

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y ENERGÉTICA, TECNOLOGÍA
QUÍMICA Y AMBIENTAL, TECNOLOGÍA MECÁNICA Y QUÍMICA ANALÍTICA



TESIS DOCTORAL

**OBTENCIÓN DE POLIPROPILENO EMPLEANDO
CATALIZADORES BINARIOS TIPO METALOCENO**

MARIA ESTER LÓPEZ MOYA

2016

D. Rafael Van Grieken Salvador, Catedrático de Ingeniería Química y Dña. Alicia Carrero Fernandez, Profesora Titular de Ingeniería Química del *departmanento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica* de la Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado “Obtención de Polipropileno empleando catalizadores binarios tipo metalloceno” constituye la memoria que presenta Dña. Maria Ester López Moya para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, y que ha sido realizado en los laboratorios del grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Móstoles,

Fdo: Rafael Van Grieken Salvador

Fdo: Alicia Carrero Fernandez

*Mis agradecimientos a todos los que
han colaborado en esta investigación*

*Non scholae,
sed vitae discimus*

(Séneca, Epistulae morales, 106, 12)

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. POLÍMEROS	9
2.2. POLIPROPILENO	10
2.2.1. Procesos industriales para la producción de polipropileno	18
2.2.2. Catalizadores para la producción de polipropileno	20
2.2.2.1. <i>Catalizadores Ziegler-Natta</i>	21
2.2.2.2. <i>Catalizadores metallocénicos</i>	22
2.3. CATALIZADORES METALOCÉNICOS	24
2.3.1. Cocatalizador	27
2.3.2. Mecanismos de polimerización	29
2.3.3. Catalizadores metallocénicos soportados	31
2.3.3.1. <i>Métodos de heterogeneización</i>	33
2.3.3.2. <i>Fenómenos de fragmentación y réplica</i>	35
2.4. POLIPROPILENO CON DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES BIMODAL	36
2.4.1. Mezcla de polipropilenos.....	38
2.4.2. Procesos multietapa	39
2.4.3. Sistemas catalíticos binarios	40
2.5. POLIPROPILENO ISO-SINDIOTÁCTICO	41
2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	42
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
3.1. REACTIVOS EMPLEADOS	44
3.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METALOCÉNICOS SOPORTADOS	45
3.2.1. Preparación de los catalizadores individuales.	46
3.2.3. Preparación de catalizadores híbridos.....	46
3.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	47
3.3.1. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción.....	47
3.3.2. Adsorción/desorción de nitrógeno	47
3.4. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO	48
3.5. CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LOS POLÍMEROS	51
3.5.1. Cromatografía de permeación en gel	51
3.5.2. Resonancia magnética nuclear de ¹³ C.....	52
3.5.3. Preparación de muestras	53
3.5.4. Difracción de rayos x.....	53

3.5.5. Medidas de índice de fluidez	53
3.5.6. Microscopía electrónica de barrido	54
3.5.7. Calorimetría diferencial de barrido.....	54
3.6. CARACTERIZACIÓN VISCOELÁSTICA	55
3.6.1. Análisis mecanodinámico	56
3.6.2. Ensayos esfuerzo-deformación.....	58
3.6.3. Microdureza	59
3.6.4. Ensayos de flexión.....	60
3.6.5. Resistencia al impacto Charpy	60
3.6.6. Análisis de fraccionamiento por cristalización	61
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
4.1. POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO UTILIZANDO CATALIZADORES INDIVIDUALES: RAC-ET(IND)₂ZRCL₂ [CAT-A] Y RAC-ME₂SI(2-ME-BENZ[E]IND)₂ZRCL₂ [CAT-B] SOPORTADOS	63
4.1.1. Evaluación de la actividad catalítica	65
4.1.1.1. <i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	66
4.1.1.2. <i>Influencia de la presencia de hidrógeno en la actividad catalítica de sistemas catalíticos metalocénicos soportados</i>	69
4.1.2. Caracterización de los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores individuales.....	70
4.1.2.1. <i>Propiedades moleculares</i>	70
4.1.2.2. <i>Propiedades viscoelásticas</i>	78
4.1.2.3. <i>Propiedades mecánicas</i>	80
4.1.3. Caracterización de los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores individuales en presencia de hidrógeno	83
4.1.3.1. <i>Propiedades moleculares</i>	83
4.2. SÍNTESIS DE POLIPROPILENO BIMODAL MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE DOS SISTEMAS CATALÍTICOS METALOCÉNICOS ISOESPECÍFICOS SOPORTADOS: rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ [CAT-A] y rac-Me₂Si(2-Me-benz[e]Ind)₂ZrCl₂ [CAT-B].....	86
4.2.1. Evaluación de la actividad catalítica	86
4.2.1.1. <i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	87
4.2.2. Caracterización de los polímeros obtenidos a partir de los sistemas binarios	89
4.2.2.1. <i>Propiedades moleculares</i>	89
4.2.2.2. <i>Propiedades viscoelásticas</i>	98
4.2.2.3. <i>Propiedades mecánicas</i>	100
4.3. SÍNTESIS DE POLIPROPILENO BIMODAL MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE DOS SISTEMAS CATALÍTICOS METALOCÉNICOS ISO Y SINDIOESPECÍFICOS SOPORTADOS.....	103
4.3.1 Estudio del catalizador individual Ph ₂ C(Cp)(9-Flu)ZrCl ₂ [CAT-C]	104
4.3.1.1. <i>Evaluación de la actividad catalítica</i>	104
4.3.1.1.1. <i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	104

4.3.1.1.2. <i>Influencia de la presencia de hidrógeno en la actividad catalítica del catalizador sindiotáctico</i>	105
4.3.1.2. <i>Caracterización de los polímeros obtenidos con el catalizador sindiotáctico soportado</i> ...	106
4.3.1.2.1. <i>Propiedades moleculares</i>	106
4.3.1.3. <i>Caracterización de los polímeros obtenidos con los catalizadores individuales en presencia de hidrógeno</i>	112
4.3.1.3.1. <i>Propiedades moleculares</i>	112
4.3.2. <i>Estudio de los polipropilenos obtenidos a partir de los sistemas binarios [CAT-A]-[CAT-C]</i>	114
4.3.2.1. <i>Evaluación de la actividad catalítica</i>	114
4.3.2.1.1. <i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	114
4.3.2.2. <i>Caracterización de los polímeros obtenidos a partir del sistema binario [CAT-A]-[CAT-C]</i>	115
4.3.2.2.1. <i>Propiedades moleculares</i>	115
4.3.2.2.2. <i>Propiedades viscoelásticas</i>	123
4.3.2.2.3. <i>Propiedades mecánicas</i>	126
4.3.3. <i>Estudio de los polipropilenos obtenidos a partir de los sistemas binarios [CAT-B]-[CAT-C]</i>	128
4.3.3.1. <i>Evaluación de la actividad catalítica</i>	128
4.3.3.1.1. <i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	128
4.3.3.1.2. <i>Influencia de la presencia de hidrógeno en la actividad catalítica</i>	129
4.3.3.2. <i>Caracterización de los polímeros obtenidos a partir del sistema binario [CAT-B]-[CAT-C]</i>	130
4.3.3.2.1. <i>Caracterización molecular</i>	130
4.3.3.2.2. <i>Propiedades viscoelásticas</i>	136
4.3.3.2.3. <i>Propiedades mecánicas</i>	139
4.3.3.4. <i>Caracterización de los polímeros obtenidos a partir del sistema [CAT-B]-[CAT-C] en presencia de hidrógeno</i>	140
4.3.3.4.1. <i>Propiedades moleculares</i>	140
4.3.3.4.2. <i>Propiedades viscoelásticas</i>	144
4.3.3.4.3. <i>Propiedades mecánicas</i>	146
4.4. ANÁLISIS DE FRACCIONAMIENTO POR CRISTALIZACIÓN (CRYSTAF) DE POLIPROPILENOS OBTENIDOS CON EL SISTEMA BINARIO [CAT-A]-[CAT-C]	147
4.4.1. <i>Distribución de la tacticidad de los polipropilenos obtenidos</i>	148
4.4.2. <i>Estudio de las fracciones de los polipropilenos obtenidos: Fraccionamiento de polímeros</i>	150
4.4.2.1. <i>Distribución de la tacticidad de las fracciones de los polipropilenos obtenidos</i>	151
5. CONCLUSIONES	157
6. BIBLIOGRAFÍA	160

RESUMEN

1. RESUMEN

El presente trabajo forma parte de la línea de investigación de procesos de polimerización de olefinas y caracterización de polímeros desarrollado en el departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Universidad Rey Juan Carlos. Concretamente, la investigación recogida en esta memoria se enmarcó dentro del proyecto financiado por el ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-04601/PPQ) sobre la “Desarrollo de poliolefinas bimodales mediante nuevos procesos catalíticos heterogéneos”.

Las poliolefinas constituyen una importante familia, siendo el polipropileno uno de los termoplásticos, conocidos como “comodities”, de mayor crecimiento en el mercado a nivel mundial debido principalmente a su versatilidad y su variedad de propiedades.

La estereoselectividad de los catalizadores utilizados durante el proceso de síntesis es de gran importancia en las olefinas, tales como el propileno, ya que el sustituyente genera un centro quiral que conlleva distintas configuraciones espaciales de las cadenas y, por tanto, propiedades físicas diferentes en estos polímeros. El polipropileno isotáctico presenta gran rigidez, poca elasticidad, poca resistencia al impacto y poca resistencia en estado fundido, lo que provoca a su vez la facilidad del procesado del polipropileno isotáctico. Sin embargo, La configuración sindiotáctica presenta una mayor tenacidad y ductilidad, mayor resistencia al desgarro, mayor elasticidad y transparencia, aunque, la procesabilidad y las propiedades barrera son menores. Por todo ello, en la presente investigación se ha abordado el estudio de sistemas catalíticos de diferente tacticidad, concretamente, dos catalizadores iso-específicos ($\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) y un catalizador sindio-específico ($\text{Ph}_2\text{C(Cp)(9-Flu)ZrCl}_2$).

Desde el descubrimiento de Ziegler de la polimerización de etileno con catalizadores de $\text{TiCl}_4/\text{Et}_2\text{AlCl}$ en 1953, seguido poco después por el descubrimiento de Natta de la polimerización estereoselectiva de propileno, la tecnología de los métodos de polimerización se desarrolló rápidamente haciendo posible la obtención de una inmensa variedad de poliolefinas con posibilidades de aplicación muy diversas. A pesar de las ventajas que presentan los catalizadores de Ziegler Natta, los centros activos no tienen una reactividad uniforme, lo que impide la obtención de polímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha. La utilización de catalizadores metalocénicos se centró principalmente en la mejora de la productividad y de la estereoselectividad para poder modificar las propiedades morfológicas, mecánicas, reológicas y ópticas de las poliolefinas. Los metalocenos, gracias a su catálisis con un único tipo de centro

activo, permiten el control del peso molecular, la regio y estereoselectividad, los grupos terminales, la microestructura, la morfología y especialmente la incorporación de comónómeros.

La mayoría de los procesos industriales existentes para la producción de polipropileno trabajan en fase gas o suspensión, por lo que los catalizadores metalocénicos, inherentemente homogéneos, necesitan ser "heterogeneizados" sobre un soporte inerte. De esta manera, se evita el difícil control de la morfología del polímero, elevado ensuciamiento del reactor y la necesidad de utilizar elevadas cantidades de cocatalizador (metilaluminoxano, MAO) para conseguir altas actividades catalíticas. El soporte utilizado para llevar a cabo la heterogeneización de todos catalizadores estudiados en esta memoria fue una Sílice comercial (INEOS Silicas Ltd) con una geometría esférica. Ésta fue sometida previamente a un tratamiento térmico de calcinación en mufla a una temperatura de 400 °C. La heterogeneización ha incrementado considerablemente la complejidad de los sistemas catalizados por metalocenos, ya que implica considerar la influencia por parte del soporte y del método de preparación del catalizador soportado. La ruta seguida para la inmovilización de los sistemas metalocénicos estudiados en esta memoria fue en todos los casos la misma, adición sobre el soporte de una disolución en tolueno del catalizador y metilaluminoxano (MAO). En todos los casos, los polímeros obtenidos presentan un adecuado anclaje del sistema catalítico al soporte evitando que se produzca la polimerización en homogéneo.

La distribución de pesos moleculares de un polímero determina sus propiedades y, por tanto, sus aplicaciones. Los polímeros con una distribución de pesos moleculares unimodal, pueden tener dicha distribución centrada en bajos pesos moleculares, de tal manera que no será un producto con gran resistencia y dureza, pero sí con alto índice de fluidez, es decir, fácilmente procesable; mientras que si la distribución se encuentra centrada en altos pesos moleculares las propiedades serían inversas. Un polímero bimodal resuelve esta problemática. Por este motivo, el objetivo de esta memoria se ha centrado en primer lugar, en la producción de polipropileno con una distribución de pesos moleculares bimodal mediante la combinación de dos sistemas catalíticos metalocénicos iso-específicos. En este caso, su distribución de pesos moleculares se caracteriza por poseer dos campanas claramente diferenciadas, una centrada en bajos y otra en altos pesos moleculares. De esta forma, la distribución con elevados pesos moleculares proporcionó al material polimérico buenas propiedades mecánicas y la distribución de pesos moleculares menores proporcionó una buena procesabilidad. En segundo lugar, se abordó la producción de polipropileno bimodal mediante la combinación de dos sistemas catalíticos de diferente estereoespecificidad: uno de ellos será iso-específico y el otro sindioespecífico. Por una parte, los pesos moleculares de las fracciones de polipropileno isotáctico y sindiotáctico difieren

en al menos un orden de magnitud, el polímero resultante presentará una distribución de pesos moleculares bimodal. Por otra parte, la fracción correspondiente a bajos pesos moleculares es isotáctica y la de altos pesos moleculares, sindiotáctica; la dualidad de las propiedades del polímero obtenido será aún mayor. Por lo tanto, mediante esta estrategia se podrían mejorar ciertas propiedades del polipropileno isotáctico convencional que abrirán nuevas posibilidades de aplicación. La posibilidad de tener en un mismo polipropileno dos fracciones de distinta tacticidad, iso y sindiotáctico, proporcionará al polímero características intermedias de cada una de ellas, por lo que estos tipos de polipropilenos podrán presentar una mayor tenacidad, mayor estabilidad al calor, resistencia al desgarro, tolerancia a las radiaciones, ductilidad y elasticidad gracias a la parte sindiotáctica del mismo, sin que se dé la disminución de las propiedades barrera.

La síntesis de polipropileno bimodal puede llevarse a cabo por diferentes vías. La primera es un proceso en el que se emplean diversos reactores o múltiples etapas en un único reactor, bajo diferentes condiciones de operación y distintos catalizadores. La segunda consiste en la obtención de dicho polímero a partir de una mezcla de polipropilenos en una extrusora. Este método se realiza en dos etapas, es decir, primero se obtienen los polipropilenos a partir de los catalizadores metalocénicos individuales y luego se mezclan ambos polipropilenos en una extrusora. Otra vía es la polimerización en una sola etapa y un reactor, mediante el empleo de sistemas catalíticos binarios, los cuales se han estudiado en el presente proyecto: mezclas físicas y catalizadores híbridos. Las ventajas principales son la disminución de los costes y la mayor facilidad de control del proceso. Una mezcla física se realiza mediante la preparación de dos catalizadores soportados individualmente, para que al mezclarlos en el reactor puedan llevar a cabo la síntesis de los dos tipos de polipropileno. Por otro lado, un sistema catalítico híbrido consiste en la impregnación de dos centros activos sobre un mismo soporte.

Para llevar a cabo las polimerizaciones con los catalizadores previamente heterogeneizados se puso a punto una instalación que opera a 8 bares de presión, encontrándose las condiciones óptimas para una relación molar $Al_{TIBA}/Zr = 136$, $V_{heptano} (L)=1$ y $V_{agitación} (r.p.m)= 600$. Se realizó un análisis del efecto de la temperatura de reacción, llevando a cabo las polimerizaciones a 30, 50 y 70 °C tanto para los catalizadores individuales como para los sistemas binarios (mezclas físicas y catalizadores híbridos) en las proporciones en peso 25-75, 50-50 y 75-25. Además, se ha estudiado el efecto del hidrógeno como agente de transferencia de cadena en la actividad de los catalizadores individuales y de los sistemas binarios, así como en las propiedades de los polipropilenos obtenidos. Los polímeros obtenidos se sometieron, por un lado, a una caracterización molecular a través de técnicas como GPC, ^{13}C -

RMN, difracción de Rayos X y DSC y, por otro lado, a un estudio de propiedades viscoelásticas y mecánicas mediante DMA, ensayos de tracción, flexión, impacto y dureza.

A continuación, se resumen los resultados más relevantes obtenidos:

1.- Polimerización de propileno utilizando catalizadores individuales: $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-A] y $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-B]. Se llevó a cabo la optimización de la cantidad de TIBA (triisobutil aluminio) que debe añadirse al reactor con el fin de alcanzar la actividad máxima de los catalizadores a estudiar. El TIBA reacciona con trazas de humedad y diversas impurezas (fundamentalmente compuestos polares) presentes en el reactor eliminándolas e impidiendo que desactiven el catalizador. Sin embargo, ante un exceso de TIBA, éste puede reducir la actividad catalítica de los catalizadores, ya que el metaloceno tiene vacantes que pueden ser ocupadas por el alquilaluminio. Se concluyó, que ambos catalizadores ísoespecíficos alcanzan el máximo de actividad cuando se emplea 1 mL de TIBA, por lo que se eligió esta cantidad para todas las polimerizaciones llevadas a cabo en esta investigación. Es de destacar que en ausencia de TIBA no se obtuvo polímero para cualquiera de los catalizadores estudiados. Con objeto de saber cómo influye la temperatura de reacción en la actividad se realizaron polimerizaciones a tres temperaturas diferentes (30, 50 y 70 °C) y se observó que [CAT-A] sufre un aumento de actividad hasta 50 °C y luego decrece, mientras que [CAT-B] presenta un aumento constante con la temperatura. Se estudió la influencia de la presencia de hidrógeno en el medio y se concluyó que tiene un efecto positivo en la actividad de ambos catalizadores.

Las propiedades moleculares indican un peso molecular promedio mayor para el polímero [iPP-B] obtenido a partir de [CAT-B] en todo el intervalo de temperaturas estudiado, que difiere en un orden de magnitud respecto del polímero [iPP-A] obtenido a partir de [CAT-A], y un aumento de tacticidad debido a la presencia del grupo metilo en el anillo aromático de su estructura, que le confiere rigidez. En consecuencia, la muestra [iPP-B] presenta mayores temperaturas de fusión y, por lo tanto, una mayor cristalinidad. Para controlar el peso molecular se añadió hidrógeno al medio de reacción, provocando una disminución de un orden de magnitud en el peso molecular de la muestra [iPP-B]. Este hecho hizo que no fuera posible estudiar su comportamiento en los sistemas catalíticos binarios.

Se llevaron a cabo análisis dinamomecánicos que pusieron de manifiesto un ligero aumento del módulo de almacenamiento para la muestra [iPP-B] debido a su mayor tacticidad, mayor cristalinidad y tamaño de cristal. Los ensayos de tracción mostraron una fragilidad importante con rotura de probeta para el polipropileno de menor peso molecular y un comportamiento típico de un polímero semicristalino para la muestra [iPP-B] con un módulo

elástico no relativamente alto y una deformación moderada. Además, debido al aumento de cristalinidad, presentó una mejor resistencia al impacto, a la flexión y un valor ligeramente más elevado de microdureza.

En conclusión, la combinación de ambos catalizadores se consideró adecuada para la obtención de un polipropileno con una distribución bimodal de pesos moleculares, siendo éste uno de los objetivos de la presente investigación. Por tanto, el polipropileno obtenido estará formado por dos fracciones claramente diferenciadas, siendo la fracción de bajo peso molecular correspondiente a [CAT-A] y la de alto peso molecular asociada a [CAT-B].

2. Síntesis de polipropileno bimodal mediante la combinación de sistemas catalíticos metalocénicos isoespecíficos soportados: $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-A] y $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-B]: Fueron preparados dos sistemas binarios: mezclas físicas en el reactor y catalizadores híbridos, ambos sistemas contenían las siguientes proporciones: 25-75, 50-50 y 75-25 de [CAT-A] y [CAT-B], respectivamente. Las actividades que se obtuvieron con las mezclas físicas estaban influenciadas por la actividad de cada catalizador por separado, mientras que, en el caso de los catalizadores híbridos, la actividad dependió de la proporción empleada. Sin embargo, las actividades de los catalizadores híbridos fueron menores debido probablemente a problemas estéricos de los centros activos cuando son anclados en un mismo soporte.

Los resultados de la técnica GPC confirmaron que las distribuciones de peso molecular para los sistemas binarios fueron más anchas y bimodales en la mayoría de los casos. Los polipropilenos obtenidos a partir de mezclas físicas registraron distribuciones de pesos moleculares que están determinadas por el catalizador de la mezcla que tenga mayor actividad. Sin embargo, los catalizadores híbridos también dieron lugar a polipropilenos con distribuciones bimodales que, a diferencia de las mezclas físicas, están determinados por la proporción en la que se encuentren ambas especies activas en el catalizador híbrido.

Los resultados de la técnica DSC mostraron unos valores de cristalinidad para los catalizadores híbridos mayores que los obtenidos a partir de las mezclas físicas. Asimismo, se observó un módulo de almacenamiento más elevado para los polipropilenos procedentes de catalizadores híbridos respecto de los obtenidos con los individuales debido a un mayor número de cristales de mayor tamaño correspondientes a [iPP-B]. El catalizador híbrido en la proporción 25-75, es el único que presenta un comportamiento de “estirado en frío” debido a un mayor número de cadenas largas de [iPP-B] que favorecen los procesos de deformación. El módulo de flexión fue similar al que ofreció la mezcla física, sin embargo, mostraba una mayor resistencia a la flexión.

3. Síntesis de polipropileno bimodal mediante la combinación de dos sistemas catalíticos metalocénicos iso y sindioespecíficos: Se llevó a cabo un estudio previo del catalizador sindioespecífico, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ [CAT-C], con objeto de conocer las diferencias en sus propiedades respecto a los catalizadores isoespecíficos y se observó una tendencia de actividad creciente en función de la temperatura de reacción hasta 50 °C, mayor que para los catalizadores isotácticos estudiados anteriormente, y un descenso de actividad a 70 °C. Cuando el hidrógeno está presente en el medio de reacción la actividad de [CAT-C] también experimentó un efecto positivo.

Los resultados de GPC mostraron un peso molecular promedio del polímero [sPP-C] similar al obtenido a partir de [iPP-B] y, de un orden de magnitud superior respecto a la muestra [iPP-A]. [sPP-C] presentó valores de tacticidad suficientemente altos para que no se evidencien pentadas isotácticas, por lo que es un catalizador altamente regioespecífico. Los valores de cristalinidad que presenta el polímero [sPP-C] son del orden de 25 %, mucho menores que los obtenidos a partir de los polipropilenos isotácticos. Hay que destacar que el peso molecular del polímero [sPP-C] no se vió afectado por la presencia de hidrógeno esta presente en el medio de reacción, se obtienen pesos moleculares del mismo orden de magnitud para el polipropileno sindiotáctico en ausencia del mismo. Este hecho, resultará muy importante a la hora de preparar sistemas binarios a partir de la combinación de catalizadores de diferente tacticidad, facilitando el control del peso molecular y, por tanto, la bimodalidad del polímero. El estudio de las propiedades viscoelásticas evidencian un módulo de almacenamiento, E' , mucho menor para la muestra [sPP-C] al presentar menor cristalinidad y menor tamaño de cristales. Este material presentó una deformación típica de un polímero semicristalino con una deformación algo inferior a la que se obtuvo con [iPP-B]. Además, el módulo y resistencia a la flexión registrado fue menor.

A continuación, se llevó a cabo el estudio de los siguientes sistemas binarios, tanto mezclas físicas como catalizadores híbridos: [CAT-A]-[CAT-C], [CAT-B]-[CAT-C] en presencia de hidrógeno y su posterior comparación con el catalizador híbrido [CAT-B]-[CAT-C]. Todos ellos darán lugar a polipropilenos iso-sindiotácticos con distribución de peso molecular uni y bimodal. Las mezclas se prepararon en proporciones en peso de 25-75, 50-50 y 75-25 de los correspondientes catalizadores individuales [CAT-A], [CAT-B] o [CAT-C].

- La combinación del primer sistema [CAT-A]-[CAT-C] puso de manifiesto la influencia de la actividad de cada catalizador individual en los polipropilenos obtenidos a partir de las mezclas físicas, obteniéndose valores más altos en la proporción 25-75 debido a que [CAT-C] es más activo que [CAT-A] en todo el intervalo de temperaturas estudiado. A su vez, las actividades fueron mayores que las obtenidas a partir de los catalizadores individuales. En el caso de los

catalizadores híbridos, la tendencia de actividad no es clara y podría ser debido a que uno de los catalizadores anclados en el soporte actúa continuamente como scavenger por el consumo de productos de terminación de cadena producidos por el primer catalizador. Los resultados de GPC permitieron confirmar la obtención de polipropilenos con una distribución bimodal en la mayoría de los casos. En el caso de las mezclas físicas se obtuvo una fracción de bajo peso molecular asociada al polímero [iPP-A] de menor proporción de la esperada y una fracción de alto peso molecular asociada al polipropileno [sPP-C] en mayor proporción a temperaturas de reacción inferiores a 70 °C, debido a que [CAT-C] presenta mayor actividad. A 70 °C se observó un comportamiento contrario. En el caso de los catalizadores híbridos la fracción de bajo y alto peso molecular se corresponde con los picos asociados a cada polipropileno preparado en la proporción adecuada. Sin embargo, mediante la deconvolución de estas curvas se evidencia una menor contribución de [CAT-C] de lo que era de esperar. Algo que puede observarse sobre todo en las curvas obtenidas con los catalizadores preparados en la proporción 50-50 a 30 y 70 °C. Este hecho indicó un mayor estereocontrol del catalizador isoespecífico en presencia del sindioespecífico debido a un impedimento estérico en un sitio de coordinación del complejo metalocénico. Los cálculos de pentadas iso y sindiotácticas corroboraron estos hechos. Las cristalinidades y tamaños de cristal obtenidas a partir de los catalizadores híbridos fueron ligeramente mayores que las mezclas físicas, repercutiendo en sus propiedades finales.

En las propiedades viscoelásticas evaluadas para el polímero obtenido con el catalizador preparador en la proporción 25-75, la variación del módulo, E' , puso de manifiesto una mayor rigidez para el catalizador híbrido debido a los cristales de mayor tamaño presentes en él. Ambos sistemas binarios exhiben una deformación típica de un polímero semicristalino, pero es el catalizador híbrido el que presentó un mayor módulo elástico y mayores deformaciones que la mezcla física, incluso es de destacar que se obtuvo una mayor deformación que para la muestra [sPP-C]. De la misma manera, el polipropileno [sPP-C] presentó un módulo muy similar al de la mezcla física, pero en cambio, mostró una mayor resistencia a la flexión.

- La combinación del segundo sistema binario [CAT-B]-[CAT-C] produjo valores de actividad, para ambos sistemas estudiados, que dependen de la actividad de los dos catalizadores empleados por separado. En este caso, los valores obtenidos fueron intermedios o algo superiores que los obtenidos a partir de los catalizadores individuales. Este hecho fue mucho más acusado en el caso de los catalizadores híbridos debido a la menor manipulación del catalizador durante su preparación. Los valores de peso molecular promedio obtenidos para las mezclas fueron mayores incluso que los de los polipropilenos por separado, por lo que podría atribuirse a una posible interacción entre los centros activos de ambos catalizadores. En el caso

del catalizador híbrido estos valores fueron más cercanos a los obtenidos con la muestra [iPP-B] por lo que [CAT-C] se podría estar comportando parcialmente como isoespecífico debido a un impedimento estérico en presencia de [CAT-B]. Los análisis de ^{13}C -RMN confirmaron este hecho. Las cristalinidades obtenidas con el catalizador híbrido fueron claramente mayores que con las mezclas físicas. De este modo, el módulo de almacenamiento obtenido tras realizar un ensayo dinamomecánico del polímero obtenido con el catalizador preparado en la proporción 25-75 reflejó mayores valores, pero intermedios respecto a los polipropilenos individuales y la presencia de la relajación α debido a la presencia de un mayor número de cadenas de [iPP-B]. En cambio, cuando se llevaron a cabo ensayos de tracción el catalizador híbrido rompió antes de alcanzar el punto de fluencia, debido a la mayor cristalinidad que favorece el aumento del módulo, estando éste muy por encima de [iPP-B] por lo que lo hace más rígido y frágil. En cambio, presentó mayor módulo y resistencia a la flexión.

Finalmente se llevó a cabo el estudio del sistema binario [CAT-B]-[CAT-C] en presencia de hidrógeno con el fin de intentar controlar el peso molecular y, en consecuencia, las propiedades finales de los polímeros obtenidos. La actividad catalítica mejoró de forma muy notable tanto en las mezclas físicas como en los catalizadores híbridos. Las curvas de GPC obtenidas en presencia de hidrógeno mostraban, en la mayoría de los casos, dos fracciones de peso molecular diferenciadas. Esto se debió a la sensibilidad de [CAT-B] ante el hidrógeno produciendo cadenas de menor peso molecular. Al mismo tiempo, la cristalinidad es mayor que en ausencia de hidrógeno, debido a un número mayor de cadenas cortas, lo que favorece su empaquetamiento. Sin embargo, en el caso de los sistemas binarios, se obtienen valores intermedios respecto de los polipropilenos individuales.

Finalmente, el estudio de las propiedades finales evaluadas para el polipropileno sintetizado con el catalizador híbrido en la proporción 25-75 a 50 °C en presencia de hidrógeno, mostró un valor de módulo de almacenamiento menor, debido al menor tamaño de cristales y cristalinidad respecto al polímero obtenido sin hidrogeno. Además, es de destacar que cuando el hidrógeno estuvo presente en el medio de reacción, el polipropileno obtenido con el catalizador híbrido fue capaz de sufrir un proceso de “estirado en frío” con formación de cuello, aunque la deformación sólo alcanzó un 81 %. Este valor fue algo menor que el encontrado para mezclas físicas con el mismo sistema binario y en las mismas condiciones. Por último, el polímero obtenido con el catalizador híbrido en presencia de hidrógeno presentó menor módulo y resistencia a la flexión.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. POLÍMEROS

El término polímero engloba una extensa variedad de materiales tanto naturales como sintéticos [1]. Esencialmente están constituidos principalmente por unidades estructurales idénticas y repetitivas, denominadas monómeros [2]. Los polímeros se encuentran entre los materiales más versátiles, pudiéndose comparar favorablemente con otros materiales clásicos dado que ofrecen la combinación de sus excelentes propiedades, junto con ventajas significativas en el peso, procesado y precio.

Actualmente y transcurridos más de cien años desde que se sintetizaran industrialmente por primera vez, los polímeros continúan jugando un papel fundamental como materiales funcionales, estructurales y de aplicaciones muy especiales, satisfaciendo muchas de las necesidades de la sociedad moderna [1].

Por otro lado, la constante innovación en el sector permite explicar que la producción global de plásticos esté en continuo crecimiento desde 2004 con 225 millones de toneladas hasta 311 millones de toneladas en 2014 [3]. Sin embargo, Europa mantiene una producción de plásticos estable desde 2009 con aproximadamente 59 millones de toneladas. Es de destacar que actualmente China es el mayor productor de plásticos seguido de Europa. Su producción ha aumentado de un 21 % en 2006 a un 26 % en 2014, mientras que en Europa la producción sufrió sólo un incremento de un 3% durante el mismo periodo. Un análisis del consumo de plásticos muestra que dos terceras partes del plástico demandado en Europa están concentrados en cinco países; Francia (9.6 %), Alemania (24,9 %), Italia (14,3%), Inglaterra (7,7 %) y España (7,4 %).

Dentro de los polímeros, las poliolefinas constituyen una importante familia de materiales, obtenidos a partir de monómeros de α -olefina, en la cual el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) son ampliamente los más utilizados en la industria por sus características: bajo coste, buena resistencia mecánica, eléctrica y química, buenas propiedades ópticas, facilidad de procesado y reciclado, alcanzando una cuota de producción mundial superior al 65 % del total de las poliolefinas [4]. Las poliolefinas son comercialmente producidas usando iniciadores de radicales libres, catalizadores de tipo Philips, catalizadores Ziegler-Natta y empleando catalizadores metallocenos [5].

En la Figura 2.1 se puede observar la producción de las poliolefinas y en particular la evolución del polietileno (PE) y polipropileno (PP) en Europa en 2014 [3]. Es de destacar entre ellos el polipropileno, el cual, debido a que, además, es objeto de la presente investigación, se

describirá a continuación con más detalle. La clave de este éxito es la estrecha integración entre catalizadores, procesos de producción y productos, de ahí que los grandes cambios en el crecimiento de estos materiales hayan ocurrido tras la consecución de importantes avances científicos y tecnológicos, como son el descubrimiento y aplicación de los catalizadores Ziegler-Natta (Z-N) a mediados de los años 50, por los que sus descubridores obtuvieron el premio Nobel en 1963 [6,7]. La previsión de expansión en los próximos 10 años para el polipropileno augura un incremento del 8 % en la India, y un 6 % en Asia y China. Sin embargo, en Europa, Norteamérica y Japón el supuesto crecimiento es menor, ya que el uso del polipropileno se encuentra ya implementado en los diversos sectores comerciales. Además, han de tenerse en consideración las políticas de reciclaje puestas en marcha en Europa, Norteamérica y Japón desde hace años [3].

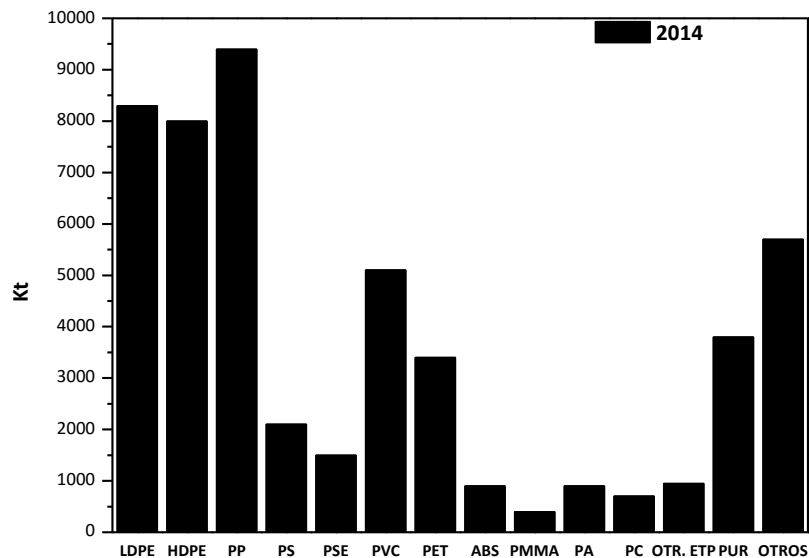


Figura 2.1. Producción de termoplásticos en Europa en 2014 [3].

2.2. POLIPROPILENO

El polipropileno es un polímero termoplástico semicristalino. Se trata de un hidrocarburo lineal de alto peso molecular. Se obtiene mediante la polimerización de propileno en presencia de un catalizador estéreoespecífico. Se caracteriza por la repetición de un grupo α -vinílico, con un grupo metilo unido a la cadena de átomos de carbono (Figura 2.2).

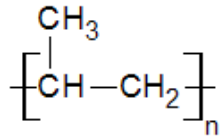


Figura 2.2. Estructura del polipropileno.

La primera síntesis de este material se remonta a 1869 cuando Berthelot obtuvo, a partir de la reacción de propileno con ácido sulfúrico, un aceite viscoso a temperatura ambiente, carente de propiedades interesantes para el caso de las aplicaciones industriales. Los primeros pasos hacia el control de la polimerización de poliolefinas, fueron dados por Karl Ziegler y sus colaboradores en 1953, seguido poco después por el profesor Natta, en 1954, quién extendió los descubrimientos de Ziegler a la polimerización estereoselectiva de propileno, estableciendo que se podía obtener un polímero que presentaba fracciones cristalinas y amorfas [8]. A partir de estos descubrimientos, la tecnología de los métodos de polimerización se ha desarrollado rápidamente haciendo posible la obtención de una inmensa variedad de poliolefinas con posibilidades de aplicación muy diversas.

El polipropileno (PP) es uno de los termoplásticos con mayor crecimiento en el mercado, dentro de los polímeros conocidos como “commodities”, ya que con una producción superior a la del polietileno, actualmente es el polímero de mayor consumo en todo el mundo desde su introducción comercial en 1957 por la empresa Montecatini, y ha proporcionado uno de los mejores ejemplos de la respuesta del mercado a la introducción de una nueva tecnología. La razón más contundente es, sin ninguna duda, su versatilidad y los distintos tipos (grados), que le han permitido introducirse en toda clase de nuevas aplicaciones, tanto si se requiere un producto barato como si se trata de un uso más sofisticado. Aproximadamente un 50 % de todo el propileno producido se consume en el proceso de formación de polipropileno. La demanda total de propilenos metalocénicos para el 2014 se estimó en 9500 Ktoneladas [3].

La buena acogida que ha tenido ha estado directamente relacionada con sus buenas propiedades físicas y la competitividad de sus procesos de producción. Entre sus propiedades cabe destacar las siguientes [9]:

- Es uno de los materiales más ligeros, con una baja densidad (0,9 g/cm³), por lo que cualquier artículo fabricado con polipropileno requiere menos peso de material que con otros polímeros.

- Alta dureza y resistencia a la abrasión, alta rigidez y buena resistencia al calor.

- Excelente resistencia química, buena versatilidad.

-Su temperatura de transición vítrea es 0 °C lo que le convierte en un material quebradizo a bajas temperaturas.

Con polipropileno pueden fabricarse desde parachoques para su aplicación en la industria del automóvil hasta el recubrimiento interno de los pañales de bebés, pasando por fibras, películas, cajas, envases, juguetes, equipamiento médico, etc. Concretamente, el uso de polipropileno en la industria del envasado y embalaje ha aumentado considerablemente en los últimos años, ya que ofrece una serie de ventajas sobre otros materiales tradicionales, por su apariencia, bajo coste, facilidad de procesado, flexibilidad, buenas propiedades físicas y bajo peso, a lo que hay que añadir otras, como puede ser su transparencia, que permite ver el producto envasado; además, puede estar en contacto con los alimentos sin modificar su sabor; y un detalle muy importante en la vida actual es que los envases de PP posibilitan el calentamiento de los alimentos en microondas y su congelación sin tener que retirarlos del envase. Las técnicas de transformación industriales se dividen en dos grupos: extrusión e inyección. La eficiencia de los procesos de extrusión e inyección viene determinada por la capacidad del plástico para fundirse y adoptar posteriormente una estructura rígida logrando ser manipulado rápidamente.

El mantenimiento de una forma determinada se consigue con un sistema de retirada de calor adecuado, siempre teniendo en cuenta que cuanto más calor se necesite aportar para fundir el polímero, más calor habrá que retirar, lo que implica mayor complejidad de los equipos, mayor consumo de energía y consecuentemente un aumento en los costes. Atendiendo a los procesos de transformación, las características del polímero a tener en cuenta para que el procesado sea lo más rápido y sencillo posible son las siguientes:

- La temperatura de fusión debe ser la adecuada para que no se produzcan acumulaciones en la entrada a los equipos si es demasiado baja, o para que el coste de los sistemas de aporte y retirada de calor no sea excesivo si la temperatura es muy alta.

- La estabilidad térmica del polímero es un parámetro imprescindible en el caso de la extrusión, ya que si el polímero permanece demasiado tiempo dentro del cilindro no debería degradarse.

- La viscosidad del polímero fundido es importante en cuanto al requerimiento energético en el procesado, estrechamente relacionada con el peso molecular.

- La facilidad de las cadenas para cristalizar y formar estructuras rígidas es importante para el manejo del material.

La estereoselectividad de los catalizadores utilizados durante el proceso sintético es de gran importancia en las olefinas, ya que el sustituyente genera un centro quiral que conlleva distintas configuraciones espaciales de las cadenas y, por tanto, propiedades físicas diferentes

en estos polímeros. En el caso del polipropileno, en el que el grupo lateral es un CH₃, la posición en la que se encuentre el grupo sustituyente en el polímero final, genera una estructura del polímero:

-Polipropileno isotáctico (iPP): Cada unidad de monómero se dispone de manera regular, con los grupos metilos dispuestos siempre al mismo lado de la cadena (Figura 2.3), por lo que las cadenas macromoleculares son capaces de cristalizar. Este factor determina las propiedades mecánicas características de ese material, como son: tenacidad, resistencia, rigidez y resistencia al impacto.

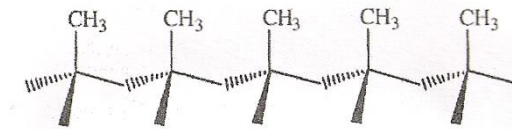


Figura 2.3. Estructura del polipropileno isotáctico.

-Polipropileno atáctico (aPP): Los grupos metilos se disponen de manera totalmente al azar a uno u otro lado de la cadena (Figura 2.4) dando lugar a un polímero totalmente amorfo, cuyas aplicaciones comerciales están en el campo de la modificación de asfaltos, impermeabilizantes y adhesivos.

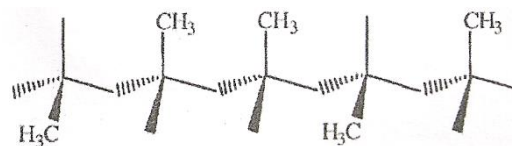


Figura 2.4. Estructura del polipropileno atáctico.

-Polipropileno sindiotáctico (sPP): La posición de los metilos va cambiando a uno y otro lado de la cadena, de manera alternante y regular que se repite a lo largo de la cadena (Figura 2.5). Debido a su peculiar estructura, presenta menor cristalinidad que el polipropileno isotáctico, por lo que tiene menor rigidez, pero mayor resistencia al impacto y transparencia.

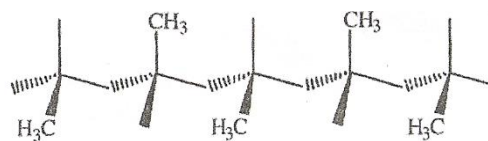


Figura 2.5. Estructura del polipropileno sindiotáctico.

El polipropileno isotáctico es el más importante de los tres desde el punto de vista comercial, debido a su bajo coste y la posibilidad de que sea modificado para ser utilizado en diferentes aplicaciones. Muchas propiedades mecánicas y de procesabilidad del propileno están altamente determinadas por el nivel de isotacticidad y por su cristalinidad [8].

Así, si el polímero es isotáctico (iPP) o sindiotáctico (sPP) se genera una estructura ordenada con capacidad de cristalización; en el caso del iPP la estructura espacial es una hélice denominada $h_{3,1}$, en la que los grupos metilo, debido a su volumen, están obligados a adoptar posiciones espaciales girados 120° respecto al anterior, es decir, intervienen tres unidades de monómero por cada vuelta de hélice (Figura 2.6).

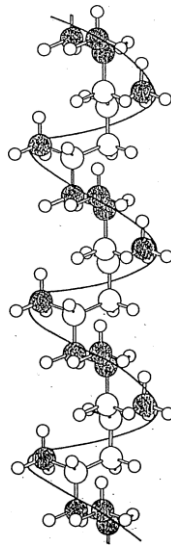


Figura 2.6. Conformación helicoidal 3_1 del iPP [10].

El principal efecto de la forma helicoidal de las cadenas es que entre las moléculas hay muchos huecos libres, ya que el volumen de los grupos metilo impide un mayor empaquetamiento. Esto se traduce en dos propiedades características del iPP, por un lado, su baja densidad y por otro la facilidad con la que los huecos pueden ser ocupados por partículas ajenas (como pueden ser cargas inorgánicas) del tamaño adecuado, que no rompan su estructura cristalina y que mejoren alguna de sus propiedades. En cuanto al sPP, también cristaliza formando una hélice cuya estructura ha sido exhaustivamente estudiada, describiéndose un comportamiento polimórfico muy complejo [11-13], con cuatro estructuras cristalinas diferentes [14-17] además de una mesomórfica [18, 19] (Figura 2.7). La estructura más estable, forma I, y la metaestable, forma II, están caracterizadas por una hélice denominada $s(2/1)_2$, empaquetadas en una celdilla ortorrómbica [14, 15, 17, 20]. Por otro lado, las formas III y IV presentan hélice de tipo trans-planar [18] y $(T_6G_2T_2G_6)_n$ [21], respectivamente.

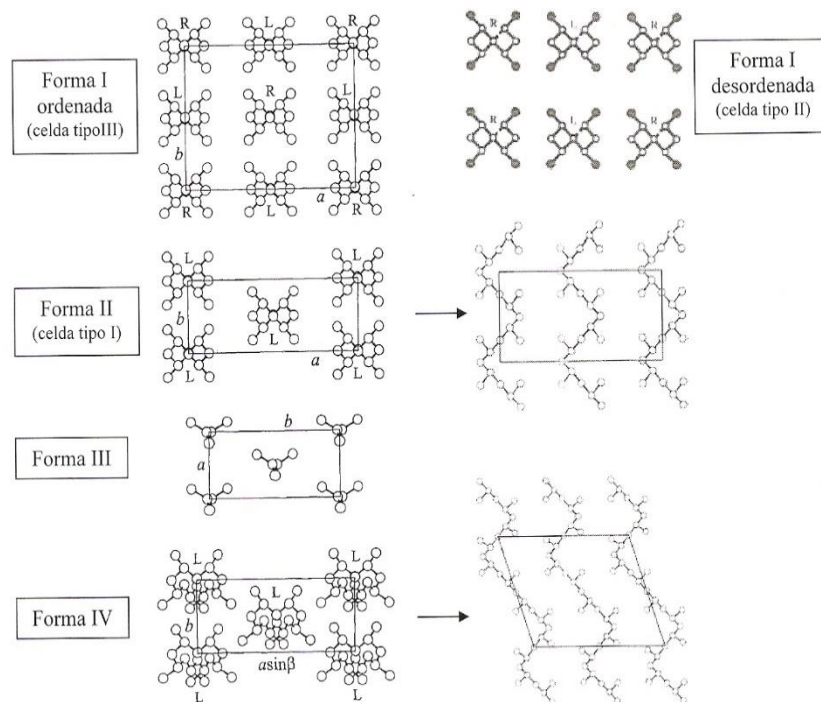


Figura 2.7. Diferentes estructuras cristalinas del sPP [14-17].

El grado de cristalinidad está relacionado con la tacticidad de la cadena [22]. La tacticidad se define como la disposición de los sustituyentes laterales a lo largo de la cadena polimérica. Los polipropilenos iso y sindiotácticos presentan un ordenamiento de las ramas laterales regular, por lo que resulta fácil el empaquetamiento en forma de cristales y fibras. Pero si no existe ordenamiento, como es el caso del polipropileno atáctico, el empaquetamiento es más complicado y el material es totalmente amorfo. La aplicación final viene fundamentalmente condicionada por el índice de fluidez, el cual sirve para medir la procesabilidad del polímero, lo que a su vez depende de la posición adquirida por el grupo metilo con respecto al resto de la cadena o tacticidad.

En un espectro de ^{13}C -RMN los núcleos de CH_3 del polipropileno resuenan en la zona de campos altos (19-22 ppm) y son los más sensibles al efecto de apantallamiento "γ-gauche". Este efecto, permite correlacionar la disposición de los grupos metilo y la microestructura del núcleo de carbono [23]. Por esta razón, los CH_3 aparecen claramente resueltos en función de su configuración estereoquímica que, en el nivel más local corresponde a triadas isotácticas, heterotácticas y sindiotácticas. Éstas son las secuencias configuracionalmente diferentes más cortas en las que un grupo CH o CH_3 se pueden encontrar (Figura 2.8). Cada una de ellas se encuentra a su vez en una estructura fina de pentadas.

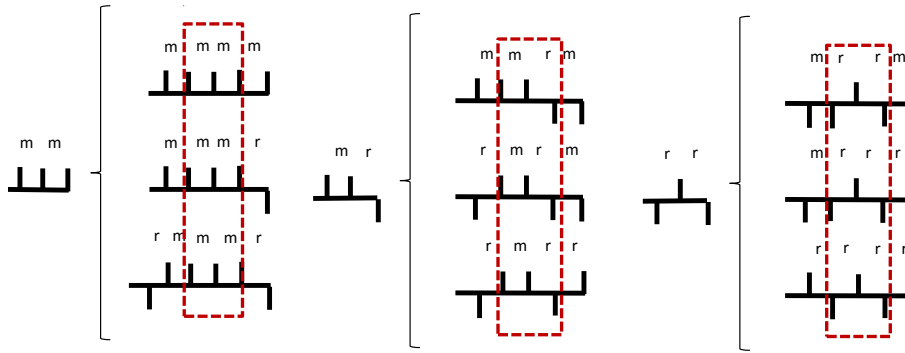
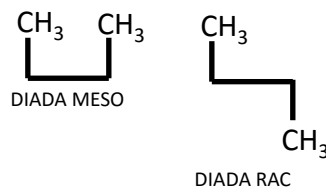
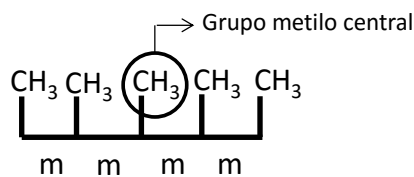


Figura 2.8. Triadas y pentadas en el iPP [23].

Para la determinación de la tacticidad del polipropileno es necesario fijar el entorno de un grupo metilo central y especificar si el estudio se realiza respecto a triadas o a pentadas (el metilo central rodeado de otros dos u otros cuatro metilos respectivamente). Para facilitar la interpretación, se emplea una nomenclatura especial fijada por Bovey [24], que para las diadas resulta ser:



Si el polipropileno fuese isotáctico ideal vendría representado por el siguiente esquema:



La señal correspondiente a esta pentada se encuentra en el espectro a un desplazamiento de 21,8 ppm, tal y como se presenta en la Figura 2.9 donde se representan las bandas correspondientes a los distintos grupos constituyentes del polipropileno (CH_3 , CH_2 y CH) a nivel de pentadas.

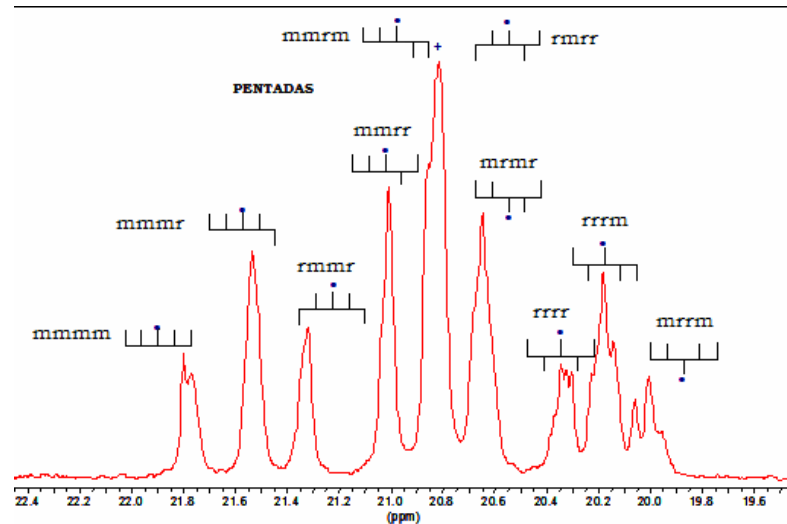


Figura 2.9. Espectro de RMN de ^{13}C característico del polipropileno.

El monómero durante el proceso de polimerización puede seguir una secuencia regioregular de inserción (inserción primaria 1,2 ó cabeza-cola) o, en cambio, puede mantener una secuencia no regioregular produciendo regiodefectos en la cadena del polímero, como consecuencia de las inserciones 2,1. La concentración de estos regiodefectos se calcula a partir de las señales correspondientes a las configuraciones: eritro (inserción 2,1-meso) y treo (inserción 2,1-racémico) (Tabla 2.1). Las señales de CH_3 correspondientes a regiodefectos se pueden detectar sin solapamiento alguno a campos aún más altos (14-17 ppm). La importancia de estos regiorrores a lo largo de la cadena implica que presenten temperaturas de fusión inferiores a las esperadas para estos materiales [25].

Tabla 2.1. Tipos de regiorrores en función de la inserción de los monómeros de propileno.

Diastereoisómero	Inserción 1,2-		Inserción 2,1-	
	cabeza-cola	cabeza-cabeza	cola-cola	
eritro -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
treo -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	

2.2.1. Procesos industriales para la producción de polipropileno

Existen diversos procesos comerciales de obtención de polipropileno que se pueden clasificar en función del medio de reacción y de la temperatura de operación. Estos procesos pueden ser en solución, suspensión y fase gas.

- Procesos en solución: Son procesos que están prácticamente en desuso. Son aquellos en los que la polimerización tiene lugar en el seno de un disolvente hidrocarbonado a una temperatura superior al punto de fusión del polímero. El polímero obtenido se encuentra fundido y disuelto en el hidrocarburo. Al finalizar la reacción, el catalizador se separa por filtración mientras que el disolvente y el monómero se recuperan por evaporación [26].

En la Figura 2.10 se muestra un proceso de polimerización en solución denominado proceso Eastman. Los componentes catalíticos, monómeros y disolvente son continuamente alimentados al reactor de polimerización. El monómero que no reacciona se elimina por despresurización de la solución y es recirculado. Se añade el disolvente adicional para reducir la viscosidad de la disolución, facilitando la eliminación de residuos catalíticos por filtración. La solución se concentra en una serie de evaporadores [22].

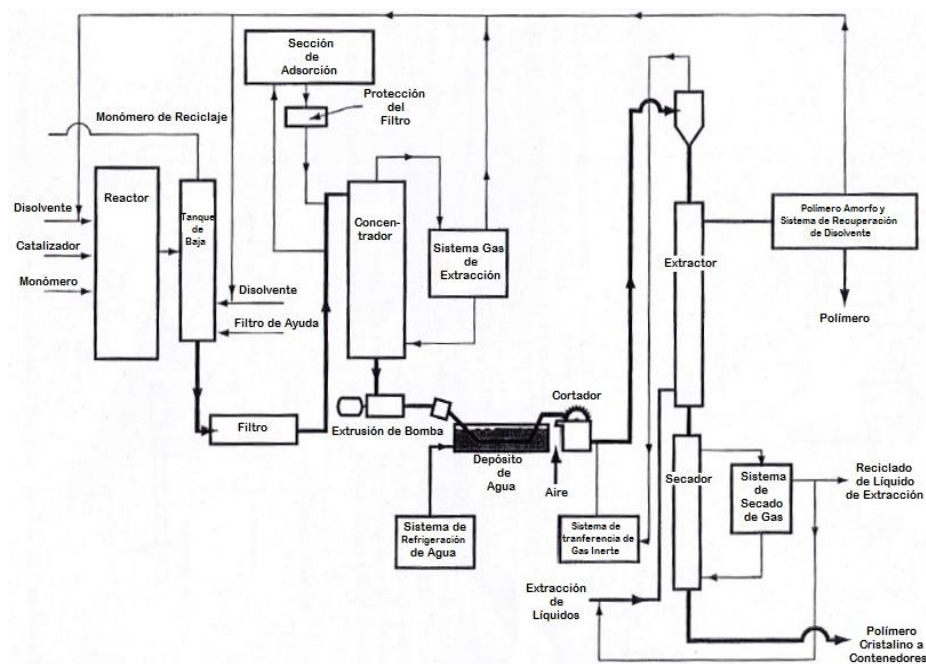


Figura 2.10. Esquema del proceso Eastman de fabricación de polipropileno [22].

- Procesos en suspensión ("slurry"): Se caracterizan por ser uno de los procesos más utilizados a escala industrial. La reacción tiene lugar en un hidrocarburo líquido, donde el polipropileno es esencialmente insoluble, y la temperatura es inferior al punto de fusión del polímero. Dentro de este tipo de procesos existen amplias diferencias atendiendo a la

configuración del reactor y al tipo de disolvente utilizado, lo que afecta a las características de operación y al rango de productos que se pueden fabricar [26]. En la figura 2.11 se muestra un esquema del proceso Montecatini de polimerización en suspensión.

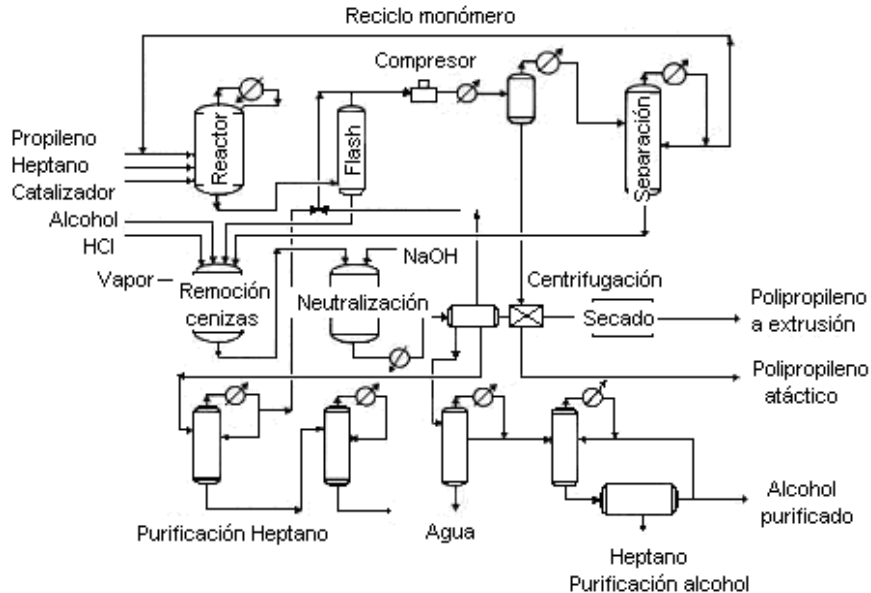


Figura 2.11. Proceso Montecatini para polimerización “slurry” de polipropileno [28].

En el proceso Montecatini, se distinguen las siguientes etapas: preparación del catalizador, polimerización, recuperación de monómero y disolvente, eliminación de residuos de catalizador, eliminación de polipropileno atáctico y de bajo peso molecular, secado del producto, adición de modificadores y extrusión del polímero.

El sistema catalítico consiste en $TiCl_3$ con monoclorodietilaluminio, $Al(C_2H_5)_2Cl$, en solución en heptano. El $TiCl_3$ se prepara primero por reducción de tetracloruro de titanio con trietilaluminio en un reactor tanque agitado de acero inoxidable y luego se introduce al reactor de polimerización. La corriente de salida se introduce en un “flash” para posteriormente entrar en un tren de destilación complejo capaz de recuperar el monómero para reciclo y para separar el polipropileno atáctico del isotáctico que será llevado a extrusión. El proceso de polimerización es continuo y se utiliza hidrógeno para reducir el peso molecular [29].

- Procesos en fase gas: Son procesos en lecho fluidizado que se llevan a cabo en ausencia de disolvente. El propileno gas entra en contacto con el catalizador sólido, íntimamente disperso en el polvo seco del polímero. En la Figura 2.12 se muestra el primer proceso comercial de polimerización de polipropileno en fase gas, desarrollado por BASF (Novolen) a finales de los años 60 [26], que opera a presiones por encima de 20 bar y temperaturas de 70 a 90 °C.

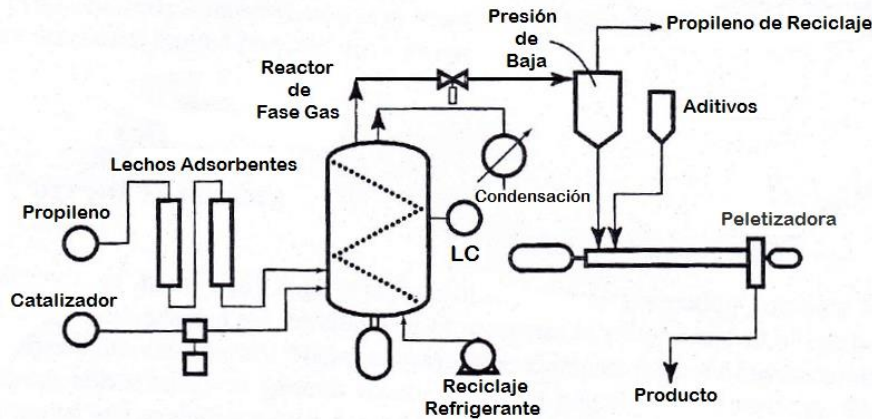


Figura 2.12. Esquema del proceso Novolen de fabricación de polipropileno [22].

Todos estos procesos han ido evolucionando con el tiempo, influenciados por los avances tecnológicos sucedidos en los sistemas catalíticos empleados, coexistiendo en la actualidad unidades industriales en operación que utilizan las más modernas tecnologías con procesos antiguos. Desde mediados de los 80, toda unidad instalada para la producción de polipropileno ha utilizado catalizadores de alto rendimiento y capaces de producir polímero altamente estereoespecífico. Esto permite eliminar el polímero atáctico y además excluye el uso de un disolvente inerte al utilizar el propio monómero, en fase líquida o gas, como medio de reacción. Los procesos empleados por las compañías productoras y por los principales líderes tecnológicos del sector son: Montell (proceso Spheripol), UnionCarbide (Unipol), Basf (Novolen) y Mitsui (Hypol) [26].

2.2.2. Catalizadores para la producción de polipropileno

Los catalizadores representan actualmente la clave de los procesos de polimerización, no sólo por el control que ejercen sobre las propiedades del polímero, sino también desde el punto de vista de la reducción del coste económico de un proceso. Los catalizadores de polimerización deben cumplir una serie de requisitos básicos:

- Presentar elevada actividad de polimerización.
- Permitir una buena incorporación del comonómero.
- Poseer una adecuada resistencia mecánica.
- Generar polímeros con buena morfología y densidad adecuada, con una estrecha distribución de tamaños de partícula y de pesos moleculares, lo cual se puede conseguir a partir de catalizadores de centro único.
- Ser poco sensibles a los “venenos”.
- Bajo coste.

La polimerización del propileno se lleva a cabo mediante el empleo de dos grandes tipos de catalizadores, como son los catalizadores Ziegler-Natta (catalizadores de múltiples tipos de centros activos) y, más recientemente, los catalizadores metallocenos (catalizadores de centro activo único), los cuales han supuesto un avance en la obtención de polímeros, debido a que estos catalizadores permiten obtener polipropileno con tacticidades muy específicas, entre otras características.

2.2.2.1. Catalizadores Ziegler-Natta

Este tipo de catalizadores fueron descubiertos y descritos por primera vez por el químico alemán Karl Ziegler, quien en 1955 observó que ciertas combinaciones de compuestos organometálicos eran capaces de polimerizar etileno a bajas presiones y que además el polietileno obtenido era un polímero lineal. Giulio Natta, en Italia, utilizó estos catalizadores para la polimerización de propileno obteniendo estructuras isotácticas cristalizables. Hecho que hasta la fecha no había sido posible en el caso del propileno, y que el etileno sólo era posible mediante polimerizaciones vía radical a altas presiones, obteniendo estructuras ramificadas (polietileno de baja densidad). Por ello, Ziegler y Natta recibieron el Premio Nobel de Química en 1963.

Los catalizadores Ziegler-Natta han evolucionado considerablemente desde su descubrimiento en los años 50. Estos catalizadores han sido usados en formas homogéneas, heterogéneas y coloidales para sintetizar varios tipos de polímeros y copolímeros [30].

Este tipo de catalizadores son el resultado de la combinación de un compuesto de un metal de transición, generalmente en forma de haluro, de los grupos IV a VIII, tales como el titanio, vanadio, zirconio, etc., denominado catalizador, con un activador organometálico, que suele ser un alquilo (destaca el trialquilaluminio), un arilo o un hidruro metálico de los grupos I a IV, denominado cocatalizador. Un ejemplo de cómo se activan estos catalizadores se muestra en la Figura 2.13.

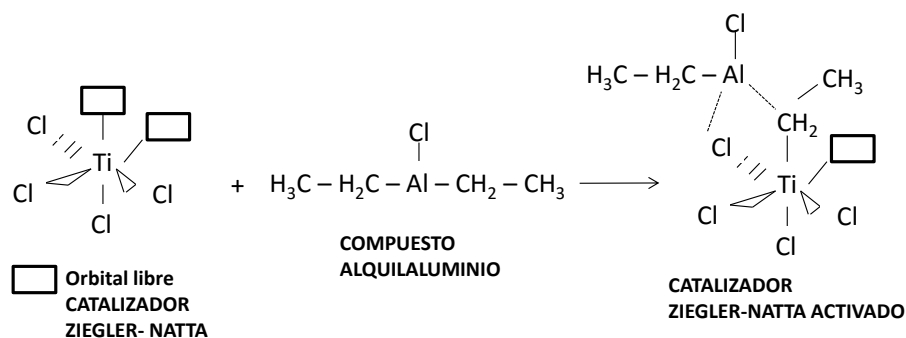


Figura 2.13. Activación de un catalizador Ziegler-Natta.

La estructura del TiCl_4 presenta dos orbitales libres en los cuales pueden insertarse otras estructuras. En este caso concreto, el compuesto alquilaluminio empleado como cocatalizador se une al TiCl_4 a través de uno de esos orbitales, dejando el otro orbital libre para el acceso del monómero correspondiente [30].

Sin embargo, no todas las combinaciones son igualmente eficientes. Para el uso industrial, muy utilizados en los procesos de polimerización en fase gas, los catalizadores Ziegler-Natta están formados por sales de titanio y alquilo de aluminio. Una característica importante de este tipo de catalizadores es la existencia de diferentes tipos de centros activos, dando como resultado polímeros con una distribución de pesos moleculares ancha y poco uniforme, lo que se refleja en un mayor índice de polidispersidad [30, 31] afectando, en consecuencia, a las propiedades del polímero [32-36]. Esto provoca una insuficiente estabilidad catalítica y, por tanto, difícil control estereoespecífico.

Estos catalizadores se han clasificado basándose en la solubilidad del compuesto del metal de transición en el medio de polimerización [37], siendo utilizados en forma homogénea (donde los compuestos de metales de transición y todos los productos resultantes de su interacción con cocatalizadores organometálicos, incluyendo los centros activos de la reacción de polimerización, son solubles en el medio de reacción), pseudo-homogénea (los compuestos de metales de transición de partida son solubles en el medio de reacción pero interaccionan con cocatalizadores organometálicos con la formación de productos insolubles) y heterogénea (tanto el compuesto de partida como los productos resultantes de su interacción con el cocatalizador son insolubles en el medio de reacción). Este último tipo incluye los catalizadores más importantes empleados en la industria para sintetizar varios tipos de polímeros y copolímeros de α -olefinas [30].

Estos catalizadores permiten la producción de polipropilenos de alta isotacticidad y polipropileno sindiotáctico. Sin embargo, la utilización de estos catalizadores presenta algunos inconvenientes, entre los que cabe destacar la insuficiente estabilidad catalítica y el difícil control estereoquímico. Por este motivo, no son tan utilizados como los metallocenos [8] que se describen a continuación.

2.2.2.2. Catalizadores metallocénicos

En un intento de resolver estos inconvenientes de los catalizadores Z-N, durante los años 80 se desarrolló una nueva familia de catalizadores denominada metallocénicos, formados por metales de transición junto con derivados de aluminio (como el trialquilaluminio o el cloruro de dietil aluminio) para la polimerización de olefinas [38,39].

El impulso inicial en el desarrollo de los catalizadores metallocenos se debe a Kaminsky y Sinn [40-46], que descubrieron cómo la hidrólisis controlada del trimetilaluminio produce un ácido de Lewis denominado metilaluminoxano (MAO) que, junto al catalizador, genera un sistema catalítico de 10 a 100 veces más activo que los tradicionales.

Estos catalizadores también se denominan catalizadores de centro activo único y su aparición supuso una gran revolución en la producción de poliolefinas.

La característica fundamental, y que les diferencia de otros tipos de catalizadores, es la de proporcionar una distribución estrecha de pesos moleculares [47]. Existe una diferente estructura molecular de las resinas formadas con catalizadores metallocénicos y con Ziegler-Natta. Mientras que el polipropileno convencional (Ziegler-Natta) está compuesto por dos tipos de cadenas macromoleculares, una de elevada esterorregularidad y otra de elevada atacticidad, los polipropilenos metallocénicos poseen cadenas moleculares de un único tipo [1].

El comportamiento de un catalizador metallocénico en lo que se refiere a la actividad catalítica, peso molecular y esterorregularidad del polímero resultante presenta sensibilidad a la geometría del centro catalítico y, por tanto, a la composición química del metalloceno.

Las principales características de estos catalizadores y, por lo tanto, ventajas en comparación con los sistemas convencionales son las siguientes:

- Elevada actividad.
- Presentan un tipo de centro activo metálico único que permite un mejor control de las ramificaciones y 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 la Figura 2.14; en general, se obtienen cadenas de distintas longitudes que conducen a una distribución ancha de pesos moleculares.

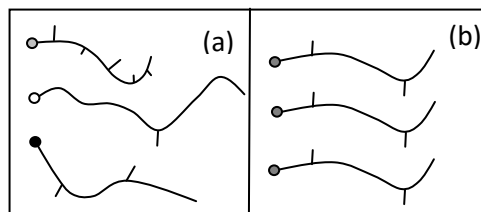


Figura 2.14. Polímero obtenido con catalizador a) Ziegler-Natta y b) metallocénico.

- Control de la esterorregularidad por la quiralidad del único centro activo que poseen [1, 48, 49].

Por último, teniendo en cuenta la relevancia de este tipo de catalizadores en la presente investigación, se describirán detalladamente en el siguiente apartado.

2.3. CATALIZADORES METALOCÉNICOS

El descubrimiento de Fisher y algunos colaboradores durante la década de los 50 sobre el bis(ciclopentadienil)hierro o ferroceno [50] (Figura 2.15) y la interpretación de la estructura de compuestos metalocénicos se consideran uno de los mayores avances en la historia de la química organometálica, pese a no conseguir en principio tener repercusiones a gran escala en el ámbito industrial. Debido a sus contribuciones en este campo Wilkinson [51] y Fischer [52] recibieron en 1973 el premio Nobel.

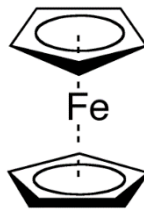


Figura 2.15. Estructura del ferroceno.

El empleo de estos catalizadores metalocénicos generó a finales del siglo XX una serie de nuevos materiales, no obtenidos hasta ese momento, fundamentalmente basados en la polimerización de olefinas [1].

Mediante la palabra metaloceno se designa a un tipo de estructura en la cual un metal de transición, 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 anillos aromáticos (tipo ciclopentadieno (Cp) y derivados como indenilos y fluórenilos), que pueden ser independientes o estar unidos por algún tipo de átomo puente (A, generalmente carbono o silicio) como se muestra en la Figura 2.16.

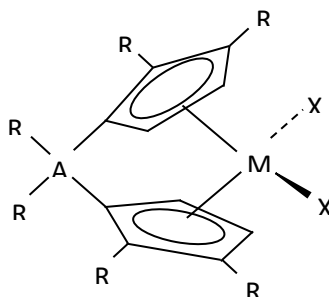


Figura 2.16. Esquema general de un metaloceno.

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 metallocenos, cada uno de ellos con comportamientos diferentes en la polimerización de una gran variedad de monómeros. Los ligandos que aparecen con mayor frecuencia son los ciclopentadienilos, ciclopentadienilos alquilados como el pentametilciclopentadienilo (CH_3Cp^- ó Cp), indenilo (C_9H_7^- ó ind) y fluorenilo ($\text{C}_{13}\text{H}_9^-$ ó Flu), con estructuras tales como las que se muestran en la Figura 2.17. Los átomos de carbono de los ligandos Cp pueden a su vez tener hidrógenos u otros sustituyentes como alquilo, arilo o grupos silil, dotándoles de una gran versatilidad estérica y electrónica al variarse no sólo el tamaño y la forma de los ligandos Cp, sino también las distancias Cp-Metal-Cp y sus ángulos [53].

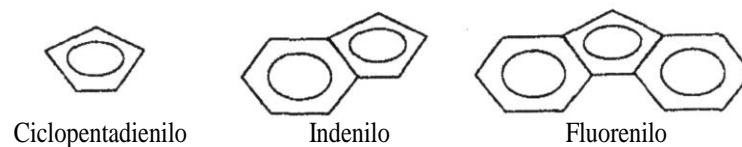


Figura 2.17. Ligandos más comunes en los metallocenos.

El mecanismo propuesto para la polimerización se basa, a grandes rasgos, en la formación de un centro activo a través de la reacción entre el catalizador y el cocatalizador, posterior crecimiento de la cadena por complejación e inserción de unidades de monómero y, finalmente, terminación de la polimerización por diversos mecanismos como la transferencia de cadena (al monómero, al cocatalizador y/o al hidrógeno) y, especialmente, las reacciones de eliminación de hidrógeno que interrumpen el crecimiento de la cadena. Estas reacciones de terminación condicionan el peso molecular del polímero. La contribución de cada uno de estos procesos a la terminación del crecimiento de la cadena depende de la naturaleza del metalloceno, la cual depende a su vez de factores estructurales y electrónicos, del aluminoxano y de las condiciones de reacción.

Para la síntesis de catalizadores metallocénicos estereoespecíficos para la polimerización de propileno, es necesario obtener precursores simétricos C_2 (eje binario de simetría), los cuales, dan lugar a centros catalíticos quirales que estereoselectivamente conforman una polimerización isoespecífica; y precursores simétricos C_s (plano de simetría) para un catalizador de polimerización sindioespecífica. Los precursores asimétricos, con simetría C_{2v} (eje binario y plano de simetría), se pueden utilizar para sintetizar catalizadores metallocénicos que producen polipropileno atáctico (Figura 2.18) [54, 55].

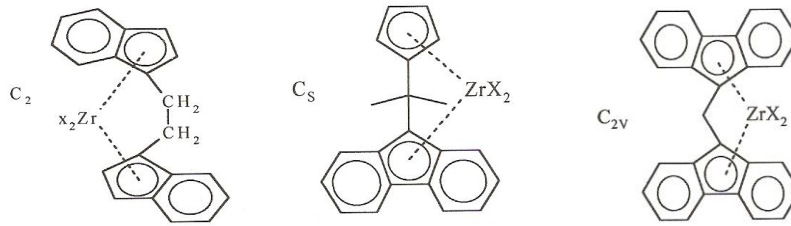


Figura 2.18. Diferentes simetrías para metallocenos.

Un puente entre los dos anillos del metalloceno confiere estereo – rigidez al complejo, evitando la rotación de los anillos sobre sus ejes de coordinación. El ordenamiento espacial de la forma isomérica racémica quiral favorece la coordinación de las moléculas de propileno de tal forma que se producen cadenas isotácticas principalmente. Para la forma *meso*, ambas orientaciones del monómero están igualmente favorecidas y, por lo tanto, sólo se forman cadenas atácticas.

Se supone que los centros activos pueden existir en dos estados diferentes, uno estereoespecífico y el otro no estereoespecífico; debido a que pueden cambiar de estado durante el tiempo de vida de una molécula creciente de polímero, la cadena polimérica consiste en bloques alternativos de polipropileno atáctico e isotáctico [54].

Dependiendo de la simetría del catalizador empleado se pueden diferenciar diferentes mecanismos de polimerización:

- Mecanismo de polimerización con un catalizador iso-específico, el cual, presenta un eje de simetría lo que le permite la fácil inserción del monómero en una misma posición de la cadena polimérica. Si el propileno se aproxima por la derecha, el metilo estará orientado hacia arriba, mientras que, si lo hace por la izquierda, estará orientado hacia abajo.
- Mecanismo de polimerización con un catalizador sindio-específico, se basa en la previa activación del zirconoceno con MAO, el cual, presenta un ligando aromático muy voluminoso que le va a obligar a una posterior aproximación del monómero alternativamente por una cara o por la otra, debido a que, en este caso, la molécula de catalizador no presenta un plano de simetría. De esta forma, el propileno se inserta tal y como le obliga el ligando aromático voluminoso, es decir, con orientación alternada con respecto a la cadena en crecimiento dando lugar a un crecimiento sindiotáctico.

2.3.1. Cocatalizador

Los metallocenos precisan ser activados para la polimerización, es decir, estas reacciones requieren que el metalloceno se encuentre en su forma catiónica y la estabilización del mismo. Por este motivo, estos catalizadores necesitan un cocatalizador. Existen dos grandes familias de activadores o cocatalizadores, por un lado, están los aluminoxanos y por otros complejos perfluorados de boro.

En 1980 el trabajo de Kaminsky y Sinn es considerado como el desencadenante de la evolución de los sistemas catalíticos metalocénicos homogéneos de alta actividad [51]. Durante el estudio de un sistema de polimerización homogéneo $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ se introdujo de manera accidental una pequeña cantidad de agua en el reactor, lo que provocó un aumento de la actividad del sistema catalítico de polimerización. Este aumento de actividad era consecuencia de la hidrólisis que sufría el trimetilaluminio ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) presente en el medio. Como consecuencia de dicha hidrólisis, se generaba un compuesto que actuaba como cocatalizador y que provocaba la alquilación del metalloceno, originándose así la especie catiónica activa e interviniendo a su vez en la eliminación de impurezas y venenos que pudiesen afectar negativamente al catalizador, así como en la reactivación de especies inactivas del metalloceno. Este cocatalizador, como ya se ha indicado, se obtiene a partir de la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA) (Figura 2.19) [1].

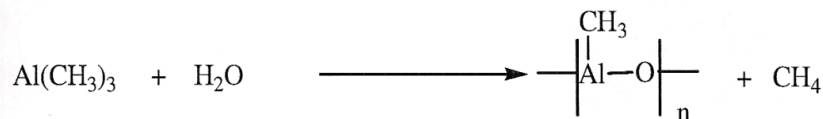


Figura 2.19. Formación del metilaluminoxano, MAO.

Estos cocatalizadores son aluminoxanos, compuestos que consisten en unidades oligoméricas de $[-\text{Al}(\text{Me})\text{O}-]$ que pueden presentarse en forma lineal y/o cíclica (Figura 2.20) y cuya fórmula general es $[(\text{R})\text{Al}(\text{O})]_n$ o $\text{R}[(\text{R})\text{Al}(\text{O})]_n\text{AlR}_2$, donde R respresenta un grupo alquilo como el metilo (CH_3), etilo (C_2H_5), propilo (C_3H_7), butilo (C_4H_{11}) o pentilo (C_5H_{11}); y n es un número entero dentro del intervalo de 1 a 20.

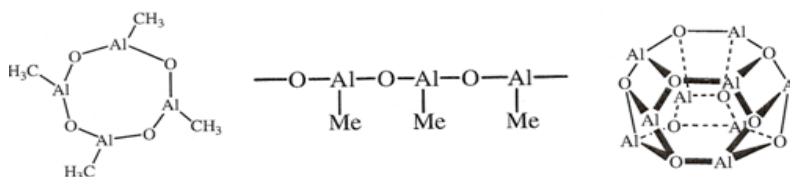


Figura 2.20. Estructuras propuestas para el MAO [10].

Los metallocenos activados por MAO pueden presentar actividades muy diferentes en la polimerización de olefinas ya que, las disoluciones de metilaluminoxano presentan un comportamiento muy dinámico:

- Actúa como agente alquilante del centro metálico.
- El anión generado por el MAO tiene escasa tendencia a coordinarse al centro metálico, presentando la instauración coordinativa en la especie activa.
- El exceso de MAO elimina trazas de agua o de otras impurezas perjudiciales para el catalizador durante el proceso de polimerización, así como la reactivación de especies inactivas del metalloceno.

Pero también presenta desventajas, como su alto coste, ya que es necesario emplear un gran exceso estequiométrico para obtener un sistema catalítico de alta productividad [8].

La ruta por la cual se lleva a cabo la activación de los metallocenos con MAO es todavía un tema de debate para la comunidad científica, debido a cuestiones, tales como la naturaleza exacta de las especies (pares iónicos, pares iónicos solvatados, iones libres, etc.), incluyendo la naturaleza y el papel del contraión [MAO], entre otros aspectos [56]. La Figura 2.21 representa la activación de un metalloceno, de tal manera que tiene lugar la metilación y posteriormente la abstracción por el centro de aluminio del MAO, formando el catión metalloceno y el anión MAO. En la vacante que se ha generado es donde tiene lugar la coordinación de la olefina y, por tanto, la polimerización.

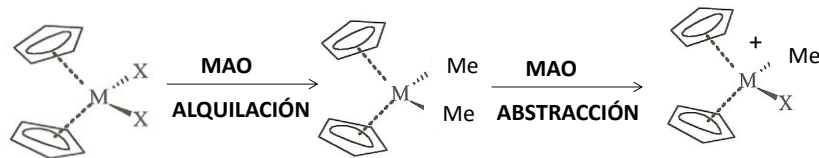


Figura 2.21. Formación de la especie activa metallocénica catiónica por el cocatalizador MAO.

El cocatalizador más empleado industrialmente es el MAO, pero este presenta varias desventajas respecto a otros catalizadores como es el caso del TMA. Además, debido al alto contenido de enlaces C-Al, se cataloga como una sustancia pirofórica y reacciona violentamente con el agua y con el aire. Otro problema en su manejo es su escasa solubilidad en hidrocarburos alifáticos, pero sí es altamente soluble en disolventes aromáticos, con los consiguientes problemas de toxicidad y difícil eliminación de los productos. Para resolver estos problemas, se ha tratado de emplear lo que se ha denominado como MAO modificado, que consiste en utilizar otros aluminoxanos más solubles, como etilaluminoxano e isobutilaluminoxano, sintetizados a partir de la hidrólisis parcial de trietilaluminio (TEA) y triisobutilaluminio (TIBA) respectivamente

[57]. Otro tipo de MAO modificado consiste en mezclas de éste con otros compuestos trialquilaluminio [58]. Sin embargo, una estrategia para la activación de metalocenos más simple y barata, es la utilización de compuestos de boro tales como $B(C_6F_5)_3$, $NR_3H+B(C_6F_5)_4^-$ y $Ph_3C+B(C_6F_5)_4^-$ con especies dialquilmetaloceno [59]. La especie catiónica obtenida después de la abstracción del grupo alquilo (Figura 2.22) es muy electrófila y consecuentemente muy sensible, por lo que estos sistemas son más susceptibles a las impurezas durante los procesos de polimerización [59, 60], dado que estos cocatalizadores carecen de la capacidad de actuar como secuestradores de impurezas (*scavenger*) por sí mismos, contrariamente a lo que sucede con el metilaluminoxano.

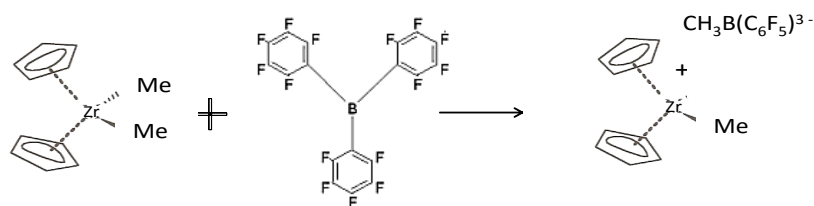


Figura 2.22. Activación de metalocenos con boranos.

2.3.2. Mecanismos de polimerización

El mecanismo por el cual actúan los catalizadores del tipo metaloceno en polimerización de olefinas presenta un especial interés por su influencia no sólo en la producción de poliolefinas, sino también en sus propiedades estructurales y, por tanto, físicas. En la Figura 2.23 se muestra uno de los mecanismos aceptados para la polimerización de olefinas con complejos metalocenos del grupo 4. Este mecanismo consiste en una variación al propuesto anteriormente por Cosse-Arlman, para la polimerización de polipropileno [8]. En primer lugar, se alquila el metal de transición, desplazando los ligandos cloro, seguido de la abstracción de un grupo metilo por medio del MAO, lo que crea un centro metálico catiónico $[Cp_2ZrR]^+$ y un anión débilmente coordinado $[MeMAO]^-$, facilitando que éste último sea desplazado de la esfera de coordinación de la olefina entrante (propileno). Esta es la especie catalíticamente activa en el proceso de polimerización. El complejo $[Zr(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2]$ (Figura 2.23) (a) tiene 16 electrones y la especie activa (c) tiene 14 electrones. Es posible que haya alguna interacción entre el metal y uno de los átomos de hidrógeno en posición α del metilo, que ayuda a estabilizar la especie activa.

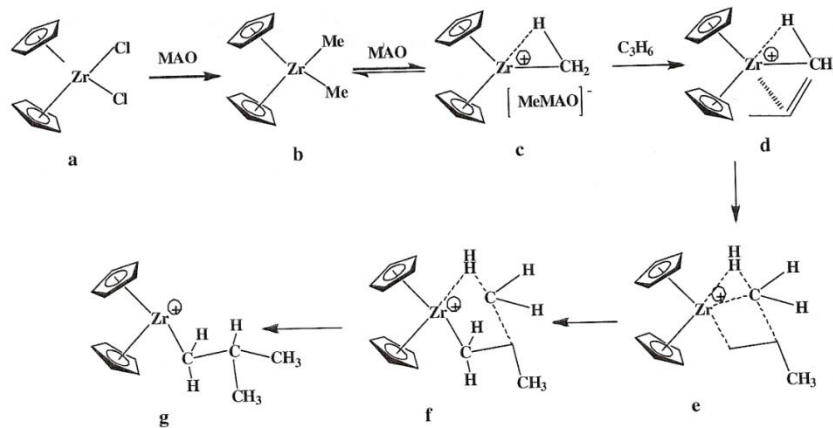


Figura 2.23. Mecanismo para la polimerización del propileno [10].

La inserción de monómero (d) genera un estado de transición cíclico de cuatro miembros (e). Después de este estado de transición, se genera un enlace entre el Zr y el monómero (f), produciendo de nuevo una especie de 14 electrones con un sitio vacante en la esfera de coordinación del metal, lo que permite la inserción de otra molécula de olefina (g). De esta manera la cadena polimérica crece [61].

Actualmente, se proponen dos mecanismos que permiten explicar la terminación del proceso de polimerización [62,63]. Los análisis realizados mediante espectroscopia ^1H -RMN y ^{13}C -RMN muestran que las cadenas de polipropileno producidas con catalizadores zircoceno poseen, como final de cadena, grupos n-propilo sobre el metal y 2-propenilo en el polímero. Los grupos 2-propenilo se deben a que un átomo de hidrógeno de la cadena polimérica situado en la posición β se transfiere al centro metálico, generando el enlace Zr-H que puede reaccionar con una nueva molécula de monómero para formar la especie Zr-(n-propilo), favoreciendo la formación de una cadena polimérica a partir de ella como muestra la Figura 2.24.

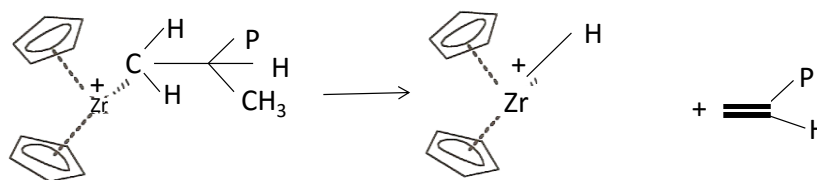


Figura 2.24. Mecanismo de terminación del proceso de polimerización por transferencia del átomo de hidrógeno al centro metálico [10].

El otro mecanismo propuesto, es la terminación por transferencia de un átomo de hidrógeno β del enlace Zr-polímero, directamente a un átomo de carbono en β de una molécula

de olefina coordinada. La transferencia de este hidrógeno, genera una insaturación o doble enlace en el final de la cadena polimérica y una nueva unidad de Zr-(n-propilo), sobre la cual podrá crecer otra cadena polimérica como muestra la Figura 2.25 [8].

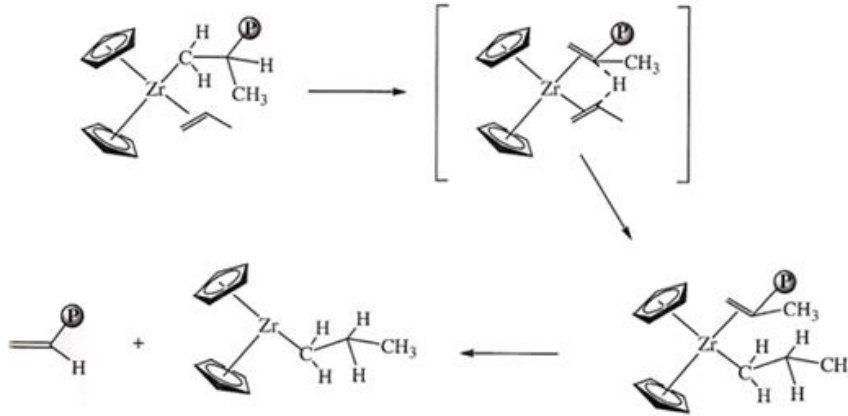


Figura 2.25. Mecanismo de terminación del proceso de polimerización por transferencia del átomo de hidrógeno a la olefina coordinada [8].

2.3.3. Catalizadores metallocénicos 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 debe 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.

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, TiCl₄ soportado en MgCl₂ o catalizadores Phillips, Cr₂O_x soportado en SiO₂) en polimerizaciones en fase gas o en suspensión [63, 64, 65, 66]. La inmovilización del sistema catalítico metallocénico 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.

Las ventajas derivadas de la utilización de sistemas catalíticos metalloceno/MAO soportados frente a su homólogo en homogéneo residen principalmente en que resultan apropiados para los procesos industriales actuales en fase gas o en suspensión, que permiten reducir la cantidad de cocatalizador necesaria (disminuyéndose en dos órdenes de magnitud aproximadamente respecto de los sistemas homogéneos [53, 64, 65]). Esta reducida dependencia con respecto al aluminoxano 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 [65]. Sin embargo, la actividad catalítica de los metalocenos soportados es normalmente inferior a la del catalizador equivalente soluble, por el impedimento estérico que implica la presencia de soporte, la desactivación de los centros catalíticos, o una modificación excesiva del entorno del centro catalítico durante el proceso de soportado; como consecuencia, puede ocurrir el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares para los catalizadores soportados bajo ciertas condiciones del soporte [63].

El control de la morfología del polímero es importante en cuanto a términos de economía del proceso y viabilidad del mismo, ya que se encuentra relacionado con las etapas llamadas de post polimerización: transporte y almacenaje del polímero, incorporación de aditivos y tratamiento del polímero en máquinas de procesado [66]. Sin embargo, la heterogeneización ha incrementado considerablemente la complejidad de los sistemas catalizados por metalocenos [63, 67], 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, entre otras variables tal y como se ha recogido en la Figura 2.26.

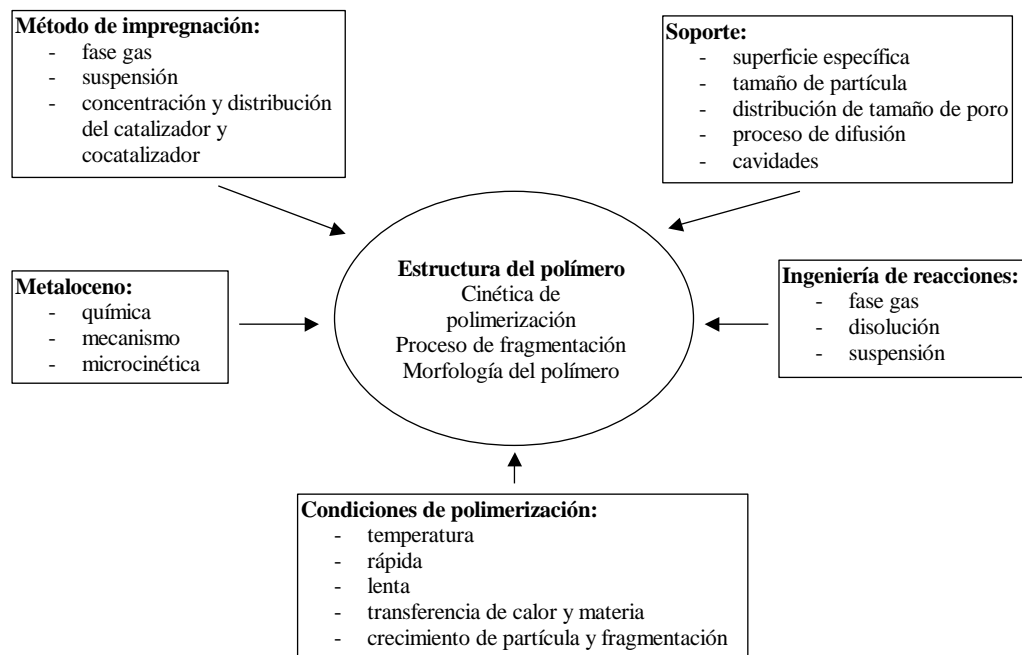


Figura 2.26 Parámetros que influyen en la cinética de polimerización, estructura y morfología del polímero y proceso de fragmentación de un catalizador metalocénico soportado [67].

2.3.3.1. Métodos de heterogeneización

Las rutas publicadas en la literatura para heterogeneizar sistemas catalíticos metalocénicos se pueden clasificar fundamentalmente en tres categorías [63, 64, 67, 68]:

- Método I: Se basa en impregnar directamente el metaloceno sobre un soporte inorgánico que previamente puede ser pretratado o no (por ejemplo, un tratamiento térmico para controlar la naturaleza y la población de grupos hidroxilo), empleando para ello un disolvente como medio de contacto entre ambos sólidos (Figura 2.27).

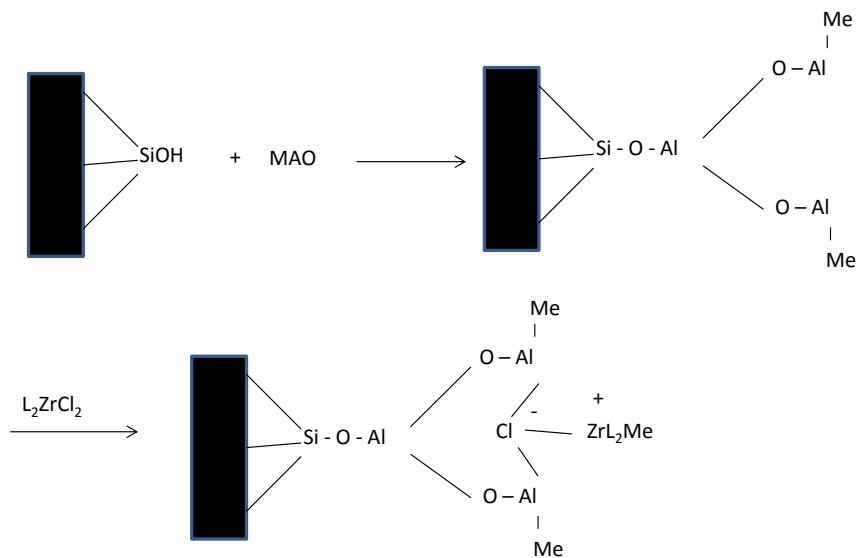


Figura 2.27. Anclaje del metaloceno sobre sílice pretratada con el cocatalizador metilaluminoxano [65].

En el caso de emplear sílice como soporte, la reacción entre ambos grupos tiene lugar por eliminación de uno o más de los ligandos originales del metaloceno (alquilo o haluro) en una relación 1:1 con los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo (-OH), formando complejos adecuados para actuar como centros activos cuando se añade un cocatalizador [69] (Figura 2.28).

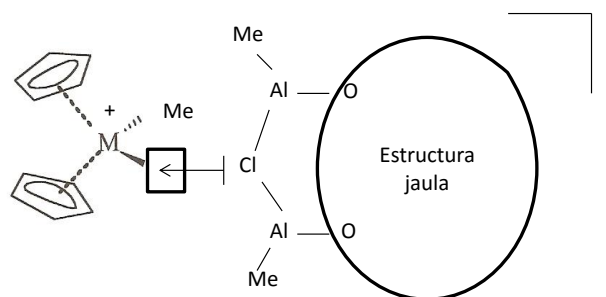


Figura 2.28. Modelo de jaula para la estabilización del metaloceno activado.

Este método de impregnación puede realizarse en condiciones suaves o a altas temperaturas y largos tiempos de impregnación, siendo parámetros importantes tanto para el anclaje del catalizador sobre el soporte como para las propiedades finales del polímero [70].

Un problema que presenta este método es que requiere del empleo de cierta cantidad de cocatalizador en el reactor con el fin de activar el sistema soporte/metaloceno, pudiéndose producir la extracción del catalizador originando cierta cantidad de catalizador soluble ("leaching") [71] y, en consecuencia, conduce a actividades generalmente bajas.

- Método II: consiste en la reacción del cocatalizador con los grupos hidroxilo de la superficie del soporte seguido de la impregnación con el compuesto metalocénico apropiado [72, 73]. En este método la sílice es pretratada con la disolución de MAO. Después de la filtración y el lavado, la sílice modificada reacciona con el metaloceno siguiendo el método I.

- Método III: Considera la impregnación en una sola etapa de cocatalizador (MAO) y el metaloceno. En este método, el cocatalizador y el metaloceno se mezclan normalmente en un disolvente, que suele ser tolueno, para a continuación añadir la disolución al soporte [74, 75]. Finalmente, la suspensión se seca.

Este último método tiene diversas ventajas: se lleva a cabo en un solo paso y se consigue aumentar el número de centros activos debido a la activación del metal en disolución, en lugar de realizar el proceso con alguno de los dos componentes inmovilizados, logrando altas actividades catalíticas, incluso a bajas relaciones Al/metal.

Propiedades del soporte tales como tamaño de poro, superficie específica y composición química influyen de manera significativa sobre la inmovilización del sistema catalítico metalocénico, así como en la fragmentación del catalizador soportado durante la polimerización [66, 67, 70].

La sílice ha sido el soporte más empleado para heterogeneizar los sistemas catalíticos metalocénicos, debido a su elevada superficie específica, porosidad, resistencia mecánica y carácter inerte que presenta bajo condiciones de reacción y proceso [63, 67, 70]. En general, la sílice comercial utilizada como soporte presenta una superficie específica alrededor de 300 m²/g, con volúmenes de poro por encima de 1 cm³/g y tamaños medios de poro superiores a 10 nm. La morfología de las partículas ha de ser preferentemente esférica [67], obtenida por secado en *spray* de soluciones coloidales de sílice se tiene la capacidad de obtener, directamente en la síntesis, polímeros con una morfología esférica comparable a la de los productos peletizados, eliminando en ocasiones las etapas de extrusión para obtener un producto comercial [76, 77]. El tamaño de partícula alcanzado por el polímero depende del proceso de polimerización y de las características del material que se desea obtener; para un proceso en suspensión, se suelen emplear tamaños desde 30 hasta 250 µm.

Como soporte de sistemas catalíticos metalocénicos también se puede emplear sílice alúmina [77], zeolitas [77, 63], como la ZSM-5, tanto en su forma ácida [78-82] como sódica [83] y, también la faujasita [84]. El tamaño de poro de las zeolitas es inferior a 2 nm (materiales microporosos) y el tamaño de los canales y las cavidades se encuentra entre 0,5 y 1,2 nm, por lo que para soportar metalocenos de mayor tamaño (como pueden ser los ansa-metaloceno) así como en la polimerización de monómeros como el propileno, las zeolitas no resultan ser un material apropiado.

Por otra parte, teniendo en cuenta que la forma, el tamaño y distribución de tamaño de poro, al igual que la conectividad de los poros son los factores más importantes en la reacción entre el componente activo y el soporte, los materiales mesoestructurados han ganado una gran importancia como soportes de sistemas catalíticos de polimerización de olefinas [85]. Dentro de ellos, los más empleados son los materiales MCM-41 y SBA-15. Este último se empleará ha sido estudiado en nuestro grupo de investigación [86,87]. Se trata de un sólido con un sistema de canales de geometría hexagonal que tiene como principal ventaja su gran estabilidad hidrotérmica, sus grandes tamaños de poro (4,6-30 nm) y elevada superficie específica (por encima de 1000 cm²/g) [88]. La neutralidad eléctrica de los silicatos (SBA-15) limita mucho su acidez. La introducción de aluminio por síntesis directa o posteriormente a la síntesis, incrementa la acidez de Brönsted del soporte, al romper la neutralidad eléctrica (Al-SBA-15), llegando a niveles comparables a las zeolitas, y ampliando mucho el campo de aplicación de estos materiales [89-90].

Finalmente, cabe destacar que como soporte de sistemas catalíticos de centro único también se han empleado polímeros [77, 63], siendo el más común el poliestireno, aunque también se ha usado polietileno y polipropileno.

2.3.3.2. Fenómenos de fragmentación y réplica

El control de la morfología del polímero se basa en que los catalizadores heterogéneos polimerizan según el fenómeno de réplica [67, 70, 91, 92]. El proceso de polimerización comienza en el momento en el que el catalizador entra en contacto con el monómero, éste se introduce en las partículas del sólido a través de su estructura porosa alcanzando los centros activos del catalizador. En primer lugar, como se indica en la Figura 2.29, el monómero se pone en contacto con el catalizador, introduciéndose en los poros existentes alcanzando los centros activos más accesibles, aquellos que se encuentran en la superficie externa y en la superficie de los poros de mayor tamaño. El crecimiento y la acumulación de polímero en la partícula de catalizador producen tensiones en el interior de la estructura sólida hasta alcanzar un valor crítico, momento en el que el catalizador soportado se fragmenta. Los fragmentos generados tras la ruptura permiten el acceso del monómero a nuevos centros activos, que en un primer

momento no podían ser alcanzados debido a problemas difusionales. De esta manera, la polimerización continúa, el monómero difunde en los poros del catalizador y del propio polímero, y se produce el crecimiento de la partícula. Los fragmentos de catalizador se separan unos de otros cada vez más, pero permanecen unidos por el polímero ya formado, replicando la morfología del soporte de partida; de manera que un soporte esférico en el intervalo de tamaños de 10-100 μm resultará en un polímero de morfología también esférica con un tamaño de partícula en el intervalo de 100-3000 μm , dependiendo de la productividad del catalizador [12].

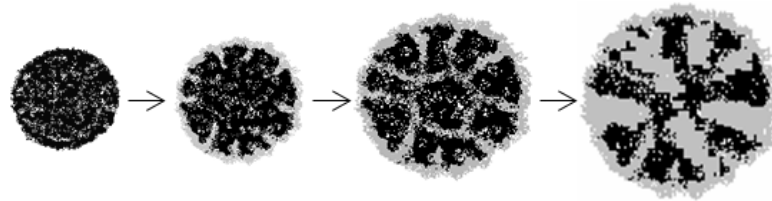


Figura 2.29. Crecimiento de partícula para la polimerización sobre un catalizador soportado.

La eficacia del proceso de réplica reside en que la fragmentación del catalizador se produzca de manera escalonada, ya que, si la velocidad de reacción es demasiado alta o si, por otro lado, la partícula resiste tensiones demasiado elevadas repercute en el crecimiento de las cadenas de polímero y por tanto en la actividad del catalizador. Por lo tanto, los requisitos básicos que debe cumplir una partícula de catalizador soportado para proporcionar un adecuado fenómeno de réplica se pueden resumir en:

- Área superficial elevada.
- Alta porosidad.
- Resistencia mecánica adecuada, suficientemente baja como para que las fuerzas hidráulicas debidas al crecimiento del polímero rompan el material, pero suficientemente elevada como para prevenir una fragmentación explosiva.
- Distribución homogénea de centros activos.
- Acceso del monómero a las zonas internas del catalizador.

2.4. POLIPROPILENO CON DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES BIMODAL

La distribución de peso molecular MWD (Molecular Weight Distribution) de un polímero determina sus propiedades y, por tanto, sus aplicaciones, en particular su resistencia mecánica y su procesabilidad [92].

Si se analiza una curva de distribución de pesos moleculares se puede dividir en tres zonas tal y como se muestra en la Figura 2.30 i):

- A. Zona de bajo peso molecular: Dentro de esta zona se encuentran las cadenas con mayor número de ramificaciones y de mayor longitud que impiden que el grado de compactación sea alto y, en consecuencia, su densidad. Esta zona posee una gran importancia dado que es la que va a aportar la fluidez necesaria al polímero para que pueda ser procesado adecuadamente mediante extrusión o inyección en moldes.

- B. Zona de peso molecular medio: Es la más característica de las tres zonas puesto que en ella se concentran la gran mayoría de las cadenas. Este porcentaje puede llegar a ser muy alto en el caso de que la distribución de pesos moleculares sea estrecha por lo que todas las cadenas se encuentran en un rango muy pequeño de valores.

- C. Zona de alto peso molecular: Zona correspondiente a las cadenas más largas y sin apenas presencia de cadenas laterales, lo que permite una gran compactación de las moléculas en la cristalización del polímero. Esta zona es la que aporta dureza y resistencia al material.

En la práctica, se sintetizan polímeros con una distribución ancha o estrecha. El primero presentará un alto índice de fluidez al poseer una gran zona de bajo peso molecular, lo que provocará que no sea un producto con gran resistencia y dureza. El segundo (distribución estrecha) poseerá una gran resistencia a la tracción y dureza, ideal para piezas de automóviles o incluso prótesis, pero al tener un alto grado de compactación su índice de fluidez será muy bajo y su extrusión e inyección en moldes será inviable [92].

Un polímero bimodal resuelve esta problemática. Su distribución de pesos moleculares se caracteriza por poseer dos campanas claramente diferenciadas, una a bajos y otra a altos pesos moleculares (Figura 2.30 ii)).

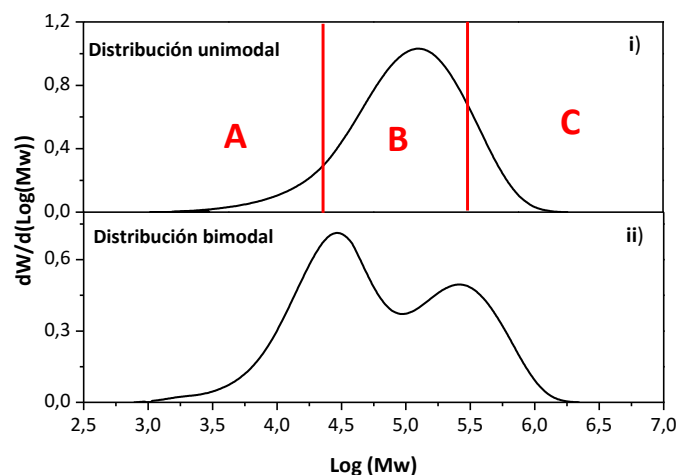


Figura 2.30. Distribución de pesos moleculares (MWD) de un polímero bimodal (ii) en comparación con uno convencional (i) [54].

La obtención de polipropileno bimodal se basa en conseguir partículas de polímero que presentan capas uniformemente distribuidas del polímero de bajo y alto peso molecular. De este modo, la distribución de pesos moleculares menores, proporciona a la poliolefina una buena procesabilidad ya que la fracción de elevado peso molecular tiene relativamente una elevada viscosidad y puede ocasionar dificultades en el procesamiento [92]. De esta manera, se obtienen polímeros con una mayor rigidez, dureza, resistencia al impacto y procesabilidad que los polipropilenos unimodales.

Entre algunas de las aplicaciones para el polipropileno con una distribución ancha o bimodal de pesos moleculares se encuentran los procesos de extrusión y moldeo por soplado para su aplicación en tuberías, films, envases, etc [79]. En la bibliografía, se han propuesto una serie de estrategias para obtener poliolefinas con una distribución de pesos moleculares bimodal [62] que se describen a continuación.

2.4.1. Mezcla de polipropilenos

La ruta más evidente para la obtención de polipropileno bimodal es la mezcla física de polímeros en fundido [93], ya que permite la combinación de las propiedades de cada uno de los componentes y, de esta forma, desarrollar nuevos materiales poliméricos con una relación propiedades/coste mejorada. Sin embargo, el principal inconveniente es que la mayoría de los polímeros son inmiscibles entre sí. Para explicar este hecho se recurre a la segunda ley de la termodinámica, la cual afirma que todo sistema tiende a aumentar su entropía. Los polímeros son sistemas realmente entrópicos de por sí, por lo tanto, no cambiará la entropía al mezclarse con otro polímero, es decir, la mezcla no está favorecida. En conclusión, si se mezcla, debido a la variación positiva de la entalpía de mezcla y al prácticamente despreciable valor de la contribución entrópica, el sistema resultante es un sistema heterogéneo con una elevada tensión superficial y pobre adhesión entre las fases, cuyo tamaño, forma y distribución de los componentes, es decir, la morfología de la mezcla, condiciona en gran manera las propiedades [94]. Por ello, uno de los aspectos de mayor interés en el estudio de mezclas poliméricas en fundido es el control de la morfología de las fases para la producción de materiales con propiedades mejoradas respecto de las que presentan los componentes por separado. Los parámetros fundamentales que determinan la morfología final de la mezcla procesada en fundido son la composición, las propiedades reológicas de los componentes y las características del procesado. En el inicio del proceso de mezcla se producen cambios morfológicos muy rápidos donde se reducen considerablemente las dimensiones de las fases, independientemente del tipo de mezclador utilizado [94].

2.4.2. Procesos multietapa

Una estrategia para obtener polipropileno bimodal es utilizar un proceso de polimerización multietapa (Figura 2.31) [92]. Este proceso se basa en la utilización de dos o más pasos en la polimerización o en la configuración del reactor. Sea cual sea la forma que se quiera utilizar, en el primer paso de polimerización o primer reactor se lleva a cabo la síntesis de polipropileno de menor peso molecular, en presencia del catalizador adecuado y bajo unas determinadas condiciones. Esa solución vuelve a introducirse en el reactor, donde en presencia de un metaloceno de diferente geometría y bajo unas condiciones adecuadas de trabajo se produce el polipropileno de mayor peso molecular, en la misma solución en la que se encuentra el polipropileno primeramente formado [92, 95].

En el primer paso lo que sucede es que se polimeriza en atmósfera de propileno en conjunto con atmósfera de hidrógeno [62]. El hidrógeno se utiliza para controlar el peso molecular afectando además a la actividad del catalizador. Los catalizadores Ziegler-Natta normalmente pierden parte de su actividad cuando la concentración de hidrógeno en el reactor se incrementa para producir un polímero de bajo peso molecular. Algunos catalizadores metalocénicos muestran un comportamiento opuesto al de los catalizadores Ziegler-Natta, aumentando su actividad cuando la concentración de hidrógeno aumenta [96].

Una vez realizado este primer paso se sustituye el hidrógeno por propileno y se polimeriza la segunda etapa [92].

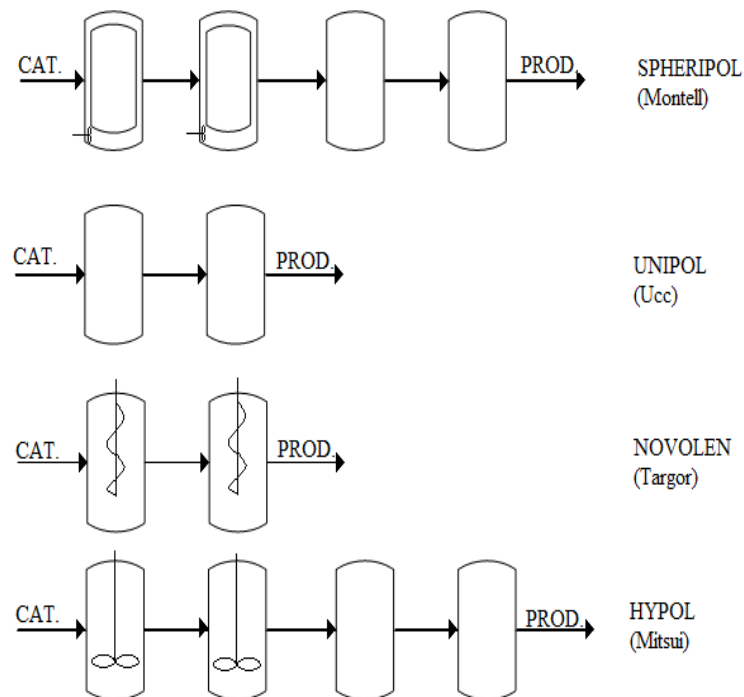


Figura 2.31. Procesos de obtención de polipropileno multietapa [18].

2.4.3. Sistemas catalíticos binarios

Esta vía consiste en sintetizar un catalizador híbrido o utilizar la mezcla física de dos catalizadores con diferentes centros activos. Así, el polipropileno bimodal puede ser sintetizado en el mismo reactor en una sola etapa. El hecho de utilizar un solo reactor mejora la economía del proceso debido al consumo de disolvente, de agua de refrigeración y de calefacción, incluyendo también la energía necesaria para calentar el fluido calorífico. Además, como es generalmente aceptado que las fracciones de alto y bajo peso molecular deben estar íntimamente mezcladas para obtener buenas propiedades del producto, la combinación de dos o más sistemas catalíticos en el mismo reactor podría dar lugar a esta eficiente mezcla. Se pueden distinguir dos tipos de sistemas catalíticos binarios que se describen a continuación:

- Catalizadores híbridos: Se forman anclando a la vez dos fases activas diferentes en un mismo soporte catalítico. Pueden ser combinación de catalizadores Ziegler-Natta con metallocenos, pero estos sistemas presentan un inconveniente fundamental, la utilización de trietilaluminio (TEA) como activador de los catalizadores Ziegler-Natta tiene un grave efecto perjudicial sobre los catalizadores metallocénicos [92]. Por ello, la mejor opción es sintetizar catalizadores híbridos con dos metallocenos diferentes, ya que, en este caso, no se utiliza TEA y su preparación es más sencilla. Se puede preparar la disolución de los dos metallocenos simultáneamente y anclarla al soporte de tal forma que, cada uno de ellos tenga una producción de polipropileno con una distribución de pesos moleculares bien diferenciada, de tal manera que al polimerizar se obtenga una cantidad similar de polipropileno con alto y bajo peso molecular [97]. Estos sistemas catalíticos híbridos se pueden utilizar para la obtención de poliolefinas con una amplia distribución de pesos moleculares y para la obtención de poliolefinas bimodales [92, 95], ya que éstos contribuyen a que se pueda controlar las distribuciones de pesos moleculares que se pueden obtener al igual que la polidispersidad de la poliolefina.

- Mezclas físicas: Este sistema binario consiste en mezclar dos tipos de catalizadores metallocénicos soportados o bien un catalizador Ziegler-Natta con un metalloceno soportado, de tal manera que uno de ellos proporcione las cadenas de peso molecular elevado y el otro las de bajo peso molecular. Estos dos catalizadores soportados se mezclan, según la cantidad establecida, y se introducen en el reactor a la vez [98].

2.5. POLIPROPILENO ISO-SINDIOTÁCTICO

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores metalocénicos, son capaces de producir polipropileno con micro-tacticidades a medida que van desde isotáctico a sindiotáctico y todo tipo de mezclas entre tacticidades.

La forma isotáctica del polipropileno fue sintetizada en 1958 usando catalizadores Ziegler-Natta [99, 100]. Dos años más tarde, la forma sindiotáctica del polipropileno fue reconocida como un producto obtenido de la misma síntesis, pero, este polímero aislado contenía una considerable cantidad de defectos estero y regioirregulares.

El descubrimiento por Ewen y col. [101] de catalizadores metalocénicos estereoespecíficos permitió la producción de la forma altamente estéreo y regioregular sindiotáctica (sPP) (simetría C_s). Después, el sPP alcanzó interés en el campo de las aplicaciones industriales.

Las principales características del polipropileno sindiotáctico producido a partir un catalizador metalocénico son, en primer lugar, su inusual comportamiento fusión-viscosidad. La viscosidad en estado fundido es mucho mayor que la correspondiente al polipropileno isotáctico (iPP) para el mismo peso molecular. Esta propiedad está relacionada con la mayor flexibilidad de las cadenas sindiotácticas y su mayor concentración de cadenas enmarañadas. En segundo lugar, el sPP tiene una resistencia al impacto y al desgarro elevado, una buena resistencia a la radiación y y excelentes propiedades ópticas. Estas características hacen que los polipropilenos sindiotácticos hayan sido ampliamente explorados en áreas como filmes, inyección, moldeo y fibras hiladas por fusión [102]. Sin embargo, presentan la desventaja de su baja cristalización.

El polipropileno isotáctico tiene propiedades mecánicas y físicas que proceden de la estrecha distribución de peso molecular y elevada tacticidad. Los polipropilenos isotácticos producidos con catalizadores metalocénicos difieren en la microestructura de su cadena debido a la presencia de diferentes cantidades de regiodefectos en función de la estructura de cada metaloceno [103, 104] (simetría C_2). Estos isopropilenos tienen propiedades diferentes y, en algunos casos, podrían ser considerados productos diferentes para aplicaciones como filmes o fibras donde las estrechas distribuciones de peso molecular y las propiedades ópticas son importantes. Sin embargo, tienen la desventaja de presentar pobre resistencia al impacto, debido a su rigidez.

Un extraordinario logro en la investigación de la catálisis metalocénica para la polimerización de propileno reside en la mezcla de metalocenos con diferente estereoespecificidad para la obtención de polipropilenos con propiedades específicas. Como se estudiará en la presente investigación, la posibilidad de producir polímeros con segmentos de estereoregularidades distintas (polímeros estereobloque) ha sido estudiada por centros de

investigación de todo el mundo, ya que, este tipo de materiales presentan propiedades termoplásticas elastoméricas, actuando como un compatibilizador de ambos polímeros iPP y sPP producido *“in situ”*.

Chien y col. [105] fueron capaces de preparar una mezcla compatibilizada naturalmente de iPP y polipropileno atáctico (aPP) que contenía una fracción estereobloque (iPP-aPP) para ser utilizada en la polimerización de propileno, lo que resultó en un material con excelentes propiedades termoplásticas elastoméricas. Similares comportamientos de polimerización han sido descritos para el sistema binario formado zirconocenos iso y sindiotáticos que producen otro tipo de elastómero termoplástico [106].

Los detalles del mecanismo de polimerización que envuelve a los sistemas zirconocenos binarios no son claros. Se desarrolló una hipótesis que implicaba el intercambio de cadenas de propagación entre dos tipos diferentes de sitios catalíticos. Por lo tanto, es razonable esperar que este principio pueda ser extendido para preparar polipropilenos con ambos segmentos iPP y sPP en la misma cadena [105]. Beigzadeh et al. [107] proporcionaron información sobre las interacciones que ocurren entre los sitios activos y mostraron que en la homopolimerización y copolimerización estereoselectiva se creaban nuevos centros activos. Otros autores [108-110] incluso pensaron en la posibilidad de una interacción entre los diferentes sitios activos en la polimerización de propileno con mezcla de catalizadores iso y sindioespecíficos produciendo diferentes estereoregularidades. Este hecho será estudiado más adelante con detalle en la presente investigación.

2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

El polipropileno es un material en progresivo desarrollo, que amplía día a día su aplicabilidad, en el intento de mejorar sus posibles deficiencias y en la realización de prospecciones de su utilización en nuevos campos de aplicación. Además, las razones expuestas en los puntos anteriores han dejado patente la importancia que presentan los sistemas catalíticos para la polimerización de propileno basados en metallocenos. El control que proporcionan los sistemas metallocenicos en la microestructura del polímero puede suponer una potente herramienta para el diseño preciso de las distribuciones de peso molecular y de composición química de polipropileno.

En este sentido, el objetivo principal de la presente tesis doctoral es el estudio de tres sistemas catalíticos metallocenicos soportados, tales como, [rac-Et(Ind)₂ZrCl₂] [CAT-A], [rac-Me₂Si(2-Me-4,5-benz[e]Ind)₂ZrCl₂] [CAT-B] y [Ph₂C(Cp)(9-Flu)ZrCl₂] [CAT-C], que presentan diferente tacticidad para su aplicación como catalizadores binarios en la síntesis de polipropileno bimodal

mediante un proceso de polimerización en una etapa. De acuerdo con objetivo, la investigación se centra principalmente en los siguientes puntos:

1. Estudio del comportamiento de los tres sistemas catalíticos metalocénicos soportados de manera individual durante la polimerización de propileno. Se evalúa la influencia de factores como, la temperatura, naturaleza del catalizador y presencia de hidrógeno sobre la actividad catalítica.

2. Preparación de polipropileno bimodal, en primer lugar, mediante la combinación de sistemas catalíticos metalocénicos isoespecíficos soportados, $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-A] y $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-B] y, en segundo lugar, mediante la combinación de dos sistemas catalíticos metalocénicos iso y sindioespecíficos soportados [CAT-A]-[CAT-C] Y [CAT-B]-[CAT-C].

3. Caracterización molecular y estudio de propiedades en función del peso molecular de los polipropilenos obtenidos. Además, se compararán sus propiedades con las obtenidas a partir de los polipropilenos soportados individualmente.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS EMPLEADOS

Los reactivos químicos utilizados en los diferentes apartados de la presente memoria son los que se detallan a continuación:

-LÍQUIDOS:

- Acetona [CH_2COCH_3], 99 %, Scharlau.
- Ácido clorhídrico [HCl], 35 %, Scharlau.
- Metanol [CH_3OH], 99,8 %, Scharlau.
- Metilaluminoxano (MAO) [AlOCH_3]_n, 10 % en peso en tolueno, Aldrich.
- n- Heptano [$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5(\text{CH}_3)$], 99,9 %, Scharlau.
- Triisobutilaluminio (TIBA) [$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$]₃ Al, 1M en hexano, Aldrich.
- Tolueno, [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$], 99 %, Scharlau.

-SÓLIDOS:

- Difenilmetilden(1- η^5 -ciclopentadienil)(9- η^5 -fluorenil) dicloruro de zirconio [$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$], >99%, Boulder Scientific Company.
- Rac-etilenebis(indenil) dicloruro de zirconio [$\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$], Aldrich.
- Rac-dimetilsililenebis(benz[e]indenil) dicloruro de zirconio [$\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-benz[e]Ind})_2\text{ZrCl}_2$], Boulder Scientific Company.
- Sílice, [SiO_2], INEOS Silicas Ltd.

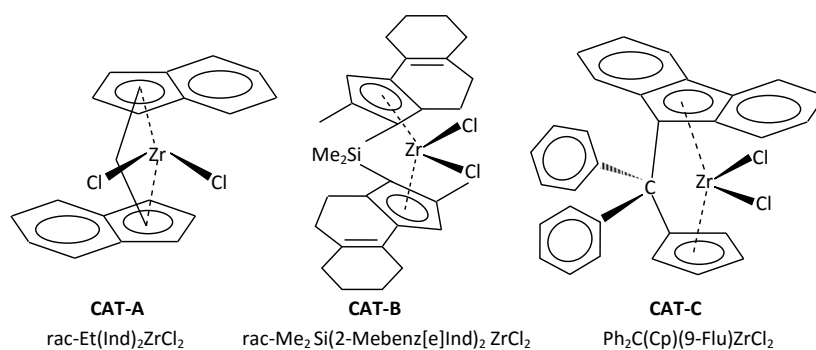


Figura 3.1. Estructura química de los catalizadores empleados: $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-A]; $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]Ind})_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-B] y $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ [CAT-C].

-GASES:

- Hidrógeno [H₂], 99,9 %, Praxair.
- Nitrógeno [N₂], 99,9 %, Praxair.
- Propileno [CH₂=CH₂-CH₃], 99,9 %, Air Liquide y Praxair.

3.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METALOCÉNICOS SOPORTADOS

Para llevar a cabo la preparación de los diferentes sistemas metalocénicos soportados que se presentan en esta memoria todas las operaciones deben realizarse bajo atmósfera de nitrógeno, empleándose técnicas de *schlenk* y caja seca (atmósfera de nitrógeno exenta de humedad). Estas condiciones son necesarias ya que el sistema catalítico es pirofórico y se desactiva en presencia de humedad.

El soporte empleado es sílice comercial previamente calcinada en un horno tipo mufla con atmósfera estática de aire a una temperatura de 400 °C durante 5 horas.

La instalación experimental empleada para la impregnación del soporte con el sistema catalítico metalocénico se representa en la figura 3.2. El sistema consiste principalmente en un rotavapor, al cual se acopla por la boca central (B) un matraz de fondo redondo (de 250 mL) de tres bocas (A, B y C) en el cual se lleva a cabo la impregnación. Para llevar a cabo esta conexión se dispone de una doble línea vacío/nitrógeno con el fin de asegurar en todo momento condiciones inertes en el matraz mediante la conexión de la llave D de salida y la conexión E y así, de este modo, evitar el deterioro tanto de la disolución del catalizador (conexión F), como del soporte.

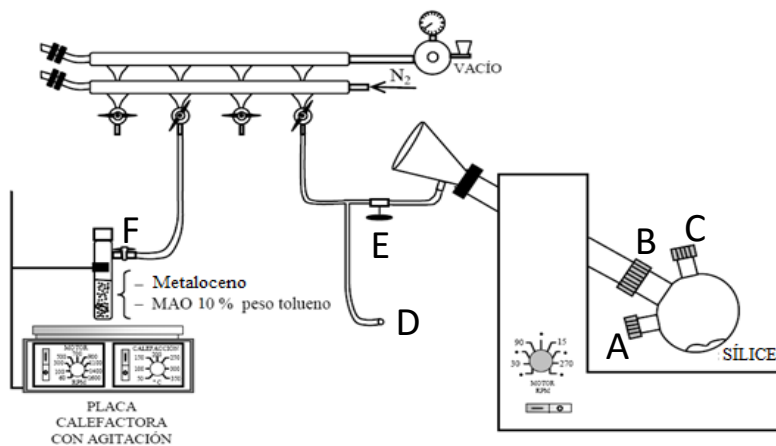


Figura 3.2. Instalación experimental de preparación de catalizadores.

3.2.1. Preparación de los catalizadores individuales.

Se realiza mediante un proceso de impregnación donde se realiza la inmovilización del cocatalizador (MAO) y el catalizador metalocénico en una sola etapa.

La impregnación del soporte se llevó a cabo mediante la adición de una disolución de metaloceno en 12 mL de MAO por gramo de soporte, para obtener un catalizador final con una relación molar Al/ Zr teórica de 136 (23 % en peso Al y 0,57 % en peso Zr).

Esta disolución es preparada previamente en caja seca a temperatura ambiente en un *schlenk* con agitador magnético a 600 r.p.m. durante 15 minutos. Pasado este tiempo, se toma el contenido de la disolución mediante una jeringa. También en caja seca se pesa la cantidad de soporte utilizado (1 gramo) y se añade a un matraz de tres bocas donde posteriormente se llevará a cabo la impregnación. Para ello, éste es conectado al rotavapor pasando nitrógeno por la conexión B a través de la llave D; para evitar que, en dicha conexión entre aire en el matraz, se hace pasar nitrógeno a través de una llave conectada en la salida E, y que se acopla a la boca A del matraz. Una vez que se ha colocado el matraz, esta llave se cierra y se quita del matraz. Mediante la jeringa se inyecta la disolución a impregnar sobre la sílice a través de la boca C del matraz. Cuando se ha añadido toda la disolución, comienza la agitación a 270 r.p.m. en atmósfera de N₂ durante 3 horas y posterior secado en corriente de nitrógeno. Para retirar el matraz del rotavapor se hace pasar nitrógeno a través de la boca A, se retira entonces el matraz del rotavapor y se cierra la boca B; finalmente, se cierra la llave que se encuentra en la salida E y se desconecta de la línea de nitrógeno, para poder introducirlo en la caja seca y almacenarlo hasta su posterior utilización en reacción.

3.2.2 Preparación de catalizadores mediante mezclas físicas de catalizadores en el reactor

Para la preparación de las mezclas físicas se parte de los catalizadores individuales heterogéneos soportados de la misma manera que en el apartado 3.2.1 y se mezclan en la caja seca físicamente en las siguientes proporciones: 25-75, 50-50, 75-25 siendo añadida posteriormente la mezcla al reactor.

3.2.3. Preparación de catalizadores híbridos

En la tabla 3.1 se muestran las cantidades utilizadas en la preparación de cada catalizador híbrido.

Se realiza siguiendo el mismo método de impregnación descrito en el apartado anterior empleando mezclas de dos catalizadores metalocénicos en diferentes proporciones.

Tabla 3.1. Cantidades empleadas en la preparación de los seis catalizadores híbridos.

Catalizador Híbrido	Proporción (% peso)	[CAT-A] (g)	[CAT-B] (g)	[CAT-C] (g)
	25-75	0,045	-	0,020
[CAT-A]/[CAT-C]	50-50	0,030	-	0,040
	75-25	0,015	-	0,060
	25-75	-	0,062	0,020
[CAT-B]/[CAT-C]	50-50	-	0,041	0,040
	75-25	-	0,021	0,060

3.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

3.3.1. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción

La determinación del contenido en aluminio y zirconio en los catalizadores se realiza por espectroscopía de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) mediante un equipo VARIAN VISTA AX CCD simultaneous ICP-AES.

Para realizar la medida de las cantidades de cada metal en los catalizadores preparados se realiza una digestión ácida (la muestra se hidroliza en ácido sulfúrico) y se calcina hasta 700 °C para eliminar la parte orgánica. Posteriormente se trata con ácido fluorhídrico para eliminar la sílice. El residuo se disuelve con ácido sulfúrico y agua.

Para determinar la concentración de los metales, es necesario obtener previamente las curvas de calibración correspondientes a cada metal en el intervalo de concentración adecuado. Para cada metal se realizaron cinco puntos de calibración. Las disoluciones se preparan a partir de disoluciones patrón certificadas para análisis de emisión atómica de 1000 mg/L en medio ácido nítrico.

3.3.2. Adsorción/desorción de nitrógeno

Para determinar las propiedades texturales de la sílice comercial utilizada como soporte se empleó la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno a temperatura constante de 77 K. El posterior tratamiento matemático de la isoterma resultante permite estimar los diferentes parámetros texturales, es decir, superficie específica, volumen de poros, diámetro de poro medio, etc. El adsorbato empleado en estas medidas fue nitrógeno. La adsorción de nitrógeno

se llevó a cabo en un equipo TRISTAR Micromeritics 3000 a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K = -196 °C), previa desgasificación de las muestras en atmósfera inerte.

El tratamiento aplicado consistió en un calentamiento a 10 °C/min hasta 250 °C, manteniendo 10 horas la temperatura final. Una vez desgasificadas las muestras, se procedió a ponerlas en contacto con cantidades adecuadas de nitrógeno para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ($p/p_0 = 0,995$). El valor de la superficie específica se calculó siguiendo el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [111]. La ecuación BET se ha aplicado en el intervalo de presiones parciales $p/p_0 = 0,025-0,150$. El análisis matemático de las isothermas de adsorción/desorción permite determinar la distribución de tamaños de poro y el valor del tamaño de poro medio. Para ello, se parte del concepto de condensación capilar y se aplican diferentes modelos matemáticos. El cálculo del tamaño de poro se ha realizado empleando el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) [112] aplicado a la rama de adsorción, con la ecuación de Harkins y Jura para determinar el espesor de la capa de nitrógeno adsorbida.

3.4. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO

El sistema de polimerización empleado para llevar a cabo las polimerizaciones se presenta en la figura 3.3.

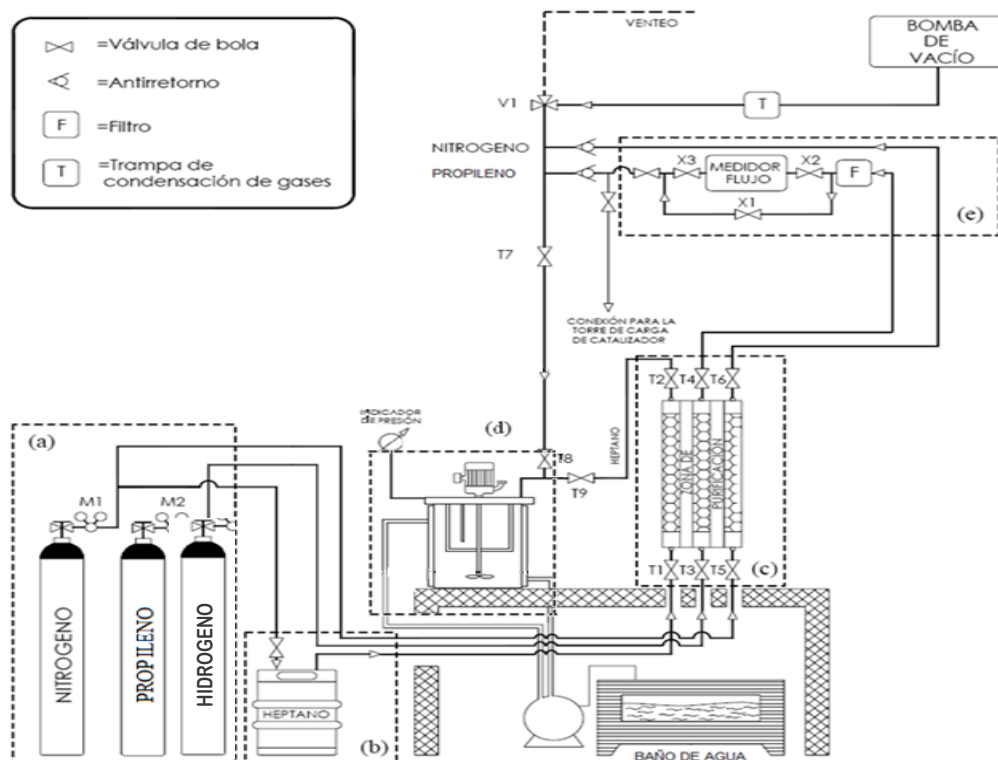


Figura 3.3. Instalación experimental de reacción de polimerización de propileno.

En él se distinguen 5 zonas bien diferenciadas:

a.- Zona de almacenamiento de gases: Como son, nitrógeno y propileno e hidrógeno, que se utilizarán en la reacción de polimerización. Dichos gases están almacenados en balas de acero provistas de manorreductores.

b.- Zona de almacenamiento de disolvente: En particular n-heptano, almacenado en un bidón de acero, el cual es impulsado por desplazamiento con nitrógeno.

c.- Zona de purificación: En esta zona se elimina de las materias primas la humedad. Para cada uno de los gases y para el disolvente existe un sistema independiente de purificación que consiste en un relleno de alúmina y tamiz molecular de 3Å.

d.- Zona de reacción: Está formada por el reactor autoclave de acero de 2 litros de capacidad (Figura 3.4). Se trata de un reactor de tanque agitado que trabaja en semicontinuo. El agua de calefacción circula por la camisa del reactor y la de refrigeración por un serpentín situado en el interior. En la parte superior posee dos entradas. La primera se utiliza para introducir, mediante una jeringa, el triisobutilaluminio (TIBA) o “scavenger” el cual, se adiciona para eliminar las posibles impurezas presentes en el reactor. La segunda sirve para conectar al reactor la torre de alimentación donde se encuentra el catalizador sólido. Unido a la parte superior del reactor está el agitador que asegura la homogeneidad del medio de reacción, el cual, se compone de cuatro palas inclinadas de acero.

e.- Zona de control y registro: Es la zona donde se controlan las variables del proceso: presión absoluta, temperatura y flujo másico de propileno (medidor de flujo que opera en un intervalo de 0-3000 NmL/min, Bronkhorst Hi-tec).



Figura 3.4. Reactor autoclave de polimerización.

-Acondicionamiento del reactor

Una vez cerrado y aislado el reactor se fija la temperatura de trabajo, 30, 50 ó 70 °C. Se acciona el agitador a una velocidad de 600 r.p.m para mantener la homogeneización en el interior del reactor. Se realizan tres purgas de nitrógeno, que se utiliza para inertizar el reactor y así eliminar cualquier posible impureza o presencia de oxígeno. Una vez realizadas dichas purgas, se procede a hacer tres purgas con propileno. Luego se realiza un venteo al reactor hasta una presión ligeramente por debajo de 1 bar, para asegurarse que la presión del mismo se encuentra por debajo de la del depósito del disolvente, para que el n-heptano pueda llegar al reactor por diferencia de presiones. Se abre la entrada del disolvente al reactor y se introduce un litro de disolvente. Seguidamente, se alimenta propileno hasta llegar a la saturación del disolvente. Por tanto, el disolvente se encontrará a la temperatura de reacción y saturado a la presión de trabajo (8 bar) en el monómero propileno.

- Adición del sistema catalítico homogéneo

Cuando se trabaja con el sistema catalítico homogéneo se realiza una disolución del catalizador metalocénico en MAO.

Una vez que el disolvente (n-heptano) se encuentra saturado en monómero (propileno) se para la agitación del reactor y mediante una jeringa se inyecta el cocatalizador (0,5 mL de MAO al 10 % en peso de tolueno, siendo la cantidad total de MAO en el reactor de 1 mL). De tal manera que la relación Al/Zr es 2000. Nuevamente se pone el sistema en agitación hasta que se alcanza la presión de trabajo (8 bar). Una vez alcanzada la presión y la temperatura de reacción se detiene la agitación y se inyecta la disolución de catalizador homogéneo. Se pone el sistema a agitar de nuevo y da comienzo la reacción que durará 30 minutos.

- Adición del sistema catalítico heterogéneo

Se pesan 0,1 gramos del catalizador soportado en la caja seca y se introduce dentro de una torre de carga. Una vez preparada la torre se coloca en la entrada adecuada en el reactor, se detiene la agitación y se despresuriza el reactor hasta una presión de 1 bar. Es en este momento cuando se introduce en el reactor una determinada cantidad de triisobutilaluminio (TIBA), a través de un septum con una jeringa, para eliminar las impurezas existentes en el medio de reacción. Finalmente se adiciona el catalizador soportado y da comienzo la reacción. En todo momento el reactor se encuentra agitado a 600 r.p.m. La reacción comienza cuando se alcanza la presión de operación (8 bar) y la temperatura de trabajo, y tiene una duración de 30 minutos.

En el caso de adicionar hidrógeno en la polimerización, se siguen los mismos pasos que se han explicado salvo que se introduce en el reactor una cantidad de hidrógeno determinada

(0,5 bar) y después se alimenta el propileno. Las condiciones de reacción son las mismas que las mencionadas anteriormente.

- Finalización de la polimerización y vaciado del reactor

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se detiene la alimentación de monómero y se despresuriza el reactor. La suspensión obtenida se mezcla en un vaso de precipitados con metanol acidificado con HCl para precipitar el polímero obtenido y eliminar los alquilos de aluminio. A continuación, se filtra el polipropileno precipitado y finalmente se seca en una estufa a 70 °C.

3.5. CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LOS POLÍMEROS

3.5.1. Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel (*Gel Permeation Chromatography*, GPC, o *Size Exclusion Chromatography*, SEC) permite la determinación del peso molecular promedio en peso (*Average molecular weight*, M_w) y la distribución de pesos moleculares (*Molecular weight distribution*, MWD) [113]. Esta técnica consiste en hacer pasar una disolución polimérica a través de una columna cromatográfica rellena por 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. Mediante un detector de índice de refracción y viscosimetría, se puede determinar la concentración de polímero que va fluyendo (gradualmente, en orden decreciente de pesos moleculares); se establece así una correlación concentración-peso molecular, que permite determinar la distribución de pesos moleculares (figura 3.5). Debido a las condiciones de la reacción de polimerización, 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 [114, 115].

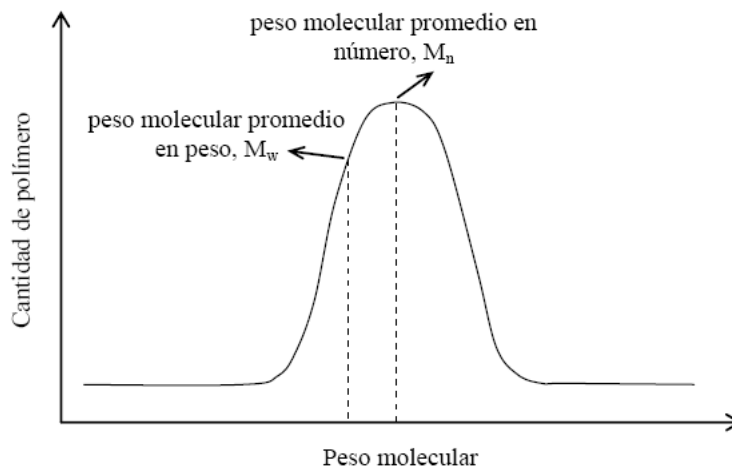


Figura 3.5. Distribución de pesos moleculares.

La caracterización de los polipropilenos obtenidos se ha llevado a cabo en un cromatógrafo Waters 150C plus, realizándose el ensayo a 145 °C con un caudal de 1 mL/min utilizando 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como fase móvil y empleando dos columnas: Polymer Plgel de 10 μm Mixed B (300 x 7,5 mm) y Polymer Plgel de 10 μm 10E6A (300 x 7,5 mm). La concentración de la muestra fue 1,3 mg/mL, y se inyectaron 150 μL . El ensayo es realizado bajo la norma PNT-PD-03.

3.5.2. Resonancia magnética nuclear de carbono 13

La resonancia magnética nuclear de carbono 13, ^{13}C -RMN, es una técnica que se usa para la caracterización microestructural del polipropileno, ya que permite determinar tanto la estéreo irregularidad (índice de tacticidad) como la regioregularidad de las cadenas.

La determinación cuantitativa de la microestructura configuracional llevada a cabo a nivel de pentadas [116] ha sido determinada integrando los espectros obtenidos con un espectrómetro BRUKER AC500 trabajando a 75 MHz y a 90-100 °C a partir de disoluciones de polímeros en 1,2,4-triclorobenceno y 1,1,2,2-tetracloroetano deuterados en una concentración aproximada del 10 % en volumen y utilizando tubos de 5 mm de diámetro. Con el fin de asegurar la relajación de todos los carbonos y obtener resultados cuantitativos se ha usado un intervalo entre pulsos de 10 segundos.

La asignación de las diferentes resonancias se ha hecho teniendo en cuenta las asignaciones encontradas en bibliografía [117].

3.5.3. Preparación de muestras

Para la preparación de las muestras se realizó, en primer lugar, un ensayo de homogeneización en rodillos de Laboratorio RSL-110 (137) bajo la norma PNT-PD-01. La temperatura de homogeneización fue de 180 °C durante 2 minutos, sin antioxidantes añadidos. Posteriormente, se realizó un moldeo por compresión en una prensa PLA-30 PREN/01 (norma PNT-PD-02) entre moldes de acero de 2mm y a una presión máxima de 100 Kg/cm². La temperatura de moldeo fue 210 °C y la velocidad de enfriamiento de 15 °C/min.

3.5.4. Difracción de rayos x

La difracción de rayos X [118, 119] es una técnica muy aplicada en la caracterización estructural de polímeros (y materiales en general) en estado sólido, especialmente si se considera el carácter semicristalino de los polímeros capaces de cristalizar. La técnica permite distinguir entre estados ordenados y desordenados suministrando información de la estructura y dimensiones de la celdilla cristalina, así como de las estructuras periódicas de las laminillas cristalinas o de las regiones desordenadas de los materiales semicristalinos y también del grado de cristalinidad [120, 121].

En un difractograma, el ángulo de difracción está relacionado con la distancia entre planos de difracción mediante la ley de Bragg [122]. En la región de ángulos altos de polímeros semicristalinos aparecen una serie de difracciones estrechas que dan información sobre las distancias intermoleculares, del orden de los Å. La fracción no cristizable, sin capacidad de cristalizar, aparece como un halo amorfo que se extiende en un intervalo angular amplio. En poliolefinas, los difractogramas de difracción están constituidos por una serie de picos estrechos sobre uno o más halos amorfos.

Los difractogramas de todas las muestras a temperatura ambiente fueron registrados utilizando la radiación K_α del Cu ($\lambda = 1,54056$ nm) en un difractómetro Philips X'Pert MPD. Los difractogramas se registraron entre 5° y 35°.

3.5.5. Medidas de índice de fluidez

El índice de fluidez (*melt flow index*, MFI) es una prueba reológica de importancia en la industria de los materiales termoplásticos para conocer su fluidez. Se define como la cantidad de material (medido en gramos) a una temperatura conocida por encima de la transición vítrea, T_g, que fluye a través del orificio en 10 minutos, manteniendo constantes presión y temperatura estándares. Por tanto, se mide en g/10 min.

La fluidez del polímero es función de:

- Presión utilizada (peso del émbolo).
- Diámetro del orificio.
- Viscosidad del material.

El equipo utilizado para el análisis de los polipropilenos obtenidos en esta investigación es un CEAST 17111, el cual opera bajo la norma UNE-EN ISO 1133:2006 [123] en condiciones gravimétricas. Para ello, se usó una boquilla de 2,095 mm de diámetro, una temperatura de 190 °C y 2,16 Kg de carga para los polipropilenos obtenidos a partir de catalizadores metalocénicos de simetría C₂ (que permiten obtener polipropileno isotáctico); y una temperatura de 230 °C y una carga máxima de 25 Kg para los polipropilenos obtenidos a partir del catalizador de simetría C_s que permite obtener polipropileno sindiotáctico.

3.5.6. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. Este análisis permite obtener información relativa a la morfología y tamaño de partícula de la sílice empleada y de los polímeros obtenidos a diferentes aumentos tanto en alto vacío como a presión variable. Las medidas se realizaron en un microscopio electrónico de barrido electrónico PHILLIPS XL30 ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*) equipado con un filamento de wolframio que posee polarización automática y alineamiento electrónico del cañón. Este microscopio es de barrido ambiental y admite el análisis de muestras en estado natural. Por ello, no se requiere preparación de las muestras, éstas simplemente se sitúan sobre un soporte adhesivo de carbono.

3.5.7. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (*Differential scanning calorimetry*, DSC) es una técnica que mide la diferencia de energía en forma de flujo de calor intercambiado por una sustancia y un material de referencia al variar su temperatura, permitiendo realizar experimentos de dos modos: dinámico e isoterma [124, 125]. Mediante el modelo dinámico se realizan experimentos en función de una velocidad de calentamiento o enfriamiento constante, siendo apropiado para el estudio de las transiciones, así como de la cinética de cristalización. En el modo isoterma los experimentos se realizan manteniendo la temperatura constante,

condiciones apropiadas para la determinación de la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico y cinéticas de cristalización.

La información que se puede obtener con esta técnica son las transiciones térmicas de un polímero, es decir, la temperatura de transición vítrea (glass transition) T_g , la de fusión (melting temperature) T_m , y la de cristalización (crystallization temperature), T_c . Se pueden también determinar las entalpías implicadas en los procesos de fusión y cristalización, y a partir de estas entalpías, calcular el grado de cristalinidad. Mediante la obtención de estos parámetros se pueden realizar diversos estudios [126, 127] como cambios en la cristalinidad con el tiempo a distintas temperaturas, degradación térmica, compatibilidad de mezclas, etc.

La estimación de la entalpía de fusión (ΔH_m) de la muestra se realiza a partir del área debajo de la curva de fusión entre 25 °C y una temperatura por encima de la de fusión, de modo que conocida la entalpía del polímero 100 % cristalino, es posible determinar el grado de cristalinidad de la muestra mediante la siguiente expresión [124]:

$$f_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}}$$

Donde f_c es el grado de cristalinidad, ΔH_m es la entalpía específica de fusión de la muestra y $\Delta H_m^{100\%}$ es la entalpía específica de fusión del polímero 100 % cristalino.

La determinación de las transiciones de fase se ha llevado a cabo en un calorímetro METTLER-TOLEDO modelo DSC822e. El barrido de temperaturas utilizado va desde -45 a 190 °C. En todos los casos, el polímero ha sido sometido a un calentamiento (primera fusión), seguido de un enfriamiento (cristalización) y un nuevo calentamiento (segunda fusión), a una velocidad de 10 °C/min en ambos casos. El peso de las cápsulas osciló entre 6 y 9 mg y las temperaturas de dichos procesos se han determinado a partir de los puntos máximos de las endotermas o exotermas, respectivamente. Los ensayos se llevan a cabo bajo norma ISO 11357-3:99/Amd 1:05, UNE-EN ISO 11357-1:2010 [128]. La temperatura de transición vítrea (T_g) se ha tomado como la temperatura a la que se alcanza la mitad de la diferencia de calor específico existente entre el estado amorfo vítreo y el amorfo elastómero, ajustando si es necesario la zona de transición vítrea a una curva de tipo sigmoideal.

3.6. CARACTERIZACIÓN VISCOELÁSTICA

Los polímeros, a diferencia de los materiales clásicos, se caracterizan por su elevado peso molecular y por la presencia de fuerzas intermoleculares que condicionan su

comportamiento mecánico, de modo que las fuerzas aplicadas a los polímeros y la deformación que se deriva de estas no pueden ser consideradas completamente locales. Por ello, la respuesta del polímero ante una fuerza externa, se extiende en un amplio rango de tiempo y no se ajusta a las descripciones clásicas de elasticidad y viscosidad, sino a la combinación de ambas [129]. Este comportamiento dependiente del tiempo se denomina viscoelasticidad y consiste en la determinación del esfuerzo necesario para mantener una deformación en el material viscoelástico constante y que decrece con el tiempo de manera exponencial.

El carácter viscoelástico es común para todos los materiales [130] aunque sólo se considere en aquéllos cuya velocidad de respuesta esté dentro de una escala de tiempos detectables mediante los instrumentos de medida habituales. Así, los estudios sobre el comportamiento viscoelástico de polímeros permiten relacionar el comportamiento mecánico con la estructura del polímero, proporcionando información sobre posibles diseños sintéticos para una aplicación dada.

El análisis viscoelástico comprende ensayos dinámicos y estáticos. En la presente investigación se han llevado a cabo, dentro de los primeros, un estudio dinamomecánico de los polímeros en estado sólido y, dentro de los segundos, medidas de esfuerzo-deformación y microdureza.

3.6.1. Análisis mecanodinámico

El análisis mecanodinámico consiste en la medida de la respuesta de un material cuando se le somete a una fuerza mecánica externa de tipo sinusoidal [131, 132], de manera que se produce un esfuerzo (o deformación) también sinusoidal, aunque desfasado respecto a la causa que lo origina. Este desfase suministra información sobre los diferentes movimientos moleculares que tiene lugar en la cadena polimérica.

Existe un gran número de factores estructurales, junto con la composición química, que determinan el comportamiento mecánico de materiales poliméricos, entre los que destacan: el peso molecular, el grado de entrecruzamiento y ramificación, la cristalinidad y la morfología cristalina, la orientación, la presencia de cargas, etc. Además de estos factores, el comportamiento mecánico viene condicionado por ciertas variables externas, como la temperatura, el tiempo (frecuencia o velocidad de deformación), la presión, la amplitud del esfuerzo, el modo de deformación aplicada y la historia aplicada.

El análisis mecanodinámico (*Dinamomechanical analysis*, DMA) mide la respuesta mecánica de los materiales en función de la temperatura, a una frecuencia de deformación determinada [133]. Esta técnica permite obtener las componentes viscosa y elástica del módulo mecánico y detecta las relajaciones mecánicas que tienen lugar en el material. Se llama

relajación mecánica al proceso cinético de pérdida viscoelástica del polímero, ya que cuando el material es desplazado de su equilibrio por efecto de una fuerza externa, el sistema tiende a volver al estado inicial al cesar ésta.

Se puede escribir el módulo de Young en forma compleja (E^*) mediante la siguiente expresión:

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = E' + iE''$$

donde E' es la componente real y E'' la componente imaginaria, cuyas expresiones son:

$$E' = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \cos \delta$$

$$E'' = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \sin \delta$$

De este modo podemos definir el valor de la tangente del ángulo de desfase por la ecuación:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\Delta}{\pi} \left[1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2} \right] \approx \frac{\Delta}{\pi}$$

Donde Δ es el amortiguamiento mecánico. En esta expresión la aproximación está dentro del error de los equipos que se basaban en las medidas de amortiguamiento mecánico cuando éste era menor que 1.3.

La relación que existe entre ambas componentes se denomina tangente de pérdidas o tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$) que se define como:

$$\tan \delta = E''/E'$$

El equipo utilizado para la determinación de los procesos de relajación de una cadena polimérica como consecuencia del desfase entre la deformación aplicada y la respuesta del material es un TA instruments Q800 diseñado para la medida en modo tensión. Las probetas utilizadas son rectangulares. El barrido de temperaturas va desde -130 hasta 140 °C. Las frecuencias empleadas son 0,1; 1 y 10 Hz, mientras que la velocidad de calentamiento es de 2 °C/min. Los ensayos se llevan a cabo bajo la norma ASTM D5418-2007.

A partir del máximo observado en las curvas de $\text{tg } \delta$, se han estimado las energías de activación aparentes de cada uno de los procesos de relajación, empleando la ecuación de Arrhenius.

$$f = f_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

Donde ΔH es la energía de activación aparente del proceso de relajación.

3.6.2. Ensayos esfuerzo-deformación

Los ensayos esfuerzo-deformación (σ - ϵ) se basan en someter al material a ensayos de tracción en los que una probeta con dimensiones normalizadas es deformada a una velocidad constante. Los diagramas σ - ϵ dan información acerca de la rigidez, punto de fluencia, resistencia a la rotura, tenacidad y módulo elástico (Figura 3.6).

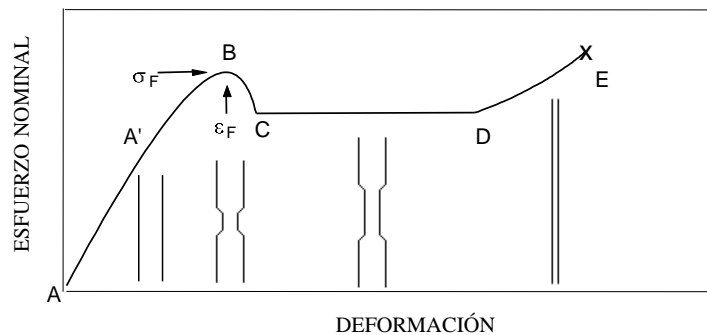


Figura 3.6. Curva σ - ϵ y representación de un proceso de estirado en frío, así como el aspecto esquemático del cambio de las dimensiones de la probeta.

Se puede observar como al principio de la deformación de la muestra el esfuerzo es proporcional a la deformación según la ley de Hooke (intervalo AA') de cuya pendiente se obtiene el módulo elástico que da información sobre la rigidez del polímero o resistencia a la deformación. Al continuar el proceso de estirado se alcanza el punto de fluencia (punto B) que es el esfuerzo mínimo con el cual se consigue una deformación plástica permanente, produciéndose el máximo estrechamiento en la probeta (cuello), y la consiguiente caída del esfuerzo (punto C). El esfuerzo se mantendrá constante durante la propagación de dicho cuello (tramo CD). Cuando el cuello se ha propagado a lo largo de toda la muestra, se produce el endurecimiento [134] por deformación de la probeta (intervalo DE), normalmente por orientación molecular, pero en los polímeros semicristalinos puede proceder parcialmente de la recristalización inducida por deformación, teniendo lugar un aumento del esfuerzo hasta que se produce la rotura del material (punto E), de la cual se obtiene generalmente el valor de la

resistencia a la tracción, que es el esfuerzo máximo que un material puede resistir antes de romper.

La rigidez del material se puede determinar mediante la pendiente de la curva σ - ϵ a bajas deformaciones, definido como módulo de Young, E' , o módulo elástico. La curva σ - ϵ será diferente dependiendo del comportamiento del material. La figura 3.7 muestra el comportamiento de a) material blando; b) duro y frágil; c) duro y resistente; d) blando y tenaz y e) duro y tenaz.

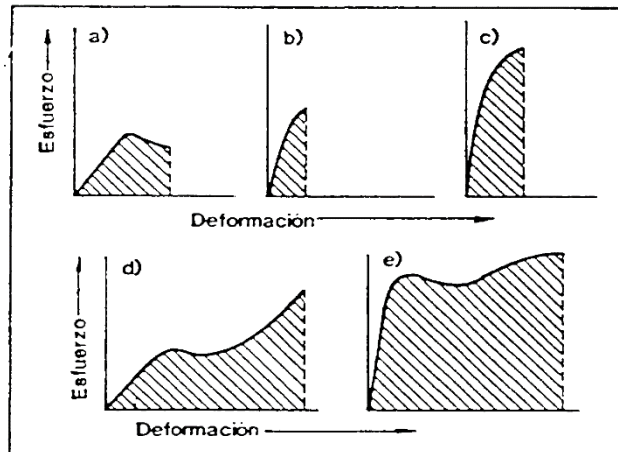


Figura 3.7. Diferentes tipos de curvas esfuerzo-deformación.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente en un dinamómetro Instron modelo 4301, utilizando probetas Tipo L de ASTM D1822 y una velocidad inicial de 20 mm/min. En cada caso se realizaron varios ensayos, determinándose un resultado promedio, con una dispersión de valores siempre inferior al 16 %. Las probetas utilizadas fueron preparadas y normalizadas siguiendo la norma UNE-EN ISO 527-2 [135].

3.6.3. Microdureza

La dureza de un material se define como la medida de su resistencia a una deformación local o bien a la resistencia frente a una deformación permanente [136]. Se trata de una técnica no destructiva y los equipos diseñados para esta técnica se conocen como microdurómetros debido a que tanto las cargas empleadas (menos de 1 Kg) como las huellas se deben observar con ayuda de un microscopio. Al resultado de la medida es lo que se conoce como microdureza (*microhard*, MH).

La determinación de esta técnica se ha llevado a cabo en un microdurómetro Amsler provisto de un ocular digital, utilizando un penetrador Vickers de diamante con forma piramidal

regular de base cuadrada. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente con el método D consistente en la aplicación de una carga de 5 Kg y con un tiempo de aplicación de 1 s. Los ensayos se llevan a cabo bajo la norma UNE - EN ISO 868 – 03 [137].

3.6.4. Ensayos de flexión

A través del ensayo de flexión se puede obtener la curva de esfuerzo-deformación del material sometido a una deformación por flexión, donde se puede determinar tanto el módulo de flexión en el origen de la curva, como los esfuerzos máximos y de rotura (si lo hubiere). El interés fundamental del ensayo de flexión está en la determinación del módulo elástico en la parte inicial de la curva, y esto es debido a que la curva esfuerzo-deformación está, en su parte inicial, mucho mejor definida en el ensayo de flexión que en el de tracción.

El módulo de flexión, E_f , se define como la relación existente entre el incremento del esfuerzo y el incremento de la deformación en la región elástica del material.

Una manera de determinarlo puede ser trazando una cuerda en la parte inicial de la curva de esfuerzo-deformación como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E_f = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}}$$

Siendo σ_f y ε_f los valores de esfuerzo y de deformación correspondiente a los puntos 1 de 0,05 y 2 de 0,25% de deformación.

El ensayo de flexión en tres puntos se realizó siguiendo la norma UNE-EN ISO 178 [138] a 23°C y 50% de humedad relativa, sobre una probeta rectangular tipo I de dimensiones 80x10x4 mm y a una velocidad de 2 mm/min.

3.6.5. Resistencia al impacto Charpy

A través del ensayo de impacto se mide la resiliencia de un material, es decir, la cantidad de energía que absorbe un material al ser fracturado por impacto. Los dos métodos más comunes para determinar la resistencia al impacto de un material son los métodos Izod y Charpy, éste último será el utilizado en el presente trabajo.

El ensayo de impacto Charpy se realizó siguiendo la norma ASTM F2231 [139] sobre una probeta rectangular de dimensiones 80x10x3 mm, extraída de una placa previamente moldeada por compresión. A la probeta se le introdujo una entalla de 2,50 mm de profundidad presionando una cuchilla en el interior de la muestra. El equipo de impacto utilizado fue un péndulo CEAST de 2,0 J de energía y una velocidad de impacto de 3,0 m/s. Tras el ensayo se

determinó el valor de energía de rotura de la probeta. Es importante señalar que el ensayo de impacto sólo tiene sentido cuando se produce la rotura total de la probeta.

3.6.6. Análisis de fraccionamiento por cristalización

El análisis de fraccionamiento por cristalización (*Crystallization analysis fractionation*, CRYSTAF) es una técnica desarrollada para el análisis de la cristalinidad de polímeros semicristalinos, basada en la diferencia de cristalinidad de las diferentes cadenas del polímero y se lleva a cabo a partir de una disolución diluida de éste mediante cambios de temperatura.

Una de las principales aplicaciones de esta técnica es la estimación de la distribución de composición química (*chemical composition distribution*, CCD) en copolímeros semicristalinos, especialmente en polietileno lineal de baja densidad. El conocimiento de la distribución de composición química es esencial en la investigación de las relaciones estructura-propiedad, cinéticas de polimerización y mecanismos, e ingeniería de la reacción de polimerización. Por ello, esta técnica se empleó para la caracterización de los polipropilenos obtenidos con el sistema binario [CAT-A]-[CAT-C] empleando un equipo Polymer Char 200.

En primer lugar, la muestra de polipropileno se disuelve en 100 mL de 1,2,4-triclorobenceno a 130 °C durante una hora. A continuación, tiene lugar una etapa de estabilización a 95 °C durante 45 minutos. Durante la etapa posterior de cristalización, la temperatura de la disolución desciende a una velocidad de enfriamiento constante (0,1 °C/min) desde 95 °C a 40 °C, que permite que las cadenas de polímero con las mayores capacidades para cristalizar precipiten primero (a mayores temperaturas), seguidas de las cadenas de menor capacidad de cristalización.

A continuación, se procede a la filtración seguido de una nueva adición de disolvente para proceder a la tercera etapa de cristalización, disminuyendo la temperatura hasta 30 °C a la misma velocidad de enfriamiento.

Una vez que se obtiene la muestra fraccionada se procede a su precipitación, filtrado para extraer el disolvente y secado.

Los parámetros que se estudian a partir del análisis realizado por CRYSTAF son:

- T_{\max} : Temperatura de cristalización en el punto correspondiente al máximo del pico.
- T_n : Temperatura de cristalización promedio en número

$$T_n = \frac{\sum C_i}{\sum \frac{C_i}{T_i}}$$

Siendo C_i la concentración del polímero en disolución y T_i su temperatura.

- T_w : Temperatura de cristalización promedio en peso

$$T_w = \frac{\sum c_i}{\sum c_i} \times T_i$$

Siendo C_i la concentración del polímero en disolución y T_i su temperatura.

- σ : Medida de la anchura de la distribución

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum c_i (T_i^2 - T_w^2)}{\sum c_i}}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. POLIMERIZACIÓN DE PROPILENO UTILIZANDO CATALIZADORES INDIVIDUALES: $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-A] y $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-B] SOPORTADOS

Los motivos explicados a lo largo de la introducción han dejado patente el interés que presenta la investigación sobre catalizadores metalocénicos soportados, debido a que poseen elevada actividad, por lo que es posible obtener polímeros con una estrecha distribución de pesos moleculares y diferentes grados de estéreo y regioregularidad, controlada normalmente por la quiralidad del único centro activo que poseen [1, 63], alterándose la cristalinidad y, por tanto, las propiedades exhibidas respecto a las de los polímeros obtenidos con los catalizadores Ziegler-Natta.

La heterogeneización ha incrementado considerablemente la complejidad de los sistemas metalocénicos, ya que implica considerar la influencia por parte del soporte y del método de preparación del catalizador soportado [48], entre otras variables, tal y como se recogió en el esquema 2.22 de la introducción de esta memoria.

Como se indicó en el procedimiento experimental, el proceso de impregnación seleccionado para los catalizadores metalocénicos se lleva a cabo en un solo paso, utilizando sílice comercial como soporte. La sílice ha sido el soporte más empleado para heterogeneizar los sistemas catalíticos metalocénicos, debido a la elevada superficie específica y porosidad que la caracteriza, a la resistencia mecánica y al carácter inerte que presenta bajo condiciones de reacción y proceso [67, 65]. La sílice empleada fue sometida previamente a un tratamiento térmico de calcinación en mufla a una temperatura de 400 °C.

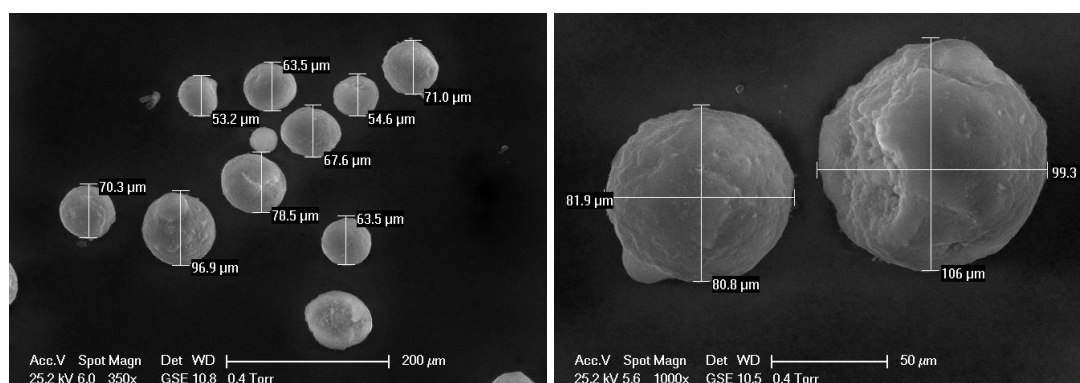
Propiedades del soporte tales como tamaño de poro, superficie específica y composición química superficial influyen de manera significativa sobre la inmovilización del sistema catalítico metalocénico, así como en la fragmentación del catalizador soportado durante la polimerización [63, 67]. Por este motivo, la sílice fue caracterizada, con objeto de determinar su influencia sobre las propiedades del catalizador final, actividad catalítica, así como en las propiedades del polímero obtenido. Como se explicó en el procedimiento experimental, se llevó a cabo un análisis de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, siendo los valores de las propiedades fundamentales obtenidas las que se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades texturales del soporte comercial tras el tratamiento térmico de calcinación.

Soporte	V_{poro} (cm^3/g)	Área BET (m^2/g)	$D_{\text{poro medio}}$ (nm)
Sílice	1,14	256	28

Debido a los fenómenos de fragmentación y réplica que tienen lugar durante la polimerización y, por los cuales la partícula de polímero va reproduciendo a mayor escala las propiedades morfológicas del catalizador soportado [71], es importante que el soporte cumpla las propiedades requeridas en cuanto a tamaño y forma de partícula.

Como ya se explicó anteriormente, la morfología de las partículas ha de ser preferentemente esférica, ya que, de esta manera se facilita las etapas llamadas de post-polimerización [65, 68]. A continuación, se presentan las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 4.1) en las que se puede observar una morfología esférica bien definida con un tamaño de partícula en torno a $70 \mu\text{m}$.

**Figura 4.1. Microscopía electrónica de barrido del soporte de sílice comercial.**

La sílice caracterizada fue empleada como soporte del sistema catalítico MAO/metalloceno siguiendo el método expuesto en el apartado 3.2.2. del procedimiento experimental. Los catalizadores metallocénicos empleados en este apartado han sido: $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, denominados [CAT-A] y [CAT-B] respectivamente.

Los catalizadores metallocénicos preparados fueron analizados mediante espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES) para conocer el contenido en Al y Zr procedentes del metilaluminoxano y metalloceno respectivamente y calcular la relación molar $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ (Tabla 4.2).

Debido a que valor teórico a alcanzar en el catalizador corresponde con unos contenidos en zirconio y en aluminio de 0,57 y 23 % peso respectivamente (apartado 3.2.2.1), los catalizadores se prepararon tratando de obtener porcentajes similares, que conducirían a una relación Al_{MAO}/Zr cercana a 136. La relación molar Al_{MAO}/Zr ha de encontrarse entre 100 y 200 para la conversión del precursor dimetilzirconoceno en especies activas, de tal manera que se genere un anión $Me-MAO^-$ por cada átomo de Zr [78, 140].

Tabla 4.2. Contenido total de Al y Zr y relación molar Al/Zr de los catalizadores soportados.

Catalizador	Al (% peso)	Zr (% peso)	Al_{MAO}/Zr
[CAT-A]	22,2	0,57	132
[CAT-B]	23,0	0,57	136

Se puede observar que las cantidades de aluminio (procedentes del metilaluminoxano) y zirconio (procedente del metaloceno) se ajustan a las cantidades teóricas en base a las que fueron preparadas [141].

4.1.1. Evaluación de la actividad catalítica

En esta sección se describen los resultados de las reacciones de polimerización donde se analizará el efecto de la temperatura de reacción, la naturaleza química de cada catalizador y la presencia de hidrógeno en el medio de reacción sobre la actividad catalítica y sobre la estructura y propiedades de los polipropilenos obtenidos.

Los catalizadores metalocénicos que se emplearon fueron $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ [CAT-A] y $rac-Me_2Si(2-Me-benz[e]Ind)_2ZrCl_2$ [CAT-B]. La nomenclatura utilizada para los polímeros obtenidos consiste en utilizar la abreviatura iPP seguido de la letra asignada al correspondiente catalizador. Así de este modo, el polipropileno obtenido a partir de los catalizadores A y B se denominarán [iPP-A] e [iPP-B] respectivamente.

La obtención de polímeros altamente isotácticos depende de la geometría y del tipo de puente del catalizador metalocénico. Así, en el caso de la obtención de polipropileno isotáctico, como se explicó en el apartado 2.3 de la introducción, el catalizador se caracteriza por presentar una simetría C_2 (eje de simetría binario), en el que la presencia del puente le confiere estereorigidez y previene la rotación de los anillos. Por otro lado, la rigidez del puente puede afectar a la existencia de errores estructurales en la cadena polimérica, distribuidos de forma regular a lo largo de la cadena [142, 143]. Entre estos, cabe destacar por un lado los

estereoerrores, que se definen como cambios en la disposición espacial del grupo metilo y, por otro, los regioerrores, que se atribuyen a cambios en la dirección de inserción del monómero. El más común dentro de este último grupo se conoce como regioerror 2,1 o inserción cabeza-cola, que provoca la formación de secuencias de etileno entre dos ramificaciones de metilo. Ambos factores tienen una importante influencia en la cristalinidad del polímero y, como consecuencia, en sus propiedades.

4.1.1.1. Influencia de la temperatura de reacción

A partir de los catalizadores metalocénicos presentados anteriormente, en las condiciones de operación explicadas en el procedimiento experimental, se pretende realizar un estudio detallado de la influencia de la temperatura de reacción, evaluando las respuestas de actividad de cada uno de los catalizadores por separado. Para ello, se han realizado reacciones de polimerización a tres temperaturas diferentes (30, 50 y 70 °C). Este intervalo de temperaturas ha sido seleccionado en base a las condiciones utilizadas en los procesos de producción de polipropileno comercial, tales como el proceso Spheripol, cuyo intervalo de temperaturas oscila entre 60 y 80 °C [78]. Con motivo de la importancia que presenta la temperatura de polimerización como variable de reacción, la cual influye en la actividad catalítica, en la estructura estereoquímica del polímero y en el peso molecular, se amplió el estudio a temperaturas de polimerización por debajo de 50 °C.

Previamente, se llevó a cabo un estudio de la cantidad de TIBA empleada con objeto de obtener la cantidad óptima de TIBA necesaria para alcanzar la actividad máxima de los dos catalizadores a estudiar.

En la Figura 4.2 se presentan los resultados de actividad de los dos sistemas catalíticos estudiados [CAT-A] y [CAT-B] soportados en sílice, a la temperatura de reacción de 50 °C, en función de la cantidad de TIBA añadida al sistema de reacción. Es importante resaltar que se llevaron a cabo reacciones de polimerización en ausencia de TIBA sin resultado alguno de polímero para cualquiera de los catalizadores.

Como se puede comprobar la cantidad de TIBA presente en el medio de reacción tiene un efecto notable en la actividad catalítica. El TIBA actúa como “*scavenger*” eliminando las impurezas, como pueden ser trazas de agua y/o aire del medio de reacción. Estas impurezas pueden desactivar parcial o totalmente los catalizadores metalocénicos ya que son especialmente sensibles al ataque de especies nucleófilas, como agua y bases de Lewis [144].

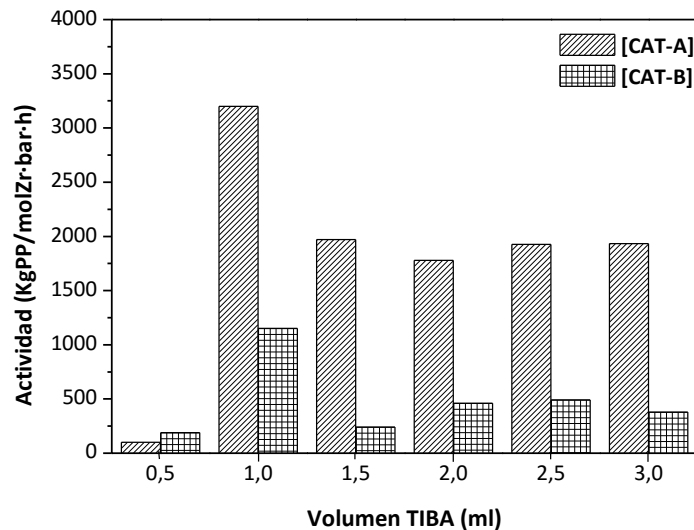


Figura 4.2. Influencia de la cantidad de TIBA en la actividad catalítica de los catalizadores metalocénicos soportados a 50 °C de temperatura de reacción.

Ambos catalizadores presentan un máximo de actividad cuando se emplea 1 ml de TIBA, observando un descenso en la actividad para cantidades de TIBA superiores. Esto es debido a que los catalizadores metalocénicos son ácidos de Lewis y tienen, por tanto, posiciones vacantes que podrían ser ocupadas por las moléculas de TIBA ante un exceso del mismo en el medio de reacción. Estas posiciones están destinadas a la coordinación con el monómero por lo que la actividad catalítica disminuiría. El motivo por el que se emplea mayoritariamente TIBA en lugar de otros trialkilaluminios como trimetilaluminio (TMA) o trietilaluminio (TEA), es que el TIBA posee grupos más voluminosos que dificultan la mencionada interacción [144]. Todo esto conlleva a que existe una determinada cantidad de TIBA necesaria para eliminar todas las impurezas presentes en el medio de reacción y que maximiza la actividad catalítica del sistema. Se estimó pues, que el valor óptimo para realizar las siguientes reacciones de polimerización en el presente estudio es de 1 mL, ya que, además, se obtienen actividades más cercanas entre los dos catalizadores estudiados.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos para los dos metalocenos soportados empleando la cantidad óptima de TIBA (1 mL) para el resto de temperaturas estudiadas, incluyendo a efectos comparativos la presentada anteriormente a 50 °C.

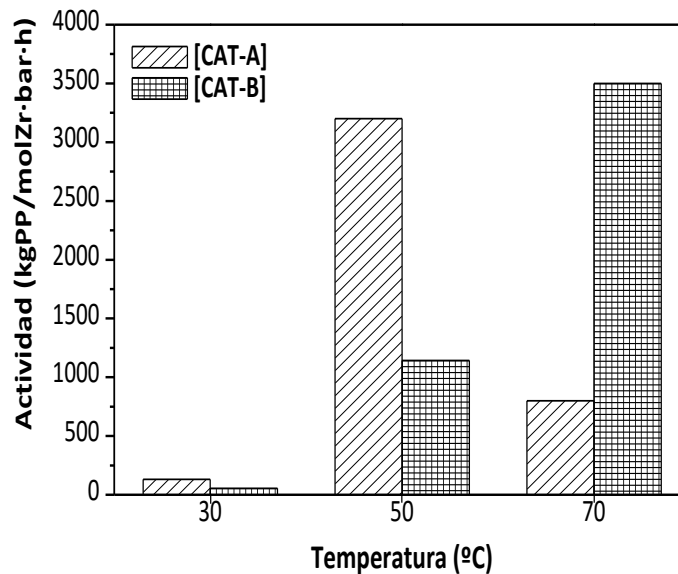


Figura 4.3. Influencia de la temperatura de reacción en la polimerización de propileno con catalizadores metalocénicos soportados.

La temperatura de reacción es considerada como una de las variables más importantes de la polimerización ya que afecta al peso molecular, a la estructura estereoquímica del polímero y a la actividad catalítica. En general, al aumentar la temperatura, en cierta medida, se produce un aumento en la actividad catalítica, pero la iso-especificidad y regioselectividad del catalizador se vuelve más pobre [145].

En general, según la bibliografía, la variación de actividad de los dos catalizadores metalocénicos soportados con la temperatura es la misma que tenía lugar cuando los catalizadores se encontraban en disolución. Sin embargo, como se muestra en otras investigaciones con catalizadores metalocénicos soportados [146], la actividad catalítica resultante es menor que la obtenida para sistemas en disolución bajo condiciones de operación similares. Este comportamiento se atribuye a la generación de especies inactivas durante el proceso de impregnación y al impedimento estérico que supone la utilización de un soporte [142, 147]. Los centros activos quedan más inaccesibles cuando se trata de un catalizador soportado ya que éstos se encuentran anclados al soporte. Esto proporciona un estereocontrol más efectivo en la inserción del monómero. Sin embargo, en un sistema catalítico en disolución, los centros activos se encuentran diseminados por todo el disolvente (heptano en este caso) siendo más accesibles.

A continuación, se detalla el comportamiento de cada catalizador soportado por separado en función de la temperatura. Se puede observar como [CAT-A] presenta un notable máximo de actividad a 50 °C (Figura 4.3) seguido de un descenso a temperaturas más elevadas (70 °C). Este descenso se atribuye a una mayor velocidad de desactivación del catalizador a altas

temperaturas. Sin embargo, el catalizador [CAT-B] experimenta un notable aumento de la actividad con la temperatura de reacción debido a la fuerte dependencia de la temperatura con la energía de activación [148].

4.1.1.2. Influencia de la presencia de hidrógeno en la actividad catalítica de sistemas catalíticos metalocénicos soportados

En los procesos industriales el hidrógeno es un efectivo agente de transferencia en la polimerización de todas las poliolefinas con catalizadores Ziegler-Natta y metalocénicos, empleándose para controlar el peso molecular del polímero obtenido, que a su vez condiciona otras propiedades físicas como su cristalinidad, densidad, rigidez y procesabilidad.

Para las reacciones de polimerización de propileno, aparte de este efecto bien conocido en la literatura sobre el peso molecular [149, 26, 150, 36], el hidrógeno actúa como agente de transferencia, tanto en términos generales de rendimientos como de velocidades de reacción iniciales. Esta activación es reversible: la eliminación de hidrógeno reduce la velocidad de propagación y la adición de hidrógeno durante el transcurso de una polimerización produce resultados inmediatos en la activación del catalizador [151-154, 53] después de introducirlo en el medio de reacción y, por último, previene la formación de cadenas finales que son las que hacen decrecer la actividad catalítica.

Siguiendo una metodología similar a la utilizada para sistemas catalíticos individuales soportados, se ha estudiado la actividad para los catalizadores individuales soportados en función de la cantidad de hidrógeno adicionado al sistema de reacción a la temperatura de reacción de 50 °C. La Figura 4.4 recoge las actividades catalíticas en función del hidrógeno en el medio. La cantidad de hidrógeno añadido al medio de reacción fue de 0,5 bar utilizando 1 mL de TIBA. Se puede observar que ambos catalizadores presentan un aumento de actividad en presencia de hidrógeno. Algunas teorías explican que la mejora de la actividad en presencia de hidrógeno es debido a que éste reactiva los centros catalíticos que sin su presencia no actuarían como tal [155]; que previene la formación de cadenas finales insaturadas que son las que hacen decrecer la actividad catalítica [156]; y, por último, otras teorías proponen que incrementa la actividad catalítica reduciendo la baja velocidad de propagación en la reacción de polimerización que ocurre después de introducirlo en el medio de reacción [157]. Sin embargo, la hipótesis más aceptada explica que el efecto de la activación del hidrógeno se centra en la regioselectividad del catalizador [156, 158-161].

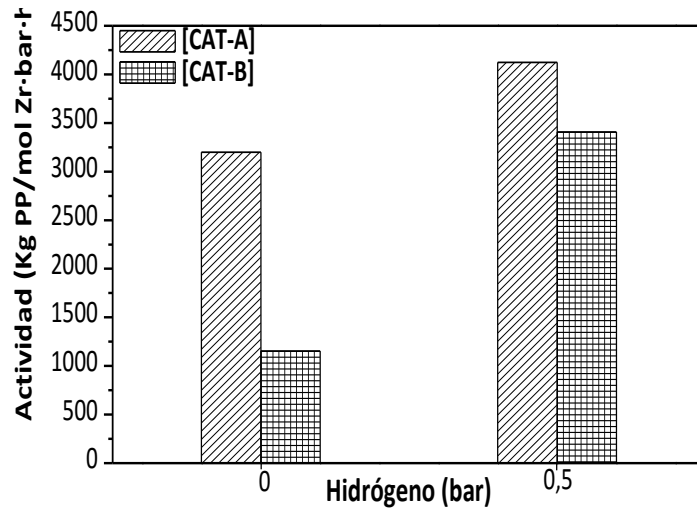


Figura 4.4. Influencia de la presión de hidrógeno en la actividad catalítica de los catalizadores soportados a 50 °C de temperatura de reacción.

4.1.2. Caracterización de los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores individuales.

4.1.2.1. Propiedades moleculares

La Figura 4.5 recoge la distribución de pesos moleculares correspondiente a los polipropilenos obtenidos con los dos sistemas catalíticos soportados estudiados en función de la temperatura de reacción utilizando como "scavenger" la cantidad óptima de 1 mL de TIBA.

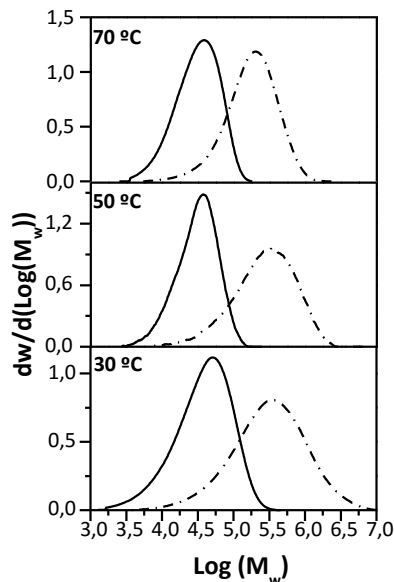


Figura 4.5. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos –[iPP-A], –-[iPP-B] obtenidos a partir de los catalizadores soportados en función de la temperatura de reacción.

Cabría esperar que al aumentar la actividad catalítica de cada catalizador aumentase también el peso molecular correspondiente al polímero obtenido [162-164] pero como se puede comprobar esto no ocurre. El hecho está relacionado con la geometría y estereoselectividad del catalizador. El polímero obtenido a partir de [CAT-B] presenta mayor peso molecular, que el obtenido a partir de [CAT-A] como consecuencia de la rigidez del puente de [CAT-B], ya que distintas modificaciones en los ligandos aromáticos o en los puentes interanulares con un grupo silil, impiden o al menos disminuyen considerablemente, por razones estéricas, algún mecanismo de terminación de la cadena. La presencia del grupo metilo en la posición 2 del anillo aromático de [CAT-B] produce efectos estéricos, induciendo a la formación de un polipropileno con pesos moleculares más altos [141].

Tabla 4.3. Caracterización de iPP obtenidos a partir de catalizadores soportados individuales.

Polímero	T _{reacción} (°C)	M _w (g/mol)	I.P	mmmm (%)	r 2,1 (%)	IF _{2,16Kg} (g/10min)
[iPP-A]	30	54661	2,1	88	0,4	>400
	50	33569	1,9	86	1,2	>400
	70	26546	1,8	79	1,3	>400
[iPP-B]	30	636314	3,5	91	1,2	0,4
	50	377610	3,0	91	0,9	2,0
	70	126694	2,2	92	0,7	36

Los resultados correspondientes a las características estructurales que se presentan en la Tabla 4.3 indican que el peso molecular disminuye con la temperatura de polimerización, debido a que la temperatura acelera las reacciones de transferencia de cadena con respecto a las de propagación; en otras palabras, la energía de activación de la reacción de transferencia de la cadena principal es mayor que la energía de activación de la reacción de propagación [164].

La polidispersidad obtenida (I.P) para los polipropilenos sintetizados a partir de los dos catalizadores estudiados se encuentra en el intervalo de 1 a 3 típico de catalizadores de centro único como los metallocenos. Las curvas de distribución de pesos moleculares se estrechan en ambos catalizadores a medida que aumenta la temperatura de reacción. Esto es debido a que el peso molecular va disminuyendo facilitando la mejora de la estereoregularidad de cada catalizador [164]. El polipropileno sintetizado a partir de [CAT-B] presenta valores más altos de isotacticidad debido principalmente a que el puente monoatómico de Si y el sustituyente Me en el anillo aromático permite un sistema más rígido [165, 166], evitando desviaciones de la simetría C₂ y mejorando, de esa forma, la estereoselectividad y su índice de fluidez, siendo

fácilmente procesable. Sin embargo en el caso de [CAT-A], como se describe en la bibliografía [167], la ausencia de grupos indenilos y la presencia de dos conformeros separados por una baja energía conformacional permite un sistema más flexible, explicando este hecho el bajo grado de estereoselectividad de los polímeros sintetizados con este catalizador y, por tanto, su baja isotacticidad, la cual repercute también en valores de índices de fluidez excesivamente altos, lo que implica dificultades en la procesabilidad de los mismos. Finalmente, indicar que temperaturas elevadas de reacción favorecen los procesos de transferencia de cadena del polímero formado, lo que se traduce en un descenso del peso molecular y del índice de polidispersidad.

Según se recoge en la bibliografía, el peso molecular del polipropileno obtenido con catalizadores soportados es mayor que con los catalizadores en solución. Este comportamiento se atribuye al bloqueo de algunos centros activos por parte del soporte [147, 165]. Debido a que los centros activos accesibles son los que influyen directamente en la polimerización produciendo cadenas más largas de polímero que aumenta el peso molecular [166]. Debido a la inmovilización, las especies activas se han de encontrar suficientemente separadas unas de otras para prevenir la desactivación por procesos bimoleculares y producir polímeros de más alto peso molecular y mayor tacticidad comparados con aquellos obtenidos en procesos homogéneos [168, 169]. Además, la transferencia al aluminio tiene mayor importancia con catalizadores en disolución ya que se emplean altas relaciones Al/Zr.

Los resultados recogidos en la Tabla 4.2 ponen de manifiesto que los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales presentan una diferencia de peso molecular de un orden de magnitud, lo que haría posible la obtención de un polipropileno con una distribución bimodal de pesos moleculares mediante la combinación de ambos catalizadores, objetivo de la presente investigación. Por tanto, el polímero obtenido estaría formado por dos fracciones claramente diferenciadas, siendo la fracción de bajo peso molecular correspondiente a [iPP-A] y la de alto peso molecular asociada a [iPP-B].

Cuando las cadenas de polipropileno isotáctico cristalizan desde el fundido adoptan una conformación estructural 3_1 , es decir, intervienen tres unidades de monómero por cada vuelta de hélice. Esta cadena helicoidal puede, a su vez, organizarse en varias disposiciones espaciales dando como resultado tres polimorfos: la forma α o monoclinica, la β o hexagonal y la γ u ortorrómbica, dependiendo de las condiciones de cristalización, del catalizador utilizado durante el proceso sintético y de la utilización o no de agentes nucleantes [170-172].

El estudio de difracción de rayos X realizado a los polipropilenos obtenidos proporciona información sobre la cristalinidad a temperatura ambiente, así como sobre la estructura de las diferentes muestras, importante a la hora de conocer sus propiedades finales, ya que éstas

dependen del contenido cristalino y de otros parámetros cristalográficos, como el tipo de estructura cristalina y el tamaño de cristal.

En la Figura 4.6. se muestran a modo de ejemplo los difractogramas correspondientes a los polipropilenos obtenidos a partir de los sistemas catalíticos soportados estudiados para una temperatura de reacción de 50 °C por ser próxima a la utilizada en procesos industriales.

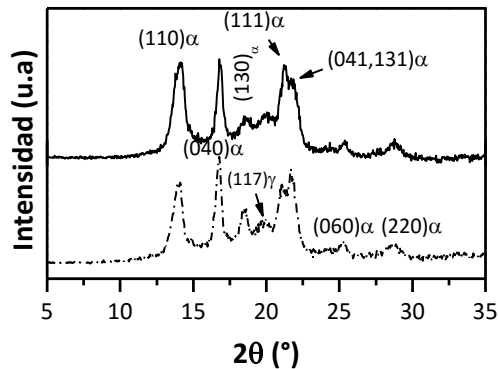


Figura 4.6. Difractogramas de rayos X de los polipropilenos –[iPP-A], --[iPP-B] obtenidos a partir de los catalizadores soportados a 50 °C de temperatura de reacción.

El tratamiento aplicado permite detectar los picos característicos de la forma cristalina α (monoclínica), para lo cual, cada reflexión aparece a valores 2θ de 14,1 °, 16,9 °, 18,4 °, 21,1 °, 21,6 ° y 25,8 °, que corresponden a los planos (110), (040), (130), (111), (041, 131), (060) y (220) respectivamente. Se puede observar que en el caso de [iPP-B], que posee un mayor peso molecular promedio y mayor isotacticidad respecto de [iPP-A], presenta un menor solapamiento entre las difracciones de los planos (111) y (041, 131). Además, es posible observar en ambos casos, el pico característico de la forma ortorrómbica a 19,9 °, que corresponde al plano (117) [173-175]. Este hecho podría ser debido a la presencia de defectos (regio-y estéreo errores y extremos de cadena) introducidos durante la polimerización, siendo su presencia más frecuente cuando se usan catalizadores metalocénicos, con velocidades de enfriamiento desde el fundido más lentas. La intensidad de este pico es ligeramente mayor para la muestra [iPP-A], por lo que se espera que la proporción de cristales ortorrómbicos sea mayor que en el caso del polímero [iPP-B]. El grado de tacticidad influye en las muestras, por lo que cuanto mayor es éste, se reduce el solapamiento entre las difracciones correspondientes a los planos (111) y (041), (131) en [iPP-B]. De esta manera, los polipropilenos enfriados desde el fundido cristalizan bajo una coexistencia de las celdillas monoclínica y ortorrómbica (polimorfismo), con presencia de difracciones más estrechas y/o de diferente intensidad, debido principalmente a la presencia de cristales perfectos y a los distintos contenidos cristalinos, como se verá más adelante.

En un polímero es importante determinar cuales son sus transiciones térmicas más relevantes, ya que determinan entre otras la procesabilidad del material. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que se emplea para estudiar el comportamiento térmico de los polímeros. Las transiciones térmicas más importantes en polímeros semicristalinos, como el polipropileno, son la transición vítrea, la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión.

Las endotermas realizadas a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min correspondientes a la primera fusión para los polímeros obtenidos a partir de ambos catalizadores estudiados se muestran en la Figura 4.7.

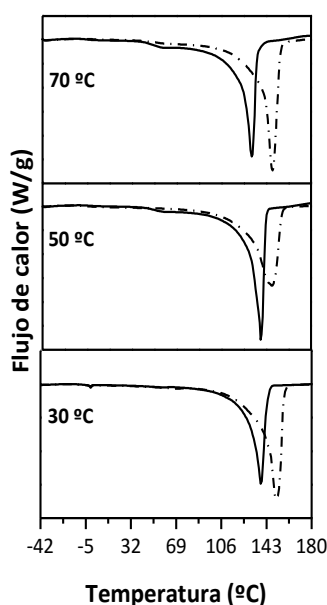


Figura 4.7. Endotermas de la primera fusión de los polipropilenos –[iPP-A] y –[iPP-B] obtenidos con los catalizadores soportados en función de la temperatura de reacción.

La mayor diferencia entre los polímeros obtenidos a las diferentes temperaturas se debe principalmente a los diferentes tamaños de cristal. De esta manera, para una misma temperatura de reacción, [iPP-B] presenta la mayor temperatura de fusión, como consecuencia de su mayor peso molecular, lo que conlleva a una mayor cristalinidad global (Tabla 4.4). Se puede observar que, en todos los casos, a medida que aumenta la temperatura de la reacción, la temperatura de fusión disminuye, como era de esperar, ya que se produce una disminución del peso molecular promedio. Por otro lado, en torno a 60 °C se aprecia la existencia de una pequeña endoterma de fusión debido a efectos de templado que tienen lugar en las poliolefinas al mantenerlos 24 horas a temperatura ambiente [176-178].

Tabla 4.4. Resultados del análisis de DSC correspondientes a las transiciones térmicas (T_g , T_c y T_m) y cristalinidad (f_c^{DSC}) para los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados individuales.

Polímero	$T_{reacción}$ (°C)	1ªFusion			Cristalización	2ªFusion		
		T_g (°C)	T_m (°C)	f_c (%)	T_c (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	f_c (%)
[iPP-A]	30	-	143	59	105	-9	140	47
	50	-8	138	57	100	-8	133	44
	70	-6	131	55	95	-10	126	39
[iPP-B]	30	-	148	66	101	-9	151	49
	50	2	146	48	105	-9	147	48
	70	-	143	45	106	-8	143	48

A temperaturas mayores de T_g , los cristales imperfectos que se formaron al preparar la plancha evolucionan a temperatura ambiente, aumentando en tamaño o cristalizando aquellos que no lo hicieron durante el proceso de cristalización. La anchura de la endoterma de fusión para [iPP-A] puede ser debido a procesos de fusión-recristalización-fusión de las entidades que se forman, muy típicos en el polipropileno isotáctico [171, 172], debidos a la formación de cristales imperfectos, que se perfeccionan durante el calentamiento en el calorímetro.

Durante el proceso de cristalización, también realizado a 10 °C/min (Figura 4.8) se observa un aumento de la temperatura de cristalización para [iPP-A], como consecuencia de su menor peso molecular y, en consecuencia, mayor isotacticidad (Tabla 4.4). Este hecho se corresponde con una mayor movilidad y, por tanto, una mayor facilidad para cristalizar.

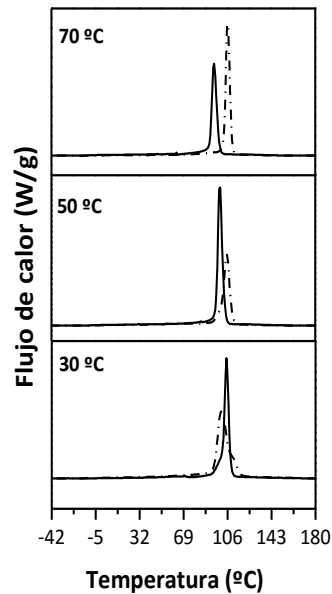


Figura 4.8. Exotermas de cristalización de los polipropilenos –[iPP-A] y - [iPP-B] obtenidos con los catalizadores soportados en función de la temperatura de reacción.

Por otra parte, las curvas correspondientes a la segunda fusión (Figura 4.9) presentan un comportamiento típico de fusión con unas endotermas más estrechas que no aparecen desdobladas por la presencia de polimorfismo, aunque mediante difracción de rayos X se ha confirmado la existencia de ambas estructuras. Esto es debido a que la técnica de DSC no es suficientemente sensible para diferenciar las fusiones de ambas estructuras, ya que ocurren a temperaturas muy próximas. Es de destacar los altos valores de fusión para el polímero [iPP-B], relacionado con el mayor peso molecular como se acaba de describir. Este hecho sugiere un aumento en la estereo y regioselectividad de este catalizador. A mayor temperatura de reacción el peso molecular disminuye, debido a que cuanto mayor es el tamaño de una molécula, más alto es el número de fuerzas intermoleculares que la mantienen unida. Por lo tanto, la temperatura de fusión será menor, como consecuencia de cristales más pequeños que los correspondientes a pesos moleculares promedio mayores, los cuales, fundirán a temperaturas algo menores.

Finalmente, la endoterma que aparecía en torno a 60 °C en la primera fusión, desaparece como perfeccionamiento de los cristales durante el proceso de cristalización. Además, al realizarse el calentamiento seguido de la cristalización, los cristales no disponen del tiempo suficiente para reorganizarse y continuar cristalizando.

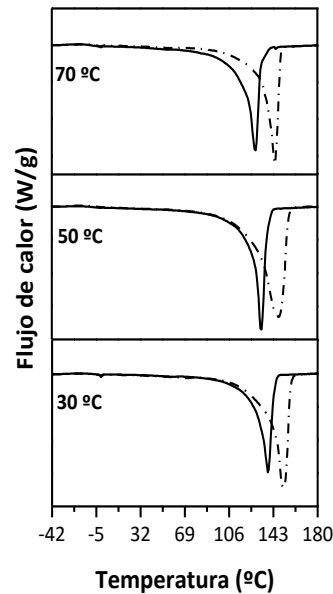


Figura 4.9. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos –[iPP-A] y –[iPP-B] obtenidos con los catalizadores soportados en función de la temperatura de reacción.

En cuanto a la cristalinidad, f_c , la cual indica el porcentaje de las cadenas del polímero que pertenecen a la fase cristalina (el resto se sitúa en la parte amorfa del polímero), también se incrementa en el caso de [iPP-B]. De esta manera, se evidencia que todos los valores obtenidos están influenciados principalmente por la estructura del polímero (peso molecular promedio e isotacticidad).

Para finalizar este apartado se ha llevado a cabo una caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objetivo de comprobar el efecto de réplica durante la polimerización, por la cual, la partícula de polímero va reproduciendo a mayor escala las propiedades morfológicas del catalizador soportado [179].

A continuación, se presentan las imágenes SEM correspondientes, a modo de ejemplo, de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales soportados a la temperatura de reacción de 50 °C (Figura 4.10). Se puede observar que las partículas presentan de manera aproximada una morfología esférica, lo que sugiere que la partícula de polímero replica la morfología esférica de la partícula de sílice donde se soporta el catalizador [180]. La muestra [iPP-A] está formada por una aglomeración de finas partículas de pequeño tamaño (Figura 4.10.a)), mientras que en el caso de [iPP-B] se observa una morfología más compacta con partículas de mayor tamaño (Figura 4.10.b)).

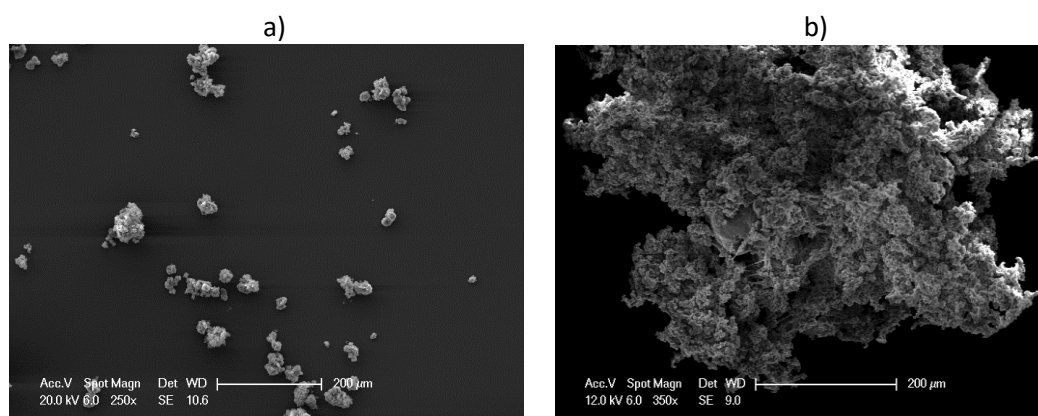


Figura 4.10. Microscopía electrónica de barrido de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados para una temperatura de reacción de 50 °C. a) [iPP-A] y b) [iPP-B].

4.1.2.2. Propiedades viscoelásticas

Los polímeros se caracterizan por su elevado y heterogéneo peso molecular y por la existencia de importantes fuerzas moleculares, factores que condicionan su comportamiento mecánico. De tal modo que las fuerzas aplicadas a polímeros y las deformaciones que estas producen no son completamente locales, y como la respuesta del polímero a las sollicitaciones exteriores se extiende en un amplio intervalo de tiempo, de tal manera que, se origina el comportamiento viscoelástico de estos materiales, por el cual almacenan parte de la energía (respuesta elástica) y parte la disipan como calor (respuesta viscosa).

Las medidas viscoelásticas dan información sobre los movimientos moleculares que tienen lugar en la cadena polimérica y las temperaturas a las que se producen. En el caso del polipropileno isotáctico es conocido que presenta tres tipos de relajación características [181], denominadas α , β y γ en orden creciente de temperatura. Estas relajaciones se relacionan con movimientos estructurales de distinta naturaleza que tienen lugar en el seno del polímero. A bajas temperaturas, próximas a -57 °C, tienen lugar movimientos locales de rotación del grupo metilo sobre el enlace C-C que se corresponden con la relajación γ [182] y que tiene lugar a temperaturas inferiores a la T_g . La relajación β aparece a la temperatura a la que comienza la movilidad en las regiones amorfas del polímero y se corresponde con la transición vítrea alrededor de 0 °C. A temperaturas superiores al ambiente aparece la relajación α , asociada con movimientos en la zona cristalina.

La Figura 4.11 muestra, a modo de ejemplo, los resultados de las relajaciones α , β y γ como función del módulo real, E' , módulo imaginario, E'' y $\tan \delta$ a la temperatura de reacción de 50 °C y a la frecuencia de 1 Hz para los polipropilenos [iPP-A] e [iPP-B] obtenidos a partir de los catalizadores individuales soportados.

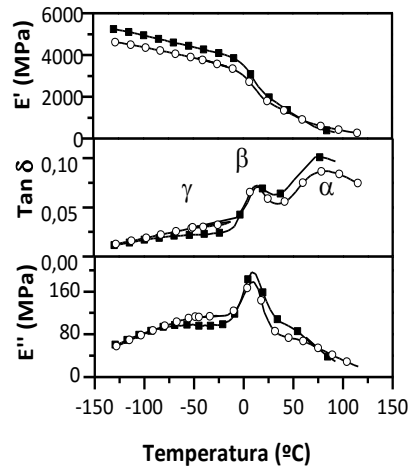


Figura 4.11. Dependencia con la temperatura de las componentes real (E'), $\tan \delta$ y componente imaginaria (E'') del módulo complejo. • [iPP-A]; Δ [iPP-B] obtenidos a partir de los catalizadores soportados a 50 °C de temperatura de reacción.

El módulo de almacenamiento, E' , presenta un descenso continuado con la temperatura, siendo más brusco a temperaturas cercanas a 0 °C para ambos polímeros. La caída del módulo de almacenamiento, E' , tiene lugar a menores temperaturas para [iPP-A], el cual presenta menor T_g , en todo el intervalo de temperaturas estudiado (Tabla 4.5). Por lo tanto, [iPP-B] presenta valores mayores de E' respecto [iPP-A] debido a una mayor isotacticidad, siendo este incremento más destacado a temperaturas por encima de la T_g . Como se ha comentado en el apartado anterior, este aumento se debe a una mayor cristalinidad y tamaño de cristal que repercute en la rigidez del polímero.

La relajación α se desplaza a mayores temperaturas al aumentar la tacticidad, observando un menor solapamiento con la relajación β , debido al ligero aumento de la cristalinidad, así como a los mayores tamaños de cristal de [iPP-B]. Esto es lo esperado, ya que esta relajación está relacionada con la fase cristalina y su morfología.

La relajación β , relacionada con la fase amorfa del polímero presenta una intensidad mayor en el caso de [iPP-A], debido al mayor contenido amorfo. Asimismo, parece apreciarse un desplazamiento de esta relajación hacia mayores temperaturas en el caso de [iPP-B] debido a su mayor isotacticidad. Esto puede deberse al mejor desarrollo de los cristales al aumentarse la estereorregularidad, y a la disminución, por tanto, del contenido de fase amorfa.

Por último, la relajación γ no presenta muchas diferencias en intensidad en ambos polímeros, pero parece que se desplaza ligeramente a mayores temperaturas a medida que aumenta la isotacticidad como consecuencia de los mayores impedimentos estéricos.

Tabla 4.5. Temperaturas de localización de las diferentes relajaciones, módulo de elástico, E' , y energías de activación aparentes determinadas a partir de $\tan \delta$ a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	T_γ (°C)	T_β (°C)	T_α (°C)	E' -110 °C (MPa)	E' 23 °C (MPa)	ΔH_γ (KJ/mol)	ΔH_β (KJ/mol)	ΔH_α (KJ/mol)
[iPP-A]	-	10	66	4430	1744	147	>400	274
[iPP-B]	-46	15	79	5002	2107	147	>400	274

4.1.2.3. Propiedades mecánicas

Existe gran número de factores estructurales, junto con la composición química que determinan la naturaleza del comportamiento mecánico de los materiales poliméricos: peso molecular, entrecruzamiento, cristalinidad, plastificación, cargas, etc. Además de estos factores estructurales y moleculares, el comportamiento mecánico viene determinado por ciertas variables externas, tales como, presión, frecuencia o velocidad de deformación, amplitud del esfuerzo o de la deformación, etc. Dentro de los ensayos mecánicos, se han llevado a cabo medidas de esfuerzo-deformación y microdureza.

Los ensayos esfuerzo-deformación, σ - ϵ , son los más ampliamente utilizados a nivel industrial de todos los experimentos mecánicos, pero como consecuencia de la naturaleza viscoelástica de los polímeros, proporcionan sólo una guía aproximada de como se comportará el polímero en el objeto final. El módulo elástico (E) de los polímeros depende tanto de la cristalinidad como del tamaño de los cristales formados en el proceso de cristalización. La formación de cristales pequeños puede actuar como puntos de entrecruzamiento físicos [183] favoreciendo la deformación, mientras que las formaciones de cristales de mayor tamaño favorecen el aumento del módulo, aunque disminuyen de forma notable la ductilidad del material.

La figura 4.12. representa las curvas de los polímeros [iPP-A] e [iPP-B] obtenidos a una temperatura de reacción de 50 °C. La Tabla 4.6 recoge los valores numéricos obtenidos a partir de estas curvas para el módulo de Young (E), el esfuerzo de fluencia (σ_F), el esfuerzo en el punto de rotura (σ_R) y la deformación en el punto de rotura (ϵ_R). Los dos polímeros estudiados se estiraron a temperatura ambiente a una velocidad de 50 mm/min.

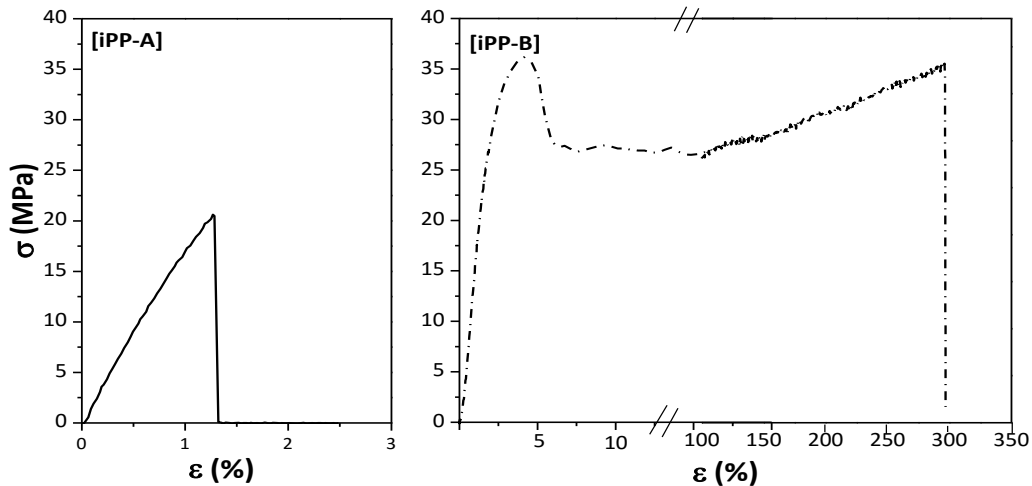


Figura 4.12. Curvas esfuerzo-deformación de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados a 50 °C de temperatura de reacción.

En la Figura 4.12. se puede observar la diferencia de comportamiento entre ambos polímeros. En primer lugar, el polímero [iPP-A] presenta la rotura de la probeta antes de alcanzar incluso el punto de fluencia, no pudiéndose encontrar valores de deformación superiores al 1 %. Este comportamiento indica una elevada rigidez y fragilidad en el polímero obtenido. Por otro lado, en el polímero [iPP-B] se observa un mecanismo de “deformación en frío”, con deformación de cuello, propagación de éste a lo largo de la probeta y finalmente endurecimiento por deformación hasta alcanzar el punto de rotura del material, siendo la deformación final alcanzada de hasta 296 %. Esta característica, junto con el alto peso molecular y cristalinidad de [iPP-B] y, por tanto, de entrecruzamientos físicos entre las cadenas, contribuye durante el proceso de endurecimiento al aumento del esfuerzo a rotura. Además, un módulo elástico no relativamente alto con una deformación moderada, indica que el material es duro y tenaz.

Por otro lado, se realizaron ensayos de impacto, cuyos valores aparecen en la Tabla 4.6. Los resultados obtenidos muestran, como era de esperar, una mayor resistencia al impacto para [CAT-B].

Tabla 4.6. Esfuerzo de rotura (σ_R), deformación a la rotura (ϵ_R), esfuerzo de fluencia (σ_F), Módulo de Young (E) y resistencia al impacto para los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados a 50 °C.

Polímero	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_F (MPa)	E (MPa)	Resistencia impacto	Rotura
[iPP-A]	-	-	-	-	0,76	completa
[iPP-B]	30	296	38	976	2,17	completa

La medida de dureza es una técnica de ensayo que se ha empleado de forma sistemática en el estudio de aleaciones metálicas, cerámicas y polímeros y materiales compuestos porque los resultados de estas medidas se pueden relacionar tanto con algunas características funcionales del material objeto de ensayo como con ciertos parámetros estructurales.

Atendiendo a la definición aportada en el apartado 3.5.3 del desarrollo experimental, en esta sección se van a llevar a cabo medidas de resistencia del polímero a una deformación permanente. La Tabla 4.7 recoge los valores de microdureza obtenidos a temperatura ambiente para los dos polímeros producidos a partir de los catalizadores individuales soportados. Además, se muestran en la misma tabla los valores de módulo y resistencia de flexión, los cuales, nos darán también información de la rigidez del material. Para los polipropilenos obtenidos se observan módulos de flexión similares pero una resistencia a la flexión del doble en el caso de [iPP-B], ya que estos parámetros están íntimamente relacionados con la cristalinidad del material.

Tabla 4.7. Medidas de microdureza, MH, de los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores soportados a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	MH (MPa)	Módulo flexión	Resistencia flexión (MPa)
[iPP-A]	70	1467	22
[iPP-B]	73	1295	41

Se puede observar, atendiendo a los valores obtenidos, como la mayor isotacticidad que muestra [iPP-B] conduce a un incremento de la MH respecto al que aparece en el caso de [iPP-A]. Este resultado se corresponde con el mayor contenido cristalino de [iPP-B].

4.1.3. Caracterización de los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores individuales en presencia de hidrógeno

4.1.3.1. Propiedades moleculares

La Figura 4.13 muestra la distribución de pesos moleculares correspondientes a los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales soportados en presencia de 0,5 bar de H_2 para la temperatura de reacción de 50 °C, incluyéndose a efectos comparativos la distribución de los polipropilenos obtenidos sin hidrógeno en el medio de reacción. Las distribuciones de los polímeros obtenidos en los procesos en presencia de hidrógeno son más anchas, provocando menor regioregularidad y por tanto menor rigidez y menor fragilidad.

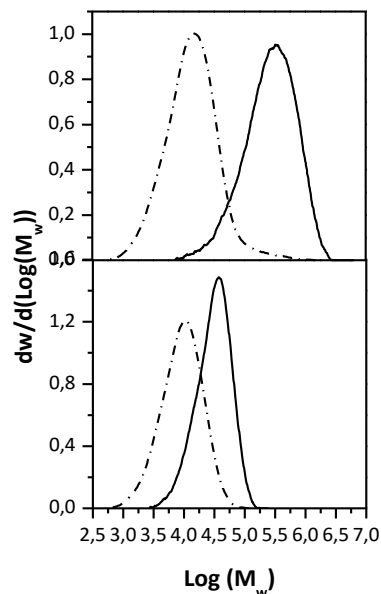


Figura 4.13. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados en ausencia (-) y presencia (---) de 0,5 bar de H_2 a 50 °C de temperatura de reacción.

Es importante destacar que el descenso del peso molecular (Tabla 4.8) es tan acusado en el caso de [iPP-B] que se produce una disminución de un orden de magnitud en el peso molecular promedio, tal y como se explicó en la introducción, debido a la diferencia en la naturaleza del metaloceno; por lo que ambos catalizadores en presencia de hidrógeno conducen a un polipropileno cuyo peso molecular promedio se encuentra en un orden de magnitud de 10^4 . Por este motivo, en la presente investigación no se llevará a cabo un estudio de la influencia del hidrógeno en los polipropilenos isotácticos sintetizados a partir de sistemas binarios formados por catalizadores metalocénicos soportados ya que no conducirían a una distribución bimodal de pesos moleculares. La adición de hidrógeno en la reacción conlleva un aumento de

isotacticidad y un descenso del peso molecular relacionados con un aumento de las reacciones de transferencia de cadena [149].

La Figura 4.14. muestra las curvas de DSC obtenidas con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, correspondientes a la segunda fusión de los polímeros obtenidos en presencia y ausencia de hidrógeno. Se puede observar en las gráficas, como la presencia de hidrógeno aumenta la intensidad de las endotermas debido a que la transferencia de cadena inducida por el hidrógeno provoca que los cristales de polipropileno se parezcan más entre sí.

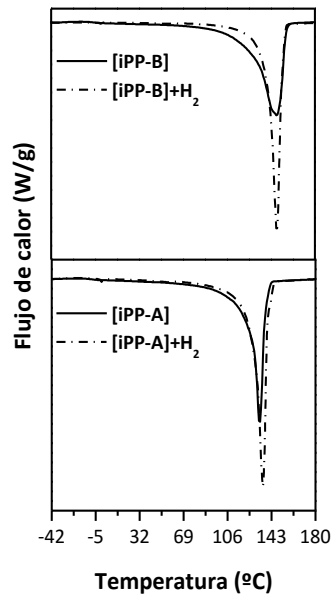


Figura 4.14. Endotermas de la segunda fusión de los de los polipropilenos [iPP-A] e [iPP-B] obtenidos con los catalizadores soportados en ausencia y presencia de hidrógeno a 50 °C de temperatura de reacción.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de DSC se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Caracterización de iPP obtenidos a partir de catalizadores metalocénicos soportados en ausencia y presencia de H₂ a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	M _w (g/mol)	I.P	mmmm (%)	T _g (°C)	T _m (°C)	f _c (%)
[iPP-A]	33569	1,9	86	-8	133	44
[iPP-A]+H ₂	21384	1,8	87	-	137	50
[iPP-B]	377610	3,0	91	-9	147	48
[iPP-B]+H ₂	32520	2,5	94	-	144	53

Se observa en primer lugar un aumento de la temperatura de fusión para el [iPP-A]. Lo razonable sería obtener menores temperaturas de fusión, ya que los polímeros obtenidos en presencia de hidrógeno son de menor peso molecular. La transferencia de cadena polimérica por parte del hidrógeno, provoca en este caso una disminución del peso molecular, pero en cambio, un aumento de los entrecruzamientos intermoleculares, requiriendo una mayor energía para romper sus enlaces, es decir, aumentando ligeramente su temperatura de fusión. En el caso de [iPP-B] la temperatura de fusión del polipropileno formado en presencia de hidrógeno es un poco menor. En este caso no existirán tantos entrecruzamientos intermoleculares gracias a la mayor tendencia de este catalizador a formar polipropileno altamente isotáctico.

Las modificaciones estructurales de los catalizadores estudiados tienen poca influencia en la T_g mientras que la cristalinidad aumenta en las muestras preparadas con H_2 debido a la mayor tacticidad y menor peso molecular de las mismas, facilitando el empaquetamiento de cadenas. Por ello, las endotermas obtenidas, en todos los casos, son más estrechas para el polipropileno sintetizado en presencia de hidrógeno.

4.2. SÍNTESIS DE POLIPROPILENO BIMODAL MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE DOS SISTEMAS CATALÍTICOS METALOCÉNICOS ISOESPECÍFICOS SOPORTADOS: $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ y $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2$

Los sistemas catalíticos metalocénicos, de simetría C_2 , han permitido la producción de polipropileno isotáctico (iPP) con propiedades específicas que no podían ser obtenidas usando catalizadores Ziegler-Natta. Sin embargo, a pesar de su extenso campo de aplicaciones tienen como principal inconveniente su estrecha ventana de procesamiento, originada por una distribución estrecha de pesos moleculares y, en consecuencia, una reducida resistencia al impacto a bajas temperaturas. En el procesado del polipropileno es importante tener en cuenta el peso molecular medio y la distribución de pesos moleculares para determinar sus propiedades y aplicaciones. Como es conocido, el peso molecular afecta a las propiedades mecánicas, mientras que la distribución es responsable de la reología plástica [184, 185].

Uno de los métodos propuestos en el punto 2.4 de la introducción para producir polipropileno con una distribución bimodal de pesos moleculares, consiste en usar simultáneamente dos precursores metalocénicos para producir polímeros con dos fracciones, una de alto y otra de bajo peso molecular, correspondientes a cada catalizador.

El presente capítulo tiene como objetivo llevar a cabo la producción de polipropileno con una distribución bimodal de pesos moleculares a partir de dos metalocenos iso-específicos soportados. Para ello, el primer metaloceno seleccionado producirá polipropileno isotáctico de bajo peso molecular y el segundo producirá polipropileno altamente isotáctico de alto peso molecular, ya que es estereorígido y tiene ligandos indenilos sustituidos. Éste último presenta alta actividad y produce polipropileno isotáctico que no sólo tiene una ancha distribución de tacticidad, sino que presenta un alto peso molecular promedio y buen índice de fluidez.

4.2.1. Evaluación de la actividad catalítica

Los sistemas catalíticos heterogéneos seleccionados son $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-A], $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-B], estudiados de manera individual en el apartado anterior. Como se puso de manifiesto en el apartado 2.4.3 de la introducción, se van preparar sistemas catalíticos binarios, los cuales serán utilizados en reacciones de polimerización de propileno: mezclas físicas de catalizadores en el reactor y catalizadores híbridos, atendiendo al procedimiento descrito en los puntos 3.2.2. y 3.2.3 del desarrollo experimental. Por un lado, se estudiará el efecto de la temperatura de polimerización y de la composición del catalizador

sobre la actividad catalítica y, por otro lado, los polipropilenos obtenidos fueron sometidos a una extensa caracterización molecular y al estudio de sus propiedades mecánicas.

4.2.1.1. Influencia de la temperatura de reacción

Para conocer como influye la temperatura en la actividad catalítica de los sistemas binarios se han realizado polimerizaciones a tres temperaturas de reacción: 30, 50 y 70 °C.

En la Figura 4.15 se presentan las actividades alcanzadas por los sistemas catalíticos binarios en función de la temperatura y la proporción empleada.

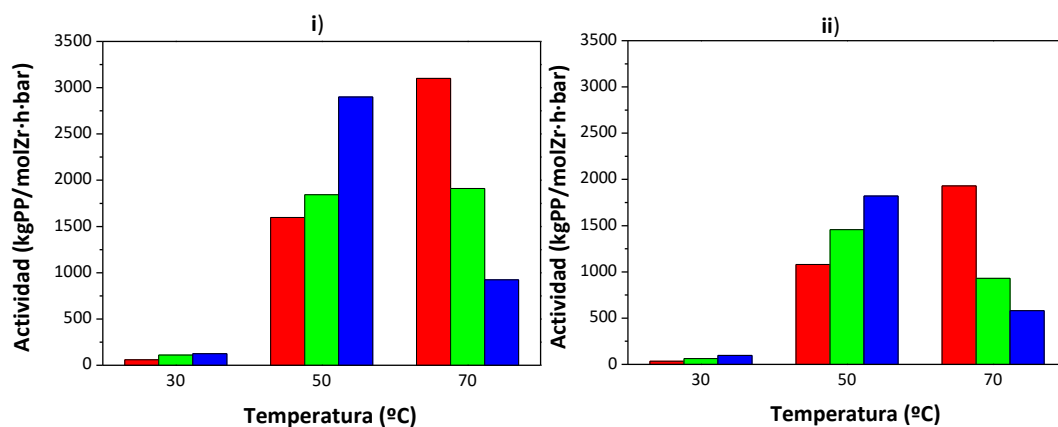


Figura 4.15. Influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica en la polimerización de propileno con i) mezclas físicas en el reactor y ii) catalizadores híbridos en distintas proporciones: (■) 25-75, (■) 50-50 y (■) 75-25.

En general, las actividades obtenidas con las mezclas físicas de catalizadores corresponden con los valores de las actividades medias ponderadas de los catalizadores individuales mostrados en la Figura 4.3; por ejemplo, para una temperatura de reacción de 70 °C, [CAT-A] presenta una actividad de 800 kgPP/molZr·bar·h y [CAT-B] de 3500 kgPP/molZr·bar·h, por tanto, un catalizador preparado mediante mezcla física en proporción 50-50 tendría una actividad de 2150 kgPP/molZr·bar·h ($800 \cdot 0,5 + 3500 \cdot 0,5$) y el resultado experimental fue 1910 kgPP/molZr·bar·h. Aplicando este cálculo a las nueve mezclas físicas llevadas a cabo, se puede comprobar que los resultados prácticamente coinciden con los esperados siguiendo la citada tendencia.

A partir de la figura 4.15 se deduce un importante crecimiento de la actividad con la temperatura para la mezcla física preparada en una proporción 25-75, mientras que la mezcla con una proporción 75-25 presenta un máximo a 50 °C, pero su actividad disminuye de forma considerable a 70°C. Esto hace que la mezcla con una proporción 50-50 mantenga su actividad

catalítica prácticamente constante (≈ 1900 kgPP/molZr·bar·h) en el intervalo de temperaturas entre 50-70 °C.

Cuando se emplean sistemas catalíticos híbridos, la participación de cada uno de los centros activos que lo componen es poco predecible [186], por lo que su actividad catalítica puede variar en función de la interacción de los catalizadores individuales al ser inmovilizados sobre el soporte.

Si se realiza el cálculo de la actividad teórica en el caso de los polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos, siguiendo la misma metodología que en mezclas físicas, se obtienen valores de actividad considerablemente inferiores a los obtenidos teóricamente. La tendencia observada indica que la actividad alcanzada por los catalizadores híbridos siempre es más próxima a la actividad del catalizador que se encuentra en mayor proporción. A modo de ejemplo, cuando la temperatura de reacción es de 70 °C y la proporción es 25-75, la actividad obtenida es 1930 kgPP/molZr·bar·h y a dicha temperatura la actividad obtenida de [CAT-B] fue 3500 de kgPP/molZr·bar·h y la de [CAT-A] 800 kgPP/molZr·bar·h, mientras que para esa misma proporción a la temperatura de reacción de 30 °C la actividad del híbrido es de 35 kgPP/molZr·bar·h y a dicha temperatura la actividad de [CAT-B] fue 55 kgPP/molZr·bar·h y la de [CAT-A] 132 kgPP/molZr·bar·h; es decir, que se obtienen actividades más cercanas a la de [CAT-B] puesto que es el catalizador mayoritario en el híbrido 25-75.

El descenso de actividad que presentan los catalizadores híbridos respecto a la obtenida a partir de las mezclas físicas podría deberse a una posible interacción que tendría lugar entre los diferentes centros activos del catalizador [187] al estar anclado en un soporte. Esto implica problemas de difusividad cuando se introduce en el medio de reacción, ya que un cierto número de centros activos quedan inactivos disminuyendo así la actividad [16,19].

En conclusión, al comparar estos resultados con los obtenidos a partir de mezclas físicas, resulta destacable por un lado, una mayor actividad de las mezclas físicas debido a la ausencia de interacción entre centros catalíticos y, en segundo lugar, la influencia de la actividad de cada catalizador soportado individual en la mezcla final, así a modo de ejemplo, centrándose en la temperatura de reacción de 30 °C y en una proporción 25-75, a pesar de que [CAT-A] era minoritario, éste producía una mayor cantidad de polipropileno respecto a [CAT-B] tal y como se pudo determinar a partir de la distribución de pesos moleculares de dicho polipropileno (Figura 4.16). En cambio, en esas mismas condiciones el polipropileno obtenido a partir de los catalizadores híbridos produce un polipropileno similar al obtenido con [CAT-B] individual, por el hecho de encontrarse este catalizador en mayor proporción; lo cual se describirá con detalle en el análisis de las distribuciones de pesos moleculares del siguiente apartado.

4.2.2. Caracterización de los polímeros obtenidos a partir de los sistemas binarios

4.2.2.1. Propiedades moleculares

La figura 4.16 muestra la distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores preparados a partir de mezclas físicas, en comparación con los sintetizados con los catalizadores individuales de partida.

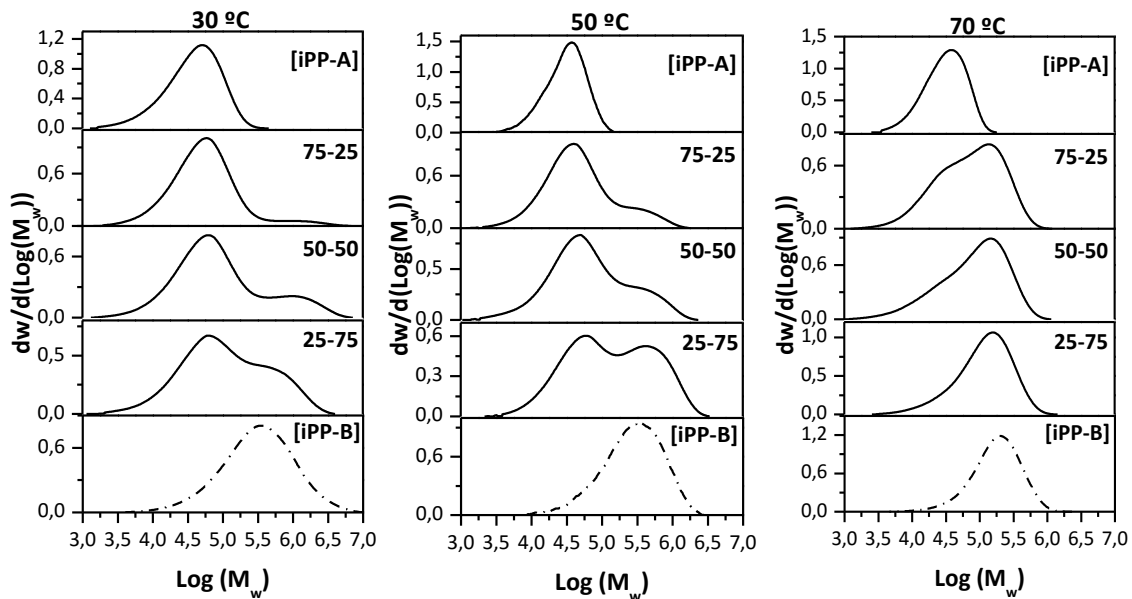


Figura 4.16. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos [iPP-A]+[iPP-B] obtenidos con mezclas físicas de catalizadores soportados en función de la temperatura de reacción.

En general, se observa que los polipropilenos obtenidos presentan, en la mayoría de los casos, una distribución de pesos moleculares bimodal, donde la fracción de pesos moleculares bajos corresponde al polímero obtenido a partir de [CAT-A], que proporcionaría al polímero una mejor procesabilidad, seguida de otra fracción de mayor peso molecular asociada al polímero producido por [CAT-B], que aumentaría la dureza y resistencia del polímero obtenido.

El análisis de las distribuciones de peso molecular en función de la temperatura de reacción muestra que el comportamiento de las mezclas físicas a 30 y 50 °C es similar, siendo la fracción de bajo peso molecular correspondiente a [iPP-A] predominante en todas las proporciones estudiadas debido a la mayor actividad individual de [CAT-A] respecto a [CAT-B]. En cuanto a la contribución de [CAT-B] en la mezcla, se observa un hombro de alto peso molecular para 75-25 y 50-50, teniendo una contribución más notable para 25-75.

Por último, a 70 °C la fracción de alto peso molecular correspondiente a [iPP-B], es mayoritaria frente a la de [iPP-A]. Esto es debido a que [CAT-B] presenta una actividad muy

superior a esta temperatura (Figura 4.3) en comparación con [CAT-A]. Por lo tanto, para mezclas físicas en las que [CAT-B] se encuentra en proporciones del 50 y 75% se observa una cola de bajo peso molecular seguida de una fracción mayoritaria de alto peso molecular.

La Figura 4.17. representa la distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos mediante los catalizadores híbridos en comparación con los preparados a partir de catalizadores individuales.

Según las curvas obtenidas, se pone de manifiesto la presencia de una distribución de pesos moleculares bimodal en la mayoría de los polímeros obtenidos. Para todas las temperaturas de reacción estudiadas, se puede observar que la fracción asociada con [iPP-A], de menor peso molecular, decrece a medida que su proporción en el catalizador híbrido disminuye y, por tanto, hace que la menor proporción de [CAT-A] cambie la distribución de un pico a un hombro a menores pesos moleculares. Hecho que puede ser observado para la proporción 25-75 en la que la distribución es unimodal seguido de una cola notable de bajo peso molecular.

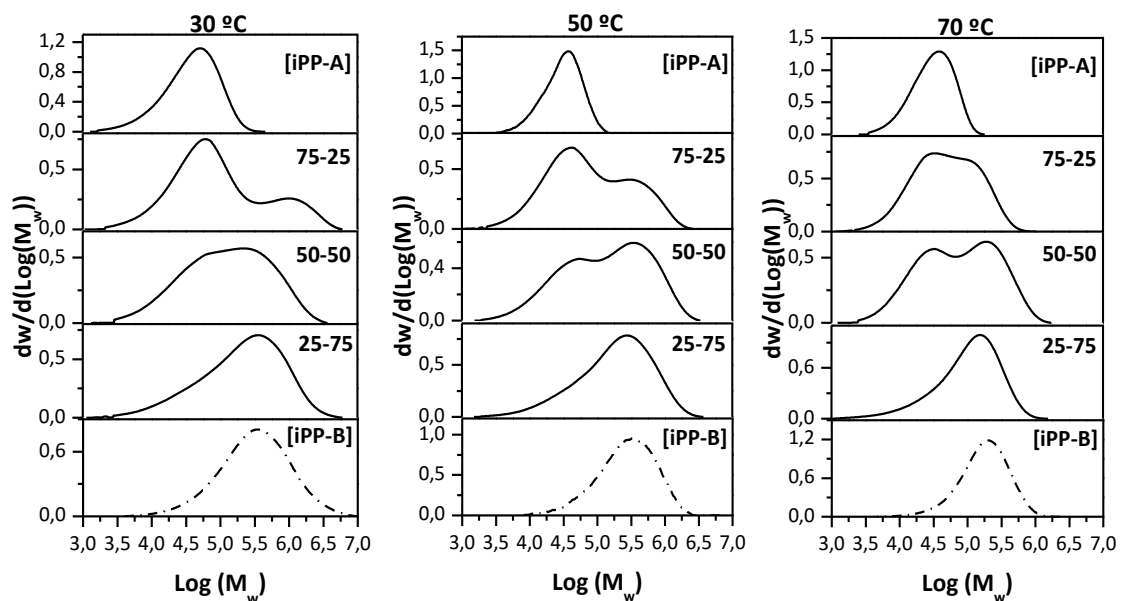


Figura 4.17. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos [CAT-A]/[CAT-B] y catalizadores soportados en función de la temperatura de reacción.

Con objeto de conocer como contribuye realmente cada uno de los catalizadores en el sistema binario se ha llevado a cabo la deconvolución de las curvas de GPC. A modo de ejemplo, en la figura 4.18 se muestran las deconvoluciones de la curva de distribución de pesos moleculares del polímero obtenido con la mezcla física 50-50 a 30 °C y del obtenido con el

catalizador híbrido 25-75 a 70 °C de temperatura de reacción, donde se puede apreciar la producción real de cada catalizador en el polipropileno bimodal obtenido.

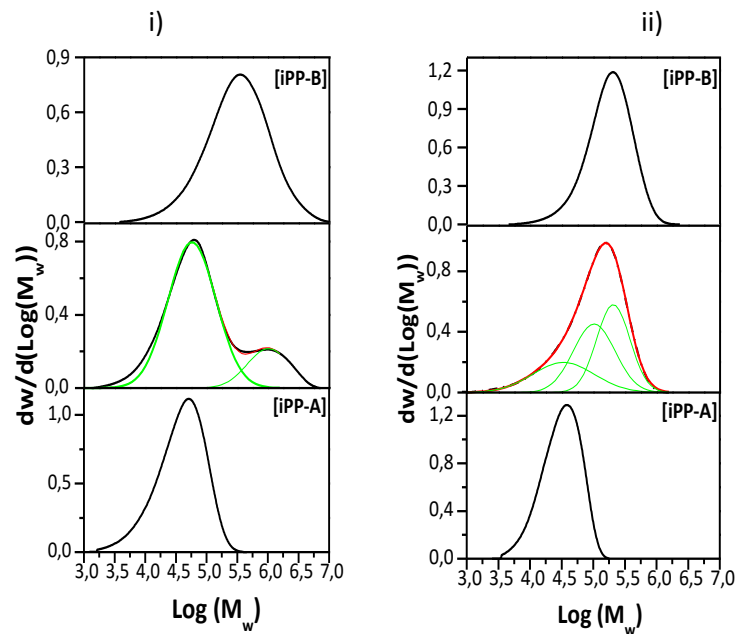


Figura 4.18. Deconvolución de la curva de GPC del polipropileno obtenido con: i) [CAT-A]+[CAT-B] 50-50 a 30 °C, ii) [CAT-A]/[CAT-B] 25-75 a 70 °C.

Las contribuciones a partir de dichas deconvoluciones de las distribuciones de pesos moleculares se recogen en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Contribución del polipropileno producido por cada catalizador individual en sistemas binarios calculada a partir de la deconvolución de la curva de distribución de peso moleculares (MWD) para cada temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	Proporción	% iPPA en Mezclas físicas	% iPPA en Catalizador híbrido
30	25-75	68	57
	50-50	87	23
	75-25	96	78
50	25-75	58	33
	50-50	82	57
	75-25	72	75
70	25-75	10	20
	50-50	22	46
	75-25	42	73

A modo de ejemplo, se ha realizado el cálculo de la cantidad teórica de polipropileno que produciría cada catalizador en la mezcla física en la proporción 75-25 a 70 °C. De este modo, teniendo en cuenta que a 70 °C [CAT-A] produce 55,4 gramos de polipropileno y [CAT-B] 28,8 gramos, se obtendrían 42,10 gramos de polipropileno. Por tanto, teóricamente, [CAT-A] produciría el 66 % del polipropileno y [CAT-B] el 34%. Para conocer la contribución real de cada catalizador a la mezcla, en los catalizadores híbridos, se llevó a cabo una deconvolución a tres picos. La Figura 4.17 ii) recoge a modo de ejemplo la deconvolución realizada con el polipropileno obtenido a partir del catalizador híbrido [CAT-A]/[CAT-B] preparado en la proporción de 25-75 y 70 °C de temperatura de reacción. En este caso se puede distinguir una contribución inicial del 20 % correspondiente a [CAT-A], la cual, se corresponde prácticamente con la proporción teórica, seguido de una contribución del 45 % atribuido a la contribución de [CAT-B] y finalmente una contribución del 34 % considerada intermedia entre las dos contribuciones, debido a la interacción química entre ambos catalizadores soportados individuales, como se explicó anteriormente.

En conclusión, se puede decir que en las mezclas físicas la bimodalidad, es decir, la posición de las distribuciones correspondientes a cada fracción de peso molecular corresponde con la fracción de catalizador [CAT-A], el cual presenta mayor actividad. En cambio, en el caso del catalizador híbrido la posición de los dos picos coincide con las distribuciones de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales. Esto sugiere que, en general, los catalizadores híbridos actúan como especies individuales activas en el soporte y que hay una fuerte interacción química entre los dos catalizadores, permitiendo que, a pesar de las diferencias de actividad entre ambos, cada uno contribuya en la relación establecida.

En la Tabla 4.10 se presentan las propiedades de los polipropilenos obtenidos con las mezclas físicas en el reactor en función de la temperatura de reacción.

En primer lugar, si el análisis se centra en cada temperatura de reacción por separado, se puede observar un descenso del peso molecular en todos los casos, debido a la notable cantidad de fracción de bajo peso molecular producida por [CAT-A]. Si a continuación se comparan estos resultados con los que se obtienen a partir de los catalizadores metalocénicos soportados por separado, se obtienen valores de peso molecular promedio intermedios como función de la contribución del peso molecular de cada catalizador en la proporción empleada. Sólo en el caso de la proporción 25-75 y 50-50 a 70 °C se produce un aumento del peso molecular promedio. Esto puede ser explicado por el hecho de que a 70 °C [CAT-B] presenta su máximo de actividad, mientras que la actividad de [CAT-A] decrece considerablemente. Por lo tanto, la mezcla presentará mayor número de cadenas de mayor peso molecular promedio.

Los valores de polidispersidad obtenidos a partir de las mezclas físicas confirman la presencia de anchas distribuciones de peso molecular en la mezcla final en comparación con los valores alcanzados a partir de los catalizadores soportados individualmente. Se puede observar, a la temperatura de reacción de 70 °C, un descenso del peso molecular y, en consecuencia, un descenso de la polidispersidad debido a que se favorecen procesos de transferencia de cadena.

El análisis de ^{13}C -RMN correspondiente a las mezclas físicas en el reactor se centró en el análisis de la tacticidad a nivel de pentadas (% mmmm) para la temperatura de reacción de 50 °C. Según los valores obtenidos se puede decir que, la mezcla física preparada en una proporción 25-75 de [CAT-A]+[CAT-B] respectivamente, produce un polipropileno ligeramente más estereoregular que para el resto de las proporciones estudiadas. Conforme a lo explicado anteriormente, esto se debe a la relación que existe entre tacticidad y peso molecular. Comparando los defectos de cadena en la inserción 2,1, se puede ver que a medida que aumenta la isotacticidad este porcentaje disminuye [188]. Si se comparan estos valores con los que presentan los catalizadores soportados individualmente en las mismas condiciones se observa que siguen la misma tendencia.

Tabla 4.10. Caracterización de polipropilenos obtenidos con mezclas físicas de catalizadores en función de la temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	[CAT-A]+[CAT-B]	M_w (g/mol)	fracción bajo- M_w (g/mol)	fracción alto- M_w (g/mol)	I.P	mmmm (%molar)	r _{2,1} (%)
30	25-75	272441	64168	794328	6,4	-	-
	50-50	304446	63096	630957	8,1	-	-
	75-25	133032	-	-	4,3	-	-
50	25-75	301763	63195	1120569	5,6	90	0,9
	50-50	152217	50119	501187	5	88	1,1
	75-25	101803	31622	199526	3,8	86	0,5
70	25-75	166040	63895	1258925	2,5	-	-
	50-50	137839	39810	398107	3,7	-	-
	75-25	117835	30593	158489	3,3	-	-

En la Tabla 4.11 se presentan las propiedades moleculares de los polipropilenos obtenidos de los catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción.

Tabla 4.11. Caracterización de polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción.

T _{reacción} (°C)	[CAT-A]/[CAT-B]	M _w (g/mol)	fracción bajo-M _w (g/mol)	fracción alto-M _w (g/mol)	I.P	mmmm (%molar)	r _{2,1} (%)
30	25-75	421777	--	--	6,6	-	-
	50-50	283766	--	--	5,2	-	-
	75-25	334334	--	--	9,5	-	-
50	25-75	331174	--	--	4,8	91	0,7
	50-50	304603	39810	126489	6,6	89	1,2
	75-25	191425	--	--	6,2	85	0,7
70	25-75	158176	63096	1297156	3,4	-	-
	50-50	264670	31623	316227	4,8	-	-
	75-25	81764	32568	1079871	3,1	-	-

En primer lugar, se puede observar, como al igual que ocurría para las mezclas físicas, los valores de peso molecular promedio de los catalizadores híbridos van disminuyendo en función de aumento de la temperatura de reacción para todas las proporciones estudiadas. Si nos centramos en la temperatura de reacción de 70 °C, se observa un ligero aumento del peso molecular para la proporción 25-75 y 50-50 respecto de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados individuales. Esta tendencia sugiere que una mayor interacción entre los dos catalizadores tiene lugar en el sistema binario híbrido.

El análisis de ¹³C-RMN correspondiente a los polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos se centró en el análisis de la tacticidad para la temperatura de reacción de 50 °C. Los resultados obtenidos siguen la misma tendencia que en el caso de los polipropilenos obtenidos a partir de mezclas físicas en el reactor y de los catalizadores soportados individuales, obteniéndose valores menores de tacticidad al disminuir el peso molecular.

La Figura 4.19 muestra el difractograma correspondiente a los polímeros obtenidos con mezclas físicas de catalizadores a la temperatura de reacción de 50 °C.

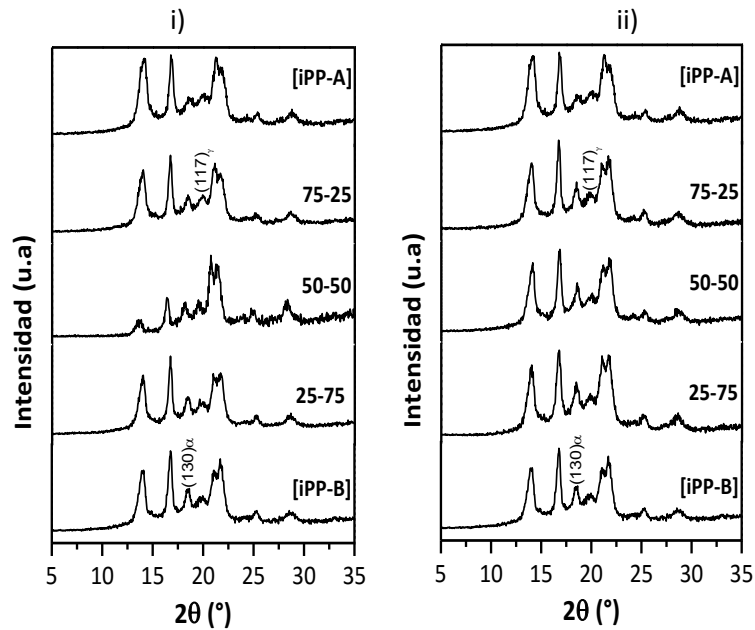


Figura 4.19. Difractogramas de rayos X de polipropilenos obtenidos con los catalizadores individuales y sistemas binarios i) [CAT-A]+[CAT-B] y ii) [CAT-A]/[CAT-B] a 50 °C de temperatura de reacción.

Al igual que sucede en el caso de Los catalizadores individuales, tanto los polipropilenos producidos por las mezclas físicas como por los catalizadores híbridos presentan polimorfismo, dando un pico de difracción bien definido en la posición de $2\theta = 19,9^\circ$, característico de la estructura ortorrómbica y que corresponde con el plano (117) [189]. La intensidad de este pico es similar para todas las proporciones estudiadas, pero podría apreciarse una intensidad ligeramente mayor en las mezclas con una proporción del 50 y 75 % de [CAT-A]. Esto indicaría la presencia de una proporción de cristales ortorrómbicos mayor, de tamaños similares a los que presenta el catalizador individual y, en consecuencia, una cristalinidad más parecida al [iPP-A] como se confirmará más adelante mediante el análisis de DSC.

De acuerdo a la bibliografía, la cristalización y el comportamiento en la fusión del polipropileno isotáctico están directamente relacionados con su microestructura y con las condiciones del proceso. La velocidad lineal de crecimiento de los cristales disminuye considerablemente con el aumento del peso molecular, y muestras de pesos moleculares similares y diferentes tacticidades favorecen el aumento de la velocidad de crecimiento de los cristales hasta en tres órdenes de magnitud [190].

La Figura 4.20 muestra las curvas de DSC correspondientes a la segunda fusión, realizadas a 10 °C/min para los polipropilenos correspondientes a las mezclas físicas en función de la temperatura de reacción.

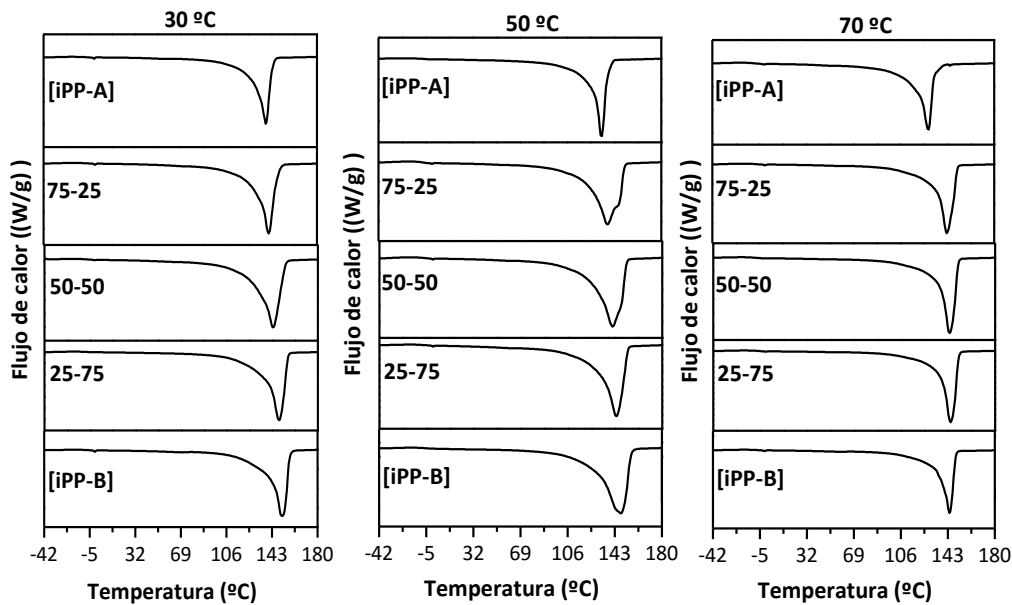


Figura 4.20. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos mediante mezclas físicas [CAT-A]+[CAT-B] y catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

Las curvas son muy estrechas y, en general, no aparecen desdobladas por la presencia de polimorfismo, aunque mediante la técnica de difracción de rayos X se ha confirmado la presencia de ambas estructuras, quedando la fusión de los dos tipos de cristales solapada en un único pico. Esto es debido a que la calorimetría no tiene sensibilidad suficiente para generar la forma γ .

En general, se observa una única endoterma de fusión correspondiente a la fusión de los cristales ortorrómbicos. En algunos casos, se observa un hombro o una endoterma más ancha en los polipropilenos obtenidos que presentan una distribución de pesos moleculares bimodal. Estos picos se corresponden con las fracciones de polímero que presentan diferentes tacticidades, una polimerizada con el catalizador [CAT-A] y la otra con el catalizador [CAT-B]. Por tanto, la clara separación observada entre los máximos corresponde con la fusión de las dos estructuras cristalinas, las cuales funden a diferentes temperaturas.

Si se realiza un estudio más detallado para las curvas de DSC correspondientes a la temperatura de reacción de 50 °C, se puede observar como a medida que aumenta el contenido cristalino de la forma γ , el pico doble de fusión se hace más evidente [191]. Así, en las mezclas con una proporción de [CAT-A] menor del 50 %, la endoterma es ancha o solapada con un hombro mucho menos definido correspondiente a un contenido menor de cristales de mayor tamaño correspondientes al catalizador precursor [CAT-B]. A la vista de los resultados obtenidos en la tabla 4.12 para la temperatura de reacción de 50 °C, los datos de T_m y f_c muestran el aumento de estos parámetros al aumentar la isotacticidad.

Tabla 4.12. Resultados obtenidos mediante DSC para la segunda fusión de los polipropilenos sintetizados con mezclas físicas en el reactor en función de la temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	[CAT-A]+[CAT-B]	T_g (°C)	T_m (°C)	f_c (%)
30	25-75	-8	146	49
	50-50	-9	143	47
	75-25	-8	140	50
50	25-75	-8	143	49
	50-50	-7	140-145	44
	75-25	-6	137-146	44
70	25-75	-8	144	46
	50-50	-9	143	45
	75-25	-2	142	46

La Figura 4.21. representa las endotermas correspondientes a la segunda fusión correspondiente a los polipropilenos provenientes de catalizadores híbridos obtenidos en función de la temperatura de reacción.

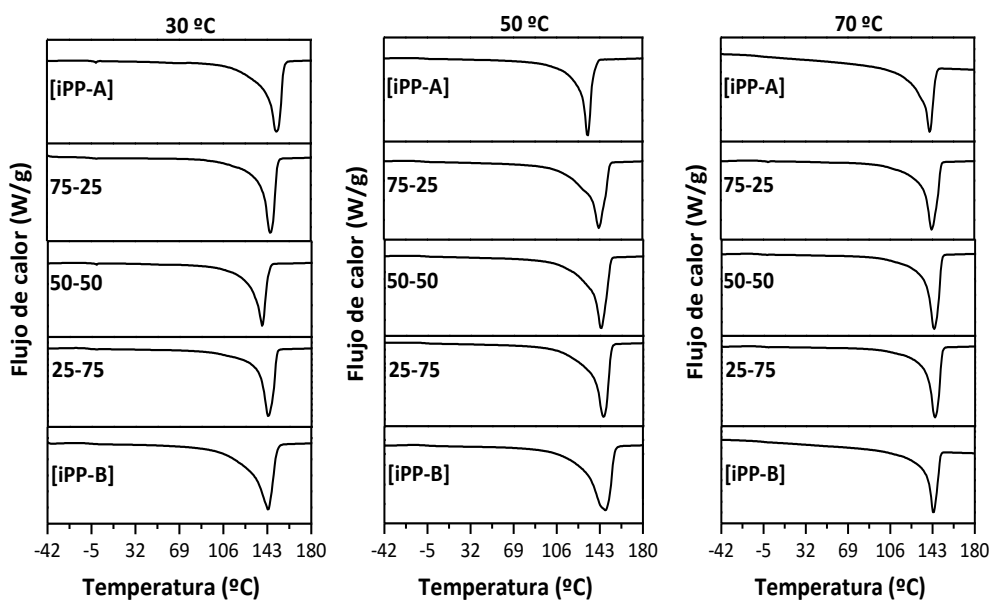


Figura 4.21. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos mediante catalizadores híbridos [CAT-A]/[CAT-B] y catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

En la mayoría de los casos, se observa un solo pico de fusión o endotermas anchas para los polipropilenos obtenidos que presentan una distribución bimodal de pesos moleculares.

Atendiendo a los valores presentados en la Tabla 4.13 se puede apreciar que los polímeros a la temperatura de reacción de 50 °C presentan unos valores de temperatura de fusión mayores que para el resto de temperaturas, lo que sugiere un incremento en la estereo y regioregularidad de las cadenas. Es de destacar una endoterma más ancha para la proporción 75-25 debido a la gran cantidad de polímero de fracción de bajo peso molecular correspondiente a [iPP-A] en la muestra. Las cristalinidades fueron intermedias respecto de las que se obtuvieron los los polipropilenos individuales.

Tabla 4.13. Resultados DSC para la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	[CAT-A]/CAT-B]	T_g (°C)	T_m (°C)	α (%)
30	25-75	-8	143	44
	50-50	-6	145	44
	75-25	-2	144	47
50	25-75	-5	145	45
	50-50	-6	145	44
	75-25	-6	142-147	45
70	25-75	-6	144	45
	50-50	-5	143	42
	75-25	-8	142	46

4.2.2.2. Propiedades viscoelásticas

La Figura 4.22 muestra las curvas del módulo de almacenamiento, E' , $\tan\delta$ y módulo de pérdidas, E'' y, a 1 Hz, de los polipropilenos obtenidos a partir de las mezclas físicas en el reactor y catalizadores híbridos a la temperatura de reacción de 50 °C. A modo de ejemplo, se exhiben los resultados obtenidos para la proporción 50-50.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de DSC, las temperaturas de fusión relacionadas con la relajación α que presentan los polipropilenos sintetizados a partir de los dos sistemas binarios fueron intermedias respecto a la de los catalizadores individuales soportados, aunque la cristalinidad era la misma. En el caso de las mezclas físicas, donde la actividad de [CAT-A] es mayor, la relajación α , correspondiente con la fase cristalina, aparece a menores temperaturas y más cercanas a las de [iPP-A]. En cambio, para los catalizadores híbridos parece que T_α se desplaza ligeramente hacia mayores temperaturas debido a la

presencia de cristales de mayor tamaño correspondientes a [iPP-B]. Los valores calculados mediante la ecuación de Arrhenius son menores que los correspondientes a los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales soportados, lo cual indica que se favorecen los movimientos locales dentro de la interfase cristalina [192, 193].

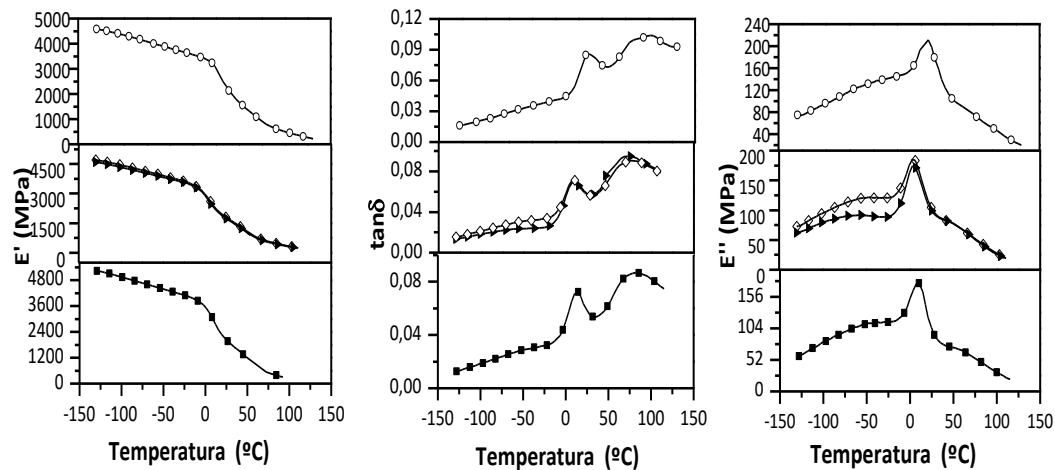


Figura 4.22. Dependencia con la temperatura de las componentes E' , $\tan \delta$ y E'' , de los polipropilenos obtenidos con las mezclas físicas en el reactor ►, catalizadores híbridos a 50-50 ◊ y polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados, [CAT-A] ○ y [CAT-B] ■ a la temperatura de reacción de 50 °C.

La relajación β presenta un ligero aumento de intensidad para los polipropilenos obtenidos con mezclas físicas, debido a la presencia de una fase amorfa con mayor movilidad respecto a los catalizadores híbridos. Además, su variación depende ligeramente del peso molecular promedio en muestras de menor isotacticidad.

Finalmente, la relajación γ depende estrechamente de la contribución de cada centro catalítico y, en consecuencia, de la contribución de [CAT-A] y [CAT-B] en el polímero final. El descenso de T_v sigue la tendencia de T_g respecto de [iPP-A] y especialmente de [iPP-B]. Este proceso tiende a tener lugar a mayores temperaturas cuando el peso molecular es mayor, incluso es posible observar un solapamiento con la relajación asociada a T_g . En el polipropileno obtenido a partir de las mezclas físicas, T_v es significativamente menor que el polipropileno obtenido con los catalizadores híbridos y con los catalizadores individuales. Este valor confirmaría, como ha sido discutido por rayos X y DSC, una fase amorfa ligeramente más libre y menos constreñida.

La cristalinidad y el tamaño de los cristales son dos variables que afectan al módulo de almacenamiento, E' , el cual está relacionado directamente con la rigidez del polímero. Por lo tanto, es de destacar valores de E' para los polipropilenos de catalizadores híbridos por encima

de los obtenidos a partir de los polipropilenos individuales y debido a la formación de cadenas de tamaño de [iPP-B].

Para concluir, en la proporción 50-50, ambos sistemas catalíticos binarios producen polipropilenos con la misma cristalinidad, pero sus propiedades viscoelásticas dependen fundamentalmente del peso molecular promedio.

Tabla 4.14. Temperaturas de localización de las diferentes relajaciones y energías de activación aparentes determinadas a partir de $\tan \delta$ a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	Relación catalizadores	T_γ (°C)	T_β (°C)	T_α (°C)	$E'_{23^\circ\text{C}}$ (MPa)	ΔH_γ (KJ/mol)	ΔH_β (KJ/mol)	ΔH_α (KJ/mol)
[iPP-A]		-52	10	66	1744	147	>400	301
[iPP-A]	25-75	-56	10	74	1743	154	>400	260
+	50-50	-65	7	73	1792	288	>400	251
[iPP-B]	75-25	-	-	-	-	-	-	-
[iPP-A]	25-75	-55	11	77	1972	-55	>400	202
/	50-50	-52	10	78	1849	-52	>400	275
[iPP-B]	75-25	-64	5	72	1736	-64	>400	397
[iPP-B]		-41	13	85	1814	209	>400	277

4.2.2.3. Propiedades mecánicas

La Figura 4.23 muestra las curvas esfuerzo-deformación para los polipropilenos obtenidos a partir de los sistemas binarios a las tres proporciones. Por un lado, polipropilenos sintetizados con [CAT-A]+[CAT-B] rompen antes de alcanzar el punto de fluencia, por lo que presentan menores valores de módulo elástico (Tabla 4.15), debido a una contribución mayoritaria de [CAT-A] y, por tanto, una mayor fracción de menor peso molecular, por lo que se caracterizan por ser duros y frágiles. Sin embargo, a partir de los catalizadores híbridos se obtienen polipropilenos que presentan el mecanismo de “estirado en frío” con cuello, con mayores σ_R y ϵ_R . Asimismo, es posible observar una mayor tensión durante la formación del cuello correspondiente a una menor deformación debido a la contribución de polipropileno producido a partir de [iPP-A].

Se comparan ambos sistemas binarios, en el caso de los catalizadores híbridos las propiedades relacionadas con la rotura dependen de la presencia de la fracción de alto peso molecular correspondiente al polipropileno obtenido a partir de [CAT-B], el cual, presenta cadenas largas con alta probabilidad de actuar como reticulación física favoreciendo los procesos de deformación, alcanzando una deformación final de 193 % [194].

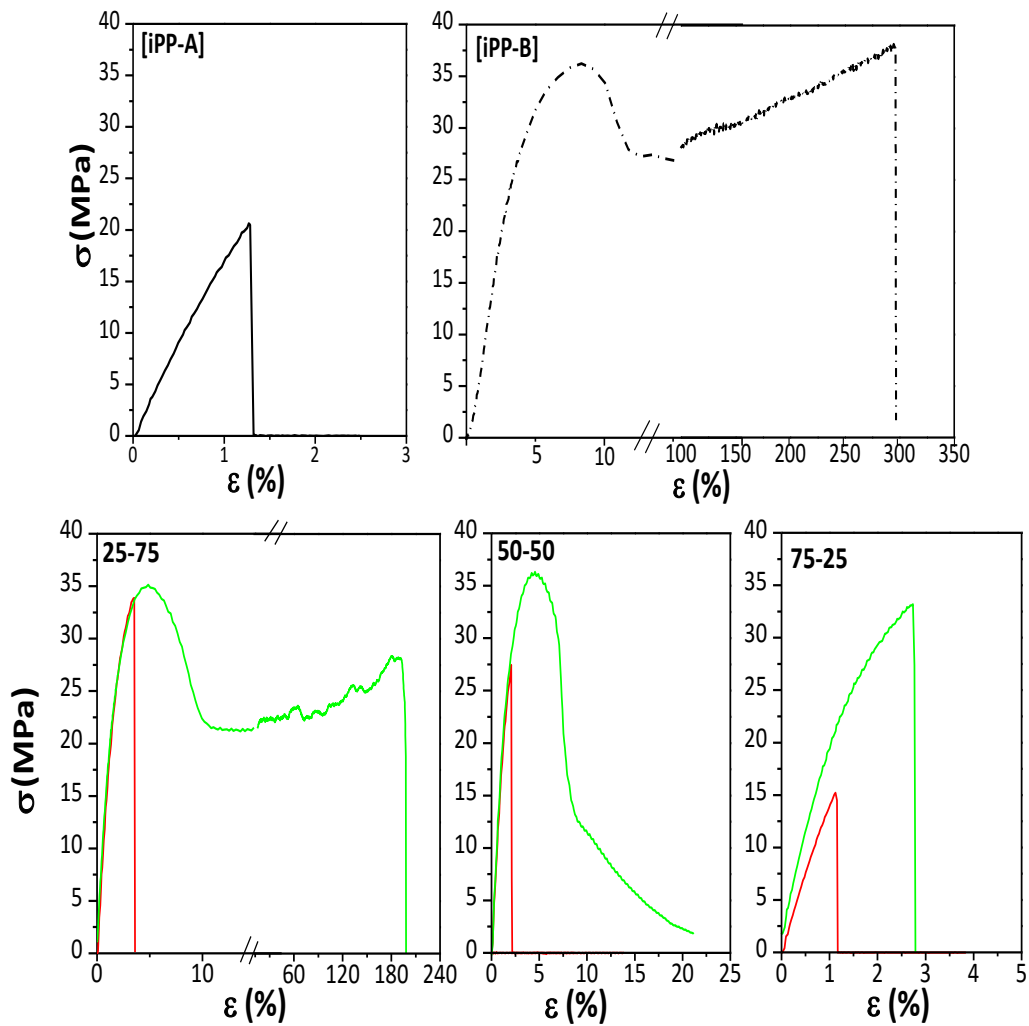


Figura 4.23. Curvas esfuerzo-deformación de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados, mezclas físicas $-\text{[CAT-A]}+\text{[CAT-B]}$ y catalizadores híbridos $-\text{[CAT-A]}/\text{[CAT-B]}$ para diferentes proporciones a 50 °C de temperatura de reacción.

Finalmente, en la Tabla 4.15 también aparecen representados los resultados obtenidos de los ensayos de flexión para los sistemas binarios en la proporción 25-75 y 50 °C de temperatura de reacción y su comparación con los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales. Los valores de módulo de flexión son similares para los dos sistemas binarios estudiados e intermedios a los de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores individuales. Sin embargo, la resistencia a la flexión es mayor en el caso del polipropileno del catalizador híbrido debido a su mayor cristalinidad.

Tabla 4.15. Esfuerzo de rotura (σ_R), deformación a la rotura (ϵ_R), esfuerzo de fluencia (σ_F), Módulo de Young (E) y resistencia a la flexión para los polipropilenos obtenidos a partir de los sistemas binarios y los catalizadores soportados a 50 °C.

Sistema catalítico	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_F (MPa)	E (MPa)	Módulo Flexión (MPa)	Resistencia flexión (MPa)
[CAT-A]	-	-	-	-	1467	22
[CAT-A]+[CAT-B] 75-25	-	-	-	-	-	-
[CAT-A]+[CAT-B] 50-50	-	-	-	-	-	-
[CAT-A]+[CAT-B] 25-75	-	-	-	-	1398	25
[CAT-A]/[CAT-B] 75-25	-	-	-	-	-	-
[CAT-A]/[CAT-B] 50-50	34	6	37	1972	-	-
[CAT-A]/[CAT-B] 25-75	28	193	35	2011	1365	41
[CAT-B]	38	296	36	976	1295	41

4.3. SÍNTESIS DE POLIPROPILENO BIMODAL MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE DOS SISTEMAS CATALÍTICOS METALOCÉNICOS ISO Y SINDIOESPECÍFICOS SOPORTADOS

Se ha puesto de manifiesto que las diferencias de propiedades exhibidas por ambos esteroisómeros, iPP y sPP, siendo sus estructuras químicas idénticas, se debe a la disposición alternante de los grupos metilo a lo largo de la macromolécula de sPP, que le confiere una mayor flexibilidad global así como una mayor densidad de entrecruzamientos moleculares en estado fundido [195] en comparación con el isómero isotáctico, proporcionándole una mayor resistencia a los movimientos moleculares a gran escala. Estas características son las responsables de las variaciones estructurales que presenta el polipropileno sindiotáctico, entre las que destaca la baja procesabilidad del polímero, la menor temperatura de fusión (T_m) y el menor valor de la cristalinidad máxima alcanzable, así como su menor velocidad de cristalización, consecuencia de una disminución de las propiedades barrera.

Recientemente, las propiedades físicas, mecánicas y reológicas de mezclas de polipropilenos producidos a partir de la mezcla de catalizadores que presentan diferente regioselectividad, han sido cada vez más estudiadas [196]. La posibilidad de tener en un mismo polímero dos fracciones de distinta tacticidad, iso y sindiotáctico, proporcionará al polímero características intermedias de cada una de ellas. Así, como se comentó con anterioridad, este tipo de polipropilenos podrán presentar una mayor tenacidad, mayor resistencia al calor, resistencia al desgarro, tolerancia a las radiaciones, ductilidad, elasticidad y transparencia gracias a la parte sindiotáctica del mismo, sin que se produzca la disminución de las propiedades barrera [195, 197].

Los objetivos del presente apartado se centran, por tanto, en la síntesis, caracterización molecular y estudio de las propiedades mecánicas de polipropileno iso-sindiotáctico sintetizado mediante la utilización de sistemas catalíticos binarios: mezclas físicas en el reactor y catalizadores híbridos, formados todos ellos por la combinación de catalizadores metalocénicos iso y sindioespecíficos. Se estudiará, la influencia en la actividad catalítica y las propiedades del polímero obtenido del sistema catalítico empleado y de las condiciones de reacción. Para ello, en primer lugar, se va a llevar a cabo el estudio con el catalizador sindioespecífico soportado para compararlo con los catalizadores metalocénicos isotácticos estudiados previamente en el capítulo 4.1.

Además, se realizará un estudio del efecto del hidrógeno como agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular en la polimerización de propileno con sistemas individuales y con los sistemas catalíticos binarios.

4.3.1 Estudio del catalizador individual $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$

En este apartado se va a llevar a cabo un exhaustivo estudio del catalizador sindioespecífico, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$, denominado [CAT-C], y se va a comparar con los resultados obtenidos anteriormente para los catalizadores isoespecíficos [CAT-A] y [CAT-B]. Posteriormente, se analizarán las propiedades de los polipropilenos obtenidos.

4.3.1.1. Evaluación de la actividad catalítica

4.3.1.1.1. Influencia de la temperatura de reacción

Para conocer el efecto de la temperatura de reacción en la actividad catalítica de la reacción de polimerización con [CAT-C] y para, posteriormente, ser comparado con los resultados obtenidos con los catalizadores isoespecíficos individuales, se utilizan las condiciones de operación explicadas en el procedimiento experimental. Se han realizado reacciones de polimerización a tres temperaturas diferentes (Figura 4.24).

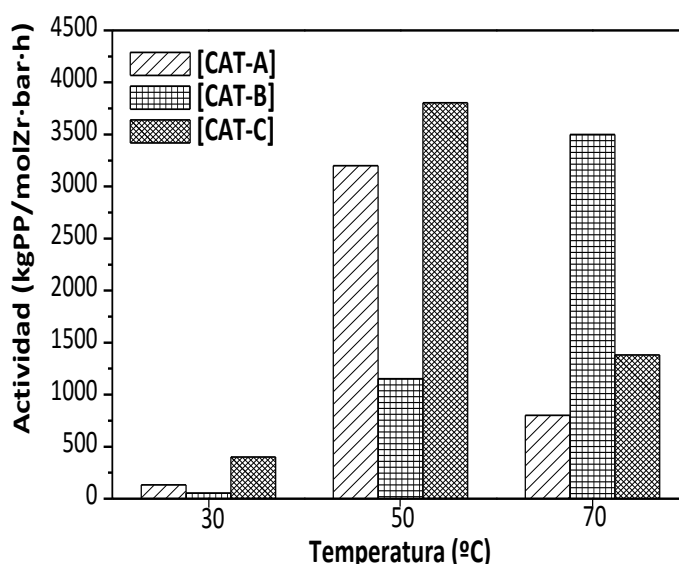


Figura 4.24. Influencia de la temperatura de reacción en la polimerización de propileno con catalizadores metallocénicos soportados.

En general, se puede observar que la tendencia de la actividad es creciente en función de la temperatura para los tres catalizadores en el intervalo de 30 a 50 °C. Es de destacar una mayor actividad para el catalizador sindiotáctico [CAT-C] a estas dos temperaturas con respecto a los catalizadores isoespecíficos. Para explicar este hecho es necesario recurrir a la estructura del catalizador. [CAT-C] presenta la mayor distancia, d , a la que se sitúa el metal con respecto a la línea de unión entre los centroides de los anillos ciclopentadienilo o indenilos, debido a que el ligando que forma el puente intermolecular es un difenilmetil, mucho más voluminoso que

los ligandos de los catalizadores [CAT-A] y [CAT-B]. Corey y col. [19] proponen que, a mayor valor del parámetro d , mayor reactividad posee el centro metálico. A temperaturas superiores, 70°C, se puede observar como [CAT-A] y [CAT-C] sufren una desactivación, disminuyéndose su actividad [18] mientras que [CAT-B] presenta un aumento de actividad en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

4.3.1.1.2. Influencia de la presencia de hidrógeno en la actividad catalítica del catalizador sindiotáctico

Como se comentó anteriormente, el empleo de hidrógeno permite controlar el peso molecular del polímero obtenido y en consecuencia sus propiedades. En este apartado se va a estudiar la influencia de la presencia de hidrógeno en la actividad catalítica del catalizador sindiotáctico y, posteriormente, se va a comparar con los catalizadores isotácticos. Para ello, la Figura 4.25 presenta las actividades catalíticas de las reacciones de polimerización a la temperatura de reacción de 50 °C en ausencia y en presencia de 0,5 bar de hidrógeno.

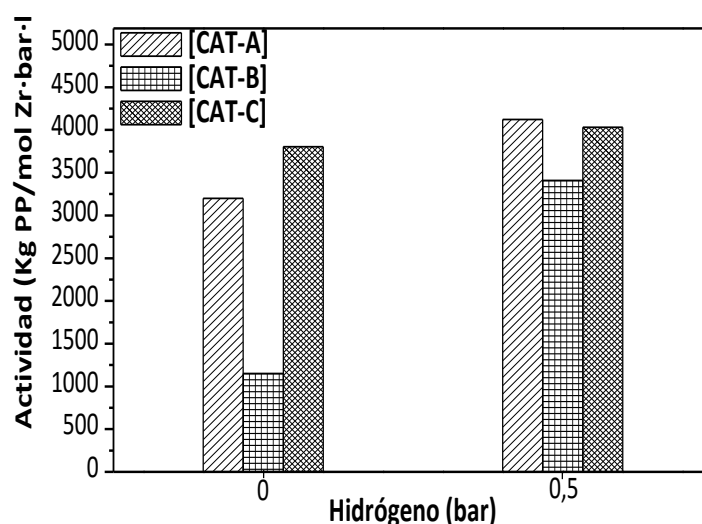


Figura 4.25. Influencia de la presión de hidrógeno en la actividad catalítica en la polimerización de propileno con catalizadores individuales soportados a 50 °C de temperatura de reacción.

Se puede observar que, tanto para el catalizador sindioespecífico como para los catalizadores iso-específicos estudiados, la presencia de hidrógeno en el medio de reacción aumenta la actividad catalítica, debido en su mayoría a la regioselectividad de los catalizadores, como se explicó anteriormente.

4.3.1.2. Caracterización de los polímeros obtenidos con el catalizador sindiotáctico soportado

4.3.1.2.1. Propiedades moleculares

En la figura 4.26. se representa la distribución de pesos moleculares del polipropileno obtenido con el catalizador sindiotáctico [CAT-C] en función de la temperatura de reacción. Asimismo, se han incluido los resultados de los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores isotácticos estudiados anteriormente.

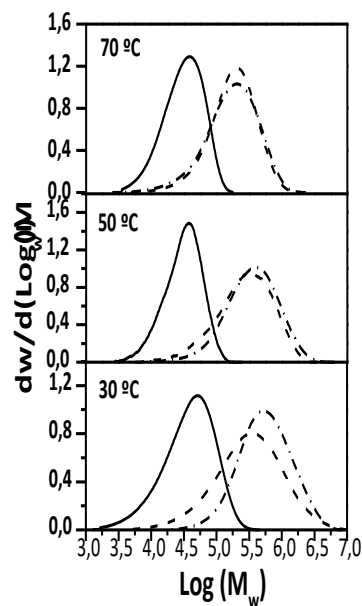


Figura 4.26. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos –[iPP-A], --- [iPP-B] --- [sPP-C] en función de la temperatura de reacción.

Atendiendo a los resultados presentados en la Tabla 4.16 se puede observar como un aumento de la temperatura de reacción provoca en todos los casos que el polipropileno obtenido sea de menor peso molecular debido a que las altas temperaturas favorecen los procesos de transferencia de cadena con respecto a los procesos de propagación de cadena [20]. En segundo lugar, se puede observar que la muestra [sPP-C], es el que presenta mayor peso molecular debido a la disposición alternante del grupo metilo a lo largo de la macromolécula de sPP, seguido de [iPP-B] y finalmente [iPP-A]. Los polímeros [iPP-B] y [sPP-C] presentan distribuciones de peso molecular más anchas. Los valores de polidispersidad obtenidos en función de la temperatura de polimerización, tanto para el catalizador iso como sindiotáctico, se encuentran comprendidos entre 1 y 3 como era de esperar para un catalizador metalocénico. Los valores de polidispersidad, en todos los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores individuales soportados estudiados, son menores a medida que la temperatura de reacción

aumenta debido a que se favorecen los procesos de transferencia de cadena del polímero, lo que se traduce también en un descenso de su peso molecular promedio.

Tabla 4.16. Caracterización de los propilenos obtenidos a partir de catalizadores soportados.

Polímero	T _{reacción} (°C)	M _w (g/mol)	I.P	mmmm (%)	rrrr (%)	r 2,1 (%)	IF _{2,16Kg} (g/10min)
[iPP-A]	30	54661	2,1	88	-	0,4	>400
	50	33569	1,9	86	-	1,2	>400
	70	26546	1,8	79	-	1,3	>400
[iPP-B]	30	636314	3,1	91	-	1,2	0,4
	50	377610	3,0	91	-	0,9	2,0
	70	126694	2,2	92	-	0,7	36
[iPP-C]	30	810174	2,4	-	83	-	No fluye
	50	499142	2,3	-	73	-	0,5
	70	242222	2,3	-	69	-	7,8

Atendiendo a los resultados correspondientes a la tacticidad de los polipropilenos obtenidos, se puede observar como en general, el catalizador sindiotáctico aporta polímeros con un porcentaje de cadenas sindiotácticas que disminuye a medida que la temperatura de polimerización aumenta. Por otra parte, la preferencia de inserción del propileno es primaria (1,2) y el análisis de ¹³C-RMN para los polipropilenos obtenidos a partir de [CAT-C] utilizado en este estudio, no dan evidencia de regioerrores, lo que indica que este catalizador es altamente regioespecífico. Los grados de sindiotacticidad obtenidos son suficientemente altos para que no existan pentadas isotácticas (mmmm).

Sólo los más recientes estudios estructurales, realizados con muestras de sPP de alta regioregularidad y estereoregularidad [198] preparadas con catalizadores metalocénicos han demostrado su complejo comportamiento polimórfico [199] debido a la presencia de nuevas formas cristalinas y, dependiendo del grado de estereoregularidad, a la presencia de diferentes tipos y cantidades de desorden en las fases cristalinas.

La figura 4.27. muestra el difractograma del polímero obtenido con [CAT-C] a 50 °C de temperatura de reacción para ser comparado con los polímeros isotácticos obtenidos con [CAT-A] y [CAT-B]. En el caso del polipropileno obtenido a partir del catalizador sindiotáctico se observan, a diferencia de los picos obtenidos para los polipropilenos isotácticos, cuatro difracciones principales a valores de $2\theta = 12,2^\circ$, $15,8^\circ$, $20,5^\circ$ y $24,5^\circ$ que pertenecen a la forma I desordenada. Ésta se caracteriza por tener las cadenas en conformación helicoidal (GGTT),

donde t es un ángulo diedro *trans* de 180° y g un ángulo diedro *gauche* de 60° , conteniendo 4 monómeros por vuelta de hélice ($4 \times 2/1$). El empaquetamiento cristalino de esta forma es ortorrómbico, disponiéndose las cadenas de forma antiquiral, es decir, que el giro de las hélices se va alternando en las cadenas incorporadas a lo largo del eje. No se observa el pico de difracción a $2\theta = 18,8^\circ$ de la reflexión (211) de la forma I ordenada, lo que confirma la obtención de la forma I desordenada, típica en condiciones habituales, de cristalización por enfriamiento rápido [200]. Esta reflexión depende de la temperatura de cristalización, ya que aumenta en intensidad al incrementar T_c . Como se estudiará a continuación por DSC, la presencia de un bajo contenido en cristalinidad de [sPP-C] indica que cristaliza en la forma I desordenada y no es capaz de evolucionar a la forma I ordenada.

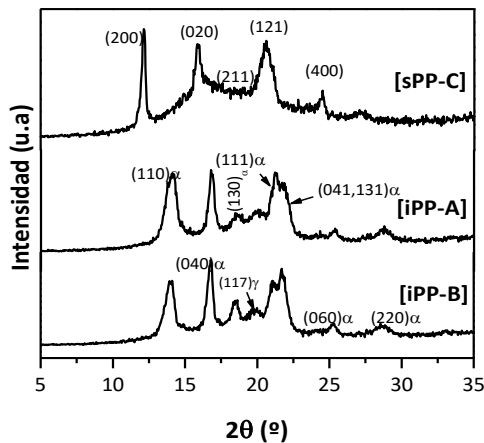


Figura 4.27. Difractograma de rayos X de polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados a 50°C de temperatura de reacción.

La Figura 4.28. muestra las curvas de DSC realizadas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ correspondientes a la primera fusión a las tres temperaturas de reacción estudiadas. Los valores obtenidos a partir de ellas, temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de fusión, T_m y cristalinidad (f_c), así como también de temperatura de cristalización, T_c , y de las mismas correspondientes a la segunda fusión del polipropileno obtenido a partir de [CAT-C] se recogen en la tabla 4.19. También se incluyen en esta tabla los valores obtenidos para los polipropilenos sintetizados a partir de los catalizadores isoespecíficos [CAT-A] y [CAT-B].

En primer lugar, se observa la temperatura de transición vítrea a valores en torno a -7°C , siendo más alta a mayor temperatura de reacción debido a un aumento de la sindiotacticidad. Alrededor de 50°C , se aprecia en [sPP-C] una pequeña endoterma de fusión, debido a efectos de templado, igual que ocurría en el iPP [176-178].

Los resultados obtenidos de la primera fusión para los tres polipropilenos sindiotácticos obtenidos a partir de [CAT-C] en función de la temperatura de reacción, muestran que la localización del máximo se desplaza a temperaturas superiores a medida que aumenta la sindiotacticidad de los polímeros obtenidos, lo que se corresponde con el desarrollo de cristales más perfectos y, en consecuencia, con una mayor cristalinidad y tamaño de cristalitos. Atendiendo a los polipropilenos isotácticos obtenidos con ambos catalizadores [CAT-A] y [CAT-B] este hecho se relacionó con la tacticidad del polímero obtenido.

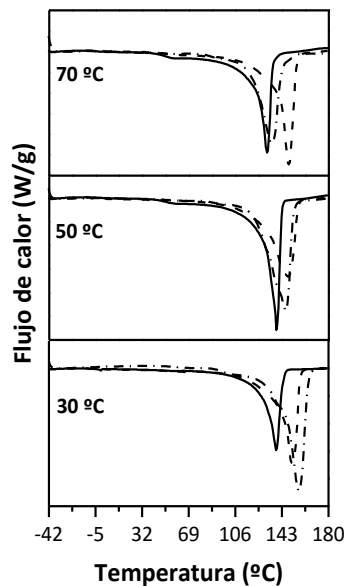


Figura 4.28. Endotermas de la primera fusión de los polipropilenos –[iPP-A], --- [iPP-B] y -.- [sPP-C] obtenidos con los catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

El proceso de enfriamiento desde el fundido se muestra en la figura 4.29, observándose exotermas de cristalización a las temperaturas que aparecen en la Tabla 4.17.

Es importante resaltar una disminución en la intensidad de la exoterma de cristalización, en función de la temperatura de reacción, correspondiente al polipropileno obtenido con [sPP-C], debido a que presenta una menor sindiotacticidad y a su vez, esta es menos intensa si se compara con las exotermas de cristalización de los iPP a las tres temperaturas estudiadas. Este hecho se debe a que el grupo de segmentos de cadenas que pueden empaquetarse para cristalizar es mayor en cadenas de menor estereoregularidad, necesitando las muestras menos estereoregulares mayor tiempo para cristalizar.

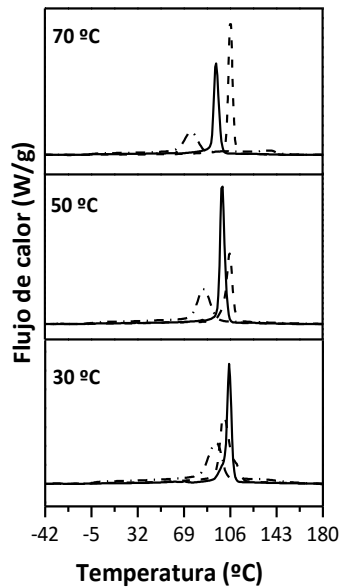


Figura 4.29. Exotermas de cristalización de los polipropilenos –[iPP-A], --- [iPP-B] y --[sPP-C] en función de la temperatura de reacción.

La figura 4.30. presenta la segunda fusión de los distintos polipropilenos obtenidos en función de la temperatura de reacción, donde se observa el aumento de la intensidad de la transición vítrea, en el caso de [sPP-C], respecto al primer barrido de calentamiento. Las temperaturas de transición vítrea se desplazan a temperaturas relativamente menores en comparación con el caso de los polipropilenos provenientes de catalizadores isotácticos, disminuyendo las diferencias existentes entre ellos en comparación con las que se muestran durante la primera fusión. En el caso del catalizador sindiotáctico se produce un polipropileno con un aumento considerable de T_g , debido al bajo contenido de cristalinidad.

El proceso de fusión de los polipropilenos sindiotácticos obtenidos presenta un comportamiento bimodal para temperaturas de reacción superiores a 30 °C, ya que, por debajo de esta, una mayor sindiotacticidad conlleva a endotermas con un solo pico de fusión. La bimodalidad presente en los sPP obtenidos a 50 y 70 °C consiste en dobles picos bien diferenciados en las endotermas de fusión. Los dos picos no se asocian con la fusión de estructuras distintas, ya que los resultados obtenidos con la técnica de difracción de rayos X muestran exclusivamente la existencia de la forma I desordenada. Por lo tanto, la aparición de los dos picos se atribuye, en principio, a un proceso de fusión-recristalización de las entidades que se forman, pasando de cristales más imperfectos, que funden a menor temperatura, a más ordenados y perfectos [201], que se corresponden con el pico de alta temperatura. En el caso de los iPP's obtenidos, todos presentan un solo pico de fusión que se desplaza a mayores temperaturas a medida que la temperatura de reacción disminuye, debido a su isotacticidad.

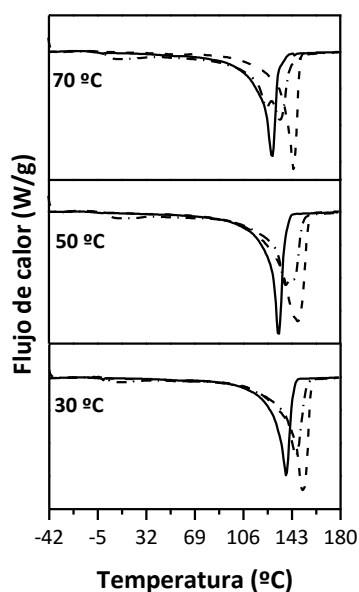


Figura 4.30. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos –[iPP-A], ---[iPP-B] --- y [sPP-C] obtenidos con los catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

Finalmente, los datos de cristalinidad presentados en la Tabla 4.17 muestran un aumento de esta magnitud en el caso de [sPP-C] al incrementarse la sindiotacticidad, como se observó para la primera fusión.

Tabla 4.17. Resultados del análisis de DSC correspondientes a las transiciones térmicas (T_g , T_c y T_m) y cristalinidad (f_c) para los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores soportados.

polímero	$T_{\text{reacción}}$ (°C)	1ªFusion			Cristalización	2ªFusion		
		T_g (°C)	T_m (°C)	f_c (%)	T_c (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	f_c (%)
[iPP-A]	30	-	143	59	105	-9	140	47
	50	-8	138	57	100	-8	133	44
	70	-6	131	55	95	-10	126	39
[iPP-B]	30	-	148	66	101	-9	151	49
	50	2	146	48	105	-9	147	48
	70	-	143	45	106	-8	144	48
[sPP-C]	30	-	156	50	95	3	146	26
	50	-	145	44	85	5	138-144	24
	70	-	134	42	138-75	1	124-134	24

4.3.1.3. Caracterización de los polímeros obtenidos con los catalizadores individuales en presencia de hidrógeno.

4.3.1.3.1. Propiedades moleculares

La figura 4.31. presenta las distribuciones de pesos moleculares correspondientes a los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales.

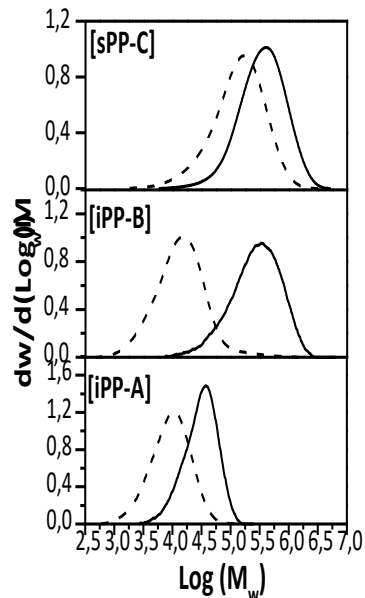


Figura 4.31. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales en ausencia (—) y presencia (---) de 0,5 bar de H_2 a la temperatura de reacción de 50 °C.

Como se explicó con anterioridad, todos los polipropilenos obtenidos en presencia de hidrógeno presentan un peso molecular menor, debido a la ruptura de cadenas poliméricas inducida por el hidrógeno, que cuando esta molécula no está presente en el medio de reacción. Por este mismo hecho, las distribuciones de pesos moleculares obtenidas en presencia de hidrógeno son mayores, provocando menor regio-regularidad.

En base a los resultados presentados, es importante resaltar que, al contrario de lo que ocurría en el caso de los catalizadores iso-específicos, [CAT-C] es capaz de producir en presencia de hidrógeno un polipropileno sindiotáctico con un peso molecular promedio del mismo orden de magnitud que el obtenido en ausencia de éste como muestra la Tabla 4.18. En conclusión, este hecho resulta de gran importancia a la hora de la preparación de sistemas binarios con diferentes estereoregularidades, facilitando el control del peso molecular y, por tanto, la bimodalidad en distribución de pesos moleculares adquirida del polímero, lo que influirá posteriormente en sus propiedades finales.

Tabla 4.18. Caracterización de los polipropilenos obtenidos a partir de catalizadores individuales en ausencia y en presencia de H₂ a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	M _w (g/mol)	I.P	T _g (°C)	T _m (°C)	f _c (%)
[iPP-A]	33569	1,9	-8	133	44
[iPP-A]+H ₂	21384	2,8	-	137	50
[iPP-B]	377610	3,0	-9	147	48
[iPP-B]+H ₂	32520	3,5	-	144	53
[iPP-C]	499142	2,3	-	138-144	24
[iPP-C]+H ₂	210815	3,1	-	135-146	27

A continuación, en la figura 4.32 se presentan las curvas de DSC a 10 °C/min correspondientes a la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos a la temperatura de reacción de 50 °C en presencia y ausencia de hidrógeno.

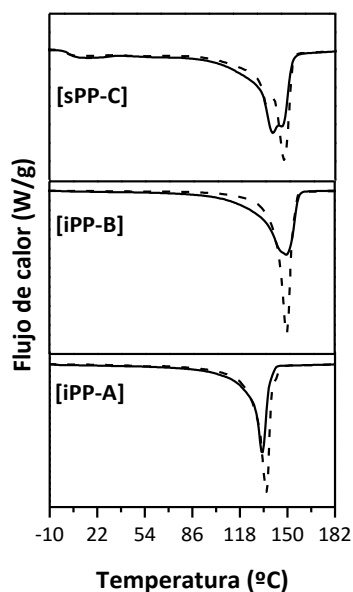


Figura 4.32. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos con catalizadores individuales en ausencia (—) y presencia (---) de 0,5 bar de H₂ a 50 °C de temperatura de reacción.

De la misma manera que ocurría en el caso de los polipropilenos obtenidos con catalizadores iso-específicos, la muestra [iPP-C]+H₂ produce un ligero aumento en la intensidad de las endotermas, debido a que, la transferencia de cadena inducida por el hidrógeno provoca que los cristales de propileno se parezcan entre sí. Además, se puede observar dos picos de fusión, tanto en presencia como en ausencia de hidrógeno, lo que indica diferencias en el

tamaño de cristal y, en consecuencia, fusiones y re-cristalizaciones de las entidades que se forman. Finalmente, las cristalinidades obtenidas en presencia de hidrógeno aumentan, de la misma manera que ocurría en el caso de iPP debido a que, como ya se ha comentado, el hidrógeno induce a la transferencia de cadenas, disminuyendo el peso molecular y facilitando el empaquetamiento de cadenas, obteniendo un polímero de mayor cristalinidad.

4.3.2. Estudio de los polipropilenos obtenidos a partir de los sistemas binarios [CAT-A]-[CAT-C]

A partir de los catalizadores individuales que se acaban de describir, [CAT-A] y [CAT-C] fueron combinados para obtener dos sistemas binarios (mezcla física en el reactor y catalizador híbrido) iso-sindioespecíficos. La preparación de estos sistemas binarios iso-sindioespecíficos se llevó a cabo de la misma manera que los catalizadores isoespecíficos anteriormente presentados como se describió en los apartados 3.2.2 y 3.2.3 del desarrollo experimental. Puesto que en el apartado 4.3.2.1 se determinó que [iPP-A] y [sPP-C] diferían en un orden de magnitud de peso molecular promedio, se realizaron reacciones de polimerización a diferentes temperaturas y composición de catalizador en el sistema binario mencionadas en el desarrollo experimental. La influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica fue evaluada. Después, una caracterización estructural detallada de los polímeros obtenidos fue llevada a cabo.

4.3.2.1. Evaluación de la actividad catalítica

4.3.2.1.1. Influencia de la temperatura de reacción

En la figura 4.33 se representan las actividades catalíticas de los sistemas binarios de los catalizadores [CAT-A] y [CAT-C] a las tres temperaturas de reacción estudiadas.

En general, las actividades obtenidas con las mezclas físicas (Figura 4.33.i) sigue la tendencia esperada tras evaluar los catalizadores individuales, es decir, la mayor actividad obtenida fue para la proporción 25-75, debido a que [CAT-C] es más activo que [CAT-A] en todo el rango de temperaturas estudiado. Es de destacar que, las actividades de las mezclas físicas fueron mayores que las que fueron obtenidas a partir de los catalizadores individuales. Este hecho es más evidente a temperaturas menores de 70 °C y podría deberse a un efecto sinérgico que se da entre los dos catalizadores empleados [202] o a la existencia de dos centros activos bien diferenciados y anclados en soportes diferentes.

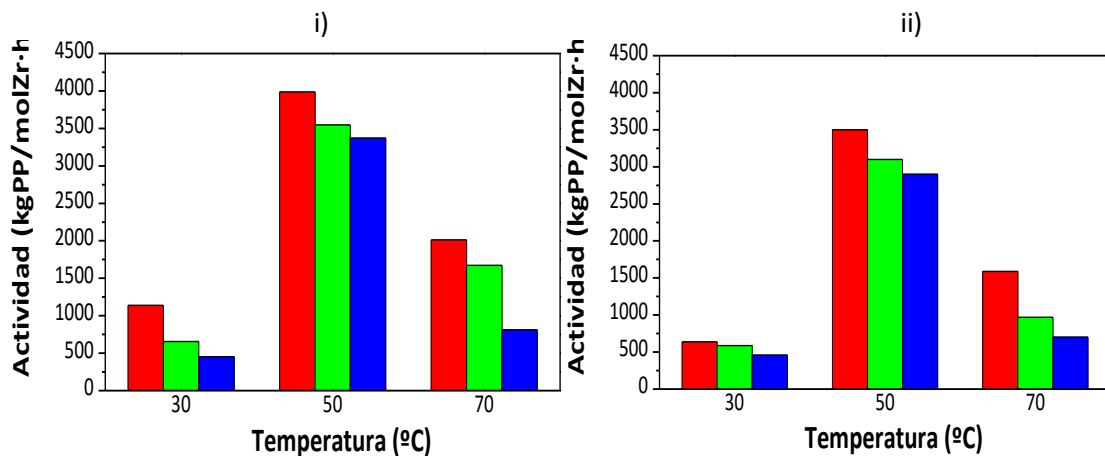


Figura 4.33. Influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica del sistema binario [CAT-A]-[CAT-C]: i) mezclas físicas en el reactor; ii) catalizadores híbridos, en distintas proporciones: (■) 25-75, (■) 50-50 y (■) 75-25.

Atendiendo a la figura 4.33.ii) las actividades obtenidas con los catalizadores híbridos fueron mayores que las esperadas, pero incluso, actividades menores fueron presentadas para la proporción 75-25. La razón del aumento o descenso de la actividad en presencia del segundo catalizador no es fácil de entender; Chien y col. [203] junto con Marques y Chaves [202] llevaron a cabo estudios con sistemas catalíticos precursores iso y sindioespecíficos y observaron variaciones en las actividades de los sistemas binarios. Bruaseth y Rytter [204] propusieron que los productos de terminación de cadenas procedentes de transferencia de cadenas de aluminio correspondientes a la presencia de TIBA pueden coordinar al centro activo disminuyendo su actividad, mientras que, en el sistema binario, el segundo catalizador puede trabajar continuamente como un scavenger por el consumo de los productos de terminación de cadena producidos por el primer catalizador.

4.3.2.2 Caracterización de los polímeros obtenidos a partir del sistema binario [CAT-A]-[CAT-C]

4.3.2.2.1. Propiedades moleculares

En la figura 4.34 y 4.35 se representan la influencia de la temperatura de reacción en la distribución de pesos moleculares de los polímeros obtenidos mediante las mezclas físicas correspondientes al sistema [CAT-A]+[CAT-C] y los polímeros obtenidos de los catalizadores híbridos.

Se puede observar que, en la mayoría de los casos las curvas de GPC presentan una distribución de pesos moleculares bimodal, en la cual la fracción de bajos pesos moleculares

corresponde a [iPP-A], el cual, genera polipropileno isotáctico y la de altos pesos moleculares corresponde a [sPP-C] el cual origina la fracción sindiotáctica del polipropileno.

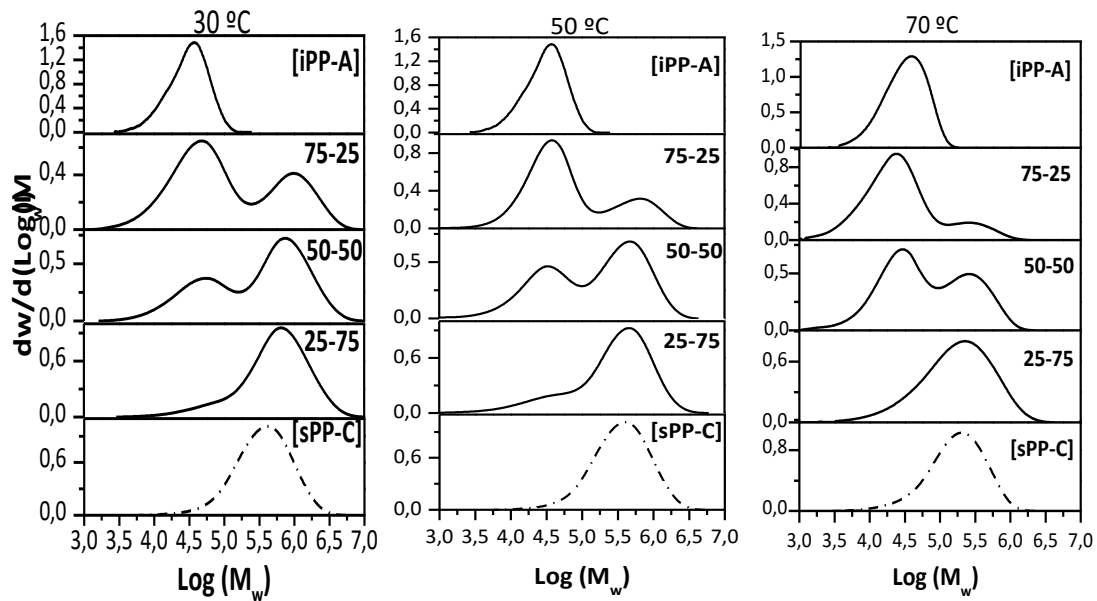


Figura 4.34. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos con [CAT-A]+[CAT-C] y catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

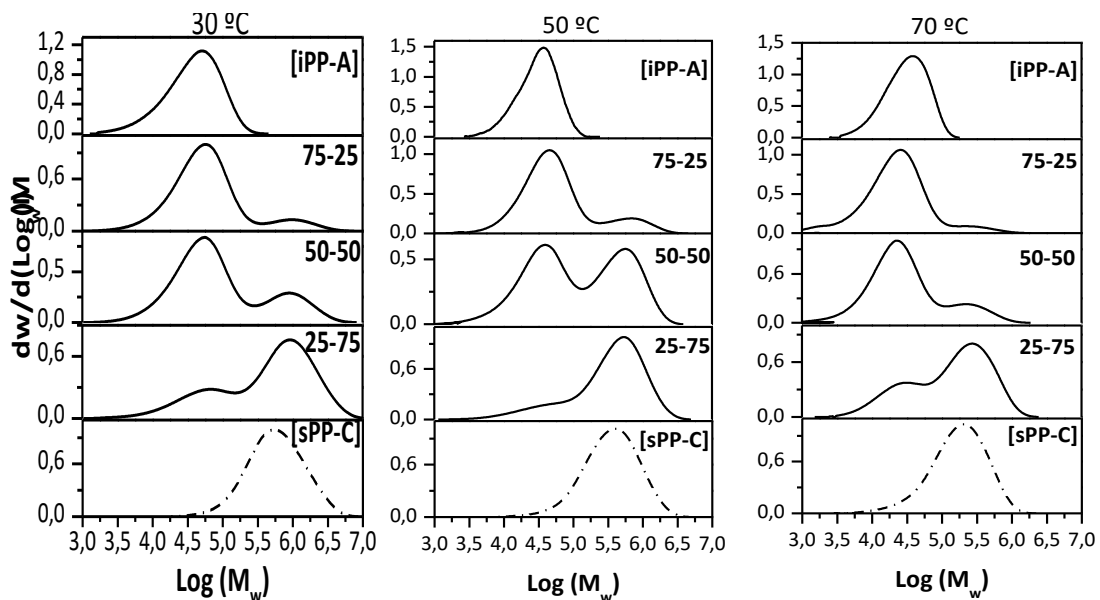


Figura 4.35. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos con [CAT-A]/[CAT-C] y catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

A continuación, la Tabla 4.19 presenta los resultados de los cálculos de las deconvoluciones realizadas sobre las curvas de GPC, para ver la contribución real que cada catalizador aporta en cada uno de los sistemas binarios.

Tabla 4.19. Contribución real y teórica de cada catalizador individual en sistemas binarios para cada temperatura de reacción.

T _{reacción} (°C)	Proporción	% sPP	% sPP
		[CAT-C] en [CAT-A]+[CAT-C]	[CAT-C] en [CAT-A]/[CAT-C]
30	25-75	87	68
	50-50	62	23
	75-25	34	10
50	25-75	72	75
	50-50	52	48
	75-25	35	13
70	25-75	68	64
	50-50	39	18
	75-25	12	10

En primer lugar, en el caso de las mezclas físicas [CAT-A]+[CAT-C], las deconvoluciones evidencian una mayor contribución de [CAT-C] en la mezcla, sobre todo a temperaturas inferiores a 70 °C. Este hecho era de esperar debido, a que cada catalizador se encuentra anclado por separado en cada soporte, siendo [CAT-C] el que presenta una mayor actividad y, por consiguiente, contribuye más en la mezcla. A temperaturas elevadas, se observa el efecto contrario debido a que en este caso es [CAT-A] el que presenta mayor actividad.

En segundo lugar, atendiendo a los catalizadores híbridos, los resultados más próximos donde cada catalizador actúa en la proporción empleada fue para la temperatura de reacción de 50 °C. De todas formas, se puede observar que en todas las deconvoluciones calculadas, [CAT-C] contribuye en menor medida al catalizador híbrido respecto a la proporción empleada. Esto podría indicar un mayor estereocontrol del catalizador iso-específico en presencia del catalizador sindio-específico. Más concretamente, [CAT-C] podría estar comportándose parcialmente como iso-específico, en presencia de [CAT-A], debido a un impedimento estérico en un sitio de coordinación del complejo metalocénico. En este caso, podría estar ocurriendo una interacción intermolecular entre ambos metalocenos [202].

En la Tabla 4.20 se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de los polipropilenos obtenidos a partir de mezclas físicas en función de la temperatura de reacción.

Tabla 4.20. Caracterización de polipropilenos obtenidos con mezclas físicas de catalizadores en función de la temperatura de reacción.

T _{reacción} (°C)	[CAT-A]	M _w (g/mol)	fracción	fracción	I.P	mmmm (%mol)	rrrr (%mol)
	+		bajo-M _w (g/mol)	alto-M _w (g/mol)			
	[CAT-C]						
30	25-75	850099	-	724436	4,1	-	-
	50-50	688949	51286	758577	9,7	-	-
	75-25	467500	46773	933254	13	-	-
50	25-75	467118	33113	457088	6,4	30	70
	50-50	342726	31622	478630	9,0	27	54
	75-25	219151	36307	660693	7,0	68	30
70	25-75	299190	-	239883	4,2	-	-
	50-50	153841	28184	251189	6,0	-	-
	75-25	73188	23988	281218	5,2	-	-

Los valores de peso molecular promedio de los polipropilenos producidos a partir de las mezclas físicas de catalizadores en el reactor fueron menores, pero más próximos al peso molecular promedio de los polímeros obtenidos a partir del catalizador individual [CAT-C]. En cambio, las polidispersidades obtenidas para la mayoría de los polímeros fueron ligeramente mayores. El efecto de la temperatura de reacción en el peso molecular de los polímeros sintetizados mediante mezclas físicas es el mismo que en el caso de los catalizadores individuales, disminuyendo a medida que la temperatura de reacción aumenta, debido a procesos de transferencia de cadena. Los resultados de proporciones iPP/sPP estimadas a partir de los resultados de pentadas meso y racémico estudiadas a la temperatura de reacción de 50 °C en el espectro de ¹³C-RMN de los polímeros fueron ricos en polipropileno sindiotáctico, como era de esperar, a partir de las actividades catalíticas obtenidas.

En la Tabla 4.21 se presentan los resultados de caracterización obtenidos para los polipropilenos producidos con los catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción. Los polímeros obtenidos presentan unos valores de peso molecular intermedios entre los obtenidos a partir de los catalizadores individuales. Sin embargo, las polidispersidades fueron, en general, más estrechas que en el caso de las mezclas físicas. Los resultados de pentadas mmmm y rrrr fueron las esperadas en relación con la contribución real que aporta cada catalizador.

Tabla 4.21. Caracterización de polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción.

T _{reacción} (°C)	[CAT-A]	M _w (g/mol)	fracción	fracción	I.P	mmmm (%mol)	rrrr (%mol)
	/		bajo-M _w (g/mol)	alto-M _w (g/mol)			
	[CAT-C]						
30	25-75	928444	56234	891251	10,7	-	-
	50-50	315718	53703	891251	5,7	-	-
	75-25	184986	56234	933254	8,5	-	-
50	25-75	533184	-	512861	5,4	20	71
	50-50	311907	38019	562341	8,2	48	40
	75-25	153244	39811	691830	4,9	72	15
70	25-75	241740	25119	-	4,9	-	-
	50-50	73327	27542	257039	4,3	-	-
	75-25	46135	23442	301995	4,7	-	-

La Figura 4.36 muestra los difractogramas correspondientes a los polímeros procedentes de la mezcla física de catalizadores en el reactor y del catalizador híbrido a 50 °C de temperatura de reacción.

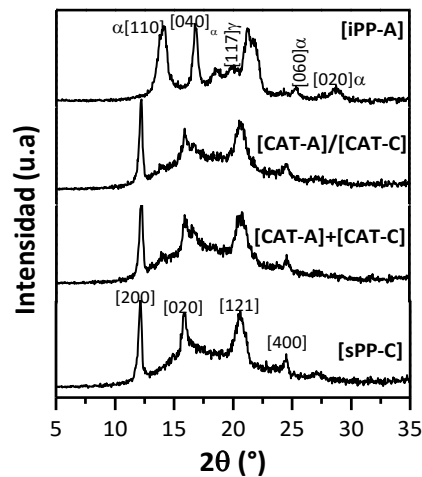


Figura 4.36. Difractogramas de rayos X de polipropilenos obtenidos con los catalizadores individuales, [CAT-A]+[CAT-C] y [CAT-A]/[CAT-C] en la proporción 25-75 a 50 °C de temperatura de reacción.

Este estudio se centra en la proporción 25-75 a modo de ejemplo (Figura 4.36). En la mezcla física en primer lugar, se observa la reflexión principal que aparece a bajos ángulos se asocia a sPP. A continuación, se observa la reflexión α (110) típica del [iPP-B] pero de muy baja intensidad. La presencia de ambas estructuras indica la existencia de dos fases cristalinas [203].

Por el contrario, el difractograma correspondiente al polímero obtenido con el catalizador híbrido es similar al de sPP, por lo que predomina la forma I desordenada. Esto es debido a que en el caso del catalizador híbrido la contribución de [CAT-C] es mayor tal y como se discutió con anterioridad.

La Figura 4.37 presenta los termogramas correspondientes a la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos a partir de las mezclas físicas de los catalizadores [CAT-A]+[CAT-C] en función de la temperatura de reacción. Se evidencia el aumento de intensidad de la transición vítrea con la sindiotacticidad de las muestras. En general, todos los polipropilenos obtenidos presentan una endoterma ancha de fusión, incluso cuando la temperatura de reacción empleada es de 50 °C se puede apreciar una endoterma de fusión con un hombro solapado al pico principal para la proporción 50-50 y 25-75 y una endoterma ancha para 75-25. Esto se debe probablemente a la presencia de dos microestructuras poliméricas diferentes como se ha demostrado mediante los análisis de difracción de rayos X.

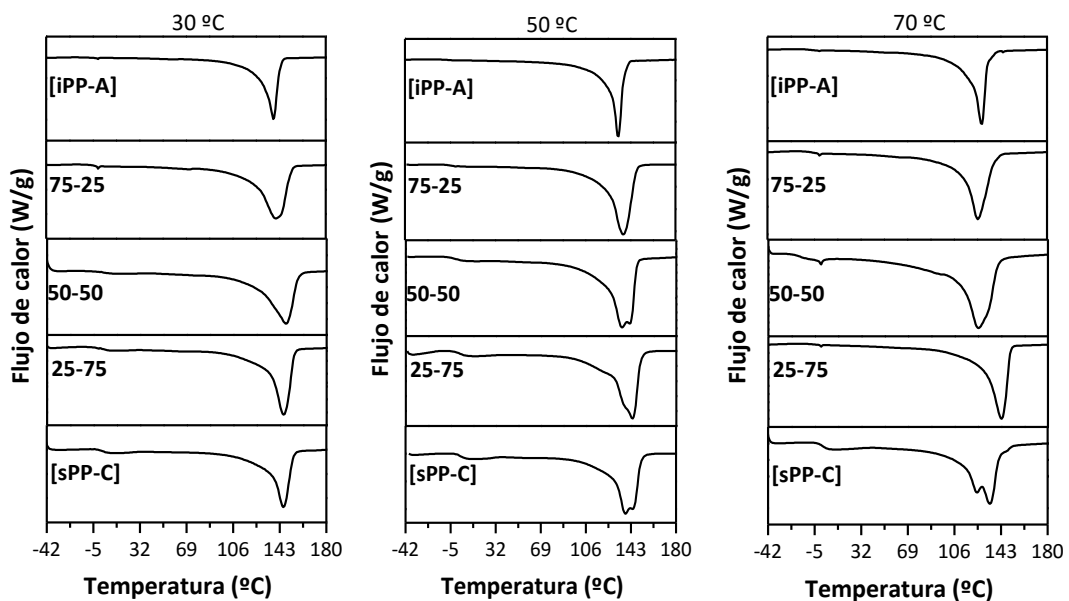


Figura 4.37. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos mediante mezclas físicas [CAT-A]+[CAT-C] y catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

La discusión se realiza sobre los resultados obtenidos a la temperatura de reacción de 50 °C, por ser próxima a la utilizada en procesos industriales, como se comentó con anterioridad. En el análisis del polipropileno obtenido con la mezcla física con proporción 75-25 no se observan dos picos correspondientes a cada fracción de peso molecular, debido a la velocidad de calentamiento empleada en la técnica de DSC y debido a que [CAT-A] se encuentra en mayor proporción. En el caso de la proporción 25-75 se observa un pequeño hombro en primer lugar,

seguido de un pico a mayores temperaturas. Al comparar con las endotermas correspondientes a los polipropilenos obtenidos con los catalizadores individuales se puede determinar que el hombro pertenece a [iPP-A] y el pico pertenece a [sPP-C]. Estos resultados se ajustan a lo previsto, ya que [CAT-C] está en mayor proporción, por lo que contribuye con un mayor número de cadenas sindiotácticas. Por último, prestando atención al polipropileno obtenido con la proporción 50-50, se observan dos picos. El que aparece en primer lugar será de [iPP-A] y el segundo de [sPP-C] correspondientes a cadenas de diferente estereo y regio selectividad.

Si se comparan los valores de temperaturas de fusión de los polímeros obtenidos por las mezclas físicas y los catalizadores individuales, se aprecia una oscilación de temperaturas (Tabla 4.22 y 4.23). Esto podría deberse a la baja capacidad del polipropileno sindiotáctico a cristalizar por lo que al adicionar el polipropileno isotáctico no se aprecia una aceleración del proceso. Del mismo modo, las cristalinidades obtenidas son relativamente bajas y en valores intermedios respecto de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales.

Tabla 4.22. Resultados obtenidos mediante DSC para la segunda fusión de los polipropilenos sintetizados con mezclas físicas en el reactor en función de la temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	[CAT-A]+[CAT-C]	T_g (°C)	T_m (°C)	α (%)
30	25-75	3	145	31
	50-50	2	147	37
	75-25	-5	140	44
50	25-75	3	144	27
	50-50	-2	135-142	32
	75-25	-3	137	42
70	25-75	-7	143	55
	50-50	-8	125	40
	75-25	-7	125	36

La Figura 4.38 presenta las endotermas correspondientes a la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores híbridos [CAT-A]/[CAT-C] en función de la temperatura de reacción.

En este caso se observan endotermas más anchas que las obtenidas a partir de los catalizadores individuales por separado. Esto se debe a que en los catalizadores híbridos existen cristales de tamaño de cadena parecidos que funden en un intervalo de temperaturas mayor. A

medida que aumenta la proporción de [CAT-A], de menor peso molecular, la endoterma se estrecha.

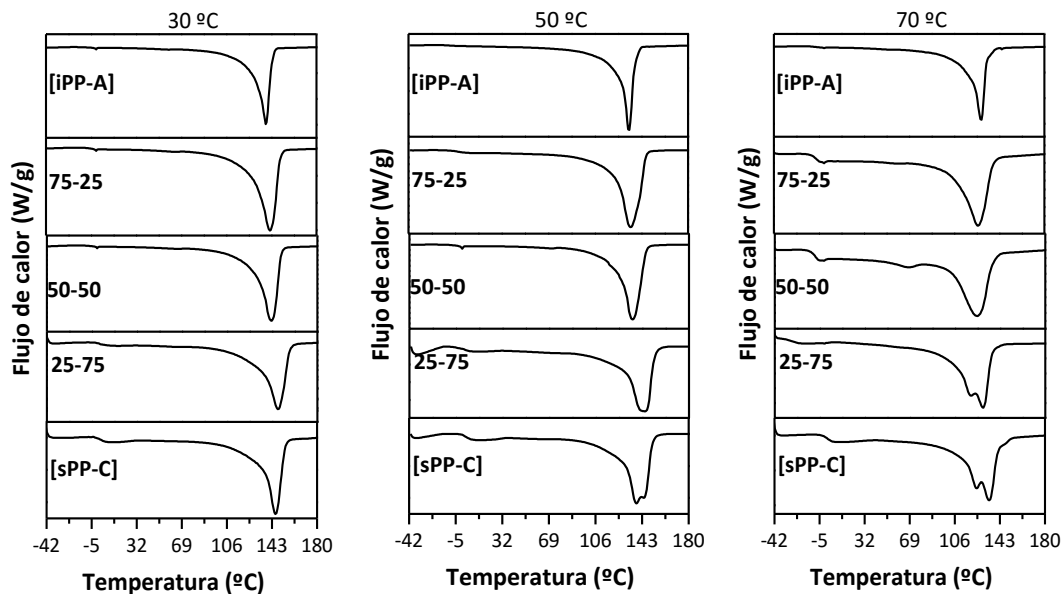


Figura 4.38. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos mediante catalizadores híbridos [CAT-A]/[CAT-C] y catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

Para la temperatura de reacción de 50 °C, se puede observar que, tanto el polipropileno obtenido con proporción 50-50 como el de 75-25 se asimilan bastante a la endoterma del polímero individual [iPP-A]. En el caso de la proporción 25-75, se observa una endoterma de fusión más ancha debido a la presencia de cadenas de diferente tamaño. Además, la temperatura de fusión disminuye al aumentar la temperatura de polimerización, en la mayoría de los casos, debido a la menor especificidad del sistema catalítico.

En conclusión, las temperaturas de fusión de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores híbridos presentan valores mayores respecto de las que se obtuvieron para los polipropilenos de los catalizadores individuales por separado y, en consecuencia, unos mayores valores de cristalinidad. Y estos, mayores que los obtenidos a partir de las mezclas físicas. Este hecho podría explicarse por un incremento en la estereoespecificidad de ambos catalizadores, ya que, sus centros activos se vuelven menos flexibles en la superficie del soporte [205]. Además, es probable que pequeñas esferulitas de polipropileno sindiotáctico actúen como nucleador para el crecimiento de las cadenas de iPP [206]. La cristalinidad es ligeramente mayor en el caso de catalizadores híbridos debido a la formación de cristales de mayor tamaño a consecuencia de una mayor tacticidad y peso molecular.

Tabla 4.23. Resultados del análisis de DSC para la segunda fusión de los polipropilenos sintetizados con catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	[CAT-A]/[CAT-C]	T_g (°C)	T_m (°C)	f_c (%)
30	25-75	3	147	36
	50-50	-2	142	45
	75-25	-5	141	45
50	25-75	2	145	29
	50-50	-6	134	37
	75-25	-5	135	42
70	25-75	-26	119	27
	50-50	-10	115	30
	75-25	-8	125	30

4.3.2.2.2. Propiedades viscoelásticas

La Figura 4.39 presenta el comportamiento mecanodinámico de los polipropilenos obtenidos a partir de las mezclas físicas, catalizadores híbridos a una proporción de 25-75 y su comparación con los individuales, a 50 °C de temperatura de reacción.

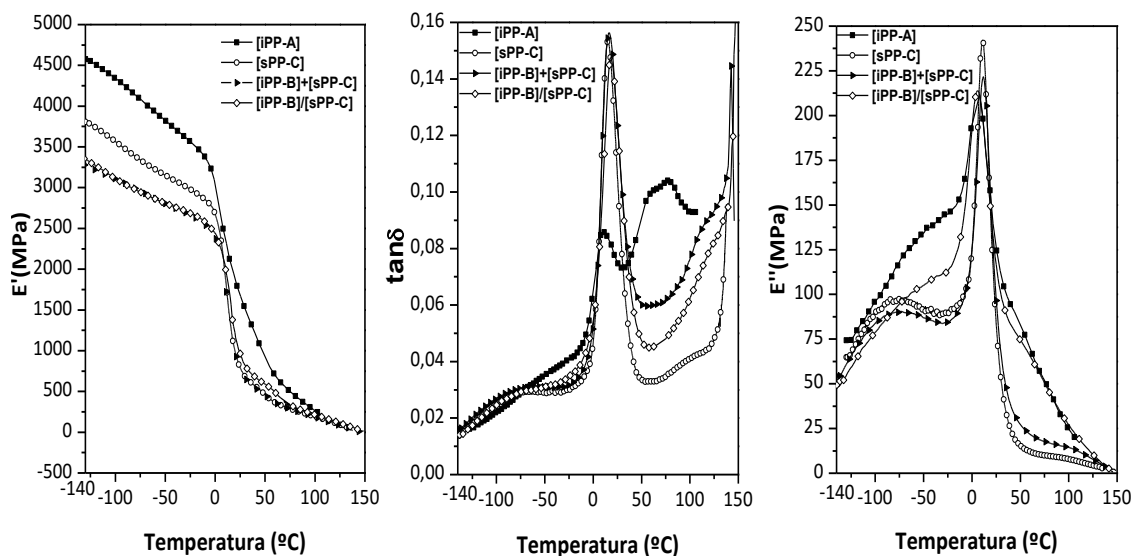


Figura 4.39. Dependencia con la temperatura de las componentes E' , $\tan \delta$ y E'' , en la proporción 25-75 de los polipropilenos obtenidos con las mezclas físicas en el reactor, catalizador híbrido respecto a los catalizadores soportados a la temperatura de reacción de 50 °C.

La elección de esta proporción se basa principalmente en que es la única en la que se han obtenido resultados comparativos entre mezcla física e híbrido. En el resto de las proporciones estudiadas, en muchos casos, las roturas de las probetas durante el ensayo no dieron resultado de la técnica.

Los distintos polipropilenos obtenidos presentan tres relajaciones viscoelásticas γ , β y α , en orden creciente de temperaturas, al igual que ocurría cuando se combinaron dos sistemas iso-específicos. A priori, se llevó a cabo el estudio de la respuesta viscoelástica del polipropileno obtenido a partir de [CAT-C], para su posterior comparación con el resto de catalizadores. La relajación γ se atribuye al movimiento de rotación de los metilos y esta relajación es más intensa y se desplaza hacia menores temperaturas a medida que el peso molecular es mayor. La relajación β está asociada con los movimientos cooperativos de toda la cadena, por tanto, con la transición vítrea. Esta relajación se caracteriza por la caída acentuada del módulo de almacenamiento que se corresponde con un máximo en las curvas de $\tan \delta$ y del módulo de pérdidas, E'' . La intensidad de esta relajación aumenta con el contenido en componente amorfo, por lo tanto, se observa su incremento para [sPP-C] de menor tacticidad. La existencia de la relajación α a temperaturas superiores al proceso β no se detecta claramente en [sPP-C]. Este hecho se encuentra actualmente en debate, no existiendo consenso en la comunidad científica. Hay autores que abogan por la ausencia de esta relajación α en el sPP. Sin embargo, su presencia es reconocida por otros investigadores, aunque existe controversia de la causa que la origina. Men y sus colaboradores [207] defienden la existencia de un proceso de relajación asociado a un cambio en los modos de transmisión de la fuerza o en el acoplamiento mecánico en el interior de las regiones rígidas (cristalinas) del sPP, es decir, lo relacionan directamente con movimientos que involucran cristalitos, de modo similar al mecanismo α en el iPP. Estos investigadores no descartan la presencia de regiones amorfas de movilidad restringida a temperaturas intermedias entre las de los procesos β y α . Los resultados encontrados en la presente investigación ponen en evidencia que en la representación de $\tan \delta$ (Figura 4.58) no se observa la existencia de un máximo definido a temperaturas superiores a la de la relajación β en el caso de [sPP-C]. Sin embargo, la influencia del módulo de almacenamiento con la temperatura muestra un descenso una vez sobrepasado el asociado con la transición vítrea a temperaturas en torno a 40 °C. La pérdida de rigidez asociada a este descenso podría deberse al movimiento de cristalitos de mayor tamaño antes de que comience la fusión [207].

La variación del módulo de almacenamiento en los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales estudiados (Tabla 4.24) pone de manifiesto el aumento de la rigidez a medida que aumenta la tacticidad, siendo éste más significativo a temperaturas superiores a la T_g . Por este motivo, [sPP-C] presenta menor cristalinidad y menor tamaño de

crystal, siendo [iPP-A] el que presenta un mayor valor de módulo debido a que, tanto el número como el tamaño de los cristales son superiores.

Los resultados del comportamiento viscoelástico correspondiente a los sistemas binarios estudiados en la proporción 25-75 se muestran en la Tabla 4.24. Se observa, en primer lugar, la relajación γ de pequeña intensidad, la cual se desplaza a mayores temperaturas a medida que aumenta la tacticidad y el peso molecular. Según esto, es el polipropileno obtenido con el catalizador híbrido el que presenta mayor valor. Es de destacar el desplazamiento hacia mayores temperaturas del polipropileno obtenido con el catalizador híbrido de forma más significativa respecto a la mezcla física y a los catalizadores individuales por separado. Esto es debido a que el catalizador híbrido presenta una mayor proporción de cadenas sindiotácticas de mayor peso molecular. La relajación β no presenta diferencias significativas en intensidad para ambos sistemas binarios. Además, la posición del máximo de esta relajación no está influenciada por el grado de tacticidad ni por el peso molecular como se aprecia en los datos de la tabla 4.24.

Tabla 4.24. Temperaturas de localización de las diferentes relajaciones, módulo elástico, E' y energías de activación aparentes determinadas a partir de $\tan \delta$ para la proporción 25-75 a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	T_γ (°C)	T_β (°C)	T_α (°C)	E' 23 °C (MPa)	ΔH_γ (KJ/mol)	ΔH_β (KJ/mol)	ΔH_α (KJ/mol)
[iPP-A]	-52	10	66	1744	147	>400	301
[iPP-A]+[sPP-C]	-75	17	-	826	348	>400	-
[iPP-A]/[sPP-C]	-79	18	-	1024	170	>400	-
[sPP-C]	-82	15	-	869	348	>400	-

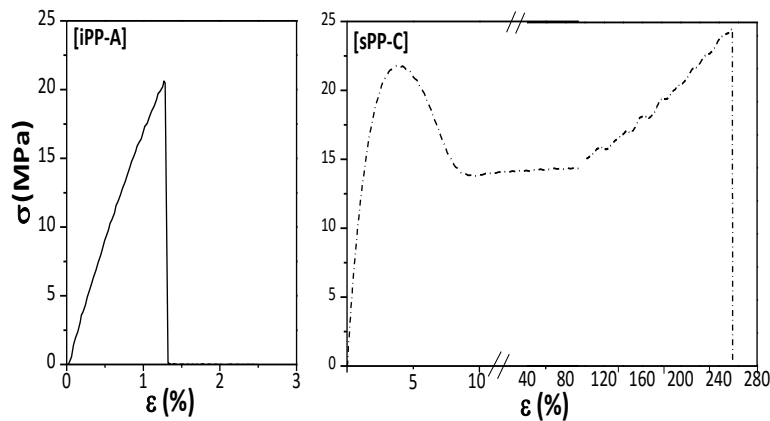
La variación del módulo de almacenamiento, E' , en los polipropilenos estudiados pone de manifiesto el incremento de rigidez para el polipropileno obtenido con el catalizador híbrido. Esto es debido a que, como se estudió por la técnica de DSC, el polipropileno obtenido con el catalizador híbrido presenta una endoterma muy parecida a la de [iPP-A] individual por lo que presenta un aumento de tacticidad y, en consecuencia, un desarrollo de la cantidad y tamaños de cristal por lo que el módulo se incrementa. Esto se traduciría en un polímero con una ligera rigidez comparada con la mezcla física.

4.3.2.2.3. *Propiedades mecánicas*

La Figura 4.40 muestra el comportamiento mecánico de los polipropilenos obtenidos a partir de los sistemas binarios en la proporción 25-75 a la temperatura de reacción de 50 °C y la comparación con los catalizadores individuales soportados. Todas las muestras se sometieron a una deformación uniaxial a la velocidad de 10 mm/min, a temperatura ambiente y hasta rotura.

En primer lugar, atendiendo a las curvas esfuerzo-deformación de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales (Figura 4.40 i)) se observa como la mayor tacticidad y peso molecular presentes en [iPP-A] lleva a un polímero más rígidos. De esta forma, [iPP-A] rompe antes de alcanzar el punto de fluencia como ya se estudió con anterioridad. En el caso del polipropileno obtenido a partir de [CAT-C] se observa el mecanismo de “estirado en frío” con cuello. El aumento de la sindiotacticidad, que conlleva además el aumento del peso molecular en [sPP-C], induce a un valor del módulo más elevado que en el caso de [iPP-A] y, en consecuencia, un esfuerzo de fluencia más alto (Tabla 4.25). Por otro lado, en los sistemas binarios estudiados a la temperatura de 50 °C y proporción 25-75 (Figura 4.40 ii)) se observa, tanto en el polipropileno de la mezcla física como de catalizador híbrido, una deformación típica de un polímero semicristalino, es decir, el proceso de estirado tiene lugar por formación de cuello. Por consiguiente, al aumentar la tacticidad ligeramente en el polipropileno del catalizador híbrido, lo que conlleva también un aumento de peso molecular promedio y mayor cristalinidad y cristales de mayor tamaño desarrollados, conduciendo a valores de módulo y esfuerzo de fluencia más altos, aunque disminuye la ductilidad del polímero. En consecuencia, se produce un aumento de los entrecruzamientos físicos entre las cadenas, que contribuyen durante el proceso de endurecimiento al aumento del esfuerzo de rotura. Por tanto, el esfuerzo último y la elongación en la que comienza el endurecimiento por deformación dependen de la densidad de entrecruzamientos moleculares y de la cantidad y tamaño de los cristalitos [208].

i)



ii)

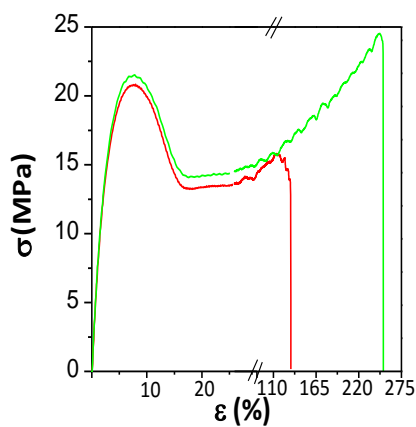


Figura 4.40. Curvas esfuerzo-deformación de los polipropilenos obtenidos a partir de i) Catalizadores individuales, ii) mezcla física ■[iPP-A]+[sPP-C] y catalizador híbrido ■[iPP-A]/[sPP-C] en la proporción 25-75 y 50 °C de temperatura de reacción.

En conclusión, es de destacar, que el catalizador híbrido presenta mayor módulo, esfuerzo de fluencia y deformaciones por encima de 230 % en comparación con el [sPP-C] individual.

Considerando, por último, el módulo y resistencia a la flexión, los resultados presentados en la Tabla 4.25 muestran unos valores de módulos de flexión similares para los polipropilenos de los dos sistemas binarios estudiados e intermedios respecto a los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores individuales. Sin embargo, el polipropileno obtenido con el catalizador híbrido presenta un módulo y una resistencia a la flexión ligeramente superior al polipropileno de la mezcla física. Este hecho debe explicarse debido a la influencia de la actividad.

Tabla 4.25. Esfuerzo de rotura (σ_R), deformación en fluencia (ϵ_R), esfuerzo en fluencia (σ_F), Módulo de Young y resistencia a la flexión para los polipropilenos obtenidos a partir del sistema binario [CAT-B]-[CAT-C] y los catalizadores individuales a 50 °C de temperatura de reacción.

Sistema catalítico	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_F (MPa)	E (MPa)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia a la Flexión (MPa)
[iPP-A]	-	-	-	-	1467	22
[iPP-A]+[sPP-C] 25-75	16	122	20	759	675	23
[iPP-A]/[sPP-C] 25-75	25	249	22	907	678	25
[sPP-C]	24	230	21	818	588	24

4.3.3. Estudio de los polipropilenos obtenidos a partir de los sistemas binarios [CAT-B]-[CAT-C]

De la misma manera que se procedió en el apartado anterior, se va a llevar a cabo el estudio del sistema binario formado por la combinación de los catalizadores [CAT-B] y [CAT-C]. En este caso, sería de esperar que los polipropilenos que se obtengan presenten diferentes características respecto a los del apartado anterior como se mostrará posteriormente.

4.3.3.1. Evaluación de la actividad catalítica

4.3.3.1.1. Influencia de la temperatura de reacción

La figura 4.41 representa las actividades catalíticas de los sistemas binarios del sistema catalítico [CAT-B]- [CAT-C] a las tres temperaturas de reacción.

Se puede observar en primer lugar, para ambos sistemas binarios, como a las tres temperaturas de reacción estudiadas, la actividad catalítica sigue la tendencia esperada, siendo 25-75 la proporción que presenta mayor actividad, ya que, en esas condiciones, [CAT-C] es más activo que [CAT-B]. Por el contrario, a 70 °C, para una proporción de 75-25 la actividad es mayor debido a que, en este caso, es [CAT-B] el más activo de los dos. Es de destacar que, en la mayoría de las mezclas físicas los valores de actividad son intermedios o incluso, sobrepasan las actividades de los catalizadores individuales. Esto podría ser explicado de la misma forma que se expuso para el sistema binario formado por el sistema [CAT-A]-[CAT-C] [186, 187]. Sin embargo, a esta temperatura, la actividad catalítica del híbrido sobrepasa en gran medida los valores de los catalizadores individuales y mezclas físicas, debido a la menor manipulación del catalizador al usar el sistema binario directamente [196].

i)

ii)

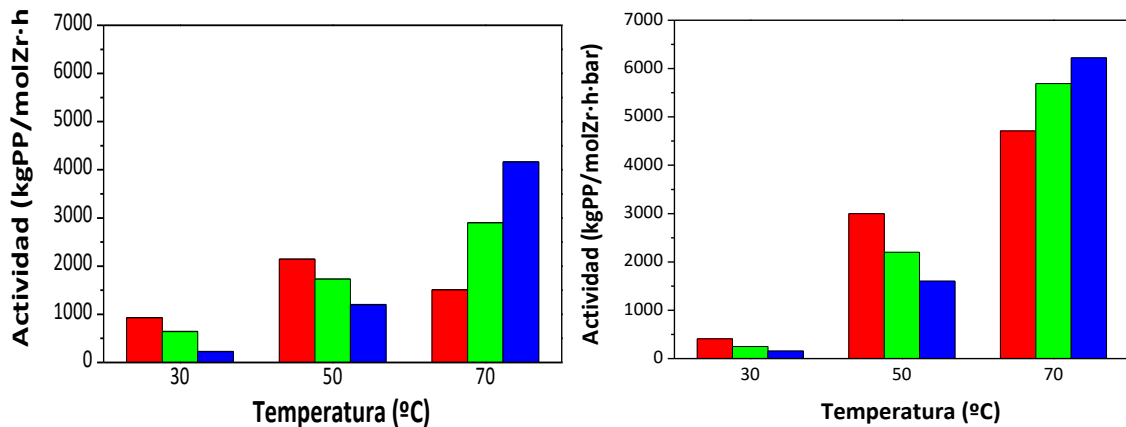


Figura 4.41. Influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica del sistema binario [CAT-B]-[CAT-C]: i) mezclas físicas en el reactor y ii) catalizadores híbridos en distintas proporciones: (■) 25-75, (■) 50-50 and (■) 75-25.

4.3.3.1.2. Influencia de la presencia de hidrógeno en la actividad catalítica

En la Figura 4.42 se presenta la influencia del hidrógeno en la actividad catalítica de las mezclas físicas y catalizadores híbridos correspondientes a la mezcla de catalizadores [CAT-B] y [CAT-C] a 50 °C de temperatura de reacción.

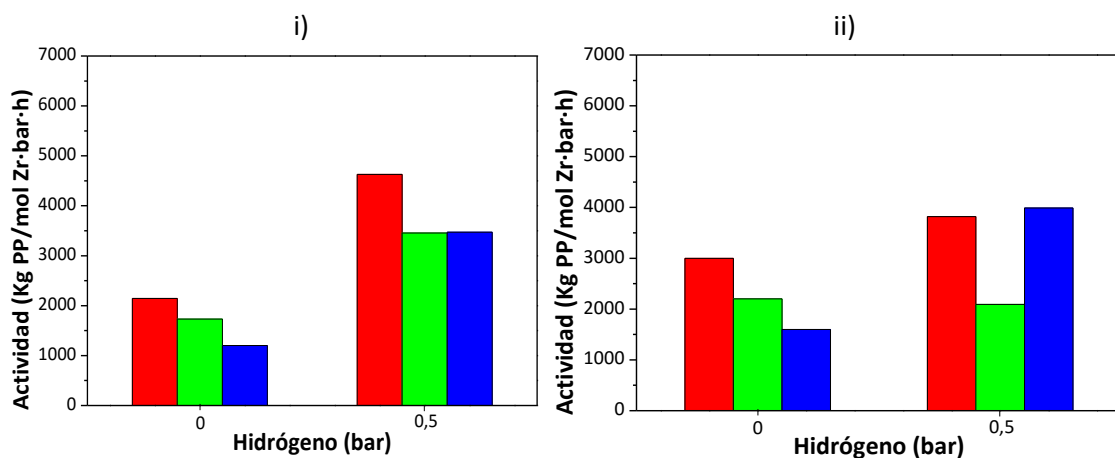


Figura 4.42. Actividad catalítica del sistema binario [CAT-B]-[CAT-C]: con i) mezclas físicas en el reactor y ii) catalizadores híbridos en distintas proporciones: (■) 25-75, (■) 50-50 y (■) 75-25, en presencia y en ausencia de hidrógeno a 50 °C de temperatura de reacción.

Se puede observar que el hidrógeno tiene un efecto positivo en la actividad de ambos sistemas binarios, pudiendo llegar a duplicar los valores con respecto a aquellos en ausencia de hidrógeno. La mejora de actividad en presencia de hidrógeno es debida a que éste reactiva los centros catalíticos desactivados o impedidos y además previene la formación de cadenas finales insaturadas [156]. Es de destacar que, en las proporciones estudiadas, las actividades obtenidas

son las esperadas de acuerdo a las que presentaban los catalizadores individuales bajo estas condiciones y, el sistema híbrido presenta una actividad inferior que su homóloga mezcla física, debido a una mayor interacción entre los centros activos dentro del mismo soporte [186].

4.3.3.2. Caracterización de los polímeros obtenidos a partir del sistema binario [CAT-B]-[CAT-C]

4.3.3.2.1. Caracterización molecular

En la figura 4.43 se representa la influencia de la temperatura de reacción en la distribución de los pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos mediante las mezclas físicas del sistema [CAT-B]-[CAT-C].

Se puede observar que en todos los casos se obtiene una distribución de pesos moleculares unimodal ya que los dos catalizadores del sistema producen polipropileno con cadenas de similar tamaño y, por tanto, al combinarlos no se obtiene un polímero con dos modas. Sin embargo, las fracciones iso y sindiotáctica estarán presentes como se evaluará mediante la técnica de resonancia magnética nuclear realizada para los polipropilenos sintetizados a 50 °C.

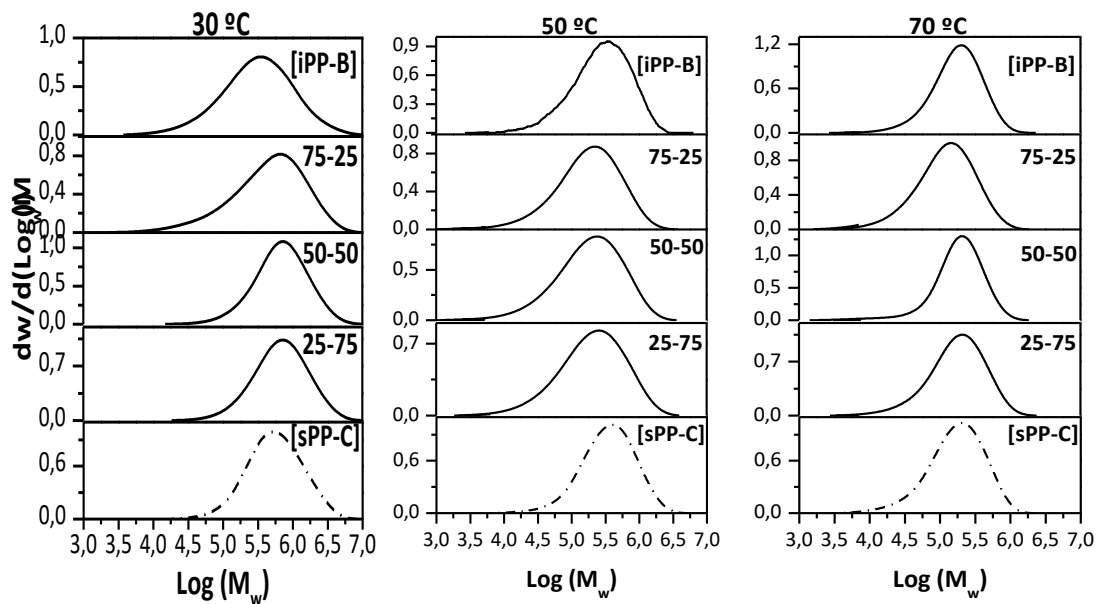


Figura 4.43. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos con el sistema [CAT-B]+[CAT-C] y con catalizadores soportados en función de la temperatura de reacción.

La Figura 4.44 muestra las curvas de GPC correspondientes a los polipropilenos provenientes de los catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción.

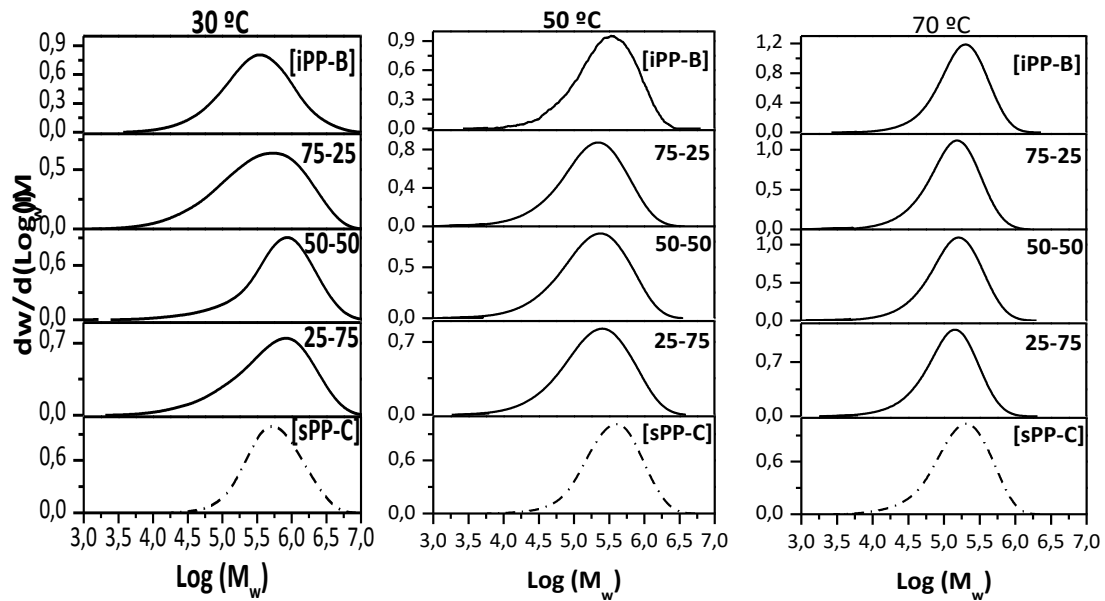


Figura 4.44. Distribución de pesos moleculares de los polipropilenos obtenidos con [CAT-B]/[CAT-C] y de catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

Se observa una distribución de pesos moleculares unimodal en todos los casos, como en el caso de las mezclas físicas, debido a la similitud en el peso molecular de ambos polímeros y, por tanto, el polímero producido al combinarlos tiene una distribución centrada en dichos valores.

Atendiendo a los resultados correspondientes a la caracterización molecular de los polipropilenos obtenidos a partir de mezclas físicas (Tabla 4.26), se observa, como era de esperar, una disminución del peso molecular a medida que la temperatura de polimerización aumenta, tomando valores que en algunos casos sobrepasan los pesos moleculares del polipropileno obtenido a partir de esos mismos catalizadores individualmente. Esto suele ocurrir cuando predomina el catalizador más activo y podría atribuirse a una posible interacción entre los sitios activos de ambos catalizadores metallocénicos [209]. Los resultados obtenidos a partir de la técnica ^{13}C -RMN calculados para la temperatura de reacción de 50 °C indican la presencia de cadenas isotácticas y sindiotácticas y sus cantidades relativas dependen de la proporción de cada catalizador en el sistema binario.

Tabla 4.26. Caracterización de polipropilenos obtenidos con mezclas físicas de catalizadores en función de la temperatura de reacción.

T _{reacción} (°C)	[CAT-B] +	M _w (g/mol)	I.P	mmmm (%mol)	rrrr (%mol)
[CAT-C]					
30	25-75	974602	2,3	-	-
	50-50	971454	2,2	-	-
	75-25	800097	4,8	-	-
50	25-75	542537	2,6	19	69
	50-50	566881	2,3	45	52
	75-25	276651	4,4	84	10
70	25-75	251102	2,4	-	-
	50-50	244350	2,3	-	-
	75-25	181007	3,0	-	-

En la Tabla 4.27 se muestran los resultados de la caracterización molecular correspondiente a los polímeros del sistema [CAT-B]/[CAT-C].

Tabla 4.27. Caracterización de polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción.

T _{reacción} (°C)	[CAT-B] /	M _w (g/mol)	I.P	mmmm (%mol)	rrrr (%mol)
[CAT-C]					
30	25-75	971038	6	-	-
	50-50	757153	7	-	-
	75-25	1105391	4,5	-	-
50	25-75	392202	3,7	75	24
	50-50	380352	3,9	73	29
	75-25	374653	3,7	77	21
70	25-75	167377	2,3	-	-
	50-50	180557	2,2	-	-
	75-25	191537	2,3	-	-

Los valores de peso molecular promedio son intermedios y más cercanos al obtenido para [sPP-C] a 30 y 70 °C. Sin embargo, a la temperatura de reacción de 50 °C, más similares al de [iPP-B] aunque las distribuciones fueron más anchas. Esto podría ser debido a un mayor estereocontrol del catalizador isoespecífico en presencia del catalizador sindioespecífico. Más concretamente, [CAT-C] podría comportarse parcialmente como un catalizador isoepecífico debido a un impedimento estérico en el sitio de coordinación del complejo metallocénico en presencia de [CAT-B]. En estos casos, una interacción intermolecular entre los dos metallocenos estaría ocurriendo [202]. En consecuencia, los resultados obtenidos de resonancia magnética nuclear calculados para la temperatura de reacción de 50 °C muestran polipropilenos más ricos en cadenas isotácticas de lo que era de esperar según las actividades obtenidas.

La Figura 4.45 presenta los difractogramas correspondientes a los polipropilenos de los sistemas binarios [CAT-B]-[CAT-C] en la proporción 25-75 a 50 °C de temperatura de reacción. El difractograma correspondiente a la mezcla física se considera una superposición de los dos difractogramas [iPP-B] y [sPP-C] pero con una mayor proporción de dominios de [sPP-C]. Sin embargo, el difractograma correspondiente al polipropileno obtenido con el catalizador híbrido se corresponde con el difractograma de iPP, pero con reflexiones más débiles y anchas, lo que indica dominios más pequeños de iPP con tamaños de cristal algo más pequeño.

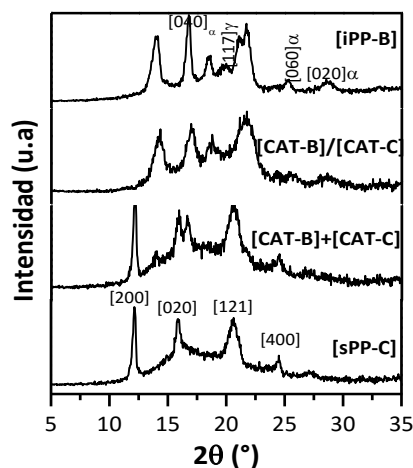


Figura 4.45. Difractogramas de Rayos X de polipropilenos obtenidos con los catalizadores individuales y sistemas binarios [CAT-B]-[CAT-C] en proporción 25-75 a 50 °C de temperatura de reacción.

En la Figura 4.46 se representan las curvas de DSC correspondientes a la segunda fusión del polipropileno obtenido a partir del sistema [CAT-B]+[CAT-C] en función de la temperatura de reacción.

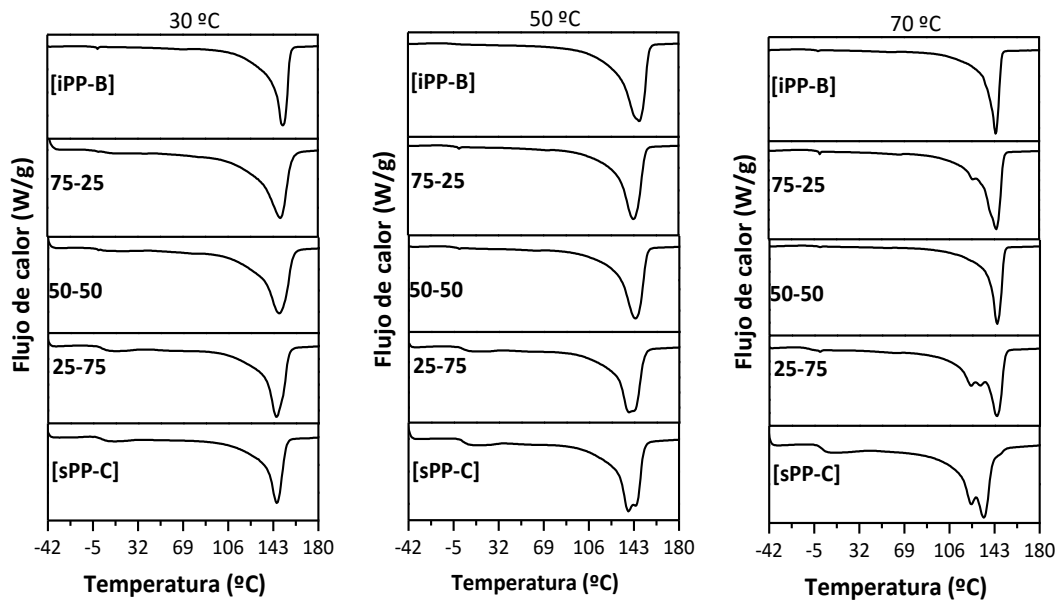


Figura 4.46. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos mediante las mezclas físicas [CAT-B]+[CAT-C] y catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

En primer lugar, se observan valores altos de T_g en todo el intervalo de temperaturas estudiado, sobre todo en los casos donde [CAT-C] se encuentra en mayor proporción.

Atendiendo a la temperatura de 30 °C, se observa en todas las proporciones estudiadas una endoterma de fusión ancha. A temperatura de reacción de 50 °C se observa una endoterma correspondiente al polipropileno producido por la mezcla física 75-25 más estrecha y que aparece a menores temperaturas comparada con la endoterma del polipropileno obtenido a partir del catalizador individual. A medida que la cantidad de [CAT-C] en la mezcla aumenta, las endotermas de las siguientes proporciones se parecen más a la de [sPP-C] individual, la cual presenta los dos picos de fusión, aunque no tan definidos, característicos de [sPP-C]. Esto es debido al fenómeno de recristalización descrito por Marigo y col. [18]. Por último, a 70 °C las endotermas de los polipropilenos ricos en [sPP-C] presentan múltiples picos, relacionados uno de ellos con iPP y el otro con sPP. En particular, el pico a altas temperaturas se asocia a la fracción de iPP. Esto podría deberse a que pequeñas esferulitas de polipropileno sindiotáctico actúan como nucleador para el crecimiento de cadenas de iPP [191]. Este hecho explica el aumento de cristalinidad, debido a una mayor actividad de [CAT-B] por lo que es capaz de producir un polímero más cristalino.

Por último, las temperaturas de fusión que se presentan en la Tabla 4.28 muestran unas temperaturas para las mezclas físicas menores que las obtenidas para el polipropileno obtenido a partir del catalizador iso-específico. Esto podría ser debido a que a temperaturas por encima

de 50 °C habría más reacciones de transferencia de cadena, y por tanto, ambas secuencias iso-sindiotácticas han podido incorporar estereobloques [196].

Tabla 4.28. Resultados del análisis de DSC para la segunda fusión de los polipropilenos sintetizados con mezclas físicas en el reactor en función de la temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	[CAT-B]+[CAT-C]	T_g (°C)	T_m (°C)	f_c (%)
30	25-75	3	145	30
	50-50	-1	147	40
	75-25	-1	149	35
50	25-75	3	139	30
	50-50	-6	144	44
	75-25	-2	142	43
70	25-75	-9	124-145	40
	50-50	-3	124-144	46
	75-25	-7	145	51

A continuación, en la Figura 4.47, se presentan las curvas de DSC correspondientes a la segunda fusión para el polipropileno obtenido a partir del sistema híbrido [CAT-B]/[CAT-C] en función de la temperatura de reacción.

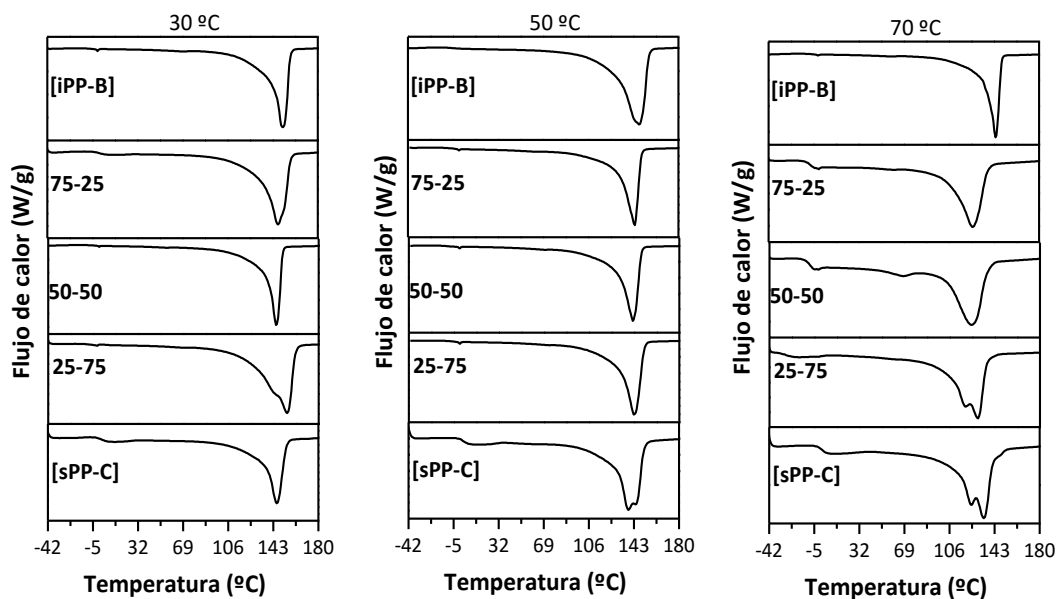


Figura 4.47. Endotermas de la segunda fusión de los polipropilenos obtenidos mediante catalizadores híbridos [CAT-B]/[CAT-C] y catalizadores individuales en función de la temperatura de reacción.

En primer lugar, a la temperatura de reacción de 30 y 70 °C se observan endotermas más anchas, exhibiendo en algunos casos dos picos de fusión. En el caso de una temperatura de reacción intermedia, se observan endotermas más estrechas y puntos de fusión cercanos a los obtenidos en [iPP-B]. Esto podría ser debido a un aumento de la cristalinidad de iPP en presencia de sPP, actuando este último como un cristal inductor [202].

Los valores de T_g presentados en la Tabla 4.29 para los polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos son mucho menores que los obtenidos por los polipropilenos obtenidos a partir de mezclas físicas.

Tabla 4.29. Resultados del análisis de DSC para la segunda fusión de los polipropilenos sintetizados con catalizadores híbridos en función de la temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	[CAT-B]/[CAT-C]	T_g (°C)	T_m (°C)	α (%)
30	25-75	-10	154	53
	50-50	-7	145	46
	75-25	1	145	36
50	25-75	-7	124-145	40
	50-50	-8	124-144	46
	75-25	-6	145	51
70	25-75	-6	144	49
	50-50	-6	144	51
	75-25	-6	144	51

4.3.3.2.2. *Propiedades viscoelásticas*

La Figura 4.48 recoge la respuesta viscoelástica de los polipropilenos obtenidos con el sistema binario [CAT-B]-[CAT-C] en proporción 25-75 y los polipropilenos de los catalizadores individuales a la temperatura de reacción de 50 °C, habiéndose separado en tres gráficas para mayor claridad. Debido a la rotura de probetas, como ocurrió en el sistema binario [CAT-A]-[CAT-C], se ha seleccionado la proporción 25-75 para el estudio.

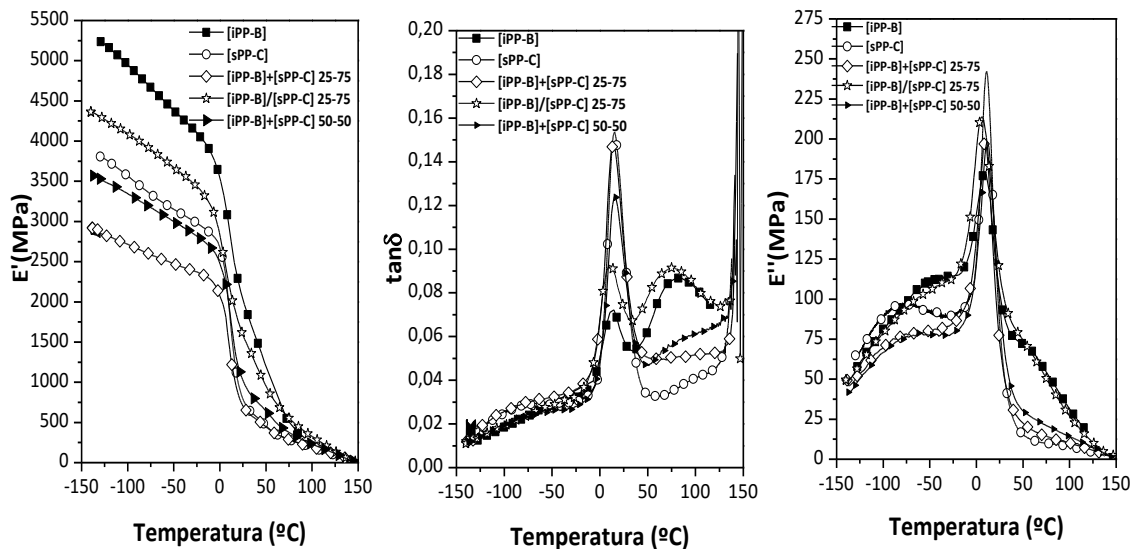


Figura 4.48. Dependencia con la temperatura de las componentes E' , $\tan \delta$ y E'' , en la proporción 25-75 y 50-50 de sistemas binarios y los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales a la temperatura de reacción de 50 °C.

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio del comportamiento viscoelástico de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales. Como ya se explicó para el sistema binario [CAT-A]-[CAT-C], la relajación α no se detecta claramente en [sPP-C] y en el caso de [iPP-B] se desplaza a mayores temperaturas debido a su mayor tacticidad. La relajación γ es menos intensa y se desplaza a menores temperaturas en el caso de [iPP-B], el cual, presenta mayor tacticidad. Por encima de esta temperatura se encuentra la relajación β , más intensa y desplazada hacia mayores temperaturas en el caso de [sPP-C] debido, claramente, a su mayor contenido en fase amorfa. Por último, la variación del módulo elástico indica mayor rigidez a medida que aumenta la tacticidad, siendo mayor para [iPP-B]. El origen de este aumento está relacionado con el desarrollo de mayor cristalinidad y tamaño de cristal.

En los sistemas binarios, el proceso α sólo se observa claramente en $\tan \delta$ para el catalizador híbrido en la proporción 25-75 debido a la notable influencia de iPP y, T_α se mantiene prácticamente sin cambios como se ve en la Fig. 4.48 y en la Tabla 4.30. Esta característica se puede asociar con un tamaño de cristal inferior. Sin embargo, este comportamiento no fue significativo para la mezcla física en la proporción 50-50. La relajación γ , relacionada con el movimiento de rotación de los grupos metilo, es menos intensa y se lleva a cabo a temperaturas más bajas en [iPP-B], debido a su tacticidad superior. En los sistemas binarios, no hay diferencias importantes en la intensidad apareciendo a temperaturas más bajas para la mezcla física en proporción 50-50, debido a su mayor peso molecular. Por lo tanto, T_γ es significativamente menor que [iPP-B] de

forma individual e incluso en mezcla física en 25-75 proporción como se detectó en E'. Este valor confirmaría, como se ha discutido de DSC, una fase amorfa poco libre o menos limitada. Por último, la relajación β tiene lugar a temperaturas más altas en [sPP-C] claramente debido al mayor contenido de regiones amorfas y, en consecuencia, su cristalinidad inferior. En sistemas binarios, la ubicación de este proceso, en relación con la transición vítrea, aparece prácticamente sin cambios, pero sólo en el catalizador híbrido en la proporción 25-75 aparece como un proceso de relajación amplio a temperaturas ligeramente más bajas debido a la notable influencia de iPP, como se explicó anteriormente.

Los valores del módulo de almacenamiento indican una mayor rigidez con el aumento de tacticidad. Por lo tanto, los valores más altos se encuentran en [iPP-B]. Esta característica está relacionada con el desarrollo de una cristalinidad y el cristal de tamaño superior. En el caso de los sistemas binarios, se observa una clara dependencia de módulo de almacenamiento con el contenido iso de componentes sindiotáctico. Por lo tanto, los resultados E' listados en la Tabla 4.30 muestran unos valores intermedios entre los obtenidos mediante catalizadores individuales. Por lo tanto, el módulo más alto se presenta en el catalizador híbrido en la proporción 25-75, porque se desarrolla una gran cantidad de cristales, que son más grandes que los obtenidos por la mezcla física. Como se explicó anteriormente, esto se debe al hecho de que [sPP-C] podría comportarse como un polipropileno isotáctico que indica su clara influencia sobre la microestructura de producto bimodal.

Tabla 4.30. Temperaturas de localización de las diferentes relajaciones, módulo elástico, (E') y energías de activación aparentes determinadas a partir de $\tan \delta$ para la proporción 25-75 a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	T_γ (°C)	T_β (°C)	T_α (°C)	E' 23 °C (MPa)	ΔH_γ (KJ/mol)	ΔH_β (KJ/mol)	ΔH_α (KJ/mol)
[iPP-B]	-46	15	79	2107	147	>400	274
[iPP-B]+[sPP-C]	-91	14	-	759	232	>400	-
[iPP-B]/[sPP-C]	-75	10	76	1653	252	>400	387
[sPP-C]	-80	15	-	869	348	>400	-

4.3.7.3. Propiedades mecánicas

La Figura 4.49 presenta el comportamiento mecánico de los polímeros obtenidos con el sistema binario [CAT-B]-[CAT-C] y su comparativa con los polipropilenos individuales para 25-75 y 50 °C de temperatura de reacción.

Las curvas obtenidas para los polipropilenos individuales (4.66 i)) muestran en ambos casos la deformación típica de un polímero semicristalino. Los resultados del ensayo se recogen en la Tabla 4.31. La mayor tacticidad conlleva un aumento del peso molecular y, por consiguiente, induce una mayor cristalinidad y cristales de mayor tamaño. En consecuencia, [iPP-B] presenta un módulo de Young y deformación en el punto de fluencia mayor.

En la Figura 4.66.ii), correspondiente a los dos sistemas binarios estudiados, se aprecia, por un lado, que el polipropileno sintetizado con el catalizador híbrido rompe antes de alcanzar el punto de fluencia debido a la mayor cristalinidad que favorece un aumento del esfuerzo de fluencia y de rotura y el aumento del módulo elástico, estando éste muy por encima del módulo obtenido con [iPP-B]. Por lo tanto, el polímero es más rígido y frágil que [iPP-B] individual. Sin embargo, el polipropileno de la mezcla física presenta una deformación a rotura intermedia entre los dos polipropilenos individuales alcanzando un valor de 127 %, ya que, una menor cristalinidad induce menores esfuerzos de fluencia y de rotura y módulos más bajos. Pero es de destacar que el valor es inferior respecto de los obtenidos a partir de los polipropilenos individuales. Según se describe en bibliografía, este comportamiento es el resultado de una inmiscibilidad entre los catalizadores y/o polímeros producidos por estos y, por tanto, a la formación de dos fases separadas. En consecuencia, los procesos de fractura se ven acelerados por el material inmiscible [210].

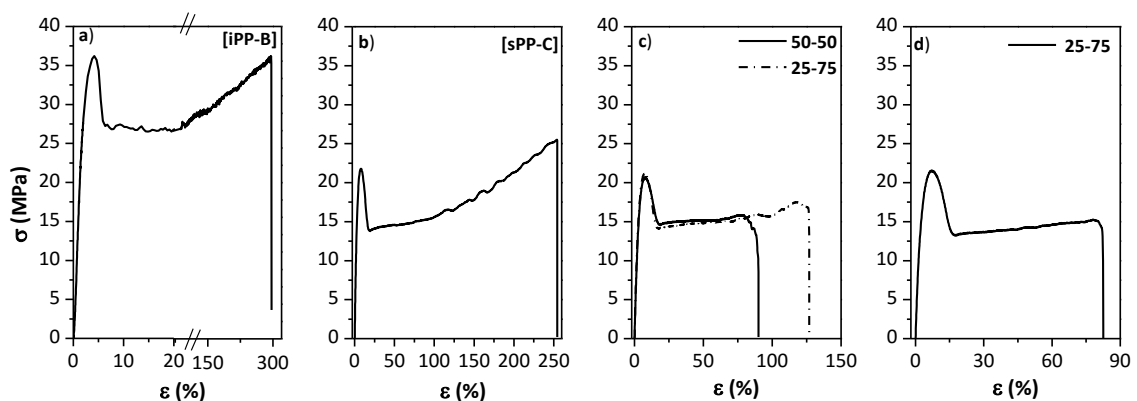


Figura 4.49. Curvas esfuerzo-deformación de los polipropilenos obtenidos a partir de a) [iPP-B]; b) [sPP-C]; c) mezclas físicas y d) Catalizadores híbridos en la proporción 25-75 y 50-50 a 50 °C de temperatura de reacción.

Por último, los resultados correspondientes a los ensayos de flexión presentados en la Tabla 4.31 muestran valores intermedios para ambos sistemas binarios, y de acuerdo a la cristalinidad siguen la tendencia esperada, presentado el polipropileno del catalizador híbrido mayor módulo y resistencia a la flexión.

Tabla 4.31. Esfuerzo de rotura (σ_R), deformación en fluencia (ϵ_R), esfuerzo en fluencia (σ_F), Módulo de Young y resistencia a la flexión para los polipropilenos obtenidos a partir del sistema binario [CAT-B]-[CAT-C] y los catalizadores soportados individuales a 50 °C de temperatura de reacción.

Sistema catalítico	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_F (MPa)	E (MPa)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia a la Flexión (MPa)
[iPP-B]	30	296	38	976	1295	41
[iPP-B]+[sPP-C] 25-75	17	127	22	839	670	26
[iPP-B]/[sPP-C] 25-75	31	7	33	1650	1194	38
[sPP-C]	24	230	21	818	588	24

4.3.3.4. Caracterización de los polímeros obtenidos a partir del sistema [CAT-B]-[CAT-C] en presencia de hidrógeno

4.3.3.4.1. Propiedades moleculares

En la Figura 4.50 se representan la influencia de la presencia de hidrógeno en la distribución de pesos moleculares de los sistemas binarios formados por los catalizadores [CAT-B] y [CAT-C] a la temperatura de reacción de 50 °C.

La presencia de hidrógeno en el medio de reacción es responsable de que algunos de los polímeros sintetizados presenten una distribución de peso molecular bimodal. En general, ambos sistemas evidencian distribuciones de peso molecular bimodal en la mayoría de los casos cuando el hidrógeno está presente en el medio, en todas las proporciones estudiadas. Esto se debe a la sensibilidad que presenta [CAT-B] ante este agente de transferencia de cadena y, como consecuencia, se ve favorecido frente al centro activo de [CAT-C] que cataliza la síntesis de cadenas de menor peso molecular.

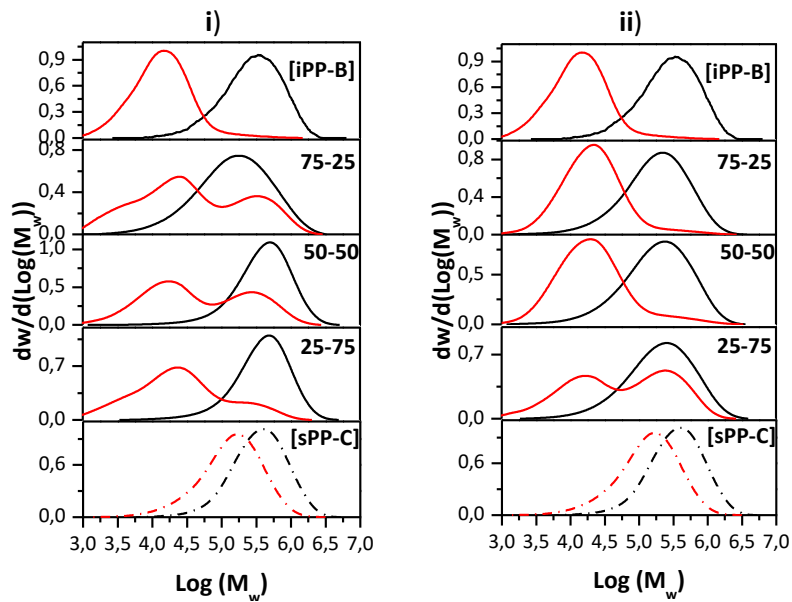


Figura 4.50. Distribución de pesos moleculares en la polimerización de propileno con i) mezclas físicas en el reactor y ii) catalizadores híbridos en distintas proporciones en presencia (-) y en ausencia de hidrógeno (-) a 50 °C de temperatura de reacción.

Atendiendo a los resultados obtenidos para las mezclas físicas (Figura 4.50.i) se observa que el hidrógeno actúa sobre cada catalizador por separado, debido a que cada uno se encuentra anclado en un soporte diferente. De esta forma, cuando la proporción de [CAT-C] es mayoritaria, el hidrógeno conduce a la formación de menor peso molecular debido a una mayor fracción de bajo peso molecular producida por [CAT-B]. Este mismo comportamiento se observa para las demás proporciones.

Por otro lado, en el caso de los catalizadores híbridos (Figura 4.50.ii), el hecho de que los dos catalizadores estén soportados en el mismo soporte influye a la hora de su respuesta ante el hidrógeno. Como se explicó en ausencia de hidrógeno, [CAT-C] parece que se comporta como un catalizador iso-específico en presencia de [CAT-B] [209], por lo que a proporciones de 50-50 y 75-25 se observa que el hidrógeno genera una fracción mayoritaria de cadenas de tamaño parecido a [iPP-B] con un menor peso molecular y sólo una cola de alto peso molecular asociado a [sPP-C]. Este efecto es menor en el caso de la proporción 25-75 porque hay más proporción de cadenas sindiotácticas, asemejándose a una proporción de 50-50.

Tabla 4.32. Caracterización de polipropilenos obtenidos con sistemas binarios en presencia de hidrógeno a 50 °C de temperatura de reacción.

Catalizador	%	M _w (g/mol)	I.P	fracción		mmmm (mol %)	rrrr (mol%)
				bajo-M _w (g/mol)	alto-M _w (g/mol)		
[CAT-B]+[CAT-C]	25-75	155506	15.6	16218	251189	15	75
[CAT-B]+[CAT-C]	50-50	157829	11.6	19953	309029	41	43
[CAT-B]+[CAT-C]	75-25	80742	9.4	21379	346737	72	23
[CAT-B]/[CAT-C]	25-75	167631	11.8	19952	251189	41	41
[CAT-B]/[CAT-C]	50-50	55104	5.0	19952	-	54	27
[CAT-B]/[CAT-C]	75-25	45160	3.7	19952	-	71	13

Los valores de I.P (Tabla 4.32) aumentan considerablemente en presencia de hidrógeno en ambos casos (mezclas físicas y catalizadores híbridos), lo cual indica un claro crecimiento del número de cadenas cortas.

La Figura 4.51 presenta los difractogramas correspondientes a los polipropilenos obtenidos con el catalizador híbrido para la proporción 75-25 a modo de ejemplo en presencia y ausencia de hidrógeno.

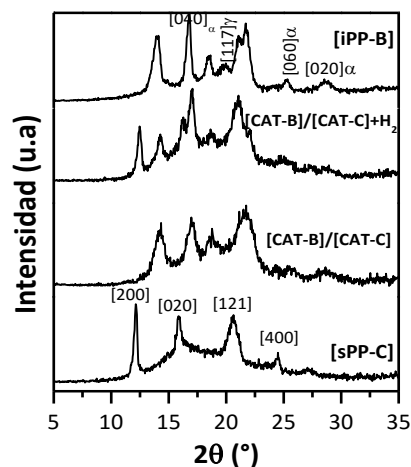


Figura 4.51. Difractogramas de Rayos X de polipropilenos obtenidos con los catalizadores individuales y catalizadores híbridos a 75-25 en presencia y ausencia de hidrógeno a 50 °C de temperatura de reacción.

Se puede observar de forma clara que cuando el hidrógeno está presente en el medio de reacción, se observa una superposición de los difractogramas correspondientes a [iPP-B] y

[sPP-C]. Esto indica la presencia de dos fases separadas, como ocurría en la mezcla física del sistema [CAT-B]-[CAT-C] en ausencia de hidrógeno.

En la Figura 4.52 se representa la influencia de la presencia de hidrógeno en el medio de reacción, en las curvas de DSC para el polipropileno obtenido a partir de mezclas físicas y catalizadores híbridos a 50 °C de temperatura de reacción.

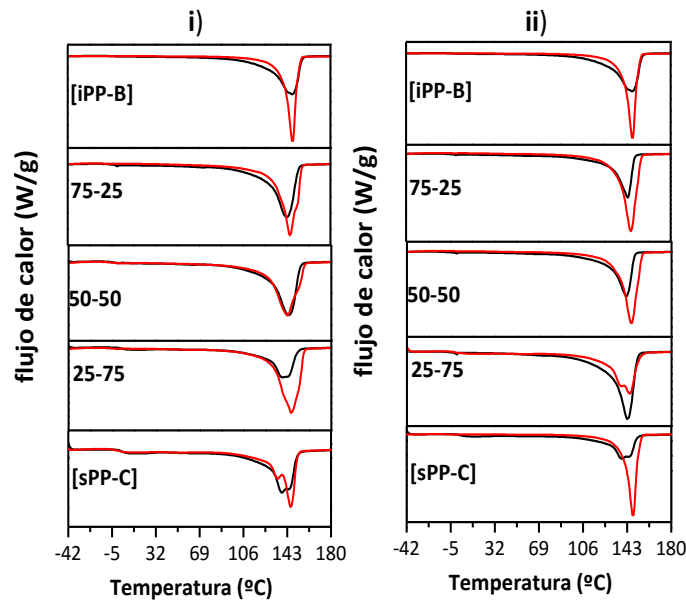


Figura 4.52. Endotermas de la segunda fusión de i) mezclas físicas en el reactor y ii) catalizadores híbridos a distintas proporciones en presencia (-) y, en ausencia de hidrógeno (-) a 50 °C de temperatura de reacción.

En primer lugar, las endotermas de fusión son más anchas en presencia de hidrógeno debido a la diferencia de tamaño de los cristales relacionados con iPP y sPP, los cuales, funden a diferentes temperaturas. Incluso, es posible observar para la muestra 75-25 a altas temperaturas el pico correspondiente a la fracción isotáctica. Probablemente, las pequeñas esferulitas de sPP actúan como nucleador para el crecimiento de las cadenas de iPP [206]. Atendiendo a los valores de T_g (Tabla 4.33), las mezclas físicas presentan menores valores cuando el hidrógeno está presente en el reactor debido a que al actuar éste como agente de transferencia van generándose cadenas de menores tamaños y, en consecuencia, menores impedimentos durante la fusión, dando lugar a polímeros más cristalinos. Por otra parte, la presencia de cadenas cortas incrementa la cristalinidad cuando el hidrógeno está presente en el reactor. El efecto es más acusado para las proporciones no equitativas de catalizadores.

Tabla 4.33. Resultados del análisis de DSC para la segunda fusión de los polipropilenos sintetizados con sistemas binarios en presencia de hidrógeno a 50 °C de temperatura de reacción.

[CAT-B]+[CAT-C]	T _g (°C)	T _f (°C)	f _c (%)
25-75	-10	146	48
50-50	-8	143	42
75-25	-16	145	56
[CAT-B]/[CAT-C]	T _g (°C)	T _f (°C)	α (%)
25-75	0	138	31
50-50	-10	146	55
75-25	-9	146	57
[CAT-B]	-	144	53
[CAT-C]	1	148	27

En segundo lugar, los catalizadores híbridos presentan valores de T_g mayores en presencia de hidrógeno, igual que ocurría en el caso de las mezclas físicas. Las endotermas de fusión son más estrechas y aparecen mayores temperaturas en presencia de hidrógeno. Se puede observar que, aunque el polipropileno obtenido con [CAT-C] presenta claramente dos picos de fusión, debido al fenómeno de recristalización descrito anteriormente, ninguno de los dos polímeros muestra la típica endoterma de sPP. Esto es debido, a como se explicó anteriormente, a que [CAT-C] se comporta como isotáctico, por lo que se le atribuye un incremento de los estero y regioerrores en las cadenas poliméricas obtenidas en presencia de dos estructuras metalocénicas diferentes, especialmente cuando se encuentran ancladas en el mismo soporte. En consecuencia, los valores de cristalinidad obtenidos son mayores respecto a los alcanzados por las mezclas físicas.

4.3.3.4.2. Propiedades viscoelásticas

La Figura 4.53 recoge el comportamiento viscoelástico de los catalizadores híbridos para 25-75 y 50-50 en presencia y en ausencia de hidrógeno a la temperatura de reacción de 50 °C.

La incorporación de hidrógeno en el medio de reacción tuvo una influencia negativa sobre la mezcla física en la proporción 25-75 y en el catalizador híbrido a 50-50. Por lo tanto, no se obtuvieron resultados, ya que la muestra se rompió durante la medición. La cristalinidad y el

tamaño de cristal del polipropileno disminuyeron para el catalizador híbrido en la proporción 25-75 en presencia de hidrógeno en el reactor de polimerización. Este comportamiento es menos significativo para la mezcla física. De hecho, se observó un módulo de almacenamiento menor en polímero de ambos sistemas binarios con respecto al mismo obtenido en ausencia de hidrógeno (Fig. 4.53 y la Tabla 4.34) y aún más bajo en la mezcla física.

Tabla 4.34. Temperaturas de localización de las diferentes relajaciones, módulo elástico, E' y energías de activación aparentes determinadas a partir de $\tan \delta$ a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	%	T_γ (°C)	T_β (°C)	T_α (°C)	E' 23 °C (MPa)	ΔH_γ (KJ/mol)	ΔH_β (KJ/mol)	ΔH_α (KJ/mol)
[iPP-B]+[sPP-C]	25-75	-76	14	-	759	232	>400	-
[iPP-B]+[sPP-C]+H ₂	25-75	-	-	-	-	-	-	-
[iPP-B]+[sPP-C]	50-50	-78	15	-	1081	-	>400	-
[iPP-B]+[sPP-C]+H ₂	50-50	-77	15	-	1107	-	>400	-
[iPP-B]/[sPP-C]	25-75	-74	10	76	1653	252	>400	387
[iPP-B]/[sPP-C]+H ₂	25-75	-75	15	-	1081	312	>400	-
[iPP-B]/[sPP-C]	50-50	-	-	-	-	-	-	-
[iPP-B]/[sPP-C]+H ₂	50-50	-	-	-	-	-	-	-

La intensidad del mecanismo β disminuye y aparece a temperaturas ligeramente más bajas en mezcla física cuando se utilizó hidrógeno. Las características que se encuentran en la relajación α puede explicarse teniendo en cuenta que la movilidad de la fase amorfa no está tan restringida como si toda la población cristalinidad es de tipo α . Por otro lado, el catalizador híbrido presenta una intensidad más alta en presencia de hidrógeno y la relajación α se encuentra peor definida en $\tan \delta$, por lo que se detectó un hombro a temperaturas más altas en E'' . Esto podría ser debido a una longitud de cadena más pequeña que parecía imponer restricciones más elevadas para el movimiento cooperativo de la fase amorfa, como se explicó anteriormente. Por último, la relajación γ se mantiene prácticamente sin cambios para las mezclas físicas en ambos casos y en el catalizador híbrido aparece como una amplia transición en ambos casos, pero en presencia de hidrógeno parece más intenso debido a una mayor cantidad de grupos metilo que contribuyen a esta relajación y parece que se presentan a temperaturas ligeramente más bajas para un peso molecular más bajo.

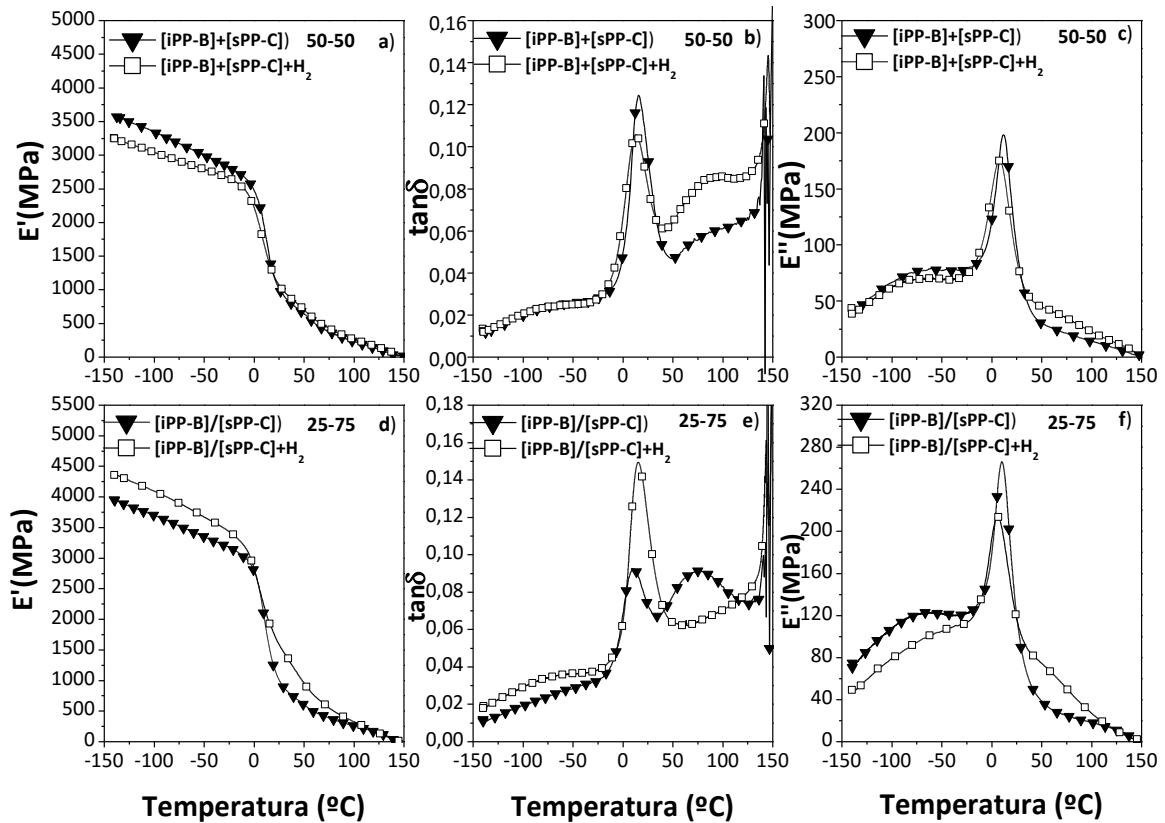


Figura 4.53. Dependencia con la temperatura de las componentes E' , $\tan \delta$ y E'' para los polímeros obtenidos con las mezclas físicas (a, b y c) y los catalizadores híbridos (d, e y f) en las proporciones 25-75 y 50-50 en presencia (\square) y ausencia (\blacktriangledown) de hidrógeno a 50 °C de temperatura de reacción.

4.3.3.4.3. Propiedades mecánicas

La Figura 4.54 muestra el comportamiento mecánico de los polipropilenos obtenidos con el sistema binario [CAT-B]-[CAT-C] en ausencia y presencia de hidrógeno y en la Tabla 4.35 se recogen los resultados obtenidos para el ensayo de esfuerzo-deformación.

La incorporación de hidrógeno en el medio de reacción disminuye el valor del módulo del esfuerzo debido a su menor rigidez, que está relacionada con la disminución de la cristalinidad, por lo que el catalizador híbrido en presencia de hidrógeno es capaz de sufrir una deformación como un polímero semicristalino, es decir, el proceso de estirado tiene lugar por formación de cuello, mientras que en ausencia de hidrógeno se comporta como un polipropileno muy rígido y frágil.

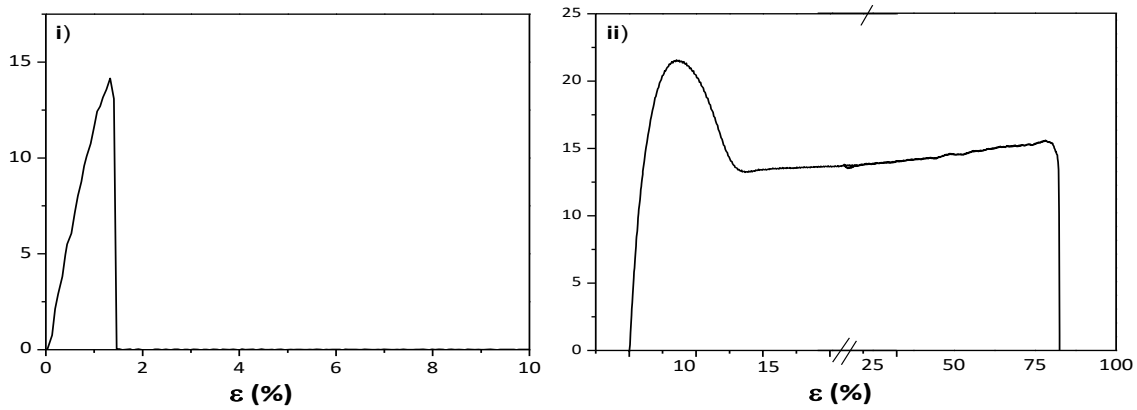


Figura 4.54. Curvas esfuerzo-deformación de los polipropilenos obtenidos en proporción 25-75 del sistema binario [iPP-B]/[sPP-C]: i) en ausencia y ii) en presencia de hidrógeno a 50 °C de temperatura de reacción.

Por último, los resultados obtenidos mediante el ensayo de flexión evidencian un menor módulo y de resistencia de flexión para el catalizador híbrido en presencia de hidrógeno debido a su menor cristalinidad.

Tabla 4.35. Esfuerzo de rotura (σ_R), deformación en fluencia (ϵ_R), esfuerzo en fluencia (σ_F), Módulo de Young y resistencia a la flexión para los polipropilenos obtenidos a partir del sistema binario [iPP-B]+[sPP-C] y [iPP-B]/[sPP-C] en las proporciones 25-75 y 50-50 en ausencia y en presencia de hidrógeno, a 50 °C de temperatura de reacción.

Sistema catalítico	%	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	σ_F (MPa)	E (MPa)	Módulo de Flexión (MPa)	Resistencia a la Flexión (MPa)
[iPP-B]+[sPP-C]	25-75	17	127	22	839	670	26
[iPP-B]+[sPP-C]+H ₂	25-75	-	-	-	-	-	-
[iPP-B]+[sPP-C]	50-50	10	90	21	704	824	29
[iPP-B]+[sPP-C]+H ₂	50-50	16	2	-	1435	1237	15
[iPP-B]/[sPP-C]	25-75	31	7	33	1650	1194	38
[iPP-B]/[sPP-C]+H ₂	25-75	15	81	22	1004	734	26
[iPP-B]/[sPP-C]	50-50	-	-	-	-	-	-
[iPP-B]/[sPP-C]+H ₂	50-50	-	-	-	-	-	-

4.4. ANÁLISIS DE FRACCIONAMIENTO POR CRISTALIZACIÓN (CRYSTAF) DE POLIPROPILENOS OBTENIDOS CON EL SISTEMA BINARIO [CAT-A]-[CAT-C]

4.4.1. Distribución de la tacticidad de los polipropilenos obtenidos

Para llevar a cabo el estudio de la distribución de tacticidad en los polipropilenos obtenidos a partir del sistema [CAT-A]-[CAT-C] se han empleado las técnicas en disolución conocidas como CRISTAF que darán una idea de la distribución isotáctica y sindiotáctica de las cadenas de polipropileno que componen los polímeros estudiados.

A modo de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos a la temperatura de reacción de 50 °C para los polipropilenos procedentes de las mezclas físicas y catalizadores híbridos en todas las proporciones empleadas.

Después de derivar las curvas normalizadas se obtienen las distribuciones de tacticidad. En la figura 4.55 se representan las curvas derivadas para los polímeros sintetizados mediante mezclas físicas y catalizadores híbridos, a la temperatura de reacción de 50 °C, obtenidas mediante el análisis CRYSTAF.

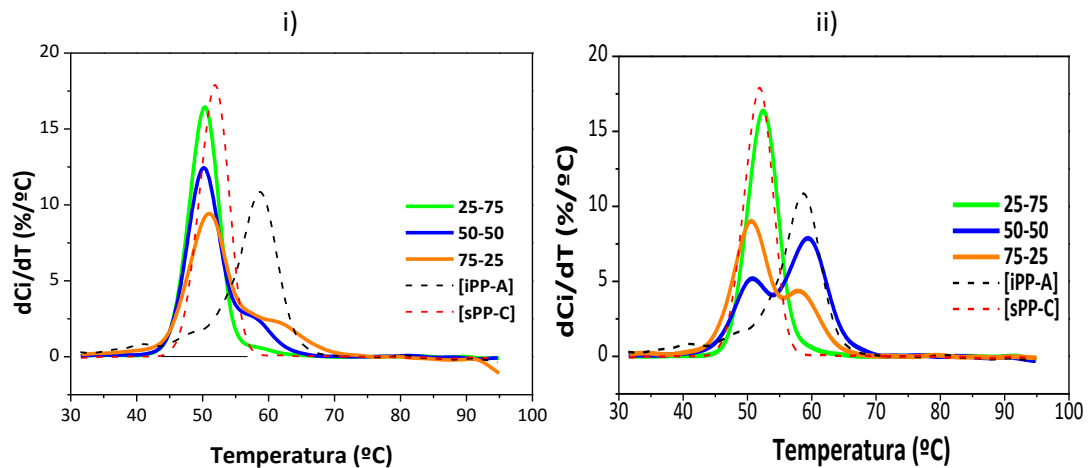


Figura 4.55. CRYSTAF: Curvas derivadas de los polímeros obtenidos con el catalizador binario i) [CAT-A]+[CAT-C] y ii) [CAT-A]/[CAT-C] a la temperatura de reacción de 50 °C.

En primer lugar, estas curvas indican la distribución de especies con capacidad de cristalizar que existen en los polipropilenos estudiados, en este caso las cadenas de polipropileno isotáctico y sindiotáctico. Debido a los resultados resultados de GPC y ^{13}C -RMN, deberían existir tanto cadenas de polipropileno isotáctico como sindiotáctico. Según esto, se observan las distribuciones obtenidas para las mezclas físicas y los catalizadores individuales soportados (Figura 4.55 i)), en la cual todas las curvas presentan dos picos, presenta mayor la intensidad del pico localizado a menores temperaturas, es decir, del pico asociado al polipropileno sindiotáctico [sPP-C] como ya se observó por DSC. El hombro ubicado a mayores temperaturas y que presenta una intensidad menor se correspondería con el polipropileno isotáctico [iPP-A]. Según esto, se puede afirmar que claramente se está produciendo un

fenómeno de cocrystalización, en el cual los polipropilenos de todas las mezclas físicas cristalizan a una temperatura de 50 °C aproximadamente. En el caso de los catalizadores híbridos (Figura 4.55 ii)), la separación es más efectiva, debido a que cada muestra se distribuye de acuerdo con la proporción en la que se encuentra, es decir, la curva derivada del polímero obtenido con el catalizador híbrido donde está presente en una proporción mayoritaria [CAT-C] con un 75 % presenta una contribución similar a ese 75 % del pico de menor temperatura. En el caso de la proporción 50-50, presenta dos picos bien diferenciados en torno a cada de las dos curvas de cristalización de los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores individuales. Por último, el polipropileno con una proporción de 75-25 presenta dos picos diferenciados, de los cuales el mayoritario se corresponde con [iPP-A]. A diferencia de los polipropilenos obtenidos con mezclas físicas en los catalizadores híbridos no se produce cocrystalización.

Los resultados obtenidos del análisis para los polipropilenos de las mezclas físicas y los catalizadores híbridos se presentan en la Tabla 4.36. En ella se expresan los resultados de temperatura máxima de cristalización (T_{max}), las temperaturas promedio en peso (T_w) y en número (T_n) y la desviación estándar (σ), las cuales se calculan con las ecuaciones que fueron descritas en el apartado 3.6.6 del procedimiento experimental.

Tabla 4.36. Resultados obtenidos mediante CRYSTAF en los polipropilenos obtenidos con las mezclas físicas y catalizadores híbridos a 50 °C de temperatura de reacción.

Polímero	T_{max} (°C)	T_{max} (°C)	T_w (°C)	T_n (°C)	σ	Fracción Soluble (%)
[CAT-C]	52	-	73	71	13	0,7
[CAT-A]+[CAT-C] 25-75	50	59	73	70	13	1,3
[CAT-A]+[CAT-C] 50-50	50	59	73	70	14	4,1
[CAT-A]+[CAT-C] 75-25	51	61	73	70	14	5,2
[CAT-A]/[CAT-C] 25-75	52	-	74	72	12	0,1
[CAT-A]/[CAT-C] 50-50	51	59	75	72	13	2,2
[CAT-A]/[CAT-C] 75-25	51	58	73	70	14	7,0
[CAT-A]	59	-	75	72	13	2,7

Como se ha comentado antes, mediante los datos obtenidos con el análisis CRYSTAF se puede determinar la distribución de tacticidad. En ambos casos hay dos temperaturas máximas, una para el polipropileno isotáctico y otra para el sindiotáctico, lo cual indica la existencia de diferentes tacticidades tanto en las mezclas físicas como en catalizadores híbridos.

Comparando los resultados de CRYSTAF con ^{13}C -RMN queda claro la existencia de polipropilenos iso-sindiotácticos ya que, aunque los polipropilenos cocrystalicen, la técnica de GPC y ^{13}C -RMN indican su existencia, como se ha descrito anteriormente.

4.4.2. Estudio de las fracciones de los polipropilenos obtenidos: Fraccionamiento de polímeros

Con el objetivo de conocer en detalle la microestructura de estos polipropilenos, fueron divididos en fracciones para, posteriormente, ser caracterizadas mediante las técnicas descritas en el procedimiento experimental. Este fraccionamiento se ha llevado a cabo por composición química mediante la técnica CRYSTAF en un equipo preparativo de fraccionamiento. Este fraccionamiento se basa en las diferentes cristalinidades de cada fracción basada en la distinta tacticidad de cada polímero. Para ello, en primer lugar, se disuelven las muestras, luego se cristalizan y por último se procede a la filtración de las distintas fracciones. Para separar las fracciones, éstas van precipitando mediante cambios de temperatura en la disolución y se recogen en diferentes vasos.

Se ha llevado a cabo el fraccionamiento de cada polímero en dos fracciones. El programa de temperaturas empleado en el fraccionamiento fue el mismo para todos los polipropilenos y se recoge en la Tabla 4.37.

Tabla 4.37. Programa de temperaturas para el fraccionamiento de los polipropilenos.

Fracción	F1	F2	F3	F2 bis
T(°C)	55	40	30	-

Las fracciones F3 y F2 bis son las partes insolubles que no han podido solubilizarse en la primera temperatura de cristalización para F3 (55 °C) y de la segunda cristalización (40 °C). Por lo que se supone que F1 y F3 tendrían la misma composición y F2 y F2 bis también.

La Tabla 4.38 presenta los valores de porcentaje en peso para cada una de las fracciones obtenidas para los polipropilenos estudiados. Se puede observar que en el polipropileno obtenido con las mezclas físicas, fracciones correspondientes F1 son las más representativas, disminuyendo gradualmente a excepción de F3 de la mezcla física en la proporción 75-25 que se encuentra casi a la misma proporción que la F1 debido a que no se ha solubilizado correctamente. Las F2 bis son poco significativas debido a que se retiran casi por completo en la etapa de limpieza.

Tabla 4.38. Fracciones correspondientes a los polímeros obtenidos mediante mezclas físicas de catalizadores para una temperatura de reacción de 50 °C.

[CAT-A] + [CAT-C]	F1		F2		F3		F2 bis		TOTAL	
	m (mg)	Peso (%)	m (mg)	Peso (%)	m (mg)	Peso (%)	m (mg)	Peso (%)	m (mg)	Peso (%)
25-75	1138	58	510	26	162	8,3	138	7,1	1948	100
50-50	160	83	163	8,5	49	2,5	117	6,0	1930	100
75-25	840	42	181	9,0	980	48	17	0,9	2018	100

Finalmente, en la tabla 4.39 están representados los resultados correspondientes a los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores híbridos.

Tabla 4.39. Fracciones correspondientes a los polímeros obtenidos mediante catalizadores híbridos a la temperatura de reacción de 50 °C.

[CAT-A] + [CAT-C]	F1		F2		F3		F2 bis		TOTAL	
	m (mg)	Peso (%)	m (mg)	Peso (%)	m (mg)	Peso (%)	m (mg)	Peso (%)	m (mg)	Peso (%)
25-75	385	22	0,0	0,0	1335	77	6	0,4	1727	100
50-50	1547	75	0,0	8,5	504	25	0,0	0,0	2052	100
75-25	1841	96	0,0	0,0	16	0,8	65	3,4	1922	100

En este caso se observa de nuevo que las F1 son las más representativas a excepción del catalizador híbrido en la proporción 25-75 que sería la F3 de nuevo porque la F1 no ha solubilizado bien y se ha recogido en forma de F3. Las F2 y F2 bis son muy residuales y muy poco representativas.

4.4.2.1. Distribución de la tacticidad de las fracciones de los polipropilenos obtenidos

En este apartado se estudia la distribución de la composición química mediante la técnica de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) referida en el desarrollo experimental. Las fracciones obtenidas son de nuevo analizadas mediante la técnica de CRYSTAF para poder ver su composición.

En la Figura 4.56 se representan las curvas de CRYSTAF para las fracciones obtenidas de cada polipropileno sintetizado con las mezclas físicas de catalizadores a 50 °C de temperatura de reacción. También se han representado las curvas de CRYSTAF para los polipropilenos de los catalizadores individuales soportados con objeto de esclarecer la composición de cada fracción.

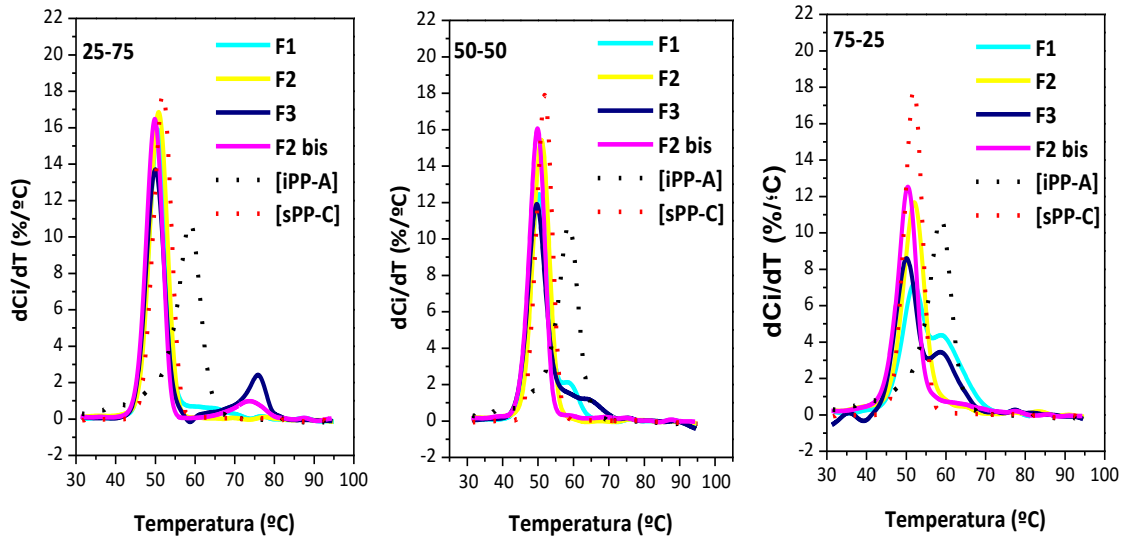


Figura 4.56. Curvas derivadas obtenidas mediante CRYSTAF de las fracciones de los polímeros obtenidos con el catalizador binario [CAT-A]+[CAT-C], a la temperatura de reacción de 50 °C.

En primer lugar, se puede afirmar que, de manera clara todas las fracciones de los tres polímeros analizados cocrystalizan al igual que lo hace la mezcla sin fraccionar. En el caso particular de la mezcla física en la proporción 25-75 la temperatura a la cual cristaliza es 50 °C. El hecho de que cocrystalice no quiere decir que, aunque la temperatura de cocrystalización corresponde casi con la cristalización del polipropileno sindiotáctico, no exista polipropileno isotáctico, ya que las técnicas de GPC y ^{13}C -RMN así lo expresan. En cuanto a la mezcla física a 50-50 le ocurre lo mismo que a la anterior. Por el contrario, la presencia de polipropileno isotáctico se aprecia más en la mezcla física 75-25, ya que se ven dos hombros en las fracciones representadas, aunque se da cocrystalización en esta muestra. Finalmente, se aprecia que las fracciones F1 y F3 (iguales en composición), son las más representativas, es decir, que son las que se encuentran más presentes en los polipropilenos obtenidos a partir de mezclas físicas. Por el contrario, las fracciones F2 y F2 bis (misma composición) apenas contribuyen en un diez por ciento, a excepción de la F2 correspondiente a la mezcla física en proporción 25-75. La fracción F1 para la muestra de proporciones 50-50 contribuye en más de un 80 %.

La Figura 4.57 representa las curvas de CRYSTAF correspondientes a los polipropilenos de los catalizadores híbridos a la temperatura de reacción de 50 °C. En este caso, sólo se han

registrado dos fracciones debido a que el resto que se recogió fue residual. En el caso de las proporciones 25-75 y 75-25 hay cocrystalización a una temperatura aproximada a 50 °C. Para la proporción 50-50 se aprecia una distribución de tacticidades iso-sindiotactico. Finalmente, se aprecia de nuevo que F1 y F3 (iguales en composición) son las más representativas. En el caso de la proporción 75-25, aparece una fracción de F2 bis, pero esta sólo representa un 3,4 por ciento.

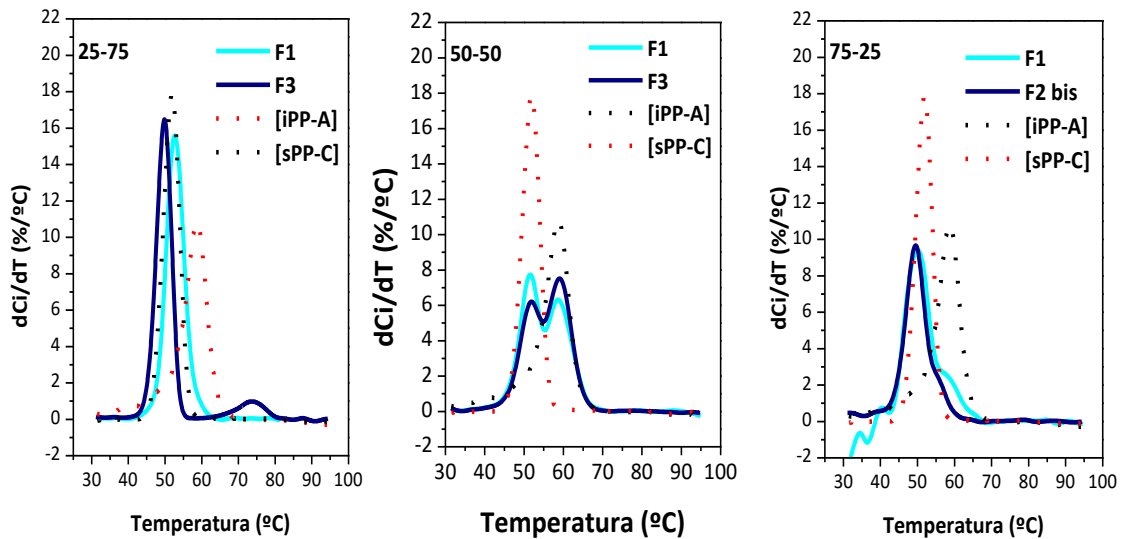


Figura 4.57. Curvas derivadas obtenidas mediante CRYSTAF de las fracciones de los polímeros obtenidos con el catalizador binario [CAT-A]/[CAT-C] a la temperatura de reacción de 50 °C.

A continuación, se analiza la contribución de cada fracción en cada uno de los polipropilenos sin fraccionar. Para ello, se han normalizado los perfiles de CRYSTAF teniendo en cuenta el porcentaje en peso obtenido para cada fracción (Tabla 4.39).

Finalmente, se han recogido los datos de temperatura máxima de cristalización (T_{max}), las temperaturas promedio en peso (T_w) y en número (T_n) y la desviación estándar (σ) en las tablas 4.40, 4.41 y 4.42. Los datos obtenidos de cada variable para todos los polipropilenos obtenidos de las mezclas físicas son similares por lo que se puede concluir que cocrystalizan.

Tabla 4.40. Resultados del análisis CRYSTAF del polipropileno obtenido a partir del catalizador binario [CAT-A]+[CAT-C] 25-75, a la temperatura de reacción de 50 °C.

[CAT-A]+[CAT-C]	T _{max}	T _w	T _n	σ
25-75	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
F1	58	71	68	12
F2	51	70	67	12
F3	50	70	68	12
F2 bis	50	70	67	12

Tabla 4.41. Resultados del análisis CRYSTAF del polipropileno obtenido a partir del catalizador binario [CAT-A]+[CAT-C] 50-50 a la temperatura de reacción de 50 °C.

[CAT-A]+[CAT-C]	T _{max}	T _w	T _n	σ
50-50	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
F1	50	70	68	12
F2	51	70	67	13
F3	49	70	68	12
F2 bis	50	69	67	12

Tabla 4.42. Resultados del análisis CRYSTAF del polipropileno obtenido a partir del catalizador binario [CAT-A]+[CAT-C] 75-25 a la temperatura de reacción de 50 °C.

[CAT-A]+[CAT-C]	T _{max}	T _w	T _n	Σ
75-25	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
F1	52	72	69	12
F2	52	70	67	13
F3	50	70	67	13
F2 bis	50	69	66	13

En la Figura 4.59 se han representado las cuvas de los polipropilenos obtenidos a partir de catalizadores híbridos.

Por último, los resultados obtenidos del análisis mediante CRYSTAF para los polipropilenos obtenidos a partir de catalizadores híbridos se recogen en las tablas 4.43, 4.44 y

4.45. Al igual que ocurría en las mezclas físicas, las temperaturas de las fracciones de los polipropilenos obtenidos a partir de catalizadores híbridos son similares por lo que se concluye que cocrystalizan.

Tabla 4.33. Resultados del análisis CRYSTAF con el catalizador binario [CAT-A]/[CAT-C] 25-75, a la temperatura de reacción de 50 °C.

[CAT-A]+[CAT-C]	T _{max} (°C)	T _w (°C)	T _n (°C)	σ (°C)
25-75				
F1	53	71	69	11
F2	-	-	-	-
F3	49	72	70	11
F2 bis	-	-	-	-

Tabla 4.34. Resultados del análisis CRYSTAF con el catalizador binario [CAT-A]/[CAT-C] 50-50, a la temperatura de reacción de 50 °C.

[CAT-A]+[CAT-C]	T _{max} (°C)	T _w (°C)	T _n (°C)	σ (°C)
50-50				
F1	51	72	70	11
F2	-	-	-	-
F3	52	72	70	11
F2 bis	-	-	-	-

Tabla 4.35. Resultados del análisis CRYSTAF con el catalizador binario [CAT-A]/[CAT-C] 75-25, a la temperatura de reacción de 50 °C.

[CAT-A]+[CAT-C]	T _{max} (°C)	T _w (°C)	T _n (°C)	σ (°C)
50-50				
F1	50	69	66	13
F2	-	-	-	-
F3	-	-	-	-
F2 bis	49	67	63	14

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

A continuación, se resumen las principales conclusiones que se han obtenido de los resultados alcanzados en el transcurso de la presente investigación:

1. La temperatura de reacción influye en la actividad de los catalizadores estudiados $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-A], $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}$ [CAT-B] y $\text{Ph}_2\text{C(Cp)(9-Flu)ZrCl}_2$ [CAT-C] en la presente memoria en función de la geometría y del tipo de puente del catalizador metalocénico. La presencia de hidrógeno influye de forma positiva en la actividad de los catalizadores, hecho basado principalmente en la regioselectividad del mismo. La diferencia de propiedades moleculares, como es el peso molecular, la tacticidad y la cristalinidad influye en sus propiedades viscoelásticas y mecánicas de manera notable.

2. La combinación de dos catalizadores isoespecíficos para dar lugar a sistemas binarios: mezclas físicas en el reactor y catalizadores híbridos, los cuales, difieren en un orden de magnitud de peso molecular dan lugar a un polipropileno bimodal compuesto por dos fracciones, una de bajo peso molecular asociada a [CAT-A] y otra de mayor peso molecular asociada a [CAT-B]. En el caso de las mezclas físicas la distribución de pesos moleculares depende del catalizador que presenta mayor actividad. Sin embargo, en el caso de los catalizadores híbridos depende de la proporción en la que hayan sido preparados.

3. Los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores híbridos isoespecíficos presentan unas propiedades mecánicas mejores, fundamentalmente un módulo de almacenamiento más elevado respecto de los obtenidos con los individuales, debido a una mayor cristalinidad y un mayor número de cristales correspondientes a [iPP-B] de mayor tamaño. El polipropileno obtenido a partir del catalizador híbrido en la proporción 25-75, es el único que presenta un comportamiento de “estirado en frío” debido a un mayor número de cadenas largas de [iPP-B] que favorecen los procesos de deformación. Además, presentó un módulo similar al que ofreció el polipropileno obtenido con la mezcla física, pero en cambio, mostró una mayor resistencia a la flexión.

4. La combinación de dos catalizadores iso y sindioespecíficos $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ [CAT-A], $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-benz[e]Ind)}_2\text{ZrCl}$ [CAT-B] y $\text{Ph}_2\text{C(Cp)(9-Flu)ZrCl}_2$ [CAT-C] que producen polímeros

que difieren en un orden de magnitud de peso molecular da lugar a polipropilenos con una distribución de peso molecular bimodal, en los cuales, la fracción de bajo peso molecular está asociada al polipropileno isotáctico y la de alto peso molecular al sindiotáctico. En el caso de las mezclas físicas, la distribución depende del catalizador que presente mayor actividad y en el caso de los catalizadores híbridos se corresponde con la proporción en la cual fueron preparados. Aunque, se comprobó que $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ [CAT-C] [CAT-C] contribuyó en menor medida de lo que era de esperar, lo que indicó un mayor estereocontrol del catalizador iso-específico en presencia del catalizador sindioespecífico debido a un impedimento estérico en un sitio de coordinación del complejo metalocénico.

5. Las propiedades mecánicas evaluadas en los polipropilenos obtenidos a partir de los catalizadores híbridos iso y sindio específicos con distribución de pesos moleculares bimodal, evidencian un comportamiento típico de un polímero semicristalino para ambos sistemas binarios, pero donde el polipropileno obtenido con el catalizador híbrido exhibe un mayor módulo elástico y mayores deformaciones que la mezcla física destacando una mayor deformación que el polipropileno del catalizador sindiotáctico individual. Además, mostró una mayor resistencia a la flexión.

6. Los polipropilenos obtenidos con catalizadores híbridos [CATB]-[CAT-C] presentan unos valores de peso molecular promedio cercanos a los que presentaba el polipropileno isotáctico, lo que podría indicar un mayor estereocontrol del catalizador iso-específico en presencia del catalizador sindioespecífico, como ocurrió en el sistema binario formado por [CAT-A]-[CAT-C]. Las propiedades finales evidencian una rotura de la probeta correspondiente al catalizador híbrido debido a una elevada rigidez ya que contiene un mayor número de cadenas de polipropileno isotáctico de mayor cristalinidad incluso que la del polímero isotáctico individual, dando lugar a un polipropileno muy rígido y frágil. En cambio, sí presentó resistencia a la flexión.

7. El catalizador isotáctico, $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]Ind})_2\text{ZrCl}$ [CAT-B] presenta más sensibilidad a la presencia de hidrógeno en el medio, por ello se obtienen polipropilenos con una distribución bimodal en la mayoría de los casos. Las propiedades del polímero obtenido en estas condiciones son destacables debido a que es capaz de experimentar un proceso de “estirado en frío” con formación de cuello, aunque la deformación sólo alcanzó un 81 %, dato

que podría compararse con la deformación de 127 % que presenta el polipropileno de la mezcla física de este mismo sistema binario, pero en ausencia de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Areizaga, M. M Cortázar, J. M. Elorza, Iruin, J. J. Polímeros. Editorial Síntesis, Madrid (2002).
- [2] R. B. Seymour, C. E. Carraher. Introducción a la química de los polímeros. Jr. Editorial Reverté S.A. Barcelona (1995), p. 712.
- [3] APME (Association of Plastics Manufacturers in Europe). www.plasticeurope.org. Plásticos - Situación en 2015.
- [4] P. Galli, G. Vecellio. Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century. Journal Polymer Science, Polymer Chemistry (2004), 42, p. 396.
- [5] A. E. Hamielec, J. B. P Soares. Polymerization reaction engineering - metallocene catalysts. Progress in Polymer Science (1996), 21, p. 651.
- [6] J. Boor. Ziegler-Natta catalysts and polymerizations. Academic Press, New York (1979).
- [7] I. L. Levowitz. Modern Plastics Encyclopedia '99, vol. 75, p. 83, McGraw-Hill, New York (1999).
- [8] D. Polo Cerón, S. Gómez Ruiz, S. Prashar, M. Fajardo. Aplicaciones de nuevos complejos metalloceno en polimerización de olefinas. Editorial DYKINSON. Madrid (2010), p. 186.
- [9] V. Graves. Polypropylene: High price/performance ratio provides growth. Modern Plastic, McGraw-Hill (1997), p. 74.
- [10] S. V. Meille, D. R. Ferro, S. Brückner. Recent results on the polymorphic behavior of isotactic polypropylene. Macromolecular Symposium (1995), 89, p.499.
- [11] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis. Prediction of the conformation of the chain in the crystalline state of tactic polymers. Macromolecular Chemistry (1960), 39, p. 238.
- [12] C. De Rosa, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, L. Resconi, A. Fait, E. Ciaccia, I. Camrati. Synthesis and characterization of high-molecular-weight syndiotactic amorphous polypropylene. Journal of American Chemical Society (2003), 36, 125, p. 10913.
- [13] C. De Rosa, F. Auriemma. Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer. Programe Polymer Science (2006), 31, p.145.
- [14] P. Corradini, G. Natta, P. Ganis, P.A. Temussi. Crystal structure of syndiotactic polypropylene. Journal Polymer Science, Part C (1967), 16, p. 2477.
- [15] B. Lotz, A. J. Lovinger, R. E. Cas. Crystal structure and morphology of syndiotactic polypropylene single crystals. Macromolecules (1988), 21, p. 2375.
- [16] Y. Chatani, H. Muruyama, K. Noguchi, T. Asanuma, T. Shimura. Crystal structure of the planar zigzag form of syndiotactic polypropylene. Journal Polymer Science, Part C (1990), 28, p. 393.

- [17] C. De Rosa, F. Auriemma, V. Cinti. On the Form II of syndiotactic polypropylene. *Macromolecules* (1998), 31, p. 7430.
- [18] T. Nakaoki, Y. Ohira, H. Hayashi, F. Horii. Spontaneous Crystallization of the Planar Zigzag Form of Syndiotactic Polypropylene at 0 °C. *Macromolecules* (1998), 31, p. 2705.
- [19] V. Vittora, L. Guadagno, A. Comotti, R. Simonutti, F. Auriemma, C. De Rosa. Mesomorphic form of syndiotactic polypropylene. *Macromolecules* (2000), 33, p. 9083.
- [20] C. De Rosa, F. Auriemma, V. Cinti. Disordered polymorphic modifications of Form I of syndiotactic polypropylene. *Macromolecules* (1997), 30, p. 4137.
- [21] Y. Chatani, H. Muruyama, T. Asanuma, T. Shimura. Structure of a new crystalline phase of syndiotactic polypropylene. *Journal Polymer Science, Polymer Physics* (1991), 29, p. 1649.
- [22] E. P. Moore. *Polypropylene handbook: Polymerization, characterization, properties, processing, application*. Editorial Hanser Publishers. Cincinnati (1996), p. 419.
- [23] A. E. Tonelli. *Conformation: The connection between the NMR spectra and the microstructures of polymers*. *Polymer Spectroscopy*, Ed. Allan H. Fawcett, Wiley, Chichester (1997).
- [24] F. A. Bobey. *High resolution NMR of macromolecules*. Academic Press. New York (1992).
- [25] E. B. Bound. *SPE ANTEC. Technical Papers* (1997), 388, p. 1750.
- [26] M. A. Ramos. *Refino de petróleo, gas natural y petroquímica*. Editorial Fundación Fomento Innovación Industrial. Barcelona (1997), p. 761.
- [27] B. A. Krentsel, Y. V. Kissin, V. I. Kleiner, L. L. Stotskaya. *Polymers and copolymers of higher α -olefins: chemistry, technology, applications*. Hanser Publishers, Munich (1997).
- [28] J. P. Arlie. *Commodity thermoplastics: technical and economic characteristics*. Editorial Technip, París (1990), p. 103.
- [29] J. P. Arlie. *Commodity thermoplastics: technical and economic characteristics*. Editorial Technip, París (1990), p. 103.
- [30] E. Albizzati, M. Galimberti. *Catalysts for olefins polymerization*. *Catalysis Today* (1998), 41, p. 415.
- [31] G. Odian. *Principles of polymerization*. Editorial Willey-Interscience (2004), United States of America, p. 812.
- [32] P. C. Barbé, G. Cecchin, L. Noristi. *Advances in Polymer Science* (1986), 81, p. 1.
- [33] F. J. Karol. *Catalysis and the unipol® process in the 1990s*. *Macromolecular Symposium* (1995), 89, p. 563.
- [34] P. Locatelli. *Trends in Polymer Science* (1994), 2, p. 87.
- [35] M. C. Sacchi, I. Tritto, P. Locatelli. Stereochemical investigation of the effect of Lewis bases in heterogeneous Ziegler-Natta initiator systems. *Progress in Polymer Science* (1991), 16, p. 331.

- [36] E. Pérez, D. Zucchi, M. C. Sacchi, R. Benavente, A. Bello, J. M. Pereña. Crystallization behaviour of fractions of a copolymer of propene and 1-hexane. *Polymer* (1997), 38, p. 5411.
- [37] D. Fischer, S. Jungling, M. J. Schneider, J. Suhm, R. Mulhaupt. Influence of metallocene structures on molecular and supermolecular architectures of polyolefins. *Metallocene-Based Polyolefins* (2000), 1, p. 103.
- [38] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini. A crystalline organometallic complex containing titanium and aluminum. *Journal of the American Chemical Society* (1957), 79, p. 2975.
- [39] D. S. Breslow, N. R. Newburg. Bis(cyclopentadienyl)titanium chloridealkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene. *Journal of the American Chemical Society* (1957), 79, p. 5072.
- [40] A. Andersen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminski, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer. Halogen-free soluble Ziegler catalysts for the polymerization of ethylene. Control of molecular weight by choice of temperature. *Angewandte Chemie International Edition English* (1976), 15, p. 630.
- [41] H. Sinn, W. Kaminsky. Ziegler-Natta catalysis. *Advances in Organometallic Chemistry* (1980), 18, p. 99.
- [42] H. Sinn, W. Kaminsky, H-J. Vallmer, R. Woldt. Living Polymers" on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition English* (1980), 19, p. 390.
- [43] W. Kaminsky, K. Kuper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild. Polymerization of propene and butene with a chiral zirconocene and methylalumoxane as cocatalyst. *Angewandte Chemie International Edition English* (1985), 24, p. 507.
- [44] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara. Syndiospecific propylene polymerizations with Group IVB metallocenes. *Journal American Chemistry Society* (1988), 110, p. 6255.
- [45] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt. Bis(cyclopentadienyl)1 zirconium compounds and aluminoxane as Ziegler catalysts for the polymerization and copolymerization. *Macromolecular Chemie Rapid Communication* (1983), 4, p. 417.
- [46] J. Herwig, W. Kaminsky. Halogen-free soluble Ziegler catalysts with methylalumoxan as catalyst. *Polymer Bulletin* (1983), 9, p. 464.
- [47] H. Sinn, W. Kaminsky. Ziegler-Natta catalysis. *Advances in Organometallic Chemistry* (1980), 18, p. 99.
- [48] J. Scheirs, W. Kaminsky. *Metallocene-based polyolefins*. Editorial John Wiley & Sons. Nueva York (2000), p. 568.
- [49] J. C. W. Chien. Supported metallocene polymerization catalysis. *Topics in Catalysis* (1999), 7, p. 23.

- [50] T. J. Kealy, P. L. Pauson. A new type of organo-iron compound. *Nature* (1951), 168, p. 1039.
- [51] G. Wilkinson. Birmingham, Dicyclopentadienyl compounds of titanium, zirconium, vanadium, niobium, and tantalum. *Journal of the American Chemical Society* (1954), 76, p. 4281.
- [52] E. O. Fischer. Metal compounds of cyclopentadiene and indene. *Angewandte Chemie* (1955), 67, p. 475.
- [53] J. B. P. Soares, A.E. Hamielec. Metallocene/aluminoxane catalysts for olefin polymerization a review. *Polymer Reaction Engineering* (1995), 3, p. 131.
- [54] G. Schweier, R. Bachl, T.H. Mueller, H. Frielingsdorf, W. E. Gruber, Kolk. Manufacture of olefin polymers. Patente US 4 175.170 (1979).
- [55] H. G. Alt, A. Koppl. Effect of the nature of metallocene complexes of group IV metals on their performance in catalytic ethylene and propylene polymerization. *Chemical Reviews* (2000), 100 (4), p. 1205.
- [56] J.-N. Pedeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux. Elementary mechanisms of metallocene activation by methylaluminoxane cocatalysts for olefin polymerization. *Polymer International* (2002), 51, p. 973.
- [57] E. Y-X. Chen, T. J. Marks. Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: activators, activation processes, and structure-activity relationships. *Chemical Reviews* (2000), 100, p. 1391.
- [58] T. Tsutsui, K. Yoshitsugu, T. Ueda. Catalysts for olefin polymerization. Patente EP 452920 (1991).
- [59] J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann. Synthesis, structures, and reactivity of weakly coordinating anions with delocalized borate structure: the assessment of anion effects in metallocene polymerization catalysts. *Journal of the American Chemical Society* (2001), 123, p. 223.
- [60] M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik. Synthesis of base-free cationic zirconium methyl and benzyl complexes. The crystal and molecular structure of $\{C_5H_3(SiMe_3)_2-1,3\}2ZrMe(\mu-Me)B(C_6F_5)_3$. *Organometallics* (1994), 13 (6), p.2235.
- [61] P. Cossee. Ziegler-Natta catalysis. I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Catalysis* (1964), 3 (1), 80.
- [62] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi. Selectivity in propene polymerization with metallocene catalyst. *Chemical Reviews* (2000), 100, p. 1253.
- [63] G. G. Hlatky. Single-site catalysts for olefin polymerization: Annual review for 1997. *Coordination Chemistry Reviews* (2000), 199, p. 235.
- [64] F. Ciardelli, A. Altomare, M. Michelotti. From homogeneous to supported metallocene catalyst. *Catalysis Today* (1998), 41, p. 149.

- [65] M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela. Supported metallocene complexes for ethylene and propylene polymerizations: preparation and activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1997), 36 (4), p. 1224.
- [66] F. Ciardelli, A. Altomare, M. Michelotti. From homogeneous to supported metallocene catalysts. *Catalysis Today* (1998), 41 (1-3), p. 149.
- [67] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche. Propene polymerization with silica-supported metallocene/MAO catalysts. *Chemical Reviews* (2000), 100 (4), p. 1377.
- [68] O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky. Group 4 metallocenes: Supported and unsupported. *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* (1997), 37 (3), P. 519.
- [69] J. H. Z. dos Santos, A. Larentis, M. Barbosa Da Rosa, C. Krug, I. J. R. Baumvol, J. Dupont, F. C. Stedile, M. D. C Forte. Optimization of a silica-supported bis(butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride catalyst for ethylene polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* (1999), 200 (4), p. 751.
- [70] K. Soga, M. Kaminaka, H. J. Kim, T. Shiono. Heterogeneous metallocene catalysts. *Ziegler Catalysis* (1995), p. 333.
- [71] A. Muñoz-Escalona, G. Hidalgo, P. Lafuente, M. F. Martínez-Nuñez, L. Méndez, W. Michiels, B. Peña, J. Sancho. Supported metallocene catalysts and produced polyethylenes. *Proceedings of Metallocenes Europe'98, Düsseldorf* (1998), p. 73.
- [72] W. Kaminsky, J. Dutschke, H. Maedler, M. Miri, M. Schlobohm, DE 3240382 (1984).
- [73] W. Kaminsky, H. Maedler, "Catalyst for olefin polymerization". EP 0307877 (1989).
- [74] W. Kaminsky, F. Renner, Makromol. High melting polypropenes by silica-supported zirconocene catalysts. *Chemistry Rapid Communication* (1993), 14, p. 239.
- [75] H. F. Hermann, B. Bachmann, B. Hierholzer, W. Spaleck. Catalyst for the polymerisation of olefins, process for its preparation and its use. Hoechst AG, EP 0563917 (1993).
- [76] P. Galli, J. C. Haylock. Continuing initiator system developments provide a new horizon for polyolefin quality and properties. *Progress in Polymer Science* (1991), 16 (2-3), p. 443.
- [77] J. R. Severn, J. C. Chadwick, "Tailor made polymers: via immobilization of alpha-olefin polymerization catalysts". Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim (2008), p. 352.
- [78] K. Unger, J. Schick-Kalb, B. Straube. Porous silicon dioxide with variable and reproducible pore space structure from poly(ethoxysiloxane). *Colloid and Polymer Science* (1975), 253 (8), p. 658.
- [79] A. Burneau, J.P. Gallas. Hydroxyl groups on silica surface En: Legrand, A.P.(Editor). *The surface properties of silicas*. John Wiley & Sons, Chichester (1998), p. 164.

- [80] V. I. Costa P. G. Vaya, Belelli, J. H. Z. dos Santos, M. L. Ferreira, D. E. Damiani. Influence of acidic support in metallocene catalysts for ethylene polymerization. *Journal of Catalysis* (2001), 204 (1), p. 1.
- [81] M. F. V. Marques, S. C. Moreira. ZSM-5 acid zeolite supported metallocene catalysts for ethylene polymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2003), 192 (1-2), p. 93.
- [82] M. F. V. Marques, A. B. Marinha. Zeolite-supported metallocene catalyst for ethylene/1-hexene copolymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (2004), 42 (12), p. 3038.
- [83] I. N. Meshkova, T. M. Ushakova, T. A. Ladygina, N. Yu. Kovaleva, L. A. Novokshonova. Ethylene polymerization with catalysts on the base of Zr-cenes and methylaluminoxanes synthesized on zeolite support. *Polymer Bulletin* (2000), 44, p. 461.
- [84] S. I. Woo, Y. S. Ko, T. K Han. Polymerization of ethylene over metallocenes confined inside the supercage of a NaY zeolite. *Macromolecular Rapid Communications* (1995), 16 (7), p. 489.
- [85] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B. F. Chnelka, G. D. Stucky. Triblock copolymer synthesis of mesoporous with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 279 (1998), p. 548.
- [86] J. Moreno, R. Van Grieken, A. Carrero, B. Paredes. Developments of novel chromium oxide/metallocene hybrid catalyst for bimodal polyethylene. *Polymer* (2011), 52, p. 1891.
- [87] G. Calleja, J. Aguado, A. Carrero, J. Moreno. Preparation, characterization and testing of Cr/AlSBA-15 ethylene polymerization catalyst. *Applied Catalysis A: General* (2007), 316, p. 22.
- [88] G.M. Kumaran, S. Grag, K. Soni, M. Kumar, J.K. Gupta, L.D. Sharma, K.S. R. Rao, G. M. Dhar. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. *Microporous and mesoporous materials* (2008), 114, p. 103.
- [89] S. Abedi, N. Hassanpour. Preparation of bimodal polypropylene in two-steps polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* (2006), 101, p. 1456.
- [90] R. F. de Souza, Jr. Casagrande. Recent advances in olefin polymerization using binary catalyst systems. *Macromolecular Rapid Communication* (2001), 22, p. 1293.
- [91] T. F. McKenna, J. B. P Soares. Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments. *Chemical Engineering Science* (2001), 56 (13), p. 3931.
- [92] P. Kittilsen, T. F. McKenna, H. Svendsen, H. A. Jakobsen, S. B. Fredriksen. The interaction between mass transfer effects and morphology in heterogeneous olefin polymerization. *Chemical Engineering Science* (2001), 56 (13), p. 4015.
- [93] R. F. de Souza, Jr. Casagrande. Recent advances in olefin polymerization using binary catalyst systems. *Macromolecular Rapid Communication* (2001), 22, p. 1293.

-
- [94]. D.R. Paul, J.W. Barlow. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer* (1984), 25, p. 487.
- [95] W. Kaminsky, A. Laban. Metallocene catalysis. *Applied Catalysis A: General* (2001), 222, p. 47.
- [96] M. Covezzi, G. Mei. The multizone circulating reactor technology. *Chemical Engineering Science* (2001), 56, p. 4059.
- [97] V.A. Bershtein, V.M Egorov. *Differential Scanning Calorimetry of Polymer*. Ed. Ellis Horwood New York (1994), p. 253.
- [98] T.O. Ahn, S.C. Hong, J.H. Kim, D. Lee. Control of molecular weight distribution in propylene polymerization with Ziegler-Natta/metallocene catalyst mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* (1998), 67, p. 2213.
- [99] G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli. Polímeros lineales de propileno con estructura sindiotáctica. *Rendiconti academia nazionale Lincei* (1960), 28, p. 539.
- [100] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli. Stereospecific Catalyst: for the head-to-tail polymerization of propylene to a crystalline syndiotactic polymer. *Journal of American Chemical Society* (1962), 84, p. 1488.
- [101] J. A. Ewen, R. L. Jhons, A. Razavi, J. D. Ferrara. Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocenes. *Journal of American Chemical Society* (1988), 110, p. 6255.
- [102] P. Supaphol, J. E. Spruiell. Isothermal melt- and cold-crystallization kinetics and subsequent melting behavior in syndiotactic polypropylene: a differential scanning calorimetry study. *Polymer* (2001), 42, p. 699.
- [103] G. S. Rajan, Y. T. Vu, J. E. Mark, C. L. Myers. Thermal and mechanical properties of polypropylene in the thermoplastic elastomeric state. *European Polymer Journal* (2004), 40, p. 63.
- [104] D. E. Mouzakis, M. Gahleitner, J. Karger-Kocsis. Toughness assessment of elastomeric polypropylene (ELPP) by the essential work of the fracture method. *Journal Applied Polymer Science* (1998), 70, p. 873.
- [105] J. C. W. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, W. Wedler, H. H. Winter. Synthesis of stereoblock polypropylene by change of temperature in living polymerization. *Macromolecules* (1997), 30, p. 3447.
- [106] Y. Iwamoto, M. D. Rausch, J. C. W. Chien. Homogeneous binary zirconocenium catalysts for propylene polymerization. II. Mixtures of isospecific and syndiospecific zirconocene systems. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (1999), 37, p.1239.

- [107] Beigzadeh, D.; Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E. Recipes for synthesizing polyolefins with tailor-made molecular weight, polydispersity index, long-chain branching frequencies, and chemical composition using combined metallocene catalyst systems in a CSTR at steady state, *Journal applied polymer science* (1999), 71, p. 1753.
- [108] T. K. Han, H. K. Choi, D. W. Jeung, Y. S. Ko, S. I. Woo. Control of molecular weight and molecular weight distribution in ethylene polymerization with metallocene catalysts, *Macromolecular Chemistry and Physics* (1995), 196, p. 2637.
- [109] Chaves, E. G.; Poloponsky, M.; Marques, M. F. V. *Soc Plast Eng Annu Tech Conf* (2001), 59, p. 3510.
- [110] Poloponsky, M.; Chaves, E. G.; Marques, M. F. V. *Soc Plast Eng Annu Tech Conf* 2001, 59, 3515.
- [111] S. Brunauer, P. H Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* (1938), 60, p. 309.
- [112] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* (1951), 73, p. 373.
- [113] K. H. Altgelt, L. Segal. *Gel permeation chromatography*. Ed. Dekker, New York (1971).
- [114] K. A. Rubinson, J. F. Rubinson. *Análisis instrumental*. Ed. Prentice Hall, Madrid (2000), p. 847.
- [115] S. Lindsay. *High performance liquid chromatography*. John Wiley & Sons, Gran Bretaña (2001), p. 360.
- [116] A. E. Tonelli. *Conformation: The connection between the NMRsSpectra and the microstructures of polymers*. *Polymer spectroscopy, C2*, Ed. Allan H. Fawcett, Wiley, Chichester (1997).
- [117] H. N. Cheng. ^{13}C Nuclear magnetic resonance characterization of poly(propylene) prepared with homogeneous catalysts, *Macromolecular. Chemistry* (1989), 190, p.1931.
- [118] B. K. Vainshtein. *Diffraction of X- rays by chain molecules*. Ed. Elsevier Science Publication, Amsterdam (1996).
- [119] L. E. Alexander. *X- Ray diffraction Memhods in polymer science*. Ed. John Wiley & Sons, New York (1969).
- [120] B. K. Vainshtein. *Diffraction of X-rays by chains molecules*, Editorial Elsevier Science. Publication, Amsterdam (1966).
- [121] L. E. Alexander. *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Editorial John Wiley & Sons, New York (1969).

- [122] W. L. Bragg. Bragg equation, Bragg angle of diffraction, Bragg planes, Bragg reflection indices. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (1912), 17, p. 43
- [123] Plásticos. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos en masa (IFM) y en volumen (IFV). ICS: 83.080.20/ Materiales termoplásticos.
- [124] V. A. Bershtein, V. M. Egorov. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*. Ed. Ellis Horwood, New York (1994).
- [125] M. J. Richardson, J. C. Bevington. *Thermal analysis, Comprehensive Polymer Science Editorial*, Oxford (1989).
- [126] P. J. Holdsworth, A. Turner-Jones. The melting behaviour of heat crystallized poly (ethylene terephthalate). *Polymer* (1971), 12 (3), p. 195.
- [127] G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, C. de Rosa, R. Napolitano, B. Pirozzi, G. Giunchi. Crystalline order and melting behaviour of isotactic polypropylene (α form). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* (1984), 22 (6), p. 1029.
- [128] Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte 1: Principios generales. ICS:83.080.01/Plásticos en general.
- [129] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. 3ª Ed. John Willey & Sons, New York (1980).
- [130] C. Kittel, "Introduction to solid-state physics". 4ª Ed. John Willey & Sons, New York (1971).
- [131] J. M. Pereña. Ciencia y tecnología de los materiales plásticos. Capítulo VII. Propiedades mecánicas: estáticas y dinámicas (II) "Revista Plásticos Moedernos (1985), 50, p. 167.
- [132] L. E. Nielsen, R. F. Landel. *Mechanical properties of polymers and composites*. 2ª Ed. Marcel Dekker, New York (1994).
- [133] Y. Men, G. Strobl. Evidence for a mechanically active high temperature relaxation process in syndiotactic polypropylene. *Polymer* (2002), 43, p. 2761.
- [134] Y. Liu, R. W. Truss. A Study of tensile yielding of isotactic polypropylene. *Journal Polymer Science, Polymer. Physics* (1994), 32, p. 2037.
- [135] M. L. Cerrada, J. L. de la Fuente, M. Fernández-García, E. L. Madruga. Viscoelastic and mechanical properties of poly(butyl acrylate-g-styrene) copolymers viscoelastic . *Polymer* (2001), 42, p. 4647.
- [136] Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión. (ISO 527-2:1993, incluyendo Corrigendum 1:1994). ICS: 83.080.01/ Plásticos en general.
- [137] Plásticos y ebonita. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore). ICS: 80.080.01/Materiales termoestables.
- [138] Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión. (ISO 178:2010). ICS: 83.080.01/ Plásticos en general.

- [139] Standard Test Method for Charpy Impact Test on Thin Specimens of Polyethylene Used in Pressurized Pipes. ASTM International. West Conshohocken (2013).
- [140] D. E. Babushkin, H.-H. Brintzinger. Activation of dimethyl zirconocene by methylaluminoxane (MAO)-size estimate for Me-MAO-anions by pulsed field-gradient NMR. *Journal of the American Chemical Society* (2002), 124 (43), P. 12869.
- [141] W. Kaminsky, A. Laban. Metallocene catalysis. *Applied Catalysis A: General* (2001), 222, p. 47.
- [142] P. Walter, D. Madre, P. Reichert, R. Mülhaupt. Novel polypropylene materials. *Journal of Applied Chemistry* (1999), 36, p. 1623.
- [143] B. Peña. Metallocene isotactic polypropylene: differentiation properties and applications. *Revista Plásticos Modernos* (2002), 549, p. 296.
- [144] N. M. Bravaya, E. F. Faingol'd, E. A. Sanginov, A. N. Panin, O. N. Babkina, S. L. Saratovskikh, O. N. Chukanova, A. G. Rybenko, E. N. Ushakov. Modification of catalytic properties of homogeneous metallocene catalytic systems in propylene polymerization under action of triisobutylaluminum and Lewis bases. *Studies in Surface Science and Catalysis* (2006), 161, p. 77.
- [145] K. Thorshaug, J.A. Stoveng, E. Rytter, M. Ystenes. Termination, isomerization, and propagation reactions during ethene polymerization catalyzed by Cp_2Zr-R^+ and $Cp^*_2Zr-R^+$. An experimental and theoretical investigation. *Macromolecules* (1998), 31, p. 7149.
- [146] F. C. Franceschini, T. T. R. Tavares, P. P. Greco, D. Bianchini, F.C. Stedile, G.B. Galland, J. H. Z. dos Santos, J.B.P. Soares. Polypropylene obtained with in situ supported metallocene catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2003), 202, p. 127.
- [147] B. Heurtefeu, C. Bouilhac, E. Coutet, D. Taton, A. Deffieux, H. Cramail. Polymer support of "Single Site" catalyst for heterogeneous olefin polymerization". *Progress in Polymer Science* (2011), 36, p. 89.
- [148] S. Jungling, S. Koltzenburg, R. Mülhaupt. Propene homo- and copolymerization using homogeneous and supported metallocene catalysts based on $Me_2Si(Me-Benz[e]Ind)_2ZrCl_2$. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (1997), 35, p. 1.
- [149] K. Mezghani, P. Phillips. γ -Phase in propylene copolymers at atmospheric pressure. *Polymer* (1997), 38, p. 5725.
- [150] S. Brückner, S.V. Meille. Non-parallel chains in crystalline γ -isotactic polypropylene. *Nature* (1989), 340, P. 445.
- [151] R. Spitz, P. Masson, C. Bobichon, A. Guyot. Activation of propene polymerization by hydrogen for improved $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts. *Macromolecular Chemistry* (1989), 190, p.707.

- [152] G. D. Bukatov, V. S. Goncharov, V. A. Zakharov. Number of active centers and propagation rate constants in the propene polymerization on supported Ti–Mg catalysts in the presence of hydrogen. *Macromolecular Chemistry and physics* (1995), 196, p. 175.
- [153] J. C. Chadwick, G. Morini, E. Albizzati, G. Balbontin, A. C. Mingozzi, O. Sudmeijer, G. M. M. van Kessel. Aspects of hydrogen activation in propene polymerization using $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ /diether catalysts. *Macromolecular Chemistry and physics* (1996), 197, p. 2501.
- [154] J. C. Chadwick. Advances in propene polymerization using MgCl_2 -supported catalysts. Fundamental aspects and the role of electron donors. *Macromolecular Symposia* (2001), 172, p. 21.
- [155] A. Guyot, R. Spitz, J-P. Dassaud, C. Gomez. Mechanism of deactivation and reactivation of Ziegler-Natta catalysts for propene polymerization. *Journal of Molecular Catalysis* (1993), 82 (1), p. 29.
- [156] K. Imoaka, S. Ikai, M. Tamura, M. Yoshikiyo, T. Yano. Effects of hydrogen on the polymerization of propylene with a magnesium chloride supported Ziegler-Natta catalysts". *Journal of Molecular Catalysis* (1993), 82 (1), p. 37.
- [157] V. Busico, R. Cipullo, J.C. Chadwick, J.F. Modder, O. Sudmeijer. Effects of regiochemical and stereochemical errors on the course of isotactic propene polyinsertion promoted by homogeneous Ziegler-Natta catalysts. *Macromolecules* (1994), 27 (26), p. 7538.
- [158] V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, *Macromolecular Chemistry Rapid Communication* (1992), 12, p.15.
- [159]. H. Mori, K. Tashino, M. Terano. H_2 - D_2 exchange reaction with MgCl_2 -supported Ziegler catalyst by stopped-flow method. *Macromolecular Chemistry Physical* (1995), 196, p. 651.
- [160]. S. Kojoh, M. Kioka, N. Kashiwa, N. M. Itoh, A. Mizuno. A study of chain-end structures of polypropylene prepared with MgCl_2 -supported titanium catalyst. *Polymer* (1995), 36, p. 5015.
- [161] J. C. Chadwick, A. Miedema, O. Sudmeijer. Hydrogen activation in propene polymerization with MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalysts: the effect of the external donor. *Macromolecular Chemistry and physics* (1994), 195, p. 167.
- [162] S. Jungling, S. Koltzenburg, R. Mulhaupt. Propene homo- and copolymerization using homogeneous and supported metallocene catalysts based on $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me-Benz[e]Ind})_2\text{ZrCl}_2$. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (1997), 35, p. 1.
- [163] T. Yasin, Z. Fan, L. Feng. Effect of Temperature on The isospecific propylene polymerization Catalyzed by *rac*-dimethylsilylbis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl)zirconium dichloride/methyl aluminoxane. *Polyhedron* (2005), 24, p. 1262.

- [164] R. A. Gonzalez-Ruiz, B. Quevedo-Sánchez, R. L. Laurence, M. A Henson. Kinetic modeling of slurry propylene polymerization using rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO. *AIChE Journal* (2006), 52 (5), p. 1824.
- [165] J.L Guevara, R. Quijada, P. Saavedra, H. Palza, G.B. Galland. Estudio de la polimerización de propeno utilizando diferentes catalizadores metalocénicos. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* (2002), 47, p. 81.
- [166] R. Quijada, J. L. Guevara, G. B. Galland, F. M. Rabagliati, J. M: Lopez-Majada. Synthesis and properties coming from the copolymerization of propene with α -olefins using different metallocene catalysts. *Polymer* (2005), 46, 1567.
- [167] W. Kaminsky. New polymers by metallocene catalysis. *Macromolecular Chemistry and physics* (1996), 197, p. 3907.
- [168] F. C. Franceschini, T. T. R. Tavares, P. P. Greco, D. Bianchini, F. C. Stedile, G. B. Galland, J.H.Z. dos Santos, J. B. P. Soares. Polypropylene obtained with in situ supported metallocene catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2003), 202, p. 127.
- [169] E. Lopez-Moya, R. van Grieken, A. Carrero, B. Paredes. Bimodal poly(propylene) through binary metallocene catalytic systems as an alternative to melt Blending. *Macromolecular Symposia* (2012), 46, p. 321.
- [170] G. Guastalla, U. Giannini. *Macromol.* The influence of hydrogen on the polymerization of propylene and ethylene with an MgCl₂ supported catalyst. *Chemical Rapid Communication* (1983), 4, p.519.
- [171] S. V. Meille, S. Brückner, W. Porzio. γ -isotactic polypropylene. A structure with nonparallel chain axes. *Macromolecules* (1990), 23, p.4114.
- [172] E. Pérez, D. Zucchi, M. L. Sacchi, F. Fornili, A. Bello. Obtaining the γ phase in isotactic polypropylene: effect of catalyst system and crystallization conditions. *Polymer* (1999), 40, p.675.
- [173] B. Lotz, S. Graff, J.C. Wittman. Crystal morphology of the γ (triclinic) phase of isotactic polypropylene and its relation to the α phase, *Jornal Applied Polymer Science Physics* (1986), 24, p. 2017.
- [174] A. Tunner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromolecular Chemistry and physics* (1964), 75, p. 134.
- [175] A. Marigo, C. Marega, R. Saini, I. Camurati. Influence of regioirregular structural units on the crystallization of isotactic polypropylene, *Journal Applied Polymer Science* (2001), 79, p. 375.

- [176] J. Andrés. Arranz, J.L. Guevara, T. Velilla, R. Quijada, R. Benavente, E. Pérez, et al. Syndiotactic polypropylene and its copolymers with alpha-olefins. Effect of composition and length of comonomer. *Polymer* (2005), 46 (26), p. 12287.
- [177] A. Alizadeh, L. Richardson, J. Xu, S. McCartney, H. Marand, YW. Cheung, et al. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 1. Ethylene/1-octene copolymers. *Macromolecules* (1999), 32 (19), p. 6221.
- [178] M.L. Cerrada, R. Benavente, E. Pérez. Crystalline structure and viscoelastic behavior in composites of a metallocenic ethylene-1-octene copolymer and glass fiber. *Macromolecular Chemistry and physics* (2002), 203 (4), p. 718.
- [179] A. Muñoz-Escalona, G. Hidalgo, P. Lafuente, M. F. Martínez-Nuñez, L. Méndez, W. Michiels, B. Peña, Sancho. J. Supported metallocene catalysts and produced Polyethylenes. En: *Proceedings of Metallocenes Europe´98* (1998), Düsseldorf, p. 73.
- [180] A.E. Hamielec, J.B.P. Soares. *Polymerization Reaction Engineering - Metallocene Catalyst*. Progress in Polymer Science (1996), 21, p. 651.
- [181] T. Muruyama. *Dynamic mechanical analysis of polymeric material*, Elsevier Science, Amsterdam (1978), p. 63.
- [182] C. Jourdan, J.Y. Cavaille, J. Perez. Mechanical relaxations in polypropylene: A new experimental and theoretical approach. *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics* (1989), 27, p. 2361.
- [183] L. E. Nielsen. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, inc., New York (1974).
- [184] H. Mark. *Encyclopedia of Polymer Science and technology* 3rd ed. Wiley- Interscience, New Jersey (2003), Vol 2.
- [185] K. Premphet, W. Paecharoenchai. Polypropylene/metallocene ethylene–octene copolymer blends with a bimodal particle size distribution: Mechanical properties and their controlling factors. *Journal of Applied Polymer Science* (2002), 85, p. 2412.
- [186] L. Hubert, L. David, R. Séguéla, G. Vigier, C. Degoulet, Y. Germain. Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular Architecture. *Microstructure and Crystallization Kinetics*. *Polymer* (2001), 42, 8425.
- [187] Q. C. Bastos, V. M. de Fátima. Polypropylene reactor mixture obtained with homogeneous and supported catalysts. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (2005), 43, p. 263.
- [188] J.T. Xu, L.X. Feng. Characterization of isotactic polypropylene prepared with dimethylsilyl bis(1-indenyl)zirconium dichloride supported on methylaluminoxane pretreated silica. *European Polymer Journal* (1999), 35(7), p.1289.

- [189] C. De Rosa, F. Auriemma, A. Di Capua, L. Resconi, S. Guidotti, I. Camrati, I. E. Nifant'ev, I.P. Laishevstev. Structure-property correlations in polypropylene from metallocene catalysts: Stereodeficient, regioregular isotactic polypropylene. *Journal of American Chemical society* (2004), 126, p. 17040.
- [190] Lu, H., Qiao, J., Xu, Y., Yang, Y. Effect of isotacticity distribution on the crystallization and melting behavior of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* (2002), 85, p. 333.
- [191] J. Xu, F. guan, T. Yasin, Z. Fan. *Journal Applied*. Isothermal crystallization of metallocene-based polypropylenes with different isotacticity and regioregularity. *Polymer Science* (2003), 90, p. 3215.
- [192] R. G. Alamo, Brown L. Mandelkern, A. Lehtinen, R. Paukkeri. A morphological study of a highly structurally regular isotactic poly(propylene) fraction. *Polymer* (1999), 40, p. 3933.
- [193] W. G. Hu, K. Schmidt-Rohr, Polymer ultradrawability: the crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites. *Polymer* (1999), 50, p. 271.
- [194] L. E Nielsen.. "Mechanical Properties of Polymers and Composites". Marcel Dekker inc, New York (1974).
- [195] W. R. Wheat. G. M. Benedikt, B. L. Goodall. *Metallocene-catalyzed polymers: Materials, properties, processing and markets*. Editorial Plastics Design Library, Norwich (1998), p. 163.
- [196] M. F. Marques, A. Conte. Propylene polymerization using combined syndio- and isospecific metallocene catalysts supported on Silica/MAO. *Journal of Applied Polymer Science* (2006), 99, p.628.
- [197] B. A. Krentsel, Y. V. Kissin, V. I. Kleiner, L. L. Stotskaya. *Polymers and copolymers of higher α -olefins: chemistry, technology, applications*. Hanser Publishers, Munich (1997), p. 374.
- [198] C. De Rosa, P. Corradini. Crystal structure of syndiotactic polypropylene. *Macromolecules* (1993), 26, p. 5711.
- [199] B. Lortz, AJ. Lonvinger, RE. Cais. Structure and morphology of syndiotactic polypropylene single crystals. *Macromolecules* (1988), 21, p. 2375.
- [200] C. De Rosa, F. Auriemma. Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer. *Journal Polymer Science* (2006), 31, p. 145.
- [201] A. Marchetti, E. Martuscelli. Effect of chain defects on the morphology and thermal behavior of solution-grown single crystals of syndiotactic polypropylene. *Journal Polymer Science* (1974), 2, p. 1649.
- [202] M. F. Marques, E. G. Chaves. Polypropylene fractions produced by binary metallocene catalysts. *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2003), 41, p. 1478.

- [203] W. J. C. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch. Homogeneous binary zirconocenium catalyst for propylene polymerization. II. Mixtures of isospecific and syndiospecific zirconocene systems. *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (1999), 37, p. 2439.
- [204] I. Bruaseth, E. Rytter. Dual site ethene/1-hexene copolymerization with MAO activated (1,2,4-Me₃Cp)₂ZrCl₂ and (Me₅Cp)₂ZrCl₂ catalysts. Possible transfer of polymer chains between the sites. *Macromolecules* (2003), 36, p. 3026.
- [205] M. F. Marques, C. Camargo Pombo, R. Azevedo Silva. Supported tereospecific metallocene binay catalyst for propylene polymerization. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* (2002) 40, p. 2979.
- [206] Y. Katsumi, H. Y. Xiao, S. Ryuichi, U. Nobutaka. In *Proceedings of the International Symposium on Electrical Insulating Materials*. IEEE: New York, (1995), p 355.
- [207] Y. Men, G. Strobl. Evidence for a mechanically active high temperature relaxation process in syndiotactic polypropylene. *Polymer* (2002), 43, P. 2761.
- [208] Y. Sakata, A. P. Unwin, I. M. Ward. The structure and mechanical properties of syndiotactic polypropylene. *Journal of Materials Science* (1995), 30, p. 5841.
- [209] C. B. Queli, M. F. Vieira Marques. Polypropylene reactor mixtures obtained with homogeneous and supported catalysts. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (2005), 43, p. 263.
- [210] H.F. Mark, N.G. Gaylord, H.M. Mark, N.M. Bikales, N.G. Polypropylene polymers. In: H. M. Mark, N. M. Bikales, N. G. Gaylord. eds., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience. (1965), 11, p. 597.

