron con la identificación del cocatalizador responsable de esta mayor actividad, el metilaluminoxano (MAO), resultante de la reacción entre el trimetil aluminio y el agua por lo que a partir de 1980 los sistemas formados por un metaloceno y metilaluminoxano han sido objeto de estudio. Estos catalizadores se utilizan para la producción de poliolefinas desde 1990, fundamentalmente para la obtención de polietileno y polipropileno, que normalmente se sintetizaban con catalizadores Ziegler-Natta; sin embargo, los catalizadores metalocénicos presentan varias ventajas en comparación con los sistemas convencionales:

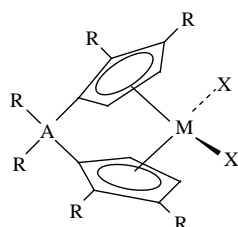
- Elevada actividad.
- Control de peso molecular y su distribución: Un único tipo de centro metálico activo (centros estructural y geoméricamente idénticos) permite un mayor control de las ramificaciones y de la distribución de pesos moleculares. Los catalizadores Ziegler-Natta, llamados también catalizadores de múltiples centros, generan diferentes tipos de especies activas produciendo una mezcla de diferentes cadenas de polímeros, tal y como se ha representado en el Esquema 6; en general, se obtienen cadenas de distintas longitudes que conducen a una distribución ancha de pesos moleculares.



Esquema 6. Polímero obtenido con catalizador (a) Ziegler-Natta y (b) metalocénico.

- Control de la estereoselectividad. La estereorregularidad está controlada normalmente por la quiralidad del centro activo.

Mediante la palabra metaloceno se designa un tipo de estructura, representada en el Esquema 7, en la que un metal de transición, M, usualmente del grupo 4b (Zr, Ti, Hf), sustituido en parte por átomos de halógeno o grupos alquilo (X: Cl, CH₃, etc), está constreñido en un ámbito formado por dos ciclos de ciclopentadieno (C₅H₁₀, Cp) sustituidos o no. Los ciclos pueden estar unidos entre sí por algún tipo de átomo puente (A, generalmente carbono o silicio). Dicho átomo y algunas posiciones de los ciclos pueden estar también sustituidos por grupos alquilo o similar [13].



Esquema 7. Estructura general de un metaloceno.

Dependiendo del metal de transición empleado y, lo que es más importante, de los tipos de ligandos unidos a él, se puede sintetizar un número casi infinito de catalizadores metalocenos, cada uno de ellos con comportamientos diferentes en la polimerización de una gran variedad de monómeros [14].

· **Catalizadores metalocénicos soportados**

La evaluación de sistemas catalíticos nuevos alternativos a los ya existentes, no puede realizarse únicamente sobre la base de las mejoras de los productos que sean capaces de ofrecer, sino que deben tener en cuenta otros factores como el coste, la adaptabilidad a los procesos de producción y su eficacia en términos de actividad, rendimiento y control. Debido a su naturaleza química, los catalizadores metalocénicos son sistemas inherentemente homogéneos, lo que implica varios inconvenientes:

- La actividad de algunos catalizadores homogéneos sufre descensos significativos durante el transcurso de la polimerización.
- No son apropiados para procesos en fase gas o en suspensión, en los que se basan las instalaciones industriales.

- Necesitan una elevada cantidad de cocatalizador (MAO) para conseguir grandes actividades, por tanto es muy costoso.
- Resulta difícil el control de la morfología del polímero, lo que provoca un balance pobre en cuanto a propiedades físico-mecánicas y de procesabilidad, ya que se obtienen poliolefinas de pequeño tamaño de partícula y baja densidad.
- Ensuciamiento del reactor.
- Se producen poliolefinas de bajo peso molecular, especialmente a elevadas temperaturas de polimerización.

La investigación aplicada a los metallocenos en procesos de polimerización se basa en catálisis heterogénea, ya que las plantas de producción de poliolefinas fueron desarrolladas para emplear catalizadores heterogéneos (Ziegler-Natta, TiCl_4 soportado en MgCl_2 o catalizadores Phillips, Cr_2O_x soportado en SiO_2) en polimerizaciones en fase gas o en suspensión, así se evitan grandes modificaciones en las plantas de producción actual pudiendo mantener las capacidades de producción.

La inmovilización del sistema catalítico metalocénico en un soporte resulta ser la mejor alternativa, siendo el objetivo encontrar una manera de anclar el metalloceno al soporte sin perder las ventajas que ofrece el complejo metálico homogéneo. Sin embargo, la heterogeneización ha incrementado considerablemente la complejidad de los sistemas catalizados por metallocenos, ya que diferentes factores pueden influir sobre el comportamiento y la actividad de los catalizadores soportados: la naturaleza química del soporte, el área superficial, la distribución y el diámetro medio de poro, el tamaño y la morfología de la partícula, así como la técnica empleada para soportarlo, el crecimiento, la estructura y la morfología del polímero, su densidad, entre otras variables. Además, la heterogeneización pretende disminuir la cantidad de cocatalizador necesaria ya que para la mayoría de los catalizadores metallocenos se requiere un gran exceso de aluminóxano para alcanzar un valor óptimo de actividad de polimerización en fase homogénea; como resultado de la inmovilización, la relación molar MAO/metalloceno (Al/metal) puede disminuirse en dos órdenes de magnitud aproximadamente comparado con los sistemas homogéneos [15]. Esta reducida dependencia con respecto al aluminóxano podría estar relacionada con una reducción de la desactivación del catalizador por procesos bimoleculares debido a la inmovilidad de los centros activos en la superficie del soporte, lo que hace, además, que se incremente el peso molecular del polímero obtenido con un sistema metalocénico heterogéneo con respecto al homogéneo. Como consecuencia, puede ocurrir el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares para los catalizadores soportados bajo ciertas condiciones del soporte.

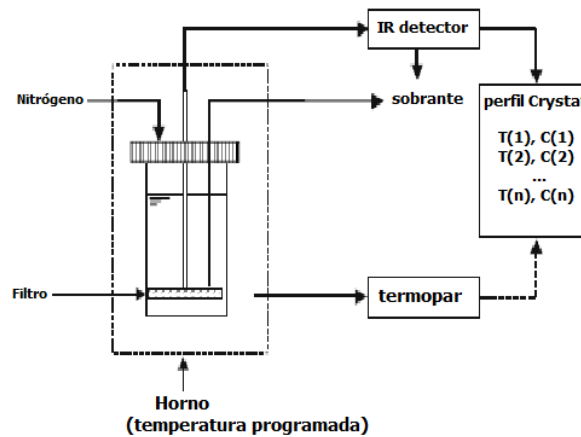
2.3. Técnicas de análisis de fraccionamiento.

La caracterización microestructural de polímeros proporciona información esencial para comprender los mecanismos de polimerización, así como para establecer las relaciones estructura-propiedad necesaria para la producción de polímeros con propiedades macroscópicas moleculares bien definidas.

Para los copolímeros semicristalinos etileno/ α -olefina, objeto de estudio de este proyecto fin de carrera, la capacidad de las cadenas para cristalizar está determinada por la fracción de las unidades de comonomero no cristalizables en la cadena, lo cual determina la distribución de composición química (Chemical Composition Distribution, CCD), también denominada distribución de ramificaciones de cadena corta. Las técnicas empleadas para la determinación de la heterogeneidad de la distribución de las unidades de comonomero en los copolímeros son fundamentalmente dos: el análisis de fraccionamiento por cristalización (crystallization análisis fractionation, Crystaf), basada en la continua cristalización de cadenas de polímero procedentes de una disolución diluida, la concentración de copolímero de las cadenas es medida en función de las temperaturas de cristalización de las mismas generando así la CCD cuyo perfil de medida acumulado (%) nos ofrece las cadenas cristalinas de la muestra [16]; y análisis de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (temperature rising elution fractionation, TREF) que se describe a continuación con más detalle.

2.3.1. Análisis de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF).

La técnica de análisis de fraccionamiento TREF se basa en la distribución de la composición química de polímeros semicristalinos para el fraccionamiento de los mismos. Esta base también la sigue la técnica Crystaf, sin embargo, TREF implica dos pasos consecutivos, la cristalización y la elución, mientras que en Crystaf la etapa de elución no es necesaria (Esquema 8) así, la distribución de composición química se obtiene durante la etapa de cristalización (descenso de la temperatura), de modo que el análisis se lleva a cabo en un periodo de tiempo más corto que TREF.



Esquema 8: Diagrama del proceso de análisis Crystaf.

Para algunas muestras, la comparación entre los resultados Crystaf y TREF no es tan sencilla como simplificar el análisis en una sola etapa, Britto et al. [17] compararon resultados de ambas técnicas para muestras de LLDPE y HDPE y encontraron que la distribución variaba, en función de algunas resinas, en la región de alta cristalinidad de los perfiles. Aunque en TREF claramente se podía detectar un alto pico de cristalinidad, éste no existía en los perfiles del Crystaf (Figura 3). La aparición del doble pico puede ser atribuido a la recristalización.

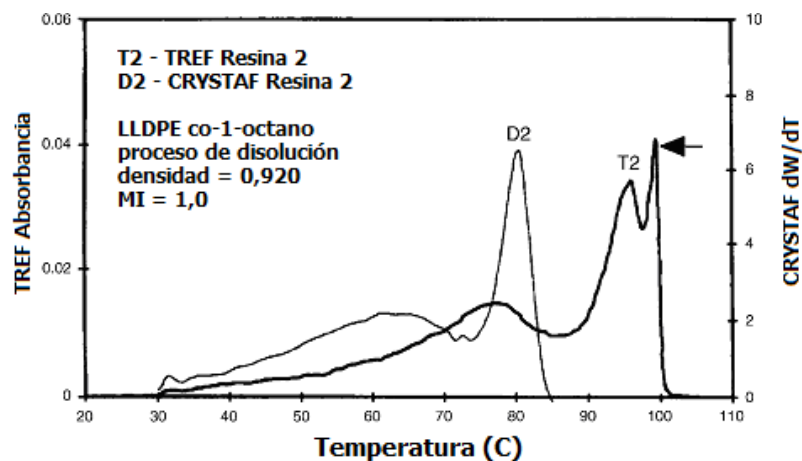


Figura 3: Comparación entre perfiles Crystaf y TREF de LLDPE.

Si se analizan mezclas de poliolefinas con CCD conocidos [18] la técnica TREF ofrece un perfil más detallado que Crystaf ya que mide el perfil durante la etapa de elución del polímero (Figura 4).

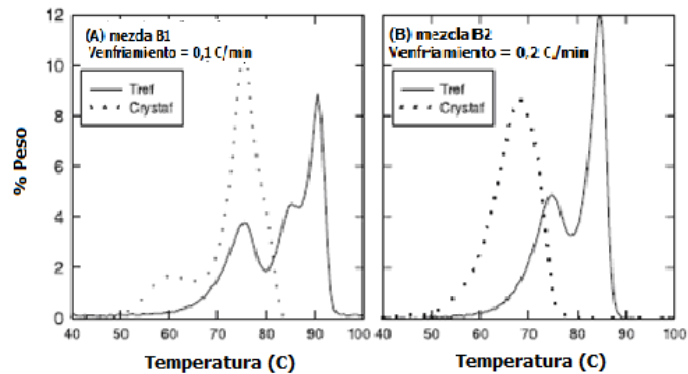
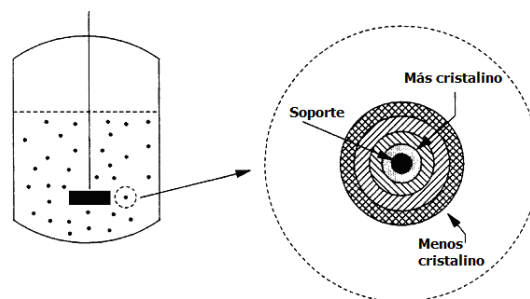


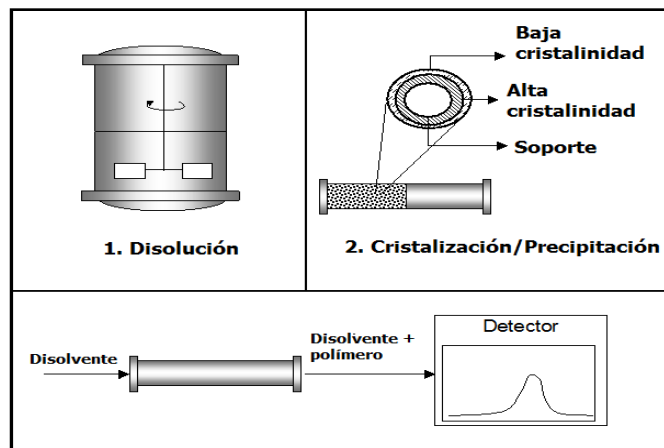
Figura 4: Comparación entre perfiles Crystaf y TREF de copolímeros etileno/1-hexeno con CCD conocidas y medidos a la misma velocidad de enfriamiento.

El modo de operación de la técnica TREF, como ya se ha comentado, implica dos etapas, en primer lugar la muestra de polímero se disuelve en un disolvente adecuado a alta temperatura y luego se introduce en una columna que contiene un sustrato inerte, como pequeñas bolas de vidrio o perdigones de acero. La temperatura de la columna procede a disminuir en una etapa de enfriamiento lento, esto permite la cristalización de los polímeros de forma ordenada de menor a mayor contenido en comonomero, es decir, de mayor a menor cristalinidad; así, las fracciones más cristalinas precipitan primero y se depositan sobre el soporte, mientras que las fracciones menos cristalinas cristalizarán en último lugar, constituyendo las capas más externas del soporte (Esquema 9). Esta etapa es la más importante en el proceso de fraccionamiento.



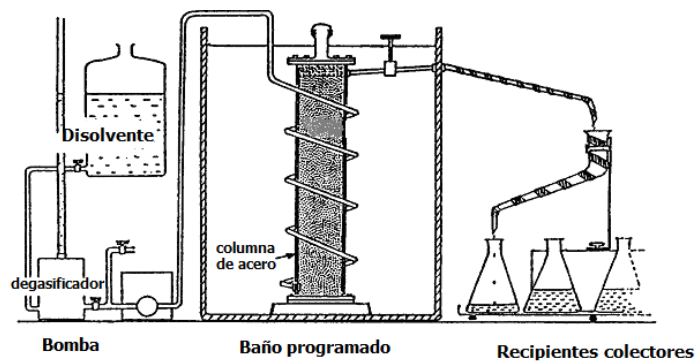
Esquema 9: proceso de cristalización de la muestra sobre el soporte.

En segundo lugar, en la etapa de elución se bombea disolvente puro a través de la columna a medida que se aumenta la temperatura, de esta forma, cuando se alcanza la temperatura de disolución del polímero cristalizado sobre el soporte, las fracciones menos cristalinas (situadas en las capas exteriores del soporte) son las primeras en eluir, a temperaturas más bajas; Mientras que, conforme aumenta la temperatura de elución, las fracciones más cristalinas son disueltas. A la salida de la columna se sitúa un detector de infrarrojo que mide la concentración de las fracciones de polímero que eluyen a través de la columna, las etapas del proceso se muestran en el Esquema 10.

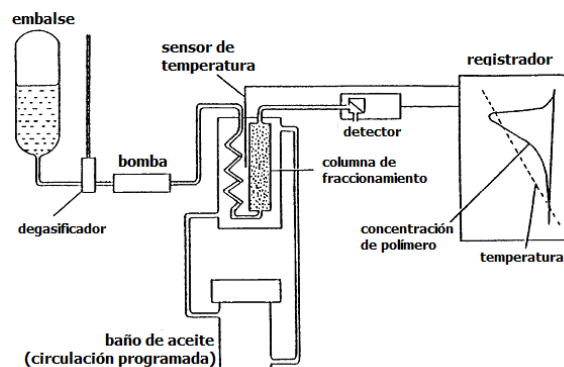


Esquema 10: Etapas TREF.

La técnica TREF puede operar en dos modos: TREF analítico o TREF preparativo (TREF-Analit y TREF-Prep respectivamente), los esquemas 11 y 12 muestran los montajes experimentales para ambos modos de funcionamiento [18], estos dos modos de funcionamiento se diferencian principalmente en el paso de elución y en el tamaño de la muestra, la Tabla 3 resume los aspectos más relevantes.



Esquema 11: Diagrama esquemático del TREF preparativo (TREF-Prep).



Esquema 12: Diagrama esquemático del TREF analítico (TREF-Analit).

La etapa de elución tiene lugar de distinta manera según el modo de operación. En la Tabla 3 se comparan algunos aspectos.

En TREF-Analit la temperatura de la columna en el paso de elución se incrementa a un ritmo lento, tasa constante, mientras se controla la concentración de polímero en el eluyente, con una masa en la línea del detector sensible para obtener la distribución de cristalización en cadena (CCD) en términos de la fracción en peso de polímero que eluye a cada temperatura.

El TREF-Prep utiliza columnas más grandes mayores tamaños de muestras, en este caso la temperatura se incrementa en función del porcentaje de polímero recuperado para su posterior análisis con otras técnicas, es más utilizado para preparar una serie de fracciones, cada una con un perfil CCD estrecho respecto a la muestra inicial.

Tabla 3: Comparativa entre TREF analítico y preparativo (TREF-Analit y TREF-Prep).

TREF-Analit	TREF-Prep
Las fracciones se recogen continuamente al aumentar gradualmente la temperatura en la etapa de elución.	Las fracciones se recogen en intervalos de temperatura predeterminada. La operación continua es menos común.
La información sobre la estructura de macromoléculas se obtiene mediante una curva calibración.	La información sobre la estructura de macromoléculas se obtiene fuera de línea con análisis adicionales de técnicas.
Requiere columnas más pequeñas y menores tamaños de muestra	Requiere columnas más grandes y mayores tamaños de muestra
Más rápido que el TREF-Prep pero genera menos la información sobre la microestructura de polímeros.	Requiere mucho tiempo, pero puede generar información detallada acerca de la microestructura del polímero.

En el presente proyecto fin de carrera se aplicará el modo TREF-Prep para recoger fracciones del polímero en intervalos de temperatura determinadas, para luego completar el análisis de cada una de ellas con diferentes técnicas, entre las cuales está el modo TREF-Analit.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente investigación es la caracterización estructural de copolímeros etileno-1-hexeno, sintetizados con dos cantidades de comonomero diferentes y obtenidos a partir de un sistema catalítico metalocénico soportado sobre materiales tipo SBA-15 con tres diámetros de poro distintos.

Debido a la distribución de composición química bimodal obtenida en los estudios previos llevados a cabo con contenidos altos de comonomero, se procederá a lo largo del trabajo fin de carrera a fraccionar las muestras para obtener distribuciones unimodales que se someterán a un análisis completo, estableciendo relaciones con el soporte catalítico empleado así como con la concentración de comonomero utilizado para la síntesis.

- Estudio de la distribución de composición química (*Chemical Composition Distribution*, CCD) de las muestras de copolímero mediante fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) y por cristalización (Crystaf).
- Fraccionamiento de los copolímeros en función de su temperatura de cristalización con la técnica TREF-Prep. Esta técnica permite obtener fracciones de una muestra inicial en base a un intervalo de temperatura determinado.
- Caracterización de cada muestra de copolímero, así como de las fracciones obtenidas de ellos, mediante las técnicas: fraccionamiento por elución aumentando la temperatura (TREF), análisis del fraccionamiento por cristalización (Crystaf), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (DRX), resonancia magnética nuclear (^{13}C -RMN) y cromatografía de exclusión por tamaño o permeabilidad en gel (GPC).

4. METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

Las muestras de polímero a estudiar en la presente investigación mediante las técnicas que se van a describir en este apartado son copolímeros etileno-1-hexeno sintetizados con dos concentraciones distintas (mol/L) de comonómero (1-hexeno) empleando el sistema catalítico MAO/(nBuCp)₂ZrCl₂ soportado sobre materiales tipo SBA-15 con tres diámetros de poro (nm) diferentes. En la Tabla 4 se presentan las muestras objeto de este proyecto fin de carrera.

Tabla 4: muestras de polímero estudiadas.

Concentración 1-hexeno (mol/L)	Dp (nm) soporte sistema catalítico SBA-15	Identificación muestra
0,612	8,8	8,8-0,612
	11,3	11,3-0,612
	22,7	22,7-0,612
0,885	8,8	8,8-0,885
	11,3	11,3-0,885
	22,7	22,7-0,885

Cada una de las muestras fue sometida a un análisis de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (*temperature rising elution fractionation*, TREF) para derivar de éste, el fraccionamiento a llevar a cabo en función de su cristalinidad. El fraccionamiento de cada muestra se detalla en el apartado 4.2 de este capítulo, en él se fracciona cada muestra con un determinado rango de temperaturas establecido a partir de los resultados previos del análisis TREF tal y como se acaba de indicar.

4.1 Fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF).

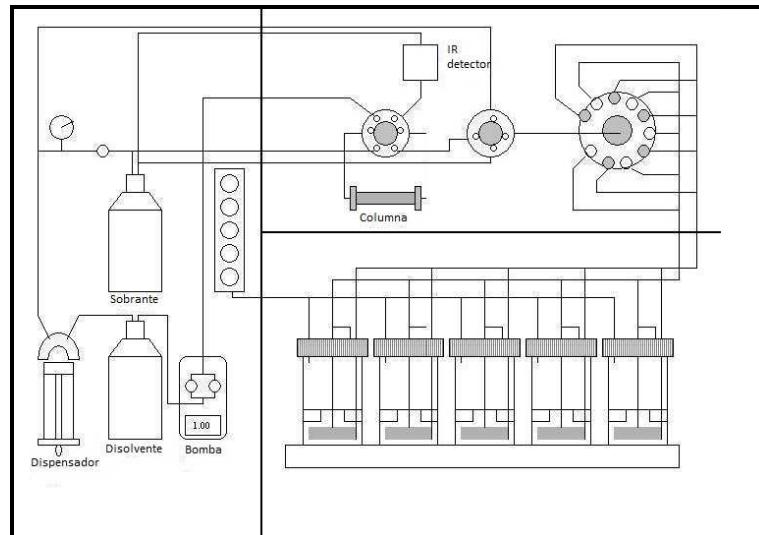
El TREF es una técnica desarrollada para el análisis de la cristalinidad de polímeros semicristalinos ya que la cristalinidad de un copolímero, se puede relacionar con la cantidad de comonomero empleado en la síntesis del copolímero y con la distribución que adquiere el comonomero en las cadenas poliméricas.

El análisis por TREF (TREF-Analit), en las condiciones de operación utilizadas en el presente trabajo, es lento, se requieren entre 10 y 20 horas por muestra y en la industria todavía se realizan análisis con una duración superior a un día. Se realiza en dos etapas: 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 se enfría 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 (1,2,4-triclorobenceno, TCB) es bombeado a través de la columna, que está rellena de la mezcla polímero-soporte, mientras la temperatura va aumentando, el polímero precipitado se va disolviendo (continuamente o por etapas). A bajas temperaturas, la fracción menos cristalina, es decir la que se encuentra en la capa más externa se disuelve. Conforme se va aumentando la temperatura de la elución, las fracciones mas cristalinas se van disolviendo. El equipo de TREF utilizado en este proyecto, es un *modelo 300 de Polymer Char* (Esquema 13).



Esquema 13: Equipo TREF modelo 300 de Polymer Char.

La muestra se introduce en uno de los cinco vasos (Esquema 14) situados en el horno principal (*main oven*) Agilen 6890 GC. En el primer vaso no se introduce muestra, ya que este actúa como blanco para el cálculo de resultados y minimización de errores.



Esquema 14: Diagrama esquemático del TREF.

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 ésta sea siempre estable y no precipite polímero en las mismas. El detector de infrarrojos también se encuentra separado del resto de componentes y se mantiene siempre a la misma temperatura, mide la concentración de las alícuotas a lo largo del análisis y es sensible a grupos CH_2 y CH_3 , el grupo metilo está presente en el xileno de tal manera que si se usaran como disolvente daría señal, esta es la razón por la que se utiliza 1,2,4-triclorobenceno como disolvente. La columna está situada en el horno principal y está conectada a la bomba y al detector por medio de una de las válvulas.

Las condiciones para esta investigación:

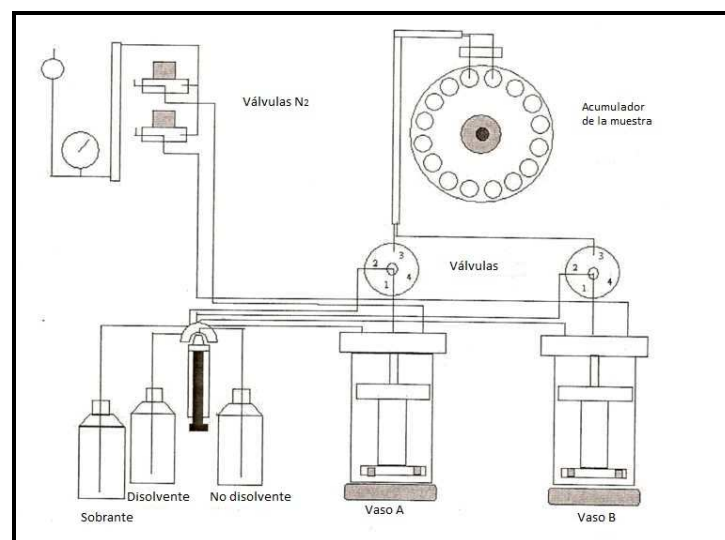
- Peso de la muestra: 80 mg para las muestras sin fraccionar y 20 mg para muestras fraccionadas.
- Disolvente empleado: 1,2,4-triclorobenceno, TCB.
- Soporte: bolitas de vidrio

Una vez se ha transferido la muestra en la columna, empieza la etapa de cristalización. 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. El flujo de disolvente, ya en la etapa de elución, circula de forma continua por la columna mientras aumenta la temperatura. Comienza en la temperatura final de la cristalización hasta alcanzar 120 °C.

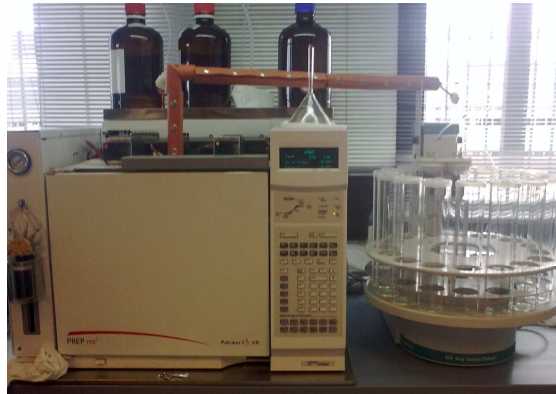
4.2 Fraccionamiento - preparativo (TREF-Prep).

El fraccionamiento por composición en polímeros semicristalinos está basado en las diferencias de cristalinidad de las diferentes cadenas del polímero y se lleva a cabo por precipitación y dilución mediante cambios de temperatura. Se emplea un único disolvente para el análisis TREF-Prep, en el caso del presente trabajo xileno. El paso más crítico en el fraccionamiento es la filtración de las fracciones y la eliminación del disolvente. Esencialmente todas estas operaciones pueden llevarse a cabo mediante un método manual y la técnica requiere unas 20 horas por muestra a fraccionar, el tiempo de duración variará en función del número de fracciones por muestra.

En el Esquema 15 se muestra un diagrama de la instalación desarrollada por la casa comercial *Polymer Char*, modelo *Prep mc2*; cada muestra a fraccionar se introduce en dos vasos (vaso A y vaso B), en una cantidad de 1,5 g en cada uno de ellos, empleando xileno como disolvente. En el Esquema 16 se muestra el equipo empleado en esta investigación.



Esquema 15: Diagrama del sistema preparativo.



Esquema 16: Equipo TREF-Prep modelo Prep mc2 de Polymer char.

El proceso tiene el siguiente funcionamiento secuencial:

1. Adición de 100 ml de disolvente.
2. Disolución a 130 °C durante una hora con agitación a 200 rpm.
3. Estabilización a 95 °C durante 45 minutos.
4. Cristalización disminuyendo la temperatura hasta 30 °C a 0,5 °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.
10. Filtración de la tercera fracción, seguido de adición de disolvente para limpieza.

Una vez se tiene la muestra fraccionada se procede a la precipitación de cada una de las fracciones mediante la adición a partes iguales de acetona (200 ml muestra fraccionada (disuelta en xileno) + 200 ml de acetona) a temperatura y presión ambiente, la mezcla se mantiene 24 horas en frío (2-10 °C) para favorecer la precipitación del polímero.

Asegurada la precipitación de la muestra se procede a su filtrado con un sistema a vacío en el cual se extrae el disolvente (xileno) del fraccionamiento y la acetona de la precipitación, mientras que la

fracción polimérica queda retenida en el filtro; una vez filtrada se traspa a una placa petri y se mantiene la estufa a 60 °C para su secado.

Cada una de las fracciones obtenidas se someterá en primer lugar a un análisis TREF para comprobar que no se obtienen distribuciones bimodales de manera que cada fracción esté constituida por un único máximo de temperatura en la distribución de temperaturas de cristalización, de no ser así se procederá al fraccionamiento de la muestra inicial a distinto rango de temperaturas. Una vez se ha comprobado que cada fracción se ha separado correctamente se someterá a técnicas de análisis para su caracterización completa.

4.2.1 Proceso de selección de los rangos de temperatura para fraccionamiento.

En este apartado se muestra el proceso a seguir para la selección de las temperaturas de fraccionamiento. A modo de ejemplo se muestran los resultados para la muestra sintetizada con una concentración de comonomero 0,612 mol/L y con el sistema catalítico inmovilizado sobre el material tipo SBA-15 con un diámetro de poro de 8,8 nm; según la nomenclatura empleada durante el desarrollo del proyecto se trata de la muestra 8,8-0,612. El proceso para las demás muestras fue el mismo que el que se va a describir a continuación.

Se lleva a cabo un análisis TREF-Analit de la muestra (Figura 5) y a partir de este se selecciona el rango de temperaturas en el cual se va a llevar a cabo el fraccionamiento (TREF-Prep) que fue en primer lugar 30-50 / 50-80 / 80-130 °C; de tal manera que de este fraccionamiento se obtuvieron tres fracciones. Cada una de las fracciones recuperadas en cada rango de temperatura se somete a análisis TREF-Analit con objeto de comprobar si se ha llevado a cabo la separación correctamente. En la Figura 6 se muestran los análisis TREF-Analit de cada una de las fracciones recuperadas en el intervalo de temperaturas correspondiente.

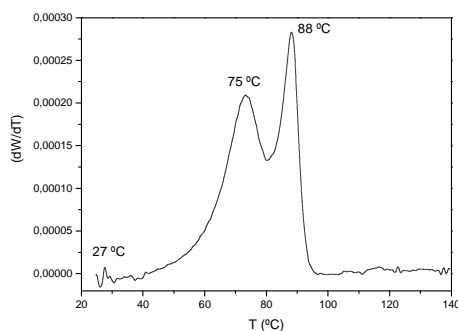


Figura 5: Análisis TREF de la muestra 8,8-0,612 sin fraccionar.

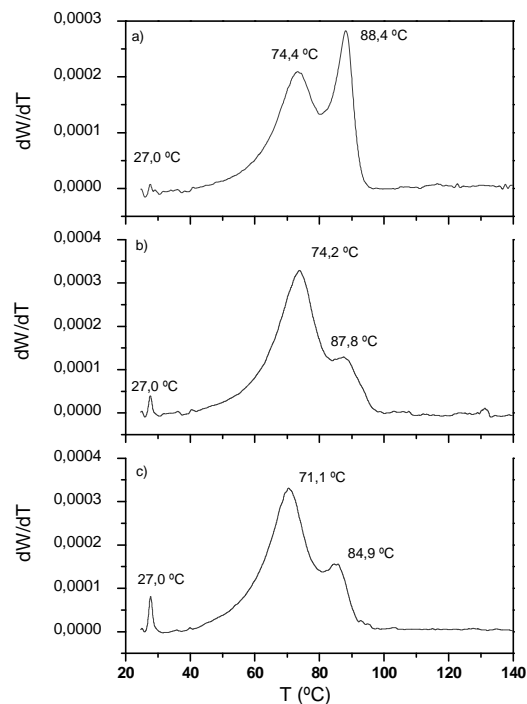


Figura 6: Análisis TREF de las fracciones obtenidas de la muestra 8,8-0,612 en los intervalos de temperatura a) 30-50 °C b) 50-80 °C y c) 80-130 °C.

Como se puede observar, el fraccionamiento no se ha realizado de forma adecuada ya que los perfiles que se han obtenido presentan bimodalidad en la distribución. Por tanto, se ha de modificar el rango de temperaturas de fraccionamiento. Atendiendo a la temperatura a la cual está el máximo de cada pico en el análisis TREF de la primera fracción recuperada de la muestra 8,8-0,612 (27,0, 74,4 y 88,4 °C), se decide emplear el siguiente rango de temperaturas para el fraccionamiento: 30-35 / 35-75 / 75-130 °C, en este caso sí que se obtuvieron fracciones unimodales, tal y como se puede observar en la Figura 7, centradas a las temperaturas de 74,4 °C (fracción 2) y 88,4 °C (fracción 3). Ambas contribuciones son la fracción menos cristalina y la fracción más cristalina, respectivamente.

No se recuperó muestra de la fracción correspondiente al intervalo de temperaturas 30-50 °C (fracción 1), esta fracción, por eluir a bajas temperaturas, es la parte soluble del copolímero.

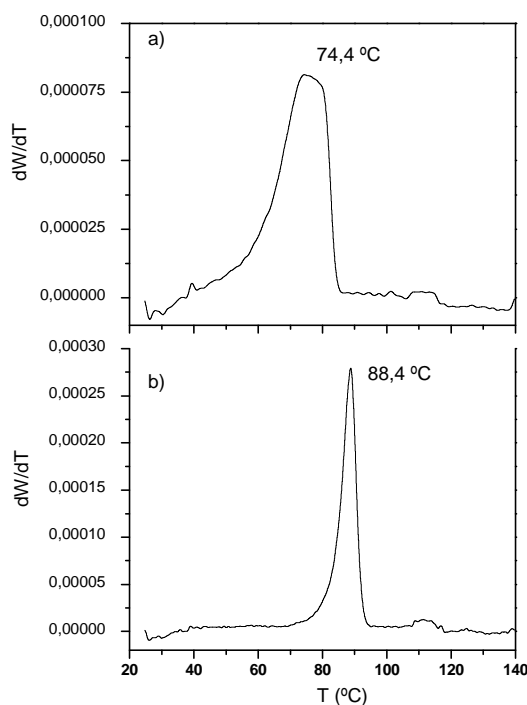


Figura 7: Análisis TREF de las fracciones obtenidas de la muestra 8,8-0,612

a) Fracción 2 (35-75 °C) y b) Fracción 3 (75-130 °C)

En base a estos resultados y siguiendo este procedimiento, en la Tabla 5 se presentan los rangos de temperatura seleccionados finalmente para las muestras sintetizadas con una concentración de comonómero de 0,612 mol/L.

Tabla 5: Rangos de temperaturas de fraccionamiento para las muestras sintetizadas con 0,612 mol/L de 1-hexeno.

Identificación muestra	T (°C) pico fracción 2	T (°C) pico fracción 3	T (°C) fraccionamiento
8,8-0,612	74,4	88,4	30-35 / 35-75 / 75-130
11,3-0,612	74,2	87,8	30-35 / 35-75 / 75-130
22,7-0,612	71,1	84,9	30-35 / 35-72 / 72-130

Para una concentración de 1-hexeno alimentado de 0,885 mol/L la selección de las temperaturas para fraccionamiento fue más compleja. También, a modo de ejemplo, se muestra el proceso para la muestra 8,8-0,885. Se comienza realizando un análisis TREF-Analit de la muestra (Figura 8) y a partir de este se selecciona el rango de temperaturas en el cual se va a llevar a cabo el fraccionamiento (TREF-Prep) que fue 30-50 / 50-80 / 80-130 °C; obteniendo de forma análoga al caso anterior tres

fracciones. Siguiendo el mismo procedimiento que para la concentración de 0,612 mol/L de 1-hexeno, estas tres fracciones se someten a análisis TREF con objeto de comprobar si se ha llevado a cabo la separación correctamente. En la Figura 9 se muestra el análisis TREF de la fracción correspondiente al primer intervalo del rango de temperaturas.

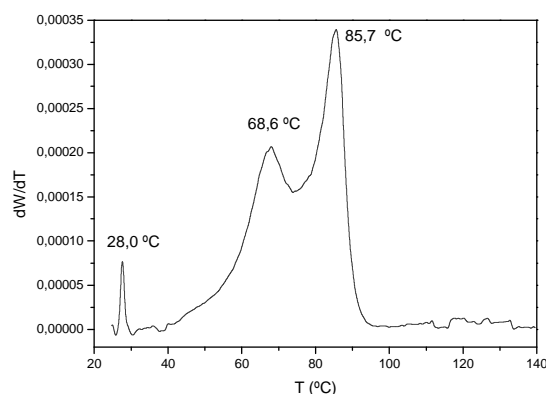


Figura 8: Análisis TREF de la muestra 8,8-0,885 sin fraccionar.

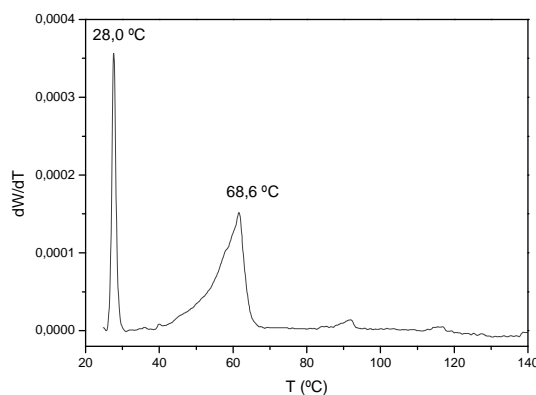


Figura 9: Análisis TREF de la fracción obtenida en el intervalo de temperatura 30-50 °C de la muestra 8,8-0,885.

Como se puede observar, el fraccionamiento no se ha realizado de forma adecuada ya que se obtienen dos picos de cristalización; Por tanto, se ha de modificar el rango de temperaturas de fraccionamiento. Atendiendo a los máximos de temperatura en el análisis de la muestra 8,8-0,885 sin fraccionar, 28,0 °C, 68,6 °C y 85,7 °C, se decide emplear el siguiente rango de temperaturas para el fraccionamiento: 30-35 / 35-75 / 75-130 °C.

De nuevo, el fraccionamiento no se ha realizado de forma adecuada ya que en el mayor intervalo de temperaturas representado el análisis es bimodal (Figura 10 (b)).

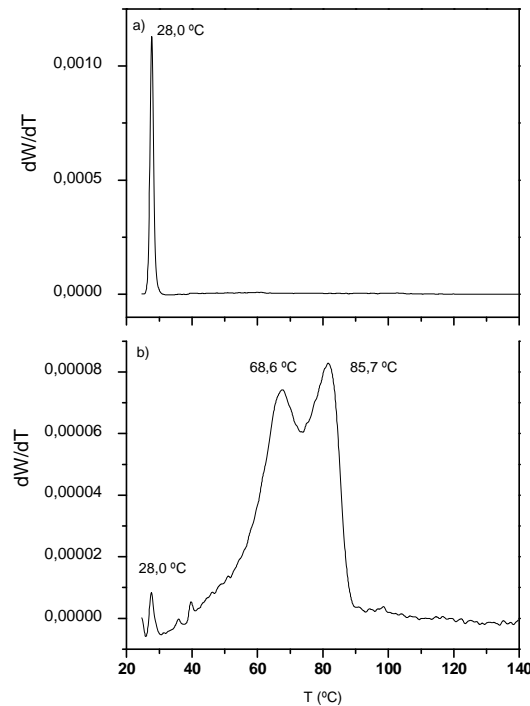


Figura 10: Análisis TREF de las fracciones obtenidas de la muestra 8,8-0,885 en los intervalos de temperatura a) 30-35 °C y b) 35-75 °C.

Se ha de modificar de nuevo el rango de temperaturas de fraccionamiento, se disminuirá el límite superior del segundo intervalo de temperaturas aproximándola al máximo del pico obtenido en el fraccionamiento a 35-75 °C, 68,6 °C y así aumentar la diferencia con el máximo del pico obtenido a mayor temperatura, 85,7 °C; por tanto, se decide emplear el siguiente rango de temperaturas para el fraccionamiento: 30-35 / 35-70 / 70-130 °C.

Se continúa sin fraccionar la muestra 8,8-0,885 de forma adecuada, ya que aparece un hombro en el perfil correspondiente al intervalo 35-70 °C (Figura 11 (a)) así como parte de la fracción soluble correspondiente al pico de menor temperatura, 28,0 °C.

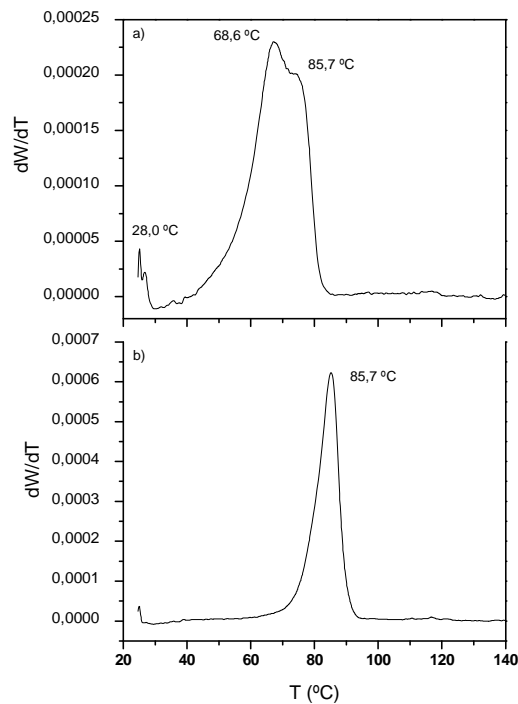


Figura 11: Análisis TREF de las fracciones obtenidas de la muestra 8,8-0,885 en los intervalos de temperatura a) 35-70 °C y b) 70-130 °C.

Se modifica el rango de temperaturas de fraccionamiento, se aumenta en 5 °C el límite superior de la temperatura del primer intervalo, para quitar la fracción soluble, y se disminuye en 2 °C la temperatura correspondiente al límite superior del segundo intervalo de temperatura; por tanto, se decide emplear el siguiente rango de temperaturas: 30-40 / 35-68 / 68-130 °C.

En este caso sí que se obtuvieron fracciones unimodales correspondientes a las temperaturas 68,6 °C (fracción 2) y 85,7 °C (fracción 3), tal y como se puede observar en la Figura 12.

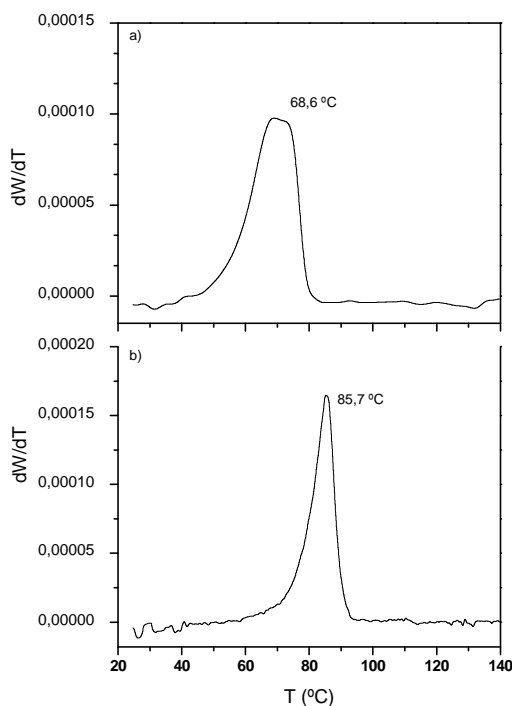


Figura 12: Análisis TREF de las fracciones obtenidas de la muestra 8,8-0,885
a) fracción 2 (35-68 °C) y b) fracción 3 (68-130 °C).

En base a estos resultados y siguiendo el mismo procedimiento, en la Tabla 6 se presentan los rangos de temperatura seleccionados finalmente para las muestras sintetizadas con una concentración de comonómero de 0,885 mol/L.

Tabla 6: Rangos de temperaturas de fraccionamiento para las muestras sintetizadas con 0,885 mol/L de 1-hexeno.

Identificación muestra	T (°C) pico fracción 2	T (°C) pico fracción 3	T (°C) fraccionamiento
8,8-0,885	68,6	85,7	30-40 / 40-68 / 68-130
11,3-0,885	67,0	85,0	30-40 / 40-68 / 68-130
22,7-0,885	66,2	84,8	30-40 / 40-67 / 67-130

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

La espectrometría de 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 de las distintas formas cristalinas de los polímeros [6] así como una determinación directa de la composición media y microestructura de muchos copolímeros.

Se basa en medir la absorción de radiofrecuencia que experimentan ciertos núcleos atómicos paramagnéticos como el ^1H , ^{13}C , etc., en presencia de un campo magnético fuerte. Este campo magnético interacciona con el momento magnético nuclear de los átomos provocando transiciones energéticas entre los niveles de energía nucleares atómicos, que dependen de la intensidad del campo magnético externo, pero también del campo magnético que rodea al átomo. Así, para una intensidad de campo externo fija, la frecuencia de resonancia varía en función del entorno químico del átomo. El grupo de elementos que rodea a cierto átomo, genera pequeños campos magnéticos que modifican el campo externo. Para universalizar los espectros, se utiliza como variable una escala relativa de desplazamiento químico, δ , siendo sus unidades partes por millón (ppm).

El contenido de comonomero (1-hexeno) en los copolímeros de etileno fue determinada integrando los espectros obtenidos mediante análisis de carbono-13, ^{13}C , con un espectrómetro Mercury Plus de 400 MHz y trabajando a 100 °C a partir de disoluciones de polímeros en 1,2,4-triclorobenceno y 1,1,2,2-tetracloroetano deuterado 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.

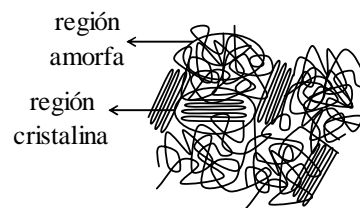
4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado.

En los materiales poliméricos, las transiciones térmicas más importantes en DSC (*differential scanning calorimetry*) son la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_f).

A medida que la temperatura aumenta, un sólido amorfo queda caracterizado por la T_g a la que ocurre el reblandecimiento del material. En algún momento las cadenas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para disponerse por si mismas en una forma cristalina, sólido cristalino que se caracteriza por la T_f , esto es conocido como temperatura de cristalización (T_c). Esta transición de sólido amorfo a sólido cristalino es un proceso exotérmico y da lugar a un pico en la curva DSC.

Los polímeros, en la mayoría de los casos, participan de ambas estructuras y transiciones térmicas correspondientes, siendo imposible encontrar polímeros 100 % cristalinos, ya que hay cadenas que se ordenan formando cristales, pero siempre existen partes de estas mismas cadenas que no son capaces de integrarse en los cristales, es decir, se trata de materiales semicristalinos, tal y como se ha representado en el Esquema 17.



Esquema 17. Regiones cristalina y amorfa en un polímero.

Desde un punto de vista práctico, conocer los valores de T_g y T_f proporciona una gran información sobre el material polimérico, relacionada con su porcentaje de cristalinidad, su pureza o incluso su densidad. Con este fin, los polímeros se analizaron en un calorímetro Mettler-Toledo modelo DSC822, aplicando el tratamiento térmico de acuerdo a la norma ASTM D3417:

- Velocidad de barrido: 10 °C/min.
- Barrido 1: 23 °C → 160 °C.
- Barrido 2: 160 °C → 23 °C.
- Barrido 3: 23 °C → 160 °C.
- Purga de N₂ (g) de 100 mL/min.

En la Figura 13 se muestra como ejemplo el termograma correspondiente a un polímero semicristalino pudiéndose observar las principales transiciones que tienen lugar durante el proceso:

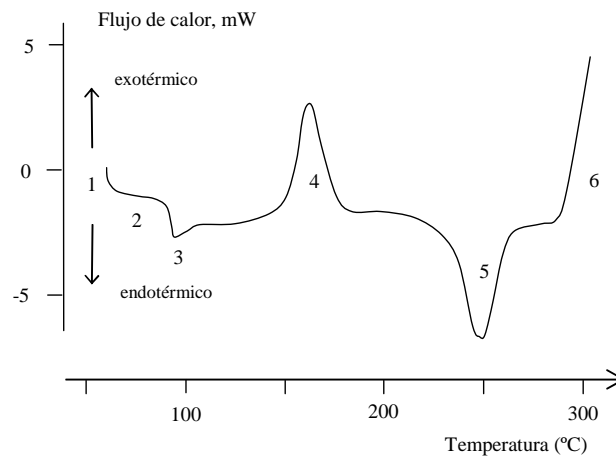


Figura 13. Termograma de un polímero semicristalino.

- 1) desviación inicial proporcional a la capacidad calorífica de la muestra
- 2) línea base de la curva, sin efectos térmicos
- 3) transición vítrea de la fracción amorfa
- 4) exoterma (o pico) de cristalización
- 5) endoterma (o pico) de fusión de la fracción cristalina y
- 6) principio de la degradación oxidativa en aire.

El porcentaje de cristalinidad (α) se estimada a partir de la ecuación $(\Delta H_{\text{muestra}}/\Delta H_{\text{teórico}})*100$, siendo el $\Delta H_{\text{teórico}}$ la entalpía de fusión de un polietileno 100 % cristalino (291,6 kJ/kg) [19].

Existen dos convenios diferentes al representar los efectos térmicos que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento [20].

4.5 Cromatografía de exclusión por tamaños o de permeación de gel (GPC).

La cromatografía de permeación en gel (*gel permeation chromatography*, 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) [3].

Permite la determinación de pesos moleculares y la distribución de peso molecular. 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, es decir, consiste en hacer fluir el polímero en disolución, a través de una columna, en la que como relleno hay un gel microporoso que tiene una cierta distribución de diámetros de poro, la cual separa polímeros polidispersos en fracciones de acuerdo con su tamaño molecular. 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].

Mediante un detector de índice de refracción y un viscosímetro, se puede determinar la concentración de polímero que va fluyendo (gradualmente, en orden decreciente de pesos moleculares) por 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; se establece así una correlación concentración-peso molecular, que permite determinar la distribución de pesos moleculares (Figura 14).

Debido a las condiciones de la reacción de polimerización, a diferencia de otro tipo de reacciones, cuando se obtiene una determinada cantidad de polímero, las diferentes cadenas poliméricas presentes tienen distintos pesos moleculares; como consecuencia de ello, se hace imposible caracterizar al polímero mediante un único peso molecular (como ocurre con sustancias no poliméricas) y es preciso definir los valores promedio (o momentos) de esa distribución.

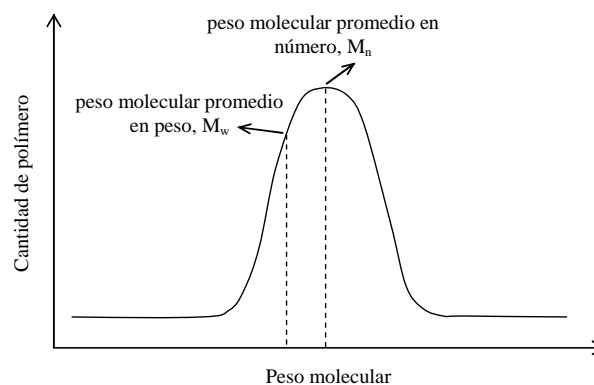


Figura 14. Distribución de pesos moleculares.

Peso molecular promedio en peso

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Peso molecular promedio en número

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

N: nº de moléculas

M: peso molecular de esas unidades

Con el peso molecular promedio en número y en peso se obtiene el índice de polidispersidad:

$$IP = M_w / M_n (>1)$$

Cuanto más ancha sea la distribución de pesos moleculares, tanto mayor será la diferencia entre los distintos promedios, por tanto, más lejano del valor unidad se encontrará el IP.

Para llevar a cabo estos análisis se empleó un equipo GPC Waters Alliance 2000 a 145 °C y con un caudal de 1 mL/min empleando como disolvente 1, 2, 4 – triclorobenceno (TCB) como fase móvil. Se utilizaron dos columnas, una Polymer Plgel de 10 µm Mixed B (300 x 7,5 mm) y una Polymer Plgel de 10 µm 10E6A (300 x 7,5 mm). La concentración de la muestra fue 1,3 mg/mL, y el volumen de inyección es de 150 µL.

4.6 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica se basa en la dispersión que sufren los rayos X en un entorno ordenado, siempre que las distancias entre los centros de dispersión sean del mismo orden que la longitud de onda de la radiación incidente.

La difracción se produce por efecto acumulativo de la dispersión generada cuando el haz de rayos X interacciona con las diferentes capas ordenadas que se encuentran a la misma distancia.

Es una de las técnicas de mayor prestigio entre la comunidad científica para determinar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable.

Para observar la difracción, se requiere que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular, formando planos con orientaciones específicas.

Así, cada familia de planos con la misma orientación espacial da lugar a una señal de difracción si se cumple la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

n es el orden de difracción,

λ es la longitud de onda de la radiación incidente,

d es la distancia interplanar correspondiente a cada familia de planos denotadas por los índices de Miller correspondientes (h, k, l) y

θ es el ángulo de difracción.

El conjunto de las difracciones que se originan por las distintas familias de planos del sistema ordenado conforman el difractograma.

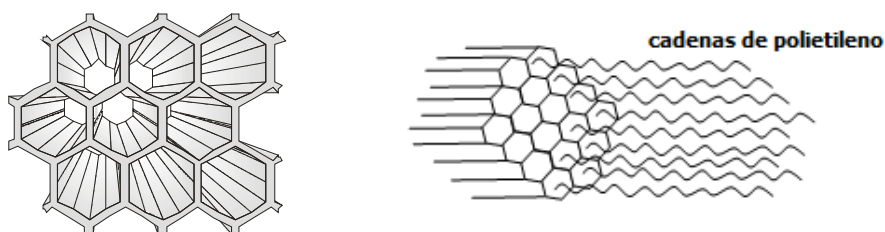
Los difractogramas de rayos X fueron registrados utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,54056$ nm) en un difractómetro Philips X'Pert MPD con unas condiciones en el generador de 25 mA de intensidad, voltaje 40 kV, y 25 °C de temperatura de operación.

5. RESULTADOS Y **DISCUSIÓN**

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados previos.

Las propiedades texturales del soporte empleado para la impregnación del sistema catalítico tienen una marcada influencia sobre las propiedades del copolímero sintetizado. En este caso, para la síntesis de etileno-1-hexeno, se ha empleado un sistema catalítico metalocénico soportado en materiales silíceos tipo SBA-15 con distintos tamaños de poro. El material tipo SBA-15 se caracteriza por una elevada área superficial, distribución de tamaño de poro uniforme y un elevado volumen de poros. Es un material con ordenamiento mesoscópico, cuyos poros se disponen con simetría hexagonal (Esquema 18) y además posee microporos que conectan los mesoporos. Tiene un mayor espesor de pared en comparación con otros tipos de materiales mesoestructurados, como el MCM-41, que le confiere una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica [21].



Esquema 18: Estructura SBA-15, distribución de poros y disposición del polímero.

Como soporte catalítico se emplearon materiales tipo SBA-15 utilizando en sus síntesis agentes de hinchamiento [21] con objeto de obtener mayores tamaños de poro que en la síntesis convencional. En la Tabla 7 se muestran las propiedades de los materiales tipo SBA-15 empleados como soporte del sistema catalítico MAO/(nBuCp)₂ZrCl₂.

Tabla 7. Propiedades texturales de los materiales tipo SBA-15 puramente silíceos (sintetizados con diferentes agentes de hinchamiento).

Soporte	Agente de hinchamiento	V _{poro} (cm ³ /g)	Área BET (m ² /g)	D _{poro} (nm)
SBA	--	1,01	629	8,8
ndec-SBA	n-decano	0,79	535	11,3
TMB-SBA	trimetilbenceno	1,73	588	22,7

Se decidió estudiar el tamaño de poro del soporte, ya que esta variable es importante en las primeras etapas de la polimerización, debido a que los monómeros han de alcanzar los centros activos que se encuentran en la superficie interior de los poros del soporte. En la partícula polímero/catalizador el tamaño de poro y la cristalinidad del polímero que se está formando son propiedades decisivas para el transporte de materia y de calor [10].

5.2 Caracterización de copolímeros etileno-1-hexeno.

Se ha realizado la caracterización de los copolímeros etileno-1-hexeno por medio de las técnicas descritas en el apartado 4 de este proyecto (metodología).

A continuación, en la Tabla 8, se muestran los resultados obtenidos para cada copolímero de: porcentaje de 1-hexeno incorporado, peso molecular (M_w), índice de polidispersidad (IP), temperaturas de fusión (T_f) y de cristalización (T_c), así como el porcentaje de cristalinidad (α).

Tabla 8. Propiedades de los copolímeros obtenidos con MAO/(nBuCp)₂ZrCl₂ soportado sobre SBA-15 con diferente diámetro de poro (D_p).

D_p (nm)	1-hexeno alimentado (mol/L)	1-hexeno incorporado (% molar)	M_w (g/mol)	IP (M_w/M_n)	T_f (°C)	T_c (°C)	α (%)
8,8	0,612	3,44	168533	3,01	113	93	31
	0,885	3,72	220397	3,22	108	88	30
11,3	0,612	4,20	168926	3,03	108	89	30
	0,885	4,22	199912	3,44	108	87	28
22,7	0,612	4,32	165707	2,80	106	85	29
	0,885	4,71	195148	2,93	102	82	26

Se puede afirmar que la incorporación de 1-hexeno en el copolímero queda determinada por el tamaño de poro del soporte catalítico, de tal manera que, a medida que aumenta el tamaño de poro del soporte empleado en la preparación del catalizador heterogéneo, aumenta también el grado de incorporación, posiblemente por la más fácil difusión que encuentra el comonómero (1-hexeno) a través de poros de mayor tamaño. Esto se observa para ambas cantidades de comonómero alimentado, siendo mayor el porcentaje incorporado si se alimenta más 1-hexeno para la síntesis. No obstante, a

pesar de que la concentración en el reactor se aumenta un 30 % la incorporación sólo aumenta en torno a un 8 %, lo que puede estar relacionado con la existencia de un límite en la incorporación de comonomero relacionado con la estructura del metaloceno [22].

Atendiendo a la cantidad de comonomero alimentado se observa que el peso molecular es mayor a medida que aumenta la concentración del mismo. Como se ha visto en resultados de estudios previos consultados en bibliografía [23-26], el comonomero actúa como agente de transferencia de cadena lo cual se traduce en un menor peso molecular. Probablemente los resultados obtenidos deben encontrarse relacionados con las mayores resistencias difusionales que encuentra el 1-hexeno con respecto al etileno, de tal manera que para altas concentraciones de 1-hexeno alimentado las diferencias sean más acusadas y haya centros expuestos a bajas concentraciones de comonomero, por lo que éste no actúa como agente de transferencia de cadena, resultando en un incremento del peso molecular. El aumento más significativo de peso molecular en cuanto a cantidad de 1-hexeno alimentado es para un diámetro de poro de 8,8 nm, un diámetro menor acentuaría la dificultad de difusión del comonomero.

El índice de polidispersidad está relacionado con la anchura de la distribución de pesos moleculares, de tal forma que un índice de polidispersidad elevado implica una mayor anchura de la curva, es decir, la contribución al peso molecular promedio de la muestra del copolímero proviene de familias de polímeros de pesos moleculares muy distintos. En la Tabla 8 se puede observar que el índice de polidispersidad es ligeramente mayor a mayor concentración de 1-hexeno incorporado, esto puede ser debido a que el 1-hexeno incorporado favorece la heterogeneidad de familias con distinto peso molecular.

En cuanto a las propiedades térmicas, se observa cómo las temperaturas de fusión y cristalización, así como la cristalinidad, son menores cuanto mayor es el diámetro de poro. Atendiendo a la cantidad de comonomero que se haya incorporado en cada caso, cuanto mayor porcentaje de 1-hexeno se ha incorporado en el copolímero menor es la cristalinidad del mismo, esto es debido a que el comonomero se sitúa entre las cadenas poliméricas de etileno dificultando su empaquetamiento molecular en la transición de fluido a sólido, por tanto, dificulta el proceso de cristalización. Esto explica el incremento de la cristalinidad a menor diámetro de poro del soporte catalítico, ya que un diámetro de poro menor incorpora menos 1-hexeno.

5.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Tabla 8 se han presentado los datos relacionados con las propiedades térmicas del copolímero, se procede al estudio más detallado a través de los termogramas; se muestran en las figuras 15, 16 y 17 cada uno de los procesos que tienen lugar en el desarrollo del análisis de DSC en función del diámetro de poro de la SBA-15 y la concentración de 1-hexeno alimentado.

En la Figura 15 están indicadas las temperaturas de fusión de las endotermas o picos de mayor temperatura, para los diámetros de poro de 8,8 nm y 22,7 nm. De tal forma que se observa, para una misma concentración de 1-hexeno, que cuanto menor es el diámetro de poro las temperaturas de las endotermas de fusión indicadas son mayores, debido a que el copolímero incorpora menos 1-hexeno y, por tanto, es más cristalino. Además, el pico que se encuentra en torno a 100 °C aumenta su contribución a medida que aumenta el tamaño de poro del soporte catalítico.

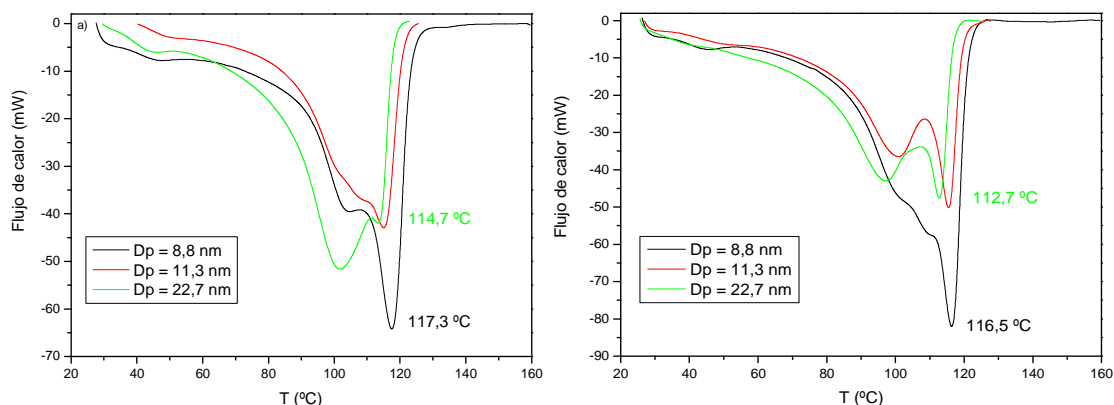


Figura 15: Termogramas de la primera fusión para los copolímeros con concentración de 1-hexeno (a) 0,612 mol/L y (b) 0,885 mol/L.

Como sucedía con la primera fusión, en los termogramas de cristalización se obtienen perfiles bimodales. En la Figura 16, se muestran las temperaturas correspondientes a los picos de cristalización de mayor temperatura para un diámetro de poro de 8,8 nm, estos datos reflejan que un menor diámetro de poro favorece la cristalinidad del copolímero por incorporar menos 1-hexeno. La aparición de un hombro a bajas temperaturas puede ser debido a la cristalización de parte soluble de la muestra heterogénea. En la segunda fusión, Figura 17, ocurre lo mismo que para los dos procesos anteriores, esto se comprueba con las temperaturas correspondientes a la endoterma de fusión de mayores temperaturas.

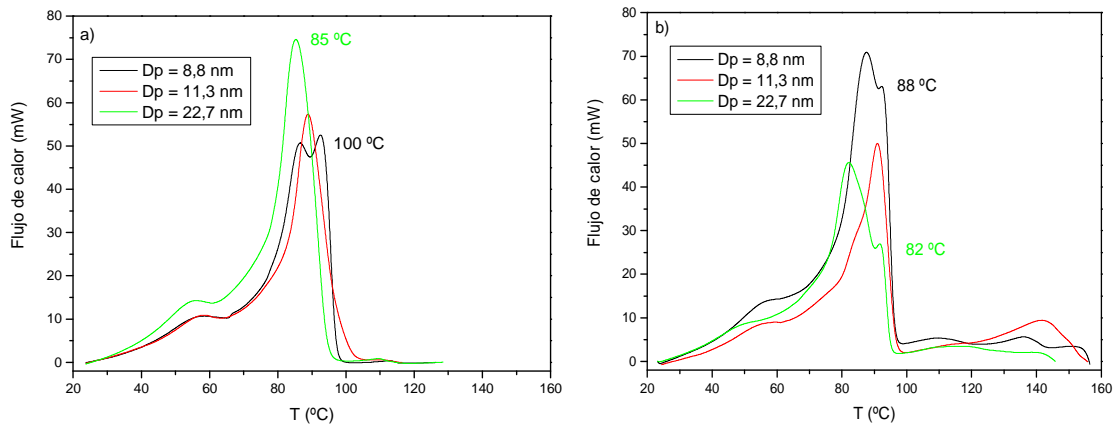


Figura 16: Termogramas de la cristalización para los copolímeros con concentración de 1-hexeno (a) 0,612 mol/L y (b) 0,885 mol/L.

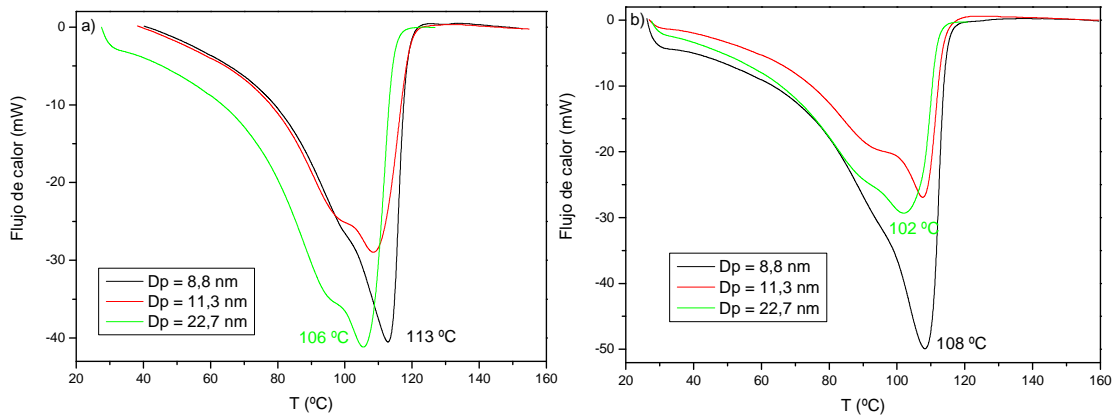


Figura 17: Termogramas de la segunda fusión para los copolímeros con concentración de 1-hexeno (a) 0,612 mol/L y (b) 0,885 mol/L.

5.2.2. Análisis de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) y por cristalización (Crystaf).

Se procede a la caracterización de las muestras de copolímeros mediante la técnica de fraccionamiento por análisis Crystaf.

La distribución de composición química obtenida es bimodal, Figura 18, como ya se obtuvo en los termogramas obtenidos por la técnica DSC. Sin embargo, en este caso, al ser una técnica que se realiza cuando el polímero está disuelto en lugar de en estado sólido [27] se aprecia más exhaustivamente la citada bimodalidad.

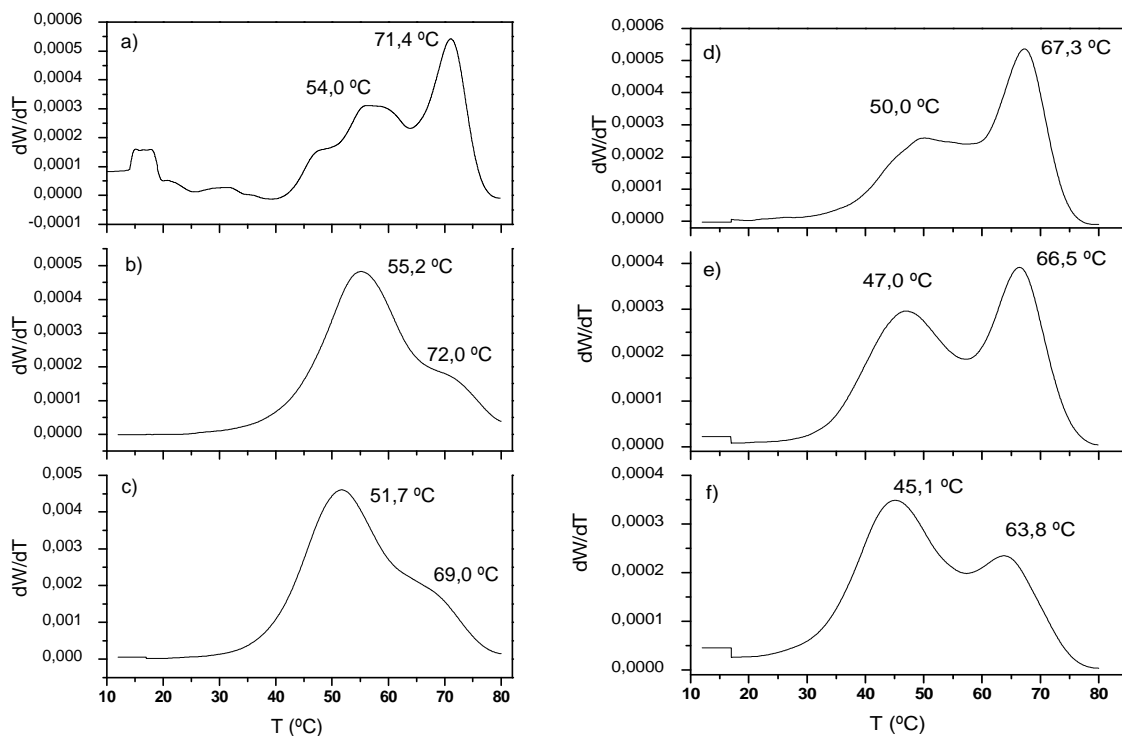


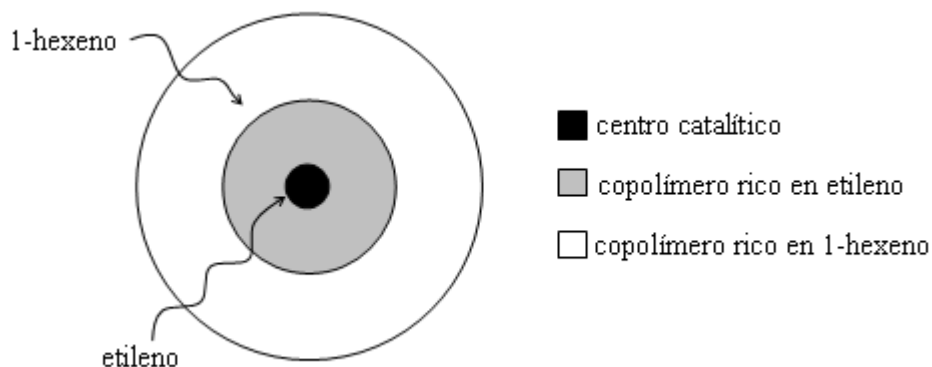
Figura 18: Distribución de composición química determinada por Crystaf de los copolímeros

a) 8,8-0,612 b) 11,3-0,612 c) 22,7-0,612 d) 8,8-0,885 e) 11,3-0,885 y f) 22,7-0,885.

La aparición de un segundo pico en la distribución puede ser debida a las resistencias difusionales respecto al etileno que encuentra el 1-hexeno en su recorrido hacia los centros activos del sistema catalítico [28]. Según el efecto filtro propuesto por Fink y col. [29] al comienzo de la reacción de polimerización todos los centros activos se encuentran accesibles para ambos monómeros, etileno y 1-hexeno; el copolímero que resulta forma un recubrimiento alrededor de la partícula catalítica, que

actúa como un filtro para la difusión de los monómeros, por lo que la molécula de etileno, al ser más pequeña, es capaz de difundir y alcanzar los centros activos mientras que el 1-hexeno difundirá más lentamente y le será más difícil alcanzar los centros activos en el interior de la partícula (Esquema 19). Por todo ello el copolímero será más rico en 1-hexeno en la superficie del catalizador heterogéneo, mientras que en el interior de la partícula será más rico en etileno. Esto explica que la bimodalidad sea más marcada a mayor concentración de 1-hexeno alimentado, y que aparezcan señales a bajas temperaturas en el análisis Crystaf que se corresponden a las zonas donde la concentración de 1-hexeno que se incorpora es mayor, es decir, menos cristalinas, ya que el 1-hexeno dificulta el empaquetamiento del etileno y disminuye la cristalinidad del copolímero resultante.

Para diámetros de poros menores la contribución del pico de mayor temperatura, más cristalino, a la bimodalidad, es mayor que para diámetros de poro mayores, lo cual puede ser debido a que con un diámetro de poro mayor se incorpora más cantidad de 1-hexeno alimentado y disminuye la cristalinidad del copolímero.



Esquema 19: Representación del efecto filtro que se produce en el transcurso de la copolimerización etileno-1-hexeno con un catalizador soportado.

Debido a esta bimodalidad en la distribución de composición química se decidió analizar con mayor detalle estas muestras de copolímeros, procediendo a su fraccionamiento con objeto de obtener las fracciones unimodales que forman la distribución de composición química global. Para ello, debido a que el fraccionamiento se lleva a cabo en modo TREF, se procede en primer lugar a la caracterización de las muestras de copolímeros mediante la técnica de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura TREF-Analit.

Las temperaturas de los picos de cristalización son menores en el análisis Crystaf que en el análisis TREF [18], esto se debe a que la técnica Crystaf mide el perfil en la etapa de cristalización y, la técnica TREF durante la etapa de elución del polímero. Esto también se refleja en la aparición de una señal correspondiente a la parte menos cristalina del copolímero o parte soluble, que se situará en las capas más externas del soporte de la columna TREF y ofrece una señal en el perfil a menores temperaturas. Mientras que en Crystaf aparece una señal en el acumulado del análisis, en TREF (Figura 19) se aprecia claramente un pico a bajas temperaturas.

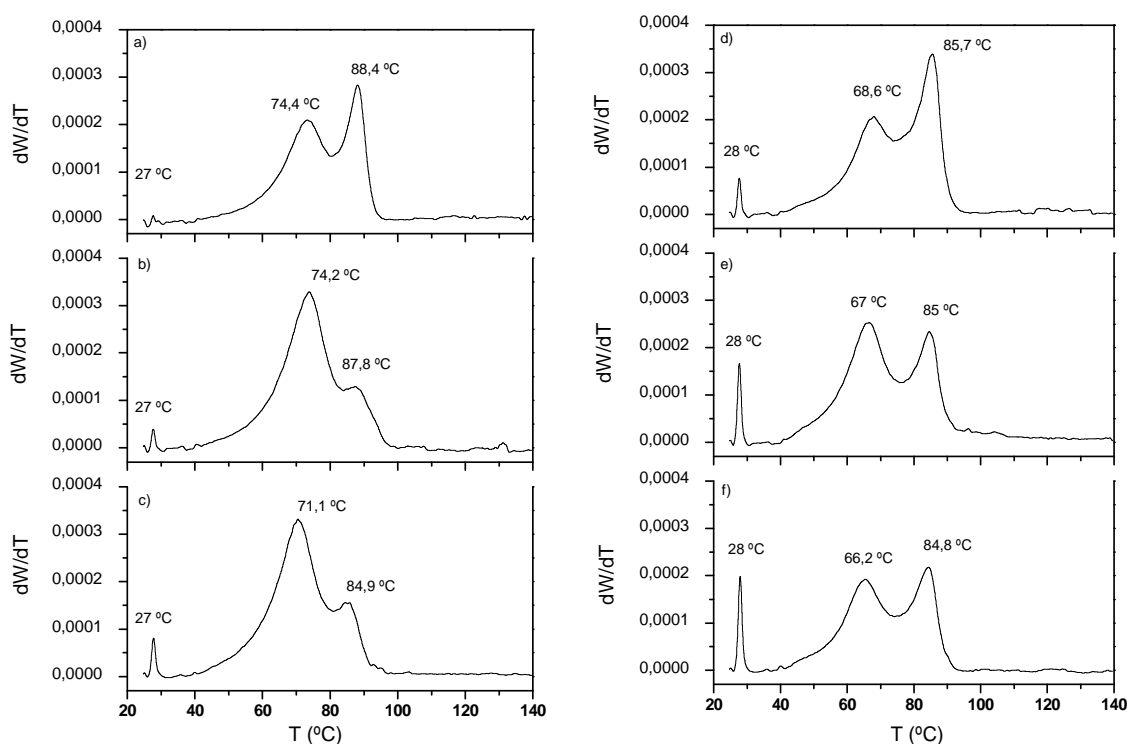


Figura 19: Distribución de composición química determinada por TREF de los copolímeros

a) 8,8-0,612 b) 11,3-0,612 c) 22,7-0,612 d) 8,8-0,885 e) 11,3-0,885 y f) 22,7-0,885.

Se corrobora la bimodalidad en las distribuciones de composición química (CCDs), siendo más marcada a mayor concentración de 1-hexeno alimentado debido a que, como se ha explicado para Crystaf, la bimodalidad puede ser debida a diferentes incorporaciones de 1-hexeno en los centros activos del catalizador, así, a mayor cantidad de comonómero alimentado mayores diferencias y por lo tanto una bimodalidad más marcada.

Del mismo modo que en Crystaf, las temperaturas de los picos de cada análisis tienen mayores valores para una cantidad de 1-hexeno de 0,612 mol/L que para 0,885 mol/L, ya que, al incorporar menos concentración de 1-hexeno mayor es la cristalinidad del copolímero porque sus cadenas poliméricas tienen un grado de empaquetamiento mayor.

En cuanto al diámetro de poro, la bimodalidad tiene mayor contribución cristalina a menores diámetros debido a que incorpora menos cantidad de 1-hexeno.

5.2.3. Difracción de rayos X (DRX).

La determinación del grado de cristalinidad por rayos X se basa en que cuando un haz de rayos X incide sobre un conjunto de átomos, la dispersión total producida por éstos es independiente de su estado de orden o desorden. Por consiguiente, si en el diagrama de difracción de rayos X puede identificarse y separarse la dispersión producida por las regiones cristalinas y la producida por las regiones amorfas, podría calcularse la fracción de material cristalino.

Los diagramas de rayos X (difractogramas) muestran la intensidad de los rayos X dispersados frente al ángulo de difracción. Los picos relativamente más estrechos son debidos a la dispersión producida por las regiones cristalinas, mientras que el pico más ancho (llamado halo amorfo), sobre el que el pico estrecho descansa, es debido principalmente a la dispersión producida por zonas amorfas. En principio, el grado de cristalinidad se calcula a partir de las áreas de ambos picos [1].

Debido a que en el presente estudio las muestras son semicristalinas se procede a evaluar el porcentaje de cristalinidad de cada copolímero, partiendo de los difractogramas obtenidos para cada muestra, para ello es necesario normalizar el área bajo la curva.

Los resultados obtenidos para las distintas muestras de este proyecto fin de carrera se muestran en la Figura 20. Se puede apreciar como en torno a $21,5^{\circ}$ y a $23,9^{\circ}$ aparecen dos picos principales, los cuales representan la fracción cristalina de etileno que cristaliza en celdilla ortorrómbica [9]; dichos máximos corresponden a los índices [110] y [200].

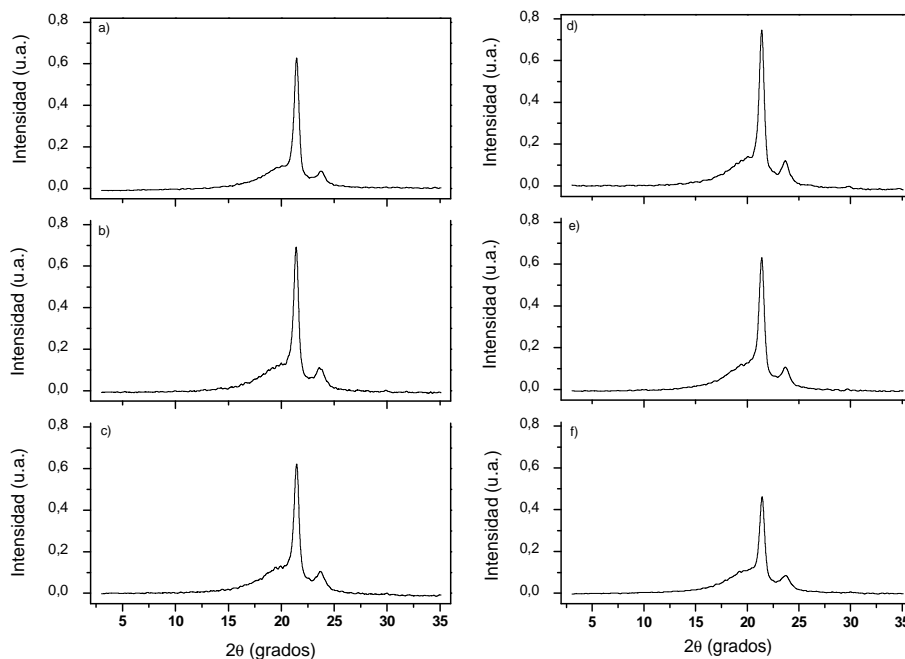


Figura 20: Difractogramas de rayos X de los copolímeros
a) 8,8-0,612 b) 11,3-0,612 c) 22,7-0,612 d) 8,8-0,885 e) 11,3-0,885 y f) 22,7-0,885.

A continuación se calculan los porcentajes de cristalinidad; a modo de ejemplo, se indica el cálculo del porcentaje de cristalinidad del copolímero 8,8-0,612. En la Figura 21, la curva en rojo representa a un polímero 100 % amorfo, representa los datos de intensidad y ángulo de difracción del mismo; estos, representados sobre el difractograma de la muestra 8,8-0,612 y con ambos perfiles normalizados a un área de 1, permiten cuantificar el porcentaje de parte amorfa de la muestra. El factor de corrección necesario para converger ambas curvas permite obtener parte amorfa del polímero, así, en este caso, el factor de corrección es de 0,7, lo que implica que la muestra 8,8-0,612 tiene un 30 % de cristalinidad.

Se lleva a cabo el mismo proceso para el resto de muestras indicándose en la Tabla 9 los porcentajes de cristalinidad obtenidos.

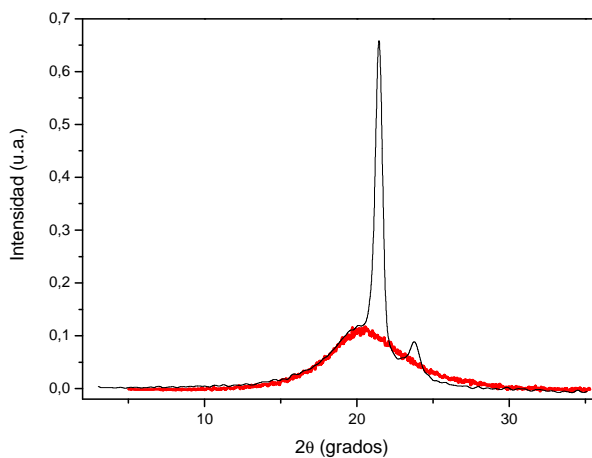


Figura 21: Difractograma de rayos X del copolímero 8,8-0,612.

Tabla 9: Porcentajes de cristalinidad de los copolímeros.

Muestra	% amorfo	% cristalino	Muestra	% amorfo	% cristalino
8,8-0,612	70	30	8,8-0,885	72	28
11,3-0,612	74	26	11,3-0,885	75	25
22,7-0,612	76	24	22,7-0,885	78	22

Se comprueba, Figura 22, que a menor diámetro de poro mayores la cristalinidad del copolímero, y esta es mayor a menor cantidad de 1-hexeno alimentado.

Atendiendo a la variación de la cristalinidad con el diámetro de poro, si se comparan los porcentajes de cristalinidad determinados mediante esta técnica (Tabla 9) con los valores obtenidos con calorimetría diferencial de barrido (Tabla 8), ambas realizadas con la muestra en estado sólido del objeto de estudio, para una misma cantidad de 1-hexeno alimentado, la tendencia que siguen ambas es la misma, a modo de ejemplo se expone en la Figura 23, la comparativa para 0,885 mol/L de 1-hexeno alimentado.

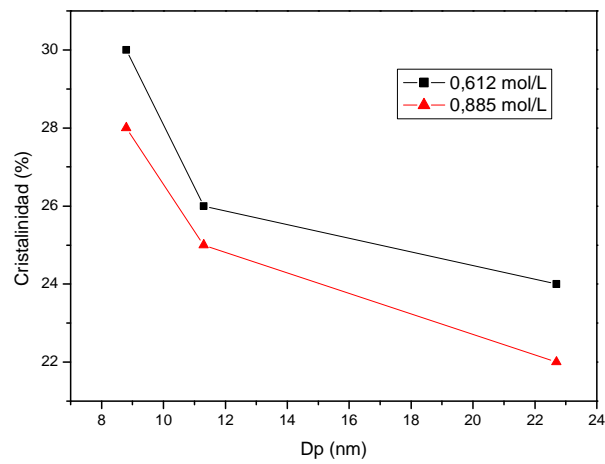


Figura 22: Porcentaje de cristalinidad obtenido con DRX en función del diámetro de poro y la cantidad de 1-hexeno alimentado.

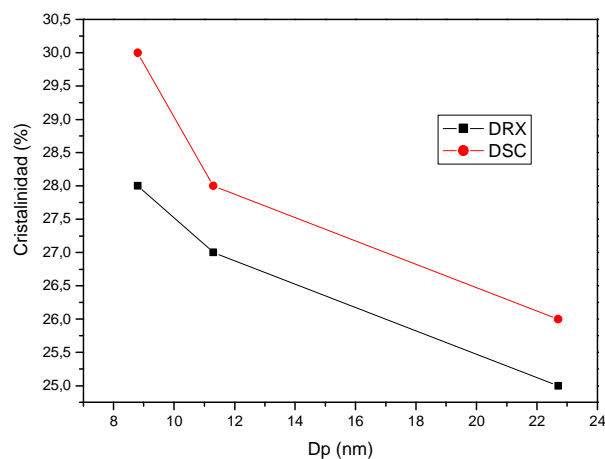


Figura 23: Porcentaje de cristalinidad obtenido con DRX y DSC del copolímero sintetizado con 0,885 mol/L de 1-hexeno en función del diámetro de poro.

5.3 Caracterización de las fracciones de copolímeros etileno-1-hexeno.

Dada la bimodalidad observada en la distribución de composición química se procede al fraccionamiento de los copolímeros etileno-1-hexeno en el rango de temperaturas adecuado para obtener perfiles unimodales, o lo que es lo mismo, cadenas de copolímeros con una cristalinidad similar.

De acuerdo con las temperaturas de fraccionamiento seleccionadas en el punto 4.2.1 del presente proyecto fin de carrera, la fracción 1 corresponde a la fracción soluble, y las fracciones 2 y 3 son fracciones cristalinas (de menor a mayor temperatura de cristalización respectivamente).

En la Tabla 10 se muestra el porcentaje en peso que se obtiene de cada fracción de la muestra total de copolímero fraccionado.

Tabla 10: Porcentaje en peso de cada fracción en la muestra total.

1-hexeno (mol/L)	D _p (nm)	Fracción 1 (% peso)	Fracción 2 (% peso)	Fracción 3 (% peso)
0,612	8,8	0	65,66	34,34
	11,3	3,86	81,67	14,47
	22,7	5,87	85,6	8,53
0,885	8,8	6,5	43,14	50,36
	11,3	6,95	62,91	30,14
	22,7	9,60	68,79	21,61

La contribución, en porcentaje en peso, de la fracción 2 aumenta a medida que lo hace el tamaño de poro del soporte catalítico para las dos concentraciones de 1-hexeno en el reactor estudiadas, mientras que la contribución de la fracción 3 disminuye. Esto es debido a que a mayor diámetro de poro menor es la cristalinidad, ya que se incorpora más cantidad de 1-hexeno que impide el empaquetamiento cristalino del copolímero, por lo que la contribución de las fracciones menos cristalinas a la muestra total es mayor a mayor diámetro de poro.

Se aplican las técnicas de cromatografía de exclusión por tamaño o de permeación en gel, calorimetría diferencial de barrido y la resonancia magnética nuclear (cuyos fundamentos teóricos se desarrollaron en el capítulo 4 de este proyecto) a cada una de las fracciones obtenidas de las muestras de copolímero, los resultados se muestran en las tablas 11 y 12. No se recuperó suficiente cantidad de la muestra 22,7-0,612-F3 para llevar a cabo su análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Tabla 11: Propiedades de las fracciones de copolímeros etileno-1-hexeno con 0,612 mol/L de 1-hexeno.

Muestra	1-hexeno incorporado (% molar)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	IP (M _w /M _n)	T _f (°C)	T _c (°C)	α (%)
8,8-0,612-F2	5,5	77713	176801	2,28	104	86	31
8,8-0,612-F3	2,9	99424	215839	2,17	115	100	39
11,3-0,612-F2	5,4	82784	175345	2,12	104	89	30
11,3-0,612-F3	2,9	82694	193281	2,34	118	104	41
22,7-0,612-F2	6,3	78790	165528	2,10	98	88	29
22,7-0,612-F3	3,7	81975	178755	2,18	--	--	--

Tabla 12: Propiedades de las fracciones de copolímeros etileno-1-hexeno con 0,885 mol/L de 1-hexeno.

Muestra	1-hexeno incorporado (% molar)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	IP (M _w /M _n)	T _f (°C)	T _c (°C)	α (%)
8,8-0,885-F2	7,8	64013	173617	2,71	101	82	27
8,8-0,885-F3	5,5	98312	217301	2,21	112	95	30
11,3-0,885-F2	8,6	75577	191825	2,54	96	83	26
11,3-0,885-F3	5,9	87732	208615	2,38	112	98	36
22,7-0,885-F2	8,6	85604	199846	2,33	93	84	25
22,7-0,885-F3	6	107484	243376	2,26	109	97	35

El porcentaje molar de comonomero que contienen las fracciones ha sido determinado por resonancia magnética nuclear, para la discusión de los resultados se han representado gráficamente dichos contenidos frente al diámetro de poro del soporte catalítico en la Figura 24.

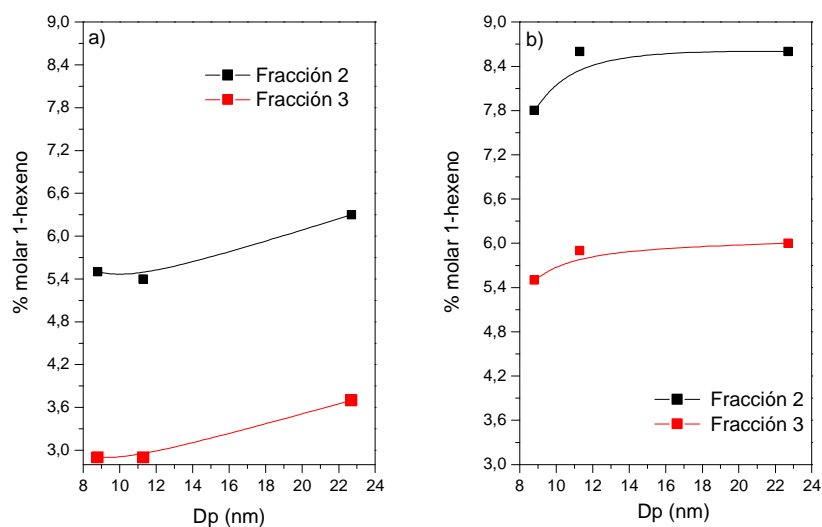


Figura 24: Contenido en 1-hexeno de las fracciones de los copolímeros sintetizados con las cantidades de 1-hexeno alimentado (a) 0,612 mol/L y (b) 0,885 mol/L frente al diámetro de poro del soporte catalítico.

El porcentaje incorporado de 1-hexeno es mayor a mayor cantidad de 1-hexeno alimentado en la síntesis como ocurre con las muestras de copolímero sin fraccionar, para ambas fracciones el porcentaje molar aumenta aproximadamente un 2,5 % al aumentar la concentración de 1-hexeno alimentado.

Para una misma cantidad de 1-hexeno alimentada, la fracción 2 contiene mayor porcentaje molar de comonomero, lo que explica que esta fracción sea menos cristalina que la fracción 3, ya que el 1-hexeno dificulta el empaquetamiento del copolímero disminuyendo su cristalinidad.

Para una misma fracción, conforme aumenta el diámetro de poro el porcentaje de 1-hexeno incorporado se incrementa gradualmente, para 0,612 mol/L de 1-hexeno alimentado el aumento es ligeramente mayor que para 0,885 mol/L, que se mantiene casi constante, esto puede ser debido a la mejor difusión que encuentra el 1-hexeno a través de poros de mayor tamaño.

Prestando atención al peso molecular, tablas 11 y 12, resulta destacable que es menor en las fracciones 2 para una misma cantidad de 1-hexeno alimentado, esto puede deberse a que la fracción 2 es menos cristalina que la fracción 3, incorpora más porcentaje de 1-hexeno y este actúa como agente de transferencia de cadenas disminuyendo el peso molecular de la fracción [25].

Como se observa en la Figura 25, a mayor diámetro de poro el índice de polidispersidad (IP) es ligeramente menor, esto puede ser debido a que diámetro de poro de mayor tamaño facilita una distribución de pesos moleculares más homogénea. Sin embargo, crece al hacerlo la incorporación de 1-hexeno, debido a que el comonomero favorece la heterogeneidad del copolímero.

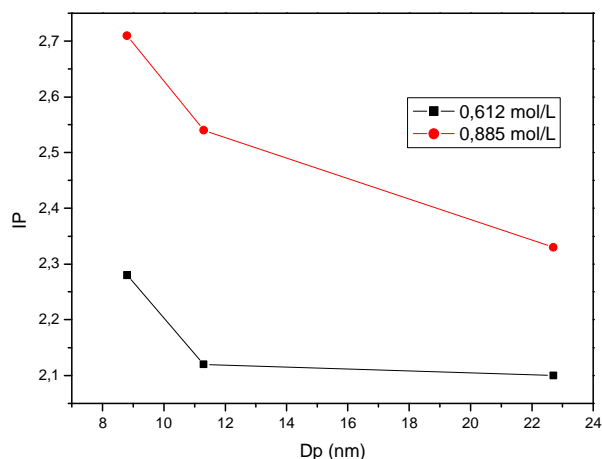


Figura 25: Índices de polidispersidad de las fracciones en función del diámetro de poro del soporte catalítico y la concentración de 1-hexeno alimentado en la síntesis.

En cuanto a las propiedades térmicas, como ya se ha comentado previamente, la fracción 3 obtenida es más cristalina que la fracción 2 para ambas cantidades de 1-hexeno alimentado. Esta fracción se recupera a mayores temperaturas de fusión y de cristalización lo que se debe a que se encuentra en capas más internas del centro activo y por lo tanto más cristalinas. Atendiendo a la concentración de 1-hexeno alimentado, la cristalinidad de cada fracción es menor cuanto más 1-hexeno se incorpore al copolímero, esto se debe a que el 1-hexeno impide especialmente el empaquetamiento molecular de la transición fluido-sólido y disminuye la cristalinidad.

5.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Tabla 11 se muestran los datos de las transiciones térmicas determinadas por DSC más importantes para los polímeros: temperatura de cristalización, de fusión y cristalinidad. Se representan gráficamente los tres procesos característicos de esta técnica para cada fracción polimérica obtenida, en función del diámetro de poro de la SBA-15 y la concentración de 1-hexeno alimentado. No se recuperó suficiente cantidad de la muestra 22,7-0,612-F3 para llevar a cabo su análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se obtiene unimodalidad en los termogramas de cada fracción, esto es, una única endoterma o pico de fusión, lo cual corrobora el correcto fraccionamiento de los copolímeros iniciales.

Las endotermas de fusión, o picos, están situados a mayores temperaturas en la fracción 3, esto es debido a que es la fracción más cristalina. Los termogramas de la primera fusión de las fracciones correspondientes a copolímeros sintetizados con 0,612 mol/L de 1-hexeno se muestran en la Figura 26.

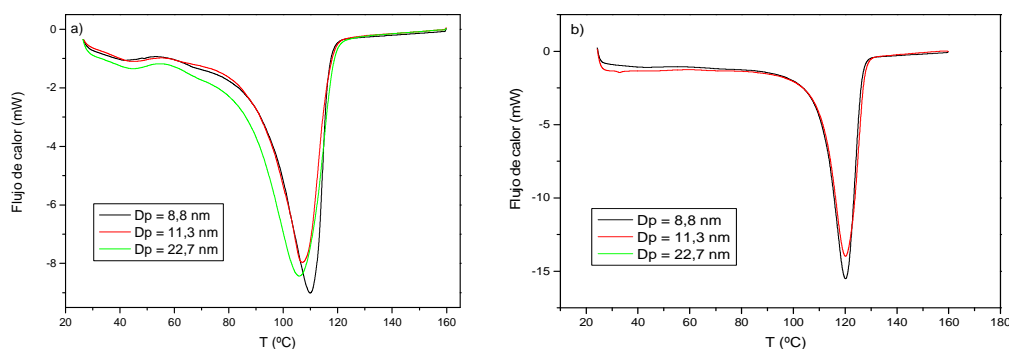


Figura 26: Termogramas de la primera fusión para los copolímeros con concentración de 1-hexeno 0,612 mol/L (a) fracción 2 y (b) fracción 3.

En el proceso de cristalización, Figura 27, se obtiene una única exoterma de cristalización para cada fracción, esto indica que el fraccionamiento de la muestra inicial se ha llevado a cabo de manera óptima. Además, fijándose en el termograma de la muestra inicial (Figura 16) los máximos de temperatura de las exotermas de cristalización, coinciden con los de las fracciones recuperadas. Se muestran, a modo de ejemplo, en la Figura 28 los termogramas de la cristalización de la muestra 8,8-0,612, así como los correspondientes a sus fracciones. Esto se cumple para el resto de fracciones, para los tres diámetros de poro y en los tres procesos de la técnica DSC.

La fracción 3 tiene un porcentaje de cristalinidad mayor que la fracción 2, y por tanto mayor temperatura de cristalización. De este modo, la contribución de cristalinidad a la muestra 8,8-0,612 es mayor por parte de la fracción 3, esto se refleja en un ligero mayor pico de cristalización.

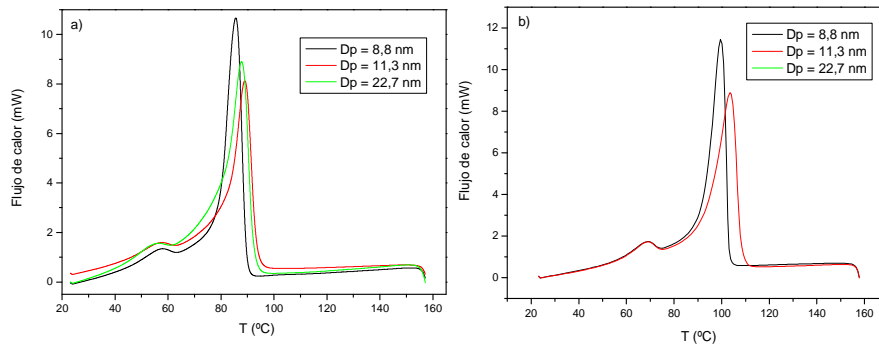


Figura 27: Termogramas de la cristalización para los copolímeros con concentración de 1-hexeno 0,612 mol/L (a) fracción 2 y (b) fracción 3.

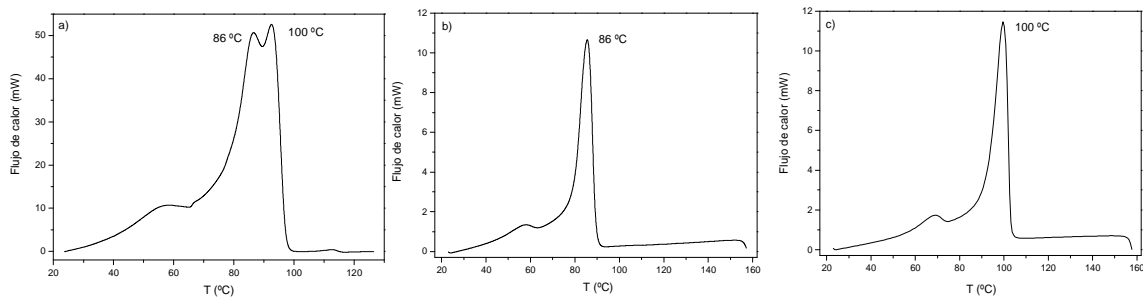


Figura 28: Termogramas de la cristalización para los copolímeros (a) 8,8-0,612 (b) 8,8-0,612-F2 y (c) 8,8-0,612- F3.

Del mismo modo que pasaba con la primera fusión y cristalización, los termogramas de la segunda fusión de la muestra, Figura 29, reflejan endotermas de fusión, o picos, a mayores temperaturas en la fracción 3, por ser esta más cristalina que la fracción 2.

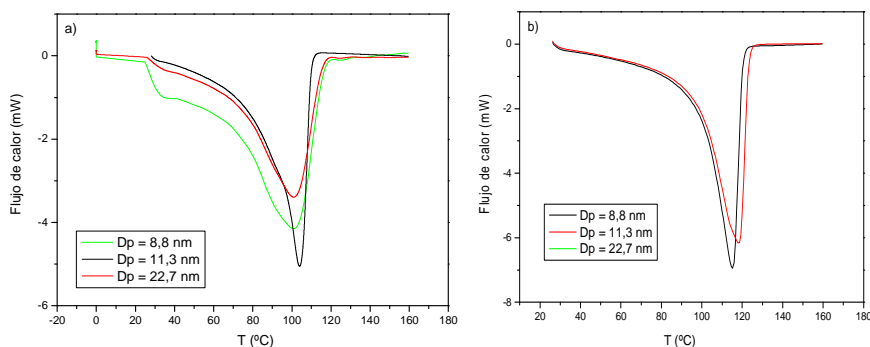


Figura 29: Termogramas de la segunda fusión para los copolímeros con concentración de 1-hexeno 0,612 mol/L (a) fracción 2 y (b) fracción 3.

Como se observa en las figuras 30, 31 y 32, para las muestras de copolímero sintetizadas con 0,885 mol/L de 1-hexeno también se obtiene unimodalidad en los termogramas de cada fracción y una tendencia idéntica que para la concentración de comonomero 0,612 mol/L, así las fracciones 3 son más cristalinas que las fracciones 2.

Sin embargo, comparando los termogramas de la Figura 27 con las de la Figura 31, se observa que las temperaturas de cristalización para una concentración de 1-hexeno alimentado de 0,612 mol/L son aproximadamente 5 °C mayores que para 0,885 mol/L, como quedaba reflejado en las tablas 11 y 12, para ambas fracciones obtenidas a partir de la muestra, a mayor cantidad de 1-hexeno incorporado menor es la cristalinidad del copolímero, lo que implica que las fracciones recuperadas también sean menos cristalinas.

Del mismo modo, en los termogramas de la primera y segunda fusión (figuras 30 y 32 respectivamente), se observa una ligera disminución de sus temperaturas de fusión respecto a una concentración de 1-hexeno de 0,612 mol/L.

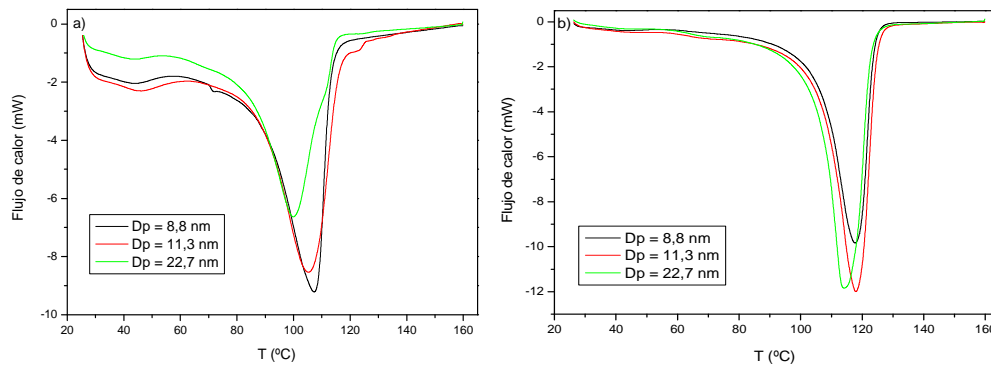


Figura 30: Termogramas de la primera fusión para los copolímeros con concentración de 1-hexeno 0,885 mol/L (a) fracción 2 y (b) fracción 3.

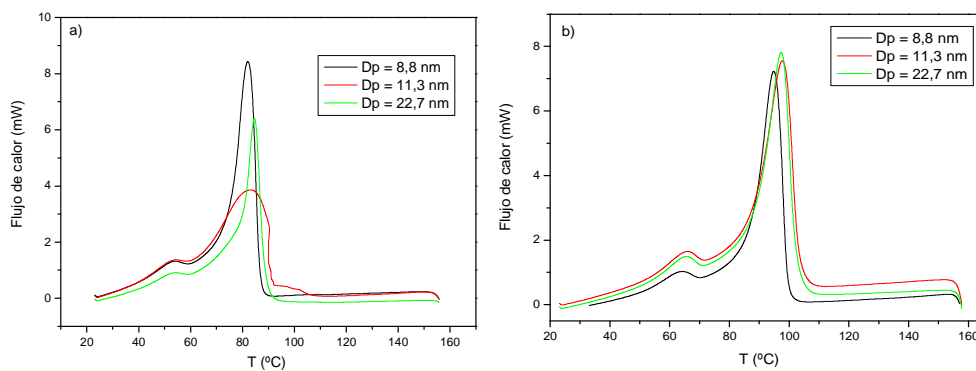


Figura 31: Termograma de la cristalización para el copolímero con concentración de 1-hexeno 0,885 mol/L (a) fracción 2 y (b) fracción 3.

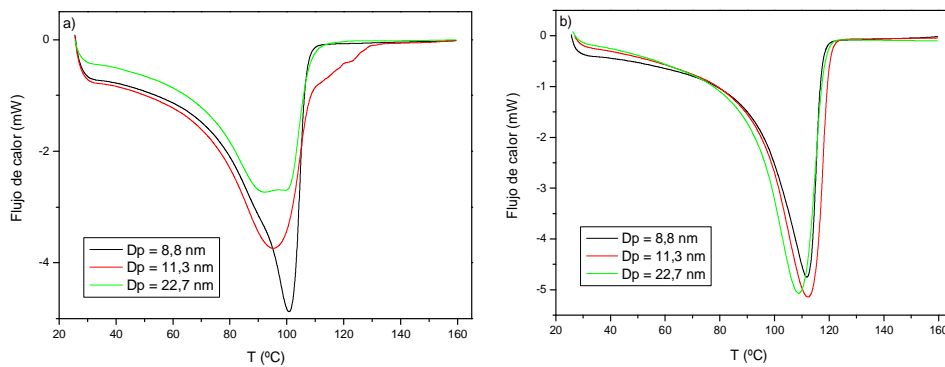


Figura 32: Termogramas de la segunda fusión para los copolímeros con concentración de 1-hexeno 0,885 mol/L (a) fracción 2 y (b) fracción 3.

5.3.2. Análisis de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) y por cristalización (Crystaf).

En la metodología del presente trabajo fin de carrera se describe el proceso de fraccionamiento de cada muestra de copolímero con el objetivo de obtener fracciones unimodales y estudiar la contribución de cada una a las propiedades de la muestra inicial.

Una vez fraccionadas las muestras de copolímeros se procede a su análisis TREF para comprobar el fraccionamiento. Los resultados se muestran en la Figura 33, cada fracción recuperada tiene un único máximo de temperatura en su CCD, es decir, una distribución unimodal.

Además, la temperatura a la que cristaliza cada fracción se corresponde con las temperaturas de cada pico en los análisis TREF de los copolímeros sin fraccionar lo cual corrobora que cada fracción recuperada es una contribución de la muestra inicial. A modo de ejemplo, en la Figura 34, se compara la muestra 8,8-0,612 con las fracciones recuperadas tras su fraccionamiento.

Las fracciones menos cristalinas son las que más tarde precipitan y se depositan en las capas más externas del soporte de la columna TREF y salen en el análisis a menores temperaturas, así la fracción 2 es menos cristalina que la fracción 3, como se observa en la Figura 33.

Las distribuciones de composición química son más anchas para las fracciones 2, esta es menos cristalina, por lo tanto incorpora más 1-hexeno y se favorece la heterogeneidad de familias con distinto peso molecular. A mayores diámetros de poro la distribución es más estrecha, debido a una distribución más homogénea del 1-hexeno en el copolímero por la mejor difusión del mismo a través de los poros de mayor tamaño [28]. Las temperaturas de cristalización decrecen conforme aumenta el diámetro de poro, para ambas fracciones, ya que en un mayor diámetro se incorpora más 1-hexeno y disminuye la cristalinidad.

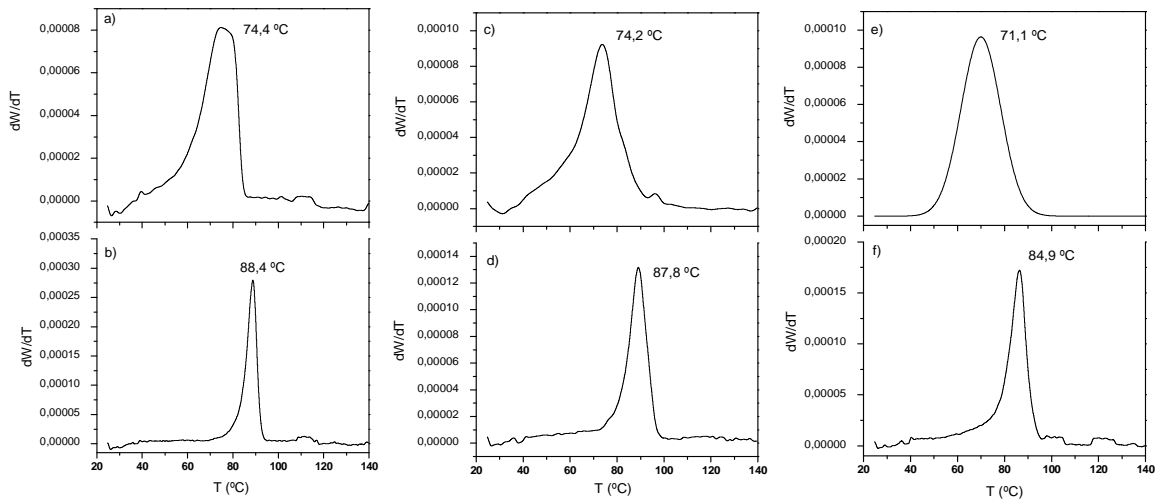


Figura 33: Distribución de composición química determinada por TREF de las fracciones a) 8,8-0,612-F2; b) 8,8-0,612-F3; c) 11,3-0,612-F2; d) 11,3-0,612-F3; e) 22,7-0,612-F2 y f) 22,7-0,612-F3.

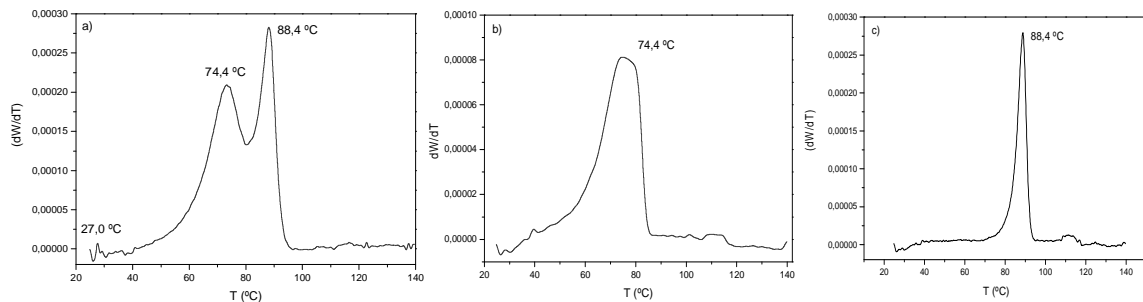


Figura 34: Distribución de composición química determinada por TREF para los copolímeros (a) 8,8-0,612 (b) 8,8-0,612-F2 y (b) 8,8-0,612- F3.

En la Figura 35 se muestra la distribución de composición química determinada por TREF de las fracciones obtenidas de la muestra 8,8-0,885, las fracciones tienen el mismo comportamiento que para 0,612 mol/L de hexeno alimentado; las fracciones 3 son más cristalinas que las fracciones 2 para un mismo diámetro de poro, y cada fracción recuperada tiene una cristalinidad menor a mayor diámetro de poro, debido a que en este último caso se incorpora más 1-hexeno. Atendiendo a la concentración de 1-hexeno alimentado, los máximos de temperaturas de cristalización de cada fracción son menores cuanto mayor es la concentración de comonomero presente en el reactor de síntesis, Figura 36, esto es debido a que la incorporación de mayor cantidad de comonomero dificulta el empaquetamiento del copolímero disminuyendo su cristalinidad.

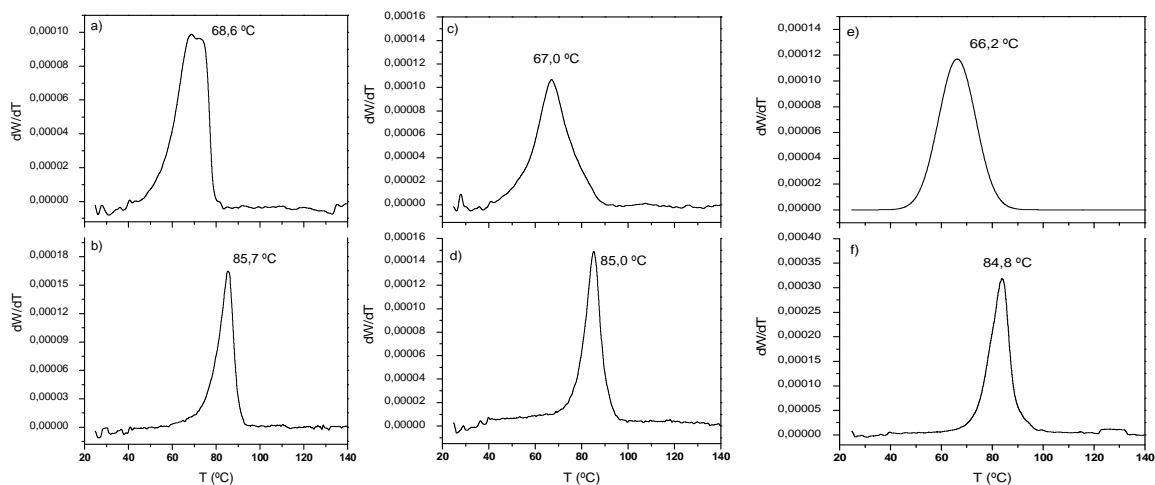


Figura 35: Distribución de composición química determinada por TREF de las fracciones
 a) 8,8-0,885-F2; b) 8,8-0,885-F3; c) 11,3-0,885-F2; d) 11,3-0,885-F3; e) 22,7-0,885-F2 y f) 22,7-0,885-F3.

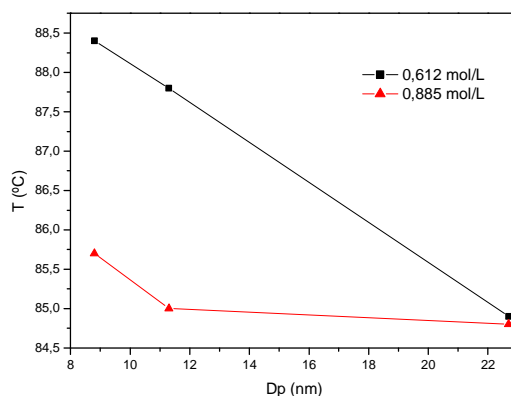


Figura 36: Variación de la temperatura de cristalización en TREF para las fracciones 3 en función del diámetro de poro del soporte catalítico y la concentración de 1-hexeno alimentada.

En las figuras 37 y 38 se presenta la caracterización de las fracciones de copolímeros mediante la técnica Crystaf, la tendencia de las distribuciones de composición química obtenidas por Crystaf siguen las mismas pautas que las determinadas por TREF. Las temperaturas de los picos de cristalización, para ambas fracciones, son menores en el análisis Crystaf que en el análisis TREF [18].

Las temperaturas de cristalización para una concentración de 1-hexeno de 0,612 mol/L, Figura 37, son mayores que para 0,885 mol/L, Figura 38, ya que el 1-hexeno contribuye a una disminución de la

crystalinidad. En cuanto al diámetro de poro, al ser mayor este facilita la incorporación de mayor porcentaje de 1-hexeno y disminuye la crystalinidad del copolímero, por ello las temperaturas de crystalización son menores al aumentar el diámetro de poro del soporte catalítico, siendo más altas para las fracciones 3, más crystalinas.

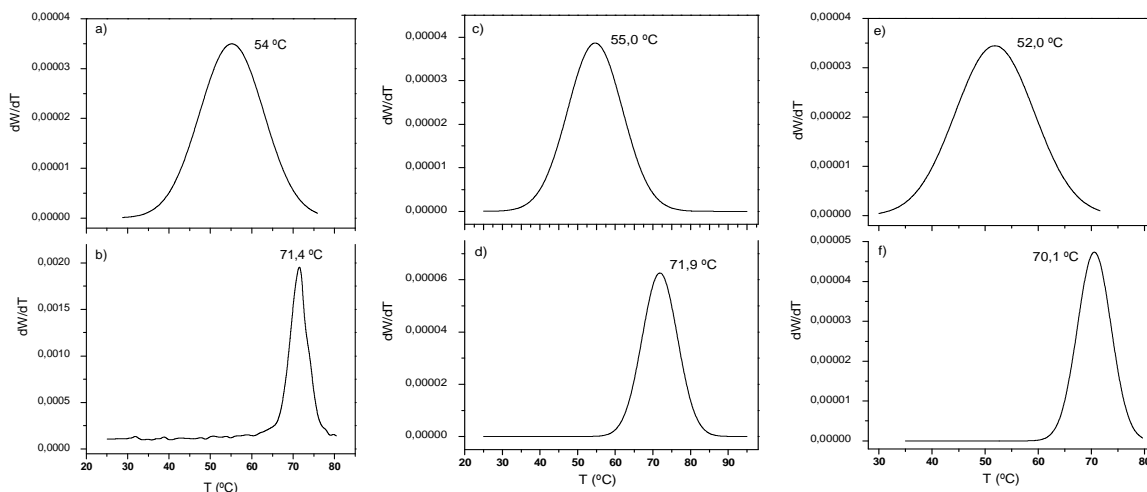


Figura 37: Distribución de composición química determinada por Crystaf de las fracciones a) 8,8-0,612-F2; b) 8,8-0,612-F3; c) 11,3-0,612-F2; d) 11,3-0,612-F3; e) 22,7-0,612-F2 y f) 22,7-0,612-F3.

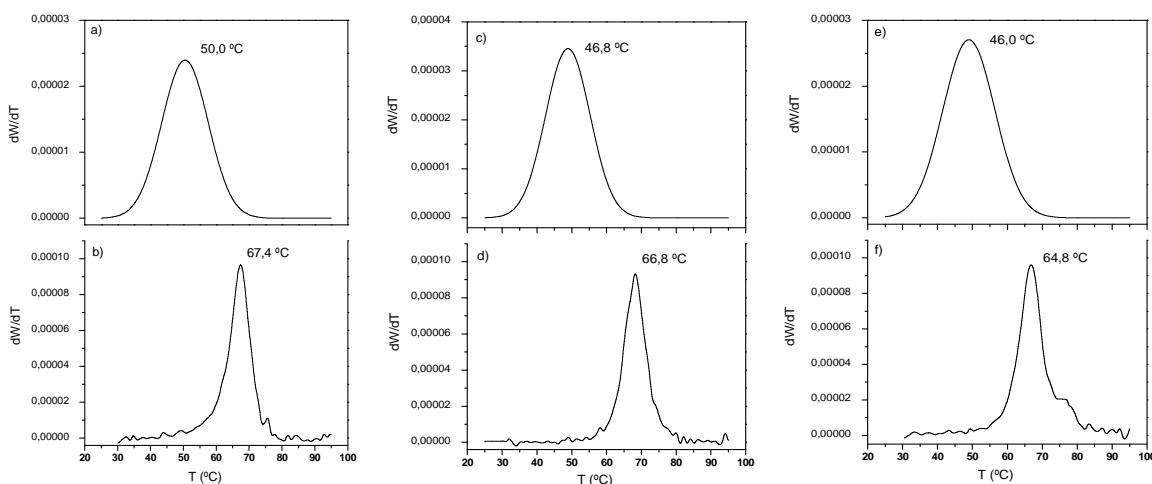


Figura 38: Distribución de composición química determinada por Crystaf de las fracciones a) 8,8-0,885-F2; b) 8,8-0,885-F3; c) 11,3-0,885-F2; d) 11,3-0,885-F3; e) 22,7-0,885-F2 y f) 22,7-0,885-F3.

La distribución de las fracciones 2 es más ancha, y son menos cristalinas que las fracciones 3. A modo de ejemplo, Figura 39, se compara la muestra 8,8-0,612 con las fracciones recuperadas tras su fraccionamiento.

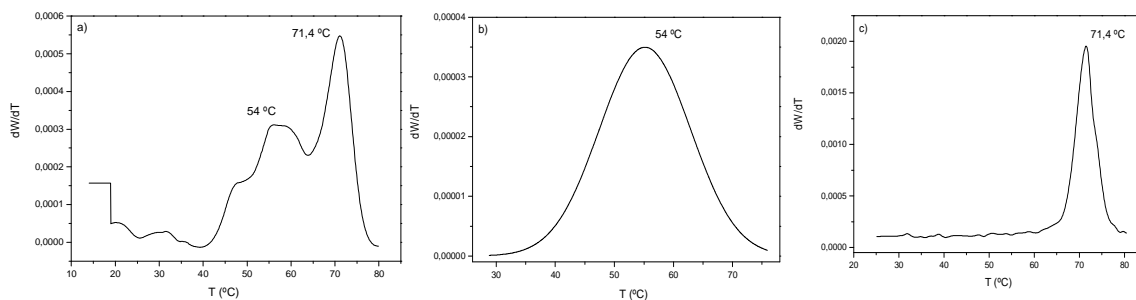


Figura 39: Distribución de composición química determinada por Crystaf para los copolímeros (a) 8,8-0,612 (b) 8,8-0,612-F2 y (c) 8,8-0,612-F3.

5.3.3. Difracción de rayos X.

Se procede en este apartado a realizar la técnica de difracción rayos X a cada una de las fracciones obtenidas de cada muestra de copolímero a estudiar, los resultados se exponen en las figuras 40 y 41.

En ellas, del mismo modo que pasaba con la muestra sin fraccionar ya que se parte de copolímeros semicristalinos, existe parte amorfa y parte cristalina. La parte amorfa se corresponde con una señal ancha en cuanto al ángulo de difracción; se lleva a cabo un análisis cuantitativo de la parte amorfa de cada una de las fracciones recuperadas siguiendo el mismo procedimiento que en las muestras sin fraccionar (ver punto 5.2.3).

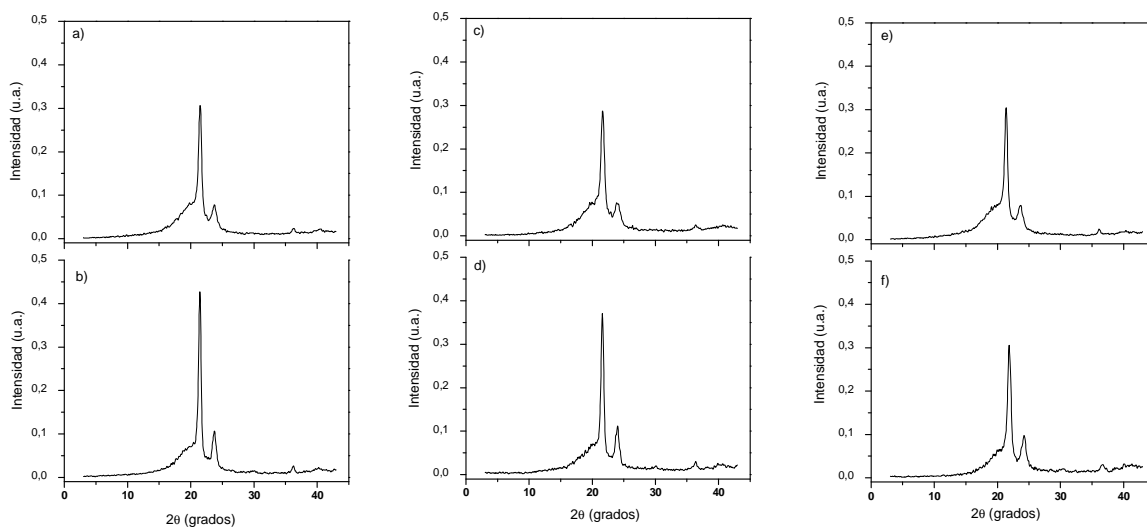


Figura 40: Difractogramas de rayos X de las fracciones

a) 8,8-0,612-F2; b) 8,8-0,612-F3; c) 11,3-0,612-F2; d) 11,3-0,612-F3; e) 22,7-0,612-F2 y f) 22,7-0,612-F3.

Se muestra el estudio cuantitativo de la cristalinidad en la Tabla 13; el porcentaje de cristalinidad, es mayor para la fracción más cristalina, fracción 3, la señal de esta fracción en sus correspondientes difractogramas es de mayor intensidad respecto a la señal de intensidad de la fracción 2.

Tabla 13: Porcentaje de cristalización muestras de 0,612 mol/L de copolímero.

Muestra	% amorfo	% cristalino	Muestra	% amorfo	% cristalino
8,8-0,612-F2	70	30	11,3-0,612-F3	65	35
8,8-0,612-F3	66	34	22,7-0,612-F2	76	24
11,3-0,612-F2	69	31	22,7-0,612-F3	60	40

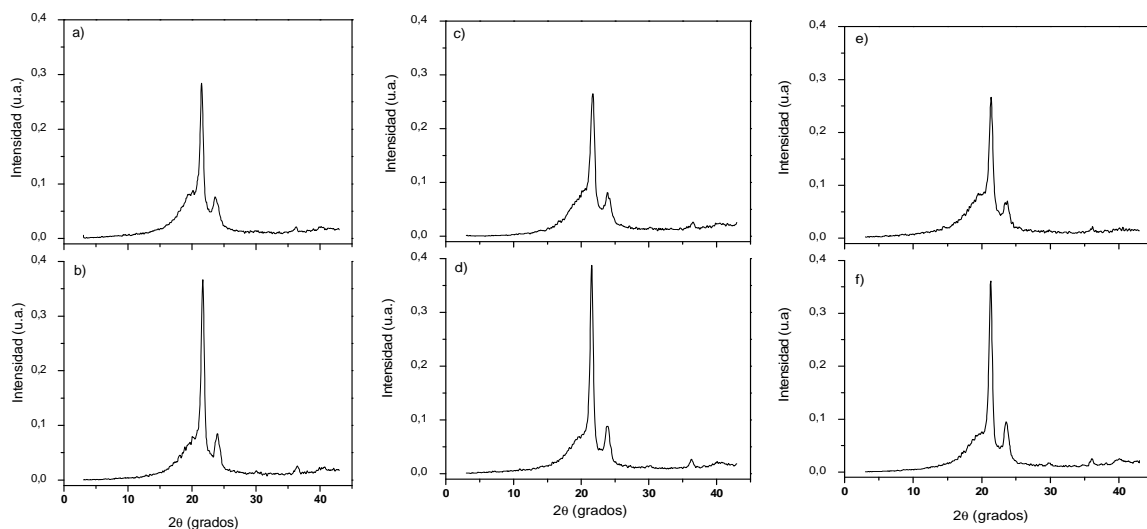


Figura 41: Difractogramas de rayos X de los copolímeros

a) 8,8-0,885-F2; b) 8,8-0,885-F3; c) 11,3-0,885-F2; d) 11,3-0,885-F3; e) 22,7-0,885-F2 y f) 22,7-0,885-F3.

Se muestra el estudio cuantitativo de la cristalinidad en la Tabla 14; la tendencia se mantiene; sin embargo, los porcentajes de cristalinidad son menores que para una concentración de 1-hexeno de 0,612 mol/L debido a que al incorporar más comonómero en las cadenas del copolímero se impide el empaquetamiento de las mismas y disminuye la cristalinidad.

Tabla 14: Porcentaje de cristalización muestras de 0,885 mol/L de copolímero.

Muestra	% amorfo	% cristalino	Muestra	% amorfo	% cristalino
8,8-0,885-F2	80	20	11,3-0,885-F3	75	25
8,8-0,885-F3	70	30	22,7-0,885-F2	76	24
11,3-0,885-F2	79	21	22,7-0,885-F3	74	26

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones alcanzadas mediante este estudio han sido:

- Los copolímeros etileno-1-hexeno presentan distribuciones de composición química bimodales para concentraciones de 1-hexeno en la síntesis de 0,612 mol/L y 0,885 mol/L, tal y como se ha podido comprobar gracias a las técnicas de análisis de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) y por cristalización (Crystaf).
- Dicha bimodalidad en la distribución de composición química es sorprendente debido a que los copolímeros fueron sintetizados con un sistema catalítico metalocénico, también denominado de centro activo único, que se supone que conduce a copolímeros con distribuciones estrechas de peso molecular y de composición química debido a su distribución homogénea de centros activos. Sin embargo, el sistema catalítico se encontraba soportado (heterogeneizado) sobre materiales mesoestructurados tipo SBA-15 con distinto tamaño de poro, por lo que se considera que la bimodalidad puede ir causada por el tipo de estructura del soporte catalítico y sus propiedades.
- Además se ha encontrado relación entre la bimodalidad y el tamaño de poro del material SBA-15, ya que a medida que el tamaño de poro es mayor el hombro, o pico en su caso, de menor temperatura en la distribución de composición química se hace más pronunciado, lo cual se correlaciona además con la mayor incorporación de 1-hexeno, que parece quedar determinada por el tamaño de poro. Además se observa como el pico de mayor temperatura se hace más pronunciado al aumentar la concentración de 1-hexeno, sobre todo en los casos de menor diámetro de poro.
- A partir de las distribuciones de composición química determinadas por TREF se llevó a cabo el fraccionamiento de las muestras de copolímero. De cada muestra se obtuvieron tres fracciones, la fracción 1 corresponde a la fracción soluble, mientras que las fracciones 2 y 3 se recuperan a menos y mayor temperatura respectivamente; por tanto, la fracción 3 es más cristalina que la fracción 2.

- La caracterización de las fracciones revela que estas tienen propiedades determinadas por el contenido en comonomero que poseen: de tal forma que cuanto mayor es dicho contenido menores son las temperaturas de fusión, cristalización, así como la cristalinidad, debido a las ramificaciones de cadena corta que introduce el 1-hexeno. También se observa el efecto del comonomero como agente de transferencia de cadena, ya que alcanza un menor peso molecular.
- La contribución (el porcentaje en peso) de la fracción 2 aumenta a medida que lo hace el tamaño de poro del soporte catalítico para las dos concentraciones de 1-hexeno estudiadas, mientras que la contribución de la fracción 3 disminuye.
- Como conclusión final, destacar que el fraccionamiento y posterior análisis de las fracciones ha permitido determinar la existencia de dos tipos de copolímero que son las que contribuyen al global de la muestra, y que se consideran debidas y relacionadas con las propiedades del soporte catalítico. Cada fracción recuperada del copolímero inicial tiene una temperatura de cristalización en la distribución de composición química idéntica al pico correspondiente en el perfil bimodal.

7. BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Areizaga J.; Cortázar M. M.; Elorza J. M.; Iruin J. J. Polímeros. Editorial Síntesis, S.A. (2002), 367.
- [2] Balart, R.; López, J.; Sánchez, L.; Nadal, A. Introducción a la ciencia e ingeniería de polímeros. Editorial Alcoy, Valencia (2001).
- [3] Seymour, R. B.; Carreher, C. E. Introducción a la química de los polímeros. Editorial Reverté, Madrid (1995).
- [4] Jana, S. K.; Nishida, R.; Shindo, K.; Kugita, T.; Namba, S. Pore size control of mesoporous molecular sieves using different organic auxiliary chemicals. *Microporous and Mesoporous Materials* (2004), 68(1-3), 133-142.
- [5] Richardson; Lokensgard. *Industria del plástico. Plástico Industrial*. Ed. Paraninfo, (2003).
- [6] Llorente, M. A.; Horta, A. *Técnicas de Caracterización de Polímeros*. Ed. UNED, Facultad de Ciencias, Madrid, (1991).
- [7] Plastics Europe, Association of Plastics Manufacturers. *An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2002 & 2003*. PlasticsEurope, Bruselas (2004).
- [8] Plastics Europe, Association of Plastics Manufacturers. *An analysis of plastics production, demand and recovery in Europe*. Plastics Europe, Bruselas (2006).
- [9] Peacock, A. J.; *Handbook of polyethylene. Structures, properties and applications*. Marcel Dekker Inc., New York (2000).
- [10] Park, H. W.; Chung, J. S.; Lim, S. S.; Song, I. K. Chemical composition distributions and microstructures of ethylene-hexene copolymers produced by a $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{MAO}/\text{SMB}$ catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2007), 264(1-2), 202-207.
- [11] McDaniel, M.P. *Supported Chromium catalysis for ethylene polymerization*. Phillips Research Center, Academic Press, Inc. (1985).
- [12] Böhm, L.L. *The ethylene polymerization with Ziegler Catalysts: fifty years after the discovery*. *Angewandte Chemie* (2003), 42, 5010-5030.
- [13] Olabisi, O.; Atiqullah, M.; Kaminsky, W. Group 4 metallocenes: supported and unsupported. *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* (1997), C37(3), 519-554.
- [14] Fischer, D.; Jungling, S.; Schneider, M. J.; Suhm, J.; Mulhaupt, R. Influence of metallocene structures on molecular and supermolecular architectures of polyolefins. *Metallocene-Based Polyolefins* (2000), 1, 103-117.
- [15] Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E. Metallocene/aluminoxane catalysts for olefin polymerization. A review. *Polymer Reaction Engineering* (1995), 3(2), 131-200.

- [16] Soares, J. B. P.; Anantawaraskul S.; Crystallization Analysis Fractionation. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* (2005),43,1557-1570.
- [17] Britto L.J.D; Soares J.B.P; Penlidis A, Monrabal B; Polyolefin analysis by single-step crystallization fractionation. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* (1999), 37,539-552.
- [18] Anantawaraskul S.; Soares J.B. P.;Wood-Adams, P.M.B. Fractionation of semicrystalline polymers by crystallization analysis fractionation and temperature rising elution fractionation. *Advances in Polymer Science* (2005), 18.2, 1-54.
- [19] Akovali G.; AtalayA.; Comparison of Crystallinities of High Density Polyethylene Determined by Different Techniques. *Polymer testing* (1997). 16, 165-171.
- [20] Pungor, Erno. *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. Boca Raton, Florida. 1995. 181–191.
- [21] van Grieken, R.; Melero, J. A.; Morales, G. Tailoring the pore size of hexagonally ordered mesoporous materials containing acid sulfonic groups. *Studies in Surface Science and Catalysis* (2002), 142B (Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium), 1181-1188.
- [22] Kumkaew, P.; Wu, L.; Praserttham, P.; Wanke, S. E. Rates and product properties of polyethylene produced by copolymerization of 1-hexene and ethylene in the gas phase with $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ on supports with different pore sizes. *Polymer* (2003), 44(17), 4791-4803.
- [23] Peterlin, A. Dependence of diffusive transport on the morphology of crystalline polymers. *Journal of Macromolecular Science and Physics* (1975), B11(1), 57-87.
- [24] Chien, J. C. W.; Nozaki, T. Ethylene-hexene copolymerization by heterogeneous and homogeneous Ziegler-Natta catalysts and the "comonomer" effect. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (1993), 31(1), 227-237.
- [25] Cruz, V. L.; Munoz-Escalona, A.; Martinez-Salazar, J. A theoretical study of the comonomer effect in the ethylene polymerization with zirconocene catalytic systems. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (1998), 36(7), 1157-1167.
- [26] Hong, H.; Chung, T. C.; Lee, R. W. The comonomer effect on polymerization of ethylene and the attained LLDPE resins prepared by metallocene catalyst. *Polymer Preprints* (2005), 46(2), 854-855.
- [27] Müller, A.J.; Arnal, M.L. Thermal fractionation of polymers. *Progress in polymer science* (2005), 30, 559-603.
- [28] Carrero, A.; Paredes B.; Soares, J.B.P.; Van Grieken, R., Suarez, I.; Ethylene-1-hexene copolymers produced by supported MAO/ $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst over SBA-15 materials with different pore sizes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*.
- [29] Przybyla,C.; Tesche, B.; Fink, G. Ethylene/hexane copolymerization with the heterogeneous catalyst system $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-Ph-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$. The filter effect. *Macromolecular Rapid Communications* (1999), 20(6), 328-332.