



Universidad de Valladolid

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA,
CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA.

TESIS DOCTORAL

**Polimerización In Situ de
poliolefinas metalocénicas
cargadas con nanosepiolita.**

Karina Carla Núñez Carrero

Valladolid, Julio 2012

Polimerización In Situ de poliolefinas metalocénicas cargadas con nanosepiolita.

Karina Carla Núñez Carrero

Directores:

Dr. José M^a Pastor Barajas

Dr. Juan Carlos Merino Senovilla

Memoria presentada para optar
al Grado de Doctor en Ciencias
por la Universidad de Valladolid.

Valladolid, Julio 2012

Dedicatoria.

Al recuerdo de la familia que tuve, en gratitud a la familia que ahora tengo y a la esperanza de la familia que tendré.

A las dos personas que mas quiero en el mundo: a mi Madre y a mi Hermano, como una muestra de que siempre se puede volver a empezar.

Y al futuro porque todo lo hago por él. Ojalá sepa corresponderme.

Agradecimientos.

A las más de 400 reacciones de polimerización que llevamos a cabo, los resultados de cada una de ellas son los responsables de los constantes procesos de ensayo-error-rectificación y pregunta-respuesta, lo que finalmente ha hecho posible esta investigación. Por supuesto, detrás de todo este ciclo hay muchas personas que formaron parte del proceso de caracterización y preparación de muestras, interpretación de resultados, formulación de nuevas ideas, diseño de experimentos, etc... para ellos tengo más gratitud de la que puede escribirse aquí.

A todos los investigadores (especialmente a los del equipo de MPP de la F. Cidaut) y autores de artículos científicos que me han antecedido en el estudio de este campo, porque sus trabajos han resuelto muchas dudas y han dado paso a nuevas ideas. Hago una especial mención a aquellos que, sin importar el idioma y la distancia, tuvieron la amabilidad de contestar mis dudas, demostrando su verdadera vocación y el espíritu de su profesionalidad.

A todas las personas que no necesitan ser mencionadas aquí para sentir mi sincera gratitud por haber tomado un papel activo y consecuente en cada etapa de la elaboración de este libro (redacción, revisión, diseño, impresión, etc...) y más aún porque durante este tiempo han sido una influencia muy importante en mi crecimiento personal por haber compartido conmigo sus vivencias, por haberme introducido en nuevas lecturas, en nuevas artes, en nuevos grupos de amistades y por sobre todas las cosas por ser mis amigos y por estar allí para mí, acercandome cada día más a mi persona y alejandome de mi personaje.

Al Dr. R. Gallego por haberle dado a esta investigación tanto conocimiento, profesionalidad, respeto y perseverancia. Ninguna idea para ti fue pequeña, ni ningún esfuerzo fue suficientemente grande. Infinita es mi gratitud, mi admiración y mi respeto hacia ti.

Finalmente y no menos importante, agradezco la financiación y la tutoría recibida de los Dres. J.M. Pastor y J.C. Merino a través de las instituciones que representan. Y de una manera muy especial agradezco la confianza que han depositado en mi.

Sinceramente,

Karina Núñez.

INDICE

Glosario	iii
Lista de tablas	vii
Lista de figuras	ix

Capítulo -1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	11
1.3 Referencias bibliográficas	13

Capítulo -2

POLIMERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE OLEFINAS METALOCÉNICAS: Estado del arte.

2.1 Poliolefinas	21
2.2 Catalizadores metalocénicos	29
2.3 Heterogeneización de catalizadores	38
2.4 Nanocompuestos	44
2.5 Referencias bibliográficas	48

Capítulo -3

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 Materiales	57
3.2 Equipos	60
3.3 Procedimiento experimental	61
3.4 Técnicas de caracterización	63
3.5 Referencias bibliográficas	75

Capítulo -4

TRATAMIENTO DE LA SEPIOLITA

4.1 Descripción del tratamiento -----	79
4.2 Parte experimental -----	87
4.3 Resultados -----	89
4.4 Conclusiones -----	108
4.5 Referencias bibliográficas -----	110

Capítulo -5

POLIETILENOS Y SUS NANOCOMPUESTOS

5.1 Parte Experimental -----	115
5.2 Nanocompuestos de homo-polímeros (PE) -----	121
5.3 Nanocompuestos de co-polímeros (PELBD) -----	159
5.4 Conclusiones -----	188
5.5 Referencias bibliográficas -----	190

Capítulo -6

OTRAS APLICACIONES

6.1 Introducción -----	199
6.2 Parte Experimental -----	197
6.3 Nanocompuestos de iPP homo-polímero -----	204
6.4 Nanocompuestos de co-polímeros de iPP -----	217
6.5 Nanocompuestos de PP con distinta estéreo-regularidad -----	227
6.6 Nanocompuestos de poliolefinas con injertos de co-monómeros polares -----	235
6.7 Comparación del método de obtención de nanocompuestos In Situ con el método convencional de obtención en fundido y la obtención de un masterbatch -----	239
6.8 Conclusiones -----	245
6.9 Referencias bibliográficas -----	246

Conclusiones y perspectivas futuras -----	253
--	------------

Apéndice -----	259
-----------------------	------------

GLOSARIO DE TERMINOS.

A

Al/Zr	Relación molar entre los átomos de Aluminio presentes en el co-catalizador y los átomos de Zr presentes en el catalizador.
Al	Átomo de Aluminio.
aPP	Polipropileno atáctico.

B

BDI	De sus siglas en inglés: "Branching distribution index" Índice de distribución de ramificaciones.
-----	---

C

C	Secuencias del co-monómero en estudios de RMN.
C-4	Ramificación con una cadena de 4 carbonos (Hexeno).
C-6	Ramificación con una cadena de 6 carbonos (Octeno).
C-8	Ramificación con una cadena de 8 carbonos (Deceno).
Ca ²⁺	Catión de Calcio presente en la estructura de la Sepiolita.
Co	Co-polímero.
CoPP	Co-polímero de polipropileno.
CoPE	Co-polímero de polietileno.
Cn	Promedio en número de las ramificaciones cortas injertadas en las cadenas poliméricas.
Cp	Ciclopentadienilo. Molécula característica de la estructura de los catalizadores metalocénicos.
Crystaf	De sus siglas en inglés: "Crystallization analysis fractionation" Técnica de análisis fraccionada de cristalización.
C ₂	Simetría de los catalizadores metalocénicos iso-específicos.
Cs	Simetría de los catalizadores metalocénicos sindio-específicos.
Cv	Simetría de los catalizadores metalocénicos para la obtención de estéreo-bloques de distinta tacticidad.
Cw	Promedio en peso de las ramificaciones cortas injertadas en las cadenas poliméricas.
¹³ C-RMN	De sus siglas en inglés "13 carbon nuclear magnetic" técnica de resonancia magnética nuclear de carbono 13.

D

D	Deceno.
DSC	De sus siglas en inglés: "Differential scanning calorimetry" Técnica de calorimetría diferencial de barrido.
DTGA	Derivada de la curva de TGA.

E

EPR	De su siglas en inglés "Ethylene propylene rubber" Caucho etileno-propileno.
EPDM	De sus siglas en inglés "Ethylene propylene diene monomer" Caucho etileno-propileno dieno.
EBR	De su siglas en inglés "Ethylene butylene rubber" Caucho etileno-propileno.
E	En ensayos mecánicos esta asociado al módulo de Young.
E	En ensayos de caracterización estructural por ¹³ C-RMN esta asociado a secuencias etilénicas.
E _{esp}	Módulo de Young específico.

G

GPC	De sus siglas en inglés "Gel permeation chromatography". Técnica de cromatografía de permeación de geles.
-----	---

H

H	Hexeno.
HCl	Ácido Clorhídrico.
HDT	De sus siglas en inglés "Heat distortion temperature". Técnica para determinar la temperatura de deflexión bajo carga.

I

Ind	Grupo químico llamado Indenil.
iPP	Polipropileno iso-táctico.
IP	Índice de polidispersidad.
II	Índice de iso-tacticidad

K

K	Constante que depende del par polímero-disolvente para el cálculo del peso molecular viscosimétrico.
---	--

M

mmmm	Secuencias iso-tácticas en un polipropileno medido por un ensayo de ¹³ C-RMN.
M	Concentración molar.
MAO	Co- catalizador Metil aluminoxano.
MFI	De sus siglas en inglés "Melt flow index" Índice de fluidez.
MFR	De sus siglas en inglés "Melt flow ratio" Relación de índices de fluidez.
M _n	Peso molecular promedio en número.
MMT	Montmorillonita.
M _v	Peso molecular viscosimétrico.

M_w	Peso molecular promedio en peso.
Mg^{2+}	Catión de Magnesio presente en la Sepiolita.

N

N	Nanocompuesto.
NPE	Nanocompuesto de polietileno.
NPP	Nanocompuesto de polipropileno.
NiPP	Nanocompuesto de polipropileno iso-táctico.
NsPP	Nanocompuesto de polipropileno sindio-táctico.

O

O	Octeno.
---	---------

P

P	Presión.
PE	Polietileno.
PEAD	Polietileno de alta densidad.
PEBD	Polietileno de baja densidad.
PELBD	Polietileno lineal de baja densidad.
PELMBD	Polietileno lineal de muy baja densidad.
PELUBD	Polietileno lineal de ultra baja densidad.
PEMBD	Polietileno de muy baja densidad.
PEMD	Polietileno de media densidad.
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular.
PEUBD	Polietileno lineal de ultra bajada densidad.
PM	Peso molecular.
PP	Polipropileno.
PFT	De sus siglas en ingles "Polymerization-filling technique" Técnica de cargar un polímero In situ.

R

R	Radical hidrocarbonado.
---	-------------------------

S

SEP	Sepiolita.
SEP-t	Sepiolita lavada en tolueno.
SEM	De su siglas en inglés "Scanning Electron Microscopy" Microscopía electrónica de barrido.
SSA	De su siglas en ingles "Successive self-nucleation annealing" Técnica de auto nucleación y recocidos sucesivos.
SNPE	Nanocompuesto de polietileno sintetizado sin MAO adicional.

T

T	Temperatura.
TEM	De su siglas en ingles "Transmission Electron Microscopy"

	Microscopia electrónica de transmisión.
T _g	De sus siglas en inglés "Glass transition temperature" Temperatura de transición vítrea
TGA	De sus siglas en inglés "Thermogravimetric análisis" Análisis termogravimétrico.
TIBA	Trisobutilaluminio
TMA	Trimetilaluminio
T _o	Temperatura inicial de polimerización.
T _p	Temperatura de polimerización.
TREF	De sus siglas en inglés "Temperature Rising Elution Fractionation" Analizador de distribución de la composición química.
T _s	Temperatura isotérmica asociada al protocolo de la técnica de SSA.
T _c	Temperatura de cristalización.
T _f	Temperatura de fusión.

U

UV-Vis	De sus siglas en inglés "UV-Visible Spectroscopy" Espectroscopia ultravioleta-visible.
--------	--

W

WAXD	De sus siglas en inglés "Wide-angle X-ray scattering" Difracción de rayos X a ángulos bajos.
------	--

X

X	Porcentaje de cristalización del material medido por DSC.
X	En ensayos de caracterización estructural por ¹³ C-RMN esta asociado a secuencias de los co-monómeros injertados.

Z

Z-N	Catalizadores de tipo Ziegler Natta.
Zr	Átomo de Zr perteneciente al catalizador metalocénico.

Simbolos

η^5	Modo de coordinación de los catalizadores metalocénicos empleados.
σ_f	Esfuerzo en la fluencia.
ϵ_f	Deformación en la fluencia
ρ	Densidad.
ϵ_{esp}	Deformación específica.
ϵ_r	Deformación a la ruptura.
ΔH_f	Entalpía de fusión.
η	Viscosidad intrínseca.
α	Constante que depende del par polímero-disolvente para el cálculo del peso molecular viscosimétrico.
β	Hidrógeno en el carbono Beta de la cadena hidrocarbonada.

LISTA DE TABLAS.

Capítulo 2

Tabla 2.1 Principales diferencias entre los procesos de síntesis de poliolefinas -----	28
---	----

Capítulo 3

Tabla 3.1 Propiedades físico-químicas de los catalizadores utilizados -----	59
--	----

Capítulo 4

Tabla 4.1 Descripción de las muestras obtenidas con cada tratamiento de modificación de la Sepiolita -----	89
---	----

Capítulo 5

Tabla 5.1 Composición de nanocompuestos de PELBD polimerizados In Situ -----	121
Tabla 5.2 Composición y propiedades térmicas de los Polietilenos nanocompuestos obtenidos con distintos tipos de tratamiento en la carga -----	122
Tabla 5.3 Peso molecular en número y en peso e índice de polidispersidad para el PE puro y sus nanocompuestos: N2PE_2:1 y N2PE_4:1 -----	124
Tabla 5.4 Caracterización de dos nanocompuestos (N2PE_4:1 y N4PE_2:1) con la misma cantidad de carga (8%) y distinto método de obtención -----	129
Tabla 5.5 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos de polietileno obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita -----	130
Tabla 5.6 Peso molecular en número y en peso e índice de polidispersidad para nanocompuestos de PE polimerizados con distinta cantidad de arcilla -----	133
Tabla 5.7 Módulo dinámico y de almacenamiento para PE y sus nanocompuestos -----	136
Tabla 5.8. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos sintetizados con diferente cantidad de arcilla -----	138
Tabla 5.9 Fracciones insolubles en decalina de las muestras PE, N2PE_2:1 y N5PE_2:1 -----	144
Tabla 5.10 Peso molecular en número y en peso e índice de polidispersidad para nanocompuestos de PE polimerizados sintetizados bajo distintos perfiles de temperatura -----	148
Tabla 5.11 Composición y propiedades térmicas de los polietilenos nanocompuestos obtenidos con distintos perfiles de temperatura -----	149
Tabla 5.12 Propiedades mecánicas de los polietilenos nanocompuestos obtenidos con distintos perfiles de temperatura -----	151
Tabla 5.13 Peso molecular en número y en peso e índice de polidispersidad para nanocompuestos de PE polimerizados con y sin MAO adicional -----	153

Tabla 5.14 Composición, propiedades térmicas y mecánicas de los polietilenos nanocompuestos obtenidos con y sin MAO adicional -----	154
Tabla 5.15 Composición y propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de los polietilenos nanocompuestos obtenidos con distintos catalizadores -	157
Tabla 5.16 Composición y propiedades térmicas de los co-polímeros de etileno/hexeno puros y nanocompuestos obtenidos con distintas cantidades de hexeno -----	161
Tabla 5.17 Caracterización estructural de los co-polímeros con distinta cantidad de hexeno y sus nanocompuestos -----	164
Tabla 5.18. Propiedades mecánicas de los co-polímeros y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de hexeno en el medio de polimerización -----	170
Tabla 5.19 Composición y propiedades térmicas de los co-polímeros de Etileno/Hexeno puros y sus nanocompuestos obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita -----	174
Tabla 5.20 Caracterización estructural de los nanocompuestos de co-polímeros de hexeno con distinta cantidad de Sepiolita en el medio de reacción -----	175
Tabla 5.21 Composición y propiedades térmicas de los co-polímeros de etileno/octeno puros y sus nanocompuestos obtenidos con distintas concentraciones de octeno y de Sepiolita en el medio de reacción -----	179
Tabla 5.22 Caracterización estructural de los nanocompuestos de co-polímeros de octeno con distinta cantidad de Sepiolita y distinta concentración de co-monómero en el medio de reacción -----	181
Tabla 5.23 Composición y propiedades térmicas de los co-polímeros y sus nanocompuestos obtenidos con co-monómeros de distintas longitudes de cadena -----	185
Tabla 5.24 Composición y distribución de las ramificaciones de los co-polímeros y sus nanocompuestos obtenidos con co-monómeros de distintas longitudes de cadena -----	187

Capítulo 6

Tabla 6.1 Composición de nanocompuestos de iPP polimerizados In Situ -	201
Tabla 6.2 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos de iPP obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita -----	205
Tabla 6.3 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos de iPP obtenidos a partir de 2g de arcilla polimerizados a diferentes tiempos -----	214
Tabla 6.4 Propiedades térmicas y estructurales de los co-polímeros de iPP y sus nanocompuestos -----	219
Tabla 6.5 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos de sPP obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita -----	228
Tabla 6.6 Propiedades mecánicas en tracción para el sPP puro y sus nanocompuestos -----	230
Tabla 6.7 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos del co-polímero en bloque iPP-sPP obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita -----	231
Tabla 6.8 Propiedades mecánicas en tracción para el co-polímero en bloque iPP-sPP puro y sus nanocompuestos.	234
Tabla 6.9 Propiedades térmicas y estructurales de los co-polímeros de PE e iPP con ramificaciones polares y sus nanocompuestos -----	237
Tabla 6.10 Variaciones del módulo y la elongación específica, de la energía absorbida durante la penetración en un ensayo puncture y del HDT para los nanocompuestos de PE obtenidos con diferentes métodos con respecto a su material sin carga de partida -----	242
Tabla 6.11 Variaciones del módulo y la elongación específica, del esfuerzo máximo de penetración y del HDT para los nanocompuestos de iPP obtenidos con diferentes métodos con respecto a su material sin carga de partida -----	244

LISTA DE FIGURAS.

Capítulo 1

Figura 1.1 Cronología de los desarrollos en el área de catalizadores metalocénicos y en la obtención de nanocompuestos -----	6
---	---

Capítulo 2

Figura 2.1 Consumo de poliolefinas por sectores en el año 2009. (Centro Español del plástico) -----	22
Figura 2.2 Estructura del PEAD -----	23
Figura 2.3 Estructura del PEBD -----	24
Figura 2.4 Estructura del PELBD -----	24
Figura 2.5 Estructura de PEMBD -----	24
Figura 2.6 Estructura de PE metalocénicos -----	24
Figura 2.7 Tacticidades del polipropileno -----	26
Figura 2.8 Elementos necesarios para una reacción de síntesis de la polimerización de poliolefinas -----	27
Figura 2.9 Estructura de un catalizador metalocénico, donde M=Ti, Zr, Hf; Puente= R ₂ C, R ₂ Si, CH ₂ CH ₂ , etc; X, Y= Halogenos, R, H; R ₁ y R ₂ = Sustituyentes -----	30
Figura 2.10 Simetría estructural de los catalizadores metalocénicos, asociada a la estereoregularidad de la poliolefina sintetizada -----	31
Figura 2.11 (a) Ferroceno Fe(Cp) ₂ (b) Titanoceno dicloruro -----	32
Figura 2.12 Síntesis del MAO -----	32
Figura 2.13 Reacción de activación del catalizador metalocénico con MAO -----	32
Figura 2.14 Reacciones entre el MAO y un metaloceno del grupo 4 -----	34
Figura 2.15 Mecanismo de polimerización por inserción directa en reacciones catalizadas por zircocenos -----	35
Figura 2.16 Mecanismo de eliminación y transferencia de β-H en polimerización de olefinas -----	36
Figura 2.17 Comparación de distribución de pesos moleculares de diferentes PE -----	38
Figura 2.18 Comparación de la eficiencia de la incorporación del monómero con el tipo de catalizador -----	38
Figura 2.19 Reacción del Cp ₂ ZrCl ₂ con los grupos hidroxilos -----	41
Figura 2.20 Fijación de un metaloceno por un grupo funcional -----	41
Figura 2.21 Síntesis del metaloceno sobre el soporte -----	42
Figura 2.22 Estructura de la sepiolita -----	47

Capítulo 3	Figura 3.1 Esquema del reactor de polimerización utilizado -----	60
	Figura 3.2 Identificación de los dominios establecidos por Fillon y colaboradores para los ciclos de cristalización -----	65
	Figura 3.3 Representación esquemática del tratamiento térmico de sucesiva auto-nucleación y recocido aplicado a un PELBD, T_{m1} y T_{m2} son los límites del rango de fusión del material. La T_s fue variada desde 124°C y hasta 59°C a espacios de 5°C en un total de 14 pasos de autonucleación y recocido -----	66
	Figura 3.4. Nomenclatura y simetría de las secuencias de polipropileno ("m" está referido a secuencias isotácticas y "r" a secuencias sindiotácticas) -----	70
Capítulo 4		
	Figura 4.1 Reacción entre el MAO y la superficie de la Sepiolita. El MAO es covalentemente unido debido a la formación de un éster de aluminio --	80
	Figura 4.2 Impedimento estérico de la molécula de MAO para reaccionar con todos los grupos -OH de la Sepiolita -----	82
	Figura 4.3 Proyección de los átomos en la estructura de la Sepiolita en el plano (0,0,1) -----	83
	Figura 4.4 Canales de la estructura de la Sepiolita -----	83
	Figura 4.5 Cambios en la estructura de la Sepiolita con el tratamiento térmico -----	84
	Figura 4.6 Curvas de DTGA para una muestra de Sepiolita sin tratar (SEP) y una Sepiolita agitada en tolueno (SEP-t) -----	86
	Figura 4.7 Curvas de DTGA para muestras de Sepiolita tratadas a diferentes tiempos -----	90
	Figura 4.8 Espectro de FTIR de los productos de descomposición durante un ensayo de TGA de la muestra SEP1:1_90 tomado a 150 y a 400°C -----	92
	Figura 4.9 Porcentaje en peso del MAO anclado químicamente y el MAO adsorbido como función de los tiempos de reacción -----	93
	Figura 4.10 Porcentaje de anclaje químico para muestras tratadas con diferente relación Arcilla:MAO y diferentes tiempos -----	93
	Figura 4.11 Espectros de FTIR de Sepiolitas tratadas a diferentes tiempos y del MAO -----	95
	Figura 4.12 Curvas de DTGA para muestras de Sepiolita tratadas con diferente relación Arcilla:MAO a 90 min -----	96
	Figura 4.13 Porcentaje en peso del MAO anclado químicamente y el MAO adsorbido Sepiolitas tratadas con diferente relación Arcilla:MAO a 90 min -----	97
	Figura 4.14 Espectros de FTIR de Sepiolitas tratadas con diferente relación Arcilla:MAO -----	98
	Figura 4.15 (a) Espectros de XPS para las muestras S1:2_90 y S2:1_90 con el espectro de referencia (SEP-t) y (b) comparación del estado químico del Al en el MAO y en la Sepiolita tratada -----	98
	Figura 4.16 Microfotografías de SEM de una muestra de Sepiolita sin tratar y de una modificada con el tratamiento S1:2_90 -----	100
	Figura 4.17 Difracción de rayos X para una muestra de Sepiolita tratada (S1:2_90) en correspondencia con su homóloga sin tratar -----	101
	Figura 4.19 Espectros de FTIR de muestras de Sepiolita tratadas con diferentes co-catalizadores y con tratamiento 1:2_90 -----	103
	Figura 4.20 Curvas de DTGA para muestras de Sepiolita tratadas con diferentes co-catalizadores en un tratamiento S1:2_90 -----	104
	Figura 4.21 Curvas de DTGA para muestras de Sepiolitas sometidas a distintos tratamientos previos de secado y posterior anclaje del MAO con un tratamiento S1:2_90 -----	105
	Figura 4.22 Curvas de DTGA para una muestra de Sepiolita sometida a un tratamiento ácido y su homóloga sometida a un tratamiento 1:2_90 de injerto de MAO -----	107
	Figura 4.23 Prototipo del co-catalizador heterogenizado en la superficie de la Sepiolita -----	109
Capítulo 5		
	Figura 5.1 (a) Formación de la especie activa al entrar en contacto el catalizador con el co-catalizador anclado en la arcilla (b) Inicio del proceso de injerto coordinado del monómero en presencia del gas de polimerización (c) Formación de las cadenas macromoleculares desde los	116

distintos sitios activos para la polimerización -----	
Figura 5.2 Dependencia de las propiedades finales del nanocompuesto con los distintos tipos de variables que se presentan durante el proceso de polimerización In Situ -----	119
Figura 5.3 (a) Curvas de DSC (b) Curvas superpuestas de SSA de nanocompuestos de PE, polimerizados con Sepiolita sometidas a distintos tratamientos -----	123
Figura 5.3 Curvas de GPC para el PE puro y sus nanocompuestos: N2PE_2:1 y N2PE_4:1 -----	124
Figura 5.4 Relación entre el tipo de tratamiento que se aplica a la arcilla (cantidad de MAO injertado) y las propiedades estructurales del nanocompuesto que se sintetiza -----	125
Figura 5.5 (a) Valores de módulo específico y (b) Porcentaje de elongación a la ruptura específica para nanocompuestos sintetizados con distintos tratamientos sobre la carga -----	126
Figura 5.6 Relación entre las propiedades morfológicas y la cantidad resultante de arcilla para los nanocompuestos -----	128
Figura 5.7 (a) Curvas de DSC y (b) Curvas superpuestas de SSA para los nanocompuestos de PE polimerizados con distintas cantidades de carga --	131
Figura 5.8 Simulación del desarrollo de la estructura de los nanocompuestos con diferente porcentaje de arcilla, durante la síntesis --	132
Figura 5.9 Curvas de GPC para nanocompuesto de PE polimerizados con distinta cantidad de arcilla -----	133
Figura 5.10 Relación entre la cantidad de arcilla alimentada al reactor y la cantidad de arcilla final presente en el nanocompuesto -----	135
Figura 5.11 Dependencia de (a) Módulo de almacenamiento y (b) Tan δ con la temperatura para las muestras N5PE_2:1 y N2PE_2:1 con respecto al PE homopolímero -----	136
Figura 5.12 Relación del módulo específico con el porcentaje de Sepiolita final para cada nanocompuesto sintetizado a partir de distintas cantidades de nanocarga. Todas las Sepiolitas utilizadas fueron modificadas con el tratamiento 2:1 -----	140
Figura 5.13 Relación del % de elongación a la ruptura con el porcentaje de arcilla incorporada -----	141
Figura 5.14 Curvas esfuerzo-deformación para el PE puro y su nanocompuesto N2PE_2:1 -----	142
Figura 5.15 Microfotografía de MET de la muestra N2PE_2:1 -----	143
Figura 5.16 Microfotografía de MEB de los polvos de la muestra N2PE_2:1 -----	144
Figura 5.17 Distribución de pesos moleculares para dos nanocompuestos polimerizados isotérmicamente a 50 y a 100°C respectivamente y para la muestra N2PE_2:1 -----	148
Figura 5.18 Curvas de SSA para los nanocompuestos polimerizados con distintos perfiles de temperatura y sus análogos puros -----	150
Figura 5.19. Cadenas poliméricas sintetizadas a partir del MAO anclado y a partir del MAO adicional -----	152
Figura 5.20 Distribución de pesos moleculares de las muestras polimerizadas con y sin MAO adicional -----	153
Figura 5.21 Distribución de pesos moleculares de nanocompuestos de PE obtenido con tres sistemas catalíticos diferentes -----	156
Figura 5.22 Estados físicos de los nanocompuestos que se forman en la (a) homo-polimerización y en la (b) co-polimerización -----	162
Figura 5.23 Termogramas de DSC para la (a) fusión y la (b) cristalización de los co-polímeros de hexeno con sus respectivos nanocompuestos, variando la concentración de co-monomero -----	163
Figura 5.24 Porcentaje molar de hexeno final en los co-polímeros y en sus nanocompuestos -----	165
Figura 5.25 Curvas de SSA para nanocompuestos de co-polímeros con distinta concentración de hexeno -----	166
Figura 5.26 Curvas de SSA para co-polímeros puros y sus nanocompuestos con distinta concentración de hexeno -----	167
Figura 5.27 Promedio en peso (c_w) y distribución de las ramificaciones cortas (BDI) de los nanocompuestos con respecto a sus respectivos co-polímeros puros -----	168
Figura 5.28 Curvas de GPC para co-polímeros y sus nanocompuestos con diferentes concentraciones de hexeno -----	169
Figura 5.29 Módulo de Young de los co-polímeros y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de hexeno en el medio de	171

polimerización -----	
Figura 5.30 Porcentaje de elongación a la ruptura de los co-polímeros y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de hexeno en el medio de polimerización -----	172
Figura 5.31 Termogramas de DSC para la (a) fusión y la (b) cristalización de los co-polímeros de hexeno (0.20M) con sus respectivos nanocompuestos, variando la cantidad inicial de Sepiolita alimentada al reactor -----	174
Figura 5.32 Curvas de SSA para nanocompuestos de co-polímeros de PE/hexeno con distinta concentración de Sepiolita -----	175
Figura 5.33 Curvas de GPC para el co-polímeros CoH10PE y sus nanocompuestos con diferentes concentraciones de Sepiolita -----	176
Figura 5.34 Promedio en peso (c_w) y distribución de las ramificaciones cortas (BDI) de los nanocompuestos con respecto a sus respectivos co-polímeros puros -----	177
Figura 5.35 Módulo de Young de los co-polímeros de hexeno y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de Sepiolita en el medio de polimerización -----	177
Figura 5.36 Porcentaje de elongación a la ruptura de los co-polímeros y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de Sepiolita en el medio de polimerización -----	178
Figura 5.37 Variación de las temperaturas picos de fusión para co-polímeros de octeno obtenidos con diferente concentración de co-monómero y sus nanocompuestos obtenidos con distinta cantidad de arcilla inicial alimentada al reactor -----	180
Figura 5.38 Termogramas de DSC para la (a) fusión y la (b) cristalización de los co-polímeros de octeno (0.10M) con sus respectivos nanocompuestos, variando la cantidad inicial de Sepiolita alimentada al reactor -----	180
Figura 5.39 Curvas de SSA para nanocompuestos de co-polímeros de PE/octeno con distinta concentración de Sepiolita -----	182
Figura 5.40 Módulo de Young de los co-polímeros de octeno y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de Sepiolita y diferente concentración de co-monómero en el medio de polimerización --	183
Figura 5.41 Elongación a la ruptura de los co-polímeros de octeno y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de Sepiolita y diferente concentración de co-monómero en el medio de polimerización --	184
Figura 5.42 Representación de los tipos de ramificaciones sobre la cadena principal del polietileno en los co-polímeros sintetizados -----	186
Figura 5.43 Módulo de Young de los co-polímeros y sus nanocompuestos obtenidos con co-monómeros de distintas longitudes de cadena -----	188
Figura 5.43 Porcentaje de elongación a la ruptura de los co-polímeros y sus nanocompuestos obtenidos con co-monómeros de distintas longitudes de cadena -----	188

Capítulo 6

Figura 6.1 Estructura de los catalizadores metalocénicos asociados a la síntesis de cada tipo de PP -----	199
Figura 6.2 Velocidad de consumo del monómero en función del tiempo para la polimerización del etileno y del propeno -----	204
Figura 6.3 Termogramas de DSC para la (a) fusión y la (b) cristalización de los nanocompuestos de iPP obtenidos con diferentes cantidades de Sepiolita inicial -----	207
Figura 6.4 Curvas de GPC para las muestras iPP y N1.5iPP_2:1 y datos de caracterización estructural de ^{13}C -RMN -----	208
Figura 6.5 Esferulitas obtenidas por microfotografías de TEM para (a)N1.5iPP_2:1 y (b)iPP -----	209
Figura 6.6 Microfotografías de TEM a distintas escalas para la muestra N1.5iPP_2:1 -----	210
Figura 6.7 (a) Valores de módulo específico y (b) Porcentaje de elongación a la ruptura específica para nanocompuestos de iPP sintetizados con distintos tratamientos sobre la carga -----	211
Figura 6.8 Esquema que representa el efecto de la saturación de la cantidad de arcilla en el medio de polimerización sobre las propiedades de los PP sintetizados -----	212
Figura 6.9 Relación entre la concentración de arcilla añadida al reactor y cantidad de carga final obtenida en el nanocompuesto -----	213
Figura 6.10 Relación entre (a) el porcentaje de carga final en el nanocompuesto y (b) gramos de iPP producidos y el tiempo de	215

polimerización -----	
Figura 6.11 Curvas de SSA para las muestras de N2iPP obtenidos durante distintos tiempos de polimerización -----	217
Figura 6.12 Curvas de SSA para las muestras de nanocompuestos de iPP con distinta cantidad de co-monómero -----	220
Figura 6.13 Influencia de la cantidad de co-monómero (1), la cantidad de carga (2) y el tipo de ramificación añadida (3) en el proceso de polimerización de co-polímeros de NiPP sobre (a) co-monómero incorporado, (b) la iso-tacticidad (c) temperatura de fusión, (d) cristalinidad y (e) cantidad de arcilla incorporada al co-polímero final -----	222
Figura 6.14 Dependencia del Módulo de Young (1) y del porcentaje de elongación a la ruptura (2) con: (a) cantidad de co-monómero añadido (b) tipo de ramificación y (c) Cantidad de arcilla añadida al reactor -----	225
Figura 6.15 Termogramas de DSC para nanocompuestos de sPP y correspondiente homo-polímero -----	227
Figura 6.16 Curvas de GPC para las muestras sPP y N1sPP con sus datos de caracterización estructural por ¹³ C-RMN -----	228
Figura 6.17 Curvas esfuerzo-deformación para el sPP puro y sus nanocompuestos -----	229
Figura 6.18 Termogramas de DSC para nanocompuestos de co-polímeros de iPP-sPP y su homo-polímero puro -----	232
Figura 6.19 Curvas de GPC para las muestras del co-polímero puro iPP-sPP y su nanocompuesto N1(iPP-sPP) con sus datos de caracterización estructural por ¹³ C-RMN -----	232
Figura 6.20 Endotermas de cristalización obtenidas por DSC para los nanocompuestos: N1.5iPP, N1sPP y N1(iPP-sPP) -----	233
Figura 6.21 Curvas esfuerzo-deformación para el co-polímero en bloque iPP-sPP puro y sus nanocompuestos -----	234
Figura 6.22 Modelo de síntesis de un polipropileno funcionalizado In Situ con dos co-monómeros polares (a) ácido Undecenoico y (b) 1-undecenol -	235
Figura 6.23 Modelo de los procesos de extrusión para obtención de (a) NPE_M y (b) NPE_F -----	240
Figura 6.24 Fotografía de la Sepiolita y de los polímeros obtenidos In Situ -----	241
Figura 6.25 Comparativa del aumento de los módulos con los porcentajes de arcilla en los nanocompuestos obtenidos por distintos métodos -----	245

Si he hecho descubrimientos invaluables ha sido más por tener paciencia que cualquier otro talento.

Isaac Newton (1642-1727) Físico, matemático y astrónomo inglés.

Capítulo 1

Este primer capítulo pretende ser un prólogo que presenta las razones que motivan este trabajo de investigación y muestra una secuencia cronológica de los trabajos de investigación que lo han precedido. De esta manera esta sección viene a responder las preguntas básicas que se hace el lector con respecto al planteamiento de este trabajo: ¿Por qué?, ¿Para qué?, ¿Cómo? y ¿Cuáles son las expectativas? Finalmente, esta sección también servirá como guía de lectura ya que delimita, consecutivamente, los objetivos parciales de cada capítulo, enfocándose en las ideas principales que en ellos se desarrollan.

INTRODUCCIÓN

Contenido.

1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	11
1.2.1 Objetivo general	11
1.2.2 Objetivos específicos	11
1.3 Referencias bibliográficas	13

1.1 INTRODUCCIÓN

La familia de las poliolefinas son materiales que, a pesar de haber sido descubiertos hace más de medio siglo, siguen teniendo una demanda importante porque son los termoplásticos, estructuralmente, más sencillos y más económicos en cuanto a su producción y procesado¹. Además, su síntesis ha ido evolucionando para ir adaptando estos materiales a las necesidades del consumo actual. Los estudios más recientes revelan que la producción de poliolefinas está alrededor de 60 millones de toneladas anuales^{2,3} y las aplicaciones predominantes siguen siendo la industria del empaque, la fabricación de tuberías, materiales aislantes y piezas industriales.

Desde que se descubrió la capacidad aislante del polietileno (1930), éste se ha sintetizado para su comercialización, a través de un método muy convencional basado en la poli-adición de las moléculas de etileno vía radicales libre, utilizando condiciones de alta temperatura y alta presión. Este tipo de PE se sigue comercializando para aplicaciones básicas en la industria del empaque, ya que es un material que tiene buena resistencia química, buena flexibilidad, posee propiedades mecánicas aceptables y más aún, porque es producido por un proceso sencillo de síntesis. Sin embargo, en otras aplicaciones, como en el sector de la automoción, se ha perdido interés

en estos polímeros por no alcanzar ciertas prestaciones mecánicas y por no poseer grupos polares para formar mezclas con otros materiales.

Esto ha motivado que a través del tiempo, el desarrollo de las tecnologías aplicadas a la producción de poliolefinas, se haya orientado a encontrar rutas sintéticas que permitan obtener materiales de estructura y morfología controlada, que a su vez, mejoren sus prestaciones finales. Ya desde los años 60, con la síntesis del polipropileno, Natta y otros investigadores comprendieron que el orden en que se encontraba el grupo sustituyente (-CH₃) del propeno, en la cadena polimérica, era crucial para mejorar notablemente las propiedades de esta poliolefina y que el control de su estructura sólo podía ser posible a través de reacciones catalizadas.

Hasta mediados de los años 70, cuando se liberan las patentes que protegían el uso de los catalizadores Ziegler-Natta (Z-N), no comienza la producción industrial del PP isotáctico y por primera vez las poliolefinas son sintetizadas bajo reacciones de coordinación. Hasta la fecha se han desarrollado 4 generaciones de catalizadores de este tipo, además de los catalizadores basados en cromo, mejor conocidos como los catalizadores Phillips. Todos ellos orientados a mejorar la estéreo-regularidad y el peso molecular de las poliolefinas y sus co-polímeros para distintas aplicaciones.

Casi 20 años después del descubrimiento de los catalizadores Z-N, surge la tecnología basada en catalizadores metalocénicos para la polimerización de oleofinas, especialmente cuando se sintetizó por primera vez el co-catalizador: metilaluminoxano (MAO) por Kaminsky y Sinn en los años 80. La combinación de los catalizadores metalocénicos con este complejo activador ha sido uno de los descubrimientos más notables en la química organometálica⁴ y en el desarrollo de las tecnologías de nuevos materiales poliolefinicos.⁵ La elevada actividad catalítica y la posibilidad de polimerizar de una manera controlada para obtener "polímeros a la medida" que posean una estructura bien definida y con una distribución de pesos moleculares estrecha, representan las principales ventajas de estos sistemas catalíticos frente a las polimerizaciones catalizadas con los tradicionales Ziegler-Natta o catalizadores Phillips. Sin embargo, al igual que con el resto de catalizadores descubiertos, se tuvo que esperar más de 20 años para la liberación de las patentes y para la explotación comercial de las poliolefinas metalocénicas.

Los estudios que se han hecho en el área de los metallocenos revelan que la estructura de estos catalizadores está relacionada directamente con la actividad catalítica, el peso molecular, la microestructura de los oligómeros y la distribución de pesos moleculares del polímero. El diseño del medio de

coordinación de estos catalizadores puede ser capaz de controlar todas estas propiedades en los polímeros, y como consecuencia, permite diseñar a medida los materiales plásticos que se obtienen a partir de ellos. Por estas razones hay un interés comercial muy importante por el uso de catalizadores metalocénicos en la polimerización de olefinas que hace que los esfuerzos en investigación, desde hace casi una década, se orienten al desarrollo de tecnologías que permitan un uso más eficiente de éstos.^{4,6}

A pesar de sus ventajas, los catalizadores metalocénicos al ser sistemas homogéneos, han presentado problemas en aplicaciones industriales sobre todo por los tamaños de partículas de los polímeros que producen y por los residuos de óxidos que dañan los reactores de polimerización. Además, hay un impedimento importante en su comercialización por el alto costo que tiene utilizar grandes cantidades de MAO para aumentar la estabilidad y la actividad del catalizador.

Una manera de solucionar estos problemas ha sido la inmovilización del sistema catalítico a través de un soporte químico ó físico en la superficie de una partícula sólida.^{7,8,9,10} El objetivo principal de la inmovilización es preservar las ventajas de la catálisis homogénea, en términos de su alta actividad y del control de la microestructura y a la vez, promover una morfología adecuada a las partículas del polímero obtenido para prevenir los daños al reactor, previniendo también la formación de impurezas y aumentando la densidad del sistema catalizador.

Adicionalmente, siempre que se deposite correctamente el catalizador en la superficie del soporte, las cantidades de MAO necesarias para polimerizar disminuyen considerablemente en comparación a la síntesis homogénea. Aunado a esto, la inmovilización ha permitido que los catalizadores metalocénicos no sólo sean usados en procesos de polimerización en disolución, sino también en procesos en fase gas y en procesos tipo Slurry, lo que ha abierto nuevas posibilidades de uso en los últimos años.

La bibliografía que referencia el soporte de sistemas metalocénicos es muy amplia y está esencialmente basada en el estudio del tipo de material que se usa como soporte y en el método por el cual se logra anclar el sistema catalizador, buscando, en todos los casos, la estabilidad de la especie catalíticamente activa. Hoy en día las publicaciones en esta área tienen especial interés⁵ ya que la inmovilización de los catalizadores metalocénicos ha incrementado la complejidad de los mismos, añadiendo nuevas variables de estudio.⁷

Desde que se comenzó a usar la tecnología de la inmovilización hasta ahora, los soportes han sido por excelencia de tamaño micrométrico, (óxidos metálicos,^{11,12} arcillas,¹³ etc.) siendo las sílices las más usadas.^{6,14,15,16} Con el paso del tiempo los esfuerzos han estado orientados a encontrar soportes que posean un área superficial grande para maximizar, sobre ellos, la cantidad de sitios activos para la polimerización. Además, en soportes de menor tamaño, el catalizador es relativamente más estable y evita la formación de partículas finas de polímero, que son las responsables del daño que sufren los reactores. Pero lo más importante, es que este tipo de soporte tiene la capacidad de fragmentarse bajo la fuerza hidráulica del polímero sintetizado, con lo cual se consigue una buena dispersión del soporte en el medio.

Basado en esto, muchos autores han trabajado con soportes de tamaño nanométrico, demostrando las bondades que éstos tienen sobre otro tipo de soporte de mayor tamaño, en cuanto al aumento de la actividad en la polimerización de poliolefinas y en el aumento de la incorporación del comonomero en las co-polimerizaciones.¹⁷ Es por esto que desde hace cinco años el estudio de los soportes nanométricos ha ganado especial interés.^{18,19,20,21}

Es oportuno recordar que el uso de soportes en la polimerización, independientemente de su tamaño, no afecta en lo absoluto el procesado del material sintetizado ya que se usa en cantidades tan pequeñas que los residuos que puedan quedar en el polímero final son prácticamente imperceptibles.

Por otra parte, paralelo al desarrollo de los sistemas de polimerización basados en catalizadores metalocénicos soportados, en los últimos años se ha prestado especial atención a la obtención de nanocompuestos poliméricos. Estos materiales están aditivados con partículas inorgánicas con alguna de sus dimensiones en escala nanométrica. La incorporación de las nanopartículas suele estar asociada con una mejora en las propiedades del material (mecánicas, térmicas, de barrera, flamabilidad, resistencia química, etc.²²) en comparación con la matriz polimérica o con aquellos compuestos que poseen cargas con áreas superficiales más pequeñas.²³

Después de la aparición del primer nanocompuesto, desarrollado por Toyota, en los años 90,²⁴ todavía en la actualidad se siguen desarrollando investigaciones tanto académicas como en laboratorios industriales para conseguir explotar el máximo potencial de estos materiales,^{25,26,27} teniendo presente que esto sólo puede ser logrado cuando las nanocargas son dispersadas homogéneamente en la matriz.²⁸

Hasta ahora se han desarrollado tres métodos para la obtención de éstos materiales: La polimerización In Situ,^{26,29,30} la intercalación en fundido^{31,32,33,34} y el mezclado en disolución.^{35,36}

Las investigaciones que se han desarrollado en torno a la obtención de nanocompuestos por disolución, señalan que el proceso ocurre por la mezcla física de una disolución del polímero en un disolvente orgánico en presencia de la nanocarga. La intercalación se produce con la posterior evaporación del disolvente.^{37,38} La principal limitación de esta técnica es que se requiere de una gran cantidad de disolvente orgánico y que la matriz sea fácilmente soluble, por lo que las poliolefinas, al tener problemas de solubilidad a temperatura ambiente, no suelen usarse en la aplicación de este método.

El procedimiento de obtención de nanocompuestos más comúnmente utilizado y más explotado comercialmente es la intercalación en fundido, sin embargo, en muchos casos dependiendo del tipo de carga, del procedimiento experimental y de la matriz utilizada, se obtienen materiales con pobres propiedades mecánicas como resultado de la baja tensión interfacial entre los componentes.³⁹ Además, cuando se cargan materiales con partículas que tienen tamaños menores a 0.1 micras, es difícil lograr su dispersión en la matriz polimérica, a una escala nanométrica a través del uso de los procesos convencionales de mezclado en fundido, porque la tendencia es que estas partículas formen aglomerados.⁴⁰ Las técnicas más comunes que se utilizan en estos casos, para mejorar la compatibilidad entre la carga y la matriz, es la modificación química de la superficie de la carga⁴¹ y/o el uso de agentes compatibilizantes.⁴²

Finalmente, la polimerización In Situ ha buscado intercalar la nanocarga en la matriz polimérica durante su proceso propio de síntesis. Este método supone que la obtención de la matriz y la del nanocompuesto se hacen en una sola etapa, aumentando así la compatibilidad y la dispersión de la carga.^{29,43} La idea de obtener nanocompuestos In situ ha coincidido en el tiempo con las investigaciones que se desarrollan en torno a la inmovilización de catalizadores sobre nanopartículas. (Ver figura 1.1)

Enikolopian y colaboradores⁴⁴ fueron los pioneros en la conocida técnica de cargado durante la polimerización (PFT, de sus siglas en inglés "polymerization filling technique") que consistió en unir químicamente catalizadores de tipo Ziegler-Natta en la superficie ácida de una carga inorgánica. Todo ello, basado en la teoría de inmovilización de catalizadores, con la diferencia de que esta técnica aumenta considerablemente la cantidad

de soporte inorgánico utilizado, para que éste funcione como carga o relleno en el polímero que se sintetiza.

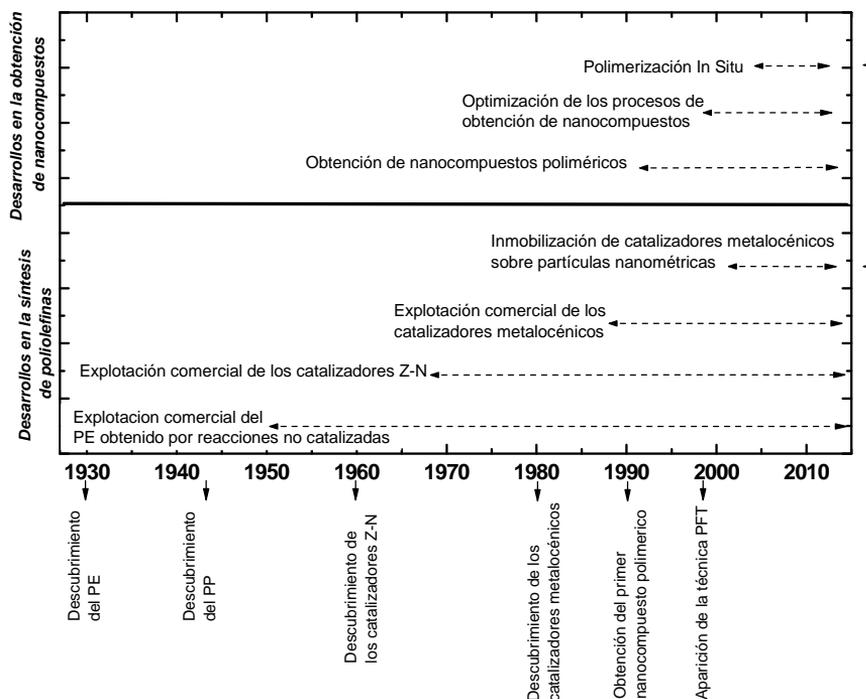


Figura 1.1 Cronología de los desarrollos en el área de catalizadores metalocénicos y en la obtención de nanocompuestos.

Estos primeros esfuerzos sólo lograron obtener polímeros con más de un 95% en peso de carga. En esos momentos no se plantearon las dificultades en cuanto al procesado de estos compuestos por el elevado contenido de material inorgánico. No fue hasta el año 1996, cuando Tudor y colaboradores⁴⁵ iniciaron la polimerización con catalizadores metalocénicos mediante la técnica PFT. Estos investigadores inmovilizaron un catalizador catiónico de zirconio en un silicato laminar, en aquel estudio no se reportó la caracterización del PP obtenido, pero se demostró que a pesar de las posibles reacciones de desactivación que podían sufrir éstos catalizadores durante el soporte, se podía sintetizar un material cargado.

En el año 2000 comenzó a aumentar la cantidad de publicaciones científicas que reportaban resultados de la obtención de compuestos cargados In Situ. Para entonces, la mayoría de los trabajos incorporaron al proceso de polimerización cargas de tamaño micrométrico con distintos tipos de

superficies (Kaolita, Sílica (superficies ácidas), esferas de vidrio, hidróxido de magnesio (superficies básicas), Níquel y Grafito). En la mayoría de los casos sólo se logró demostrar que el método era capaz de formar una fina capa de polímero sobre la superficie de la carga, demostrando la buena compatibilidad que se logra en el nanocompuesto porque el polímero crece desde la superficie del soporte. Sin embargo, la productividad de la reacción fue severamente afectada por el aumento de los hetero-átomos presentes en el material inorgánico, en el medio de reacción, que ocasionan a su vez, la pérdida de actividad catalítica. Por esta razón, también, los porcentajes de cargas en los materiales sintetizados fueron muy elevados (17%-30%).^{11,46,47}

Entre los años 2002 y 2004, en pleno auge de los nanocompuestos, aparecen con más frecuencia trabajos que incorporan Montmorillonita, Hectorita o Bentonita en las polimerizaciones In Situ. Las reacciones se llevan a cabo soportando sobre las nanopartículas el catalizador metalocénico. Aunque se reportan reacciones de polimerización In Situ muy productivas que son capaces de diluir la carga hasta un 8% en peso, en este momento empieza a vislumbrarse uno de los mayores problemas que acarrea este método, ya que los compuestos sintetizados poseen el comportamiento típico de un polietileno de ultra alto peso molecular. La conclusión que se plantean los autores apunta a que el aumento de la arcilla en el medio de polimerización, promueve un aumento indiscriminado de peso molecular de la matriz.^{48,49} Por consiguiente, estos materiales tienen serios problemas de fluidez para su procesado y moldeo.

Más adelante (2006-2008), se empieza a explotar el uso de otras nanocargas para aplicaciones más específicas como: las nanoesferas de vidrio,⁵⁰ carbonato cálcico, los nanotubos^{51,52} y las nanofibras de carbono.⁵⁰ La mayoría de estas cargas necesitan un tratamiento previo (calcinationes para retirar la humedad^{53,54} o tratamientos ácidos^{6,55}), para posteriormente lograr la inmovilización del catalizador en su superficie. Independientemente del tipo de nanocarga que empezó a implantarse en la técnica, persistieron los problemas del aumento de peso molecular o en cualquier caso, se seguían obteniendo polímeros con una elevada cantidad de carga final en su estructura, porque los modificantes añadidos a las nanocargas desactivan al sistema catalítico durante la reacción.

Ya entre el año 2008 y 2009 se publican los primeros trabajos que buscan regular los pesos moleculares obtenidos en la polimerización In Situ.^{48,56,57} La mayoría de ellos concluye que se deben utilizar agentes de transferencia, como el hidrógeno, para promover las reacciones de terminación de las cadenas, y así controlar efectivamente los pesos moleculares.⁵⁸

Además de los problemas de procesado que trae el aumento de peso molecular de los nanocompuestos obtenidos In Situ, la mayoría de estos trabajos reportan una disminución o en cualquier caso, un aumento poco importante del módulo en tracción, a pesar de la excelente dispersión y distribución de la nanocarga en la estructura del polímero sintetizado. Los trabajos de Dubois y colaboradores^{46,47,48} aclaran que los catalizadores metalocénicos producen poliolefinas con altos pesos moleculares y con distribuciones estrechas, esto hace que la arcilla pierda la capacidad para nuclear un sistema que, en si mismo, se encuentra formando una estructura muy ordenada. Se comprende entonces, que el control de pesos moleculares sea de vital importancia para explotar los beneficios, en prestaciones mecánicas, que aporta la carga a la matriz.

Hasta el año 2009 la mayoría de publicaciones reportaban resultados de polimerizaciones In Situ que incorporaban nanocargas laminares. Recientemente, en el año 2010⁵⁹ se publica por primera vez la utilización de una carga de tipo fibrilar (Paligroskita) con el fin de explorar los posibles beneficios que pueda tener, sobre el proceso de polimerización, aumentar el área superficial de la nanocarga. Estos autores reportan un aumento importante en el módulo de Young (20%) con un 5% en peso de carga final así como una pérdida de más del 25% en la cristalinidad de estos materiales.

Finalmente, los trabajos más actuales, que datan del 2011 e incluso del año en curso, siguen apostando por la modificación superficial de las nanopartículas usadas en el proceso de polimerización In Situ, persistiendo aún los problemas asociados al peso molecular.^{60,61}

Por este motivo, el trabajo de investigación que se propone, se basa en encontrar un método alternativo de soporte de la nanocarga y un procedimiento de polimerización que permita explotar de forma más eficiente los beneficios de la polimerización In Situ, tomando en cuenta todas las limitaciones que hasta ahora se han encontrado.

En primer lugar, en cuanto al proceso de inmovilización del sistema catalítico en un soporte nanométrico, se ha elegido el desarrollo en nanocargas de tipo fibrilar. Para ello se empleará la Sepiolita, que debido a la densidad de grupos -OH de su superficie y a su gran área superficial, representa un opción adecuada para maximizar los puntos de anclaje del metaloceno en su superficie, sin el uso de mofidicantes ni tratamientos previos que puedan afectar la actividad en el proceso posterior de polimerización.

Adicionalmente, de las investigaciones publicadas hasta ahora, prácticamente no hay referencia de cuáles son las variables experimentales que afectan el proceso de soporte del catalizador sobre la nanoarcilla. Por este motivo el proceso de inmovilización, que se propone, estará basado en el estudio de la influencia de la temperatura, tiempo de reacción, la cantidad y el tipo de co-catalizador para maximizar el anclaje químico entre la superficie del soporte y el sistema catalítico. A su vez, se estudiará cómo estos parámetros también afectan el proceso de polimerización posterior.

Finalmente, en cuanto a la inmovilización se refiere, se ha considerado, a diferencia de la mayoría de procedimientos de soporte existentes, inmovilizar el co-catalizador, en lugar del catalizador, en la superficie de la Sepiolita. Esta idea surge de la necesidad de reducir las grandes cantidades de MAO que son necesarias y que encarecen considerablemente el proceso, además, el soporte del co-catalizador permite que la arcilla modificada pueda utilizarse con una amplia variedad de catalizadores metolocénicos, aumentando así su versatilidad.

En cuanto al proceso de polimerización posterior al proceso de inmovilización del co-catalizador, el control del peso molecular del nanocompuesto obtenido, así como la productividad de la reacción, serán los objetivos más importantes en el planteamiento de la técnica. En este sentido, la temperatura de polimerización es una variable del proceso que afecta de manera directa la morfología del material y que ha sido muy poco explorada como solución a la problemática existente. Es bien conocido que en las polimerizaciones In Situ no se usan bajas temperaturas de reacción, porque se promueve un sistema muy coordinado de inserción del monómero cuando se usan catalizadores metalocénicos, por lo que se agrava el aumento de los pesos moleculares. Por el contrario, el aumento indiscriminado de la temperatura de reacción conlleva a la pérdida casi total de la coordinación de los metalocénicos y con ello, los pesos moleculares y la viscosidad disminuye considerablemente en la matriz sintetizada, lo que no resulta interesante para el nanocompuesto, por no tener la estabilidad dimensional para evitar que se formen aglomerados de la nanocarga.

Considerando lo anterior, se ha planteado, más que disminuir los pesos moleculares, ampliar su distribución a través de una polimerización no isotérmica. Esto permitirá crear poblaciones de alto peso molecular que confieran al sistema de la viscosidad adecuada y otras secciones de menor tamaño para promover movilidad para el moldeo.

En este sentido, prácticamente no hay referencias de trabajos que se desarrollen en torno al estudio de polimerizaciones de poliolefinas con catalizadores metalocénicos en condiciones no isotérmicas. Además la mayoría de los trabajos que se publican en polimerizaciones isotérmicas, no ofrecen detalles de las consecuencias de las variaciones en temperatura durante la fase inicial, producida por la compresión adiabática durante el llenado del reactor y por el propio carácter exotérmico de la reacción de polimerización cuando se inyecta el catalizador, sobre todo porque se considera que los procesos de activación y desactivación son resultado del gran aumento de temperatura dentro de las partículas polímero/catalizador durante el estado inicial. Por estos motivos, explorar las polimerizaciones no isotérmicas tiene un alto valor científico en muchas áreas de la polimerización de poliolefinas.

Retomando el objetivo de mejorar los pesos moleculares de los nanocompuestos obtenidos In Situ, también se contemplarán otras variables experimentales como el uso de distintos tipos de catalizadores o incluso mezclas de ellos, para obtener nanocompuestos con distribuciones bi-modales de peso molecular. Este objetivo tiene como referencia las recientes investigaciones en el área de la catálisis metalocénica.^{62,63}

Otro objetivo que se contempla es sintetizar nanocompuestos de copolímeros de etileno con olefinas de pequeño tamaño. Como es conocido, los co-monómeros también actúan como agentes de transferencia que pueden controlar, con su inserción, el peso molecular de la cadena polimérica creciente. Sin embargo, otro argumento del por qué sintetizar estos materiales es que la utilización de una fase cauchosa, en la obtención de nanocompuestos en fundido, supone que ésta sea capaz de alojarse en la interfase para mejorar la compatibilidad. En la polimerización In Situ el uso de un co-monómero podría tener el mismo efecto, por este motivo y por la importancia comercial de los polietilenos lineales de baja densidad en el mercado, se estudiarán este tipo de materiales. A continuación se describe la metodología con la que se desarrolla esta investigación, así como el objetivo general y parcial de cada capítulo.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 *Objetivo general*

Con el fin de mejorar los problemas existentes en la obtención de nanocompuestos In Situ, en cuanto a la dispersión de la carga, el control de pesos moleculares de la matriz sintetizada y la complejidad de los procesos de

inmovilización de los catalizadores metalocénicos, el objetivo general de esta investigación ha sido explorar la formación de nanocompuestos In Situ de sistemas Poliolefina-Sepiolita. Los nanocompuestos están basados en la polimerización de olefinas sintetizadas bajo la catálisis metalocénica, utilizando la nanocarga como soporte del co-catalizador de la reacción.

Este estudio propone un método de inmovilización que contempla el aprovechamiento de la densidad de los grupos polares que tiene la superficie de la Sepiolita, para fijar el co-catalizador sin utilizar tratamientos previos de modificación superficial en la nanoarcilla. Además, el consecuente procedimiento de polimerización define a la temperatura de reacción como una variable en el tiempo que proveerá un mecanismo de control de los pesos moleculares de las poliolefinas que se sintetizarán.

El éxito de la tecnología a desarrollar se determinará a través de la evaluación morfológica, térmica y mecánica de los nanocompuestos finalmente obtenidos.

1.2.2 Objetivos específicos

Capítulo 2

Este capítulo pretende ser una sección de referencia para resolver las dudas en cuanto a conceptos teóricos que puedan ser necesarios en la comprensión de este trabajo de investigación.

Capítulo 3

En esta sección se describirán las técnicas experimentales necesarias para la interpretación de los resultados experimentales, así como los protocolos de ensayo y la descripción de todos los reactivos empleados.

Capítulo 4

En este capítulo se expone la metodología implantada en el proceso de inmovilización del co-catalizador metalocénico en la superficie de la Sepiolita. El objetivo que se plantea va orientado a conocer las interacciones entre la arcilla y el co-catalizador durante el pretratamiento que se ha propuesto. Esto permitirá comprender posteriormente el rol que estas interacciones tienen en la técnica de polimerización In Situ aplicada.

Adicionalmente, la bibliografía existente es muy pobre en cuanto a la descripción del proceso de inmovilización de la carga y de las variables

experimentales que intervienen. En la mayoría de los casos, se soporta un catalizador metalocénico específico y se reporta la cantidad de átomos de Zr que logran anclarse en la estructura de la carga, sin que esto pueda relacionarse con la actividad de la reacción, ni con las propiedades finales del nanocompuesto sintetizado. Basado en esto, se propone estudiar cómo afectan las variables experimentales como el tiempo, la temperatura, la cantidad y el tipo de co-catalizador empleado en la inmovilización del mismo en la superficie de la Sepiolita, a través de los grupos -OH superficiales de su estructura, prestando especial atención a la evolución de la estructura de la nanoarcilla durante el mismo.

Capítulo 5

Comprobar las ventajas del proceso de soporte propuesto en el capítulo 4 sobre el proceso de polimerización del polietileno y sus co-polímeros, es el objetivo principal de esta sección. Adicionalmente, en este capítulo se estudia la polimerización no isotérmica como posible mecanismo de control del peso molecular de la matriz sintetizada; asimismo, se introducen nuevas variables experimentales (incorporación de MAO no soportado, cambio de la estructura del catalizador y la co-polimerización con 1-olefinas de distintas longitudes de cadena) que puedan contribuir al control de la estructura de las cadenas hidrocarbonadas para ampliar el abanico de aplicaciones de estos nanocompuestos.

Capítulo 6

Este último capítulo de resultados pretende extrapolar el conocimiento adquirido en la polimerización del etileno a la polimerización del polipropileno y sus co-polímeros. Este estudio presta especial atención a la influencia que ejerce la arcilla en el medio de polimerización sobre la iso-tacticidad de estos materiales. Además, en este capítulo se presenta un apartado que explica cómo, a través de la incorporación de ramificaciones polares, se pueden maximizar las interacciones entre la carga y la matriz.

Finalmente, para concluir la investigación, el proceso de polimerización In Situ que se ha propuesto es sometido a una evaluación final, que compara sus beneficios frente al método convencional de obtención de nanocompuestos en fundido y frente a la posibilidad de sintetizar un concentrado de carga que explore su explotación comercial.

Capítulo 7

Este capítulo servirá para presentar las conclusiones más importantes que se derivan de esta investigación, así como las perspectivas futuras que pueden llegar a plantearse con los resultados obtenidos.

1.3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Galli P., Vecellio G. "Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins" *Progress in Polymer Science* **2001**:26(8):1287.
- ² "Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites" *Polymer* **2004**:45(10):3487
- ³ Wang M. Master of science dissertation. Morphological studies of polyethylene University of Alberta **2006**.
- ⁴ Kaminsky W. "The discovery of metallocene catalysts and their present state of the art" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**:42(16):3911.
- ⁵ Freitas A., Santos J., Meneghetti S., Meneghetti M. "Polymerization of ethylene: Some aspects of metallocene catalyst stabilization under homogeneous and heterogeneous reaction conditions" *Journal of Applied Polymer Science* **2011**:119(5):3051.
- ⁶ Jongsomjit B., Kaewkrajang P., Shiono T., Praserttham P. "Supporting Effects of Silica-Supported Methylaluminoxane (MAO) with Zirconocene Catalyst on Ethylene/1-Olefin Copolymerization Behaviors for Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) Production" *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2004**:43(24):7959.
- ⁷ Xuejing Z., Madri S., Chadwick J., Loos J. "Fragmentation Behavior of Silica-Supported Metallocene/MAO Catalyst in the Early Stages of Olefin Polymerization". *Macromolecules*. **2005**:38(11):4673.
- ⁸ Hlatky G. "Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization" *Chemical Reviews*. **2000**:100(4):1347.
- ⁹ McKenna T., Soares J. "Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments" *Chemical Engineering Science* **2001**:56(13):3931.
- ¹⁰ Duchatea R. "Incompletely Condensed Silsesquioxanes: Versatile Tools in Developing Silica-Supported Olefin Polymerization Catalysts" *Chemical reviews* **2002**:102(10):3525.
- ¹¹ Alexandre M., Martin E., Dubois P., Garcia-Marti M., Jérôme R. "Use of metallocenes in the polymerization-filling technique with production of polyolefin-based composites" *Macromolecular Rapid Communications*. **2000**:21(13):931.
- ¹² Xalter R., Halbach T, Mülhaupt R. "New Polyolefin Nanocomposites and Catalyst Supports Based on Organophilic Boehmites" **2006**:236(1):145.
-

¹³ Aihua H., Limei W., Junxing L., Jinyong D., Han C. "Preparation of exfoliated isotactic polypropylene/alkyl-triphenylphosphonium-modified montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative polymerization" *Polymer* **2006**:47(8):1767.

¹⁴ Galland G., Seferin M., Mauler R., Santos J. "Linear low-density polyethylene synthesis promoted by homogeneous and supported catalysts" *Polymer international* **1999**:48(8):660.

¹⁵ Awudza J., Tait P. "The "comonomer effect" in ethylene/ α -olefin copolymerization using homogeneous and silica-supported Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst systems: Some insights from the kinetics of polymerization, active center studies, and polymerization temperature" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**:46(1):267.

¹⁶ Paredes B., Soares J. "Characterization of Ethylene-1-Hexene Copolymers Made with Supported Metallocene Catalysts: Influence of Support Type" *Macromolecular Symposia* **2007**:257 (1):103.

¹⁷ Bunjerd J., Ekkrachan C., Praserttha L. "mLLDPE/nano-silica composites synthesized via in situ polymerization of ethylene/1-hexene with MAO/metallocene catalyst" *Journal of Materials Science* **2005**:40(8):2043.

¹⁸ Kuo-Tseng L., Yi-Tyng K. "Nanosized silica-supported metallocene/MAO catalyst for propylene polymerization" *Journal of Applied Polymer science* **2006**:101(4):2573.

¹⁹ Kuo-Tseng L., Chi-Lun D., Cheng-Wei K. "Ethylene polymerization over a nano-sized silica supported Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst" *Catalysis Communications* **2007**:8(8)1209.

²⁰ Kuo Tseng L., Fu Sheng K. "Dimethylsilylbis (1-indenyl) zirconium dichloride methylaluminoxane catalyst supported on nanosized silica for propylene polymerization" *Journal of Applied Polymer science* **2008**:107(3):1387.

²¹ Li K., Dai C., Cheng-Yu L. "Synthesis of linear low density polyethylene with a nano-sized silica supported Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst" *Polymer Bulletin* **2010**:64(8):749.

²² García-López D., Gobernado-Mitre I., Merino J., Pastor J. "Effect of amount and functionalization grade of PPgMA compatibilization agent in polypropylene/clay nanocomposites" *Polymer Bulletin* **2007**:59(1):667.

²³ Alexandre M., Dubois P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials" *Materials Science and Engineering*. **2000**:28(1-2):1.

²⁴ Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. "Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids" *Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings* **1990**:171:45.

-
- ²⁵ Xiaochen D., Li W., Guohua J., Tianxu S., Zhenrong Z., Haojie Y., Tao C. "Preparation of nanopolyethylene wire with carbon nanotubes-supported Cp_2ZrCl_2 catalyst" *Journal of Applied Polymer science* **2006**:101(3):1291.
- ²⁶ Heinemann J., Reichert P., Thomann R., Mülhaupt R. "Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates" *Macromolecular Rapid Communications* **1999**:20(8):423.
- ²⁷ Gallego R., García-López D., Merino J., Pastor J. "The effect of montmorillonite and compatibilizer quantities on stiffness and toughness of polyamide nanoblends" *Polymer International* **2009**:59(1):472.
- ²⁸ Alexandre, M., Dubois P., Jerome, Robert J., Garcia M., Sun T., Garces J., Dean M. Kuperman A, **2002** "Polyolefin nanocomposite" The Dow Chemical Company Patente US6465543.
- ²⁹ Wang Q., Zhou ZY., Song LX., Xu H., Wang LJ. "Nanoscopic confinement effects on ethylene polymerization by intercalated silicate with metallocene catalyst" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**:42(1):38.
- ³⁰ Wei LM., Tang T., Huang BT. "Synthesis and characterization of polyethylene/clay-silica nanocomposites: A montmorillonite/silica-hybrid-supported catalyst and in situ polymerization" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**:42(4):941.
- ³¹ Wang K., Chung I., Jang M., Keum J., Song H. "Deformation Behavior of Polyethylene/Silicate Nanocomposites As Studied by Real-Time Wide-Angle X-ray Scattering" *Macromolecules* **2002**:43(14):5529.
- ³² Lee Y., Wang K., Park C., Sain M. "Effects of clay dispersion on the foam morphology of LDPE/clay nanocomposites" *Journal of Applied Polymer science* **2007**:103(4):2129.
- ³³ Truss R., Yeow T. "Effect of exfoliation and dispersion on the yield behavior of melt-compounded polyethylene-montmorillonite nanocomposites" *Journal of Applied Polymer science* **2006**:100(4):3044.
- ³⁴ Shah R., Paul D. "Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites" *Polymer* **2006**:47(11):4075.
- ³⁵ Qiu L., Chen W., Qu B. "Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites" *Polymer* **2006**:47(3):922.
- ³⁶ Song L., Hu Y., Wang S., Chen Z., Fan W. "Study on the solvothermal preparation of polyethylene/organophilic montmorillonite nanocomposites" *Journal of Materials Chemistry* **2002**:12(10):3152.
-

- ³⁷ Jimenez G., Ogata N., Kauai., Ogihara T. "Structure and thermal/mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone)-clay blend" *Journal of Applied Polymer science* **1997**:64(11):2211.
- ³⁸ Ogata N., Kawakage S., Ogihara T. "Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent" *Journal of Applied Polymer science* **1997**:66(4):573.
- ³⁹ A.A. Berlin, S.A. Volfson, N.S. Enikolopian, S.S. Negmatov, "principles of polymer composites" Springer-Verlag, Berlin **1996**.
- ⁴⁰ Rong J., Jing Z., Hong X., Zhang W. "Polyolefin/clay nanocomposites and process for the preparation thereof" China Petrochemical Corporation (Beijing, CN) Patent US 6444742. **2002**
- ⁴¹ García-López D., Fernández J. F., Merino J. C., Santarén J., Pastor J. M. "Effect of organic modification of sepiolite for PA6 Polymer/organoclay Nanocomposites" *Composite Science & Technology* **2010**:70(2):1429.
- ⁴² García-López D., Fernández J. F., Merino J. C., Santarén J., Pastor J. M. "Influence of organic modifier on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites" *Composites Part-B: Engineering*, In Press **2011**.
- ⁴³ Liqiang C., Hyun Y., Joong-Won S., Naresh H., Seong I. "Polyethylene-Montmorillonite Nanocomposites: Preparation, Characterization and Properties" *Macromolecular Symposia* **2007**:260(1):49.
- ⁴⁴ Vikas Mittal "Advances in polyolefins nanocomposites" CRC press. New York **2011**.
- ⁴⁵ Tudor J., Willington L., O'Hare D., Royan B. "Intercalation of catalytically active metal complexes in phyllosilicates and their application as propene polymerisation catalysts" *Chemical Communications* **1996**:2(1):2031.
- ⁴⁶ Michael A., Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jérôme R., Dubois P. "Preparation and Properties of Layered Silicate Nanocomposites Based on Ethylene Vinyl Acetate Copolymers" *Macromolecular rapid communication* **2001**:22(8):643.
- ⁴⁷ Michael A., Pluta M., Dubois P., Jérôme R. "Metallocene Catalyzed Polymerization of Ethylene in the Presence of Graphite, 1. Synthesis and Characterization of the Composites" *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**:202(11):2239.
- ⁴⁸ Dubois P., Alexandre M., Sun T., Garces J., Jérôme R. "Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties" *Polymer*. **2002**:43(8):2123.
-

-
- ⁴⁹ Michael A., Dubois P., Jerome R., Garcia-marti M., Sun T., Garces J., Millar D., Kuperman A. "Polyolefin nanocomposites" United States The Dow Chemical Company Patent 6465543 **2002**.
- ⁵⁰ Kaminsky W., Funck A., Wiemann K. "Nanocomposites by In Situ Polymerization of Olefins with Metallocene Catalysts" *Macromolecular Symposia* **2006**:239(1):1.
- ⁵¹ Bonduel D., Mainil M., Alexandre M., Monteverde F., Dubois P. "Supported coordination polymerization: a unique way to potent polyolefin carbon nanotube nanocomposites" *Chemical Communications* **2005**:6(1):781.
- ⁵² Kaminsky W., Funck A. "In Situ Polymerization of Olefins with Nanoparticles by Metallocene-Catalysis". *Macromolecular Symposia* **2007**:260(1):1.
- ⁵³ Lee J.L., Zeng C. "Clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization" United States The Ohio State University Patent US7129287. **2006**.
- ⁵⁴ Scott S., Peoples B., Rojas R., Tanna A., Shimizu F. "Method for forming exfoliated clay-polyolefin nanocomposites" United States The Regents of the University of California Patent US 7776943. **2010**.
- ⁵⁵ Halbach T., Mülhaupt R. "Boehmite-based polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization" *Polymer*. **2008**:49(4)867.
- ⁵⁶ Nikkhah S., Ramazani S., Baniasadi H., Tavakolzadeh F. "Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new In Situ Ziegler-Natta catalyst" *Materials and Desing*. **2009**:30(7):2309.
- ⁵⁷ Zapata P., Quijada R., Covarrubias C., Moncada E., Retuert J. "Catalytic activity during the preparation of PE/clay nanocomposites by In Situ polymerization with metallocene catalysts" *Journal of Applied Polymer Science*. **2009**:113(4):2368.
- ⁵⁸ Halbach T., Thomann Y., Mülhaupt R. "Boehmite nanorod-reinforced-polyethylenes and ethylene/1-octene thermoplastic elastomer nanocomposites prepared by In Situ olefin polymerization and melt compounding" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**:46(8):2755.
- ⁵⁹ Li W., Adams A., Wang J., Blümich B., Yang Y. "Polyethylene/palygorskite nanocomposites: Preparation by In Situ polymerization and their characterization" *Polymer*. **2010**:51(21):4686.
- ⁶⁰ Maneshi A., Soares J. and Simon L. "Polyethylene/Clay Nanocomposites Made with Metallocenes Supported on Different Organoclays" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2011**:212(3):216.
-

⁶¹ Ying-Juan H., Ya-Wei Q., Jin-Yong D., Xutao Z., Xuteng H. "PE/OMMT nanocomposites prepared by In Situ polymerization approach: Effects of OMMT-intercalated catalysts and silicate modifications" *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**:123(5):3106.

⁶² Moreno J., Grieken R., Carrero A., Paredes B. "Development of novel chromium oxide/metallocene hybrid catalysts for bimodal polyethylene" *Polymer* **2011**:52(1):1981.

⁶³ Kazuhiro Y., Yoshiyuki I., Kazuya S. "Preparation of bimodal HDPEs with metallocene on Cr-montmorillonite support " *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**:48(17):3722.

El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra.

Claude Bernard (1813-1878) Filósofo francés.

Capítulo 2

Se conoce desde 1955 que los compuestos metalocénicos son capaces de polimerizar olefinas a bajas presiones. Hasta mediados de los años 80 se descubrió el compuesto que aumentaba eficazmente la actividad de estos complejos. Muchos años de investigación se han dedicado a mejorar este conjunto para sintetizar polímeros de estructuras controladas y para hacer procesos industrialmente factibles. Simultáneamente, el auge de la tecnología de los nanocompuestos poliméricos y los problemas que se han presentado en su obtención en fundido, ha llevado a converger ambas ramas del conocimiento para llegar a la obtención de Nanocompuestos In Situ con catalizadores metalocénicos. Este capítulo pretende sentar las bases necesarias para el desarrollo de esta investigación.

POLIMERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE OLEFINAS METALOCÉNICAS: Estado del arte

Contenido.

2.1 Poliolefinas	21
2.1.1 Aspecto generales	23
Poliétileno	23
Polipropileno	25
2.1.2 Síntesis	27
Procesos de alta presión	28
Proceso en fase gas	28
Proceso en suspensión	28
Proceso en masa	29
2.2 Catalizadores metalocénicos	29
Catalizadores homogéneos	29
Catalizadores heterogéneos	29
2.2.1 Catalizadores metalocénicos	30
2.2.2 Metilaluminoxano (MAO)	32
2.2.3 Mecanismo de polimerización	34
2.2.4 Ventajas del uso de catalizadores metalocénicos	36
2.3 Heterogeneización de catalizadores	38
2.3.1 Métodos de heterogeneización	40
2.4 Nanocompuestos	44
2.4.1 Métodos de obtención	45
Intercalación en disolución	45
Intercalación en fundido	45
Polimerización In Situ	45
2.4.2 Silicatos utilizados en la preparación de nanocompuestos	45
Sepiolita	46
2.5 Referencias bibliográficas	48

2.1 POLIOLEFINAS

Las poliolefinas son todos aquellos polímeros procedentes del proceso de polimerización de una olefina o alqueno. El polipropileno (PP) y el Polietileno (PE) son polímeros termoplásticos semicristalinos que pertenecen a este

grupo. Dado que son polímeros lineales que poseen pocas insaturaciones, poseen una gran regularidad estructural que confiere en estado sólido, una disposición espacial ordenada de su estructura.

Son los principales miembros del grupo de los commodities o resinas de uso general, y constituyen las resinas termoplásticas de mayor consumo y utilización. Su consumo se mantiene en incremento, y es superior al de las otras resinas termoplásticas (en conjunto). Este interés comercial es causado por:

- ◇ Bajo costo relativo de producción: efectivo proceso de polimerización y bajo precio del monómero.
- ◇ Buenas propiedades mecánicas (módulos de Young, flexibilidad, ductilidad, elongación a la ruptura), ópticas, de barrera, buena resistencia al sellado, resistencia química a disolventes acuosos, resistencia a la oxidación, excelentes propiedades eléctricas, baja solubilidad a bajas temperaturas, baja toxicidad y facilidad de procesado.
- ◇ El polímero puede ser modificado para un gran número de aplicaciones: se puede realizar co-polimerización, cambios en la orientación de las cadenas poliméricas, variación de propiedades reológicas en fundido, etc.

Según la asociación europea de polímeros,¹ para el 2009 el consumo de poliolefinas en Europa fue de 49.5 millones de toneladas. La demanda crece a nivel español y nivel mundial con los años. En la figura 2.1 se presentan las diversas aplicaciones de estos polímeros, siendo la industria del envase, la de mayor consumo ya que concentra la producción de la mayoría de los grados de PE y PP.

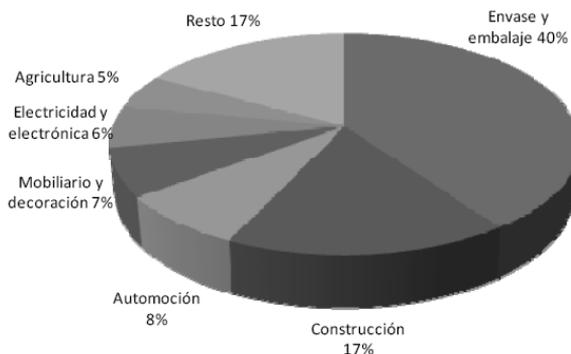


Figura 2.1 Consumo de poliolefinas por sectores en el año 2009. (Centro Español del plástico).²

2.1.1 Aspectos generales

Polietileno (PE)

Es posiblemente el polímero con la estructura química más simple. Se representa con la unidad repetitiva $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$. Por su alta producción mundial (60 millones de toneladas anuales aproximadamente) es también el termoplástico más económico.

Existen diversos tipos o variedades de PE según sus características moleculares (estructura de la cadena), cuya denominación o clasificación se ha realizado comercialmente para fines prácticos. Esta clasificación se ha hecho en términos de la densidad alcanzada por la resina. La característica estructural esencial que determina la densidad final del PE se centra en la presencia o no de ramificaciones cortas y/o largas de cadena, siendo importante considerar:

- ◇ Contenido de ramificaciones.
- ◇ Tipo de ramificaciones, en particular ramificaciones cortas, que puede variar de metílicas a hexílicas (C_1 - C_6) por la co-polimerización con α -olefinas.
- ◇ Distribución de ramificaciones en la cadena.
- ◇ Co-polimerización con otros tipo de monómeros vinílicos diferentes a α -olefinas (ej. vinil-acetato).
- ◇ El peso molecular (y su distribución).³

Tipos de PE

Polietilenos de alta densidad (PEAD):

Poseen estructuras lineales (homopolímeros) o con un reducido contenido de ramificaciones cortas y de tamaño constante (co-polímeros de etileno/ α -olefinas). Su estructura le permite tener un porcentaje muy alto de cristalinidad, a su vez un módulo de Young elevado y poca deformación a la ruptura.

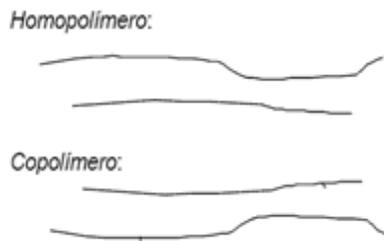


Figura 2.2 Estructura del PEAD.³

Polietilenos de baja densidad (PEBD):

Son homopolímero con un contenido moderado de ramificaciones largas y cortas (no hay control directo sobre el tamaño y el contenido de ramificaciones), consecuentemente posee baja resistencia mecánica y alta elongación a la ruptura.



Figura 2.3 Estructura del PEBD.³

Polietilenos lineales de baja densidad (PELBD):

Copolímero de etileno/ α -olefinas, por lo que posee ramificaciones cortas y de tamaño constante. Fueron los primeros sintetizados vía catalizadores Ziegler-Natta y tienden a tener una distribución bimodal de ramificaciones y de pesos moleculares, esperándose que las fracciones más lineales sean las de mayor peso molecular.

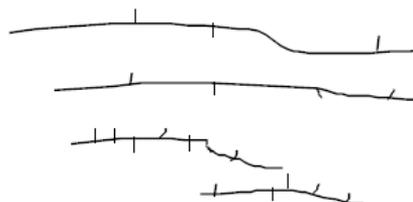


Figura 2.4 Estructura del PELBD.³

Polietilenos de media y ultra baja densidad (PEMBD, PEUBD) tipo Ziegler-Natta (Z-N):

Copolímero o terpolímero de etileno/ α -olefinas, presentan un alto contenido y una distribución ancha y multimodal de ramificaciones cortas.

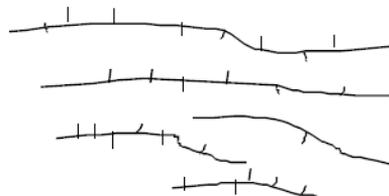


Figura 2.5 Estructura de PEMBD.³

Polietilenos metalocénicos (mPE):

Homopolímeros ó co-polímeros de α -olefinas, tienden a una polidispersidad estrecha. Los metalocénicos permiten inducir y controlar la formación de ramificaciones largas. Los polietilenos lineales de baja densidad metalocénicos (mPELBD) pueden presentar un leve contenido de ramificaciones largas y distribución homogénea de ramificaciones cortas.

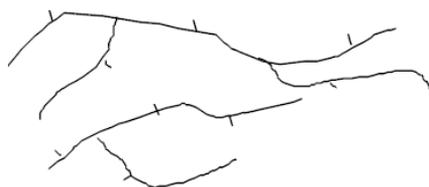


Figura 2.6 Estructura de PE metalocénicos.³

Polipropileno (PP)

El PP al poseer una cadena macromolecular hidrocarbonada y una estructura esencialmente lineal, llega a tener propiedades similares a los polietilenos convencionales en cuanto al comportamiento frente a solventes, propiedades eléctricas, etc.; sin embargo, la presencia del grupo metilo sustituyente, genera diferencias importantes en otras propiedades. Los carbonos terciarios actúan como un elemento rigidizante de la cadena, lo que promueve baja resistencia al impacto a bajas temperaturas (T_g entre -5 a 5°C) y la vez estos grupos hacen al PP más sensible a la degradación termo-oxidativa, por lo que el uso de un antioxidante, es un aditivo de rigor en el PP.

Si un polipropileno posee alta estereoregularidad (isotáctico, ver Fig. 2.7), la temperatura de fusión aumenta aproximadamente 30°C respecto a la de un PEAD, ubicándose en torno a 150 - 165°C (típicamente 160 - 163°C), además de poseer una cristalinidad mayor al 80% . Si el sustituyente interfiere con la regularidad estructural (atáctico ver Fig. 2.7), se promoverá una depresión de la temperatura de fusión, pudiéndose llegar a suprimir la capacidad de cristalizar del polímero, por esto, los PP atácticos no son de interés comercial. Esto demuestra que las propiedades finales de estas poliolefinas están regidas por su estereoregularidad, es decir, por la conformación que el sustituyente adopta en la estructura final del polímero. En este sentido se han desarrollado principalmente tres grupos de PP de interés comercial, que en orden de importancia son:

- ◇ PP isotáctico (iPP): Generalmente hace referencia a los PP homopolímeros comerciales, con alta cristalinidad y elevados puntos de fusión debido a su alta estereoregularidad. La mayoría de estos son sintetizados con catalizadores Ziegler-Natta.
 - ◇ PP copolímero en bloque o de alto impacto (secuenciales): Presentan una fase dispersa de un caucho etileno-propileno, entre ellos esta el EPDM y el EPR.
 - ◇ Co-polímeros al azar de PP: Es un copolímero obtenido de la Copolimerización con otras olefinas. El interés por los co-polímeros de PP es mejorar la resistencia al impacto a bajas temperaturas, sin por ello perder la rigidez, resistencia mecánica y capacidad de cristalización del iPP homopolímero.
-

Otras poliolefinas basadas en propileno son el polipropileno sindiotáctico (sPP) y más recientemente, pero no de interés comercial aún, homopolímeros de tipo hemi-isotáctico y estereobloque. (ver figura 2.7)

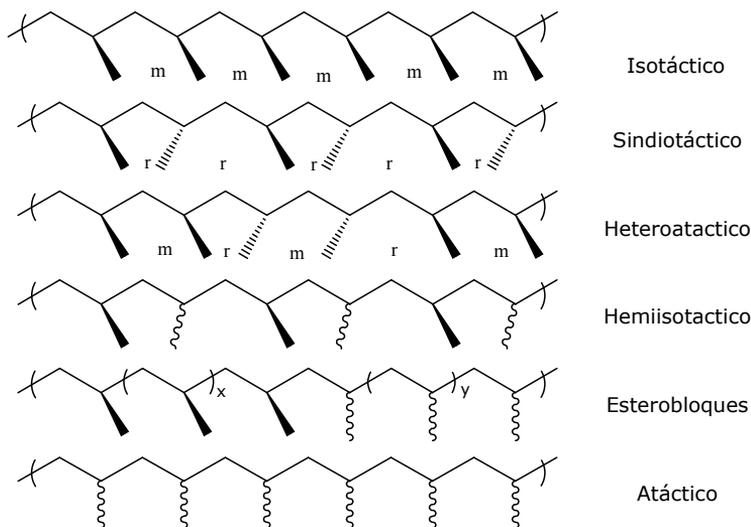


Figura 2.7 Tacticidades del polipropileno.

El continuo desarrollo de los procesos de polimerización de polipropileno han perseguido dos objetivos importantes:

- ◇ Procurar la producción de PP con un mayor grado de isotacticidad y mayor conversión a iPP, es decir, la reducción del contenido de aPP en los reactores.
- ◇ Reducir la tendencia a la obtención de una ancha distribución de pesos moleculares, que en el PP no aporta los mismos beneficios que en el caso del PE.

Para lograr ambos objetivos existen comercialmente PP grados metalocénicos que van desde PP con alta isotacticidad (con temperatura de fusión de 170°C), PP con una distribución bimodal de pesos moleculares (obtenidos por la mezcla de catalizadores) hasta co-polímeros en bloque que alternan secciones estereoregulares.

2.1.2 Síntesis

La fuente principal de la obtención de los monómeros que se requieren en la polimerización de las olefinas es el gas natural que se obtiene a altas temperaturas, seguido del craqueo del etano y del propano. Otro proceso común es el craqueo de fracciones de gasolina obtenidas en la primera destilación del petróleo. Hoy en día las exigencias medio ambientales han llevado a la investigación a encontrar monómeros naturales a través de la oxidación de alcoholes (Bioetanol),⁴ pero son desarrollos muy recientes con muy poca aplicación comercial.

Las variables que envuelven una reacción general de síntesis de una poliolefina se muestra en la figura 2.8. Las variables principales que se controlan en la síntesis contemplan las condiciones en las que opera el reactor:

- ◇ Presión,
- ◇ Temperatura,
- ◇ Medio de reacción: disolución (uso adecuado de un disolvente), dispersión, suspensión, fase gas, etc.
- ◇ Uso ó no de catalizadores y el tipo:

Sí es una reacción catalizada; debe tomarse en cuenta condiciones en la que los catalizadores operan eficientemente (Ej. atmósfera inerte). Si la reacción va vía radicales libres a altas presiones, se debe considerar el uso de un iniciador eficiente.

- ◇ Incorporación de un co-monómero, tomándose en cuenta el tipo de co-monómero, contenido adicionado al reactor y el tipo de distribución del co-monómero que se requiere, los más empleados son: propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno.³



Figura 2.8 Elementos necesarios para una reacción de síntesis de la polimerización de poliolefinas.

Tabla 2.1 Principales diferencias entre los procesos de síntesis de poliolefinas.

Proceso	Descripción	Medio de reacción	Presión	Temperatura	Catalizador	Proceso
Reacciones Catalizadas	Reacciones coordinadas. Síntesis con adición electrofílica.	Compuestos orgánicos con atmósfera inerte para la eliminación de O ₂ , CO ₂ , CO, sulfuros, acetileno, etc., que inhiben la efectividad del catalizador.	Baja (0-20 bares)	Entre 0-300 °C	Compuestos basados en elementos de transición: Ziegler-Natta, Metalocénicos y Óxidos de cromo.	Suspensión En fase gas En solución A alta presión modificada.
Altas Presiones	Proceso muy exotérmico. Vía radicales libres.	Se necesita la incorporación de un agente de transferencia o distribuidor del iniciador, generalmente se usa hidrógeno.	De 100 a 300 MPa.	Entre 250-300°C	Los iniciadores son en general: Oxígeno, peróxidos y compuestos Azo.	No requiere solvente, el etileno está en forma de un fluido supercrítico.

En la tabla 2.1 se muestran las principales diferencias de los procesos de polimerización. Estos procesos son exotérmicos y son diseñados en función de la estructura de la poliolefina que se quiere obtener.

Las tecnologías clásicas utilizadas en la polimerización son:

- ◇ **Procesos a alta presión:** son utilizados dos tipos de reactores comerciales. Autoclave o reactores tubulares, donde se polimeriza etileno y co-polímeros de etileno/ α -olefinas a alta presión y temperatura. La empresa más importante que utiliza este proceso es *ICI* quienes utilizan catalizadores del tipo peróxidos.
- ◇ **Procesos en fase gas:** se obtienen co-polímeros de etileno y propileno. Se utilizan reactores de lecho fluidizado, el uso de catalizadores soportados es de gran importancia. *Union Carbide, Amoco, BASF y BP* destacan como empresas que utilizan este proceso.
- ◇ **Proceso en suspensión:** Se utilizan en reactores de tanque agitado utilizando disolventes orgánicos. Las empresas más importantes que utilizan el proceso en suspensión son *Phillips Petroleum, Hoeschst y Mitsubishi*.

- ◇ **Procesos en masa:** este proceso se lleva a cabo en un reactor tubular y con el monómero en estado líquido. El proceso es usado por *Montell*.

Los catalizadores metalocénicos suelen usarse en procesos en disolución, en los cuales se utilizan reactores agitados, en condiciones de presión y temperaturas bajas; en suspensión y en fase gas. En estos dos últimos es necesario hacer el soporte del catalizador. La mayoría de patentes y explotaciones comerciales de estas tecnologías están en manos de *Exxon*, *Unipol* y *Hoeschst*.

2.2 CATALIZADORES METALOCÉNICOS

Gran parte de la producción mundial de poliolefinas se obtiene empleando compuestos de naturaleza organometálica como catalizadores. Estos catalizadores se clasifican en función de la cantidad de centros activos que poseen para polimerizar (múltiple o único centro activo) y por su naturaleza física (catálisis homogénea y heterogénea). Para definir apropiadamente un catalizador metalocénicos es importante profundizar en estos conceptos:

Catálisis Homogénea

En este tipo de reacciones, todos los reactivos y productos en la reacción química, incluido el catalizador, se encuentran en la misma fase, que por lo general suele ser líquida. En este caso, al no existir etapas físicas de transporte que den lugar a gradientes de concentración y/o temperatura, y ser idénticos todos sus centros activos, el mecanismo de la reacción es sencillo y la eficacia y selectividad del catalizador son altas. Sin embargo, la recuperación del catalizador es difícil y conlleva grandes costes de operación, en especial cuando el precio del metal es elevado.

Catálisis Heterogénea

En este caso, el catalizador se presenta en una fase distinta a los reactivos y productos, además es insoluble, por lo que su recuperación es sencilla. La resistencia térmica de estos catalizadores es muy alta por lo que las reacciones químicas pueden llevarse a cabo a las máximas temperaturas que permite el equilibrio químico. Esta ventaja permite que la industria haga un uso generalizado de este tipo de catalizadores. Sin embargo, la catálisis heterogénea y su mecanismo son fenómenos complejos en los que se observan distintas constantes de velocidad según la posición del centro activo. Por este motivo, al principio las selectividades eran bajas, sin embargo, se

han mejorado con técnicas superficiales que aumentan la actividad del catalizador. Hoy en día existe todo un campo de investigación en la heterogenización o soporte de los catalizadores.

2.2.1 Catalizadores metalocénicos

Basado en lo anterior, un catalizador metaloceno se define como un catalizador homogéneo de un único centro activo. Estos catalizadores están compuestos por moléculas discretas que tienen dos ligandos cíclicos unidos a un centro metálico. Los sistemas catalíticos basados en los metalocenos consisten generalmente en compuestos de metales de transición del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) activados por un co-catalizador organometálico.⁵ El metal de transición se encuentra unido a dos ligandos η^5 ciclopentadienilo y dos ligandos X, Y (Figura 2.9). Los ligandos tipo ciclopentadienilo más comunes son el propio ciclopentadienilo (Cp ó $C_5H_5^-$), el pentametilciclopentadienilo (Cp* ó $Me_5C_5^-$), el indenilo (Ind ó $C_9H_7^-$) y el fluorenilo (Flu ó $C_{13}H_9^-$).

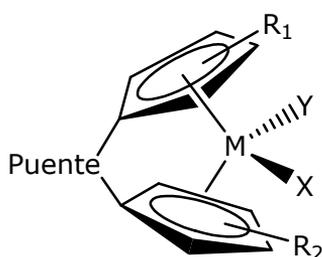


Figura 2.9 Estructura de un catalizador metalocénico, donde M=Ti, Zr, Hf; Puente= R_2C , R_2Si , CH_2CH_2 , etc; X, Y= Halógenos, R, H; R_1 y R_2 = Sustituyentes.

Los ligandos tipo ciclopentadienilo pueden tener sustituyentes, tales como alquilos, arilos o grupos sililos. Estos sustituyentes en los anillos, no sólo cambian el tamaño y la forma de los ligandos, sino también las distancias de enlace Cp-M-Cp y los ángulos. El metaloceno que presenta un puente entre los dos anillos recibe el nombre de *ansa*-metaloceno. Existe una gran variedad de puentes como CMe_2 , $SiMe_2$ y C_2H_4 . Por otro lado, los sustituyentes X e Y pueden ser halógenos, alquilos, hidruros o alcóxidos, generalmente.

La variación de los ligandos aromáticos, del puente y del metal, modifican su actividad catalítica y las posteriores propiedades de los polímeros obtenidos, lo que produce una gran cantidad de parámetros de control en las reacciones de polimerización en términos de estereoespecificidad (cuando se

usan olefinas proquirales tales como propileno), de longitud de cadena y de generación de co-polímeros.

Tras numerosas investigaciones, se ha establecido una relación entre la simetría de los complejos catalizadores y la tacticidad de los polímeros obtenidos.⁶ Los catalizadores metalocénicos presentan cinco simetrías principales que se representan en la figura 2.10.

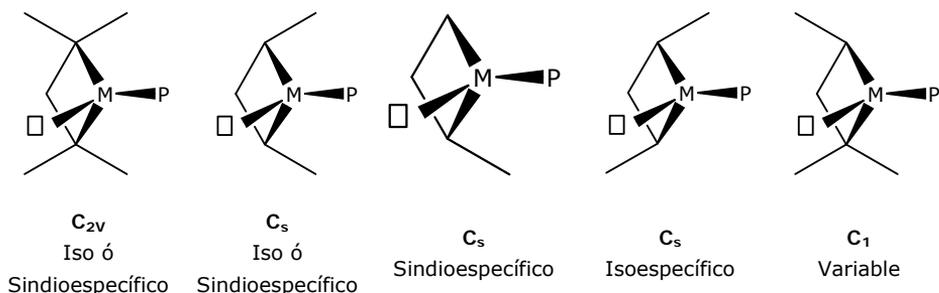


Figura 2.10 Simetría estructural de los catalizadores metalocénicos, asociada a la estereoregularidad de la poliolefina sintetizada.

El primer metaloceno fue descubierto en 1951 en la forma de un ferroceno:^{7,8} $Fe(Cp)_2$ (ver Fig.2.11a). La estructura de sándwich del ferroceno fue formulada en 1952 por Wilkinson y Woodward⁹ y tras este descubrimiento fueron sintetizados un gran número de otros metalocenos.¹⁰ El titanoceno dicloruro (ver Fig. 2.11b) fue el primer metaloceno activo en la polimerización de olefinas.¹¹

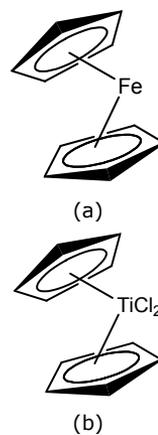


Figura 2.11 (a) Ferroceno $Fe(Cp)_2$ (b) Titanoceno dicloruro.

Estos catalizadores por sí mismos no son especies activas para polimerizar, es necesario un co-catalizador para activarlos. En general se usan el Metilaluminoxano (MAO) o compuestos borados.¹² Estos sistemas (metaloceno/co-catalizador) son capaces de mejorar las actividades de los clásicos catalizadores Ziegler-Natta, consiguiendo interesantes propiedades en los polímeros obtenidos. Hoy los catalizadores metalocénicos activados con MAO son un tema de extensa investigación.

2.2.2 Co-catalizador (MAO)

Los primeros estudios realizados en los sistemas catalíticos del tipo $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$,¹³ mostraron que en presencia de agua, la capacidad de polimerización del etileno aumentaba. En 1980, Kaminsky y Sinn¹⁴ verificaron que tras la adición de agua al sistema: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlMe}_3$ se obtenía un gran aumento de las actividades de polimerización de etileno, descubriendo que estos fenómenos estaban causados por la formación de metilaluminoxano como un producto de hidrólisis controlada del TMA. (Figura 2.12).



Figura 2.12 Síntesis del MAO.

El metilaluminoxano es un oligómero soluble en tolueno que consta de unidades del tipo: $(\text{MeAlO})_n$ con $(n=5-20)$ y un rango de pesos moleculares entre 800 y 1500 g/mol. A pesar de los intensos estudios experimentales,^{15,16} teóricos^{17,18} y estudios combinados¹⁹ el MAO sigue siendo una incógnita. La presencia de múltiples equilibrios entre los diferentes oligómeros de su estructura, junto con la fuerte interacción con el TMA, ha impedido su caracterización estructural.

La función principal del MAO es metilar el complejo diclorado del metaloceno y luego extraer un anión metilo para formar el complejo metaloceno mono-metilado. El monometil producido es considerado como la especie catalíticamente activa en la polimerización.^{20,21} (Fig.2.13)

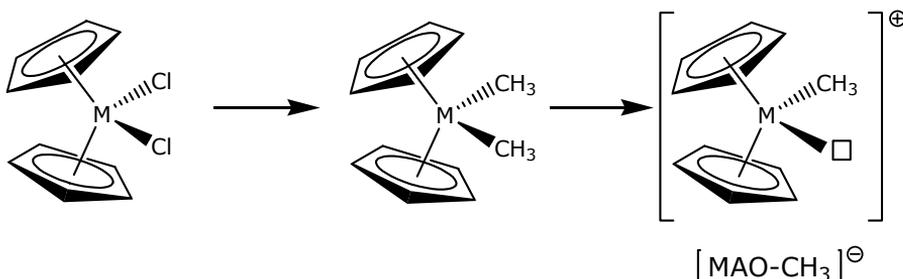


Figura 2.13 Reacción de activación del catalizador metalocénico con MAO.

Para la activación de las especies metalocénicas es necesario que éstas reaccionen con las especies que funcionan como ácidos de Lewis en el MAO.²⁶ En las disoluciones de MAO hay especies de excepcional acidez, pero la acidez de los distintos centros de aluminio en todas las estructuras posibles de este co-catalizador, no es igual. Por este motivo se precisa de una gran cantidad de MAO para obtener la especie activa de la polimerización, asegurando así, que la concentración de especies activas en disolución sea equivalente a la concentración del metaloceno.²² La explicación definitiva de los excesos de MAO necesarios para inducir una actividad catalítica en la polimerización de α -olefinas todavía no tiene una respuesta precisa. Lo que se sabe con certeza es que, por ejemplo, el catalizador Cp_2ZrCl_2 no polimeriza si la relación Al:Zr no es de 200:1 ó mayor.^{23, 24}

Las funciones específicas del co-catalizador en la reacción de polimerización, paso a paso, son las siguientes: (en el orden en que se presentan en la figura 2.14)

- ◇ Alquilar el derivado metaloceno dicloruro. Estas reacciones de metilación tienen lugar antes de la ionización y han sido estudiadas por espectroscopia UV-Vis²⁵ y ¹³C-RMN.²³ Estos estudios han sugerido que la formación de las especies mono-metiladas tienen lugar a unas relaciones Al/Zr entre 10-20.
 - ◇ Abstractar el grupo cloruro restante para dar lugar a la formación de la especie catiónica, creando de esta forma un hueco de coordinación en torno al centro metálico.²⁴ La abstracción del anión Cl^- y/ó Me^- del zirconoceno da lugar probablemente a especies $[\text{AlMe}_3\text{Cl}]^-$ ó $[\text{AlMe}_4]^-$ con el TMA presente en el MAO, el cual desplazará la carga negativa sobre el MAO.²⁵
 - ◇ Formación de un anión químicamente estable que, a su vez, posee una capacidad de coordinación lo suficientemente baja como para que no pueda competir con la α -olefina para ocupar el hueco de coordinación que le queda a la especie activa.
 - ◇ El MAO debe ser capaz de reactivar la especie desactivada.
 - ◇ Neutralizar las impurezas que pudieran existir en el medio de reacción.
-

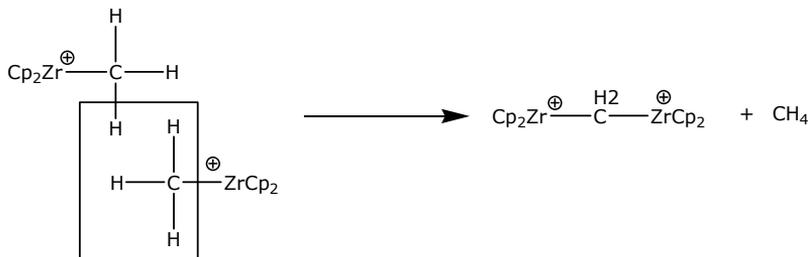
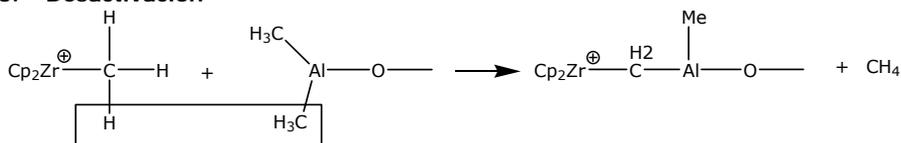
1. Metilación



2. Ionización



3. Desactivación



4. Reactivación

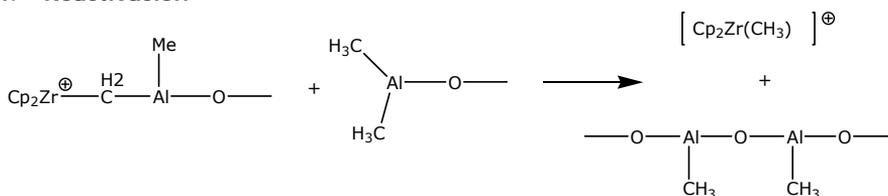


Figura 2.14 Reacciones entre el MAO y un metaloceno del grupo 4.

2.2.3 Mecanismo de polimerización

La relevancia de los procesos de polimerización de olefinas vía catalizadores metalocénicos ha llevado a un extenso estudio de estas reacciones y sus mecanismos. Estos mecanismos tienen un especial interés tanto académico como industrial por su influencia no sólo en la producción de las poliolefinas, sino también en sus propiedades estructurales. Así por ejemplo, es de especial interés el estudio de las etapas de propagación y terminación porque van a determinar el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares, y en el caso de co-polimerización, van a influir en el contenido de co-monómero y en su distribución en el polímero sintetizado.

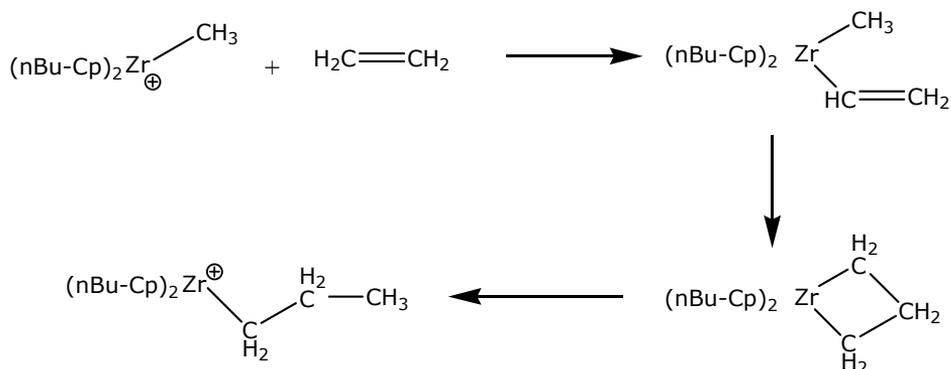


Figura 2.15 Mecanismo de polimerización por inserción directa en reacciones catalizadas por zircocenos.

Se han propuesto distintos mecanismos de reacción para explicar la polimerización de olefinas catalizada por metales de transición del grupo 4. El modelo más aceptado es el de inserción directa propuesto por Cossee.^{26,27,28} Este modelo explica que el mecanismo se da en dos pasos: un primer paso dado por la coordinación electrofílica de la α -olefina al complejo cationico no saturado de forma coordinada y un paso de inserción del monómero en el enlace metalalquilo para extender la cadena del polímero. Ver Fig. 2.15.

El mecanismo de Cossee ha propuesto que la especie activa en la polimerización de α -olefinas con zircocenos es un complejo alquilo altamente electrófilo con una vacante de coordinación libre capaz de coordinar una molécula entrante de α -olefina como ligando. El monómero coordinado se inserta en la cadena de polímero en una reacción concertada: el grupo alquilo (cadena de polímero) emigra al átomo de carbono 2 del monómero, mientras que el átomo de carbono 1 del monómero se une al centro del zirconio.

Para la reacción de terminación de la polimerización, se transfiere el hidrógeno β de la cadena del polímero al centro del zirconio ó a un monómero coordinado, dando lugar a un hidruro ó a un alquilo de zirconio respectivamente. En ambos casos se obtienen complejos capaces de empezar una nueva cadena del polímero y dan lugar a la formación de enlaces vinilo ($\text{CH}_2=\text{CH-R}$) o vinilideno ($\text{CH}_2=\text{C(R')-R}$) para la polimerización de etileno o α -olefinas, respectivamente. (Ver Fig. 2.16).

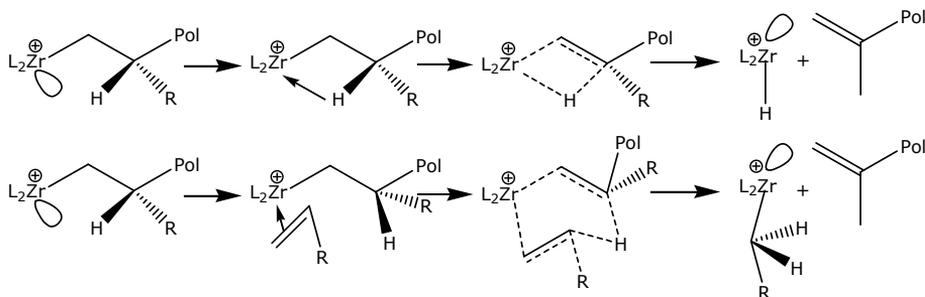


Figura 2.16 Mecanismo de eliminación y transferencia de β-H en polimerización de olefinas.

2.2.4 Ventajas del uso de catalizadores metallocénicos

Una vez que se ha entendido la estructura del sistema catalizador de tipo metalloceno y su mecanismo de polimerización de α-olefinas, las ventajas de su uso se resumen en las siguientes:

- ◇ La naturaleza homogénea de estos catalizadores hace que todas las moléculas en disolución den lugar a sitios activos, explicando así su enorme actividad. Esta actividad puede llegar a ser incluso 100 veces mayor que la obtenida en la catálisis convencional Ziegler-Natta o en la catálisis Phillips (CrO₃/SiO₂).
- ◇ Su capacidad para polimerizar olefinas proquirales, tales como propileno, dan lugar a polímeros estereoespecíficos (isotácticos²⁹ sindiotácticos³⁰ y hemiisotácticos³¹).
- ◇ Se ha comprobado que la tacticidad del polímero se encuentra controlada por la estereoquímica del catalizador. Así, metallocenos con simetría C_s dan generalmente polímeros sindiotácticos³² y metallocenos con simetría C₂ dan polímeros isotácticos.³³
- ◇ La naturaleza de estos catalizadores, que dan lugar a centros activos de un sólo tipo, producen polímeros extremadamente uniformes y copolímeros con una estrecha distribución de pesos moleculares.³⁴ Sin embargo, los catalizadores heterogéneos Ziegler-Natta presentan diversos tipos de centros activos con lo que es difícil controlar la estructura del polímero final.
- ◇ Se puede conseguir el control de la insaturación vinílica en el polímero producido. La terminación de la cadena puede llevarse a cabo mediante una β-eliminación de hidrógeno. Esto permite obtener un doble enlace al final de la cadena del polímero, lo cual puede ser

usado para posteriores funcionalizaciones y para obtener nuevos y sofisticados materiales elastoméricos.

- ◇ Creación de bloques alternantes. Waymouth y colaboradores³⁵ han conseguido, basándose en la rotación de los anillos indenilo sustituidos, cambiar la geometría del centro activo, produciendo bloques alternantes de polímero isotáctico y atáctico.
- ◇ La heterogenización de estos catalizadores produce sitios activos diferentes a los existentes en disolución y puede tener un enorme efecto en la actividad catalítica y en las propiedades del polímero así obtenido.

Las numerosas investigaciones realizadas sobre catalizadores metalocénicos se producen debido a la alta productividad, por la mejora que supone la distribución homogénea de los co-monómeros y por la posibilidad de diseñar las estructuras poliméricas en cuanto a la distribución de pesos moleculares de los polímeros sintetizados. Alta actividad en un catalizador significa menor costo para el proceso, por necesitar menos cantidad del catalizador, además, eso se traduce en polímeros más limpios por tener menos residuos.

Si se compara un polietileno producido vía catalizadores metalocénicos con uno producido con Ziegler-Natta o catalizadores de cromo, los PEs metalocénicos tienen distribuciones de pesos moleculares más estrechas por tener menos fracciones de material de bajo peso molecular (ver Fig. 2.17). Esto reduce el humo, el olor y cualquier otro problema que se derive de la formación de cadenas de bajo peso molecular durante la polimerización. Por otro lado, los polímeros con una distribución tan estrecha de pesos moleculares tienen serias dificultades para ser procesados y transformados.

Otra razón por la que las resinas metalocénicas tienen mejores propiedades que las sintetizadas con catalizadores Ziegler o de cromo es el hecho de que la incorporación de los co-monómeros es más eficiente para la reducción de la densidad, en otras palabras requieren menos cantidad del co-monómero para lograr la misma densidad que la de otro polietileno sintetizado con otro catalizador, reduciendo con esto el costo de producción. Esta es la razón principal por lo que industrialmente, los polietilenos metalocénicos que se comercializan son de baja densidad. (ver Fig. 2.18).

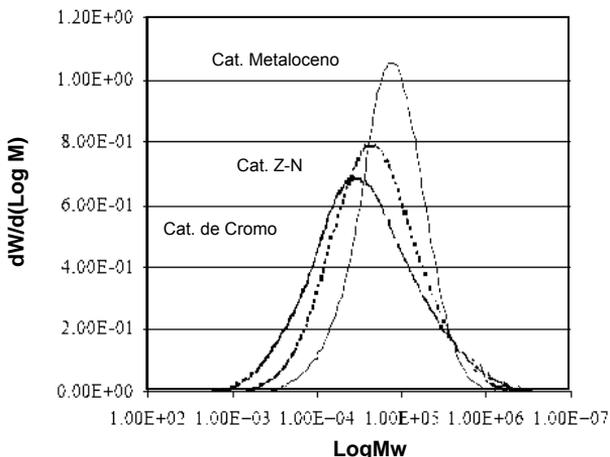


Figura 2.17 Comparación de distribución de pesos moleculares de diferentes PE.

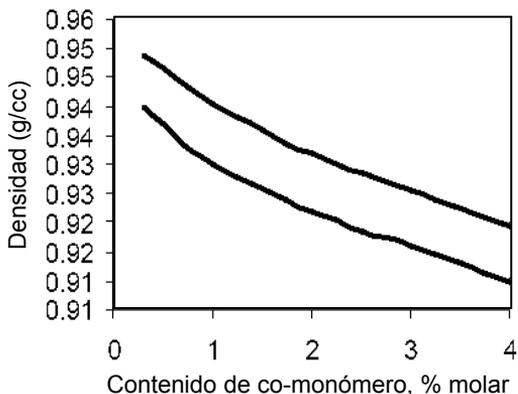


Figura 2.18 Comparación de la eficiencia de la incorporación del monómero con el tipo de catalizador.

2.3 HETEROGENEIZACIÓN DE CATALIZADORES

A pesar de la elegancia química del centro activo y del mercado potencial de las poliolefinas que producen, los sistemas metalocénicos se ven condenados a una existencia marginal en el mercado por no mejorar la procesabilidad de los polímeros obtenidos y la rentabilidad del proceso de polimerización. Estos inconvenientes son debidos principalmente a las estrechas distribuciones de peso molecular de las poliolefinas que se producen, a la gran cantidad de co-catalizador que se necesita y a los problemas de contaminación que se genera en los reactores.³⁶

Estos problemas han persistido, por lo que los catalizadores metalocénicos son usados solamente en procesos de disolución homogénea de baja y alta

presión donde sólo se producen polímeros de baja cristalinidad, co-polímeros de etileno de muy baja densidad y elastómeros, mientras que la mayor parte de la producción de poliolefinas se basa en métodos de suspensión continua de lecho fluidizado en fase gas ó en procesos másicos siempre con catalizadores heterogéneos.

Por otro lado, la inmovilización de los compuestos metallocenos en un soporte permite crear un sistema heterogéneo con estos catalizadores, lo que ha permitido solucionar algunos de estos problemas, sin embargo, hoy en día se sigue trabajando en la optimización de los soportes, con los siguientes objetivos:

- ◇ La catálisis homogénea tiene una actividad máxima en la polimerización de etileno de aproximadamente 10^{10} gPE/molZr(C₂H₄)_h y de 10^9 gPP/molZr(C₃H₆)_h para la polimerización del propeno.³⁷ La catálisis heterogénea disminuye esta actividad durante el curso de la polimerización por la alta sensibilidad a las impurezas de estos catalizadores y por la presencia de heteroátomos en el soporte, por lo que uno de los objetivos es encontrar soportes estables que aumenten la productividad.
 - ◇ Se requiere gran cantidad del co-catalizador (Metilaluminoxano (MAO)) para lograr una actividad alta en las polimerizaciones de olefinas. Estas cantidades deben ser reducidas para aumentar la viabilidad económica de trabajar con catalizadores metallocénicos soportados.
 - ◇ Muchos catalizadores metallocénicos en solución producen poliolefinas de bajo peso molecular, especialmente a altas temperaturas de polimerización (Tp). Los catalizadores soportados deben producir altos pesos moleculares a altas Tp.
 - ◇ Los catalizadores soportados deben tener el mismo control que los catalizadores homogéneos sobre la morfología del polímero sintetizado.
 - ◇ La polimerización en solución con catalizadores metallocénicos homogéneos dan polímeros con distribuciones estrechas de pesos moleculares y en consecuencia con pobre relación propiedades físico-mecánicas frente a la procesabilidad. Los sistemas soportados deben producir polímeros con una distribución de pesos moleculares adecuada para obtener buenas propiedades físicas y reológicas.
-

- ◇ Muchos catalizadores metalocénicos son causas de contaminación en reactores de polimerización en fase gas. Los soportes deben mejorar el tratamiento de los residuos que permanecen en el reactor al culminar el proceso de polimerización.
- ◇ El soporte no debe influir en el impedimento estérico de los catalizadores metalocénicos, ya que éste es determinante en la estructura molecular del polímero producido.

Una vez comprendidos los objetivos que se persiguen con la inmovilización de los catalizadores, se han desarrollado diferentes métodos para fijar el metaloceno al soporte.

2.3.1 Métodos de heterogeneización

En los últimos años se han realizado un gran número de estudios de la transformación de complejos metalocénicos homogéneos en catalizadores heterogéneos usando un soporte orgánico o inorgánico. La naturaleza del soporte y la técnica usada para soportar el metaloceno tienen una influencia crucial en el catalizador resultante. Los soportes para los catalizadores metaloceno-aluminoxano han incluido almidones,³⁸ arcillas,³⁹ metales y cerámicas,⁴⁰ haluros metálicos,⁴¹ polímeros,⁴² u otros materiales con alta área superficial. Los soportes más comúnmente utilizados son los óxidos inorgánicos porosos, especialmente la sílice^{43,44,45} y la alúmina⁴⁶ ya que conducen a buenas características morfológicas en las partículas de polímero.

Las rutas por las que se procede a la inmovilización del metaloceno se pueden resumir en los siguientes métodos:

Método 1. El primer método implica la impregnación directa del metaloceno sobre el soporte (modificado o no por un tratamiento previo) para hacer reaccionar un grupo funcional del metaloceno con otro grupo funcional de la superficie del sólido.^{47,48} Esto se puede hacer con altas temperaturas y largos tiempos de impregnación. En este método, el soporte seco se hace reaccionar primero con el compuesto metaloceno en un disolvente como tolueno. El sólido se separa por filtración y se lava con un hidrocarburo. La temperatura y el tiempo de reacción son parámetros importantes que influirán en el funcionamiento del catalizador y en las características finales del polímero.⁴⁹

Los metallocenos del grupo 4 deben reaccionar con los grupos silanol aislados del soporte a través de los átomos de cloro. El metalloceno reacciona con la superficie de la sílice para formar grupos $\equiv\text{Si-O-MClCp}_2$, que son convertidos en la especie catalíticamente activa cuando se hacen reaccionar con MAO. (Ver figura 2.19).

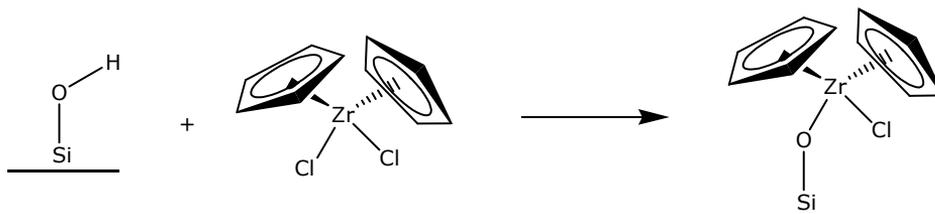


Figura 2.19 Reacción del Cp_2ZrCl_2 con los grupos hidroxilos.

Este fue el primer método utilizado en el soporte de metallocenos y hoy en día se han desarrollado muchas variaciones sobre la técnica original entre ellas, la técnica conocida como "Atomic Layer-Chemical Vapour Deposition"⁵⁰ donde el metalloceno está en fase vapor y se arrastra con nitrógeno para ponerlo en contacto con el soporte y así evitar el uso de disolventes orgánicos. Por otro lado existe la posibilidad de fijar el complejo metalloceno a la superficie de la sílice a través de un sustituyente en el anillo Cp ó del puente que une a los anillos. Un grupo funcional en este sustituyente puede reaccionar con un grupo hidroxilo de la sílice y así fijarse el metalloceno (Ver Fig. 2.20).⁵¹ De esta forma el centro activo se encuentra más separado de la superficie, eliminando así el problema de la disminución de productividad por impedimento estérico con la sílice.

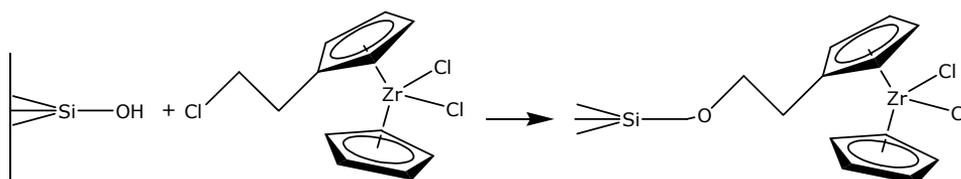


Figura 2.20 Fijación de un metalloceno por un grupo funcional.

Método 2. Este método realiza la previa inmovilización de MAO u otro alquilo de aluminio sobre el soporte, seguido por la reacción con el compuesto metalloceno. Se han publicado distintas formas de preparar una sílice modificada con MAO (por ejemplo por quimisorción, precipitación, preparación *In Situ* por reacción de TMA con la sílice).^{40,52}

Este método, en general, consiste en tratar previamente el soporte, normalmente sílice deshidroxilada, con pequeñas cantidades de MAO en condiciones suaves, filtrar y lavar con tolueno. De esta forma, los grupos OH

residuales de la sílice reaccionan con el MAO y hace que sea menos ácida, siendo por lo tanto su superficie menos hostil para el catión metaloceno.⁵⁵

La formación de las especies del metaloceno catiónicas en la superficie del complejo SiO₂/MAO se ha propuesto de forma análoga a la que se propone en disolución en el método 1. Aunque no haya una distribución homogénea del co-catalizador en la partícula de sílice, la presencia de aluminio en los sitios más accesibles de la superficie externa permitirá que comience la polimerización al activar al catalizador.⁵⁵

Método 3. Consiste en la inmovilización de ligandos ciclopentadienilos en el soporte, seguido de la adición de una sal del metal para obtener así el metaloceno sintetizado en el propio soporte. Esto involucra un protocolo que describa la ruta sintética del catalizador sobre el soporte.

En cualquier caso, este método no permite la preparación de un catalizador soportado bien definido.⁵³ Esto es debido a que, en paralelo a la reacción deseada, tienen lugar otras reacciones que conducen a la formación de otras especies en la superficie del soporte.^{54,55} Por esto, muchos autores siguen desarrollando vías de síntesis que conlleven a catalizadores con centros activos aislados y uniformes y cuya estructura esté caracterizada detalladamente. Un ejemplo de ruta sintética desarrollada por Mckittrick y Jones⁵⁶ se muestra en la figura 2.21, donde se describen las condiciones típicas de reacción: Paso 1- reflujo en tolueno durante 48 horas. Paso 2- reacción de la sílice modificada con la sal de litio del derivado ciclopentadienilo para ser inmovilizado. Paso 3- tratar con butil-litio en hexano para obtener los nuevos derivados ciclopentadienil-litio y Paso 4- reacción del sistema con haluros del metal.

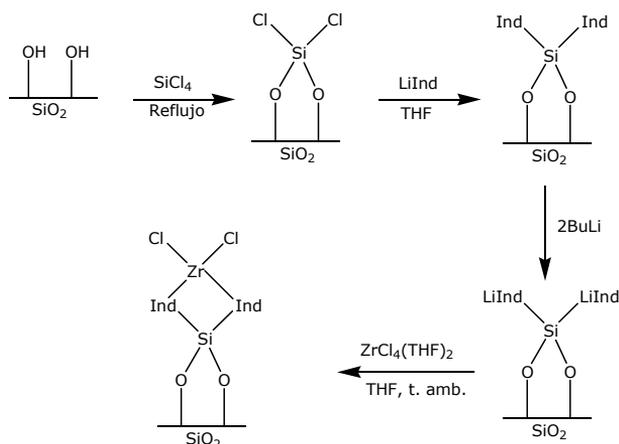


Figura 2.21 Síntesis del metaloceno sobre el soporte.

Método 4. Consiste en la inmovilización en un solo paso del complejo metaloceno preactivado con MAO en un disolvente y luego la adición de la disolución sobre el soporte sin modificar.⁵⁷ Este método maximiza el número de centros activos del catalizador soportado por la activación del metal en disolución, en vez de realizar el proceso con el componente inmovilizado. Sin embargo se necesita hacer el proceso en menos tiempo y con menos cantidad de disolvente para evitar la desactivación.

Para la obtención de estos catalizadores heterogéneos se han desarrollado detalladas guías para la selección de soportes según la composición, tamaño de partícula, distribución de tamaño de poro y densidad de grupos OH en la superficie.⁵⁸

Todas las metodologías descritas anteriormente forman parte de los resultados obtenidos durante las investigaciones que buscan lograr el soporte de los catalizadores metalocénicos a un sustrato. Estos resultados han permitido en mayor o menor medida, mejorar la relación estructura-propiedades de los polímeros sintetizados.

En los últimos años se ha mostrado interés especial, no sólo en la forma de soportar los catalizadores, sino en el tipo de sustrato que se utiliza para hacer los soportes (tamaño, área superficial, acidez, etc.) y más aún, en el papel que éstos pueden desempeñar como carga dentro de los polímeros sintetizados. Basado en esta idea se desarrolló la técnica que se conoce como **“Polimerization-filling technique (PFT)”** ó **la técnica de cargar un polímero In Situ.**

La técnica se basa en hacer crecer las cadenas poliméricas desde la superficie de la carga, creando matrices altamente reforzadas. Enikolopov y colaboradores⁵⁹ fueron pioneros en esta técnica. En sus investigaciones consiguen la encapsulación de la fibra utilizada como carga y soporte, dentro de una capa de polímero. Para ello, fijaron un catalizador de tipo Ziegler-Natta sobre la superficie ácida de la fibra inorgánica, desde donde promovieron el proceso de polimerización.

En versiones más actualizadas de esta técnica, las superficies de las partículas que se han usado como carga han sido activadas con catalizadores metalocénicos. El soporte o fijación de estos catalizadores se ha logrado a través de la extrapolación de las técnicas antes descritas a cualquier tipo de carga. El interés de sintetizar polímeros cargados con catalizadores metalocénicos radica no sólo en la versatilidad de las estructuras poliméricas

que se consiguen, sino que se conjugan las ventajas de tener el catalizador soportado con el refuerzo, lo que supone tener una carga compatibilizada con la matriz polimérica.

Se han estudiado distintos tipos de cargas (Kaolitas, esferas de vidrio, Zeolitas, Sílica, Grafitos, partículas de Níquel, etc.),⁶⁰ optimizando el proceso de fijación del catalizador metalocénico sobre éstas. Estos trabajos han coincidido con la línea de investigación de los nanocompuestos o composites reforzados con cargas nanométricas, de allí que el interés actual es conseguir **nanocompuestos In Situ**, es decir, usar como sustrato cargas de tamaño nanométrico.

A continuación se describen los conceptos básicos de la tecnología del nanocompuesto para comprender el objetivo que se persigue con los nanocompuestos In Situ.

2.4 NANOCOMPUESTOS

Los nanocompuestos o polímeros cargados con silicatos de tamaño nanométrico han sido ampliamente estudiados durante los últimos años, especialmente aquellos cuya carga es de tipo laminar. Se trata de que una de las dimensiones de estas cargas esté en el orden de 1 nm de espesor y las otras entre 100-1000 nm, para que tenga un área superficial suficientemente grande y alcancen modificar las propiedades macroscópicas del polímero a pesar de ser usadas en cantidades muy pequeñas.

Se han publicado resultados,^{61,62} donde en función de la morfología obtenida, el módulo de Young, las propiedades de barrera, la resistencia térmica, entre otras propiedades de interés ingenieril, se ven mejoradas con respecto al polímero puro, utilizando este tipo de cargas.

Los esfuerzos están orientados a encontrar estructuras donde la carga esté suficientemente dispersa y distribuida en la matriz polimérica y esto es fuertemente dependiente de la interacción entre ambas. Basado en estas dos variables fundamentales, dos líneas de investigación se desarrollan en este sentido: Estudiar el medio donde se obtiene el nanocompuesto y el tratamiento superficial que recibe la arcilla para aumentar la afinidad con el polímero.

En cuanto al medio de obtención, existen tres estrategias ampliamente estudiadas:

Intercalación en disolución: Consiste en dispersar el silicato con una disolución del polímero en un disolvente orgánico, seguido por la evaporación del disolvente o la precipitación del polímero.^{63,64} La principal desventaja de esta técnica es la necesidad de utilizar grandes cantidades de disolventes para lograr la dispersión de la arcilla, además se necesita una matriz polimérica que sea soluble en un disolvente convencional. Los disolventes orgánicos suelen ser tóxicos y en el caso de las poliolefinas se necesitan altas temperaturas para lograr solubilizarlas. Adicionalmente, los resultados obtenidos suelen reportar pobre dispersión de la arcilla, muchas veces asociado al colapso de la carga una vez que se evapora el disolvente.

La segunda vía está asociada a la **Intercalación en fundido** de silicatos previamente modificados dentro de la matriz polimérica. Con este método se ha conseguido suficiente eficiencia en polímeros como el Nylon 6, polisiloxanos y poliestireno.⁶⁵ Cuando se trata de intercalar en fundido una arcilla en una poliolefina, se recurre a menudo a la utilización de un tercer componente que tenga un rol compatibilizante,^{66,67,68} como un PP funcionalizado con anhídrido maleico en nanocompuestos de PP; de esta manera se mejoran las interacciones entre la arcilla y la poliolefina.^{69,70}

La tercera estrategia esta basada en intercalar la arcilla en el monómero durante el proceso de polimerización. Este método es conocido como **Polimerización In Situ**. Esta técnica está relacionada con todo el desarrollo de catalizadores soportados descritos anteriormente, con la salvedad de que los soportes son de tamaño nanométrico y sirven de cargas a los polímeros sintetizados. El monómero junto con el catalizador del proceso son intercalados en la carga para iniciar la polimerización sobre ella. La cadena polimérica exfolia (o separa) en capas la carga y hace que se disperse en la matriz de una forma más eficiente que los métodos antes mencionados, además de mejorar la interacción entre la matriz y la carga sin el uso de compatibilizantes.

2.5.1 Silicatos utilizados en la preparación de nanocompuestos

Las arcillas que se usan en la obtención de nanocompuestos son silicatos hidratados que pertenecen al grupo de los filosilicatos. Muchas de sus propiedades se derivan por su forma de partículas muy finas y de su morfología, que generalmente es de cristales delgados en forma de capas.

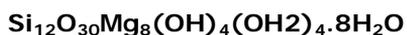
Estas arcillas minerales pueden clasificarse en tres grandes grupos: la Caolinita, la Esmectita y el grupo de arcillas fibrilares: como la sepiolita y la paligroskita. Todas ellas poseen las características estructurales comunes a los filosilicatos, tales como la presencia de unidades modulares constituidas por capas tetraédricas y octaédricas ensambladas para formar láminas, presentando diferencias relativas a la organización de estas capas, en su número por unidad estructural y en su composición química.

Las arcillas más empleadas en este campo son los silicatos de tipo laminares. Existen dos características principales de estos silicatos en capas que los hacen idóneos para ser utilizados como cargas en los nanocompuestos: la primera es la capacidad de los silicatos para dispersarse en capas individuales y la segunda, es la habilidad de poder modificar la superficie de estas capas a través de reacciones de intercambio iónico con cationes orgánicos e inorgánicos.

La Montmorillonita (Esmectita) es la arcilla más utilizada como refuerzo en polímeros. Esto es debido a su abundancia y a sus excelentes propiedades, tales como su elevada capacidad de intercambio catiónico, gran área superficial y altas propiedades de sorción, sin embargo hoy en día ya se empiezan a considerar el uso de las arcillas de tipo fibrilares como la Sepiolita y la Paligroskita.

Sepiolita

La Sepiolita es un silicato de magnesio hidratado cuya fórmula molecular teórica de la mitad de su estructura es:



Una representación de la estructura de Sepiolita es mostrada en la figura 2.22. La unidad es una estructura nanométrica con varias decenas de nanómetros de diámetro y varias centenas de longitud. Su estructura de un cristal entrelazado es parecida a la de los silicatos laminados en que la capa octaedral central se encuentra entre dos capas de láminas tetraédricas de sílice, en una estructura tipo sándwich. Sin embargo, a diferencia de los silicatos laminados que carecen de una estructura octaedral continua, en la Sepiolita existen capas de sílice tetraedral están conectadas por enlaces invertidos de Si-O-Si de forma continua. Esta estructura característica produce ciertos canales superficiales y túneles internos en la nanofibra como se muestra en la figura 2.22.

Dentro de estos canales y túneles está presente agua zeolítica bajo condiciones ambientales. La estructura octaedral de los canales y túneles está compuesta principalmente de un catión central de magnesio coordinado por dos moléculas de agua. Estas moléculas de agua coordinada, a su vez, son enlazadas por puentes de hidrógeno al agua zeolítica en los nanoporos de la fibra.

Estructuralmente, la Sepiolita es un filosilicato parecido a las Esmeclitas, salvo una diferencia fundamental: transversalmente, cada seis átomos de Silicio (u ocho de Magnesio) se produce una inversión (giro de 180°) en la capa tetraédrica, mientras que longitudinalmente se conserva la continuidad. Por lo tanto se forman alternativamente canales longitudinales que le confiere a la Sepiolita su característica estructura capilar y su elevada superficie específica (>300m²/g). Dentro de dichos canales se encuentran algunos cationes de intercambio, como Ca²⁺ y Mg²⁺, además de agua zeolítica.

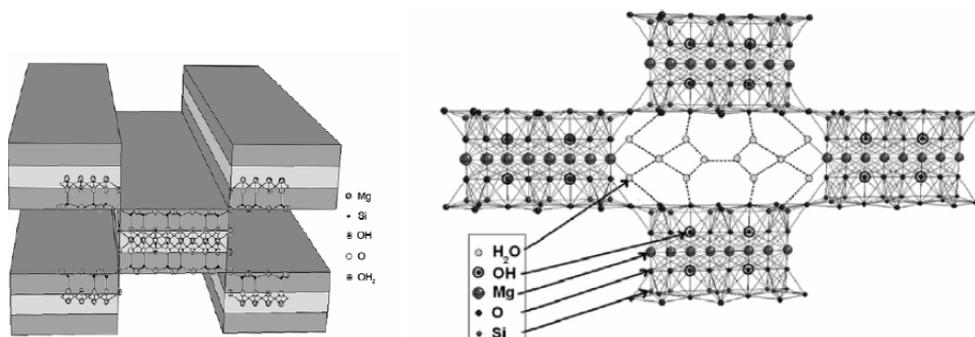


Figura 2.22 Estructura de la sepiolita.

En la superficie externa hay una alta densidad de grupos silanoles (Si-OH), 2.2 grupos cada 1nm², que se origina en los bordes de la estructura por la rotura de los enlaces Si-O-Si. Estos grupos silanoles están situados a intervalos de 0,5nm a lo largo del eje de la fibra, lo que le concede un alto carácter hidrofílico a la superficie.⁷¹ La peculiar estructura de la sepiolita es responsable de sus propiedades absorbentes y reológicas, y en gran medida, de sus aplicaciones tecnológicas. Sus características químicas superficiales convierten a esta arcilla en una opción válida para ser utilizada como soporte en procesos de polimerización In Situ.

Finalmente se debe puntualizar que la Sepiolita contiene moléculas de agua en cuatro estados químicos diferentes:⁷²

Agua higroscópica: está asociada a la humedad absorbida en la superficie de la Sepiolita. Es muy importante un proceso previo de secado para poder aplicar algún tratamiento superficial a esta arcilla, ya que posee centros activos de absorción selectiva en su superficie.

Agua zeolítica: son moléculas que se encuentran en los canales de la estructura.

Agua coordinada: aquella enlazada a los bordes de la capa octaédrica (por puentes de hidrógenos con átomos de Mg).

Agua estructural: son los grupos OH asociados a la capa octaédrica.

El agua de coordinación y el agua estructural de la sepiolita están fuertemente relacionadas con la estabilidad de su estructura, por este motivo los procesos de secado que se aplican antes de cualquier tratamiento superficial, no deben interferir con ellas ya que provocaría un colapso de la estructura.

2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Plastic Europe "Europe Union (EU27) Plastic Industry Production" En línea Disponible en www.plasticseurope.org. Consultado: Septiembre **2010**.

² Centro Español del Plástico "Estudio del sector de los plásticos 2009" En línea Disponible en www.cep-inform.es. Consultado: Septiembre **2010**.

³ Sanchez J. "Aspectos generales y desarrollo histórico del PE v.2" MT3232 Universidad Simón Bolívar, Caracas **2004**.

⁴ Braskem. "Polietileno verde". Plásticos. **2008**:23(1):9.

⁵ Brintzinger H.H., Fischer D., Mülhaupt B., Rieger B., Waymouth R. "Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts" *Angewandte Chemie international edition*. **1995**:34(11):1143.

⁶ Ewen J.A. "Symmetry Rules and Reaction Mechanisms of Ziegler-Natta Catalysts" *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. **1998**:128(1-3):103.

⁷ Kealy T.J., Pauson P.L. "A New Type of Organo-Iron Compound" *Nature* **1951**:168(4285):1039.

-
- ⁸ Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F. "Dicyclopentadienyliron" *Journal of Chemical Society*. **1952**:74(1):632.
- ⁹ Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B. "The structure of iron Bis-cyclopentadienyl" *Journal of the American Society*. **1952**:74(8):2125.
- ¹⁰ Wilkinson G. "The iron sandwich. A recollection of the first four months" *Journal of Organometallic Chemical*. **1975**:100(1):273.
- ¹¹ Natta G., Pino P., Mazzanti G., Giannini U. A "Crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum" *Journal of Chemical Society*. **1957**:79(11):2975.
- ¹² Piers W.E., Chivers T. "Pentafluorophenylboranes: from obscurity to applications" *Chemical Society Reviews*. **1997**:26(5):345.
- ¹³ Reichert K.H., Meyer K.R. "To the kinetics of high polymerization with soluble ZIEGLER" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **1973**:169(1):163.
- ¹⁴ Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.J., Woldt R. "Living polymers in Ziegler-Natta catalysts of extreme productivity" *Angewandte Chemie*. **1980**:92(5):396.
- ¹⁵ Atwood J.L., Hrnčir D.C., Priester R.D., Rogers R.D. "Decomposition of high-oxygen content organoaluminum compounds. The formation and structure of the $[Al_7O_6Me_{16}]$ anion" *Organometallics*. **1983**:2(8):985.
- ¹⁶ Babushkin D.E., Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Talsi E.P. "Mechanism of dimethylzirconocene activation with methylaluminumoxane: NMR monitoring of intermediates at high Al/Zr ratios" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2000**:201(5):558
- ¹⁷ Luhtanen T.N., Linnolahti M., Pakkanen T.A. "Quantum chemical studies on elementary fragments of three-coordinated methylaluminumoxanes" *Journal of Organometallic Chemistry*. **2002**:648(1-2):49.
- ¹⁸ Zakharov I. I., Zakharov V. A., Potapov A. G., Zhidomirov G. M. "A DFT quantum-chemical study on the structures and active sites of polymethylaluminumoxane" *Macromolecular Theory and Simulations*. **1999**:8(3):272.
- ¹⁹ Ystenes M., Eilertsen J.L., Liu J.K., Ott M., Rytter E., Stovneng J.A. "Experimental and theoretical investigations of the structure of methylaluminumoxane (MAO) cocatalysts for olefin polymerization" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**:38(17):3106.
- ²⁰ Andreen A., Cordes H. G., Herwig J., Kaminsky W., Merck A., Mottweiler R., Pein H., Sinn H.J. "Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysts for the Polymerization of Ethylene.
-

Control of Molecular Weight by Choice of Temperature" *Angewandte Chemie international edition*. **1976**:15(10):630.

²¹ Resconi L., Bossi S., Abis L. "Study on the role of methylalumoxane in homogeneous olefin polymerization" *Macromolecules*. **1990**:23(20):4489.

²² Mäkelä N.I., Knuutila H.R., Linnolahti M., Pakkanen T.A., Lesskelä M. "Activation of Racemic Ethylene-Bridged Bis(indenyl)-Type Siloxy-Substituted Zirconocenes with Methylaluminoxane" *Macromolecules*. **2002**:35(9):3395.

²³ Tritto I., Donetti R., Sacchi M. C., Locatelli P., Zannoni G. "Dimethylzirconocene Methylaluminoxane Catalyst for Olefin Polymerization: NMR Study of Reaction Equilibria" *Macromolecules*. **1997**:30(5):1247.

²⁴ Gassmann P.G., Callstrom M.R. "Isolation, and partial characterization by XPS, of two distinct catalysts in the Ziegler-Natta polymerization of ethylene" *Journal of the American Society*. **1987**:109(25):7875.

²⁵ Sinn H. "Proposals for structure and effect of methylalumoxane based on mass balances and phase separation experiments" *Macromolecular Symposia*. **1995**:97(1):27.

²⁶ Arlman E.J. "Ziegler-Natta catalysis II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides" *Journal of catalysis*. **1964**:3(1):89.

²⁷ Arlman E., Cossee P. "Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $TiCl_3/AlEt_3$ " *Journal of catalysis*. **1964**:3(1):99.

²⁸ Cossee P. "Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts" *Journal of catalysis*. **1964**:3(1):80.

²⁹ Brintzinger H.H., Fischer D., Mülhaupt R., Rieger, B.R. "Stereospezifische Olefinpolymerisation mit chiralen Metallocenkatalysatoren" *Angewandte Chemie*. **1995**:107(11):1255.

³⁰ Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A., Ferrara J.D. "Syndiospecific propylene polymerizations with Group IVB metallocenes" *Journal of the American Society*. **1988**:110(18):6255.

³¹ Razavi A., Peters L., Nafpliotis L.V., Den Dauw D.K., Atwood J.L. "The geometry of the site and its relevance for chain migration and stereospecificity" *Macromolecular Symposia*. **1995**:89(1):345.

-
- ³² Nan-Jie D., Yun-Zhu L., Siriporn T., Bingham N., Attwood D., Colin B., Yu Z., Chien J. "Gelation of micellar solutions of diblock-copoly (oxyethylene/oxybutylene) in aqueous K₂SO₄. An investigation of excluded volume effects" *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **1995**:33(7):1085.
- ³³ Kaminsky W., Külper K., Brintzinger H.H., Wild F. "Polymerization of Propene and Butene with a Chiral Zirconocene and Methylalumoxane as Cocatalyst" *Angewandte Chemie international edition*. **1985**:24(6):507.
- ³⁴ Kaminsky W. "Zirconocene catalysts for olefin polymerization" *Catalysis Today*. **1994**:20(2):257.
- ³⁵ Coates G.W., Waymouth R.M. "Oscillating Stereocontrol: A Strategy for the Synthesis of Thermoplastic Elastomeric Polypropylene" *Science*. **1995**:267(5195):217.
- ³⁶ Ribeiro M.R., Deffieux A., Portela M.F. "Supported Metallocene Complexes for Ethylene and Propylene Polymerizations: Preparation and Activity" *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **1997**:36(4):1224.
- ³⁷ Simplício L., Costa F., Boaventura J., Sales E., Brandão S. "Study of some parameters on the zirconocene immobilization over silica" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2004**:216(1):45.
- ³⁸ Kaminsky W. "Process for producing starch/polyolefin polymer compositions" U.S. Patent 4,431,788. 1984.
- ³⁹ Suga Y., Maruyama Y., Isobe E., Suzuki T., Shimizu F. "Catalyst for polymerizing an olefin and method for producing an olefin polymer" U.S. Patent 5,308,811, **1994**.
- ⁴⁰ Hayashi H., Matono K., Asahi S., Uoi M. U.S. "Process for the production of polyethylene compositions" Patent 4,564,647. **1986**.
- ⁴¹ Bailly J.C., Bres P., Chabrand C., Daire E. "Catalyst and prepolymer used for the preparation of polyolefins" U.S. Patent 5,106,804. **1992**.
- ⁴² Furtek A.B., Shinomoto R. S. "Olefin Polymerization Catalysts" U.S. Patent 5,362,824. **1994**.
- ⁴³ Welborn H.C. "Supported polymerization catalyst" U.S. Patent 4,808,561. **1989**.
- ⁴⁴ Cheruvu S., Lo F.Y., Ong S.C. "LLDPE films" U.S. Patent 5,420,220. **1995**.
- ⁴⁵ Marques M.F., Alcantara M. "Alumina as support for metallocene catalyst in ethylene polymerization" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2004**:42(1):9.
-

- ⁴⁶ Cho H.S., Lee W.Y. "Synthesis of inorganic MgCl₂-alcohol adduct via recrystallization method and its application in supported organometallic catalysts for the polymerization of ethylene with 1-hexene" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2003**;191(2):155.
- ⁴⁷ Sancho J., Hidalgo G., Muñoz-Escalona A., Martínez-Nuñez M.F., Martín C., Lafuente P., Peña B. "Catalytic systems for the polymerisation and copolymerisation of alpha-olefins" *European Patent Appl.* 839836. **1998**.
- ⁴⁸ Galan Fereres M., Koch T., Hey-Hawkins E., Eisen M.S. "Synthesis and olefin polymerization using supported and non-supported geometry constrained titanium complexes" *Journal of Organometallic Chemistry*. **1999**:580(1):145.
- ⁴⁹ Soga K., Kaminaka M. "Polymerization of propene with zirconocene-containing supported catalysts activated by common trialkylaluminiums" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **1993**:194(6):1745.
- ⁵⁰ Kröger-Laukkanen M., Peussa M., Lesskelä M., Niinsisto L. "Reactions of bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride with porous silica surface" *Applied Surface Science*. **2001**:183(3-4):290.
- ⁵¹ Kristen M.O. "Supported metallocene catalysts with MAO and boron activators" *Topic in Catalysis*. **1999**:7(1-4):89
- ⁵² Ciardelli F., Altomare A., Bronco, S., Oulderrahmania L., Masi F. "The effect of inorganic and organic macromolecular structures on the performance of metallocene polymerization catalysts" *Macromolecular Symposia*. **2000**:156(1):147.
- ⁵³ Hlatkey G.G. "Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization" *Chemical Reviews*. **2000**:100(4):1347.
- ⁵⁴ Nicholas C.P., Ahn H.S., Marks T.J. "Synthesis, Spectroscopy, and Catalytic Properties of Cationic Organozirconium Adsorbates on "Super Acidic" Sulfated Alumina. "Single-Site" Heterogeneous Catalysts with Virtually 100 Active Sites" *Journal of the American Society*. **2003**:125(14):4325.
- ⁵⁵ Jones M.D., Raja R., Thomas J.M., Johnson B.F., Lewis D.W., Rouzaud J., Harris K.D. "Enhancing the Enantioselectivity of Novel Homogeneous Organometallic Hydrogenation Catalysts" *Angewandte Chemie international edition*. **2003**:42(36):4326.
- ⁵⁶ McKittrick M.W., Jones C.W. "Toward Single-Site, Immobilized Molecular Catalysts: Site-Isolated Ti Ethylene Polymerization Catalysts Supported on Porous Silica" *Journal of the American Society*. **2004**:126(10):3052.
-

-
- ⁵⁷ Fink G., Steinmetz B., Zechlin J., Przybyla C., Tesche B. "Propene Polymerization with Silica-Supported Metallocene/MAO Catalysts" *Chemical. Reviews.* **2000**:100(4):1377.
- ⁵⁸ Brinen J. L., Speca A. N., Tormaschy K., Russell K. A. "Method for making supported catalyst systems and catalyst systems therefrom" U.S. Patent 5665665. **1996**.
- ⁵⁹ Kostandov L.A., Enikolopov N.S., Dyachkovskii N.F., Novokshonova L.A., Gavrilov Y.A., Kudinova O.I., Maklakova T.A., Akropyan L.A., Brikenshtein K.A. USSR 763379. **1981**.
- ⁶⁰ Alexandre M., Martin E., Dubois P., Marti M., Jerome R. Use of metallocenes in the polymerization-filling technique with production of polyolefin-based composites" *Macromolecular Rapid Communications.* **2000**:21(13):931.
- ⁶¹ Biswas M., Shinha R., "Recent progress in synthesis and evaluation of polymer montmorillonite nanocomposites" *Advances in Polymer Science.* **2001**:155:167.
- ⁶² Giannelis E.P. "Polymer Layed silicate nanocomposites; synthesis, properties and applications" *Applied Organometallic Chemistry* **1998**:12(10-11):675.
- ⁶³ Ogata N., Kawakage S., Ogihara T. "Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent" *Journal of Applied Polymer Science.* **1997**:66(3):573.
- ⁶⁴ Ogata N., Jimenez G., Kawai H., Ogihara T. "Structure and thermal/mechanical properties of poly(l-lactide)-clay blend" *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* **1997**:35(2):389
- ⁶⁵ Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima A., Kurauchi T., Kamigaito O. "Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids, polymer based molecular composites" *MRS Symposium Proceedings.* **1999**:171:45.
- ⁶⁶ Liu L.M., Qi Z.N., Zhu X.G. "Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process" *Journal of Applied Polymer Science.* **1999**:71(7):1133.
- ⁶⁷ Burnside S.D., Giannelis E.P. "Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites" *Chemistry of Materials.* **1995**:7(9):1597.
- ⁶⁸ García-López D., Fernández F., Merino J., Santarén J., Pastor J. "Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay Nanocomposites" *Composites Science and Technology* **2010**:70(1):1429.
-

⁶⁹ Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A. "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer" *Journal of Applied Polymer Science*. **1998**:67(1):87.

⁷⁰ Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A. "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene–Clay Hybrids" *Macromolecules*. **1997**:30(20):6333.

⁷¹ Tartaglione G., Tabuani D., Camino G. Moisis M. "PP and PBT composites filled with sepiolite; morphology and thermal behaviour" *Composites Science and Technology*. **2008**:68(2):451

⁷² Frost R.L., Ding Z. "Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites" *Thermochimica Acta*. **2003**:397(1-2):119.

¿Por qué las cosas son como son y no de otra manera?

Kepler J. (1571-1630) Astrónomo y matemático alemán.

Capítulo 3

Los catalizadores metalocénicos son extremadamente sensibles a las impurezas (humedad, oxígeno, etc.) por lo que sus centros activos durante la síntesis, suelen ser susceptibles a procesos de terminación. Por este motivo todos los disolventes fueron cuidadosamente purificados y secados antes de utilizarse en cualquiera de los procesos propuestos. En este capítulo, los materiales, la purificación de los reactivos, los métodos de polimerización y las técnicas analíticas de caracterización han sido descritos.

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Contenido.

3.1 Materiales	57
3.2 Equipos	60
3.3 Procedimiento experimental	61
Tratamiento de la arcilla	61
Polimerización del etileno	61
Polimerización del propeno	62
Preparación de probetas	62
3.4 Técnicas de caracterización	63
3.4.1 Análisis térmico	63
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	63
Técnica de auto-nucleación y recocidos sucesivos (SSA)	64
Análisis termogravimétrico (TGA)	67
Análisis dinámico-mecánico (DMA)	67
Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)	68
3.4.2 Métodos ópticos y espectroscópicos de análisis	68
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	68
Resonancia magnética nuclear (RMN)	69
Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS)	70
Difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXD)	71
Análisis de energías dispersas de rayos X (EDX)	71
Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)	71
3.4.3 Análisis mecánico	72
Propiedades mecánicas en tracción	72
Impacto Puncture	73
3.4.4 Análisis reológico	73
Índice de fluidez (MFI)	73
3.4.5 Análisis químico	74
Extracción Soxhlet	74
Densidad	75
Peso molecular viscosimétrico	74
Cromatografía de permeación en gel (GPC)	74
3.5 Referencias bibliográficas	75

3.1 MATERIALES

Todos los materiales sensibles al aire, agua e impurezas fueron manipulados en atmosfera inerte bajo flujo de Nitrógeno (Air Liquide, 99% de

pureza) o Argón (Carburos metálicos, 99.9% de pureza) dentro de una caja de guantes o dentro del reactor de polimerización, respectivamente.

Los gases de polimerización (**Etileno y Propileno**) fueron suministrados por Air Liquide España S.A., ambos gases son grado polimerización con menos de 0.06ppm de oxígeno y 0.4ppm de nitrógeno, analizados en un cromatógrafo 3000 MICRO GC.

Los siguientes compuestos formaron parte del sistema catalizador empleado: **Cp₂ZrCl₂**: Bis(ciclopentadienil)-zirconio(IV)-diclorado (Sigma-Aldrich, España), **rac-Et(Ind)₂ZrCl₂**: Etilenbis(indenil)-zirconio(IV)-diclorado, racémico (Sigma-Aldrich, España), **(Me)₂Si(Ind)₂ZrCl₂**: Dimetilsililbisindenil-zirconio(IV)-diclorado, racémico (Stream Chemical, Francia), **Ph₂C(Flu)(Cp)ZrCl₂**: Difenilmetilindeno ciclopentadienil-9-fluorenil-zirconio(IV)-diclorado (Boulder Scientific Company, USA), **MAO** Metilaluminoxano al 17% en peso en una disolución de tolueno (Acros Organics, Bélgica), **TIBA** Trisobutilaluminio disolución en tolueno al 25% en peso (Sigma-Aldrich, España) y **TMA** Trimetilaluminio disolución 2 molar en tolueno (Sigma-Aldrich, España). Todos fueron utilizados sin modificación alguna, tal como fueron provistos por el fabricante. Las características físico-químicas de estos compuestos están especificadas en la tabla 3.1.

Los disolventes y monómeros utilizados fueron destilados previamente. El tolueno (Fisher Scientific, España) fue purificado en reflujo sobre un sistema desecante basado en sodio metálico y benzofenona (ambos de Sigma-Aldrich, España).

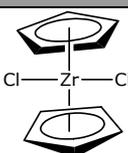
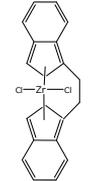
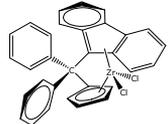
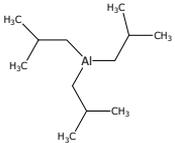
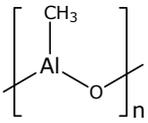
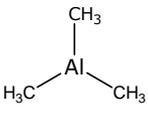
Los co-monómeros: 1-Hexeno, 1-Octeno y 1-Deceno son grado síntesis con 99% de pureza, suministrados por Sigma-Aldrich al igual que los co-monómeros polares: 1-Undecenol y el Ácido 1-Undecenoico.

La nanoarcilla utilizada para la elaboración del nanocompuesto y como soporte del co-catalizador fue una Sepiolita: $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30} - \text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ sin tratamiento previo superficial, comercialmente denominada Pangel HV CDT-110, suministrada por Tolsa, España.

Se utilizaron dos estabilizantes térmicos para poliolefinas durante el moldeo final de las probetas: Irganox 1010 e Irgafos 168 suministrados por Ciba, España.

Para la obtención de los nanocompuestos de PE en fundido se utilizó un polietileno comercial de Repsol (Alcudia PE-C240-UV) con una Sepiolita modificada con grupos silanos de Tolsa (GCS10) y un compatibilizante, PE-f-AM, marca Fusabond E226M de Dow). Por otra parte, para la obtención de los nanocompuestos de polipropileno en fundido se utilizó un PP comercial, moplen 501L de LyondellBasell, una poliolefina con injertos de anhídrido maleico (Polybond 3200 de Chemtura) y la misma Sepiolita mencionada anteriormente.

Tabla 3.1 Propiedades físico-químicas de los catalizadores utilizados.

	Formula Molecular	Peso molecular (g/mol)	T _f (°C)	T _e (°C)	Estado físico
Cp ₂ ZrCl ₂		C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ Zr 292.32	242-245	-	Cristalino beige
rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂		C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ Zr 418.47	-	-	Cristalino amarillo
(Me) ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂		C ₂₀ H ₁₈ SiZrCl ₂ 448.53	-	-	Sólido Naranja
Ph ₂ C(Flu)(Cp)ZrCl ₂		C ₃₁ H ₂₂ ZrCl ₂ 556.22	-	-	Sólido Naranja/rojo
TIBA		C ₁₂ H ₂₇ Al 198.32	4-6	86	Líquido incoloro
MAO		-	-	-	Líquido incoloro
TMA		(CH ₃) ₃ Al 72.09	-	-	Líquido incoloro

3.2 EQUIPOS

El reactor de polimerización utilizado fue un autoclave de Büchi, modelo Polyclave Versoclave tipo 3, de 1 litro de capacidad apto para condiciones de hasta 250°C y 60 bar y equipado con un sistema de agitación mecánico de hasta 2500 rpm. La temperatura de reacción ha sido regulada por una manta externa de circulación de aceite y un circuito interno de agua fría. La instalación se describe en la figura 3.1.

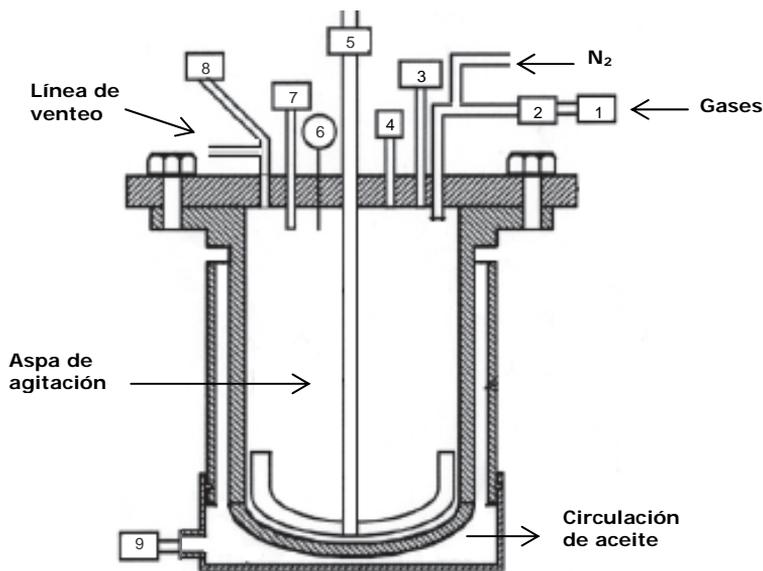


Figura 3.1 Esquema del reactor de polimerización utilizado.

1. Rotámetro *Key Instruments 10530_R5* Condiciones de operación 20°C y 1.013 bares, utilizado para medir el caudal del gas consumido en el proceso.
2. Columna con tamiz molecular de 0,4nm, utilizada para atrapar posibles átomos de oxígeno que pudiera contener el gas de polimerización.
3. Sensores de temperatura.
4. Válvula de seguridad del reactor.
5. Sistema de agitación cyclone 300 Max. Torque (300 Ncm), de 0 – 2000 rpm.
6. Manómetro *Transductor 0-60 bar*.
7. Válvula de venteo, para la desgasificación de los gases no polimerizados.
8. Bureta de alimentación de reactivos que permite la inyección del sistema catalizador preparado en la caja de guantes.
9. Atemperador *Regoplas 300L(D)*. Rango de temperatura de 0-250°C.

La caja de guantes utilizada es de la marca Jacomex de Rafer® y funciona bajo gas inerte para operar a menos de 1ppm de oxígeno y agua. La caja de guantes trabaja en continuo por un sistema de vacío e inyección de nitrógeno alternante, que le permite mantener la atmósfera controlada. Además, posee una cámara de refrigeración para mantener los catalizadores a -1°C durante su almacenamiento.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como se ha descrito en el capítulo 1, el principal aporte de este trabajo de investigación es el procedimiento experimental que se ha aplicado para lograr la utilización de la Sepiolita como un soporte del co-catalizador (MAO) durante la polimerización, y a la vez como un refuerzo en las poliolefinas sintetizadas. Esta metodología aporta una solución a la problemática que presenta la obtención de nanocompuestos de Sepiolita en fundido. Asimismo aplicar, durante la síntesis de polietileno, un gradiente de temperatura ha permitido ampliar la distribución de pesos moleculares y con ello la fluidez de los materiales nanocagados.

Las técnicas aplicadas se resumen a continuación y una explicación detallada de las variables que involucra cada metodología será desarrollada en los capítulos correspondientes.

Tratamiento de la arcilla

La Sepiolita utilizada fue sometida a un procedimiento de secado a 80°C durante 24h, seguidamente fue almacenada en la caja de guantes. Cierta cantidad de arcilla fue puesta en contacto con una disolución de MAO bajo una relación Arcilla:MAO igual 1:2 durante 90 min. La arcilla se lavó dos veces en tolueno recién destilado y fue transferida al reactor para iniciar el proceso de polimerización.

Polimerización del etileno

Antes de iniciar la polimerización, el reactor fue sometido a un proceso de limpieza que consistió en calentar a 110°C durante una hora y purgar cinco veces con Argón, manteniéndolo posteriormente en vacío por una hora. Seguidamente fue fijada la temperatura de polimerización y una vez alcanzada, fueron transferidos, en una primera etapa, 200 ml de tolueno destilado con la cantidad calculada de MAO (co-catalizador), la disolución que contenía el co-monómero y la cantidad de nanoarcilla tratada, según fuese el caso. Estos reactivos se mantuvieron en el reactor en atmósfera de Argón a

una velocidad de agitación de 500rpm durante 5 min. La velocidad de agitación se mantuvo constante durante toda la polimerización.

Posteriormente, la presión del etileno fue fijada a 3 bares. La polimerización comenzó al introducir, en una segunda etapa, la disolución del catalizador Cp_2ZrCl_2 (7×10^{-6} moles de Zr) y siguió adelante por la continua adición de etileno. Dependiendo del tipo de polimerización, se aplicó una rampa de temperatura durante el proceso para procurar una polimerización no-isotérmica.

La relación Al/Zr se mantuvo constante e igual a 1000 en todas las polimerizaciones de etileno.

Después de 20 minutos, fue detenida la actividad catalítica al hidrolizar el MAO con la adición de 100 ml de una mezcla de etanol y ácido clorhídrico al 10% en volumen. El polímero fue precipitado en 800 ml de agua y se mantuvo en agitación durante 12 horas. Finalmente fue filtrado y secado a 80°C en vacío durante otras 12 horas aproximadamente.

Polimerización del propeno

Al igual que en la polimerización del etileno, se llevo a cabo un proceso riguroso de limpieza del reactor antes de sintetizar los nanocompuestos de polipropileno. Sin embargo en este caso, se adicionó en un paso previo a la polimerización, una solución de 1ml de TIBA en tolueno que se mantuvo en agitación en el reactor durante al menos 10 min.

La temperatura del reactor fue fijada a 20°C. Se transfirió la disolución de MAO y la cantidad deseada de Sepiolita y finalmente la disolución del catalizador según fuese el caso. La presión del propeno fue fijada en 5 bares.

La polimerización fue interrumpida después de 1 hora de polimerización, por la hidrólisis de MAO, tal como se hizo en la polimerización del etileno, además, los nanocompuestos de polipropileno fueron sometidos a las mismas condiciones de secado.

Preparación de las probetas

Antes del proceso de homogenización en fundido de los polímeros sintetizados, se adicionó a éstos, 0.5% en peso de una mezcla de Irgafos 168 e Irganox 1010 en una proporción 1:1 para evitar la degradación térmica y

oxidativa de los materiales sintetizados. El polímero aditivado fue fundido y homogenizado en un mezclador interno tipo Rheomix a 50 rpm y a 170°C durante 5 minutos, en el caso de los polietilenos y sus copolímeros y a 190°C para los polipropilenos.

Una prensa de platos calientes marca Schwabenthan, modelo Polystat 200T fue empleada para hacer placas (1.5 x 200 x 200mm), calentando a 180°C y a 200°C para el PE y el PP respectivamente, durante 5 minutos sin presión y moldeadas a 10 Mpa con 10 minutos adicionales. Las placas moldeadas fueron enfriadas bajo esa misma presión hasta temperatura ambiente. Finalmente, fueron troqueladas con las formas específicas para cada ensayo de caracterización.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En los procesos de polimerización, el primer parámetro característico que se ha medido es el conocido como la **Productividad** del proceso. Éste está asociado a la cuantificación de lo que se consume en la síntesis en comparación con la cantidad de polímero que se produce. Las unidades en las que se mide son $(Kg \text{ de poliolefina}) / (\text{moles Zr} \times \text{Presión} \times \text{Tiempo})$.

Otros autores, usan el concepto de "actividad" para caracterizar el proceso;¹ la diferencia principal radica en que la productividad no considera el efecto de la presión durante la síntesis, ya que este parámetro afecta considerablemente las propiedades finales del compuesto, cuando es una variable del proceso. En este trabajo de investigación, como la cantidad de catalizador, la presión y el tiempo de polimerización son constantes en cada conjunto de ensayos, la actividad puede ser considerada como una medida para predecir qué proceso fue más productivo por haber logrado mayor cantidad de poliolefina sintetizada. A su vez, este parámetro permitirá predecir cualitativamente cuál de los nanocompuestos tiene mayor o menor concentración de carga final, ya que en el medio en que ésta se dispersa es en la poliolefina sintetizada.

3.4.1 Análisis térmico

Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica permite cuantificar la energía que implica cada transición que sufre el polímero cuando es sometido a un protocolo de calentamiento, a través de la medida del flujo de calor en la muestra, es así como las temperaturas de fusión (t_f) y de cristalización (t_c), el porcentaje de

cristalinidad (%X) y la entalpía (ΔH_f) fueron determinadas en un calorímetro marca Mettler Toledo, modelo DSC821e acoplado a un ordenador con STARE Software (Mettler Toledo STARE Thermal Analysis System).

La ecuación utilizada para el cálculo de la cristalinidad es la siguiente:

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f^\circ}{(1 - X)\Delta H_f} \times 100$$

Donde: ΔH_f° Corresponde a la entalpía de la muestra, X al porcentaje en peso de arcilla presente en el nanocompuesto y ΔH_f a la entalpía de fusión de un polímero totalmente cristalino. Para el PE metalocénico se usó una entalpía de fusión de 293 J/g² y para el PP 190 J/g.³

Los ensayos se realizaron en una atmósfera inerte, bajo un flujo de nitrógeno de 200 ml/min y usando una velocidad de calentamiento de 20°C/min en un rango de temperatura de 25 a 200°C. Este ciclo de calentamiento fue repetido dos veces y solo fueron reportados los resultados del segundo barrido para evitar la influencia de la historia térmica y mecánica de la muestra.

Técnica de auto-nucleación y recocidos sucesivos (SSA)

Esta técnica permite la obtención de resultados cualitativos acerca de la distribución de las cadenas ramificadas, ya que es posible caracterizar copolímeros cuya cristalización ocurre en un amplio rango de temperaturas.

El principio de la técnica es similar a la aplicada en el DSC, la diferencia radica en que las muestras son sometidas a ciclos que poseen barridos de calentamientos, pasos isotérmicos y barridos de enfriamiento, para finalmente realizar un barrido total de fusión. Estos ciclos permiten la segregación fundido/fundido y fundido/sólido que promueven procesos de auto nucleación, cristalización y recocido que podrá ser visualizado en las endotermas.

Los ciclos de calentamientos fueron seleccionados realizando previamente un barrido de fusión estándar para determinar la T_s (temperatura isotérmica) que está localizada justo por encima del final de la endoterma de fusión. A partir de esta temperatura y hacia temperaturas más bajas, se identifican los dominios I, II y III que establecieron Fillon y colaboradores en sus trabajos,⁴

tal como se muestra en la figura 3.2, para poder definir las principales variables del método.

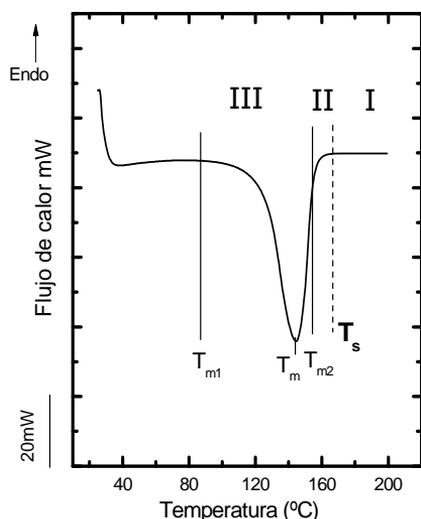


Figura 3.2 Identificación de los dominios establecidos por Fillon y colaboradores para los ciclos de cristalización.

En la figura 3.2, el dominio I establece la fusión absoluta del material y es la zona de la fusión donde se establece la primera T_s . Una temperatura inferior a T_s corresponde al límite inferior de la fusión completa y se denomina T_{m2} , por debajo de este valor el material vuelve al estado estándar puesto que a esta temperatura sólo están presentes núcleos heterogéneos. El segundo dominio se ubica entre las temperaturas T_s y T_{m2} , es una zona inestable donde los segmentos cristalinos remanentes varían de forma significativa, por lo que sí se varía la T_s habrá desplazamientos considerables en la temperatura del pico de fusión.

En cualquier punto del tercer dominio hay una fusión incompleta del material. En esta etapa el material que no funde es recocido.

Una vez descritos los dominios para promover los ciclos de cristalización durante el ensayo, se expone a continuación la forma de aplicar el método según el ejemplo de Arnal y colaboradores.⁵ Estos autores tomaron un PELBD con temperatura del pico de fusión de 119°C y establecieron los dominios explicados por Fillon en la endoterma de fusión de este material.

Consecuentemente eligieron una temperatura muy por encima de la fusión (170°C), sometiendo a la muestra a esta temperatura durante tres minutos, enfriando posteriormente a 10°C/min hasta 25°C para lograr una "historia térmica estándar". Posteriormente se aplicó un calentamiento a la misma velocidad (10°C/min) y hasta una primera temperatura de auto-nucleación y recocido, (denotada como la primera T_s) donde la muestra se mantiene de una manera isotérmica durante 5 min y se vuelve a enfriar a una velocidad de 10°C/min hasta 25°C. (La primera T_s es más alta que la temperatura para la cual funden todas las secciones cristalinas excepto pequeños segmentos y/o núcleos que pueden más tarde nuclear al polímero durante el enfriamiento). Al final del primer enfriamiento desde T_s , el polímero ha sido auto-nucleado como lo define Fillon para el dominio II. Entonces la

muestra fue calentada a la misma velocidad, pero esta vez hasta una T_s 5°C más baja que la temperatura previa. Esto induce un proceso de recocido durante otros cinco minutos para los cristales que no están fundidos. Muchas de las especies fundidas, cristalizarán isotéricamente (después de empezar la autonucleación por otros cristales no fundidos) mientras que el resto de las cadenas cristalizables que se encuentran fundidas sólo cristalizarán durante los siguientes enfriamientos. Este proceso se repite, como se muestra en la figura 3.3, donde se van estableciendo T_s cada vez más bajas en intervalos de 5°C con respecto al paso previo hasta completar todo el rango de fusión.

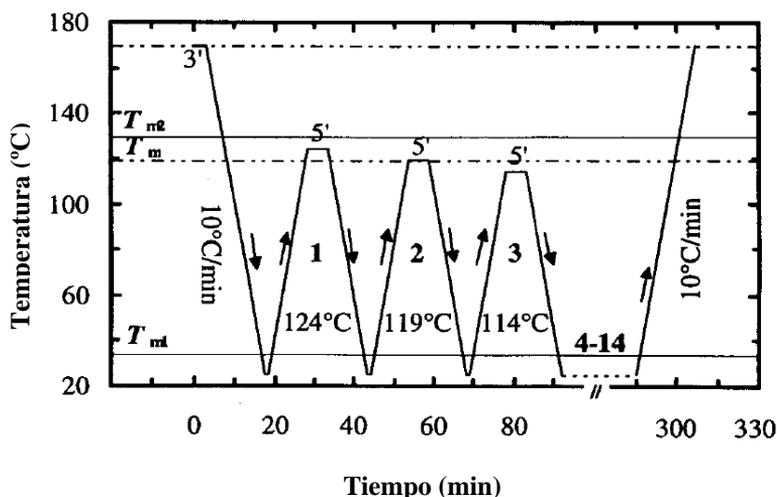


Figura 3.3 Representación esquemática del tratamiento térmico de sucesiva auto-nucleación y recocido aplicado a un PELBD, T_{m1} y T_{m2} son los límites del rango de fusión del material. La T_s fue variada desde 124°C y hasta 59°C a espacios de 5°C en un total de 14 pasos de autonucleación y recocido.²

Las condiciones experimentales finales dependen del tiempo disponible para el ensayo y de la resolución final que se desee de la curva. En este estudio se realizó un ensayo previo de DSC a cada material para determinar los parámetros del ensayo de SSA.

Las curvas de SSA han servido para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la cantidad de ramificaciones cortas y su distribución en los co-polímeros. El ensayo fue realizado en el mismo equipo de DSC.

Para obtener datos cuantitativos de estas curvas, se empleó la metodología descrita por Torabi y colaboradores,⁶ donde se obtuvo la cantidad de CH_3 terminales por cada 1000 átomos de carbono. Estos datos se han relacionado con el porcentaje de inserción del co-monómero en cada compuesto. Finalmente estos valores fueron comparados con medidas de ^{13}C -RMN.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite estudiar alteraciones másicas asociadas con cambios físicos y químicos de la muestra cuando es sometida a un protocolo de calentamiento. Los ensayos se realizan bajo una atmósfera controlada y se registra la masa en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento.

Con este método se ha podido caracterizar la cantidad final de arcilla presente en los nanocompuestos sintetizados, ya que es posible calcular el porcentaje de material inorgánico una vez que el polímero alcanza su temperatura de descomposición. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo Mettler Toledo 851e equipado con un sistema automático de control y una terminal de adquisición y tratamiento de datos. Las medidas de porcentaje de arcilla fueron tomadas después de realizar un barrido de temperaturas desde 50°C y hasta 950°C bajo atmósfera inerte y a una velocidad de 20°C/min.

Los ensayos de TGA también han permitido evaluar la temperatura de descomposición media y al 5% en peso, para tener una estimación de la estabilidad térmica de los nanocompuestos sintetizados.

Análisis dinámico-mecánico (DMA)

En este ensayo se ha sometido a la muestra a deformaciones mecánicas sinusoidales con una determinada frecuencia y con unas amplitudes de fuerza y desplazamiento establecidas para cada material. Con ello se obtienen las transiciones térmicas y las propiedades viscoelásticas de los compuestos sintetizados.

Los ensayos fueron realizados en un analizador DMA 861e de Mettler Toledo, con una frecuencia fija de 1Hz y con una amplitud de deformación de 0.6 μm . Antes de la transición vítrea, el aparato controla la fuerza que es necesaria para llegar al desplazamiento establecido y tras pasar esta transición controla el desplazamiento. El módulo en función de la temperatura es calculado a partir de la fuerza, el desplazamiento y el desfase entre ellos.

Para este ensayo se utilizaron probetas circulares con un diámetro de 5 cm y 1mm de espesor. Estas probetas fueron colocadas en el módulo de medida, sometiéndolas a un ciclo térmico desde -150 y hasta 120°C, con una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)

Este ensayo se ha utilizado para determinar la temperatura máxima de uso del material cuando es sometido a un esfuerzo mecánico y alcanza una determinada deformación. El equipo utilizado fue un CEAST modelo HDT-3 VICAT P/N 6911/000.

Según especifica la norma⁷ todos los ensayos se realizaron con tres probetas en un baño de aceite de silicona, a una temperatura inicial de 30°C y calentadas a 2°C/min mientras se aplica una carga equivalente a 0.45 ó 1.8 MPa, según el caso. El equipo registra la temperatura a la cual se produce una deflexión de 0.254 mm respecto a la posición inicial de la probeta antes de aplicar la carga.

3.4.2 Métodos espectroscópicos de análisis

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permite identificar las vibraciones moleculares producidas por la absorción de radiación infrarroja sobre una muestra. Esta técnica ha permitido la identificación cualitativa de las especies presentes a través de las bandas características en el espectro de las muestras. Para estas medidas se utilizó un espectrómetro FTIR marca Bomem Hartman and Braun, modelo MB-155 y un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

Se ha identificado a través de este ensayo las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-O-Al (1015 cm^{-1}) presente en las Sepiolitas tratadas, como prueba de la efectiva unión covalente entre el MAO y los grupos Silanoles de la superficie de la sepiolita.

Los espectros de FTIR también han sido útiles para hacer un análisis semi-cuantitativo del contenido de co-monómero en los co-polímeros⁸ y del grado de isotacticidad en las muestras de PP.⁹ Estas medidas fueron confirmadas en las muestras más representativas, por ensayos de ^{13}C -RMN.

En el primer caso se ha hecho una correlación entre el área de $1378\text{-}1369\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la deformación simétrica de los grupos metil terminales de la secuencia del 1-hexeno, con el porcentaje molar del co-monómero presente en la muestra, a través de la curva de calibración propuesta por Pracella y colaboradores.⁸

En cuanto a la isotacticidad del polipropileno, la relación de las bandas de absorción a 998cm^{-1} (relacionadas con la conformación helicoidal de las secuencias isotácticas) y la banda de 973cm^{-1} como referencia, fueron utilizadas para medir el índice de isotacticidad (I.I.) y calculada de acuerdo a la relación propuesta por Viera y colaboradores:⁹

$$A_{998}/A_{973} = 1.08(\text{I.I.}) - 0.15.$$

Adicionalmente, se ha llevado a cabo un ensayo de TGA-FTIR acoplado.¹⁰ Para esto, la muestra fue calentada a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno. La curva de TGA y su derivada (DTG) fueron registradas desde 50°C hasta 650°C , con sus espectros infrarrojos para cada pico de descomposición. De esta manera se pudo identificar los productos de descomposición asociados con el MAO presente en la arcilla y la temperatura a la cual se descomponen. Este método también ha permitido corroborar las interacciones entre el MAO y la Sepiolita después del tratamiento al que fueron sometidos. Este ensayo se aplicó también a una muestra sin tratamiento para obtener el espectro infrarrojo como línea base de referencia.

Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los ensayos de ^{13}C -RMN son usados para determinar la cantidad y la distribución de los co-monómeros y la isotacticidad de los PP sintetizados, a través de la identificación de los acoplamientos y vibraciones moleculares de las muestras.

Los ensayos de ^{13}C -RMN han sido realizados en un Espectrómetro de RMN de 500 MHz (BRUKER AVANCE III 500, 11.74 Teslas). Para ello se han empleado distintas concentraciones en función de la diferente solubilidad de las muestras. El disolvente utilizado fue 1,2,4 triclorobenceno para todas las muestras. En las muestras que existe polipropileno isotáctico, con o sin carga, la concentración empleada ha sido de 100 mg/ml. La presencia de polipropileno sindiotáctico en las mezclas ha implicado reducir la concentración a la mitad (50 mg/ml) y finalmente en las muestras con polipropileno sindiotáctico se ha reducido hasta 35 mg/ml.

La tacticidad de los polipropilenos suministrados ha sido calculada analizando las señales correspondientes a la región de los metilos. El análisis se ha realizado considerando 5 unidades consecutivas de monómero, o lo que es lo mismo a nivel de pentadas, lo que permite determinar 10 secuencias distintas en función de la orientación del metilo (Ver figura 3.4).

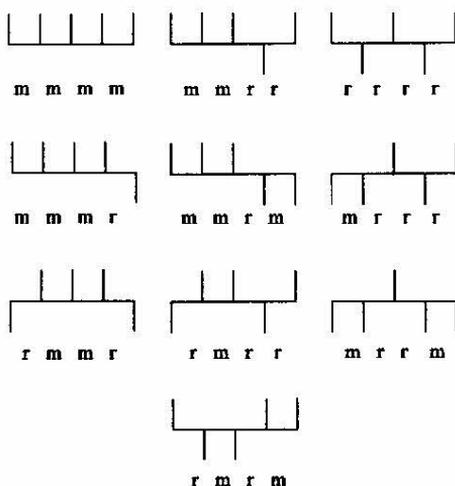


Figura 3.4. Nomenclatura y simetría de las secuencias de polipropileno ("m" está referido a secuencias isotácticas y "r" a secuencias sindiotácticas).

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica XPS permite obtener la concentración atómica de los elementos presentes en la superficie (salvo H y He) con una profundidad de análisis de aproximadamente 5 nm (3-10 nm). El área de muestreo puede variar entre 15-1000 μm de diámetro.

En el análisis se detectan los fotoelectrones emitidos por la superficie de la muestra al ser expuesta a un haz de rayos X. Asimismo se obtiene información relativa al estado químico de los elementos presentes y permite detectar elementos con concentraciones mínimas del 0.1%, alcanzando una precisión $\sim 5\text{-}10\%$ en su cuantificación. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro marca Kratos AXIS ultra DLD, la fuente de rayos X empleada fue mono Al $K\alpha$ con una potencia de 120W.

El ensayo fue aplicado a las muestras de Sepiolita (con y sin tratamiento de MAO) para investigar la energía de enlace del aluminio presente. La energía de enlace contiene información química de las especies que están en la superficie y en su entorno, porque los niveles de energía del centro de los electrones dependen del estado químico del átomo. Como la Sepiolita pura no tiene átomos de aluminio enlazados en su superficie, el ensayo se ha centrado en el nivel 2p del aluminio, energía de enlace alrededor de 73 eV correspondiente a los enlaces formados con el MAO en las arcillas tratadas.

Difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXD)

La difracción de rayos X es usada, en general, para la determinación de la variación del espaciado interlaminar de las nanoarcillas como los silicatos en capas. Sin embargo, en este trabajo de investigación, ha sido empleada para determinar cambios en la estructura de la sepiolita debido a la modificación con el MAO. Considerando que esta arcilla es de tipo fibrilar, no se espera obtener cambios en los difractogramas de la sepiolita ni en sus nanocompuestos.

Análisis de energías dispersas de rayos X (EDX)

Esta técnica ha permitido obtener información de la composición química de las Sepiolitas tratadas. A través de esta técnica es posible obtener una imagen de la estructura de la superficie del material y determinar en ella, los elementos químicos locales que lo componen.

Estas imágenes fueron obtenidas a partir de las microfotografías de SEM, con un módulo del microscopio electrónico de barrido dotado con un espectrómetro de energía dispersa de rayos X para el análisis de la distribución local de elementos en la muestra. El análisis fue llevado a cabo bajo N₂ y con un voltaje de aceleración de 20kV.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

Los microscopios electrónicos sustituyen la luz visible con la que obtienen las imágenes los microscopios ópticos por haces de electrones que, según el principio de Broglie, tienen una longitud de onda menor. Estos haces se enfocan mediante electroimanes para conseguir un haz lo más estrecho posible y obtener mejor resolución. La microscopía electrónica de barrido tiene una gran profundidad de campo, lo que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Mediante esta técnica se obtienen imágenes de alta resolución, proporcionando información acerca de la morfología de la muestra.

La microscopía electrónica de barrido se ha empleado para obtener información sobre la morfología alcanzada por los productos sintetizados extraídos directamente del reactor y para observar la superficie de la Sepiolita una vez que ha sido tratada.

Para la obtención de las microfotografías de SEM fue necesario recubrir los materiales mediante una fina capa de oro para hacer conductor al material. Estas han sido tomadas en un microscopio electrónico marca Hitachi S3400N II. En todas las microfotografías se ha empleado un voltaje de aceleración de 20 kV y rangos de magnificación entre 1300 y 10000x.

La microscopía electrónica de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar, una parte de los electrones se reflejan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada. Para la obtención de las microfotografías de TEM fue necesario realizar una preparación de la muestra. En esta ocasión fue necesario obtener películas de espesor aproximado de 50 nm. Las películas se han obtenido mediante un ultracriomicrotomo que posee una cuchilla de diamante y trabaja a temperaturas por debajo de los 0°C para prevenir la deformación plástica durante el corte.

La microscopía electrónica de transmisión se ha empleado para evaluar la dispersión alcanzada por la Sepiolita en los nanocompuestos sintetizados. Las microfotografías han sido realizadas con un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol JM 2000FX con un voltaje de 200 kV.

3.4.3 Análisis mecánico

Propiedades mecánicas en tracción

Con los ensayos de tracción uniaxial se ha determinado el módulo de Young, como la pendiente de la zona elástica de las curvas esfuerzo normal-deformación obtenida en el ensayo, con la precaución de no exponer al material a una deformación mayor al 0.02%. Este parámetro representa una medida de la rigidez del material.

Del ensayo de tracción también se obtuvieron otros parámetros: el esfuerzo y la deformación a la fluencia, como el punto de inflexión donde el material deja de deformar elásticamente para tener una deformación plástica, la elongación máxima a la ruptura y finalmente la resistencia máxima a tracción, como el mayor esfuerzo normal que resiste la pieza una vez deformada plásticamente. Este último punto suele asociarse al esfuerzo a la fluencia, pero en materiales con endurecimiento por deformación, se hace la distinción porque resisten esfuerzos mayores.

Este ensayo fue realizado sobre probetas en forma de halterio tipo 1A, según la norma,¹¹ en una máquina de ensayos universales INSTRON

5500R60025, a temperatura ambiente, según el procedimiento especificado por la norma.¹² Se han utilizado para cada experimento 10 probetas. La determinación del módulo de elasticidad se hizo con el acople de extensiómetro y a una velocidad de 1mm/s, mientras que para el ensayo de deformación a la rotura se aplicó una velocidad de 50 mm/s para todos los nanocompuestos.

Impacto Puncture

El impacto puncture se ha realizado para medir la energía absorbida en un ensayo de impacto a altas velocidades de forma multi-axial, siendo así un ensayo que simula mejor el modo de fallo de una pieza ante un impacto.

En este ensayo normalizado¹³ se ha empleado un equipo instrumentado MTS-831 a una velocidad de 4.4 m/s a temperatura ambiente. Tras sujetar la probeta entre dos anillos de anclaje (diámetro interno de 40 mm), se impacta con una carga justo en el centro de la probeta, de abajo hacia arriba (diámetro del percutor de 20mm). La curva de fuerza-deflexión para cada probeta se registra y se procesa posteriormente para la obtención de los parámetros deseados (Energía de perforación y fuerza máxima de rotura).

Aunque durante el ensayo se registra la energía absorbida, es muy importante describir el modo de fallo a través de la observación de las probetas fracturas según describe la norma.¹¹ Puede ocurrir que el material absorba durante el ensayo gran cantidad de energía y sin embargo el modo de fractura sea de una transición dúctil-frágil.

3.4.4 Análisis Reológico

Índice de Fluidez (MFI)

La determinación del índice de fluidez de los materiales ha sido realizada en un equipo marca Ceast modelo 7026 a 190°C y con dos cargas diferentes: 2.16Kg y 10.2Kg. Este ensayo se ha realizado bajo la norma UNE-EN ISO 1133.

3.4.5 Análisis Químico

Extracción Soxhlet

Las fracciones insolubles en Decalina (Decahidronaftaleno) han sido usadas como una medida de interacción en la interfase de los dos componentes del nanocompuesto, lo cual fue medido a través de una extracción Soxhlet.¹⁴ Para esto se ha preparado una disolución con una relación de 200ml de Decalina por cada gramo de muestra (N2PE_2:1). La muestra insoluble fue extraída por el reflujo a la temperatura de fusión de la Decalina, durante 8 horas. La fracción insoluble fue secada y pesada.

Densidad

La determinación de la densidad se ha hecho con el fin de estudiar las variaciones en peso de los nanocompuestos sintetizados, por el efecto de la adición de la arcilla y de los co-monómeros.

Estas medidas se han realizado utilizando una balanza analítica Mettler Toledo, modelo AX205 DR, bajo la norma ISO 1183-1 que dispone de los accesorios necesarios para tal fin. El análisis se ha determinado sobre 5 muestras de cada material.

Peso molecular viscosimétrico

La viscosidad intrínseca (η) de los co-polímeros diluidos y sus nanocompuestos fue calculada a través de viscosimetría capilar en Decalina a 135°C con el fin de determinar el peso molecular viscosimétrico (Mv) de los nanocompuestos. El Mv fue calculado por la ecuación $Mv:K\eta^\alpha$ donde K es 95.4×10^{-3} y α es 0.64 según la norma UNE EN ISO 1628-3.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel es una técnica de separación para obtener cuantitativamente la distribución de pesos moleculares de un polímero. La técnica consiste en hacer pasar el polímero disuelto a través de tamices moleculares de distintos tamaños. El equipo utilizado fue un cromatógrafo marca Waters GPCV2000 (D04180221P) y el disolvente utilizado para todas las poliolefinas fue el 1,2,4 Triclorobenceno a una temperatura de 145°C. Se utilizó una columna de 2 PL Gel 10 micrómetros Mixed B y una PL Gel 10 micrómetros 1×10^6 .

3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Quijada R., Rojas R., Mauler R., Gallard G., Scipioni R. "Study of the effect of the monomer pressure on the copolymerization of ethylene with 1-hexene" *Journal of Applied Polymer Science*. **1997**:64(13):2567.
- ² Javan Nikkhah S., Ramazani A., Baniasadi H., Tavakolzadeh F. "Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new in situ Ziegler-Natta catalyst" *Materials & Design*. **2009**:30(7):2309.
- ³ Vasile C. *Handbook of polyolefins*. New York: Mercel Dekker; **2000**.
- ⁴ Fillon B., Wittmann J., Lotz B., Thierry A. "Self- Nucleation and recrystallization of isotactic Polypropylene investigated by diferencial scanning calorimetry" *Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry* **1993**:31(6):1383.
- ⁵ Arnal M.L., Müller A., Hernández Z., Sánchez J. "Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization" *Polymer Bulletin*, **1997**:39(4):465.
- ⁶ Torabi S., Fazeli N. "A rapid quantitative method for determination of short chain branching content and branching distribution index in LLDPEs by DSC" *Polymer Testing* **2009**:28(8):866.
- ⁷ Norma española UNE-EN-ISO 75-1180 . "Determinacion de la temperatura de flexion bajo carga" asociación española de normalización y certificación (AENOR), Madrid **2005**.
- ⁸ Pracella M., D'Alessio A., Giaiacopi S., Raspolli Galletti A., Carlini C., Sbrana G. "FTIR Microanalysis and Phase Behaviour of Ethylene/1-Hexene Random Copolymers" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2008**:208(14):1560.
- ⁹ Vieira Marques F., Oliveira M. "Polypropylene nanocomposites using metallocene catalysts supported on commercial organophilic clays" *Polymer Bulletin*, **2010**:64(3):221.
- ¹⁰ Leone G., Bertini F., Canetti M., Boggioni L., Stagnaro P., Tritto I. "In situ polymerization of ethylene using metallocene catalysts: Effect of clay pretreatment on the properties of highly filled polyethylene nanocomposites" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**:46(16):5390.
- ¹¹ Norma española UNE-EN-ISO 2818. "Plásticos. Preparación de probetas por Mecanizado", Asociación Española de Normalización y certificación (AENOR), Madrid (**1997**).
-

¹² Norma española UNE-EN-ISO 527-1. "Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte 1: principios generales", Asociación Española de Normalización y certificación (AENOR), Madrid (1996).

¹³ Norma española UNE-EN ISO 7765-2 Determination of impact resistance by the free-falling dast methd.

¹⁴ Rong J., Jing Z., Hong X., Zhang W. "Polyolefin/clay nanocomposites and process for the preparation thereof" Patente US 6.444.742 B1.

Cada día sabemos más y entendemos menos.

Albert Einstein (1879-1955) Científico alemán.

Capítulo 4

En este trabajo de investigación se ha propuesto sintetizar nanocompuestos poliolefinicos cargados con Sepiolita. Para lograr este objetivo ha sido necesario un paso previo de pretratamiento de la nanoarcilla. Éste consistirá en la inserción del co-catalizador en su superficie, para ello, los grupos funcionales que posee la nanocarga deben propiciar fuertes interacciones con el átomo de aluminio característico del co-catalizador (MAO), para finalmente obtener un sistema catalítico heterogéneo. El presente capítulo tiene como objetivo comprender las interacciones entre la nanoarcilla y el co-catalizador durante el tratamiento, poniendo especial atención a la evolución de su estructura, ya que ésta desempeña un papel importante en la técnica de polimerización In Situ que se aplica posteriormente.

TRATAMIENTO DE LA SEPIOLITA

Contenido.

4.1 Descripción del tratamiento -----	79
4.2 Parte experimental -----	87
4.3 Resultados -----	89
4.3.1 Tratamiento I (Estudio de la influencia del tiempo de reacción)-----	89
4.3.2 Tratamiento II (Estudio de la relación Arcilla:MAO)-----	96
4.3.3 Tratamiento III (Estudio del tipo de co-catalizador anclado)-----	102
4.3.4 Tratamiento IV (Estudio de la influencia de un tratamiento previo de calcinación de la arcilla)-----	104
4.3.5 Tratamiento V (Aumento del área superficial de la Sepiolita, a través de un tratamiento ácido)-----	106
4.4 Conclusiones -----	108
4.5 Referencias bibliográficas -----	110

4.1 DESCRIPCIÓN DEL TRATAMIENTO

La modificación de nanoarcillas para obtener nanocompuestos se realiza generalmente de dos maneras: a través de la formación de un enlace covalente en su superficie ó por el intercambio iónico con surfactantes catiónicos.¹ Esta última técnica es muy conocida y utilizada en la obtención de nanocompuestos poliméricos en fundido. Sin embargo, en esta investigación ha sido preciso realizar una modificación química para lograr soportar el co-catalizador sobre la superficie de la arcilla y de esta manera, una vez que la arcilla modificada entre en contacto con el catalizador, formar los centros activos para iniciar el proceso de polimerización posterior.

El tratamiento propuesto se ha basado en las posibles interacciones que pueden ocurrir entre el co-catalizador (MAO) y los grupos funcionales que están localizados en la superficie de la arcilla. El método experimental ha consistido en la simple exposición de una disolución de MAO con una cierta

cantidad de Sepiolita. Ésta nanoarcilla presenta una elevada acidez por sus grupos hidroxilos $-OH$, que actúan como ácidos de Brönsted. Los enlaces de tipo Me-Al (metil-alumino), presentes en el MAO, pueden reaccionar parcialmente con estos grupos creando un enlace covalente aluminio-oxígeno (Al-O),² obteniéndose así la unión o el anclaje (Ver figura 4.1). Pueden ocurrir reacciones paralelas durante el tratamiento ya que se debe considerar que el MAO, con átomos de Al tri y/o tetravalente, también esta disponible para interactuar con las bases de Lewis que pudieran estar en la superficie de la arcilla, sin que esto aporte un beneficio al anclaje.

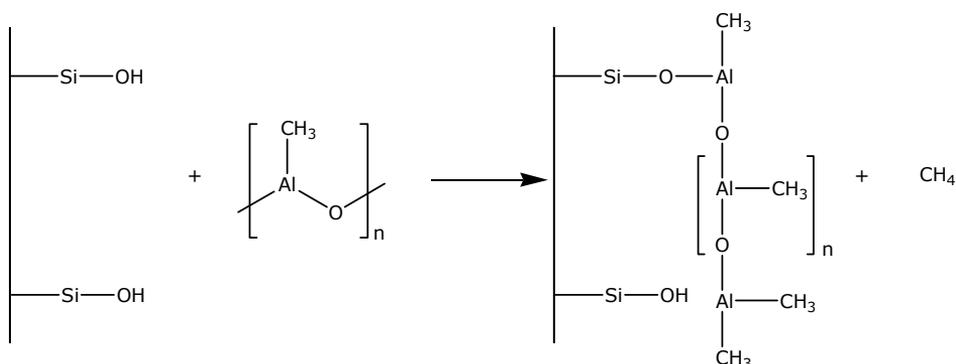


Figura 4.1 Reacción entre el MAO y la superficie de la Sepiolita. El MAO es covalentemente unido debido a la formación de un éster de aluminio.³

El tratamiento de modificación que se propone en éste trabajo está basado en las conocidas técnicas de soporte de catalizadores. Estas técnicas (descritas en el Capítulo 2, apartado 2.3.1) tienen como objetivo unir el sistema catalizador a un sustrato orgánico (en la mayoría de los casos se utiliza Sílice como sustrato), para dar mayor estabilidad y eficiencia al catalizador durante la reacción. En el caso de este estudio, el sustrato que se utiliza es una nanoarcilla que se incorpora en cantidades mayores que los sustratos comunes ya que va a servir de refuerzo en el compuesto final, y no sólo como soporte del sistema catalizador. Esto trae como consecuencia el aumento de la densidad de grupos $-OH$ en el medio de reacción, por lo que las cantidades de MAO deben ser apropiadas para maximizar el anclaje.

Adicionalmente, el éxito de este tratamiento contempla no sólo la cantidad de MAO que logre "anclarse", sino que el MAO una vez soportado permanezca disponible (por su alta sensibilidad a impurezas) para formar la especie activa de la polimerización en presencia del catalizador metalocénico, de esta forma se obtendrá un catalizador heterogéneo que permita contrarrestar a su vez, los inconvenientes de las catálisis homogéneas.

Por otra parte, el tratamiento elegido establece la heterogenización del co-catalizador y no la del catalizador como en la mayoría de los estudios.^{4,5,6} Esto es debido a que el MAO no sólo es capaz de anclarse con mayor facilidad a la superficie de la nanocarga, sino que también es capaz de desactivar los grupos polares y la humedad de la superficie de la Sepiolita, ya que éstos van en detrimento de la reacción de polimerización posterior. Adicionalmente, hacer un soporte del co-catalizador permite emplear una amplia variedad de catalizadores estereo-específicos, sin variar el proceso previo de modificación, ya que el co-catalizador es una especie activadora común para todos ellos.

En contraste a sus ventajas, hay que hacer referencia a que la disolución de MAO comercial que se usa en el tratamiento posee TMA (Trimetilaluminio) libre. Los grupos hidroxilos -OH de la superficie de la Sepiolita pueden reaccionar con este compuesto y producir enlaces de tipo Al-O-Al que es un producto secundario de la reacción⁷ (al igual que lo es el metano, ver figura 4.1), disminuyendo así, los posibles sitios activos para el anclaje. Por este motivo muchos autores recomiendan la destilación del MAO comercial antes de su uso.^{8,9}

Sin embargo en nuestro trabajo para hacer el tratamiento de la Sepiolita, se ha tenido en consideración no destilar el MAO debido a las siguientes razones:

- ◇ De trabajos de Kim y colaboradores¹⁰ se conoce, que en sí mismo, el volumen de la molécula de MAO no permite que ésta pueda interactuar con todos los grupos -OH presentes en la arcilla (ver figura 4.2), pudiendo el TMA actuar como un limpiador de impurezas ó como una pantalla para evitar la adsorción de agua de los grupos -OH que el MAO no puede modificar. Además, no todas las moléculas de MAO logran injertarse porque una parte de ellas sufrirá algún proceso de desactivación por las impurezas propias de la arcilla.
- ◇ Otro argumento del por qué no extraer el MAO en el tratamiento que se propone, está basado principalmente en que éste compuesto es un oligómero que coexiste en un equilibrio dinámico con el trimetilaluminio¹¹ y esta demostrado que este equilibrio no afecta las propiedades ni la estructura del MAO.¹²
- ◇ El MAO una vez extraído puede presentar problemas de solubilidad si se oxida en el proceso de secado, por lo que el tratamiento no podría

realizarse en disolución. Además el MAO oxidado es una especie químicamente menos activa.

- ◇ Se evita un paso intermedio que no aporta practicidad al método y que por el contrario, supone implantar un procedimiento de destilación de un compuesto altamente sensible a impurezas.

Continuando con las consideraciones del tratamiento utilizado en este trabajo de investigación, se debe mencionar que éste no contempla aplicar calor sobre la reacción ni hacer un tratamiento previo de calcinación a la arcilla. Esto es motivado a que un procedimiento de secado sencillo (a 80°C por 24h) puede extraer parte del agua superficial de la Sepiolita que no interesa para la reacción. Adicionalmente, la disolución de MAO empleada, es capaz de apantallar el efecto de la humedad residual que podría ser un

“veneno” de la reacción posterior (aunque esto signifique menos sitios activos de anclaje, como se explicó anteriormente). Además, sí se aplica un tratamiento previo de calcinación a la Sepiolita, el agua de coordinación también es extraída. Esto hace que la arcilla pierda estabilidad dimensional y que durante el tratamiento, las moléculas de MAO no tengan fácil acceso a los grupos Silanoles que propician la modificación.

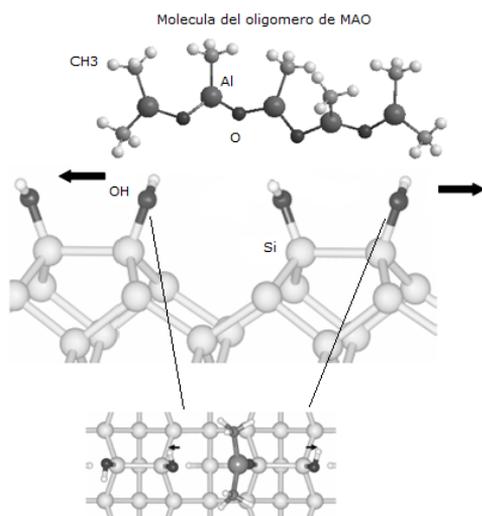


Figura 4.2 Impedimento estérico de la molécula de MAO para reaccionar con todos los grupos -OH de la Sepiolita.

Estas consideraciones hacen del tratamiento propuesto, una forma más económica, eficiente y novedosa de soportar el co-catalizador sobre una nanocarga.

Una vez establecido el procedimiento de anclaje, se han estudiado las distintas variables que pueden optimizar el procedimiento. Antes de exponerlas, es importante estudiar la estructura de la Sepiolita y las posibles interacciones que ésta pueda tener con el medio de reacción (tolueno).

La Sepiolita es un silicato de magnesio de morfología microfibrilar, ésta es la principal característica que la diferencia del resto de nanoarcilla utilizadas en la obtención de nanocompuestos poliméricos. Esta arcilla está estructurada en capas octaédricas discontinuas lo que hace que se formen canales abiertos y extendidos en dirección de la fibra. En la figura 4.3 se puede observar la distribución de los átomos en la estructura de la Sepiolita. La capa de fibra tetraédrica se extiende (invirtiendo su estructura cada seis unidades) formando los llamados canales zeolíticos.

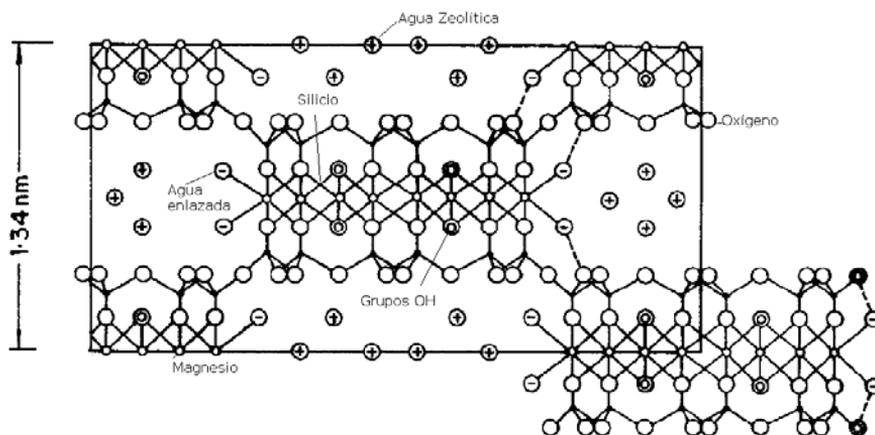


Figura 4.3 Proyección de los átomos en la estructura de la Sepiolita en el plano (0,0,1).¹³

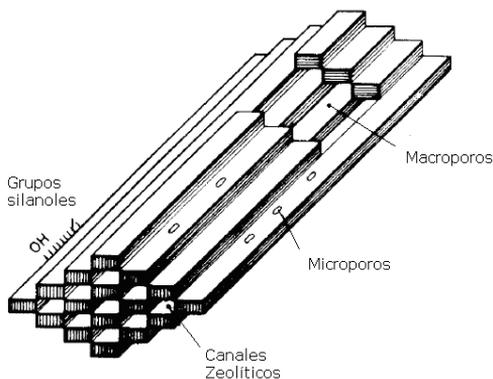


Figura 4.4 Canales de la estructura de la Sepiolita.

La forma de esos canales alineados a lo largo de la fibra se muestra en la figura 4.4, la sección transversal de estos canales es de aproximadamente $0.36 \times 1.06 \text{ nm}^2$, suficiente para permitir la penetración de agua y otros disolventes, por eso se considera que durante el método de heterogenización propuesto, el medio de reacción (tolueno) es capaz de acceder a estos canales y a los grupos -OH que estén en ellos.

Otra característica estructural importante de este mineral que explica mucha de sus propiedades, es que su superficie está cubierta con grupos silanoles espaciados cada 0.5 nm^2 a lo largo de la longitud de la fibra. La

disposición de estos grupos, los hace muy accesibles para promover reacciones de modificación sobre esta nanoarcilla.

La Sepiolita, tal como se consigue en la naturaleza, tiene un alto contenido de diferentes tipos de agua (sobre un 16% de su peso total): agua adsorbida, zeolítica, de coordinación y de cristalización. Estas aguas se diferencian principalmente por el tipo de unión que forman con el mineral. Cuando la Sepiolita es calentada, las pérdidas de estas moléculas de agua producen cambios importantes, no sólo en peso sino también en su morfología. En la figura 4.5 se muestra la evolución de la morfología de la estructura de la Sepiolita al aplicar un tratamiento térmico, demostrando la importancia de las moléculas de agua que contiene.

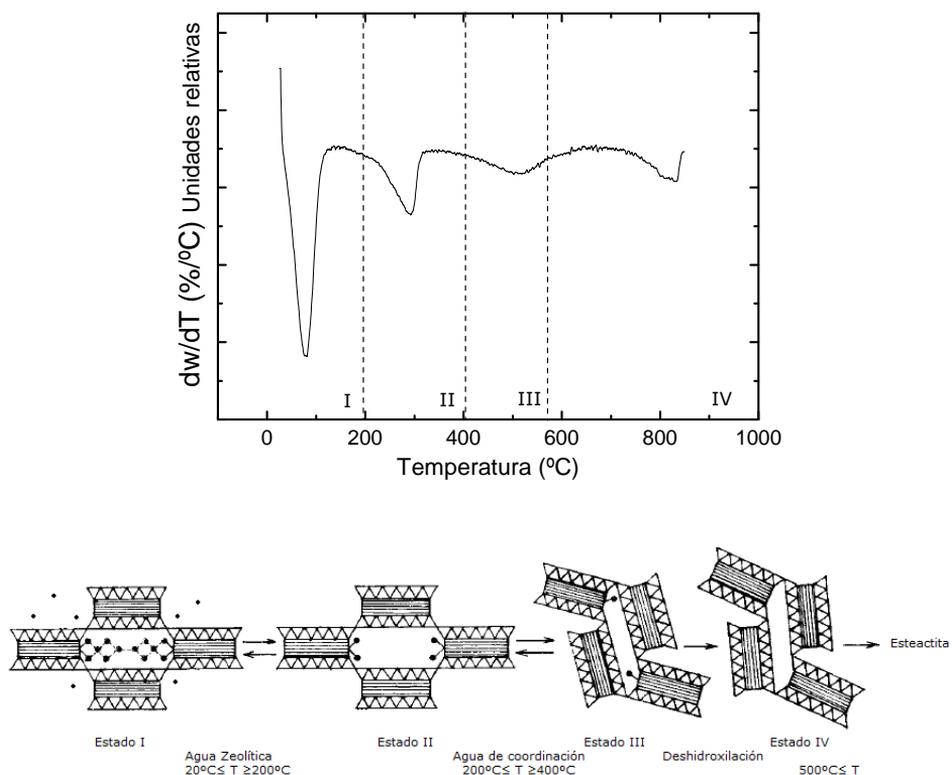


Figura 4.5 Cambios en la estructura de la Sepiolita con el tratamiento térmico.

El agua adsorbida y el agua zeolítica es eliminada a temperaturas por debajo de 200°C (ver figura 4.5), a esta temperatura las pérdidas de agua son totalmente reversibles en presencia de humedad y la estructura permanece invariable. Esta es la razón por la que se aplica un tratamiento previo de secado a bajas temperaturas. La pérdida de humedad garantiza que

se eliminen trazas de agua que pudieran afectar al MAO o al procedimiento de polimerización posterior. En el termograma de TGA también se puede observar la importante pérdida de agua (porcentaje en peso) que sufre la estructura de la arcilla a estas temperaturas.

La reversibilidad de esta primera etapa de secado es la razón por lo que las arcillas, una vez secas, se mantienen en vacío o en una cámara de atmósfera controlada antes de aplicar el tratamiento, evitando así la adsorción de agua del ambiente.

El agua de coordinación es aquella que forma fuertes interacciones con la estructura, ésta es eliminada en dos pasos: entre 200 y 300°C y otra parte entre 350 y 550°C.¹³ La pérdida del agua de coordinación involucra cambios en la estructura de la Sepiolita que traen consigo una reducción de la sección transversal de los canales zeolíticos y una pérdida irreversible de agua. En este estado el mineral es conocido como Sepiolita anhídrida. A pesar de haber perdido todas las moléculas de agua, el mineral sigue conservando sus grupos -OH a lo largo de su fibra, siendo necesario estar por encima de 1100°C para la deshidroxilación total.

Basado en los estados que describe el termograma de TGA para la Sepiolita, se han seguido los cambios en pérdidas en peso y la evolución de la estructura de la misma cuando es sometida al tratamiento propuesto. Antes de mostrar los resultados, se ha tomado en consideración el efecto de la agitación de la Sepiolita en el disolvente puro que se ha utilizado en la disolución de MAO (tolueno). De esta manera se atribuye de una forma correcta y separada, los efectos del co-catalizador y del medio de la reacción en la estructura de la Sepiolita modificada.

El patrón de descomposición térmica que muestran las arcillas de la figura 4.6, tienen un amplio rango de descomposición desde 25 y hasta más de 400°C por la desintegración de productos orgánicos. Este comportamiento es típico de los silicatos organofílicos, como lo describió en su momento Xie y colaboradores.¹⁴ Además, éste ensayo refleja que la Sepiolita sometida a un proceso de agitación en tolueno (SEP-t), tiene una pérdida adicional en peso de más del 5% en comparación con su homóloga pura, a una temperatura entre 125 y 350°C.

Este nuevo pico de descomposición que aparece en la SEP-t suele asociarse con algún tipo de modificación que ha sufrido el silicato cuando le es aplicado algún tipo de tratamiento,¹⁵ sin embargo, como la SEP-t no ha estado en contacto con ningún agente modificante y el nuevo pico de

descomposición aparece en la zona de descomposición del agua zeolítica, se asocia éste comportamiento al tolueno adsorbido en los canales de su estructura.

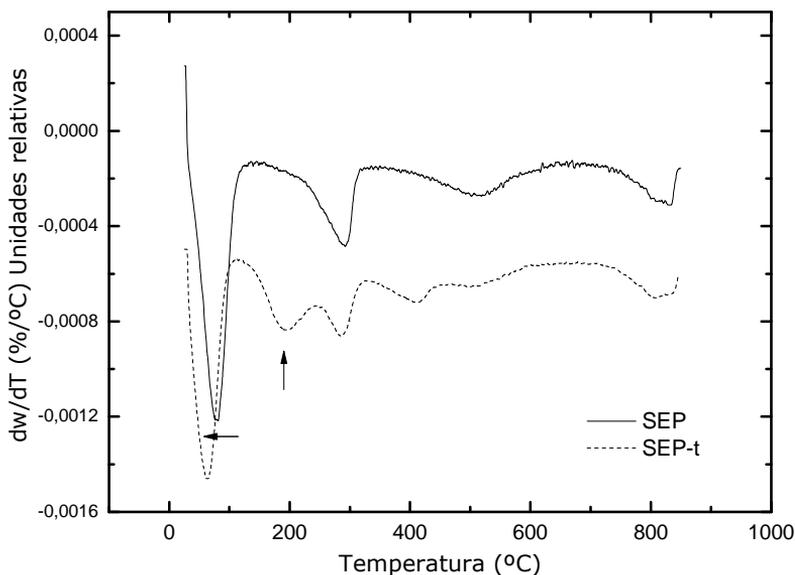


Figura 4.6 Curvas de DTGA para una muestra de Sepiolita sin tratar (SEP) y una Sepiolita agitada en tolueno (SEP-t).

Hwu y colaboradores¹⁶ han demostrado que los disolventes aromáticos, como el tolueno, son capaces de penetrar la estructura de una nanoarcilla organofílica y permanecer en los canales aún después del secado. Demostrar que ese pico de descomposición pertenece a la adsorción del disolvente, trae consigo dos conclusiones importantes: en primer lugar, se garantiza que el medio de reacción donde se encuentra disuelto el MAO es capaz, durante el tratamiento, de penetrar la estructura y encontrarse con los grupos -OH que están en los canales interiores de la Sepiolita. En segundo lugar, los cambios que describe una curva de DTGA de las Sepiolitas tratadas con MAO a estas temperaturas, no garantizan que sean cambios únicamente producidos por el anclaje del MAO, sino también por la adsorción del disolvente que sirve de medio de reacción.

Adicionalmente, se observa en la curva de DTGA correspondiente a la muestra SEP-t, que su descomposición comienza a más bajas temperaturas que su homóloga, esto es debido a que la arcilla ha sido purificada durante la agitación en tolueno, es decir, se han eliminado impurezas ó elementos no

enlazados en la superficie que pudiesen necesitar más energía, durante el ensayo térmico, para descomponerse.

Una vez dilucidadas las principales características de la Sepiolita y de los reactivos que intervienen en la reacción, se presenta a continuación, un estudio detallado de la influencia de cada parámetro experimental que interviene en el procedimiento del anclaje del MAO sobre la estructura de la Sepiolita.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

Como ya se ha explicado, el tratamiento consiste en la exposición de una disolución de MAO en tolueno con una cantidad conocida de Sepiolita. Este tratamiento no contempla ni la calcinación de la arcilla, ni la purificación del MAO utilizado, por las razones explicadas anteriormente. El protocolo específico del tratamiento se define a continuación:

La Sepiolita (SEP) fue secada previamente en un horno a 80°C durante 24 horas, seguidamente fue suspendida en tolueno recién destilado (SEP-t) y se agitó en este medio durante diferentes períodos de tiempo. Posteriormente la arcilla se expuso a diferentes concentraciones del co-catalizador (MAO) para favorecer la reacción de injerto.

Todos los procedimientos de modificación fueron llevados a cabo en una cámara de guantes, libre de la presencia de impurezas (se ha trabajado en condiciones de menos de 20ppm de agua y oxígeno). Los procedimientos experimentales para el estudio de las variables que afectan al rendimiento de la reacción, se describen a continuación:

Tratamiento I (Estudio de la influencia del tiempo de reacción)

Un gramo de arcilla se mantuvo en agitación en 100 ml de tolueno y a continuación se puso en contacto con 0.5 ml de una disolución de MAO de concentración conocida, a temperatura ambiente y a diferentes tiempos de reacción (de 45 a 2880 min). Al finalizar, la arcilla se lavó dos veces con tolueno recién destilado, se filtró y secó en vacío durante 24h a 80°C. Este proceso de secado se aplicó al finalizar el tratamiento para aislar la arcilla y estudiar el rendimiento de la reacción propuesta.

Es oportuno acotar que para el proceso de polimerización siguiente, la arcilla después de ser tratada, pasa directamente al reactor sin pasar por un proceso de secado.

Tratamiento II (Estudio de la relación Arcilla:MAO)

Cierta cantidad de arcilla se mantuvo en agitación en 100 ml de tolueno y se puso en contacto con cierta cantidad de una disolución de MAO de concentración conocida, para poder variar la proporción Arcilla:MAO. Esta proporción esta referida a una relación, gramos de Sepiolita: mililitros de una disolución de MAO.

El tratamiento fue llevado a cabo a temperatura ambiente y durante 90 min. Se repitió el proceso de secado para aislar y caracterizar una muestra de la arcilla tratada.

Tratamiento III (Estudio del tipo de co-catalizador anclado)

1 g de arcilla se mantuvo en agitación en 100 ml de tolueno y se puso en contacto con una cantidad adecuada de una disolución de TIBA (Trisobutilaluminio) ó TMA (Trimetilaluminio), a temperatura ambiente y durante 90 min. Para calcular la cantidad a emplear de estos co-catalizadores, se tomó como referencia una muestra tratada con MAO, y se igualó la cantidad molar del metal activo que puede reaccionar (aluminio) y que es común entre ellos, de esta manera poder comparar las efectividades de estos co-catalizadores con las del MAO.

Al final del tratamiento, la arcilla se lavó dos veces con tolueno recién destilado, se filtró y secó durante 24h a 80°C para su caracterización.

Tratamiento IV (Estudio de la influencia de un tratamiento previo de calcinación de la arcilla)

Este tratamiento simula el proceso conocido de calcinación para el soporte de catalizadores y se ha empleado como referencia para medir la eficiencia del sistema propuesto. De esta manera, 1 g de arcilla se sometió a un proceso de calcinación: desde temperatura ambiente y hasta 200°C ó 500°C, a una velocidad de 5 Kmin⁻¹, bajo atmosfera oxidante. Finalmente se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. La muestra calcinada fue inmediatamente modificada como se describe en el tratamiento I: en agitación con 0.5ml de una disolución de MAO, durante 90 min y a temperatura ambiente. Una muestra fue aislada y caracterizada.

Tratamiento V (Aumento del área superficial de la Sepiolita a través de un tratamiento ácido)

Finalmente, se ha intentado aumentar el área superficial de la Sepiolita aplicando un tratamiento ácido antes de hacer la heterogenización del co-catalizador. Para lograr este objetivo se ha puesto en agitación 1 g de Sepiolita con una cantidad conocida de una disolución de HCl 2M, a temperatura ambiente y durante 1h. A continuación, se filtró, lavó y secó a 80°C durante 24h en un horno. Posteriormente, se aplicó el tratamiento I: en agitación con 0.5ml de una disolución de MAO, durante 90 min y a temperatura ambiente. Una muestra fue aislada y caracterizada.

Un resumen de las muestras obtenidas con los tratamientos propuestos se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Descripción de las muestras obtenidas con cada tratamiento de modificación de la Sepiolita.

Tratamiento ^a	Cantidad de arcilla (g)	Modificante ^b	Tiempo de reacción (min)	Temperatura de secado previo (°C) ^c
<i>I S1:1_45</i>	0.5	MAO	45	80
<i>I S1:1_90</i>	0.5	MAO	90	80
<i>I S1:1_270</i>	0.5	MAO	270	80
<i>I S1:1_480</i>	0.5	MAO	480	80
<i>I S1:1_2880</i>	0.5	MAO	2880	80
<i>II S1:2_90</i>	0.25	MAO	90	80
<i>II S2:1_90</i>	1	MAO	90	80
<i>II S4:1_90</i>	2	MAO	90	80
<i>III S1:2TIBA_90</i>	1	TIBA	90	80
<i>III S1:2TMA_90</i>	1	TMA	90	80
<i>IV S1:2_90/200</i>	1	MAO	90	200
<i>IV S1:2_90/500</i>	1	MAO	90	500
<i>VI S1:2_90/HCL</i>	1	MAO	90	80

^a Nomenclatura: Para S1:1_45; S(Sepiolita), 1:1(Relación Arcilla:MAO), 45(min de reacción) ^b La cantidad de disolución de MAO empleada fue constante e igual 0.5ml. ^c Todas las reacciones fueron llevadas a cabo a 20°C aproximadamente dentro de las condiciones de atmósfera controlada de la caja de guantes.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Tratamiento I (Estudio de la influencia del tiempo de reacción)

La primera variable que puede afectar el rendimiento de la reacción propuesta, es el tiempo durante el cuál se mantiene en agitación los componentes involucrados en el procedimiento.

Basados en las conclusiones que fueron aportadas en el ensayo de TGA de la figura 4.6, se tomó como referencia la curva de pérdida en peso de la muestra SEP-t para eliminar el efecto del tolueno adsorbido y así identificar las pérdidas en peso real de las muestras tratadas con MAO a diferentes tiempos. De esta manera se ha asociado éste último parámetro al porcentaje de MAO anclado a la estructura.

Las curvas de la derivada de pérdida en peso (DTGA) de las muestras tratadas a diferentes tiempos, se muestran en la figura 4.7.

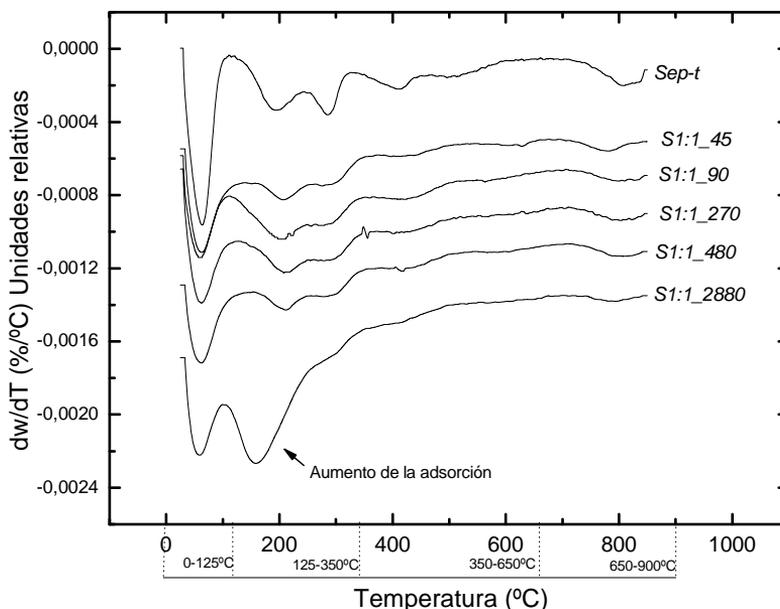


Figura 4.7 Curvas de DTGA para muestras de Sepiolita tratadas a diferentes tiempos.

Basado en los picos de descomposición que aparecen en las curvas, se ha dividido en cuatro zonas importantes el proceso de descomposición, de manera de identificar en cual de ellos hay MAO presente. La primera etapa entre 0 y 125°C corresponde, como se ha mencionado anteriormente, a la pérdida de agua y de disolvente superficial (el tolueno que no está en los canales, ebulle cerca de los 110°C), por lo que esta primera zona de descomposición no aporta ningún dato acerca del estado del MAO en la estructura.

En la zona entre 125 y 350°C se hace especial atención a las pérdidas en peso, porque tal como reporta Leone y colaboradores¹ y como se ha confirmado en ensayos previos de TGA, sobre 125-150°C ocurre el proceso de descomposición térmica del MAO puro. Esto quiere decir, que sí para una

muestra tratada con MAO hay una pérdida en peso en esta zona de descomposición que supera la pérdida que reporta su homóloga agitada en tolueno, se puede asociar esta pérdida a un porcentaje de MAO que se encuentra en la arcilla, pero que no se encuentra anclado químicamente, ya que necesita la misma temperatura de descomposición que en su estado puro. Por este motivo, los cambios en peso que reporta esta zona en las curvas de DTGA han sido asociados a la cantidad de MAO adsorbido.

Por otra parte, el aumento de la pérdida en peso en la siguiente zona de descomposición (entre 350-650°C) de una arcilla tratada, omitiendo la pérdida de agua de coordinación de su homóloga agitada en tolueno, está asociado a la formación de un enlace fuerte de su estructura con la del MAO, ya que se necesita más energía para romper estas interacciones. Por este motivo, en esta zona se cuantifica el porcentaje en peso del MAO anclado, lo que corresponde a enlaces de tipo Al-O-Si.

Finalmente la zona que se describe por encima de 650°C, sólo muestra la pérdida definitiva del agua que mantiene la estructura y la destrucción de anillos bencénicos correspondiente a trazas del disolvente. Por este motivo esta zona de descomposición de las curvas de DTGA no se toma en cuenta.

Ahora bien, antes de mostrar la interpretación cuantitativa de la cantidad de MAO adsorbido y de MAO anclado hay en las muestras por la interpretación de los ensayos de TGA, es importante mencionar que este método ha sido validado con un ensayo acoplado de FTIR-TGA. Para ello se tomaron dos temperaturas de descomposición características en la curva de DTGA y sobre los productos de descomposición que emite la muestra, a esta temperatura, se hizo un espectro de FTIR para reconocer la composición de esos productos.

A 150°C y a 400°C fueron tomados los espectros que se observan en la figura 4.8. El espectro infrarrojo tomado a 150°C, demuestra la descomposición del MAO por la presencia de un pico a 615 cm^{-1} y otro cerca de 820 cm^{-1} . Estos picos corresponden a la vibración de enlaces tipo Al-O que están presentes en el co-catalizador. Además, aparecen las bandas entre 2275-2410 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces C-H, que están asociados a los grupos metilos (-CH₃) de la estructura del MAO¹² y a los unidos al anillo bencénico del tolueno. También aparece la vibración de estos grupos metilos a 1250 cm^{-1} como consecuencia del enlace que forman con la molécula de trimetil-aluminio que está en equilibrio con el MAO, como se ha mencionado anteriormente. Finalmente los picos del espectro tomado a 400°C muestran unas bandas entre 3300 y 3250 cm^{-1} demostrando las

vibraciones de tensión de los enlaces Al-O-C¹⁷ que se forman durante la descomposición del MAO que se ha anclado a la estructura.

Estos datos vienen a confirmar que se ha usado correctamente cada zona de la curva de DTGA para identificar el tipo de modificación que ha sufrido la Sepiolita con el tratamiento.

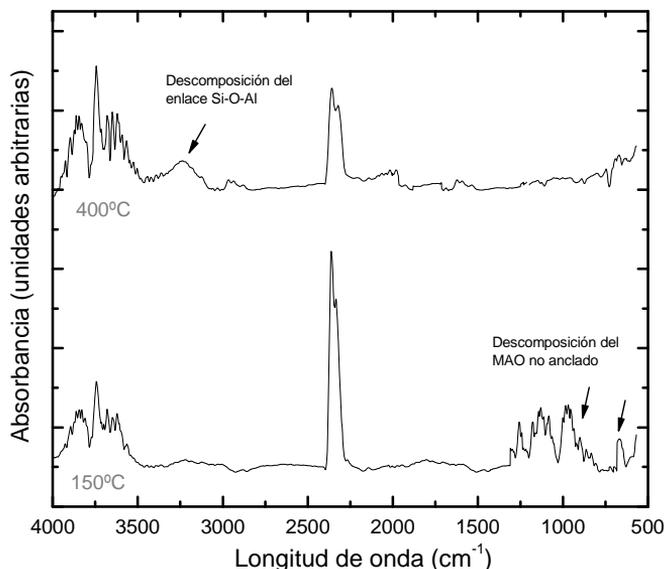


Figura 4.8 Espectro de FTIR de los productos de descomposición durante un ensayo de TGA de la muestra SEP1:1_90 tomado a 150 y a 400°C.

Una vez validado este método se ha podido representar la dependencia del anclaje químico y del MAO adsorbido con el tiempo de reacción. La gráfica de la figura 4.9 demuestra que a tiempos muy elevados de reacción (S1:1_2880), hay una predominante adsorción de la disolución del MAO en los canales de la arcilla, lo que se representa en los ensayos de TGA como un aumento importante del área bajo la curva a bajas temperaturas de descomposición. Además, al restar la cantidad de disolvente adsorbido (de su análoga SEP-t), se obtiene cerca de un 10% en peso de MAO adsorbido, pero en contraposición, menos del 0.5% de MAO anclado químicamente con este tiempo tan elevado de reacción.

Cuando se estudian tiempos más bajos de reacción, la figura 4.9 muestra que aumentar los tiempos de exposición de 45 a 90 min aumenta la cantidad de MAO anclado, sin mostrar variaciones en el MAO adsorbido. Sin embargo, pasado este tiempo, un fenómeno de desincorporación del co-catalizador se acentúa, lo que lleva a considerar que existe un tiempo "óptimo" en el tratamiento.

Este hecho probablemente este asociado a los tiempos de "vida" del co-catalizador, es decir, largos tiempos de exposición podrían conducir a reacciones de oxidación de su estructura y a la hidrólisis del enlace que ha formado el MAO, conduciendo finalmente a un proceso de desincorporación.

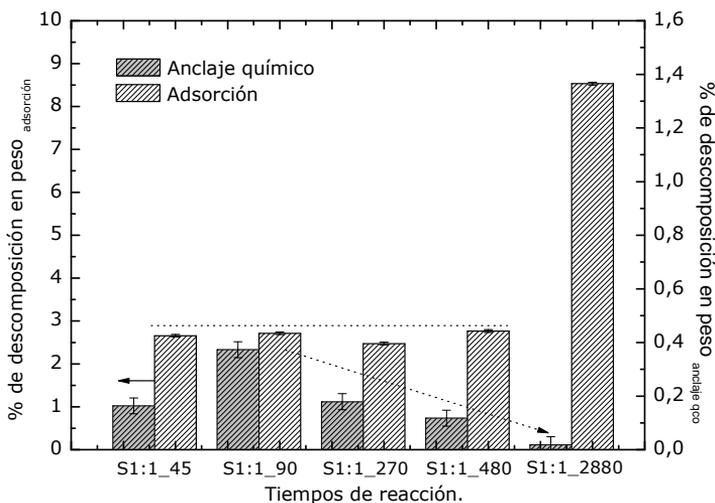


Figura 4.9 Porcentaje en peso del MAO anclado químicamente y el MAO adsorbido como función de los tiempos de reacción.

Ahora bien, todas las muestras fueron tratadas con la misma cantidad de MAO, por lo que se plantea la duda de si ese tiempo óptimo de reacción puede variar si se aumenta la cantidad de MAO en el tratamiento. Esta incertidumbre ha sido resuelta haciendo otra batería de ensayos pero variando la relación Arcilla:MAO. Los resultados se muestran a continuación, en la figura 4.10.

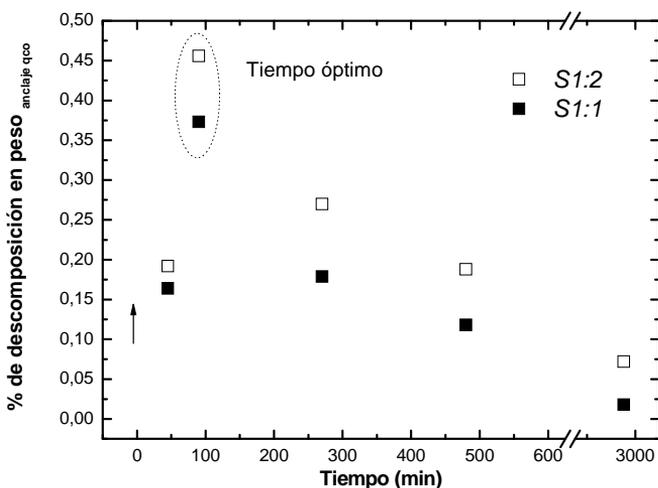


Figura 4.10 Porcentaje de anclaje químico para muestras tratadas con diferente relación Arcilla:MAO y diferentes tiempos.

Los resultados demuestran que independientemente de la cantidad de MAO que se utilice en el tratamiento, existe un único tiempo óptimo para el cual se ancla un máximo del co-catalizador. De los tiempos elegidos para estudiar esta variable, 90 min representa el tiempo que mayor eficiencia ha aportado al tratamiento.

Adicionalmente, la curva también demuestra que a mayor relación Arcilla:MAO hay un aumento del porcentaje de anclaje químico del MAO en la estructura de la Sepiolita, este resultado se estudia con detenimiento en el siguiente apartado.

Finalmente, se ha realizado un ensayo de FTIR para determinar las bandas características que denotan un cambio inducido por la incorporación del MAO en la estructura, con el fin de validar un método sencillo de identificación cualitativa.

Los espectros de FTIR para SEP-t y el resto de Sepiolitas tratadas a diferentes tiempos, se muestran en la figura 4.11. Las bandas características entre 3500 y 3700 cm^{-1} son atribuidas a la vibración en tensión de los enlaces débiles que corresponden a los grupos -OH que se hayan unidos a Mg_3OH .¹⁸ Estas bandas vienen a confirmar la presencia de los grupos -OH en el interior de los canales. En comparación con la arcilla sin tratar (SEP-t), las arcillas tratadas, atenúan la intensidad de estas señales, lo cual es una evidencia clara de la interacción de estos grupos con el MAO, además, confirma que es posible que las moléculas que se encuentran en el interior de los canales, interactúan durante el tratamiento. Por otra parte, a tiempos muy altos de reacción (2880 min), esta señal llega a solaparse con las vibraciones CH-OH del disolvente, lo que se traduce, una vez más, que altos tiempos de reacción favorecen la adsorción de tolueno en los canales de la arcilla.

Por otro parte, en un espectro de Sepiolita pura suelen aparecer bandas entre 3500 y 1700 cm^{-1} que son atribuidas, generalmente, a vibraciones de enlaces O-H, en este caso correspondientes a aguas zeolíticas.¹⁹ Como se comentó anteriormente, estas aguas no aportan ningún beneficio al tratamiento, por este motivo se eliminan con un secado previo a 80°C durante 24 horas, como se describe en el procedimiento experimental. La no existencia de estas bandas confirma la eficiencia de este procedimiento de secado previo.

Las señales cerca de 1600 cm^{-1} son vibraciones característica de los enlaces hidroxilos, que en este caso reflejan la presencia del agua de coordinación. Esta banda es muy importante porque confirma la estabilidad de

la estructura, además, garantiza que el procedimiento de secado y de modificación no interfiere con la estabilidad dimensional de la arcilla.

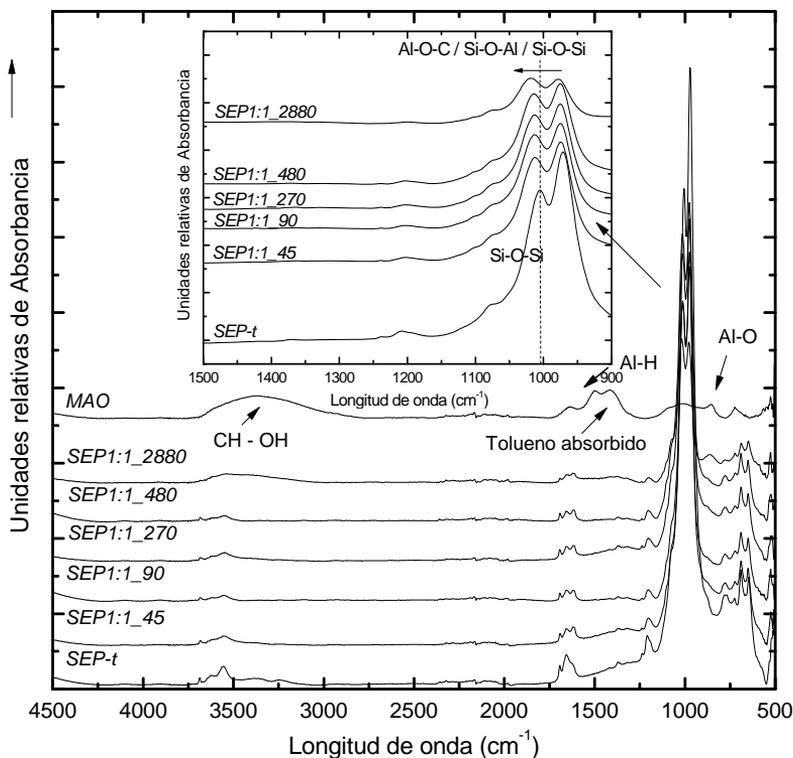


Figura 4.11 Espectros de FTIR de Sepiolitas tratadas a diferentes tiempos y del MAO.

Finalmente, se ha estudiado la zona del espectro que está asociada con el enlace que forma la arcilla con el MAO. Esta zona muestra los enlaces de coordinación de tipo Si-O / Si-O-Si y presentan frecuencias entre 1208 y 1015 cm^{-1} .²⁰ Las desviaciones que presentan estas vibraciones son consideradas como indicadores de la interacción entre las moléculas del modificador y las partículas de la Sepiolita. La adsorción de una molécula polar perturba estas vibraciones y desplaza esas señales a mayor longitud de onda, como se observa en el espectro de la figura 4.11.

Adicionalmente, los cambios en la señal de entre 1000 y 1015 cm^{-1} también se atribuyen a la formación de un nuevo enlace: Si-O-Al. Esta señal no puede ser distinguida con claridad, aún cuando se han deconvolucionado las curvas, ya que existe un solapamiento de señales de alta intensidad como la de los enlaces Si-O y Si-O-Si. Este solapamiento de bandas ha sido reportado en los ensayos de caracterización de una variedad de arcillas modificadas.²¹ La banda característica del MAO no enlazado (Al-O-C) también

aparece a estas frecuencias, sin posibilidad de ser identificada como una señal única. Esto ha motivado a realizar, sobre las muestras más representativas, un análisis elemental de identificación del enlace Al-O-Si por XPS. Los resultados serán mostrados en el siguiente apartado.

4.3.2 Tratamiento II (Estudio de la relación Arcilla:MAO)

Esta batería de ensayos ha consistido en variar la cantidad de disolución de MAO presente en el tratamiento, ó lo que es lo mismo, variar la relación Arcilla:MAO. Se ha empleado 90 min de agitación como tiempo óptimo, según los resultados obtenidos en la sección anterior.

La proporción Arcilla:MAO, como se ha mencionado antes, no está referida a una relación en peso, sino a una relación: g de Sepiolita: ml de una disolución de MAO de concentración conocida. Las proporciones usadas abarcan desde una saturación del co-catalizador^a (relación 1:2) hasta una cantidad mínima de disolución de MAO que reporta indicios de modificación sobre la arcilla (relación 4:1).

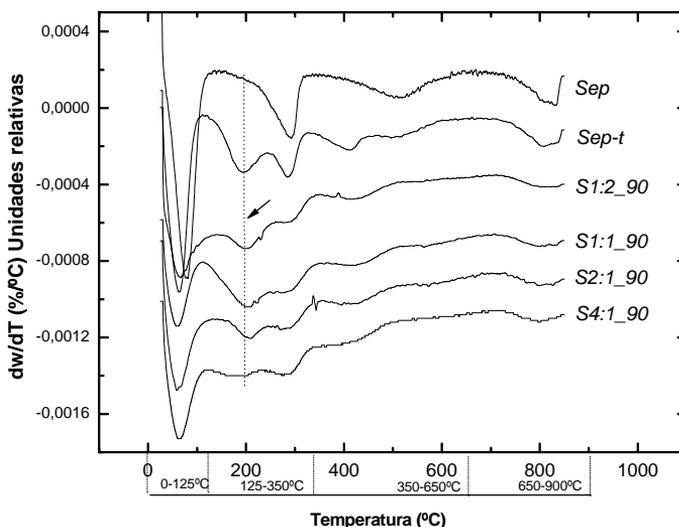


Figura 4.12 Curvas de DTGA para muestras de Sepiolita tratadas con diferente relación Arcilla:MAO a 90 min.

Aplicando la metodología que se ha descrito en el apartado anterior para los resultados de TGA, se describen en las curvas de la figura 4.12, la

^a En este contexto, la expresión "saturación del co-catalizador" está referida al uso de una cantidad por encima de 5×10^{-3} moles de aluminio, que es el metal activo en la modificación, sin que esto haga alusión a alguna relación estequiométrica entre los grupos -OH y la cantidad de MAO.

evolución de los productos de descomposición de las arcillas tratadas con distinta relación Arcilla:MAO. Tal como se podría predecir, conforme aumenta la cantidad de MAO en el tratamiento, hay un aumento importante en la cantidad de MAO que se ancla a la superficie de la Sepiolita, y este resultado se refleja en el aumento de la cantidad de material que se descompone a temperaturas entre 350 y 650°C.

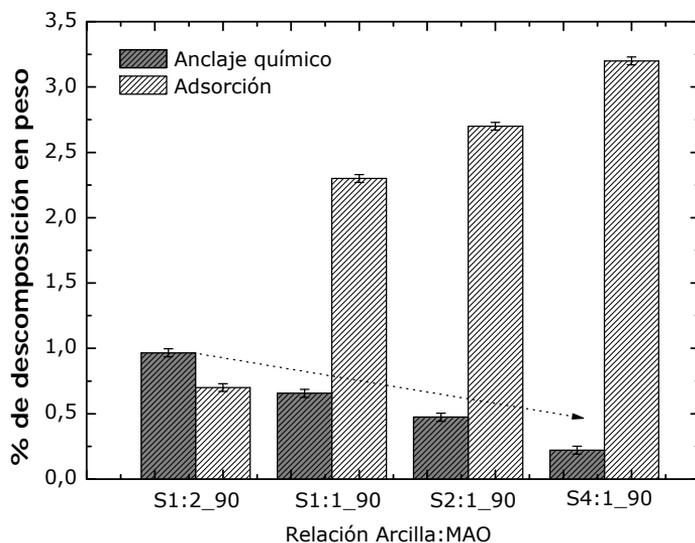


Figura 4.13 Porcentaje en peso del MAO anclado químicamente y el MAO adsorbido en Sepiolitas tratadas con diferente relación Arcilla:MAO a 90 min.

La extrapolación de la interpretación cuantitativa de los ensayos de TGA se muestra en la figura 4.13. Tal como se ha mencionado, se promueve mayor modificación química cuanto mayor es la cantidad de MAO presente en el tratamiento, sin embargo, parece existir una relación inversamente proporcional en cuanto a la adsorción, es decir, al aumentar la cantidad de MAO, se logra modificar un número importantes de grupos -OH que ya no están disponibles para interactuar y formar enlaces débiles con el disolvente y con el MAO que no reacciona.

Al contrario, para proporciones muy bajas de disolución de MAO en el tratamiento, los grupos -OH quedan libres para adsorber tolueno y posiblemente pequeñas cantidades de MAO que han sufrido algún proceso de desactivación durante el procedimiento.

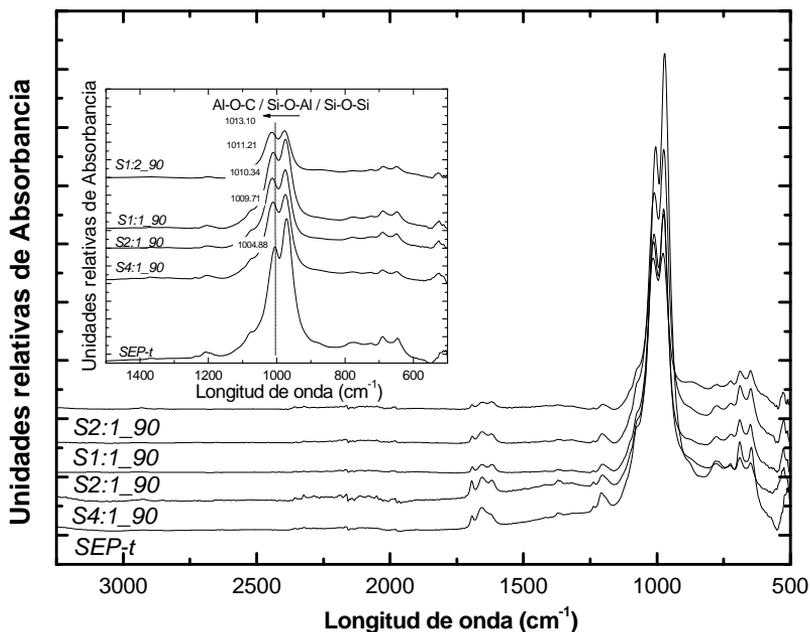


Figura 4.14 Espectros de FTIR de Sepiolitas tratadas con diferente relación Arcilla:MAO.

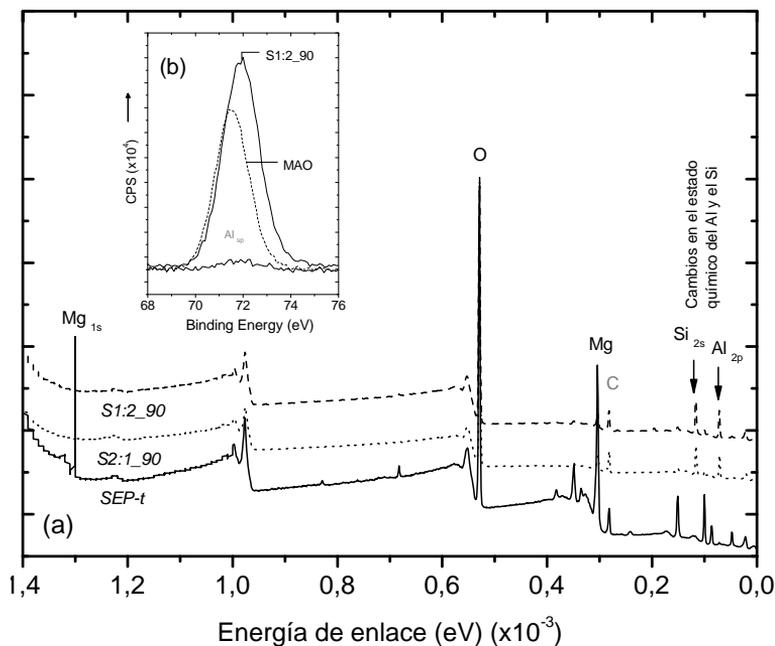


Figura 4.15 (a) Espectros de XPS para las muestras S1:2_90 y S2:1_90 con el espectro de referencia (SEP-t) y (b) comparación del estado químico del Al en el MAO y en la Sepiolita tratada.

Como se mencionó anteriormente, la zona asociada a la identificación del injerto químico, en los espectros de FTIR, está a una frecuencia entre 1000 y 1015 cm^{-1} . Se ha encontrado en el apartado anterior un solapamiento de señales en esta zona, debido a la fuerte intensidad de la vibración de los enlaces Si-O, Al-C-O (del MAO libre) y a la adsorción del disolvente polar. Se podría esperar que la muestra S1:2_90 (por haber sido tratada en las condiciones óptimas, hasta ahora encontradas, para obtener el mayor injerto de MAO) mostrase en su espectro un pico más definido para identificar el enlace Si-O-Al, cerca de 1015 cm^{-1} . Sin embargo, se puede observar en los espectros de la figura 4.14 que, conforme aumenta la cantidad de MAO en las muestras el pico característico se desplaza a frecuencias mayores sin llegar a resolverse en una señal única. Como es conocido que este desplazamiento se debe a la presencia de MAO injertado (Si-O-Al) ó al MAO adsorbido (Al-C-O), se ha realizado un ensayo elemental de XPS para evaluar, primeramente, la cantidad atómica de Aluminio presente en las muestras y valorar el estado en el que están presentes estos átomos de Aluminio en el material.²²

En los espectros de la figura 4.15 se muestra la intensidad (CPS) frente a la energía de enlace característica de cada elemento. De acuerdo a la señal que emite la superficie de cada arcilla se ha detectado: C, O, Si y Mg como elementos comunes entre ellas. En una muestra de Sepiolita sin tratamiento hay menos de 2% de átomos de Al mientras que en las arcillas tratadas, independientemente en cual de ellas, hay más del 32% de átomos de aluminio, demostrando una vez más la presencia del MAO.

Adicionalmente, un espectro de alta resolución de XPS se ha utilizado para determinar el estado químico del aluminio. La energía de enlace del Al presente en el MAO, en su orbital 2p, se encuentra en torno a 71.3eV y en el caso de la arcilla tratada se observa un desplazamiento de esta energía a 72.5eV. Este cambio del espectro del orbital 2p del aluminio, indica un decrecimiento de su densidad electrónica²³ y por ende, la generación de una nueva especie ó una heterogenización de la superficie de la Sepiolita.²⁴ Este ensayo ha permitido demostrar que las bandas del espectro del FTIR que están a una frecuencia cercana a 1015 cm^{-1} corresponden inequívocamente a enlaces de tipo Si-O-Al.

En resumen: se ha podido dilucidar, hasta ahora, la influencia de dos parámetros importantes de nuestro proceso sobre la cantidad de MAO injertado en la superficie de la arcilla. Primeramente, el aumento de los tiempos de reacción favorece la adsorción del disolvente en los canales de la

Sepiolita y la hidrolización de los enlaces que pudieran haberse formado con Al a tiempos mayores de 90 minutos. En cuanto a la relación Arcilla:MAO, hay que señalar que existe una simple relación proporcional entre la cantidad de MAO injertado y la cantidad de MAO que se utiliza en el tratamiento. Esto conlleva a establecer el valor óptimo de estos parámetros: un tiempo de 90 min y una relación Arcilla:MAO igual a 1:2.

Se presentan en la figura 4.16 las microfotografías de dos muestras de Sepiolita antes y después del tratamiento. Se ha utilizado la muestra S1:2_90 porque representa hasta ahora el tratamiento más óptimo.

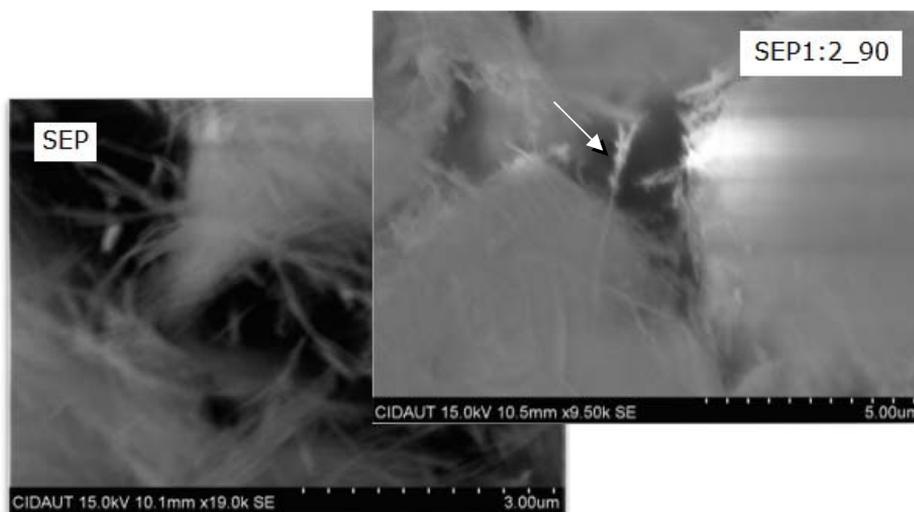


Figura 4.16 Microfotografías de SEM de una muestra de Sepiolita sin tratar y de una modificada con el tratamiento S1:2_90.

Las microfotografías demuestran que también existen evidencias morfológicas de los cambios que sufre la arcilla al ser tratada. Una especie de aglomerado se forma sobre las fibras de la Sepiolita, posiblemente como consecuencia del aumento de la acidez de la superficie de la Sepiolita y de las nuevas interacciones que eso podría generar entre las fibras. Además, no se descarta que estos aglomerados sean oligómeros de MAO en la superficie de la arcilla, ya que un ensayo elemental de EDX ha demostrado que esa zona de la microfotografía posee una concentración atómica muy grande de aluminio.

Siguiendo con la idea de posibles cambios morfológicos en la Sepiolita tratada, es importante mencionar la caracterización de estas arcillas por difracción de rayos X. Muchos investigadores dedicados a la modificación física y química de nanosilicatos para diversas aplicaciones, han estudiado los cambios en la estructura cristalina de las arcillas modificadas, a través de su

patrón de difracción de rayos X, sobre todo en el caso de las arcillas de tipo laminar como la Montmorillonita.

La modificación de las arcillas laminares busca exfoliar las capas de los silicatos para lograr una buena dispersión, según el uso deseado, y es por eso que se busca la pérdida de la estructura laminar en ellas. Esta exfoliación se caracteriza por un cambio en la difracción de los patrones de rayos X ó lo que es lo mismo, en un cambio en el espacio interlaminar.

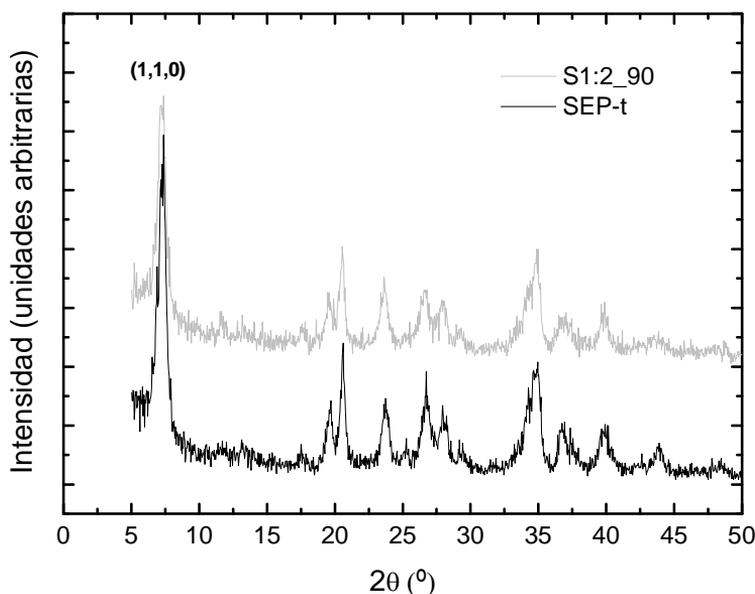


Figura 4.17 Difracción de rayos X para una muestra de Sepiolita tratada (S1:2_90) en correspondencia con su homóloga sin tratar.

La Sepiolita presenta, al igual que la Montmorillonita, un valor de difracción del plano (1,1,0) que corresponde a un espaciado entre canales de 1.22nm, pero a diferencia de ésta, la Sepiolita no experimenta expansión de la red por solvatación con moléculas orgánicas polares.²⁵ Por este motivo, en el difractograma de la figura 4.17 no se observan cambios en el patrón de difracción de una Sepiolita modificada con respecto aquella sin modificar, esto a su vez garantiza que el tratamiento mantiene la estructura de los canales de la fibra para evitar que colapsen y pierdan su gran área superficial.

A continuación se van a describir tres variables adicionales para el tratamiento propuesto: cambio de co-catalizador, calcinación y aumento

superficial de la arcilla a través, de un tratamiento ácido. Esto con el fin de maximizar la cantidad de MAO que se injerta en el soporte.

4.3.3 Tratamiento III (Estudio del tipo de co-catalizador anclado)

A pesar de estar ampliamente reportado en la literatura que el MAO es el co-catalizador por excelencia de los sistemas catalíticos metalocénicos,²⁶ este compuesto presenta desventajas que siempre son tomadas en cuenta en los procesos de polimerización:

- ◇ Tiene un alto coste, en comparación con otros co-catalizadores como el TMA (Trimetil aluminóxano) y el TIBA (Triisobutil aluminóxano).
- ◇ Es una sustancia pirofórica que reacciona violentamente con el agua y el aire. El resto de aluminóxanos utilizados como co-catalizadores también presentan esta desventaja, aunque en menos medida.
- ◇ En procesos de polimerización homogénea, el MAO se usa en cantidades muy grandes (se ha reportado una relación mínima de MAO:Catalizador igual 250:1, en proporciones molares).²⁶
- ◇ El MAO es soluble sólo en disolventes aromáticos como el tolueno.

A pesar de estas desventajas, el MAO posee una actividad catalítica muy superior a cualquiera de los aluminóxanos conocidos²⁷ y esto ha compensado su uso industrial.

Cuando se plantea polimerizar poliolefinas metalocénicas en medios homogéneos, las cantidades de MAO que se utilizan pueden llegar a ser del orden de entre 1000 y 30000 veces mayores que la del catalizador. Por este motivo no se debe perder de vista que un objetivo específico de esta investigación, es heterogenizar el MAO para disminuir la cantidad molar de éste que se usa en la polimerización sin perder actividad catalítica. Sin embargo, se ha planteado maximizar las ventajas de la heterogenización, examinando la inmovilización de otros co-catalizadores en la Sepiolita.

Se ha mencionado anteriormente que el TMA libre que posee el MAO no es capaz de formar enlaces Si-O-Al en la superficie de la Sepiolita. Sin embargo, es conocido que el MAO se sintetiza de la simple hidrólisis del TMA en presencia de agua.²⁸ Esto plantea la hipótesis siguiente: usar TMA puro en el tratamiento puede propiciar una reacción entre éste y el agua de la arcilla para formar oligómeros de MAO y a su vez, este MAO sintetizado "In Situ", puede propiciar la modificación deseada en la superficie de la Sepiolita.

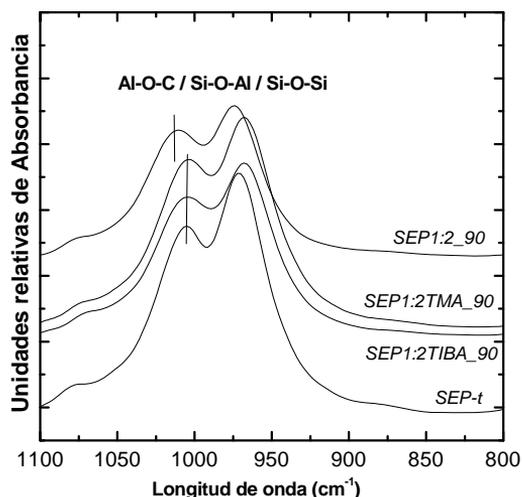


Figura 4.19 Espectros de FTIR de muestras de Sepiolita tratadas con diferentes co-catalizadores y con tratamiento 1:2_90.

Cuando se hace un ensayo de FTIR sobre las Sepiolitas tratadas con TMA y TIBA, como co-catalizadores alternativos (ver figura 4.19), no se observa en los espectros la señal característica de la formación del enlace Si-O-Al asociada a un anclaje efectivo del Al en la superficie. Esto descarta la posibilidad de heterogenizar estos co-catalizadores.

En cuanto a la hipótesis de la síntesis "In Situ" del MAO en la superficie de la arcilla por la adición de TMA, es posible que la cantidad de agua presente en la arcilla supere la relación estequiométrica necesaria para llevar a cabo la reacción y que el TMA sea un reactivo limitante que favorece la formación de ésteres de tipo Al-O-Al. Esto podría solucionarse sí se aumenta la cantidad de TMA utilizado, pero se estaría incurriendo, de nuevo, en la problemática del exceso de aluminioxanos necesarios en las reacciones.

La formación de ésteres se confirma en las curvas de DTGA de la figura 4.20. En las muestras S1:2TMA_90 y S1:2TIBA_90 no aparece el pico de descomposición asociado a la adsorción a bajas temperaturas. Sin embargo, hay un aumento en peso de los productos de descomposición generados en la zona de 300°C en comparación con Sepiolita tratada con MAO. Esta temperatura de descomposición es propia de la ruptura de enlaces tipo éster.

Otra observación importante es que no hay aumento en peso del material que se descompone a altas temperaturas entre las muestras tratadas con los

co-catalizadores alternativos y la muestra SEP-t. Esto confirma que no ha sido posible ninguna modificación. Todas las especies químicas que se formaron durante el tratamiento fueron eliminadas a bajas temperaturas por no encontrarse ancladas a la superficie de la arcilla.

La razón del por qué el TIBA no ha mostrado buenos resultados, puede estar asociado también a su gran impedimento estérico (ver estructura molecular, en el capítulo 3, tabla 3.1). Cada átomo de Al del TIBA está enlazado a tres grupos sustituyentes de tipo Isobutilo $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Esto hace que disminuya la acidez del enlace Al-C de su estructura, haciéndolo más estable y menos reactivo. A la luz de estos resultados, se sigue considerando el uso del MAO para la modificación de la Sepiolita.

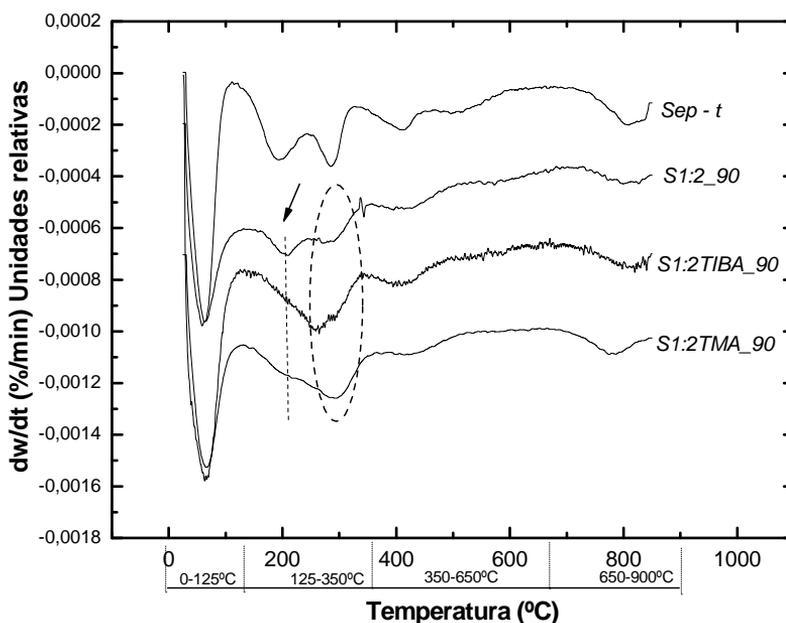


Figura 4.20 Curvas de DTGA para muestras de Sepiolita tratadas con diferentes co-catalizadores en un tratamiento S1:2_90.

4.3.4 Tratamiento IV (Estudio de la influencia de un tratamiento previo de calcinación de la arcilla)

Como se mencionó en el apartado inicial, el proceso de modificación que se ha aplicado hasta ahora no contempla hacer un tratamiento térmico previo de calcinación a la arcilla.

A pesar de que el agua superficial de la Sepiolita desactiva al co-catalizador que se quiere anclar, parte de esta agua mantiene la estructura de

los canales de la arcilla, lo que es de sumo interés en el proceso posterior de polimerización. Es necesario conseguir niveles óptimos de agua, es decir, intentar extraer toda la humedad superficial y el agua zeolítica sin afectar el agua de coordinación de la Sepiolita, antes de aplicar el tratamiento.

Para comprobar que los niveles de agua son óptimos después de un secado simple (24h a 80°C), se han calcinado dos muestras a 200 y a 500°C respectivamente, como referencias. Posterior a la calcinación se sometieron a un tratamiento estándar: 1:2_90 con MAO. Los resultados de la evolución de los productos de descomposición de las Sepiolitas tratadas y sin tratar se reflejan en la figura 4.21.

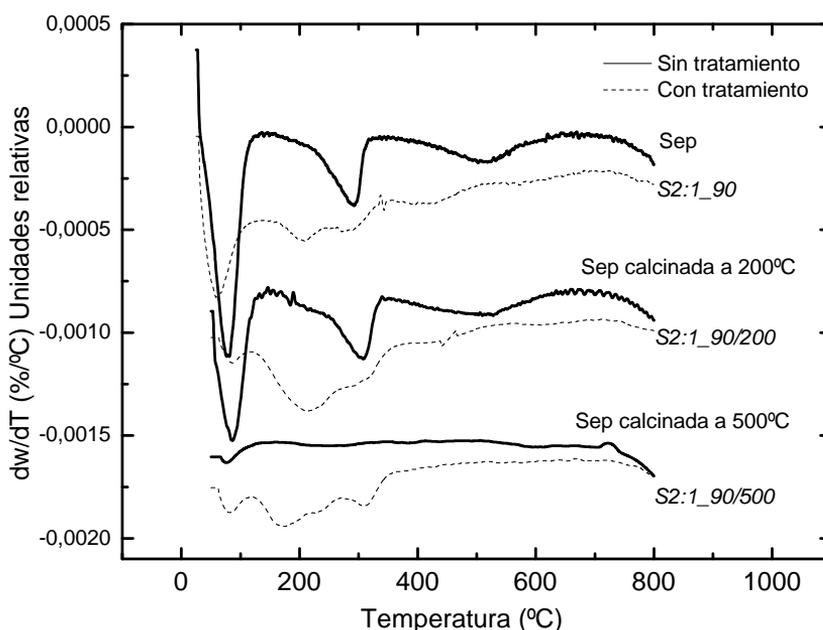


Figura 4.21 Curvas de DTGA para muestras de Sepiolitas sometidas a distintos tratamientos previos de secado y posterior anclaje del MAO con un tratamiento S1:2_90.

En las curvas de DTGA se observa que hay una pérdida total del agua de coordinación y de los -OH enlazados en la muestra sin tratamiento, calcinada a 500°C. Se ha llegado a esta conclusión porque no hay ningún producto de descomposición a temperaturas mayores de 300°C, es decir, no hay grupos hidroxilos en la superficie que reaccionen con el MAO. Cuando se le aplica el tratamiento a la muestra calcinada, se encuentran productos de descomposición, únicamente, a bajas temperaturas.

Lo anterior deja expresado la inviabilidad de calcinar la arcilla a esta temperatura porque la estructura ha colapsado y todo lo que puede lograr el tratamiento es adsorber menos de 3% de la disolución de MAO.

Por otra parte, calcinar la Sepiolita a 200°C parece ser una opción adecuada para maximizar las bondades del tratamiento, ya que esta temperatura de secado, disminuye en más del 20% el agua superficial (productos de descomposición a bajas temperatura) sin apenas mostrar cambios en las pérdidas en peso a altas temperatura. Sin embargo, cuando se le aplica el tratamiento con MAO, el porcentaje de injerto químico parece invariante cuando se compara con la muestra tratada que no ha sido sometida a ningún proceso de calcinación.

Este resultado probablemente se deba a que la cantidad de MAO usado en el tratamiento es suficiente para anclar el máximo de co-catalizador permitido por las variables de la reacción, sin necesidad de aplicar un procedimiento de calcinación previo para eliminar toda el agua zeolítica de la superficie de la arcilla.

4.3.5 Tratamiento V (Aumento del área superficial de la Sepiolita a través de un tratamiento ácido)

Una última variable ha sido considerada para aumentar el rendimiento de la reacción de injerto propuesta. No sólo el agua superficial se considera una impureza en la Sepiolita para el tratamiento de heterogenización, si no también los iones de hierro y aluminio que se encuentran en la superficie de la arcilla.

En general, los silicatos comerciales son sometidos a algún tratamiento ácido antes de ser usados industrialmente, de esta manera, se extraen estos iones positivos y se aumenta el área superficial, con lo cual los grupos -OH quedan expuestos sin formar interacción con los iones de Fe y Al.²⁹ Esta idea es la que ha motivado la aplicación de un tratamiento ácido antes de llevar a cabo la reacción de injerto.

Sin embargo, en la figura 4.22 se observa un fenómeno inesperado; la arcilla que fue tratada con ácido clorhídrico ha perdido toda el agua de coordinación y cuando se le aplica el tratamiento de injerto del MAO, sólo logra adsorber la disolución sin mostrar indicios de algún injerto químico.

Cuando la Sepiolita fue agitada en la disolución de ácido clorhídrico, ésta se tornó amarillenta como evidencia de la extracción de los iones de hierro, sin embargo, la intensidad de la coloración fue aumentando en el tiempo, lo que hizo sospechar que el medio contenía cloruro de magnesio como producto secundario de la reacción.

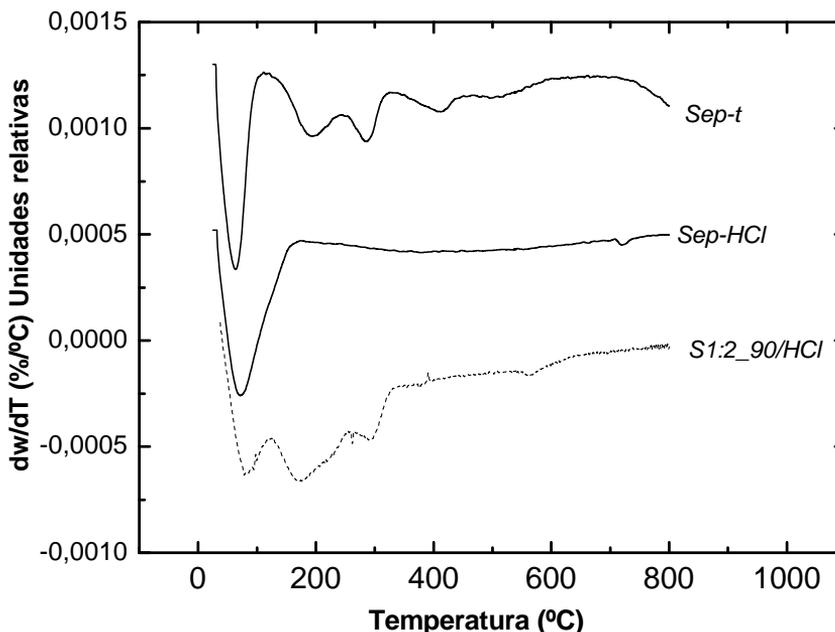


Figura 4.22 Curvas de DTGA para una muestra de Sepiolita sometida a un tratamiento ácido y su homóloga sometida a un tratamiento 1:2_90 de injerto de MAO.

Esta observación experimental junto al evidente colapso de la estructura de la Sepiolita que refleja las curvas de DTGA, nos lleva a concluir que el tratamiento ácido aplicado ha extraído los cationes de magnesio y, como consecuencia, la estructura de las cadenas de los silicatos ha sido alterada³⁰ convirtiendo a la arcilla en un silicato amorfo.

Estos resultados han permitido concluir que la estabilidad de la Sepiolita es más sensible que la de la mayoría de los nanosilicatos y que su uso como soporte no requiere grandes modificaciones previas, ya que éstas disminuyen en gran medida su estabilidad estructural.

4.4 CONCLUSIONES

De las variables estudiadas que intervienen en el proceso propuesto de heterogenización del co-catalizador, se puede concluir:

- ◇ Aumentar el tiempo en el cual se aplica el tratamiento favorece la adsorción de la disolución que contiene el MAO en los canales de la Sepiolita e hidroliza los posibles enlaces Al-O-Si que se forman en la superficie. Por lo tanto es necesario aplicar tiempos cortos de reacción.

- ◇ La cantidad de MAO que se añade en el tratamiento es directamente proporcional al porcentaje de injerto químico que se logra.
- ◇ Es conocido que el MAO es el co-catalizador más adecuado para la activación de catalizadores metalocénicos. En este capítulo se ha demostrado que también es el más adecuado para el proceso de heterogenización.
- ◇ El agua superficial de la arcilla, que es responsable de los procesos de desactivación del MAO durante las reacciones de injerto, es extraída de forma eficiente con un tratamiento previo de secado a 80°C durante 24h. Este secado forma parte del protocolo de almacenamiento de estos nanosilicatos, por lo que no supone ningún paso adicional antes de aplicar la reacción de injerto.
- ◇ Utilizar un tratamiento ácido para eliminar impurezas de la superficie de la Sepiolita y mejorar el rendimiento de la reacción, ha permitido demostrar que el aumento del área superficial disminuye la estabilidad de la arcilla convirtiéndola en un silicato amorfo.

Como conclusión general se puede decir que se ha validado el método de heterogenización propuesto para usar la Sepiolita como soporte del MAO en procesos de polimerización. El éxito del tratamiento de injerto está basado en que por primera vez el protocolo experimental de heterogenización es sencillo: agitación en atmósfera controlada del soporte y el co-catalizador. Adicionalmente, este método de heterogenización se acopla fácilmente a los procesos de polimerización que se conocen.

En la figura 4.23 se muestra el esquema, a gran escala, del co-catalizador heterogenizado. La especie activada del MAO anclado $(\text{Si-O-Al-CH}_3)^-$ será la responsable de iniciar el proceso de polimerización en presencia del catalizador metalocénico y del gas de polimerización. Además de mantener la estructura de la Sepiolita, como carga, en la matriz sintetizada.

En el capítulo siguiente se describirán las variables involucradas en el proceso de polimerización "In Situ" de los nanocompuestos de etileno y sus copolímeros.

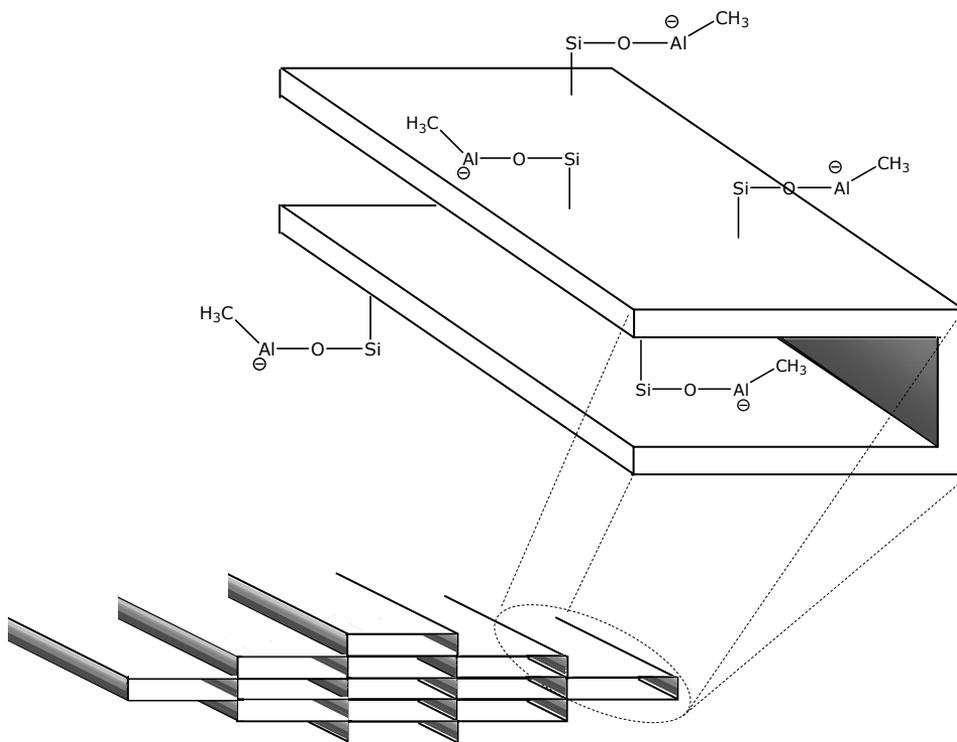


Figura 4.23 Prototipo del co-catalizador heterogenizado en la superficie de la Sepiolita.

4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Leone G., Bertini F., Canetti M., Boggioni L., Stagnaro P., Tritto I. "In situ polymerization of ethylene using metallocene catalysts: Effect of clay pretreatment on the properties of highly filled polyethylene nanocomposites" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**:46(16):5390.
- ² Halbach S., Mülhaupt R. "Boehmite-based polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization" *Polymer* **2008**:49(4):867.
- ³ Kaminsky W., Funck A., Wiemann K. "Nanocomposites by In Situ Polymerization of Olefins with Metallocene Catalysts" *Macromolecular Symposia* **2006**:239(1):1.
- ⁴ Maneshi A., Soares J., Simon L. "Polyethylene/Clay Nanocomposites Made with Metallocenes Supported on Different Organoclays" *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**:212(3):216.

- ⁵ Alexandre M., Martin E., Dubois P., Garcia-Marti M., Jérôme R. "Use of metallocenes in the polymerization-filling technique with production of polyolefin-based composites" *Macromolecular Rapid Communications* **2000**:21(13):931.
- ⁶ Xu J., Zhu Y., Fan Z., Feng L. "Copolymerization of propylene with various higher α -olefins using silica-supported $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ " *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**:39(19):3294.
- ⁷ Michaël A., Dubois P., Sun T., Garces J., Jérôme R. "Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties" *Polymer* **2002**:43(8):2123.
- ⁸ Pédeutour J.N., Radhakrishnan K., Cramail H., Deffieux A. "Use of "TMA-depleted" MAO for the activation of zirconocenes in olefin polymerization" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**:185(1-2):119.
- ⁹ Pédeutour J.N., Radhakrishnan K., Cramail H., Deffieux A. "Elementary mechanisms of metallocene activation by methylaluminumoxane cocatalysts for olefin polymerization" *Polymer International* **2002**:51(10):973
- ¹⁰ Kim D., Kim K. H., Kim Y., Seo H. "Tri-methylaluminum, Di-methylaluminum, Atomic layer deposition, Si surface" *Transactions on electrical and electronic materials*. **2010**:11(1):11
- ¹¹ Imhoff D.W., Simeral L.S., Sangokoya S.A., Peel J.H. "Characterization of Methylaluminumoxanes and Determination of Trimethylaluminum Using Proton NMR" *Organometallics* **1998**:17(10):1941.
- ¹² Eilertsen J., Rytter E., Ystenes M. "In situ FTIR spectroscopy during addition of trimethylaluminum (TMA) to methylaluminumoxane (MAO) shows no formation of MAO-TMA compounds" *Vibrational Spectroscopy* **2000**:24(2):257.
- ¹³ González L., Rodríguez A., Marcos-Fernández A. and Del Campo A. "Reinforcing effect and electrical properties of ethylene-propylene rubber filled with calcined sepiolite" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**:39(5):714.
- ¹⁴ Xie W., Zongming G., Pan W., Hunter D., Singh A., Vaia R. "Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite" *Chemistry of Materials* **2001**:13(9):2979.
- ¹⁵ García-López D., Fernández F., Merino J., Santarén J., Pastor J. "Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay Nanocomposites" *Composites Science and Technology* **2010**:70(1):1429.
-

-
- ¹⁶ Hwu J., Ko T., Yang W., Lin J., Jiang G., Xie W. Ping Pan W. "Synthesis and properties of polystyrene–montmorillonite nanocomposites by suspension polymerization" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**:91(1):101.
- ¹⁷ Novokshonova L., Ushakova T., Krashennnikov V., Kovaleva N., Ladygina T. "Heterogenized methylaluminumoxane and isobutylaluminumoxane as activators for metallocene catalysts" *Kinetics and Catalysis* **2006**:47(2):251.
- ¹⁸ Akyuz S. and Akyuz T. "FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidine on Sepiolite and Montmorillonite from Anatolia" *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2003**:46(1-2):51.
- ¹⁹ Alkan M., Tekin G., Namli H. "FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes" *Microporous and Mesoporous Materials*. **2005**:84(1-3)75.
- ²⁰ Sabah E., Çelik M. "Interaction of Pyridine Derivatives with Sepiolite" *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**:251(1):33.
- ²¹ Turhan Y., Turan P., Mehmet D., Mahir A., Hilmi N., Özkan D. "Characterization and Adsorption Properties of Chemically Modified Sepiolite". **2008**:47(6):1883.
- ²² Gang L., Shaopeng W., Van de Ven M., Molenaar A., Besamusca J. "Characterization of Organic Surfactant on Montmorillonite Nanoclay to Be Used in Bitumen" *Journal of materials in civil engineering* **2010**:22(8):794.
- ²³ Hagimoto H., Takeshi S. and Tomiki I. "Supporting Effects of Methylaluminumoxane on the Living Polymerization of Propylene with a Chelating (Diamide)dimethyltitanium Complex" *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**:205(1):19.
- ²⁴ Bianchini D., Zimnoch J., Uozumi T., Sano T. "Characterization of MAO-modified silicas" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**:185(1-2):223.
- ²⁵ Besoain E. "Mineralogía de arcillas de suelos" *Technology & Engineering IICA*. San José. **1985**.
- ²⁶ Kissin Y. "Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts" *Studies in surface science and catalysis, USA* **2008**.
- ²⁷ Montañez García G. "Polimerización de Etileno con (nBuCp)₂ZrCl₂ Soportado en SBA-15 Funcionalizada con grupos Sulfónicos" *Trabajo de Fin de Carrera Universidad Rey Juan Carlos*. **2009**.
- ²⁸ Sinn H., Kaminsky W., Hoker H. "Alumoxanes", *Macromolecular Symposia*. **1995**:97:1
-

²⁹ Imre D., Turi L., Fonseca A., Nagy J. "The structure of acid treated sepiolites: small-angle X-ray scattering and multi MAS-NMR investigations" *Applied Clay Science* **1999**:14(1):141.

³⁰ Esteban-Cubillo A., Pina-Zapardiel R., Moya J., Barba M., Pecharromán C. "The role of magnesium on the stability of crystalline sepiolite structure" *Journal of the European Ceramic Society* **2008**:28(9):1763.

La experiencia no tiene valor ético alguno, es simplemente el nombre que damos a nuestros errores.

Oscar Wilde (1854-1900) Escritor inglés.

Capítulo 5

El principal objetivo que se plantea en este capítulo es la polimerización "In Situ" de nanocompuestos de polietileno. Este objetivo contempla el crecimiento de secuencias etilénicas en la superficie de una nanocarga (Sepiolita), donde previamente se ha inmovilizado el co-catalizador de la reacción. Una vez sintetizados estos materiales, ha sido especialmente importante establecer cuáles son los parámetros experimentales que mejoran sus prestaciones mecánicas y su comportamiento reológico para finalmente validar el proceso de polimerización propuesto. Adicionalmente, debido a la importancia de las aplicaciones de los polietilenos lineales de baja densidad (PELBD) sintetizados bajo catálisis metalocénica, se han sintetizado nanocompuestos de estos co-polímeros con co-monómeros de longitud de cadena variable para estudiar la influencia de la presencia de la carga en las propiedades finales de los mismos.

POLIETILENOS Y SUS NANOCOMPUESTOS

Contenido.

5.1 Parte Experimental -----	115
5.1.1 Polimerización del Etileno y sus co-polímeros -----	115
5.2 Nanocompuestos de homo-polímeros (PE) -----	121
5.2.1 Estudio de la influencia del tratamiento sobre la arcilla en el proceso de polimerización -----	121
5.2.2 Estudio de la influencia de la cantidad de arcilla en la obtención de nanocompuestos In Situ -----	128
5.2.3 Estudio de las variables de polimerización asociadas al control del peso molecular (MAO adicional, temperatura, estructura del catalizador) -----	145
5.3 Nanocompuestos de co-polímeros (PELBD) -----	159
5.3.1 Nanocompuestos de co-polímeros etileno/hexeno -----	159
5.3.1.1 Estudio de la influencia de la cantidad de hexeno -----	160
5.3.1.2 Estudio de la influencia de la cantidad de arcilla -----	173
5.3.2 Nanocompuestos de etileno/octeno -----	178
5.3.3 Nanocompuestos de PELBD con monómeros de diferente longitud de cadena -----	183
5.4 Conclusiones -----	188
5.5 Referencias bibliográficas -----	190

5.1 PARTE EXPERIMENTAL

5.1.1 Polimerización del Etileno y sus co-polímeros

Una vez que se ha estudiado la estructura de la nanocarga que ha sido elegida como soporte del co-catalizador y como carga de los nanocompuestos que se proponen sintetizar y que adicionalmente, se ha determinado el método idóneo para anclar sobre ella el co-catalizador de la reacción (capítulo 4), se describe a continuación el método de polimerización "In Situ" que se propone para obtener nanocompuestos de polietileno.

Como se puede observar en la figura 5.1, una vez que se ha anclado el MAO en la superficie de la arcilla según el modelo desarrollado en el capítulo anterior (ver figura 4.23), éste debe encontrarse, en el medio de reacción, con el catalizador para formar la especie activa. Tal como se describe en el apartado 2.2.3 del capítulo 2, cuando se forma el ión Cp_2ZrCl^+ , ocurre de inmediato la inserción coordinada del monómero vinílico (etileno) que se encuentra en el medio, para finalmente formar cadenas macromoleculares que distribuyen y dispersan la nanocarga en la matriz polimerizada.¹

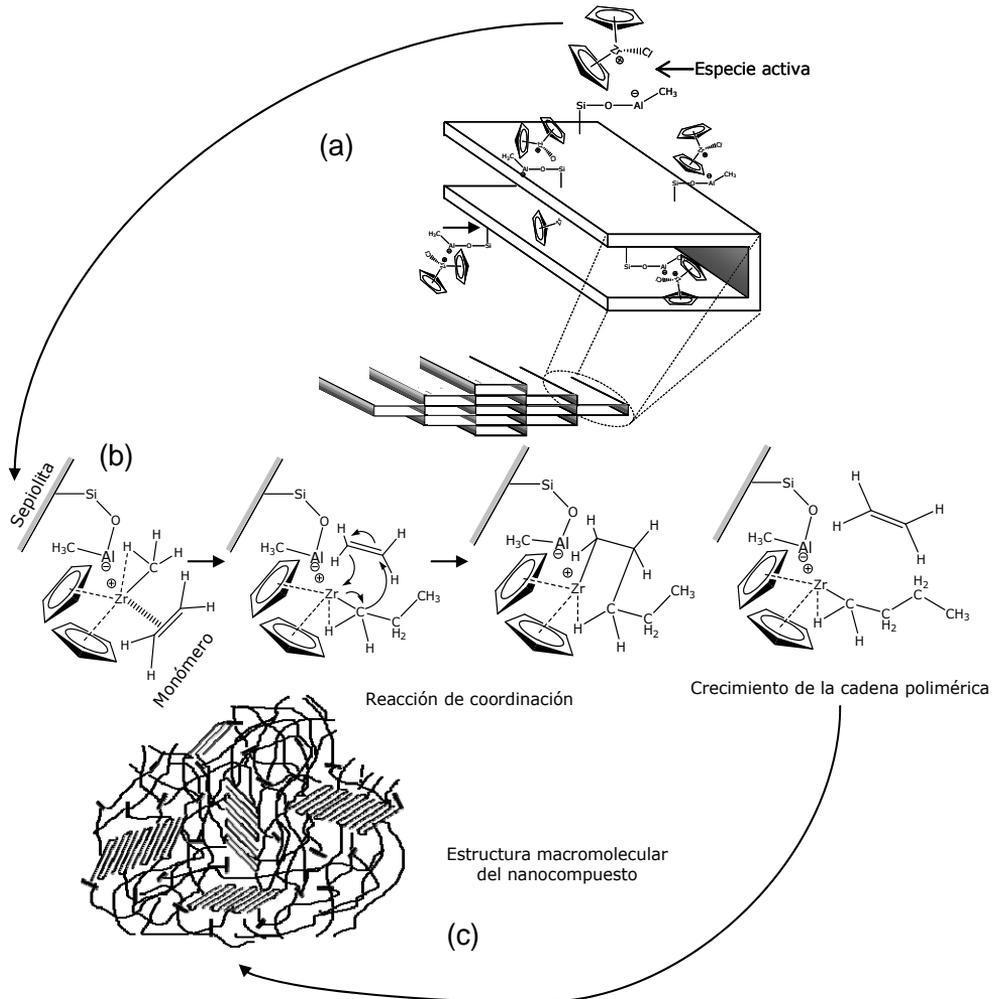


Figura 5.1 (a) Formación de la especie activa al entrar en contacto el catalizador con el co-catalizador anclado en la arcilla (b) Inicio del proceso de injerto coordinado del monómero en presencia del gas de polimerización (c) Formación de las cadenas macromoleculares desde los distintos sitios activos para la polimerización.

Para llevar a cabo el proceso de polimerización propuesto en la figura 5.1 se siguió el protocolo experimental que se describe a continuación:

Antes de iniciar la reacción, el reactor fue sometido a un proceso de limpieza que consistió en calentar a 110°C durante una hora y purgar cinco veces con Argón, manteniendo el reactor en vacío durante una hora. Seguidamente se fijó la temperatura de polimerización inicial (T_0) y una vez alcanzada fueron transferidos, en una primera etapa: 200 ml de tolueno destilado con la cantidad calculada de MAO (co-catalizador), la disolución que contenía el co-monómero y la cantidad de nanoarcilla tratada con el co-catalizador (en un procedimiento previo, descrito en la capítulo 4), según fuese el caso. Estos reactivos se mantuvieron en el reactor en atmósfera de Argón a una velocidad de agitación de 500rpm durante 5min. La velocidad de agitación se mantuvo constante durante toda la polimerización.

Posteriormente, la presión del etileno fue fijada a 3 bares. La polimerización comenzó al introducir, en una segunda etapa, la disolución del catalizador (7×10^{-6} moles de Zr) y siguió adelante por la continua adición de etileno. La relación Al/Zr (relación característica del proceso de polimerización asociada a la proporción molar de los metales activos del co-catalizador y del catalizador respectivamente) se mantuvo constante e igual a 1000 en todas las polimerizaciones de etileno donde fue añadido co-catalizador adicional al que se encuentra inmovilizado en la arcilla. En los casos de polimerización no isotérmica se aplicó una rampa de calentamiento de 3°C/min hasta alcanzar 100°C.

Después de 20 minutos, fue detenida la actividad catalítica al hidrolizar el MAO con la adición de 100 ml de una mezcla de etanol y ácido clorhídrico al 10% en volumen. El polímero fue precipitado en 800 ml de agua y se mantuvo en agitación 12 horas. Finalmente fue filtrado y secado a 80°C en vacío durante otras 12 horas aproximadamente. Las poliolefinas sintetizadas fueron moldeadas y preparadas para el proceso de caracterización según se describe en el apartado 3.3 del capítulo 3.

A continuación se presentan cada una de las variables que fueron aplicadas a este proceso de polimerización describiendo a su vez, cada tipo de muestra que fue obtenida:

Polimerización del homo-polímero de referencia (PE): Se ha polimerizado un polietileno de referencia con el protocolo antes descrito en condiciones homogéneas, es decir, sin utilizar la Sepiolita en el medio de reacción. En este caso se aplicó un perfil no isotérmico de temperatura ($T_0=50^\circ\text{C}/T_f=100^\circ\text{C}$), con una relación Al/Zr=1000 y una presión de etileno de 3 bares durante 20 minutos.

Polimerización de nanocompuestos con diferentes tratamientos de

la arcilla: Para hacer este estudio se ha modificado la Sepiolita, variando la relación Arcilla:MAO durante su tratamiento (ver apartado 4.2.2 del capítulo 4). De esta manera se han obtenido 4 tipos de arcillas modificadas: SEP1:2, SEP1:1, SEP2:1 y SEP4:1, las cuales poseen distinta cantidad de MAO anclado en su superficie. Con estas arcillas se han obtenido cuatro nanocompuestos: **N2PE_1:2**, **N2PE_1:1**, **N2PE_2:1** y **N2PE_4:1**, respectivamente. Todas estas reacciones se han llevado a cabo manteniendo constante e igual a 2 g la cantidad de arcilla inicial alimentada al reactor.

Estos materiales fueron sintetizados bajo condiciones no isotérmicas ($T_0=50^\circ\text{C}$), con una relación Al/Zr=1000 (Nótese que esta relación está asociada con el MAO adicional que se alimenta en el reactor, no al MAO que se encuentra inmovilizado en la arcilla) y una presión de etileno de 3 bares durante 20 minutos.

Estas polimerizaciones se llevaron a cabo con el fin de evaluar la influencia del tratamiento de la arcilla sobre los nanocompuestos sintetizados.

Polimerización de nanocompuestos con diferentes cantidades de

arcilla: Estos nanocompuestos fueron sintetizados variando la cantidad de arcilla inicial alimentada al reactor (desde 0.5 y hasta 5 g). Todas las arcillas fueron modificadas bajo el mismo tratamiento (SEP2:1) para poder evaluar la influencia de la cantidad de nanocarga en las propiedades mecánicas de los materiales sintetizados.

Los nanocompuestos obtenidos fueron: **N0.5PE_2:1**, **N1PE_2:1**, **N2PE_2:1**, **N3PE_2:1**, **N4PE_2:1** y **N5PE_2:1**. Todos bajo condiciones no isotérmicas ($T_0=50^\circ\text{C}$), con una relación Al/Zr=1000 con respecto al MAO adicional y una presión de etileno de 3 bares durante 20 minutos.

Comparación de dos nanocompuestos con igual porcentaje de

carga final, sintetizados con diferentes métodos de obtención: Las propiedades finales de los nanocompuestos dependen en gran medida del porcentaje final de carga que poseen los materiales sintetizados. A diferencia de los nanocompuestos obtenidos en fundido, la cantidad de carga final del nanocompuesto In Situ depende, a su vez, de la productividad de la reacción, es decir, de la cantidad de PE que se forme durante la síntesis para poder diluir la carga en el medio.

Como se muestra en el esquema de la figura 5.2, la productividad de la reacción, a su vez, está estrechamente ligada a la cantidad de carga que se

alimenta en el reactor y al porcentaje de MAO que se logra anclar en la Sepiolita durante su tratamiento previo. Basado en esta compleja relación, se han comparado dos nanocompuestos: **N2PE_4:1** y **N4PE_2:1** cuyos porcentajes de carga final son constantes e iguales a 8% en peso, a pesar de que su método de obtención ha sido diferente. Al mantener esta variable fija se pudo relacionar directamente las variables experimentales primarias con las propiedades finales del nanocompuesto, sin asociar al porcentaje final de carga como única variable que condiciona las propiedades de estos materiales.

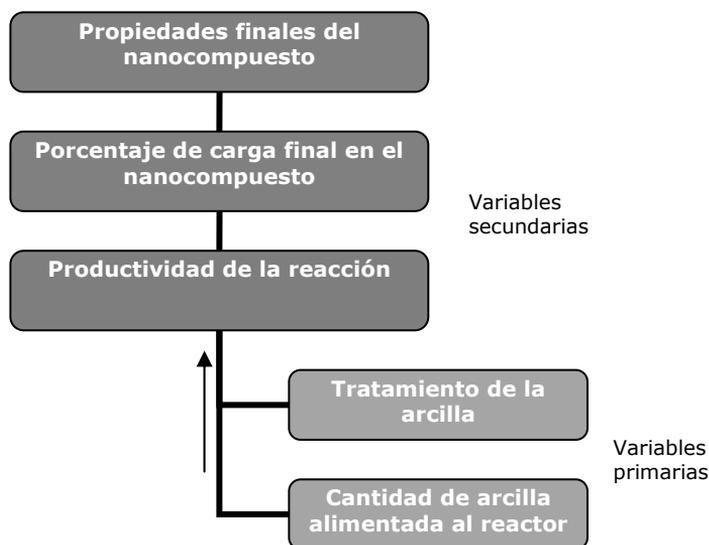


Figura 5.2 Dependencia de las propiedades finales del nanocompuesto con los distintos tipos de variables que se presentan durante el proceso de polimerización In Situ.

Los nanocompuestos que se han usado: **N2PE_4:1** y **N4PE_2:1** pertenecen a la batería de reacciones ya descritas.

Polimerizaciones isotérmicas: Para demostrar las bondades de las reacciones no isotérmicas, se polimerizó isotérmicamente el nanocompuesto de referencia (**N2PE_2:1**) con su análogo homo-polímero, a 50°C y a 100°C respectivamente. Estas temperaturas corresponden a la temperatura inicial y final del proceso no isotérmico.

Las reacciones se llevaron a cabo manteniendo las mismas condiciones experimentales, con la salvedad de mantener la temperatura de reacción constante. Las muestras obtenidas fueron: **PE_50°C**, **N2PE_2:1_50°C**, **PE_100°C** y **N2PE_2:1_100°C**.

Polimerización sin MAO adicional: El nanocompuesto de referencia (***N2PE_2:1***) se polimerizó sin añadir MAO adicional en el proceso de polimerización, por lo que las cadenas poliméricas crecieron exclusivamente desde el MAO presente en la arcilla.

Este nanocompuesto (***SN2PE_2:1***) fue sintetizado bajo condiciones no isotérmicas ($T_0=50^\circ\text{C}$) y una presión de etileno de 3 bares durante 20 minutos.

Polimerizaciones con otro tipo de catalizador: Todas las reacciones anteriores fueron polimerizadas con uno de los catalizadores metalocénicos más comerciales: Cp_2ZrCl_2 . Se conoce que la estructura de los catalizadores metalocénicos afecta la estéreo-regularidad y los pesos moleculares de los polímeros que se sintetizan a partir de ellos. Para estudiar la versatilidad del proceso de polimerización In Situ que se ha propuesto, se utilizó otro catalizador ($\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) que ha servido a su vez, para obtener nanocompuestos de reología más controlada.

Este nanocompuesto (***(cat2)N2PE_2:1***) fue sintetizado bajo las mismas condiciones que su homólogo *N2PE2:1*, manteniendo la misma cantidad molar de Zr (7×10^{-6} moles).

Otro nanocompuesto se ha sintetizado haciendo una mezcla de estos catalizadores en el medio de reacción. De esta manera se obtuvo un nanocompuesto de polietileno In Situ con distribución de pesos moleculares bimodales. Esto se realizó con el fin de aportar al nanocompuesto los beneficios de tener dos poblaciones de distinto peso molecular que aporte fluidez y estabilidad respectivamente.

Este nanocompuesto fue identificado como ***(cat1+cat2)N2PE_2:1***. Este nuevo material siguió el protocolo de polimerización no isotérmica, con una relación $\text{Al/Zr}=1000$ y una presión de etileno de 3 bares durante 20 minutos. Adicionalmente la suma de la cantidad molar de Zr de los dos catalizadores fue 7×10^{-6} moles, al igual que en el resto de reacciones.

Polimerización de nanocompuestos de PELBD: Se llevó a cabo el estudio de nanocompuestos de co-polímeros de etileno con co-monómeros de distinta longitud de cadena. Los primeros co-polímeros sintetizados corresponden, por su importancia comercial, a polietilenos lineales con ramificaciones cortas (PELBD con ramificaciones de hexeno (C-6) y octeno (C-8)).

Los nanocompuestos de PELBD se sintetizaron en dos etapas: en la primera batería de reacciones se varió la cantidad de co-monómero en el medio de reacción, dejando invariante la cantidad de arcilla añadida (todas las Sepiolitas tuvieron el mismo tratamiento 2:1) y en la segunda etapa se varió la cantidad de arcilla y se mantuvo constante la concentración molar de co-monómero durante la polimerización. De esta forma se ha podido estudiar cómo afecta cada una de estas variables experimentales en la incorporación de las ramificaciones en el nanocompuesto.

La composición de los nanocompuestos de PELBD obtenidos se presentan en la tabla 5.1. Todos ellos fueron polimerizados con sus correspondientes copolímeros sin carga bajo idénticas condiciones de síntesis.

Tabla 5.1 Composición de nanocompuestos de PELBD polimerizados In Situ .

Hexeno			Octeno		
Nomenclatura	Arcilla inicial (g)	co-monómero [M]	Nomenclatura	Arcilla inicial (g)	co-monómero [M]
<i>N2CoHO.07PE</i>	2	0.07	<i>N2CoOO.05PE</i>	2	0.05
<i>N2CoHO.1PE</i>	2	0.10	<i>N2CoOO.1PE</i>	2	0.10
<i>N2CoHO.2PE</i>	2	0.20	<i>N2CoOO.15PE</i>	2	0.15
<i>N2CoHO.3PE</i>	2	0.30	<i>NO.5CoOO.15PE</i>	0.5	0.15
<i>NO.5CoHO.2PE</i>	0.5	0.20	<i>N5CoOO.15PE</i>	5	0.15
<i>N5CoHO.02PE</i>	5	0.20			

Finalmente se polimerizó el nanocompuesto *N2CoDO.07PE* correspondiente a un PELBD polimerizado en presencia deceno (C-10) como co-monómero. De esta manera se han podido estudiar la influencia de la longitud de las cadenas de los co-monómeros usados en las propiedades finales de estos nuevos materiales.

RESULTADOS.

5.2 NANOCOMPUESTOS DE HOMOPOLÍMEROS (PE)

5.2.1 Estudio de la influencia del tratamiento sobre la arcilla en el proceso de polimerización

Como se mencionó en el apartado anterior, la reacción general de polimerización que se ha propuesto se basó en poner en contacto la arcilla, previamente tratada con MAO, con el catalizador y el gas de polimerización bajo un perfil no isotérmico.

Las primeras reacciones de polimerización que se llevaron a cabo contemplaron el estudio de la influencia del tipo de tratamiento aplicado sobre la Sepiolita, concretamente, la influencia de variar la relación Arcilla:MAO en el tratamiento de la nanoarcilla sobre el proceso de polimerización posterior. Esto se ha hecho con el fin de establecer la cantidad idónea de MAO que debe utilizarse en el tratamiento previo de la Sepiolita para optimizar la reacción de polimerización de estos nanocompuestos. De los resultados obtenidos en el capítulo anterior, se sabe que el tratamiento cuya relación Arcilla:MAO es 1:2 posee el mayor porcentaje de injerto químico de MAO en la Sepiolita, sin embargo, es una cantidad muy grande de co-catalizador lo que se requiere. Tomando en cuenta esta consideración, se han polimerizado el resto de las arcillas que han sido tratadas con distintas relaciones Arcilla:MAO, y de esta manera se podrá comprobar si aquella que tiene más MAO injertado es la que mejores propiedades aporta al nanocompuesto final. Los resultados de la caracterización térmica de estos materiales se muestran en la tabla 5.2.

Los resultados demuestran que el tratamiento que se aplica sobre la arcilla, condiciona principalmente la cantidad de carga que queda en el compuesto final, así, conforme aumenta la relación Arcilla:MAO, aumenta la cantidad de Sepiolita en el nanocompuesto debido a que el proceso es menos productivo (ver valores de productividad de cada polimerización en la tabla 5.2), es decir, se crea menos cantidad de polímero. Este resultado viene a corroborar que conforme haya mayor anclaje de MAO en la Sepiolita más productivo será el proceso de polimerización, porque se crearán más centros activos durante la reacción.

Tabla 5.2 Composición y propiedades térmicas de los Polietilenos nanocompuestos obtenidos con distintos tipos de tratamiento en la carga.

Muestra ^a	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla ^b	Productividad ^c
<i>PE</i>	139.8	108.0	284	96.9	-	8.5x10 ³ ± 4x10 ²
<i>N2PE_1:2</i>	142.2	107.9	266	94.4	1.8 ± 0.2	1.1x10 ⁴ ± 6x10 ²
<i>N2PE_1:1</i>	142.2	107.2	261	93.1	2.3 ± 0.4	9.3x10 ³ ± 1x10 ²
<i>N2PE_2:1</i>	144.2	107.7	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.1x10 ³ ± 6x10 ²
<i>N2PE_4:1</i>	144.7	105.4	216	80.6	8.4 ± 0.1	4.8x10 ³ ± 5x10 ²

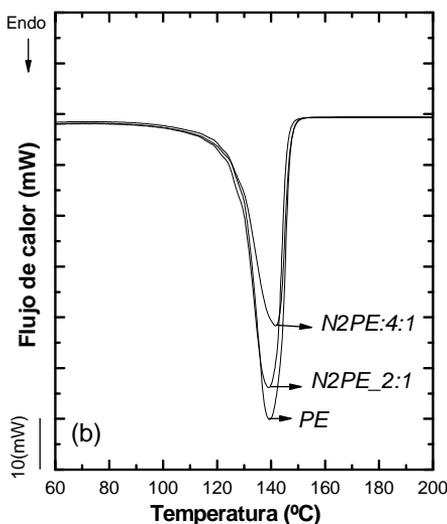
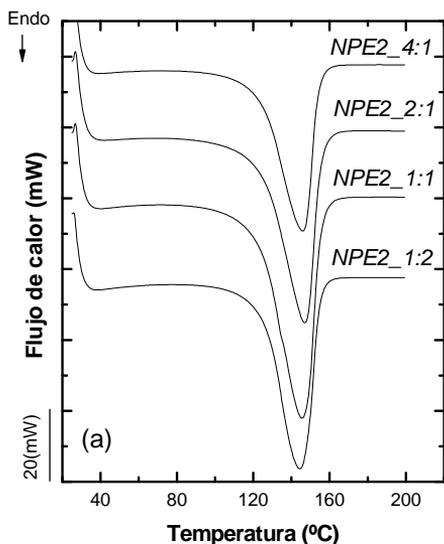
^a Nomenclatura: Para N2PE_1:2; N(Nanocompuesto), 2 (Gramos de arcilla añadidos en el reactor), PE (Corresponde a la matriz), 1:2 (Correspondiente al tratamiento de la arcilla, proporción en peso Arcilla: disolución de MAO, ver capítulo 4).

^b Corresponde al residuo a 900°C en ensayos de TGA.

^c Medida correspondiente a Kg. PE sintetizado/(moles Zr x Presión x Tiempo).

Aunque tratar la Sepiolita con mayor cantidad de MAO implica un proceso más productivo, no hay cambios importantes en las propiedades térmicas de estos nanocompuestos, así por ejemplo, las temperaturas pico de fusión presentan un cambio poco significativo entre ellas y más aún cuando son

comparadas con la del PE puro. Este hecho sugiere que la presencia de la arcilla en la polimerización, independientemente del tratamiento al que ha sido sometida, forma secciones cristalinas muy parecidas ó forma los mismos tamaños de cristales en el compuesto final. (Ver figura 5.3(a)). Otros autores han polimerizado In Situ con otras cargas y han concluido que un pequeño aumento de la temperatura de fusión (de aproximadamente 5°C), está vinculado con el efecto nucleante que la arcilla tiene dentro de la matriz durante el proceso de polimerización.^{2,3,4}



En los termogramas de DSC de la figura 5.3(a) se muestra la escasa diferencia que existe entre las temperaturas de los picos de fusión de los nanocompuestos. Las diferencias más características están asociadas a los valores de entalpía de fusión del material y con ello a la disminución de la cristalinidad conforme aumenta la cantidad de arcilla final, ó lo que es lo mismo, cuando la arcilla es tratada con menos cantidad de MAO. Para poder ver diferencias más significativas en las secciones cristalinas del material, se hizo un tratamiento térmico (SSA) descrito en el capítulo 3 (apartado 3.4.1). Con este tratamiento térmico se ha pretendido promover, separadamente, la nucleación de los distintos segmentos cristalinos.

Figura 5.3 (a) Curvas de DSC (b) Curvas superpuestas de SSA de nanocompuestos de PE polimerizados con Sepiolita sometidas a distintos tratamientos.

Los termogramas de SSA mostrados en la figura 5.3(b) dejan ver que existe una única población cristalina en los materiales, porque sólo aparece una endoterma de fusión en cada curva y por lo tanto, existe una única exoterma de cristalización. Esto es un comportamiento típico de un polietileno sintetizado con catalizadores metalocénicos con un único sitio activo de polimerización.⁵

El área bajo las curvas de los ensayos térmicos, representa el cambio en la cristalinidad de estos nanocompuestos y como se puede observar en la tabla 5.2, existe una disminución monótona de la cristalinidad con el aumento de la cantidad de arcilla y en la figura 5.3(b), la consecuente disminución del área bajo la endoterma. Esto es un comportamiento inesperado, sobre todo cuando se compara con los efectos que produce un agente nucleante en el PE, donde normalmente no hay un efecto marcado sobre la cristalinidad o en cualquier caso la tendencia es a incrementarla.¹ En los compuestos obtenidos en este estudio, la caída de la cristalinidad es ciertamente más pronunciada conforme hay más concentración de arcilla en el nanocompuesto. Dado que la Sepiolita posee un área superficial grande y que se encuentra en alta proporción, puede representar una interferencia en el crecimiento del cristal, lo que explicaría la disminución de la cristalinidad en estos materiales.

Otro aspecto importante que se debe considerar para entender este comportamiento, es el efecto que pueda tener la cantidad de carga sobre el peso molecular de las cadenas que se forman. Los pesos moleculares y los índices de polidispersidad han sido medidos por GPC y son reportados en la tabla 5.3. A partir de los termogramas de SSA se determina que se trata de polímeros de una distribución de pesos moleculares estrecha y de alto peso molecular por tener temperaturas de fusión elevadas en comparación con un PE comercial.

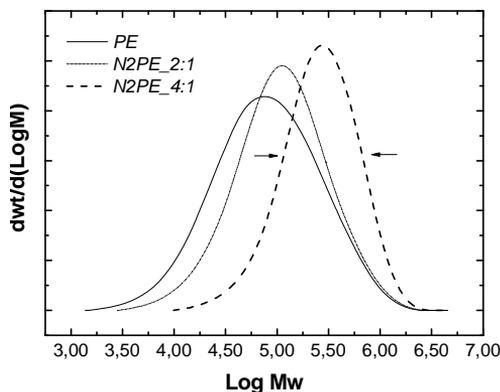


Tabla 5.3 Peso molecular en número y en peso e índice de polidispersidad para el PE puro y sus nanocompuestos: N2PE_2:1 y N2PE_4:1.

Muestra	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I.P.
PE	4.0×10^4	1.6×10^5	3.84
N2PE_2:1	5.9×10^4	1.9×10^5	3.20
N2PE_4:1	1.8×10^5	3.7×10^5	2.06

Figura 5.3 Curvas de GPC para el PE puro y sus nanocompuestos: N2PE_2:1 y N2PE_4:1.

Los valores de pesos moleculares mostrados en la tabla 5.3, demuestran que conforme hay menos MAO en el tratamiento de la arcilla que se usa en la polimerización, hay un aumento pronunciado de M_n y M_w e incluso se observa en la figura 5.3 un estrechamiento de las curvas de GPC, es decir, se sintetizan polímeros con una distribución de pesos moleculares cada vez más monodispersa.

Este resultado está asociado a una cadena de efectos, primeramente, la disminución de la cantidad de MAO injertado en la arcilla disminuye la productividad de la reacción y a su vez, la elevada cantidad de Sepiolita en el medio, que se deriva de lo anterior, produce un decrecimiento de las reacciones de transferencia y terminación de las cadenas poliméricas, que crecen desde los centros activos localizados en la estructura de la carga.⁶ Se ha encontrado que cuando se lleva a cabo una polimerización con el metalloceno inmovilizado en un espacio nanométrico, la especie activa está protegida de otras especies químicas que causan la terminación del proceso de propagación de las cadenas en crecimiento.⁷ Esta es la razón por la que las reacciones de propagación, es decir, las que están orientadas a producir cadenas de mayor tamaño, son las preferentes.

Por otra parte, es importante destacar que la muestra N2PE_4:1 posee menos centros activos para la polimerización que su análoga con el tratamiento 2:1 (por poseer menos MAO injertado), esto explica por qué la distribución de pesos moleculares se estrecha de una forma tan considerable en esta muestra.

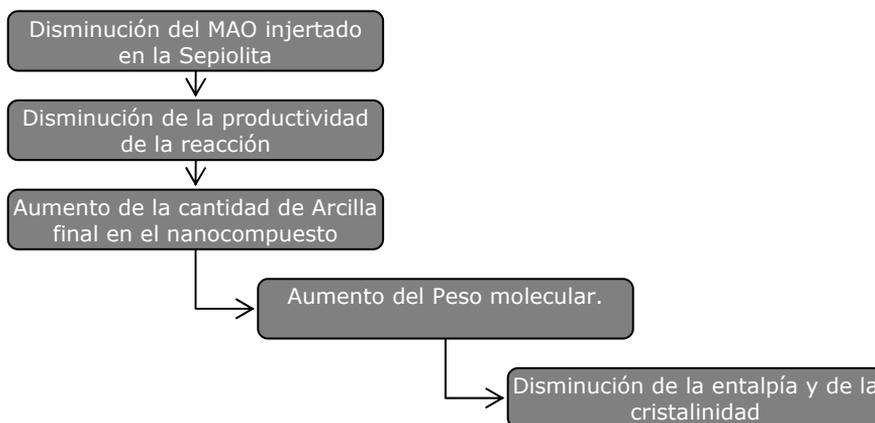


Figura 5.4 Relación entre el tipo de tratamiento que se aplica a la arcilla (cantidad de MAO injertado) y las propiedades estructurales del nanocompuesto que se sintetiza.

Los altos pesos moleculares que se han obtenido, también son responsables de que exista una disminución de la cristalinidad, debido a que

cadena de tan larga longitud pierden la capacidad de reptar y de reordenarse para formar parte de la estructura cristalina. Esto permite concluir que hay una relación directa entre la cantidad de carga final del nanocompuesto, su peso molecular y su cristalinidad (ver figura 5.4).

También en el esquema de la figura 5.4 se introduce la productividad de la polimerización como una variable importante. Si no hay suficiente MAO anclado a la superficie de la arcilla hay más grupos -OH sin modificar, estos grupos son desactivadores del catalizador, por lo que durante la reacción se sintetiza menos PE y queda más nanocarga en el nanocompuesto final⁸ (ver tabla 5.2), y como ya se ha comentado, esto repercute en el peso molecular y en la cristalinidad.

Por otro parte, como no todos los grupos -OH de la arcilla están protegidos, ni han logrado en todos los casos injertar MAO en su estructura, se debe considerar también el efecto que tiene en las propiedades mecánicas del nanocompuesto la arcilla que no está activada para la polimerización, pero que está presente en el compuesto final.

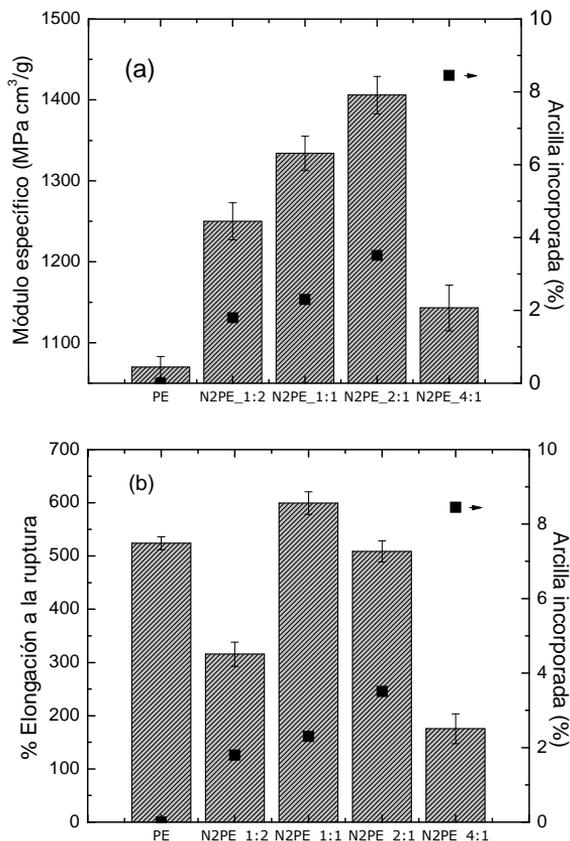


Figura 5.5 (a) Valores de módulo específico y **(b)** Porcentaje de elongación a la ruptura específica para nanocompuestos sintetizados con distintos tratamientos sobre la carga.

En este sentido se estudió la interacción de las distintas cargas con la matriz polimerizada a través del módulo de Young (E) y del porcentaje de elongación a la ruptura ($\% \epsilon_r$). Éstos son representados en la figura 5.5 (a) y (b) respectivamente. Estos valores han sido reportados como una medida específica, es decir, se ha dividido el valor entre la densidad del nanocompuesto, para tener una propiedad específica que no dependa de la masa.

Las figuras 5.5 (a) y (b) muestran la compleja relación que existe entre el tratamiento que fue aplicado a la carga, la cantidad final de Sepiolita presente en la muestra y las propiedades mecánicas estudiadas.

Conforme el tratamiento de la arcilla incorpora más cantidad de MAO a su estructura, la reacción es más productiva y por lo tanto el nanocompuesto sintetizado tiene menos porcentaje de arcilla final. Con 1.8% de Sepiolita, el nanocompuesto N2PE_1:2, aumenta aproximadamente 15% el módulo de Young y pierde casi un 40% de elongación a la ruptura. El aumento del módulo y la consecuente pérdida en la elongación a la ruptura en los nanocompuestos, en comparación con sus análogos sin arcilla, son comportamientos típicos para materiales nanocargados, independientemente del método de obtención.^{4,9,10}

El nanocompuesto que posee 2,3% de carga (N2PE_1:1) muestra un incremento del 20% en módulo con respecto al PE puro y un incremento del 5% con respecto al nanocompuesto que posee menos arcilla (1.8% de carga final, correspondiente a la muestra N2PE_1:2). Sin embargo no presenta la pérdida correspondiente en elongación a la ruptura que en ésta última, y por el contrario, hay un aumento de tenacidad que es consecuencia de la suma de dos efectos: la pérdida de la cristalinidad y el aumento del peso molecular.

En el caso más adverso (N2PE_4:1), el aumento de la cantidad de arcilla final y más aún la disminución de los centros activos que posee la arcilla para polimerizar por la poca cantidad de MAO injertado en la estructura de la Sepiolita, se ha traducido en una pérdida de casi el 70% en la elongación a la ruptura en comparación al PE puro, además, el aumento del módulo no alcanza el 5% con respecto al PE puro. Esto evidencia la pobre interacción entre la matriz y la carga y con ello, las inferiores propiedades que este método proporciona al nanocompuesto final.

Debido al balance entre el aumento del módulo y la capacidad de deformación del nanocompuesto N2PE_2:1, se puede hablar de una buena interacción entre la matriz y la carga, por este motivo se puede concluir que

el tratamiento óptimo de la Sepiolita, para poder usarla en procesos de polimerización, es el correspondiente a aquel que utiliza una relación Arcilla:MAO 2:1.

A modo de conclusión; si la arcilla que se polimeriza tiene menos injerto químico del co-catalizador, el aumento de la cantidad de arcilla en el nanocompuesto final afectará el porcentaje de cristalización, además, por poseer menos centros activos para polimerizar, creará pesos moleculares muy altos y con estrecha distribución, que traerá consigo problemas de procesamiento y pobres propiedades mecánicas. Si por el contrario, la Sepiolita que se polimeriza posee más cantidad de MAO anclado, el proceso de polimerización será más productivo, por lo que se formará un nanocompuesto con la carga más diluida, que a su vez conseguirá mejor balance en las propiedades mecánicas. (Ver Fig. 5.6).

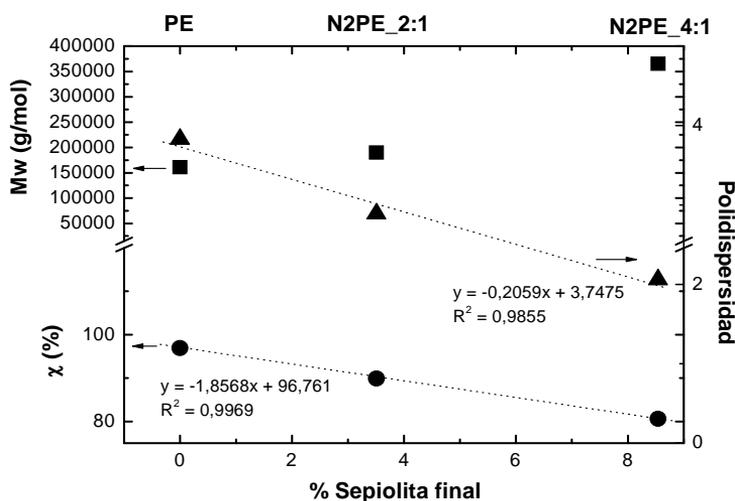


Figura 5.6 Relación entre las propiedades morfológicas y la cantidad resultante de arcilla para los nanocompuestos.

5.2.2 Estudio de la influencia de la cantidad de arcilla en la obtención de nanocompuestos In Situ

Las propiedades de los nanocompuestos que se obtienen In Situ dependen de todas las variables experimentales que forman parte del proceso de síntesis. Sin embargo, cuando se estudian los resultados que se reportan en la figura 5.6 del apartado anterior, parece que las propiedades son únicamente dependientes de la cantidad de carga final, sin tomar en consideración que las cargas presentes en estos nanocompuestos están activadas en distintas proporciones, debido a los diferentes tratamientos que

han recibido antes de ser polimerizadas, es decir, parte de esta arcilla queda inmersa en el polímero sin interactuar con la matriz por la falta de co-catalizador en su estructura, lo que condicionará en gran medida sus propiedades mecánicas.

En este sentido y con el fin de demostrar que las propiedades finales de los nanocompuestos no dependen exclusivamente de la cantidad final de carga sino también de la metodología experimental con la que fueron sintetizados (cantidad de arcilla inicial alimentada al reactor, los tiempos de polimerización, el tratamiento de la carga, etc.), se han obtenido dos materiales (N2PE_4:1 y N4PE_2:1) con la misma cantidad de Sepiolita final (~8%) pero cada uno de ellos fue obtenido con distinto tratamiento de la carga y por ende, con distintas cantidades de Sepiolita alimentadas en cada reacción para, a través de este balance, igualar el porcentaje de Sepiolita final. Los resultados de la caracterización se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 Caracterización de dos nanocompuestos (N2PE_4:1 y N4PE_2:1) con la misma cantidad de carga (8%) y distinto método de obtención.

Muestra	% Arcilla	ΔH_f (J/g)	X (%)	Módulo (MPa)	Elongación a la ruptura (%)	Productividad	M_w (g/mol)
N4PE_2:1	8.3	230	90.5	1560	310	6.80×10^3	2.8×10^5
N2PE_4:1	8.4	216	80.0	1143	168	4.80×10^3	3.7×10^5

Las propiedades de estos materiales indican que la muestra N4PE_2:1 posee mayor interacción entre la matriz y la carga por tener mayor valor de módulo y de elongación a la ruptura. Debido al tratamiento aplicado, ésta muestra es capaz de transmitir el esfuerzo en tracción de forma más eficiente, ya que esta carga posee un tratamiento que ha creado más sitios activos desde donde pueden comenzar las reacciones de polimerización, lo que a su vez disminuye el peso molecular y no afecta en tanta proporción a la cristalinidad del nanocompuesto. Esta reacción también es un 30% más productiva, lo que parece indicar que mayor porcentaje de las cadenas poliméricas son capaces de crecer sobre esta Sepiolita. Según estos resultados se confirma, de nuevo, que el tratamiento 2:1 es el más adecuado y que las propiedades de los nanocompuestos obtenidos In Situ dependen de muchas variables experimentales.

A continuación se presentan los resultados de polimerizar los nanocompuestos, variando la cantidad de arcilla inicial añadida al reactor, considerando que en todos los casos la arcilla ha sido sometida al mismo tratamiento (2:1). Es oportuno recordar que las variables que se estudiaron anteriormente estaban relacionadas con el cambio de la relación Arcilla:MAO

en el tratamiento de la arcilla (partiendo en todo los casos de la misma cantidad inicial de Sepiolita alimentada al reactor: 2g). Posteriormente, se ha hecho la salvedad de que dos nanocompuestos sintetizados de distinta manera, pero con la misma cantidad final de arcilla, no tienen las mismas prestaciones finales con lo que se concluye que el tratamiento de la arcilla tiene una importancia significativa.

Basado en esto, el tratamiento que se utilizó para este nuevo estudio (Arcilla:MAO = 2:1) responde a la valoración entre las propiedades obtenidas y la cantidad de MAO utilizado. Así, grandes cantidades de MAO en el tratamiento, aumentan el injerto químico de éste sobre la Sepiolita pero no significa una mejora sustancial en la interacción entre la carga y la matriz, además de no ser un tratamiento económicamente interesante. En el caso contrario, disminuir apreciablemente el MAO en el tratamiento va en detrimento de las propiedades macro y microestructurales del material.

Se han polimerizado seis materiales con 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 g de Sepiolita de partida, respectivamente. Los resultados de la caracterización se presentan en la tabla 5.5. La observación más importante corresponde a las pequeñas variaciones que existen en las propiedades térmicas de los nanocompuestos sintetizados. Se ha observado una pequeña variación que no supera los 5°C para las temperaturas de fusión, entre el PE puro y los nanocompuestos, diferencia que no llega a apreciarse en las temperaturas de cristalización. La poca diferencia entre las curvas de DSC que se presentan en la figura 5.7(a), demuestra que al igual que en los nanocompuestos estudiados en el apartado anterior, parece que la jerarquía que impone el catalizador metalocénico sobre la estructura, prima sobre el efecto que tiene la carga en la matriz sintetizada.

Tabla 5.5 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos de polietileno obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita.

Muestra ^d	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
PE	139.8	108.0	284	96.9	-	8.51x10 ³ ± 4x10 ²
N0.5PE_2:1	144.4	109.1	290	99.6	1.0 ± 0.3	1.12x10 ⁴ ± 2x10 ²
N1PE_2:1	144.9	109.6	286	98.3	1.6 ± 0.1	1.36x10 ⁴ ± 2x10 ²
N2PE_2:1	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³ ± 6x10 ²
N3PE_2:1	144.6	108.9	241	91.3	4.5 ± 0.1	7.06x10 ³ ± 3x10 ²
N4PE_2:1	144.7	108.7	230	90.5	8.3 ± 0.2	6.59x10 ³ ± 3x10 ²
N5PE_2:1	142.1	109.8	194	80.5	17.6 ± 0.3	3.22x10 ³ ± 3x10 ²

^d Nomenclatura: Para N0.5PE_2:1; N(Nanocompuesto), 0.5 (Gramos de arcilla añadidos al reactor), PE (Corresponde a la matriz). Todas las muestras fueron polimerizadas con el tratamiento Arcilla:MAO 2:1.

De acuerdo a las endotermas de la figura 5.7(b), se observa que sigue existiendo una única población de cristales que funden a temperaturas muy parecidas, independientemente de la cantidad de arcilla final en el nanocompuesto. Esto demuestra que el aumento de la Sepiolita en el material no fomenta la formación de nuevas secciones cristalinas que sean capaces de desplazar las temperaturas picos de fusión.

Por otra parte, tal como se observa en la tabla 5.5, a bajos porcentajes de Sepiolita (1-1.5%, que corresponde a las muestras N0.5PE y N1PE) parece haber un efecto nucleante que es responsable de esos ligeros aumentos de cristalinidad y de entalpía de fusión, con respecto al PE puro. Sin embargo, hay un límite por encima del cual la arcilla deja de nuclear para convertirse en un defecto del sistema cristalino¹¹ y empieza a decrecer paulatinamente la entalpía de fusión.

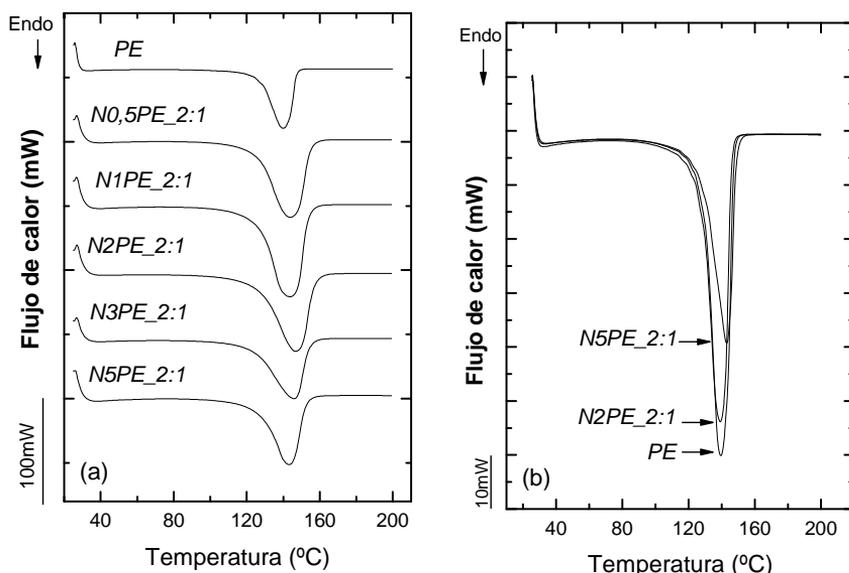
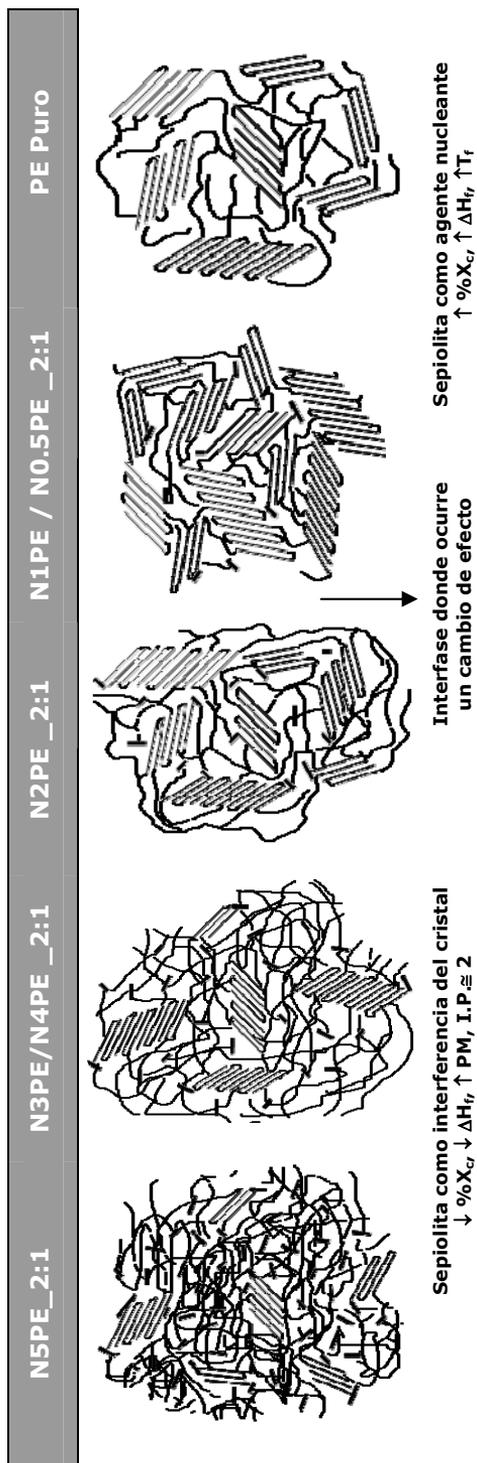


Figura 5.7 (a) Curvas de DSC y (b) Curvas superpuestas de SSA para los nanocompuestos de PE polymerizados con distintas cantidades de carga.

Este comportamiento es absolutamente dependiente del tipo de catalizador utilizado, ya que éste promueve una cristalinidad muy alta en la matriz de partida, por lo que resulta insostenible generar un sistema más cristalino por el efecto nucleante de la carga. Las pocas secciones que no cristalizan en el PE puro son capaces de cristalizar con una cantidad pequeña de arcilla, que en cantidades más grandes interrumpe el crecimiento lamelar. Una representación que simula los efectos de polymerizar etileno con Sepiolita en varias concentraciones se muestra en la figura 5.8.

Figura 5.8 Simulación del desarrollo de la estructura de los nanocompuestos con diferente porcentaje de arcilla, durante la síntesis.



El esquema simula como una matriz de PE altamente cristalina es capaz de ser nucleada con porcentajes bajos de Sepiolita, existiendo una interfase donde se invierte este efecto nucleante de la arcilla por una "saturación" de la carga en el medio de reacción que imposibilita a las cadenas para formar nuevas poblaciones cristalinas.

Ninguno de estos efectos desplazan considerablemente las temperaturas de fusión de las secciones cristalinas, por lo que no hay cambios importantes en los espesores lamelares. Esto no significa que no haya cambios importantes en la estructura de las cadenas poliméricas, ya que se debe considerar el aumento de peso molecular que trae consigo la presencia de arcilla en el medio de polimerización.

En las curvas de GPC de la figura 5.9 se muestra como aumentar la cantidad de Sepiolita en el nanocompuesto aumenta significativamente el peso molecular, tal y como mostraron los resultados del apartado anterior.

Como se puede observar, el aumento de peso molecular en número es de cinco veces más para la muestra N5PE_2:1 en comparación con el PE puro y de casi tres veces más en el peso molecular en peso, según se muestra en la tabla 5.6.

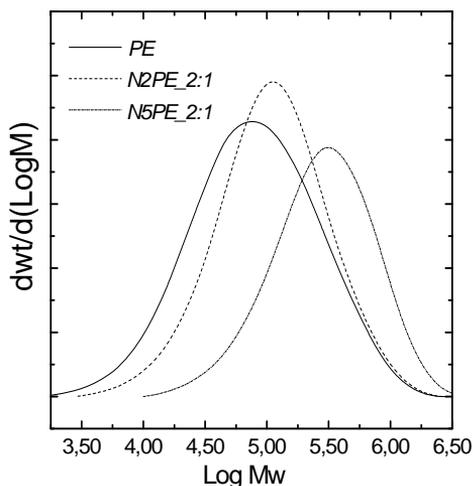


Figura 5.9 Curvas de GPC para nanocompuesto de PE polimerizados con distinta cantidad de arcilla.

Tabla 5.6 Peso molecular en número y en peso e índice de polidispersidad para nanocompuestos de PE polimerizados con distinta cantidad de arcilla.

Muestra	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	I.P.
PE	4.0×10 ⁴	1.6×10 ⁵	3.84
N2PE_2:1	5.9×10 ⁴	1.9×10 ⁵	3.20
N5PE_2:1	2.0×10 ⁵	4.5×10 ⁵	2.23

Estas nuevas cadenas de mayor tamaño, que se han creado por la protección que representa la arcilla sobre las reacciones de terminación, se encuentran impedidas por su propio tamaño para reptar e incorporarse a una estructura cristalina, lo que explica una vez más, la pérdida de cristalinidad cuando se aumenta la carga.

Es oportuno recordar que al aumentar la cantidad de arcilla, también se está aumentando la cantidad de MAO presente en el medio de polimerización, ya que en estas muestras se mantuvo la relación Arcilla:MAO igual a 2:1 (si se aumenta la cantidad de arcilla se aumenta proporcionalmente la cantidad de MAO en su estructura). Este aumento del co-catalizador representa a su vez un aumento de los centros activos disponibles para comenzar la polimerización, es decir, se inicia el crecimiento de mayor número de cadenas, que a su vez, están gobernadas mayoritariamente por reacciones de propagación. Esto conducirá prioritariamente, al aumento de cadenas poliméricas de alto peso molecular y además iguales entre sí. Este hecho queda confirmado por el estrechamiento que sufren las curvas de GPC (Figura 5.9) y la disminución del índice de polidispersidad. (Ver tabla 5.6).

Otro aspecto que se debe considerar es el efecto que tiene este aumento del MAO en la productividad de la reacción. Si bien hay más co-catalizador en

el medio que aumenta la cantidad de PE producido, también hay más arcilla que posee mayor concentración de grupos -OH superficiales que pueden aumentar las reacciones de terminación así como la fijación del MAO en sitios menos accesibles de la arcilla,⁶ con lo cual hay un compromiso de efectos sobre la productividad cuando se aumenta la cantidad de arcilla en el proceso de polimerización.

Tal como se ha expuesto en el estado del arte del capítulo 2, el fenómeno del aumento de la productividad, cuando un catalizador esta soportado, se asocia a la parcial inmovilización In Situ del catalizador en la superficie del soporte que ha sido tratado con MAO.⁹ Lograr la heterogenización estabiliza al sistema catalizador en el medio, por lo que está ampliamente reportado que las polimerizaciones con catalizadores soportados necesitan una relación Al/Zr considerablemente más baja que en las polimerizaciones homogéneas.¹² Sin embargo, hay que considerar que en estos casos, el hablar de soportes está asociado a sustratos de tipo sílice.^{13,14} Estas sílices poseen una concentración de grupos -OH y un área superficial considerablemente más pequeña que la que posee la Sepiolita. Además, cuando se usa un sustrato como soporte, las cantidades usadas son de entre 10 y 20 veces menores que cuando se usa un soporte como carga.¹⁵ Estas diferencias suman una componente negativa importante en la productividad de la polimerización de estos nanocompuestos.

El compromiso que existe entre la suma de efectos (negativo y positivo) al usar una nanocarga como soporte del sistema catalizador, sobre la productividad, se expresa en las importantes variaciones de este parámetro en la tabla 5.5. Si el reactor se alimenta con bajas cantidades de arcilla existe un aumento de la productividad con respecto al PE puro, y a cantidades mayores del 3-4% de contenido final de Sepiolita, empieza un decrecimiento importante de la cantidad de PE sintetizado.

Este fenómeno también se refleja en los resultados de la curva 5.10. donde se expresa la relación experimental entre la cantidad de arcilla que se alimenta al reactor y la cantidad final de carga que queda en el nanocompuesto. A bajos porcentajes de arcilla inicial alimentada al reactor se ve un aumento proporcional de la arcilla final en el material, pasado un límite de carga, el nanocompuesto aumenta de una manera exponencial su porcentaje de Sepiolita final, consecuencia directa de la disminución de la cantidad de PE sintetizado. La saturación de la nanocarga en el volumen de reacción utilizado aumenta la probabilidad de que las cadenas crecientes se encuentren con grupos de tipo hidroxilo, los cuales producen reacciones de terminación, como ya se ha mencionado.

La curva 5.10 permite predecir, para estas condiciones, la cantidad de arcilla que tendrá el nanocompuesto sintetizado, ya que de esto dependen parámetros importantes como el peso molecular y las propiedades mecánicas finales.

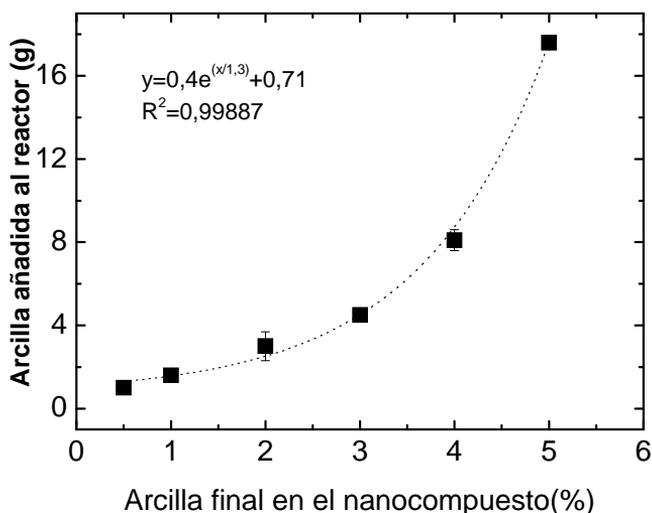


Figura 5.10 Relación entre la cantidad de arcilla alimentada al reactor y la cantidad de arcilla final presente en el nanocompuesto.

La importancia de estudiar la cantidad de carga final en el nanocompuesto y su interacción con la matriz, radica significativamente en el impedimento que ésta pueda tener sobre la movilidad de las cadenas, lo que afectará de una forma notable las temperaturas a las que ocurren sus principales transiciones moleculares. Este fenómeno se ha visto con frecuencia en los nanocompuestos que se preparan en fundido.¹⁶ En estos materiales se puede esperar diferencias más importantes en estas transiciones ya que este método de síntesis implica un aumento considerable de peso molecular, el cual se mantiene invariante en los nanocompuestos obtenidos en fundido.

Las gráficas de módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ frente a la temperatura se muestran en la figura 5.11 (a) y (b) respectivamente. Estas curvas han sido útiles para estudiar el comportamiento viscoelástico de los materiales sintetizados.

Un notable incremento en el módulo de almacenamiento es una característica común en nanocompuestos cargados con una pequeña cantidad de silicatos laminares. Estas pequeñas cantidades de cargas son suficientes para mejorar de forma considerable las propiedades mecánicas de estos materiales.¹⁷ Las curvas de módulo de almacenamiento en un ensayo

dinámico mostrado en la figura 5.11, demuestran que las cargas fibrilares, como la Sepiolita, pueden lograr el mismo efecto cuando es polimerizada In Situ. El aumento en el módulo de almacenamiento para el nanocompuesto N2PE_2:1 es muy parecido al de los nanocompuestos sintetizados con otros procedimientos más complejos con soporte de catalizadores y con otro tipo de cargas, incluso en mayores proporciones.^{18,19}

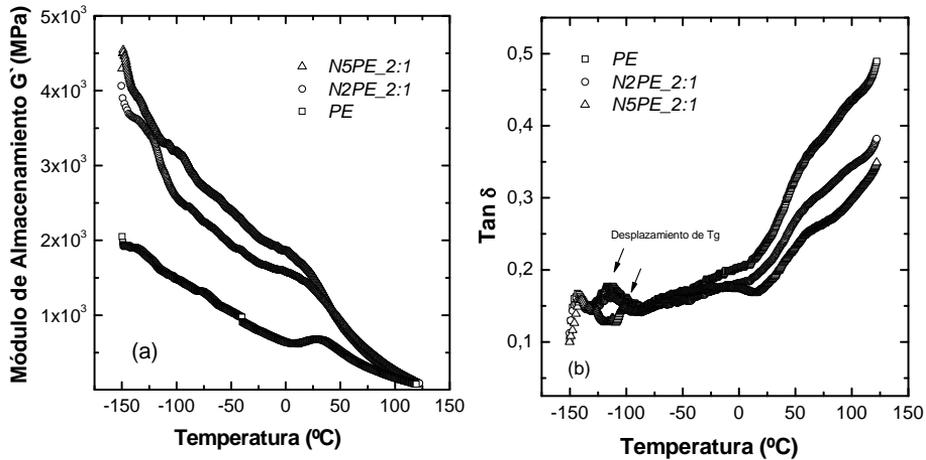


Figura 5.11 Dependencia de (a) Módulo de almacenamiento y (b) $\text{Tan } \delta$ con la temperatura para las muestras N5PE_2:1 y N2PE_2:1 con respecto al PE homopolímero.

Se observa en estas gráficas, como es esperado, que el PE homopolímero tiene un módulo de almacenamiento menor que sus homólogos nanocompuestos. Cuando se tiene 4.5% de arcilla (N2PE_2:1) existe un obvio incremento en este parámetro que resulta más pronunciado cuando la muestra tiene un 17% de carga (N5PE_2:1). Sin embargo, a pesar de las notables diferencias en los porcentajes de nanoarcilla en sus estructuras, no hay un cambio tan importante en el módulo cuando son comparados entre ellos.

En la tabla 5.7 se han seleccionado valores del módulo de almacenamiento a distintas temperaturas, para cada una de las muestras. Con respecto al PE puro, el aumento del módulo de almacenamiento a -30°C está por encima del 40% para el nanocompuesto con 3.5% de arcilla (N2PE_2:1) y del casi 90%

Tabla 5.7 Módulo dinámico y de almacenamiento para PE y sus nanocompuestos.

Muestra	Módulo de Almacenamiento (GPa)		
	-80°C	-30°C	30°C
PE	1.83	1.23	1.04
N2PE_2:1	2.25	1.74	1.28
N5PE_2:1	2.80	2.33	1.40

para la muestra con 17% de Sepiolita (N5PE_2:1). Como se comentó anteriormente, no parece sorprendente el aumento de módulo que proporciona el material cargado al 17% frente a aquel cargado con apenas un 3.5%. Esto es una clara evidencia de que existe un compromiso de efectos al obtener el nanocompuesto con este método de síntesis: el efecto de la pérdida de cristalinidad que contrarresta el efecto reforzante de la fibra en la matriz.

Esta apreciación queda confirmada con los resultados de los ensayos térmicos de DSC y con la comparación, en las curvas de G' , entre los nanocompuestos N2PE_2:1 y N5PE_2:1, donde el aumento de la arcilla efectiva entre ellos es de aproximadamente 4 veces y aún así hay un "ligero" aumento del módulo de almacenamiento entre ellos (menos del 25% a -80°C). Como un resultado general, debe considerarse el doble papel que juega la nanocarga en las propiedades de los nanocompuestos sintetizados con este método de heterogenización.

Es oportuno recordar, que resultados preliminares, daban un límite de porcentaje de carga ($\sim 2\%$) por debajo del cual había un aumento de la cristalinidad del material con la adición de la Sepiolita. Esto permite considerar que la mayor efectividad en aumentos proporcionales de las propiedades mecánicas, se consiguen a porcentajes bajos de nanocarga, lo que también se traduce en un procedimiento más productivo y económico.

Adicionalmente, basado en la dependencia de la $\tan \delta$ con la temperatura, se graficó en la figura 5.11 (b) estas variables para poder estudiar las principales transiciones moleculares de los nanocompuestos sintetizados. Las transiciones típicas en PE suelen encontrarse sobre los -110°C , -20°C y 70°C y generalmente suelen asociarse a las transiciones γ , β y α respectivamente.²⁰

La relajación γ está asociada a la transición vítrea y por lo tanto al movimiento de las fracciones amorfas de la matriz polimérica.²¹ En la figura 5.11 (b) se observa un importante desplazamiento de la temperatura a la cual ocurre ésta transición (en el nanocompuesto N5PE_2:1 en comparación al PE puro), demostrando la restricción que ofrece la carga a la movilidad de las secciones amorfas y a la disipación de energía debido a los movimientos de estas cadenas.⁴ Esto se refleja, además, en un aumento del módulo tal como se ha mencionado anteriormente.

Tabla 5.8. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos sintetizados con diferente cantidad de arcilla.

Muestra	E (MPa)	ρ (g/cm ³)	$E_{\text{esp.}}$ (MPa·cm ³ /g) ^e	ϵ_r (%)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)	Resistencia a la tracción (MPa) ^f
PE	985 ± 37	0.9200 ± 0.0179	1070 ± 13	524 ± 12	27 ± 1	12 ± 2	27 ± 1
N0.5PE_2:1	1116 ± 16	0.9482 ± 0.0210	1177 ± 21	307 ± 24	29 ± 1	9 ± 1	29 ± 1
N1PE_2:1	1200 ± 49	0.9520 ± 0.0045	1261 ± 41	374 ± 18	31 ± 1	8 ± 1	32 ± 2
N2PE_2:1	1351 ± 32	0.9610 ± 0.0037	1406 ± 23	508 ± 19	31 ± 2	9 ± 2	38 ± 2
N3PE_2:1	1395 ± 40	0.9716 ± 0.0213	1490 ± 18	410 ± 29	29 ± 1	7 ± 3	36 ± 1
N4PE_2:1	1560 ± 41	0.9901 ± 0.0512	1660 ± 42	310 ± 76	30 ± 2	8 ± 2	35 ± 2
N5PE_2:1	1820 ± 50	1.0898 ± 0.0352	1670 ± 11	105 ± 22	32 ± 2	9 ± 1	32 ± 2

^e El módulo de Young específico ($E_{\text{esp.}}$) es el cociente entre el módulo de Young y la densidad, de manera de reportar una propiedad independiente de la masa.

El error de este parámetro fue calculado como la propagación de errores de las medidas que le anteceden.

^f Esfuerzo máximo que puede soportar el material antes de romperse.

Es destacable que el nanocompuesto N5PE_2:1 sea el que posee mayor proporción de zona amorfa (ver tabla 5.5) y a la vez mayor restricción de su movilidad por la elevada cantidad de arcilla, demostrándose una vez más el doble papel que juega la Sepiolita en los procesos de polimerización In Situ y su importante efecto sobre el peso molecular.

Siguiendo con el estudio de las transiciones moleculares, se presenta cerca de -20°C la siguiente transición, relacionada con unos limitados segmentos de cadena no cristalinos. Esta relajación molecular es casi imperceptible en estos materiales ya que es una transición más propia de polietilenos ramificados y estas curvas son las típicas representativas de polietilenos metalocénicos.

La transición α esta asociada a fenómenos como la relajación intercrystalina y al deslizamiento de cadenas coligadas a los bloques cristalinos. La intensidad de esta transición, en las curvas, decrece para el nanocompuesto N5PE_2:1 debido, una vez más, a la pérdida de la cristalinidad en comparación al PE puro. Finalmente, los

resultados demuestran que tanto las zonas amorfas como las zonas cristalinas han sido afectadas por la presencia de la arcilla.

Estos resultados también se manifiestan en ensayos mecánicos de carácter macroscópico. En la tabla 5.8 se reportan los valores de los principales parámetros medidos en un ensayo de tracción uniaxial y los valores de densidad para hacer la estimación del módulo específico.

El aumento del módulo de Young que se observa en la tabla 5.8, conforme aumenta la cantidad de arcilla, es un fenómeno ampliamente reportado en nanocompuestos obtenidos por diversos métodos, en distintas matrices y con una amplia variedad de nanocargas.^{17,22} Sin embargo, cuando se sintetiza PE con catalizadores metalocénicos muy específicos, como es este caso, no se espera que puedan haber grandes aumentos en el módulo con la adición *In Situ* de la carga, ya que esta matriz metalocénica es muy cristalina y de alto peso molecular, por lo que en sí misma tiene una gran rigidez. A esta conclusión ha llegado Alexandre¹⁹ y colaboradores al sintetizar nanocompuestos metalocénicos con una variedad de nanosilicatos (Hectorita, Kaolita y Montmorillonita) con porcentajes finales de carga de aproximadamente 4%, ya que ninguno de estos materiales igualó las propiedades del polímero de partida, por tratarse de una síntesis metalocénica.

Los nanocompuestos que se han obtenido en este trabajo de investigación, con porcentajes más bajos del 4% de carga, sí muestran notables mejoras, debido principalmente a que nuestro proceso controla, a esos porcentajes de carga, los pesos moleculares de la matriz que se sintetiza (esta idea se desarrollará con más detalle en el siguiente apartado de esta sección).

Ahora bien, para hacer el estudio de la eficiencia de los aumentos en rigidez que supone la aplicación de la técnica propuesta, se ha calculado el módulo específico para hacer una normalización de esta medida. Este ajuste desprecia el efecto que tiene el aumento de la densidad del material sobre el módulo debido a la cantidad de arcilla. En la Figura 5.12 se observa como el aumento en el módulo específico es muy pronunciado a bajos porcentajes de Sepiolita incorporada y como describe una trayectoria sigmoidea hasta alcanzar un plateau, que no representa grandes mejorías a elevadas cantidades de nanocarga.

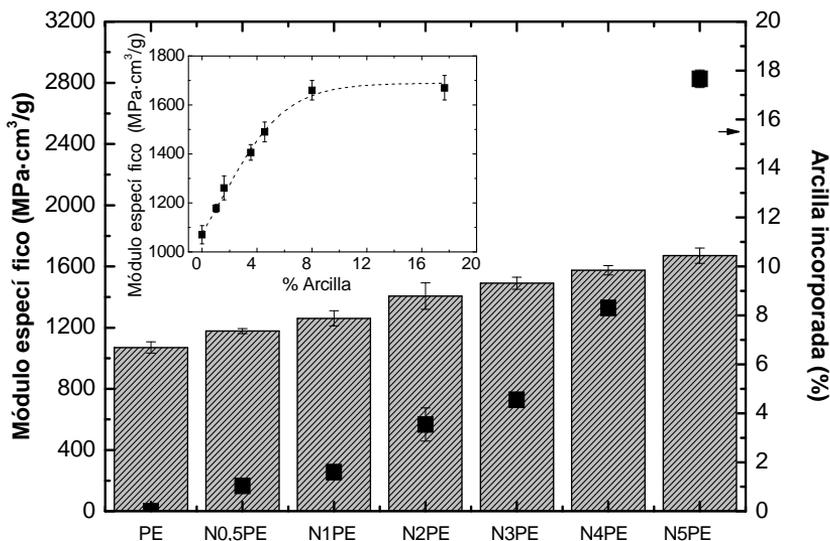


Figura 5.12 Relación del módulo específico con el porcentaje de Sepiolita final para cada nanocompuesto sintetizado a partir de distintas cantidades de nanocarga. Todas las Sepiolitas utilizadas fueron modificadas con el tratamiento 2:1.

El aumento tan pronunciado del módulo a bajos porcentajes de carga, demuestra que hay un efecto nucleante y que el incremento sucesivo del módulo a más altos porcentajes de carga sólo tiene una componente reforzante que es dada por la resistencia que ofrece la arcilla a ser deformada y a la buena interacción que hay entre la matriz y la carga para transmitir el esfuerzo aplicado. Este es el motivo por el cual se necesitan solamente 3.5% de carga (N2PE_2:1) para alcanzar un aumento del 30% en módulo específico, con respecto al PE puro, y a su vez, casi 5 veces más de arcilla (N5PE_2:1) para un aumento del 60%. Además, estos altos porcentajes de arcilla van en detrimento de otras prestaciones tensiles como la tenacidad.

En cuanto a este último punto, se estudiaron los porcentajes de elongación a la ruptura y la resistencia última a tracción de estos materiales. Es conocido que las nanocargas mejoran la rigidez a expensas de la elongación a la ruptura por un proceso propio de fragilización que esta asociado al aumento de la rigidez de la matriz. Basado en esto, se esperaría una pérdida progresiva de la ductilidad de los nanocompuestos sintetizados conforme aumenta la cantidad de arcilla. Sin embargo, se observa claramente el compromiso de efectos que hace más compleja esta relación (ver figura 5.13).

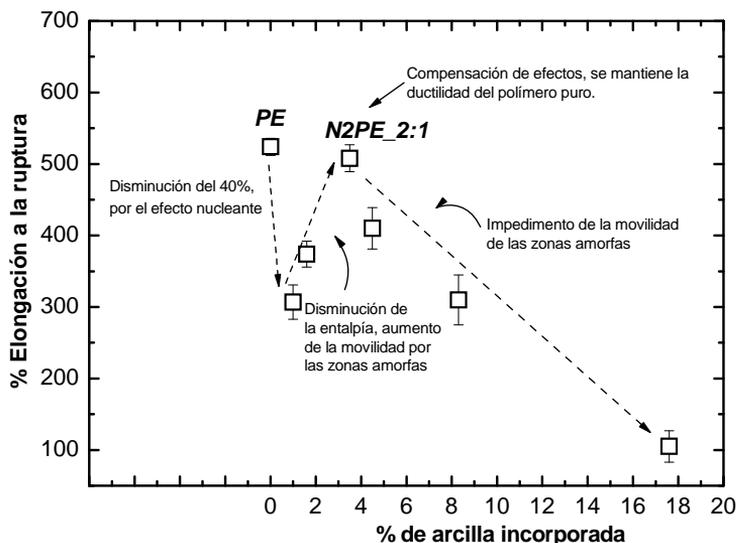


Figura 5.13 Relación del % de elongación a la ruptura con el porcentaje de arcilla incorporada.

A bajos porcentajes de arcilla, comienza un decrecimiento importante de la elongación a la ruptura (una pérdida de aproximadamente el 40% para la incorporación de 1% de arcilla, en el material N0.5PE_2:1) lo cual es consecuencia inequívoca del efecto nucleante que se produce al polimerizar con bajos porcentajes de arcilla y que ya ha sido reportado en los ensayos térmicos. A partir de este punto, los valores de la elongación a la ruptura comienzan a aumentar hasta alcanzar un máximo. Este aumento es consecuencia de la disminución de la entalpía, lo que se asocia a un aumento de las secciones amorfas y esto a su vez, a la movilidad de las cadenas. Al superar el 3.5% de arcilla (N2PE_2:1), el aumento de la cantidad de Sepiolita que está en el nanocompuesto, condiciona la movilidad de estas secciones amorfas, traduciéndose en una pérdida progresiva de la elongación a la ruptura.

Ahora bien, el comportamiento mecánico que se ha estudiado, está acorde con el esquema de la figura 5.8, es decir, hay una clara influencia de la cantidad de Sepiolita en la estructura y en las propiedades de los nanocompuestos que se han sintetizados. De esta manera se puede concluir que existe para estas condiciones, un porcentaje óptimo de Sepiolita en el medio de reacción, por debajo del cual hay un aumento significativo de la cristalinidad y de la rigidez y por ende, una pérdida importante de la ductilidad. Por debajo de este óptimo, los aumentos en módulo son menos pronunciados por el efecto que tiene las grandes cantidades de arcilla sobre el peso molecular y a su vez, aunque se crean menos secciones cristalinas, la

movilidad de la sección amorfa está impedida por la saturación de carga, lo que se traduce en materiales menos tenaces.

Este óptimo, al cual se hace referencia, corresponde a 2g de arcilla inicial y a 3,5% de nanocarga efectiva en el nanocompuesto. Que en este material no exista una disminución significativa de la elongación a la ruptura y además que haya un aumento en el módulo de Young del 40%, es un resultado sorprendente que también puede estar asociado a una elevada dispersión de la carga y a una interacción máxima entre la matriz y la Sepiolita.

Una evidencia de la buena interacción que existe entre la Sepiolita y el PE sintetizado, se muestra en la figura 5.14. El nanocompuesto responde al esfuerzo normal con una rigidización que aumenta el esfuerzo máximo que soporta el material antes de romper. Este fenómeno es conocido como endurecimiento por deformación. Esto es consecuencia del reordenamiento de las cadenas por el esfuerzo que se aplica durante el ensayo. De esta manera, las cadenas se orientan en la dirección del esfuerzo, rigidizando el material. Esto es una evidencia de la efectiva transmisión de esfuerzos de la matriz a la carga, lo que ha permitido que el material deforme antes de romper. Es común que las cargas en la mayoría de los polímeros cargados actúen como concentradores de esfuerzo. Esto promueve la formación y la propagación de grietas en el material en etapas tempranas del ensayo de tracción, lo que a su vez, es responsable de la pérdida de la capacidad de deformación del compuesto.

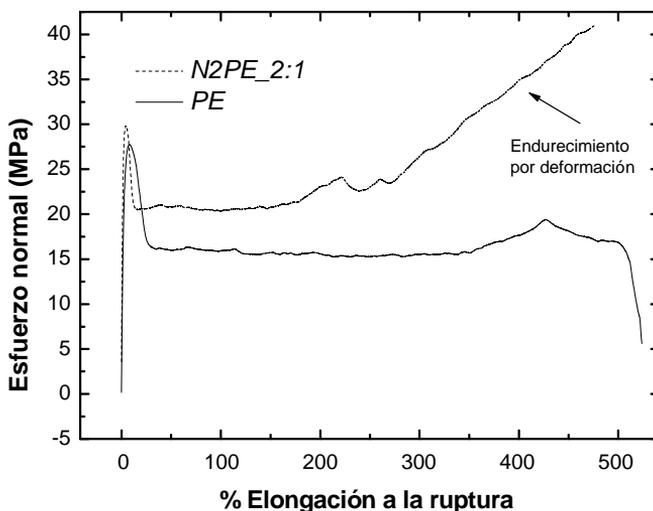


Figura 5.14 Curvas esfuerzo-deformación para el PE puro y su nanocompuesto N2PE_2:1.

Finalmente, el desplazamiento del esfuerzo a la fluencia a mayores valores (ver tabla 5.8), confirma que es necesario aplicar mayor esfuerzo para vencer la transición elástica de los nanocompuestos, en comparación con el PE, lo que reitera, una vez más, la buena distribución e interacción de la Sepiolita en la matriz sintetizada.

Para confirmar la dispersión de esta nanocarga en la matriz, se han examinado muestras del nanocompuesto N2PE_2:1 mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Como se muestra en la microfotografía (ver figura 5.15), la arcilla se ha dispersado dentro de la matriz de polietileno de una manera muy eficaz ya que presenta fibras sueltas en su estructura. Además, no se observa una orientación preferencial de la Sepiolita debido al tipo de moldeo aplicado y a la propia viscosidad que imprime los altos pesos moleculares del PE sintetizado.

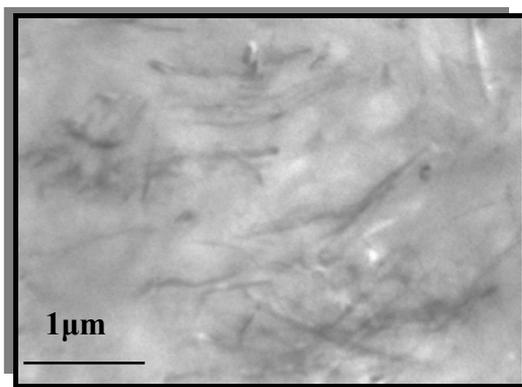


Figura 5.15 Microfotografía de TEM de la muestra N2PE_2:1.

Ahora bien, siguiendo con los ensayos microscópicos, se han observado por microscopía electrónica de barrido (SEM) los polvos^j del nanocompuesto N2PE_2:1 (ver figura 5.16). Es interesante observar la estructura tipo "hilos" en el polvo del polímero sintetizado. Basado en la teoría de la "replicación de morfologías" que se ha aplicado para polietilenos que se sintetizan con catalizadores soportados sobre sílica,²³ se considera que la estructura de hilos que presentan los nanocompuestos sintetizados puede ser una replicación de la estructura fibrilar de la Sepiolita. Las longitudes de estos "hilos" están en el orden de los nanómetros e incluso se observan aglomerados de varios cientos de nanómetros, lo que podría ser consecuencia del encapsulamiento que sufre la fibra de Sepiolita por el crecimiento sobre ella de la capa de poliolefina.

^j La palabra polvo, en este contexto, se refiere al material que precipita una vez que se detiene la reacción de polimerización y es tomado del reactor sin aplicar ningún tratamiento posterior de aditivación ó moldeo.

Ya que las cadenas se encuentran “enredadas” en el medio de reacción, es posible que se conecten las unidades adyacentes para lograr una morfología que replica una única fibra o un racimo de éstas. Este sistema de replicación es una evidencia más de que el polímero crece desde la superficie de la Sepiolita²⁴ y que la nanocarga participa activamente en el proceso de polimerización.

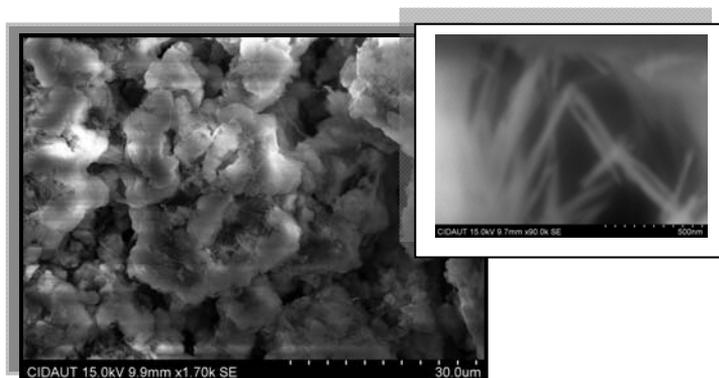


Figura 5.16 Microfotografía de MEB de los polvos de la muestra N2PE_2:1.

Li y colaboradores¹⁸ ya han observado este fenómeno de replicación al polimerizar etileno sobre Paligroskita, Kaminsky²⁵ y Alexandre²⁶ al polimerizar propileno sobre esferas de vidrio y Trujillo y colaboradores² en el caso de etileno sobre nanotubos de carbono. En el primer caso se ha definido la estructura como “noddles” o fideos, lo que simula la estructura tipo fibra de la Paligroskita, en el segundo caso se sintetizaron esferas de mayor tamaño, cuyo núcleo correspondía a esferas de vidrio identificadas por ensayos elementales de EDX y finalmente Trujillo y colaboradores describen la estructura de sus polvos como tipo “brush” ó cepillo, ya que el PE creció desde los laterales del nanotubo de carbono.

Tabla 5.9 Fracciones insolubles en decalina de las muestras PE, N2PE_2:1 y N5PE_2:1

Muestra	Fracción insoluble ^h
PE	72
N2PE_2:1	87
N5PE_2:1	90

^h % en peso, basado en el total del peso de la muestra inicial.

Otra manera más cuantitativa de ponderar la interacción entre la matriz que se sintetiza y la Sepiolita, es medir la proporción de PE insoluble en los nanocompuestos, haciendo ensayos de extracción Soxhlet en decalina.²⁷

Partiendo de que la Sepiolita es un mineral insoluble, las cadenas poliméricas que estén “unidas” o

formando una fuerte interacción con la carga, perderán la capacidad de solubilizarse y el porcentaje en peso de la muestra extraída será menor.²²

Los resultados de la extracción para las muestras N2PE_2:1 y N5PE_2:1 en comparación con el PE puro se muestran en la tabla 5.9. La presencia de la arcilla hace al compuesto más insoluble, no sólo por la interacción que existe, si no también por el aumento importante de peso molecular que supone la adición de la carga en el medio de polimerización.

Finalmente, demostrar que la cadena de polímero crece desde la superficie de la arcilla es importante no sólo por la buena interacción que existirá entre la carga y la matriz, que se traduce en buenas propiedades mecánicas, sino porque se alcanzan condiciones de operación más óptimas a nivel industrial. Esta última idea está relacionada con los problemas de contaminación, en los reactores de síntesis, que conlleva el uso de catalizadores metalocénicos en procesos homogéneos.^{9,28} Cuando se inmoviliza el sistema catalítico para convertirlo en un sistema heterogéneo, se forman partículas de tamaños milimétricos que previenen el daño que suelen sufrir los reactores, esto suma una nueva ventaja a nuestro proceso de obtención de nanocompuestos In Situ.

5.2.3 Estudio de las variables de polimerización asociadas al control del peso molecular (temperatura, MAO adicional, estructura del catalizador)

Hasta ahora se ha validado, para nuestras condiciones de operación, una ruta de síntesis para obtener nanocompuestos de polietileno y además se ha demostrado que la muestra N2PE_2:1 tiene el tratamiento y la cantidad de carga adecuadas para lograr las mejores propiedades en estos materiales. Uno de los principales inconvenientes que se ha tenido que superar para la síntesis de este nuevo compuesto, como ya se ha comentado, es el control del peso molecular. Tal como se mencionó anteriormente, la incorporación de la Sepiolita en el medio de polimerización favorece las reacciones de propagación e induce pesos moleculares muy altos, esto a su vez, condiciona el procesado del material, lo cual es de suma importancia para definir la aplicación final del compuesto. Adicionalmente, el aumento indiscriminado del peso molecular en estas reacciones, no justifica el uso de la nanoarcilla como carga, porque el refuerzo no puede apreciarse en ese tipo de matriz tan viscosa.

M. Alexandre y colaboradores¹⁹ han trabajado con una técnica de obtención de nanocompuestos de PE In Situ con aproximadamente 3% de refuerzo (Hectorita, Kaolita y Montmorillonita). Estos materiales presentaron problemas de fluidez durante el procesado, por el aumento exponencial del peso molecular que significó la incorporación de la carga. Estos autores sugieren que el uso de un agente de transferencia durante la polimerización, como el hidrógeno, controla de una forma efectiva este efecto. Sin embargo, el método que se ha propuesto para obtener los nanocompuestos en este trabajo de investigación, ha contemplado el estudio de otras variables experimentales, como una forma alternativa de controlar el peso molecular del polímero que se forma durante la síntesis:

Temperatura

Es conocido que la temperatura es un parámetro experimental del proceso de polimerización que influye en la activación del catalizador y en la productividad de la reacción. En consecuencia, tiene un marcado efecto en la estructura del polímero final que se sintetiza.²⁹ Al elegir la temperatura de nuestro proceso de polimerización In Situ para encontrar el mayor beneficio en el control de los pesos moleculares, se tomó en cuenta las siguientes consideraciones:

- ◇ Polimerizar a bajas temperaturas, (entre 20 y 50°C para síntesis de polietileno) trae consigo un proceso de polimerización lento y muy controlado, es decir, la polimerización se realiza bajo el patrón homogéneo de una catálisis de un solo sitio activo. Esta es la principal razón por la que se forman cadenas poliméricas de alto peso molecular y a la vez estructuras jerárquicas muy controladas.

 - ◇ Aumentar la temperatura de polimerización trae consigo un aumento muy importante de la actividad de los catalizadores, llegando incluso a situarlos en un estado de inestabilidad.³⁰ En estas circunstancias la reacción envuelve procesos más complejos que los que se esperan en una catálisis homogénea, incluso pueden llegar a coexistir varios sitios activos para la polimerización. Por este motivo y por la elevada velocidad de reacción, el aumento de la temperatura conlleva a un decrecimiento brusco de los pesos moleculares de los polímeros sintetizados.³¹ Cuando se polimeriza con ciertos catalizadores metalocénicos, entre 80-100°C, generalmente se obtienen oligómeros líquidos de aproximadamente 2000 g/mol de M_w .³²
-

- ◇ El aumento de la temperatura de polimerización no es una solución simple para controlar los pesos moleculares, ya que la velocidad de reacción llega a ser tan rápida que induce también altas velocidades de desactivación del catalizador. Esto crea una reacción caótica que logra polimerizar muy rápido una gran cantidad de cadenas de longitud variada, por lo que las distribuciones de peso molecular son muy amplias.

Basado en que durante la polimerización, el sistema metalocénico de tipo $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ tiene una relación inversa entre la temperatura de polimerización y el peso molecular, según el tipo de centro activo que puede llegar a formarse, y que además, estos centros activos pueden coexistir a temperaturas intermedias,³⁰ se diseñó un proceso de polimerización no-isotérmico que somete a la reacción a una rampa lineal de temperatura desde 50 y hasta 100°C.

Este nuevo método apuesta por la obtención de un nanocompuesto con una distribución amplia de pesos moleculares, lo cual permite obtener un balance entre las propiedades finales y la reología del material sintetizado,³³ ya que posee cadenas de alto y de bajo peso molecular que proporcionan estas ventajas, respectivamente. Sintetizar polímeros bi-modales y/o con amplias distribuciones de pesos moleculares ha sido desde los años 90, con la aparición de las primeras patentes,^{34,35,36} una línea de investigación muy importante, que ha contemplado desde la mezcla de catalizadores hasta el diseño de procesos en continuo para polimerizar en dos etapas distintos tamaños de cadenas poliméricas.³⁷ Adaptar estas metodologías a un proceso de polimerización In Situ tiene mucha importancia por la agravante que significa la presencia de la nanoarcilla en el medio de reacción para el peso molecular.

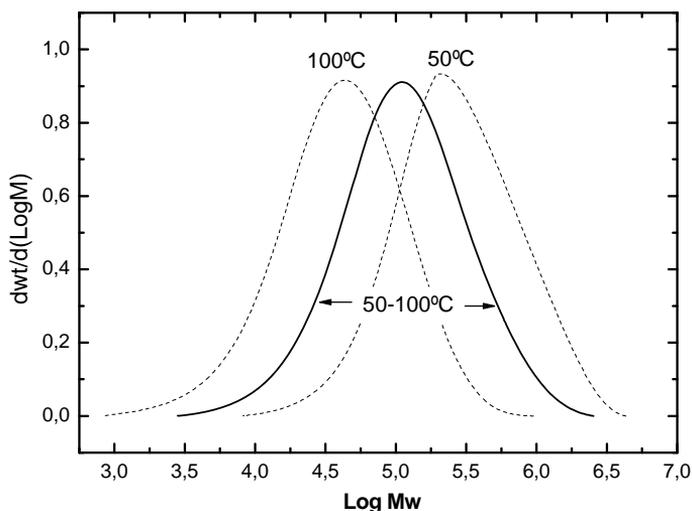
En la figura 5.17 se observan las curvas de GPC para dos nanocompuestos sintetizados a 50°C y 100°C respectivamente, en un proceso isotérmico, y un nanocompuesto bajo una polimerización no isotérmica desde 50 y hasta 100°C, siguiendo un aumento lineal de temperatura en un intervalo de 20 min de reacción. Los datos numéricos de la tabla 5.10 confirman que la polimerización isotérmica (a 50°C) produce distribuciones de pesos moleculares muy estrechas, además de unos pesos moleculares en número y en peso excesivamente altos.

Tabla 5.10 Peso molecular en número y en peso e índice de polidispersidad para nanocompuestos de PE sintetizados bajo distintos perfiles de temperatura.

Muestra	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I.P.
N2PE_2:1_50°C ⁱ	2.0×10^5	4.3×10^5	2.20
N2PE_2:1 ^j	5.9×10^4	1.9×10^5	3.20
N2PE_2:1_100°C	2.3×10^4	6.5×10^4	2.84

ⁱ Nomenclatura: Para N2PE_2:1_50°C; N(Nanocompuesto), 2(Gramos de arcilla añadidos al reactor), PE (Corresponde a la matriz). Todas las muestras fueron polimerizadas con el tratamiento Arcilla:MAO 2:1.

^j Polimerización no isotérmica.

**Figura 5.17.** Distribución de pesos moleculares para dos nanocompuestos polimerizados isotérmicamente a 50 y a 100°C respectivamente y para la muestra N2PE_2:1.

La viscosidad en fundido (MFI) del nanocompuesto N2PE_2:1_50°C fue medida a 2,18Kg/190°C y a 10Kg/190°C, obteniendo una fluidez aproximada de 0,5g/10min y 7g/10min respectivamente. Esto indica que estos materiales tienen una relación de fluidez^k (MFR) de entre 14 y 16, lo que corresponde a un comportamiento típico de polietilenos de ultra alto peso molecular. Además, tal como se podía esperar, la uniforme distribución de pesos moleculares en esta muestra ($M_w/M_n \sim 2$) implica un mecanismo de polimerización muy ordenado y de un solo sitio activo, por lo que este nanocompuesto es muy poco interesante, desde el punto de vista de su procesamiento.

Al aumentar la temperatura de polimerización isotérmica a 100°C, la caída del peso molecular ha sido de aproximadamente un orden de magnitud, es

^k La relación de fluidez es una medida que equivale al cociente de los índices de fluidez medidos a 2,18 y a 10Kg. Es una medida usada en la industria para determinar aproximadamente y de una manera rápida, la distribución de pesos moleculares de un polímero. Los PE monodispersos y de alto peso molecular tienen una relación de fluidez de 15.

decir, se han polimerizado cadenas de muy poco peso. El índice de fluidez de este nanocompuesto, medido a 2,18Kg/190°C, es de 32g/10min, es decir, fluye casi 60 veces más que su análogo polimerizado a 50°C. Esta exagerada disminución del peso molecular, a pesar de mejorar la fluidez, sacrifica la elasticidad en fundido y con ello, las propiedades finales del nanocompuesto sintetizado.

La distribución de pesos moleculares es claramente más amplia en un proceso no-isotérmico. Esta amplitud de la distribución permite obtener cadenas de pequeño tamaño que mejoren la fluidez y de mayor tamaño que mejoren la elasticidad en fundido y por lo tanto la estabilidad del material sintetizado.

En la tabla 5.11 y en la figura 5.18 se presentan las propiedades características de los compuestos sintetizados. Una de las observaciones más importantes está en las productividades de las reacciones. A 50°C la polimerización es muy lenta y coordinada, por lo que después de 20 min de reacción se consigue menos cantidad de polímero sintetizado que en la polimerización no isotérmica, además, esto también se evidencia en el alto porcentaje de Sepiolita que queda en el nanocompuesto (5,4%).

Tabla 5.11 Composición y propiedades térmicas de los polietilenos nanocompuestos obtenidos con distintos perfiles de temperatura.

Muestra	T _r (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
PE_50°C	142.3	106.0	234	85.6	-	2.77x10 ³ ± 3x10
N2PE_2:1_50°C	143.1	106.1	233	85.8	5.4 ± 0.4	5.23x10 ³ ± 1x10 ²
PE	139.8	108.0	284	96.9	-	8.51x10 ³ ± 4x10 ²
N2PE_2:1	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³ ± 6x10 ³
PE_100°C	132.4	103.7	260	88.5	-	7.68x10 ³ ± 8x10 ²
N2PE_2:1_100°C	135.0	104.3	273	93.1	2.9 ± 0.1	1.95x10 ⁴ ± 2x10 ³

Las temperaturas de fusión de estos materiales (PE_50°C y N2PE_2:1_50°C), son muy altas en comparación con las temperaturas típicas de fusión de los PE comerciales y la de los nanocompuestos obtenidos en fundido. Esto es debido principalmente a la jerarquización de la reacción, es decir, al orden con que se han formado las cadenas y a su alto peso molecular. Esta jerarquía de la estructura polimerizada apenas cambia cuando se introduce la arcilla (N2PE_2:1_50°C en comparación con su homopolímero), ya que como se observa en la figura 5.17 apenas se muestran cambios en su principales características térmicas (entalpía y temperatura de fusión).

La polimerización isotérmica a 100°C sólo es capaz de sintetizar cadenas pequeñas que son solubles en el medio de reacción, lo que facilita el contacto de los catalizadores, que están en disolución, con el monómero. Esto hace que la productividad aumente y que la cantidad de arcilla final en el nanocompuesto sea menor (2.9%). Esas cadenas al ser pequeñas (PE_100°C) funde a una temperatura más baja y debido a su evidente movilidad, permiten que la nanoarcilla nucleee su estructura (N2PE_2:1_100°C), aumentando así su cristalinidad (Ver figura 5.18).

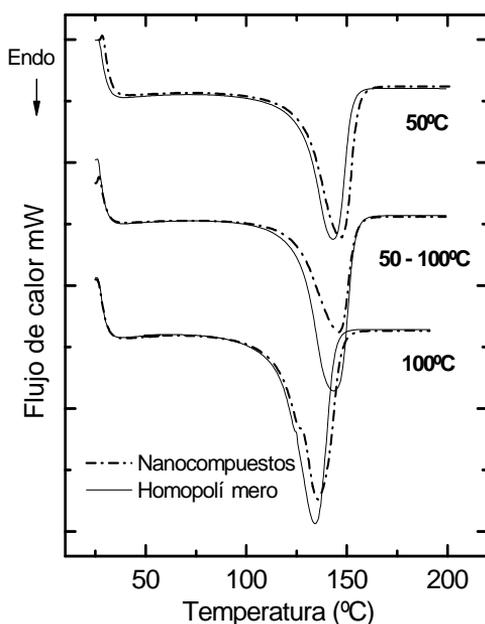


Figura 5.18 Curvas de SSA para los nanocompuestos polimerizados con distintos perfiles de temperatura y sus análogos puros.

En cuanto a los polímeros obtenidos bajo un perfil no isotérmico, la característica más importante es que con respecto al PE puro, el nanocompuesto disminuye considerablemente su entalpía y su cristalinidad y al mismo tiempo aumenta su temperatura de fusión. Esto puede ser debido a que durante la polimerización se crea una competencia entre el efecto del aumento del peso molecular por la presencia de la arcilla y la disminución del peso molecular por el aumento de la temperatura de reacción. Del balance de efectos resulta una estructura con menos cristales (disminución de la entalpía), pero estos a su vez poseen mayor espesor lamelar (aumento de la temperatura de fusión), por el efecto nucleante que tiene la Sepiolita en las cadenas de menor peso molecular.

El método no isotérmico contrarresta el aumento indiscriminado del peso molecular ya que permite obtener un nanocompuesto de reología más controlada. El índice de fluidez del nanocompuesto N2PE_2:1 fue de 7.3g/10min a 2.18Kg/190°C.

Finalmente, las ventajas de la polimerización no isotérmica también se reflejan en las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos. En la tabla 5.12 se puede observar que el homo-polímero polimerizado a 50°C isotérmicamente tiene un módulo de Young casi tan alto como cualquiera de los PE que han sido reforzados con la Sepiolita. Su homólogo: N2PE_2:1_50°C no presenta un cambio importante en esta propiedad, por lo que no se justifica el uso de la carga como refuerzo. Esto es debido a que la Sepiolita no es capaz de cambiar ningún parámetro estructural durante la polimerización por la alta jerarquía que se le impone con el procedimiento, al polímero sintetizado. La elongación a la ruptura también permanece casi invariable. El conjunto de propiedades mecánicas de estos materiales los sitúan dentro del grupo de polietilenos de ultra alto peso molecular.

Tabla 5.12 Propiedades mecánicas de los polietilenos nanocompuestos obtenidos con distintos perfiles de temperatura.

Muestra	E(MPa)	ϵ_r (%)
PE_50°C	1356 ± 34	324 ± 27
N2PE_2:1_50°C	1418 ± 12	359 ± 33
PE	985 ± 37	524 ± 12
N2PE_2:1	1351 ± 32	508 ± 19
PE_100°C	772 ± 49	639 ± 39
N2PE_2:1_100°C	930 ± 54	129 ± 56

Al comparar el PE_50°C y el PE_100°C la disminución del peso molecular de este último material se traduce en una pérdida del módulo de Young y en un aumento en la elongación a la ruptura. Cuando se sintetiza el nanocompuesto a 100°C hay un proceso de rigidización ya que el tamaño de las cadenas que se forman son ideales para

lograr que la arcilla nucleee y aumente la cristalinidad, lo que se traduce a su vez, en un aumento del módulo de Young y en una consecuente pérdida de tenacidad, cuando se compara con su análogo homo-polímero.

A la luz de estos resultados se confirma, que los aumentos de temperatura en una polimerización isotérmica con catalizadores metalocénicos no aportan una mejora en la reología del nanocompuesto sintetizado, sin que esto sacrifique otras propiedades del material. La polimerización no isotérmica ha logrado aumentar el módulo de Young y mantener invariable la tenacidad.

Uso de MAO adicional

Una vez comprobado que anclar el MAO a la estructura de la Sepiolita trae consigo un aumento progresivo del peso molecular, pero que a su vez es

estrictamente necesario para promover la interacción entre la carga y la matriz, se incorporó a la reacción un porcentaje de MAO adicional al que tiene la Sepiolita para hacer crecer nuevas cadenas que no tengan la influencia de la carga en su peso molecular. Estas nuevas cadenas servirán para ampliar la distribución de pesos moleculares y a su vez como segmentos de mayor movilidad que permitan mejorar la fluidez durante el procesamiento sin perder la elasticidad del fundido.

Un esquema que explica la diferencia de polimerizar desde el MAO que se encuentra anclado en la Sepiolita y el MAO adicional que se coloca en el medio de la reacción, se presenta en la figura 5.19. Las cadenas que crecen desde la nanocarga replican su forma y están gobernadas por un proceso de propagación ininterrumpido que es el responsable de la formación de estos tamaños de cadena tan grande. Las cadenas que se forman desde el MAO adicional sufren procesos de terminación más propios de la catálisis homogénea.³⁸

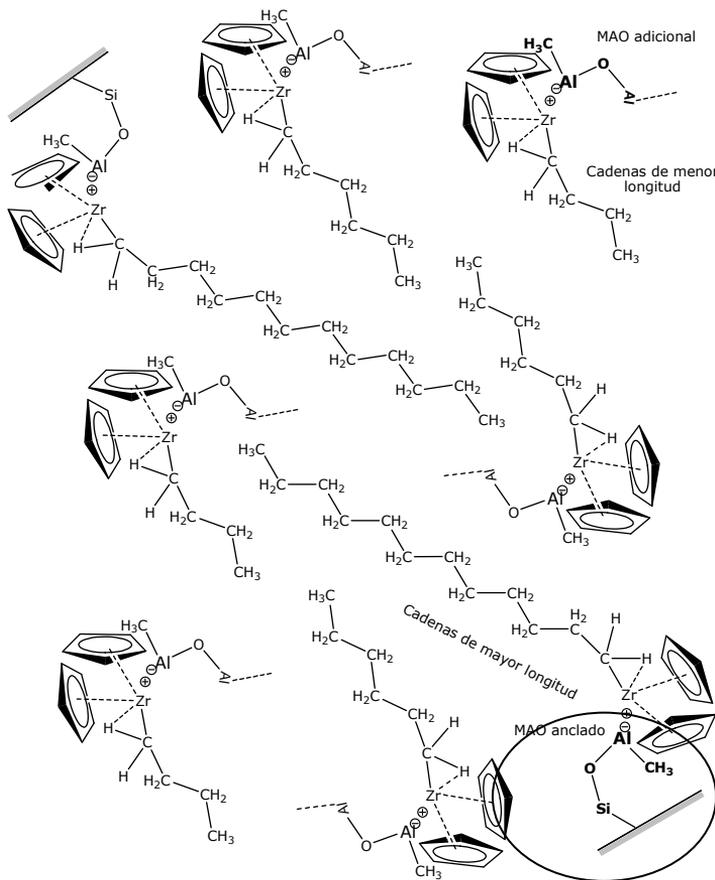


Figura 5.19. Cadenas poliméricas sintetizadas a partir del MAO anclado y a partir del MAO adicional.

La cantidad de catalizador utilizado se ha mantenido invariable ya que en todas las polimerizaciones (con o sin MAO adicional) se ha utilizado 7×10^{-6} moles de Zr. De esta manera, parte del catalizador será activado por el MAO adicional y la cantidad restante por el MAO anclado. Por este motivo la relación Al/Zr que compara la cantidad de MAO adicional con la cantidad de catalizador fue muy pequeña (1000) en comparación a la usada en las polimerizaciones catalizadas con metalocénicos.²⁹ Adicionalmente, se puede considerar el uso de TMA o TIBA como co-catalizador libre para este tipo de reacción. Esto evitaría aumentar los costos por el aumento de la cantidad de MAO utilizado pero sin perder eficiencia, ya que el uso de un co-catalizador adicional sólo persigue ampliar los pesos moleculares. El aumento de la productividad de polimerizaciones homogéneas usando mezcla de MAO y TMA ya ha sido reportado.³⁹

En la figura 5.20 se presentan las curvas de GPC para los dos compuestos sintetizados, con (N2PE_2:1) y sin MAO adicional (SN2PE_2:1) respectivamente.

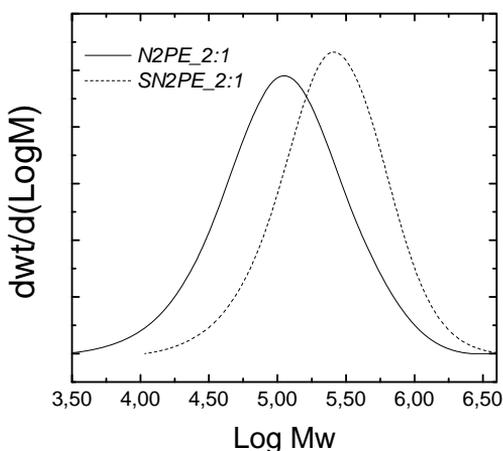


Tabla 5.13 Peso molecular en número y en peso e índice de polidispersidad para nanocompuestos de PE polimerizados con y sin MAO adicional.

Muestra	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I.P.
SN2PE_2:1	2.8×10^5	5.9×10^5	2.09
N2PE_2:1	5.9×10^4	1.9×10^5	3.20

Figura 5.20. Distribución de pesos moleculares de las muestras polimerizadas con y sin MAO adicional.

En la tabla 5.13 se puede observar la disminución de pesos moleculares que existe al añadir el MAO adicional, además el aumento del índice de polidispersidad indica que se han sintetizado cadenas de menor tamaño. Sin embargo, hay que considerar que parte del MAO adicional pudiese reaccionar con la Sepiolita ya tratada que se encuentra en el medio de reacción, e injertarse en ésta antes de crear nuevos sitios de polimerización homogénea. Quizás sea éste el motivo por el que la distribución de pesos moleculares no

Tabla 5.14 Composición, propiedades térmicas y mecánicas de los polietileno nanocompuestos obtenidos con y sin MAO adicional.

Muestra	T _f (°C)	T _c (°C)	X (%)	% arcilla	Productividad	Módulo (MPa)	σ _y (Mpa)	Resistencia tracción (Mpa)	
								%ε _y	%ε _b
N2PE_2:1	144.1	108.8	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³ ± 6x10 ³	1351 ± 40	31 ± 2	9 ± 2	508 ± 19
SN2PE_2:1	139.9	109.0	86.5	7.5 ± 0.8	6.68x10 ³ ± 1x10 ³	1276 ± 21	35 ± 1	8 ± 0	383 ± 10

llega a diferenciarse en una distribución bimodal cuando se polimeriza con la combinación del catalizador con y sin heterogenizar.

A pesar que el objetivo que se persigue es disminuir el peso molecular, también es importante no sacrificar otras propiedades que condicionen el uso final del nanocompuesto sintetizado; en este sentido se han evaluado las características térmicas y mecánicas de la muestra N2PE_2:1 con respecto a SN2PE_2:1. Los resultados se presentan en la tabla 5.14.

Una de las consecuencias colaterales de añadir MAO adicional a la reacción es el aumento de la productividad, porque evidentemente se forman más centros activos durante la síntesis. Este aumento de la productividad se traduce, a su vez, en la disminución de la cantidad final de nanocarga presente en el nanocompuesto. Este es el motivo por lo que la muestra N2PE_2:1 tiene un 3.5% de Sepiolita mientras que la muestra SN2PE_2:1 un 7.5%. No puede obviarse el hecho de que al existir más MAO en el medio de polimerización, también decrece la concentración de impurezas que son responsables de los procesos de terminación de las reacciones de propagación. Esto también contribuye a que exista menor productividad en la muestra SN2PE_2:1.

Otra diferencia importante entre estos dos materiales radica en sus propiedades en fundido. El nanocompuesto sin MAO adicional pierde la capacidad de cristalizar debido a la inmovilidad que le aporta a su estructura las cadenas de gran tamaño. Esto hace que su temperatura de fusión también sea menor.

En cuanto a las propiedades mecánicas, el nanocompuesto SN2PE_2:1 muestra la fuerte interacción que existe entre el polietileno que

forma su matriz y la nanocarga, ya que a pesar de no lograr un alto porcentaje de deformación, resiste mayor esfuerzo antes de romper que la muestra N2PE_2:1. Este comportamiento está asociado a la efectiva transmisión del esfuerzo desde la matriz hasta la carga cuando se aplica un esfuerzo normal. La Sepiolita ofrece una fuerte resistencia a deformarse y provoca una fractura a la muestra, por la incapacidad de ésta a seguir deformándose.

En cuanto a sus propiedades reológicas, la muestra con MAO adicional presenta un índice de fluidez de 7.3g/10min a 2.18Kg/190°C, mientras que el nanocompuesto SN2PE_2:1, como era de esperarse, no fluye porque todas sus cadenas están unidas a la sepiolita. La poca fluidez a las condiciones estándar de medida, evidentemente limita el uso de este material.

La distribución de los pesos moleculares más estrecha y la no fluidez de la muestra SN2PE_2:1 en comparación con N2PE_2:1_50°C, permite concluir que no añadir MAO adicional a la reacción condiciona en mayor medida el aumento del peso molecular que aplicar una perfil isotérmico de polimerización.

Finalmente, es importante destacar que haber logrado la síntesis de cadenas de PE directamente desde la superficie de la arcilla, sin utilizar MAO adicional, es una señal inequívoca de que el proceso de anclaje del MAO a la Sepiolita es efectivo, ya que mantiene al co-catalizador activo para la polimerización.

Uso de otros catalizadores

Hasta ahora, con el aumento controlado de la temperatura y la adición de co-catalizador no enlazado durante la polimerización, se ha logrado mejorar significativamente los problemas de fluidez que presentan los nanocompuestos sintetizados a partir de una nanocarga. De esta manera se ha diseñado un método eficiente, sencillo y económico para producir nanocompuestos de PE de reología controlada. Sin embargo, el método es más versátil y permite usar distintos tipos de catalizadores como control de estructuras y de pesos moleculares.

Es importante señalar que, dependiendo de la aplicación y de la técnica de procesado, no es conveniente aumentar indiscriminadamente la polidispersidad de los nanocompuestos porque, entre otras cosas, se perdería el objetivo de llevar a cabo una reacción catalizada que controle la estructura

de los polímeros diseñados y con ello sus propiedades mecánicas. Es por esto que toda variable experimental que mejore la fluidez debe tener en cuenta las prestaciones deseadas.

Tomando en cuenta lo anterior, el siguiente objetivo estuvo orientado a producir "In Situ" y en un solo paso, una mezcla de dos polímeros monodispersos y nanocargados. Uno de ellos con una población de alto peso molecular que mejore las propiedades mecánicas, la resistencia al impacto, tenacidad, la resistencia a la degradación ambiental o térmica, etc. y otro con una sección definida de bajo peso molecular, que pueda ser capaz de mejorar la procesabilidad y la rigidez.⁴⁰ Estos tipos de materiales de "reología controlada" o de distribución bi-modal de pesos moleculares han sido ampliamente estudiados en la síntesis de homopolímeros durante los últimos años.⁴¹

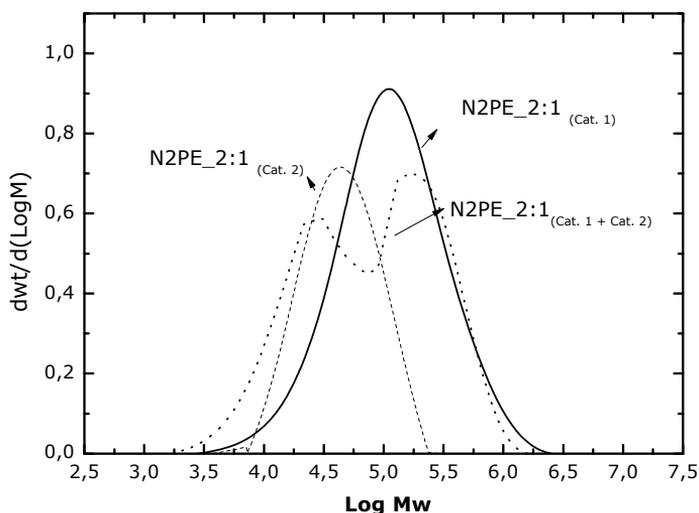


Figura 5.21. Distribución de pesos moleculares de nanocompuestos de PE obtenido con tres sistemas catalíticos diferentes.

Basado en los efectos estéricos y electrónicos que los enlaces de los catalizadores metalocénicos producen sobre su centro activo metálico²⁹ y a su vez, sobre la estructura de los polímeros sintetizados, se ha elegido un segundo catalizador ($\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, Cat 2) que sintetiza poliolefinas de pesos moleculares más bajos a los obtenidos con el catalizador hasta ahora usado (Cp_2ZrCl_2 , Cat 1). Esto con el fin de comparar, en primer lugar, las ventajas de cambiar la estructura del catalizador y en segundo lugar, las ventajas de hacer una mezcla física de ellos, para obtener una distribución bi-modal de pesos moleculares. Los resultados de los ensayos de GPC que se obtuvieron de los nanocompuestos sintetizados con distintos sistemas catalizadores se muestran en la Figura 5.21. Es importante destacar que

todas las muestras corresponden a nanocompuestos sintetizados con 2g de arcilla inicial (bajo tratamiento del tipo 2:1) y que la mezcla de catalizadores mantiene la misma cantidad molar del metal activo (Zr) que los nanocompuestos sintetizados con un solo catalizador.

Dos conclusiones importantes se desprenden de los resultados de GPC. La primera es que la estructura del Cat2 disminuye significativamente los pesos moleculares del nanocompuesto y la segunda, es que existe una evidente separación de dos poblaciones de pesos moleculares bien definidos, como resultado de un procedimiento de polimerización que implementa una mezcla física "In Situ" de dos tipos de catalizadores que, a su vez, son activados indistintamente por un co-catalizador inmovilizado en una nanocarga (figura 5.21). La comparación de las propiedades de los nanocompuestos obtenidos se presenta en la tabla 5.15.

Tabla 5.15 Composición y propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de los polietilenos nanocompuestos obtenidos con distintos catalizadores.

Muestra	Mw	MFI ¹	X (%)	% arcilla	E (MPa)	%ε _b	Productividad
<i>N2PE_2:1</i> _(Cat1)	5.9x10 ⁴	7.3	92.1	3.5	1351 ± 32	508 ± 19	9.12x10 ³ ± 6x10 ³
<i>N2PE_2:1</i> _(Cat2)	2.5x10 ⁴	15.5	93.8	4.3	1425 ± 79	445 ± 35	3.18x10 ³ ± 2x10 ²
<i>N2PE_2:1</i> _(Cat1+Cat2)	$\frac{1.0 \times 10^4}{6.4 \times 10^4}$	12.4	89.6	4.0	1489 ± 17	795 ± 58	8.25x10 ³ ± 1x10 ²

¹ Índice de fluidez (g/10min) medido con 2.16Kg a 190°C.

Cuando se comparan los dos tipos de catalizadores es evidente que la estructura del metaloceno afecta de una forma muy importante el peso molecular del nanocompuesto sintetizado. Esta disminución del tamaño de las cadenas promueve mayor movilidad y a su vez mayor efecto nucleante de la arcilla sobre éstas, viéndose reflejando en un aumento de la cristalinidad y del módulo de Young y en la consecuente pérdida de elongación a la ruptura. A pesar de esta pequeña "fragilización" que ha sufrido el nanocompuesto sintetizado con el Cat2, las cadenas de menor tamaño han producido un nanocompuesto con el doble de fluidez. Este hecho lo convierte en un candidato para ser usado en piezas obtenidas en un proceso de inyección.

Una observación importante que se deriva de las propiedades del nanocompuesto sintetizado con Cat2, es que se esperaría que un material con menos peso molecular tuviese menos módulo y fuese más tenaz. Sin embargo, en el caso de un material nanocargado In Situ, la adición de la carga juega un papel muy importante en la evolución de la estructura, por lo que siempre este efecto debe ser tomado en cuenta a la hora de predecir sus propiedades, ya que comportamiento no es igual al de un homo-polímero.

Adicionalmente, se observa en la tabla 5.15 que debido a su estructura, la productividad del Cat2 es casi 3 veces más baja que la del Cat1. Esto como ya se ha discutido, repercute en la cantidad de arcilla final del material, lo que a su vez condiciona la mayoría de las propiedades mecánicas. Esto permite considerar que una manera de reducir la "fragilización" que produce el Cat2 sobre el nanocompuestos es disminuir la cantidad de carga inicial en el proceso de síntesis. Esto demuestra una vez más, que todas las variables del proceso están involucradas en el objetivo de encontrar el balance de propiedades.

Finalmente, cuando se mezclan los dos tipos de catalizadores In Situ, se consigue un material con un abanico más amplio de posibilidades de uso. Esto es debido a que cada fracción de peso molecular ofrece sus ventajas por separado. Las secciones de menor peso proveen al conjunto de mayor rigidez porque, como ya se ha comentado, tienen mayor capacidad de cristalizar, pero a la vez, durante el fundido, son cadenas que actúan como "lubricantes" que disminuyen la viscosidad. Adicionalmente, aquellas secciones de mayor tamaño que no se incorporan a la red cristalina y tienen problemas de movilidad en el fundido, aumentan la elasticidad del compuesto y sus propiedades a impacto.

Si se evalúan cualitativamente los picos de la curva de GPC asociados al nanocompuestos obtenido con la mezcla de catalizadores (Figura 5.21), se puede observar que hay mayor área bajo la curva en la fracción de mayor peso molecular (Cat1). Esto es debido a que este catalizador, como ya se mencionado, es más productivo, lo cual hace que sea capaz de sintetizar más cadenas en igualdad de condiciones, que el Cat2. Como es conocido que cada pico de la distribución atribuye unos beneficios al nanocompuesto final, proporcionales a la cantidad de cadenas que poseen, se pueden modelar los tamaños de estas secciones jugando con las proporciones de catalizadores que se usan. Es decir, se puede sintetizar nanocompuestos a medida según su aplicación.

En general, los resultados de este último apartado permiten concluir que a parte del uso del hidrógeno como un agente de transferencia¹⁹ también se pueden modificar varios parámetros experimentales para controlar los pesos moleculares de los nanocompuestos de PE obtenidos en los procesos de polimerización In Situ.

Finalmente, otra vía que ha permitido obtener polímeros cargados con mejores propiedades en fundido es la obtención de nanocompuestos de co-polímeros PE/ α -olefinas. Este tipo de co-polímeros tienen mucha importancia

en la industria porque poseen un balance de propiedades mecánicas y reológicas que se derivan de la distribución uniforme de pequeñas ramificaciones, sobre todo en aquellos obtenidos con catalizadores metalocénicos.⁴² En el siguiente apartado se estudiará la influencia de nanocargar "In Situ" este tipo de materiales y al igual que se hizo para el PE homopolímero, se mostrará la influencia de cada parámetro experimental en su estructura y en sus prestaciones finales.

5.3 NANOCOMPUESTOS DE CO-POLÍMEROS (PELBD)

5.3.1 Nanocompuestos de co-polímeros: PE-Hexeno

La co-polimerización de etileno con co-monómeros de cadenas hidrocarbonadas de pequeño tamaño, como el hexeno, es conseguida a través de reacciones coordinadas que contemplan el uso de catalizadores de tipo Ziegler-Natta o metalocénicos. Los catalizadores Ziegler, por razones económicas, todavía tienen una posición dominante en el mercado de estos materiales, sin embargo tienen la desventaja de producir co-polímeros con una distribución no homogénea de las ramificaciones en su estructura lo que disminuye, en mucho de los casos, sus propiedades mecánicas. Esto es debido a las distintas especies activas que poseen estos catalizadores durante la síntesis.⁴² Como ya se ha mencionado, la estero-especificidad de los catalizadores metalocénicos permite tener en el medio de reacción un catalizador con un único sitio activo, lo que permite sintetizar polímeros con una distribuciones estrechas de pesos moleculares y por ende con distribuciones homogéneas de ramificaciones.^{43,44} Esto ha permitido que durante los últimos años el uso de los catalizadores metalocénicos haya crecido significativamente para la síntesis de co-polímeros de etileno.^{45,46}

Las investigaciones en este campo siguen orientadas a mejorar el uso industrial de estos catalizadores en cuanto a su productividad, eficiencia, estabilidad térmica, velocidades de desactivación en procesos productivos, etc.^{47,48} La importancia de avanzar en estos estudios radica en el aumento creciente de la cantidad de co-polímeros de etilenos, con ramificaciones entre 2 y 6 carbonos, que se demanda (15×10^6 Tm al año). Las principales aplicaciones siguen siendo películas o "films", tuberías, contenedores, aislamiento, etc.⁴⁸

Adicionalmente, de los resultados obtenidos hasta ahora, se conoce que el desarrollo de sistemas metalocénicos soportados es crucial para la aplicación industrial de estos catalizadores, debido principalmente a que los procesos industriales sólo contemplan procesos en suspensión y/o en fase gas (ver

apartado 2.1.2 del capítulo 2). Es aquí donde se entiende que nuestro método de soporte o heterogenización puede contribuir en este campo, más aun cuando se conoce que los soportes de tamaños nanométricos han demostrado, hasta ahora, los mejores resultados en cuanto a la actividad de co-polimerización y las mejores estructuras de los co-polímeros obtenidos.⁴⁸

Es importante recordar que nuestro procedimiento de heterogenización envuelve el uso de la Sepiolita no sólo como soporte sino también como carga y que esto a su vez tiene un efecto marcado en la estructura del compuesto final. Esto hace que se abra un importante abanico de variables a estudiar, ya que en la co-polimerización, también el contenido, el tipo y la distribución de las ramificaciones tienen un importante efecto sobre las propiedades finales^{49,43} y queda por comprender cómo la presencia de la arcilla en el medio de reacción pudiese afectarles.

En este sentido, esta parte de la investigación estuvo orientada a estudiar la influencia de la cantidad de co-monómero y de nanoarcilla en la co-polimerización de sistemas etileno/hexeno o etileno/octeno y finalmente, atendiendo a la importancia de la longitud de las ramificaciones sobre las propiedades finales de los co-polímeros, se estudiaron tres nanocompuestos con igual concentración de Sepiolita y de co-monómero, pero con ramificaciones de 4, 6 y 8 carbonos respectivamente.

5.3.1.1 Estudio de la influencia de la cantidad de Hexeno en los nanocompuestos

Esta primera batería de ensayos fue diseñada para analizar cómo una concentración fija de Sepiolita en el medio de reacción, puede afectar la incorporación de distintas concentraciones de un co-monómero de secuencias etilénicas de pequeño tamaño. Estos ensayos fueron llevados a cabo co-polimerizando 4 muestras de PE/hexeno desde una pequeña concentración [0.07 M] y hasta [0.30M] de co-monómero, en presencia de 2g de Sepiolita modificada (2:1), tal como se describe en el apartado experimental. Los resultados de la caracterización de los co-polímeros puros y sus nanocompuestos comparados con el homo-polímero de referencia se presentan en la tabla 5.16.

Los co-polímeros fueron polimerizados bajo condiciones idénticas a la homo-polimerización, sin embargo la actividad catalítica exhibida en las reacciones de co-polimerización son mucho más altas y más aún cuando se aumenta la concentración del co-monómero en el medio. Es conocido que la presencia de una α -olefina en la polimerización de etileno permite un aumento

significativo de la actividad del catalizador y son muchas las teorías que se reportan en la bibliografía para definir este fenómeno que es conocido como el "efecto co-monómero".^{50,51,52,53}

Tabla 5.16 Composición y propiedades térmicas de los co-polímeros de etileno/hexeno puros y nanocompuestos obtenidos con distintas cantidades de hexeno.

	Muestra ¹	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
Co-polímeros Puros	PE	139.8	108.0	284	96.9	-	8.51x10 ³ ± 4x10 ²
	CoH0.07PE	126.4	105.1	229	85.8	-	9.73x10 ³ ± 2x10 ²
	CoH0.10PE	124.7	104.3	208	79.8	-	1.37x10 ⁴ ± 5x10 ²
	CoH0.20PE	118.8	100.8	191	75.7	-	1.52x10 ⁴ ± 2x10 ²
	CoH0.30PE	117.5	94.3	169	67.9	-	1.89x10 ⁴ ± 1x10 ³
Nanocompuestos	N2PE	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³ ± 6x10 ³
	N2CoH0.07PE	131.2	108.5	199	71.3	3.3 ± 0.2	1.04x10 ⁴ ± 4x10 ³
	N2CoH0.10PE	128.3	105.0	187	67.6	3.0 ± 0.4	1.57x10 ⁴ ± 9x10 ²
	N2CoH0.20PE	122.4	103.3	163	62.9	2.4 ± 0.3	1.44x10 ⁴ ± 8x10 ³
	N2CoH0.30PE	117.7	101.2	142	59.9	1.5 ± 0.1	1.84x10 ⁴ ± 9x10 ²

¹ Nomenclatura: Para N2CoH0.07PE; N2(Nanocompuesto sintetizado con 2g de arcilla iniciales, en todos los casos la arcilla ha sido tratada con la relación Arcilla:MAO=2:1) Co(Copolímero), H(Hexeno), 0.07 (Concentración molar del co-monómero en el reactor), PE (Corresponde a la matriz).

En la homo-polimerización de nanocompuestos In Situ se sintetizan cadenas poliméricas altamente cristalinas alrededor de las partículas del catalizador, casi inmediatamente después de que se inicia la reacción. El monómero va a difundir muy lentamente a través de esa masa cristalina para encontrarse de nuevo con el catalizador y continuar el proceso de polimerización y en muchos casos, por el efecto barrera, el catalizador se desactiva. La adición de una pequeña cantidad de co-monómero decrece la cristalinidad del polímero que se forma y aumenta la probabilidad de que se encuentren los monómeros con el catalizador para continuar la poliadición y así aumentar la productividad.⁵⁴

Este aumento de la productividad en los procesos de co-polimerización también ha sido explicado a través de un modelo que supone que la incorporación de un co-monómero es capaz de modificar o aumentar los centros activos de los catalizadores durante la reacción.²⁹ Sin embargo, la evidencia más importante que puede explicar este fenómeno es la fácil difusión del co-monómero en el medio de reacción, lo que permite a su vez, la fácil fragmentación de las partículas que se forman.⁴²

Nuestra conclusión en este respecto se refleja en la figura 5.22, donde a través de una simple observación experimental, se comparan los productos de la homo-polimerización y de la co-polimerización de nuestros nanocompuestos. El aumento de la productividad tiene una simple explicación física: la presencia de una α -olefina en el medio de reacción, produce un polímero más amorfo y soluble que incrementa el número de centros activos accesibles durante la polimerización.

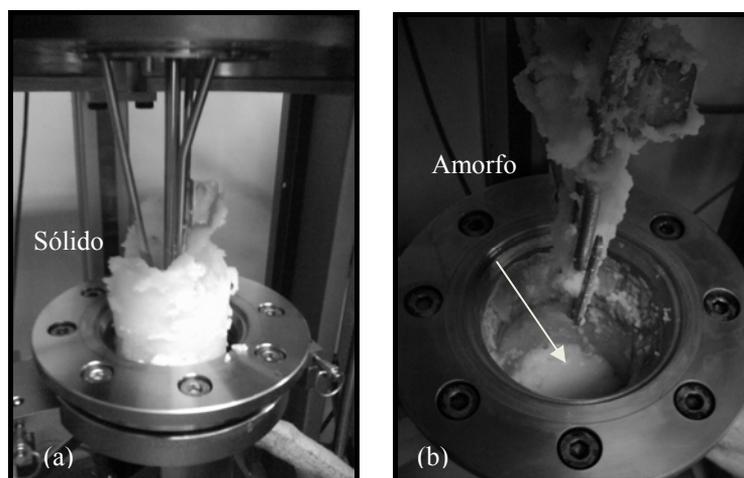


Figura 5.22. Estados físicos de los nanocompuestos que se forman en la (a) homo-polimerización y en la (b) co-polimerización.

Una vez entendido cómo el co-monómero afecta la productividad, es importante retomar el objetivo de estudiar el efecto de la arcilla en el medio de reacción. La primera conclusión que se deduce en este aspecto, considerando que la productividad aumenta con la cantidad de co-monómero añadido, es que la cantidad de carga final en el nanocompuesto será menor como consecuencia directa del aumento de la cantidad de co-polímero que se produce. Esto queda reflejado en el porcentaje final de Sepiolita de los nanocompuestos, presentado en la tabla 5.16. Cuanto mayor sea la concentración de hexeno añadido al medio de reacción, más diluido será el nanocompuesto y esto a su vez produce un efecto en cadena, ya que al variar los porcentajes finales de nanocarga en la muestra, hay una repercusión en las propiedades micro y macro estructurales del material, como se ha comentado antes.

Si se observa como aumenta la productividad de los nanocompuestos en función del aumento de la cantidad de hexeno, se puede notar que la tasa de crecimiento no es tan rápida en comparación con los co-polímeros puros. Esto es debido a la componente negativa que tienen los grupos $-OH$ de la nanocarga sobre la actividad del catalizador, sin embargo es obvio que el

“efecto co-monómero” tiene más peso sobre la productividad también en estos casos.

Cuando se comparan las productividades de los sistemas de co-polimerización homogéneos y heterogéneos, muchos autores concluyen que inmovilizar el catalizador sobre un soporte aumenta la productividad per se (independientemente del efecto del co-monómero), porque logran mejorar la estabilidad térmica de los mismos.⁴⁷ Sin embargo, hablar de una co-polimerización con el catalizador inmovilizado en un soporte no es lo mismo que una co-polimerización cuyo soporte se usa en cantidades apreciables para que sirva finalmente de refuerzo. Las grandes cantidades de Sepiolita disminuyen la productividad, porque aumentan la concentración de hetero-átomos en el medio.

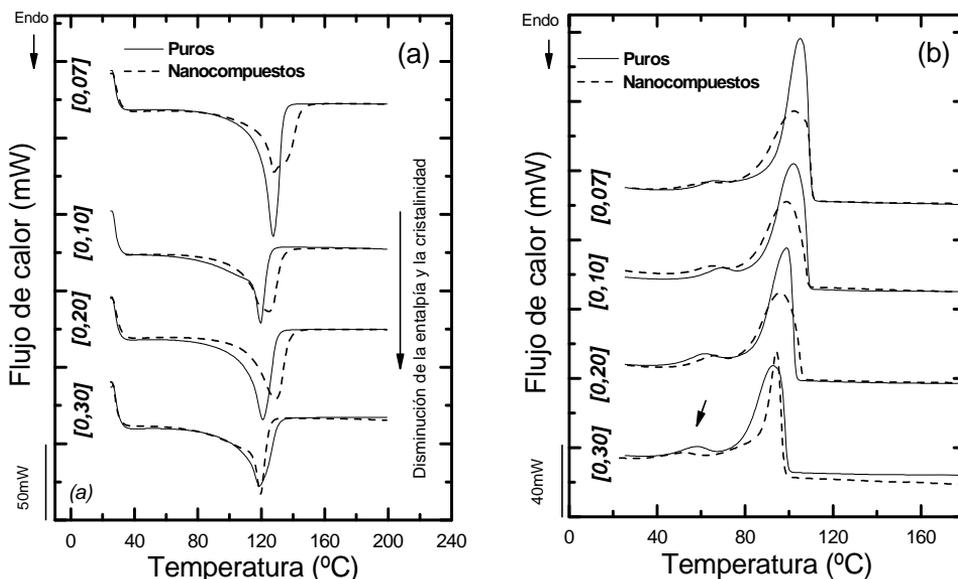


Figura 5.23 Termogramas de DSC para la (a) fusión y la (b) cristalización de los co-polímeros de hexeno con sus respectivos nanocompuestos, variando la concentración de co-monómero.

Avanzando en el estudio de las propiedades de los nanocompuestos de co-polímeros de etileno/hexeno, se estudian a continuación sus propiedades térmicas. En la figuras 5.23(a) y (b) se observan los termogramas de fusión y cristalización correspondientes al segundo barrido de calentamiento en ensayos de DSC, de los co-polímeros y sus nanocompuestos. De estas curvas y sus datos numéricos (ver tabla 5.16), se aprecia un evidente decrecimiento de las temperaturas del pico de fusión, de la entalpía y de la cristalinidad, cuando se aumenta la concentración de co-monómero en el medio, independientemente del tipo de material (co-polímero puro o

nanocompuesto). Este fenómeno es una evidencia clara del aumento de la zona amorfa como consecuencia del aumento de la cantidad de hexeno en las cadenas poliméricas.⁴³ Estas ramificaciones de 4 carbonos, por lo general se encuentran en la zona amorfa e interrumpen las secuencias $-\text{CH}_2$, que de acuerdo a las predicciones de Flory,⁵⁵ son las secuencias capaces de formar el cristal y de aumentar el espesor lamelar y con ello aumentar las temperaturas de fusión.

Tabla 5.17 Caracterización estructural de los co-polímeros con distinta cantidad de hexeno y sus nanocompuestos.

	Muestra	M_v (g/mol) ^m	MFI ⁿ	% molar Hexeno ⁿ	C_n ^o	C_w ^p	BDI ^q
Co-polímeros puros	PE	-	9.7	0.00	-	-	-
	CoH0.07PE	60x10 ³	10.3	0.80	6.3	10.4	1.6
	CoH0.10PE	54x10 ³	18.4	1.54	8.3	14.9	1.8
	CoH0.20PE	48x10 ³	24.6	2.87	6.4	18.5	2.9
	CoH0.30PE	43x10 ³	35.3	5.96	9.2	30.2	3.3
Nanocompuestos	N2PE	-	7.3	0.00	-	-	-
	N2CoH0.07PE	77x10 ³	9.1	0.92	10.1	12.1	1.2
	N2CoH0.10PE	65x10 ³	16.4	2.25	12.3	16.0	1.3
	N2CoH0.20PE	62x10 ³	22.3	4.47	13.8	20.6	1.5
	N2CoH0.30PE	58x10 ³	29.9	8.76	16.1	38.6	2.4

^m Peso molecular viscosimétrico.

ⁿ Índice de fluidez calculado a 2,16Kg/10min.

ⁿ Calculado por FTIR a través de una curva de calibración por ¹³C-RMN.

^o C_n corresponde al promedio en número de las ramificaciones cortas o de grupos $-\text{CH}_3$ colgantes por cada 1000 carbonos en la cadena hidrocarbonada. Medido a través del análisis de SSA^{49,56}

^p C_w corresponde al promedio en peso de las ramificaciones cortas o de grupos $-\text{CH}_3$ colgantes por cada 1000 carbonos en la cadena hidrocarbonada. Medido a través del análisis de SSA^{49,56}

^q BDI corresponde al índice de distribución de las ramificaciones y es calculado como C_w/C_n ^{49,56}

En este sentido, parece sorprendente que las caídas de la cristalinidad y de la entalpía de fusión sean más pronunciadas en los nanocompuestos y más aún que aumenten ligeramente sus temperaturas de fusión y cristalización en comparación con sus análogos puros. Este fenómeno se evidencia en las curvas de la figura 5.23(a), donde hay un desplazamiento de la fusión hacia mayor temperatura y a la vez una reducción importante del área bajo lo endoterma cuando son comparados los nanocompuestos con sus homólogos puros. A la luz de este resultado, se puede concluir que la arcilla en el medio de reacción tiene un importante papel en la evolución de la estructura de los nanocompuestos de etileno/hexeno. Para entender la forma en la cual la arcilla participa en el proceso de co-polimerización, se han medido otros parámetros estructurales del co-polímero formado. Estos parámetros se reportan en la tabla 5.17.

La caída de los pesos moleculares en los co-polímeros puros conforme aumenta la concentración de hexeno añadido, ha sido ampliamente reportada como el resultado del aumento de reacciones de transferencia y terminación que promueven las ramificaciones injertadas.⁵⁷ Este fenómeno se repite cuando se aumenta la cantidad de hexeno en los nanocompuestos. En este sentido, una de las conclusiones más importantes que se derivó del estudio de la obtención de nanocompuestos de homo-polímeros de etileno, en el apartado anterior, es que la presencia de la arcilla aumenta los pesos moleculares de las cadenas hidrocarbonadas que crecen sobre la nanocarga, porque ésta es capaz de proteger la polimerización de reacciones de terminación y transferencia. Cuando se extrapola este conocimiento a los resultados de la tabla 5.17, se observa que en comparación con los co-polímeros puros, sus nanocompuestos muestran un pequeño aumento de peso molecular, lo que viene a decir que el efecto de la arcilla sobre el peso molecular predomina sobre el efecto de la incorporación del co-monómero.

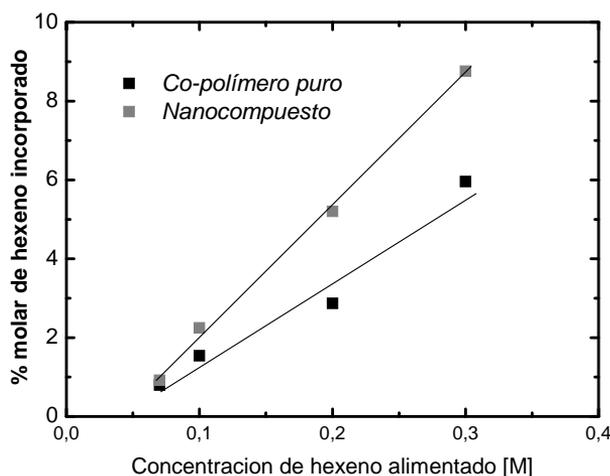


Figura 5.24 Porcentaje molar de hexeno final en los co-polímeros y en sus nanocompuestos.

Es sorprendente que este aumento de los pesos moleculares en los nanocompuestos, en comparación con los co-polímeros puros, sea paralelo con el aumento del porcentaje molar de las ramificaciones injertadas en su estructura. (Ver figura 5.24). En reacciones de co-polimerización, donde los catalizadores se encuentran inmovilizados sobre un soporte, la incorporación de co-monómeros suele ser más efectiva y muchos autores atribuyen este fenómeno a que, en estas condiciones, el catalizador es capaz de formar nuevos sitios activos^{58,49} y por ende puede incorporar mayor cantidad de hexeno a la cadena, sin embargo, no se espera que en una co-polimerización In Situ, la carga tenga el mismo efecto sin sacrificar el peso molecular.

Otra evidencia de este aumento de la efectividad de la inserción del comonómero en la co-polimerización In Situ, son los distintos picos que aparecen en las endotermas de cristalización de la figura 5.22 (b), como consecuencia de la formación de nuevos centros activos que son capaces de formar, en un barrido simple de calentamiento y enfriamiento, dos secciones cristalinas diferenciadas.

Muchos autores estudian estas heterogeneidades o ramificaciones de las cadenas de una forma más rápida que con los medios clásicos de caracterización estructural (RMN, GPC, etc.). Se trata de técnicas térmicas (Crystaf, Tref, SSA, etc.) que puedan separar las poblaciones cristalinas que se generan en la síntesis de estos materiales. Para seguir indagando en la relación entre los pesos moleculares, las ramificaciones y su distribución en los nanocompuestos con distinta cantidad de hexeno, se ha elegido un análisis de recidos sucesivos, conocido como SSA. Para tal fin se diseñó cuidadosamente un ciclo térmico durante un ensayo calorimétrico,^{56,59,60} tal como se explica en el apartado 3.4.1 del capítulo 3. Los resultados del tratamiento muestran, múltiples endotermas que corresponden a la segregación molecular de distintas fracciones moleculares que cristalizan a una determinada temperatura. Esta técnica es una poderosa herramienta que sirve para conocer el grado y la distribución de ramificaciones de cadenas cortas producidas en la co-polimerización del etileno con α -olefinas.

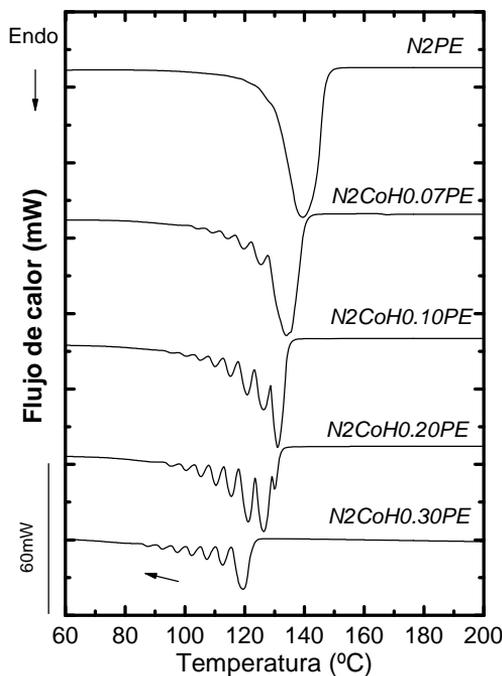


Figura 5.25 Curvas de SSA para nanocompuestos de co-polímeros con distinta concentración de hexeno.

En la Figura 5.25 se puede observar como conforme aumenta la cantidad de hexeno en el medio, aumentan los segmentos poliméricos que cristalizan a menor temperatura en los nanocompuestos. Las nuevas cadenas forman cristales de menor espesor lamelar que evidentemente funden a menor temperatura. Además, con el aumento de la cantidad de co-monómero, parece claro que muchas de esas cadenas hidrocarbonadas no siempre tienen la capacidad de cristalizar y permanecen en la zona amorfa, lo que explicaría la pérdida tan importante de entalpía que se refleja en las curvas.

Cuando se hace la misma representación de las curvas de SSA para comparar los nanocompuestos con sus co-polímeros puros (Ver figura 5.26), se observa que a una pequeña concentración de hexeno (0.07M) hay un importante desplazamiento de la fusión, de las distintas zonas cristalinas, a más altas temperaturas. Lo contrario sucede a altas concentraciones (0.30M), la temperatura global de fusión permanece casi constante en ambos materiales (nanocompuestos y co-polímero puro, ver tabla 5.16) y además se denotan claramente nuevas poblaciones cristalinas que funden a más bajas temperaturas en el nanocompuesto con respecto al material sin carga.

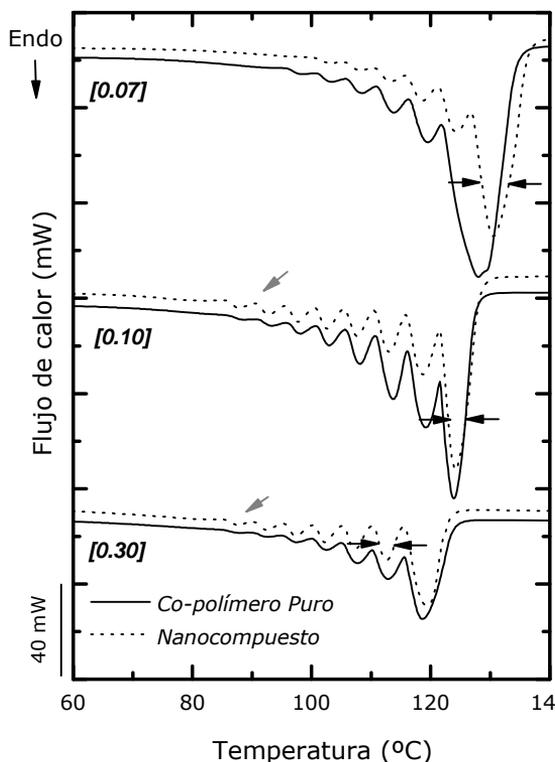


Figura 5.26 Curvas de SSA para co-polímeros puros y sus nanocompuestos con distinta concentración de hexeno.

Estas observaciones permiten deducir que a bajas concentraciones de hexeno en el medio de reacción, la matriz adquiere mayor movilidad por estas pequeñas ramificaciones en su estructura y por ende es capaz de ser nucleada por la Sepiolita. De esta manera el uso de pequeñas cantidades de hexeno en la polimerización de estos nanocompuestos puede representar una nueva solución para los problemas de pesos moleculares que se han discutido en el apartado anterior. Por el contrario, a concentraciones grandes de co-monomero, la reacción aumenta su capacidad para incorporar más ramificaciones, por lo que el efecto nucleante antes comentado, deja de percibirse por un simple efecto de competencia que impone el aumento de la zona amorfa.

Ahora bien, el aumento de las ramificaciones inducido por la incorporación de la arcilla también permite el mismo efecto de estrechamiento de las endotermas de fusión (ver figura 5.26) que el caso de los homo-polímeros. Este estrechamiento está relacionado con una mayor uniformidad de las secciones cristalinas y con ello, con una distribución más homogénea de las ramificaciones en la estructura del co-polímero. Este último comportamiento se repite en todos los nanocompuestos en comparación con su homólogo sin carga. En la figura 5.27 se representan los datos del índice de distribución de las ramificaciones y el promedio en peso del contenido de éstas en función del porcentaje de co-monomero añadido. El resultado confirma que si bien la arcilla permite mayor cantidad de ramificaciones, también éstas están en la estructura de una manera más homogénea. Además, la tendencia de estas medidas se corresponde con los resultados de RMN.

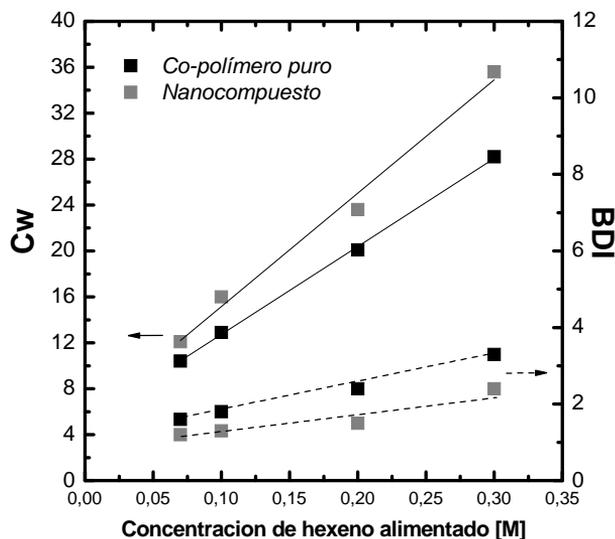


Figura 5.27 Promedio en peso (C_w) y distribución de las ramificaciones cortas (BDI) de los nanocompuestos con respecto a sus respectivos co-polímeros puros.

A la luz de estos resultados se puede concluir que conforme aumenta la concentración de hexeno en la co-polimerización de nanocompuestos, la pérdida de peso molecular será mucho más controlada por dos motivos principales: por el control de las reacciones de terminación que proporciona la arcilla y porque la distribución del co-monómero en la estructura es más homogénea. Estas deducciones se corroboran con ensayos de GPC (ver figura 5.28) donde se demuestra que a cualquier concentración de hexeno, si hay arcilla en el medio, los pesos moleculares aumentan y también su distribución se estrecha.

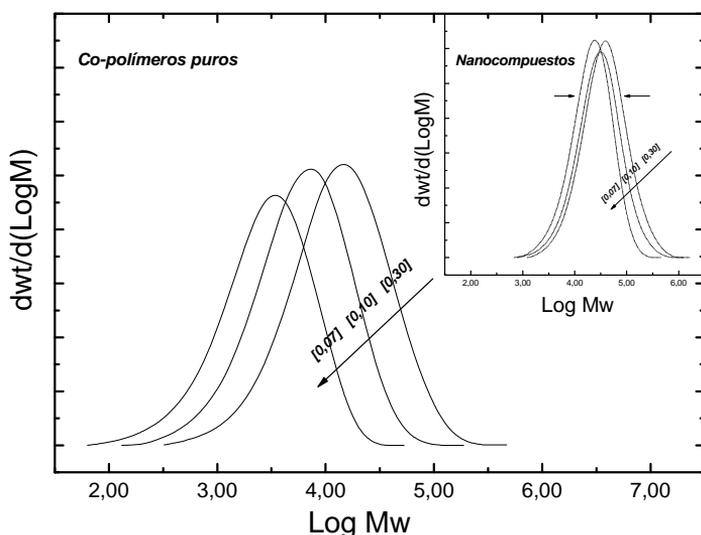


Figura 5.28 Curvas de GPC para co-polímeros y sus nanocompuestos con diferentes concentraciones de hexeno.

Hasta ahora se ha encontrado que la co-polimerización In Situ aumenta y estrecha la distribución de los pesos moleculares de los nanocompuestos sintetizados, además permite una incorporación más efectiva y ordenada de las ramificaciones, logrando así una estructura más homogénea. Los datos de la tabla 5.18 permiten hacer un nexo entre esta caracterización microestructural y las propiedades mecánicas finales de los materiales obtenidos. La observación más importante corresponde a la disminución del valor del módulo de Young en los nanocompuestos con respecto a sus homólogos puros, este hecho cuestiona el uso de la nanocarga como refuerzo ya que los resultados demuestran que la Sepiolita tiene el mismo efecto que las sílices usadas como soporte durante la co-polimerización, es decir, aumenta la productividad, mejora la estabilidad térmica del catalizador y sobre todo, incorpora de forma más eficiente y ordenada el co-monómero en la estructura del co-polímero, con lo cual aumenta notablemente la tenacidad del nanocompuesto.

Tabla 5.18. Propiedades mecánicas de los co-polímeros y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de hexeno en el medio de polimerización.

Muestra	E (MPa)	ρ (g/cm ³)	E ^{esp.} (MPa.cm ³ /g) ^e	Resistencia a la tracción (MPa)			
				σ_f (MPa)	ϵ_f (%)		
PE	985 ± 37	0.9200 ± 0.0179	1070 ± 13	524 ± 12	27 ± 1	12 ± 2	27 ± 1
CoH0.07PE	884 ± 19	0.9104 ± 0.0027	972 ± 10	625 ± 42	26 ± 1	15 ± 1	26 ± 1
CoH0.10PE	752 ± 34	0.8905 ± 0.0259	845 ± 15	698 ± 28	22 ± 2	15 ± 2	22 ± 2
CoH0.20PE	831 ± 25	0.8526 ± 0.0073	709 ± 13	789 ± 12	-	-	19 ± 1
CoH0.30PE	445 ± 33	0.8211 ± 0.0491	542 ± 18	820 ± 41	-	-	16 ± 2
N2PE	1351 ± 32	0.9610 ± 0.0037	1406 ± 23	508 ± 19	31 ± 2	9 ± 2	38 ± 2
N2CoH0.07PE	1051 ± 23	0.9434 ± 0.0169	1194 ± 20	512 ± 32	28 ± 1	15 ± 1	31 ± 1
N2CoH0.10PE	721 ± 28	0.9200 ± 0.0477	784 ± 14	613 ± 51	25 ± 1	18 ± 2	27 ± 2
N2CoH0.20PE	556 ± 17	0.8819 ± 0.0084	631 ± 17	805 ± 19	17 ± 1	21 ± 2	22 ± 1
N2CoH0.30PE	357 ± 30	0.8467 ± 0.0366	422 ± 22	1040 ± 37	-	-	20 ± 1

Estas disminuciones en el módulo de Young no sólo son consecuencia de la mayor incorporación de ramificaciones en la estructura de los nanocompuestos, sino también de la disminución del porcentaje de carga final en el material por el aumento de la productividad, con lo cual, el efecto nucleante y reforzante de la arcilla queda apantallado por las propiedades que impone la matriz. Este razonamiento demuestra la complejidad de variables que deben ser tomadas en cuenta a la hora de diseñar un co-polímero In Situ.

Sólo la muestra N2CoH0.07PE por tener muy poco hexeno injertado (0.92%), conserva el 3% de carga del total de su peso, logrando a su vez aumentar en un 20% su módulo (ver figura 5.29) pero, tal como sucede en los nanocompuestos que son obtenidos en fundido, se pierde casi un 15% en elongación a la ruptura con respecto a su homólogo sin carga (ver figura 5.30).

Por el contrario, al ir aumentando la cantidad de hexeno en el medio de polimerización, los nanocompuestos han mostrado un aumento progresivo de la capacidad de deformación al aplicar en ellos un esfuerzo normal, incluso la muestra con mayor incorporación de ramificaciones cortas (N2CoH0.30PE) tuvo un comportamiento de tipo elastomérico. Esto se evidencia en la desaparición de la transición elasto-plástica conocida como fluencia. Esto quiere decir que la muestra podría mostrar un alto porcentaje de recuperación elástica a altos porcentajes de deformación.

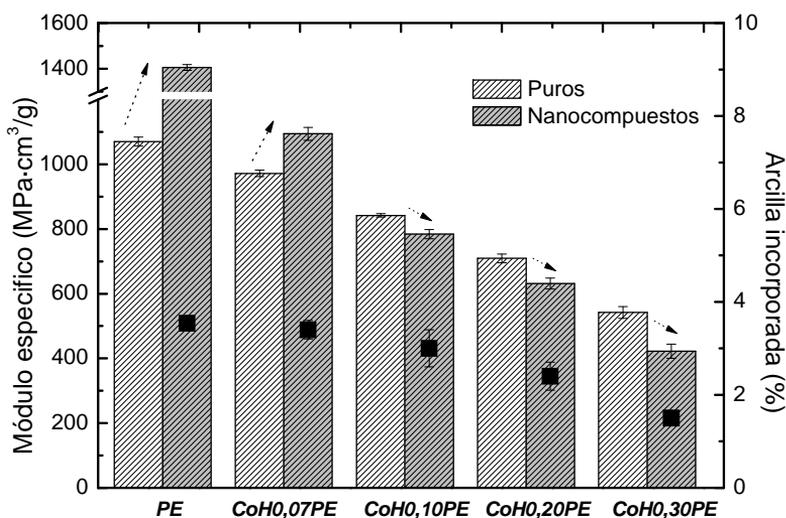


Figura 5.29 Módulo de Young de los co-polímeros y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de hexeno en el medio de polimerización.

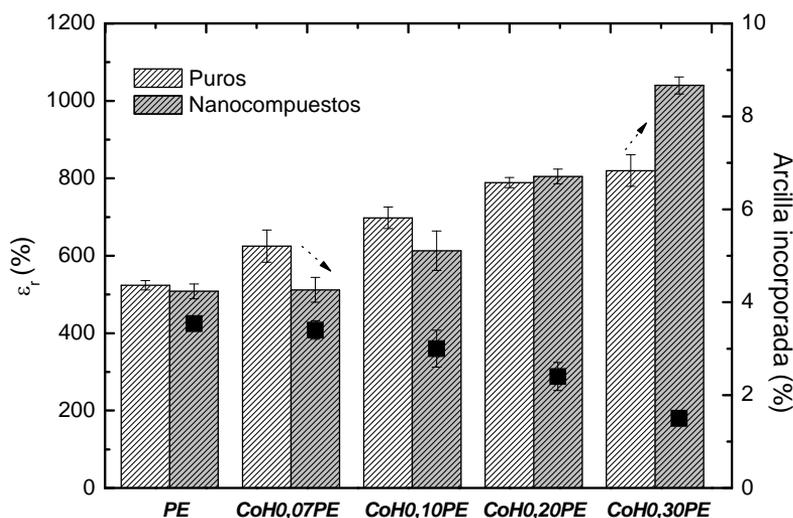


Figura 5.30 Porcentaje de elongación a la ruptura de los co-polímeros y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de hexeno en el medio de polimerización.

Este aumento tan importante de tenacidad, a su vez, podría traducirse en un aumento de la absorción de energía en ensayos de impacto, ya que la incorporación de ramificaciones en la cadena principal del PE, se hace normalmente para reducir la cristalinidad de las matrices poliolefinicas para así mejorar sus propiedades de impacto. Estas propiedades de impacto serán estudiadas con mayor detenimiento para una selección de muestras, en el capítulo 6, donde se estudia la optimización del proceso de obtención de estos materiales.

Por otra parte, a pesar de la pérdida de módulo que experimentan los nanocompuestos cuando se aumenta la cantidad de hexeno, también es importante hacer notar el incremento en la resistencia a la tracción en comparación con sus análogos puros. Esto es debido, principalmente, a la buena compatibilización entre la arcilla y la matriz, ya que la Sepiolita demuestra su capacidad para transmitir el esfuerzo normal y a la vez su resistencia a ser deformada. Adicionalmente los nanocompuestos que se obtienen poseen una cantidad muy pequeña de carga, lo que evita el aumento de zonas en su estructura, que actúen como concentradores de esfuerzo.

Finalmente la presencia de la arcilla también se refleja en los índices de fluidez y en la densidad (ver tabla 5.17). En general, los nanocompuestos mantienen un equilibrio que no les permite una caída brusca de la densidad ni de la fluidez aun cuando incorporan grandes cantidades de ramificaciones en su estructura, porque a su vez la nanocarga propicia un aumento de peso molecular. Estas propiedades plantean las posibles aplicaciones de estos

materiales como por ejemplo: el soplado de botellas y la extrusión de perfiles, ya que para ello se necesita buena estabilidad en el fundido y buena capacidad de deformación, es decir baja cristalinidad, pero sin una pérdida tan pronunciada de fluidez a la temperatura de procesado.

Hasta ahora el estudio de los co-polímeros deja la incógnita de cómo cambian las propiedades de los nanocompuestos con una proporción más alta de Sepiolita en el medio de reacción. En el apartado siguiente se presentan los resultados más importantes que demuestran por separado el efecto de aumentar la cantidad de co-monómero y la cantidad de arcilla en los nanocompuestos de co-polímeros.

5.3.1.2 Estudio de nanocompuestos de Co-polímeros de Hexeno con diferentes cantidades de arcilla

El siguiente objetivo se ha enfocado, tal como se mencionó, en descubrir la influencia de la cantidad de nanocarga en el medio de reacción sobre las propiedades finales de los co-polímeros. En este caso, el proceso experimental ha consistido en variar la cantidad de Sepiolita tratada durante la reacción, manteniendo fija la concentración de hexeno. Los resultados de la caracterización de estos materiales se presentan en la tabla 5.19.

Las características de los nanocompuestos sintetizados siguen los patrones de los nanocompuestos de PE puro, es decir, en cantidades pequeñas hay un "efecto nucleante" porque las temperaturas de fusión y de cristalización aumentan, demostrando un aumento de la capacidad del material por crear cristales de mayor tamaño. Así mismo, pasada una cierta concentración de Sepiolita en la reacción, el efecto es contrario, la nanocarga se convierte en un defecto del sistema cristalino y hay una caída muy importante en la entalpía de fusión. Este fenómeno se observa claramente en la figura 5.31 (a), donde se muestra que conforme aumenta la cantidad de arcilla, el nanocompuesto, en comparación con su co-polímero puro, desplaza su endoterma de fusión a más altas temperaturas, pero por encima de 2.0g de carga, el efecto es contrario y la endoterma regresa a su posición original acompañada de un pérdida muy importante de cristalinidad.

Tabla 5.19 Composición y propiedades térmicas de los co-polímeros de Etileno/Hexeno puros y sus nanocompuestos obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita.

	Muestra ^r	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
Puro	PE	139.8	108.0	284	96.9	-	8.51x10 ³ ± 4x10 ²
	CoH0.10PE	124.7	104.3	208	79.8	-	1.37x10 ⁴ ± 5x10 ²
Nanocompuesto	N2PE	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³ ± 6x10 ³
	N0.5CoH0.10PE	132.4	107.9	238	82.1	0.9 ± 0.3	1.22x10 ⁴ ± 6x10 ²
	N2CoH0.10PE	128.3	105.0	187	67.6	3.0 ± 0.4	1.57x10 ⁴ ± 9x10 ²
	N5CoH0.10PE	123.9	103.1	163	52.7	8.9 ± 0.1	7.74x10 ³ ± 2x10 ³

^r Nomenclatura: Para N0.5CoH0.10PE; N0.5(Nanocompuesto sintetizado con 0.5g de arcilla inicial, en todos los casos la arcilla ha sido tratada con la relación Arcilla:MAO=2:1) Co(Copolímero), H(Hexeno), 0.10 (Concentración molar del co-monómero en el reactor), PE (Corresponde a la matriz).

Esta pérdida de entalpía no se asocia, en este caso, al crecimiento indiscriminado de peso molecular que produce la carga en el medio de reacción, tal como se ha discutido antes, ya que la presencia de una cantidad determinada de co-monómero en el medio de reacción, funciona efectivamente como un agente de transferencia en el control de los pesos moleculares. Esto se demuestra en los resultados de la tabla 5.20.

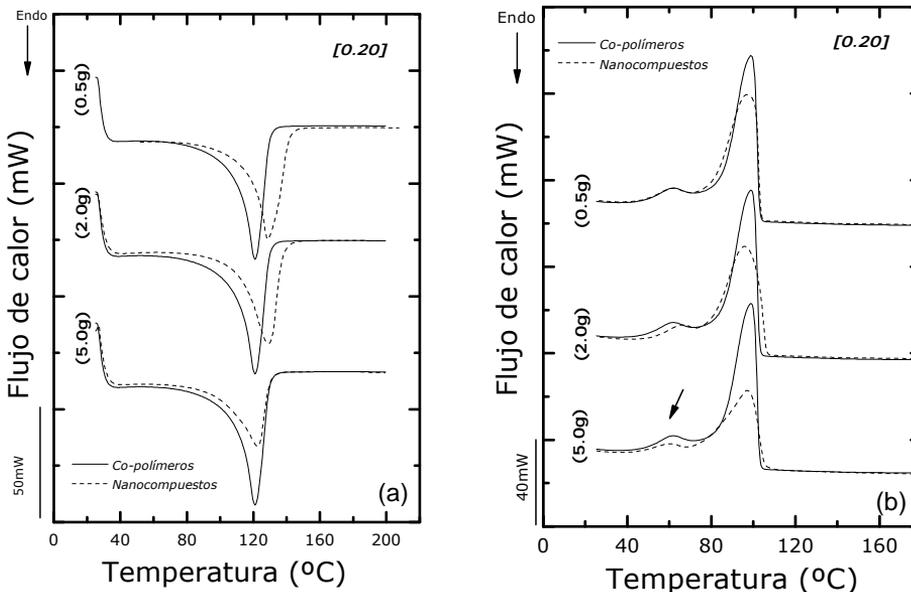


Figura 5.31 Termogramas de DSC para la (a) fusión y la (b) cristalización de los co-polímeros de hexeno (0.20M) con sus respectivos nanocompuestos, variando la cantidad inicial de Sepiolita alimentada al reactor.

Tabla 5.20 Caracterización estructural de los nanocompuestos de co-polímeros de hexeno con distinta cantidad de Sepiolita en el medio de reacción.

	Muestra	MFI	% molar Hexeno	C _n	C _w	BDI	M _n	M _w	I.P.
Puro	PE	9.7	0.00	-	-	-	4.0x10 ⁴	1.6x10 ⁵	3.84
	CoH0.10PE	18.4	1.54	8.3	14.9	1.8	2.3x10 ⁴	7.9x10 ⁴	3.45
Nanocompuesto	N2PE	7.3	0.00	-	-	-	5.9x10 ⁴	1.9x10 ⁵	3.20
	N0.5CoH0.10PE	17.8	1.98	9.1	13.7	1.5	3.7x10 ⁴	1.0x10 ⁵	2.79
	N2CoH0.10PE	16.4	2.25	12.3	16.0	1.3	5.9x10 ⁴	1.6x10 ⁵	2.67
	N5CoH0.10PE	12.1	2.33	14.5	16.1	1.1	7.1x10 ⁴	1.6x10 ⁵	2.21

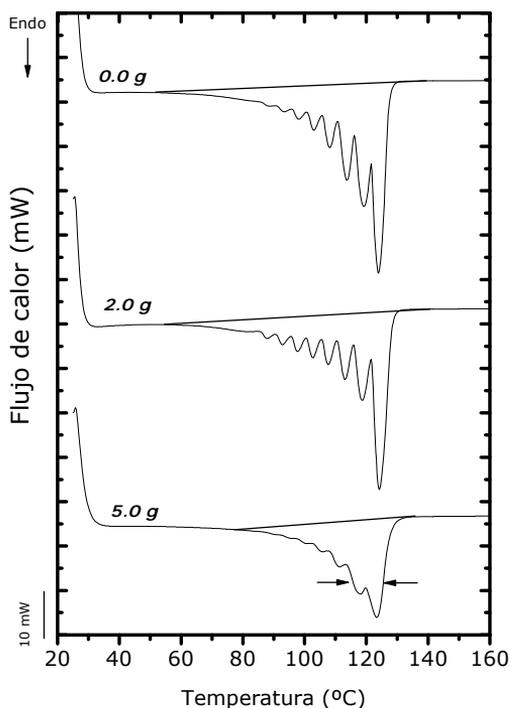


Figura 5.32 Curvas de SSA para nanocompuestos de co-polímeros de PE/hexeno con distinta concentración de Sepiolita.

En cuanto al proceso productivo se refiere, no se observa una tendencia clara sobre la productividad (ver tabla 5.19), esto es debido al compromiso de efectos que existe. Evidentemente la presencia del co-monómero “solubiliza” el medio de reacción y permite obtener mayor cantidad de polímero sintetizado en comparación con los materiales cuya matriz es PE puro. Lo mismo ocurre con la incorporación de cierta cantidad de arcilla, ésta es capaz de incorporar más cantidad de MAO al sistema y con esto aumentar la productividad, sin embargo estos efectos “positivos” compiten con la

desactivación del catalizador debido a la concentración de grupos -OH que aporta el aumento de nanocarga en el medio. Esta es la razón por la cual la muestra N5CoH0.10PE tiene una caída tan importante de productividad y por lo que existe una tendencia a aumentar la cantidad de arcilla final conforme aumenta la cantidad de arcilla alimentada, siguiendo así la misma disposición exponencial que en el caso del PE puro, pero esta vez, con un aceleración menor por el contra efecto que ofrece la presencia del co-monómero (Comparar figura 5.35 correspondiente a la relación arcilla alimentada frente a la arcilla incorporada en el co-polímero con la figura 5.10 correspondiente a la misma relación en el PE).

Avanzando en las propiedades estructurales de los materiales sintetizados, se puede decir que la influencia más importante que tiene el aumento de la cantidad de Sepiolita en los procesos de co-polimerización, es que ésta no sólo aumenta la cantidad de co-monómero injertado, sino que además, permite que la distribución de las ramificaciones sea más homogénea. Este hecho se evidencia claramente en la figura 5.32, donde se observa que con 5g de arcilla es posible reducir considerablemente la entalpía de fusión como señal inequívoca de mayor incorporación de ramificaciones y a la vez igualar las secciones cristalinas a casi un único tamaño, es decir, que la Sepiolita, al igual que con los pesos moleculares (ver figura 5.33), aumenta y estrecha considerablemente la distribución de ramificaciones cortas, lo que se traduce en definitiva en un co-polímero altamente jerarquizado, con una estructura muy ordenada.

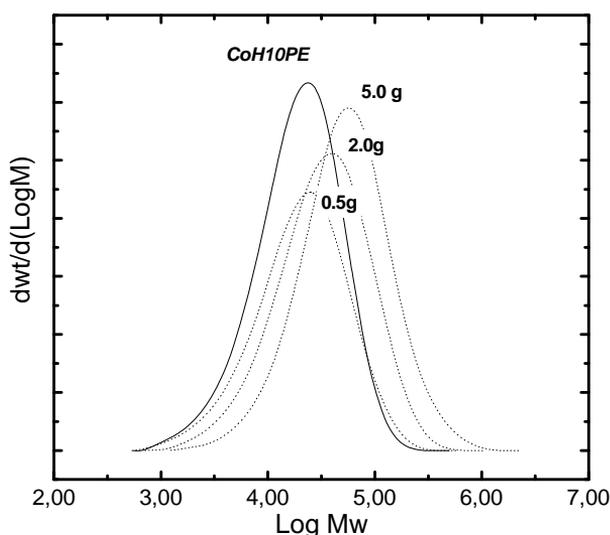


Figura 5.33 Curvas de GPC para el co-polímeros CoH10PE y sus nanocompuestos con diferentes concentraciones de Sepiolita.

La figura 5.34 evidencia que a altos porcentajes de arcilla, el aumento de la incorporación de ramificaciones cortas conforme aumenta la cantidad de arcilla en el nanocompuesto, alcanza un plateau. Esto es debido a que a altos porcentajes de arcilla se puede lograr la incorporación máxima de ramificaciones que puede permitir la reacción.

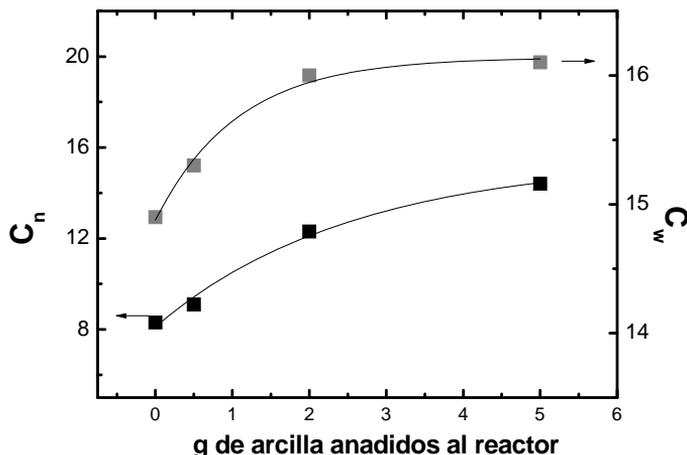


Figura 5.34 Promedio en peso (c_w) y distribución de las ramificaciones cortas (BDI) de los nanocompuestos con respecto a sus respectivos co-polímeros puros.

La influencia que tiene la estructura jerarquizada de estos nanocompuestos a causa del aumento de la cantidad de arcilla en su estructura se refleja en sus propiedades mecánicas. El comportamiento a tracción es parecido al comportamiento típico que tienen los nanocompuestos obtenidos en fundido: conforme aumenta la cantidad de arcilla, aumenta considerablemente el módulo de Young y disminuye la elongación a la ruptura (ver figura 5.35 y 5.36).

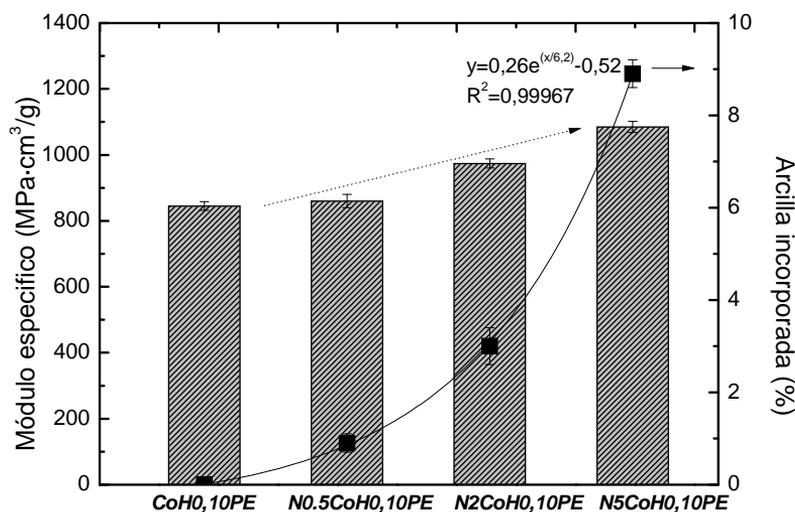


Figura 5.35 Módulo de Young de los co-polímeros de hexeno y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de Sepiolita en el medio de polimerización.

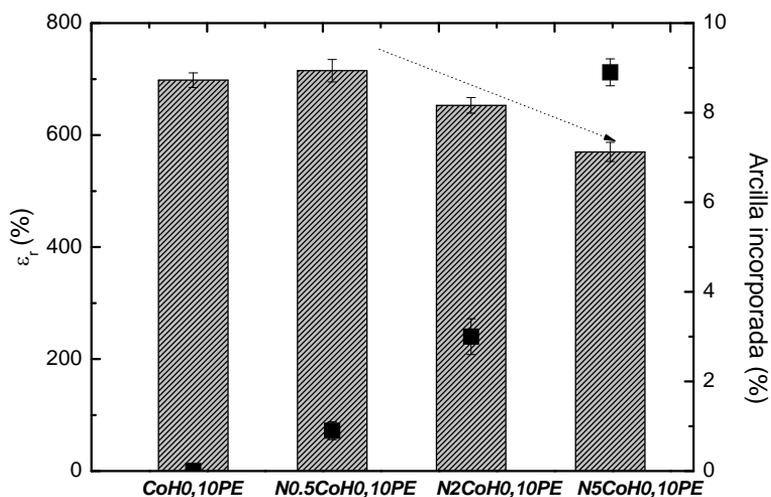


Figura 5.36 Porcentaje de elongación a la ruptura de los co-polímeros y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de Sepiolita en el medio de polimerización.

Este comportamiento es el resultado de la forma en la cual se encuentran las ramificaciones en la estructura del co-polímero, es decir, no se atribuye solamente al efecto nucleante que pueda tener la arcilla sobre la matriz, que en este caso resulta más amorfa que la correspondiente al PE puro, sino también a que las secciones cristalinas que se forman son más regulares en tamaño y proporción, a pesar de tener mayor cantidad de ramificaciones en su estructura. Estas ramificaciones son las responsables de que las pérdidas de elongación a la ruptura no alcancen el 15% aún cuando la muestra tiene un 8% de carga.

Finalmente, al aplicar la tecnología de obtención de nanocompuestos In Situ de co-polímeros de hexeno, se debe tener en cuenta que tanto la cantidad de arcilla como la cantidad de co-monómero en el medio de reacción, juegan un papel muy importante en las propiedades finales de los materiales sintetizados. El diseño a medida de estos materiales, básicamente estará basado en encontrar la relación de concentraciones ideal entre la nanocarga y el co-monómero que permita obtener las propiedades deseadas.

5.3.2 Estudio de nanocompuestos de Co-polímeros de Octeno

La importancia de continuar el estudio de co-polímeros, en este caso en la obtención de nanocompuestos de etileno-octeno, es que los co-polímeros de octeno son los conocidos cauchos termoplásticos. Estos materiales tienen la ventaja de tener la fluidez suficiente para ser moldeado como un

termoplástico convencional y además tienen la capacidad de deformar elásticamente. Estos co-polímeros hoy en día son los principales productos industriales que se comercializan de la síntesis con catalizadores metalocénicos, de ahí la importancia de estudiar las ventajas de nuestro proceso de síntesis de nanocompuestos en estos materiales. El estudio que se llevó a cabo sigue las líneas del estudio anterior, sin embargo, los resultados se presentan de una forma más resumida por tratarse de un estudio comparativo de los comportamientos mecánicos y térmicos entre estos dos tipos de co-polímeros (etileno/hexeno y etileno/octeno).

Cuando se comparan a grosso modo las propiedades térmicas de los co-polímeros de octeno con los co-polímeros de hexeno (ver tabla 5.21), se observa que, en cualquier caso, la presencia de la arcilla en los nanocompuestos de octeno desplaza las temperaturas pico de fusión a más altos valores en comparación con su correspondiente co-polímero sin carga. Esto supone que el aumento de la longitud de la ramificación promueve mayor movilidad en la matriz y de esta manera, es más efectivo el efecto "nucleante de la arcilla" sobre ella.

Tabla 5.21 Composición y propiedades térmicas de los co-polímeros de etileno/octeno puros y sus nanocompuestos obtenidos con distintas concentraciones de octeno y de Sepiolita en el medio de reacción.

	Muestra ^s	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
Puros	PE	139.8	108.0	284	96.9	-	8.51x10 ³ ± 4x10 ²
	CoO0.05PE	130.8	104.5	238	84.3	-	1.29x10 ⁴ ± 1x10 ³
	CoO0.10PE	118.5	102.7	183	65.7	-	1.58x10 ⁴ ± 8x10 ²
	CoO0.15PE	107.2	96.1	168	59.4	-	1.75x10 ⁴ ± 6x10 ²
Nanocompuestos	N2PE	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³ ± 6x10 ³
	N0.5CoO0.10PE	121.2	102.8	184	65.3	0.8 ± 0.3	1.76x10 ⁴ ± 1x10 ³
	N2CoO0.05PE	135.1	106.4	220	78.0	3.3 ± 0.1	2.02x10 ⁴ ± 1x10 ³
	N2CoO0.10PE	125.6	104.8	174	61.5	2.5 ± 0.2	2.19x10 ⁴ ± 1x10 ³
	N2CoO0.15PE	115.4	98.8	148	52.5	1.4 ± 0.1	2.23x10 ⁴ ± 1x10 ³
	N5CoO0.10PE	131.9	107.7	146	51.6	6.9 ± 0.3	9.72x10 ³ ± 3x10 ²

^s Nomenclatura: Para N2CoO0.05PE; N2(Nanocompuesto sintetizado con 2g de arcilla iniciales, en todos los casos la arcilla ha sido tratada con la relación Arcilla:MAO=2:1) Co(Copolímero), O(Octeno), 0.05 (Concentración molar del co-monómero en el reactor), PE (Corresponde a la matriz).

Los nanocompuestos de co-polímeros de octeno en comparación con sus homólogos puros, son capaces de aumentar su temperatura de fusión hasta 13°C cuando se aumenta la cantidad de nanocarga en el medio de reacción, (ver tabla 5.21, muestra N5CoO10PE en comparación con su homóloga sin

carga), lo que se traduce como un engrosamiento importante de los espesores lamelares de los cristales que se forman, (Ver figura 5.37). A pesar de esto no hay un aumento del número de poblaciones cristalinas, ya que no se presentan variaciones importantes en la entalpía de fusión, sin embargo tampoco se evidencia pérdidas tan significativas de esta propiedad, como en el resto de nanocompuestos sintetizados hasta ahora. (Ver figura 5.38).

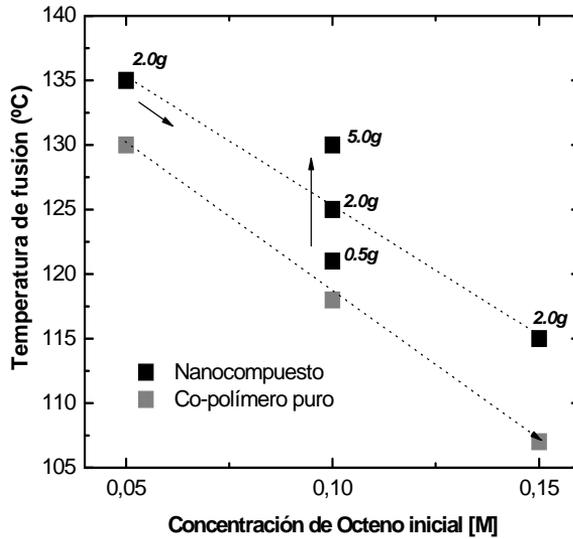


Figura 5.37 Variación de las temperaturas picos de fusión para co-polímeros de octeno obtenidos con diferente concentración de co-monomero y sus nanocompuestos obtenidos con distinta cantidad de arcilla inicial alimentada al reactor.

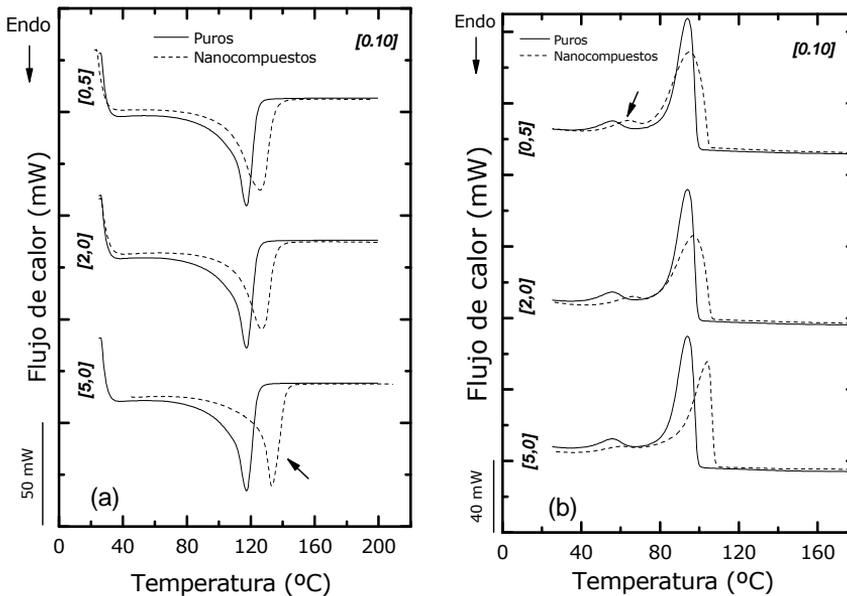


Figura 5.38 Termogramas de DSC para la (a) fusión y la (b) cristalización de los co-polímeros de octeno (0.10M) con sus respectivos nanocompuestos, variando la cantidad inicial de Sepiolita alimentada al reactor.

En cuanto a la incorporación de arcilla en el nanocompuesto final y su evidente relación con la productividad de la reacción, los nanocompuestos de co-polímeros de octeno siguen la misma tendencia que el resto de nanocompuestos obtenidos, el aumento de la concentración del co-monómero permite un aumento importante de la productividad por el ya conocido "efecto co-monómero" y esto a su vez trae consigo mayor dilución de la carga en el polímero sintetizado.

En este sentido, la principal diferencia que plantea la co-polimerización de estos nanocompuestos es que, comparado con los co-polímeros de hexeno, los co-polímeros de octeno presentan una productividad notablemente más alta y por ende polímeros con menos cantidad de carga. Esto posiblemente es debido al estado físico de estos monómeros (hexeno y octeno) durante la reacción. El hexeno tiene un punto de ebullición de 64°C y el octeno de 120°C por este motivo el octeno permanece más tiempo en estado líquido en el medio de reacción y a su vez se mantiene durante más tiempo ese efecto de "solubilización" durante la polimerización.⁶¹ Sin embargo, no se debe olvidar que la reactividad de los dobles enlaces de estos dos monómeros vinílicos es diferente ya que la longitud de la cadena hidrocarbonada interfiere en su velocidad de incorporación. Por esta razón y a pesar de ser más productiva la co-polimerización de los nanocompuestos de octeno, esta reacción incorporó menos co-monómeros que sus correspondientes co-polimerizados con hexeno. Los datos correspondientes se reflejan en la tabla 5.22.

Tabla 5.22 Caracterización estructural de los nanocompuestos de co-polímeros de octeno con distinta cantidad de Sepiolita y distinta concentración de co-monómero en el medio de reacción.

	Muestra	MFI	% molar octeno	C _n	C _w	BDI	Mn	Mw	I.P.
Puros	PE	9.7	0.00	-	-	-	4.0x10 ⁴	1.6x10 ⁵	3.84
	CoO0.05PE	11.8	0.54	4.1	5.3	1.3	2.9x10 ³	1.1x10 ⁴	3.96
	CoO0.10PE	19.4	1.35	5.6	8.9	1.6	2.1x10 ³	9.0x10 ³	4.30
	CoO0.15PE	22.8	2.79	6.8	12.9	1.9	1.1x10 ³	5.1x10 ³	4.56
Nanocompuestos	N2PE	7.3	0.00	-	-	-	5.9x10 ⁴	1.9x10 ⁵	3.20
	N0.5CoO0.10PE	12.8	1.48	5.8	8.1	1.4	3.5x10 ³	1.4x10 ⁴	4.01
	N2CoO0.05PE	10.1	0.89	4.8	5.3	1.1	6.1x10 ³	1.9x10 ⁴	3.24
	N2CoO0.10PE	14.7	1.97	5.9	7.0	1.2	4.2x10 ⁴	1.5x10 ⁴	3.67
	N2CoO0.15PE	20.4	3.11	7.1	10.6	1.5	2.6x10 ⁴	8.3x10 ³	4.18
N5CoO0.10PE	10.5	2.02	6.2	5.5	0.9	8.9x10 ³	2.5x10 ⁴	2.84	

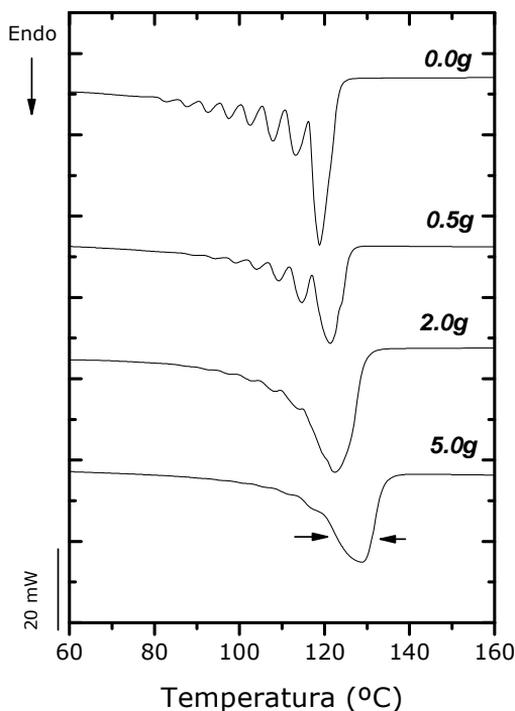


Figura 5.39 Curvas de SSA para nanocompuestos de co-polímeros de PE/octeno con distinta concentración de Sepiolita.

Aun cuando estos nanocompuestos tienen menos contenido de ramificaciones, éstas son influenciadas por la nanocarga de la misma manera que en aquellos que fueron co-polimerizados con hexeno, es decir, la Sepiolita es capaz de aumentar la cantidad de octeno que se injerta y a la misma vez de estrechar la distribución de estas ramificaciones en la estructura del polímero. (Ver figura 5.39) Sin embargo se debe mencionar que a diferencia de los co-polímeros de hexeno, éstos materiales igualan sus poblaciones cristalinas con una cantidad muy pequeña de arcilla. Esto permite concluir que estos nanocompuestos tienen una estructura más homogénea y que además, necesitan muy poca cantidad de ramificaciones para tener una alta fluidez y a la vez muy poca cantidad de nanocarga para obtener estructuras altamente jerarquizadas y nanoreforzadas.

Finalmente en la figuras 5.40 y 5.41 se ven reflejadas cómo las variables experimentales afectan las propiedades mecánicas en tracción de los materiales sintetizados. Los nanocompuestos tienen un comportamiento totalmente acorde con lo esperado: conforme aumenta la concentración del co-monómero en el medio de reacción hay una pérdida progresiva de la rigidez, sin embargo, en presencia de la arcilla (2.0g), el aumento de la concentración de octeno no supone una pérdida importante del módulo, eso

es debido, como ya se ha comentado, a que no se aumentan considerablemente la cantidad de ramificaciones como en el caso de la copolimerización con hexeno. Adicionalmente, el aumento progresivo de la cantidad de arcilla en el medio, a una concentración fija de co-monómero, ha logrado aumentar de forma importante el módulo de Young (más de un 40% de aumento con 3% arcilla en el co-polímero CoO0.10PE).

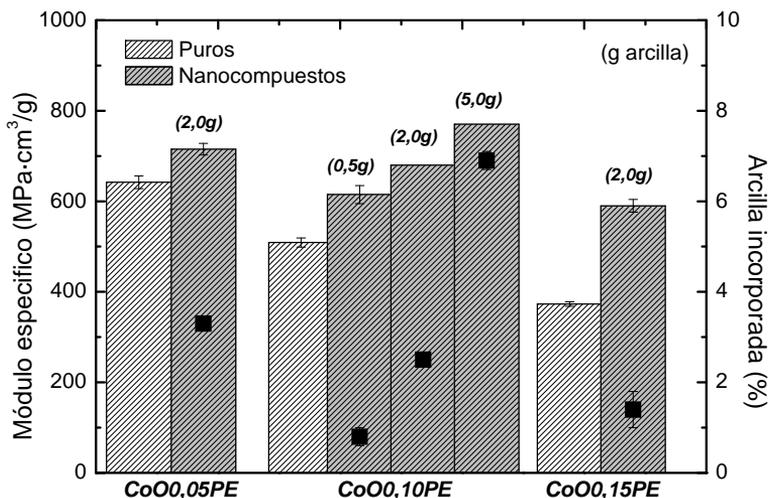


Figura 5.40 Módulo de Young de los co-polímeros de octeno y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de Sepiolita y diferente concentración de co-monómero en el medio de polimerización.

Lo más importante, es que este efecto rigidizante de la arcilla sobre el copolímero de octeno, prácticamente no afecta el comportamiento cauchoso que suelen tener estos co-polímeros. En la figura 5.41 se observa que la pérdida en elongación a la ruptura apenas alcanza el 12% en el caso del nanocompuesto con mayor concentración de carga final (N5CoO0.10PE). Este comportamiento está influenciado más por la distribución de esas ramificaciones cortas a lo largo de la cadena polimérica que por la densidad de las ramificaciones y por su longitud. En este sentido, muchos autores siguen explorando las posibles vías de síntesis para obtener co-polímeros de α -olefinas con estructuras controladas,⁶² más aún en el caso de polimerizaciones heterogéneas, donde es conocido que co-monómeros como el octeno tienen la capacidad de mejorar la compatibilidad entre la matriz de PE y el soporte modificado⁶³ ya que su comportamiento cauchoso y su habilidad de adherirse a la superficie y/o la interfase proporcionan al sistema mayor tenacidad.

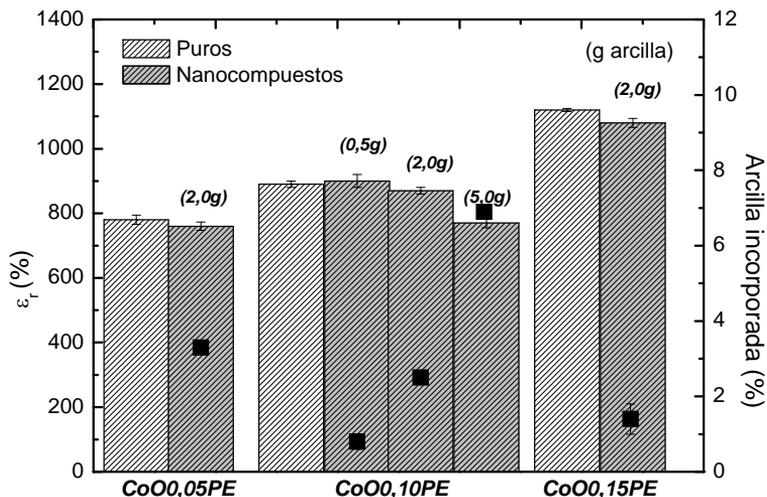


Figura 5.41 Elongación a la ruptura de los co-polímeros de octeno y sus nanocompuestos sintetizados con diferente concentración de Sepiolita y diferente concentración de co-monómero en el medio de polimerización.

5.3.3 Nanocompuestos de PELBD con monómeros de diferente longitud de cadena

Como se ha mencionado, la importancia de estudiar los PELBD radica en el amplio abanico de aplicaciones que estos materiales tienen en el mercado y a la creciente demanda de sistemas catalíticos de tipo metaloceno para su síntesis. Además, el aumento del tamaño de las cadenas incorporadas a estos co-polímeros suele proveer al material de mayor resistencia al rasgado (en el caso de los films o películas)⁴³ y un comportamiento más elástico en ensayos de impacto y tracción. Por este motivo se ha estudiado cómo afecta al nanocompuesto la incorporación de una ramificación de mayor longitud (deceno) en comparación con los nanocompuestos de co-polímeros ya obtenidos.

Para llevar a cabo este objetivo se ha sintetizado un nanocompuesto con 2.0g iniciales de Sepiolita con el tratamiento 2:1 y con una concentración de [0.10] molar de deceno, y su correspondiente co-polímero puro. Las estructuras de los co-polímeros se presentan en la figura 5.42 y las propiedades de estos materiales en comparación con sus nanocompuestos en la tabla 5.23.

Tabla 5.23 Composición y propiedades térmicas de los co-polímeros y sus nanocompuestos obtenidos con co-monómeros de distintas longitudes de cadena.

	Muestra	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
Puros	PE	139.8	108.0	284	96.9	-	8.51x10 ³ ± 4x10 ²
	CoH0.10PE	126.4	105.1	229	85.8	-	9.73x10 ³ ± 2x10 ²
	CoO0.10PE	118.5	102.7	183	65.7	-	1.58x10 ⁴ ± 8x10 ²
	CoD0.10PE	112.9	102.1	175	62.1	-	1.79x10 ⁴ ± 5x10 ²
Nanocompuestos	N2PE	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³ ± 6x10 ³
	N2CoH0.10PE	128.3	105.5	187	67.6	3.0 ± 0.4	1.44x10 ⁴ ± 9x10 ²
	N2CoO0.10PE	125.6	104.8	174	61.5	2.5 ± 0.2	2.19x10 ⁴ ± 1x10 ³
	N2CoD0.10PE	116.5	105.4	171	57.8	1.3 ± 0.4	2.08x10 ⁴ ± 3x10 ²

Tal como se observa en la tabla 5.23, La actividad aumenta siguiendo esta tendencia: 1-deceno > 1-octeno > 1-hexeno, independientemente del tipo de material en el que se encuentren estas ramificaciones (co-polímero puro o nanocompuesto). Esto puede estar asociado, como se ha mencionado antes, a las temperaturas de ebullición de los co-monómeros, el octeno (T_f=120°C) y el deceno (T_f=171°C) mantienen mayor concentración en estado líquido a las temperaturas de polimerización, por lo que pueden estar más tiempo en contacto con el sistema catalizador y aumentar su incorporación en la cadena, aumentando, a su vez, la solubilización del medio de reacción y con ello la productividad.

A pesar de esto, en la tabla 5.24 se observa que no hay un aumento significativo en la incorporación de deceno en comparación con sus análogos de menor longitud de cadena. Esto posiblemente sea debido al impedimento estérico, durante el mecanismo de incorporación, que representa tener ramificaciones de mayor tamaño y consecuentemente a la menor reactividad de sus dobles enlaces que compite con el "efecto co-monómero" antes descrito. Algunos autores⁶² atribuyen el aumento de la productividad en los co-polímeros de deceno a que las ramificaciones de mayor longitud pueden aumentar el ángulo suplementario que forman con la cadena principal, dejando espacio al complejo activo para que continúe la incorporación de los distintos monómeros (ver figura 5.42 (c)). En cualquier caso, la incorporación de la nanoarcilla, por los efectos ya conocidos, aumenta la productividad en la obtención de los nanocompuestos y en este caso ocurre conforme se aumenta la longitud del co-monómero injertado y por ello hay una caída importante de la cantidad de carga final en el material N2CoD0.10PE.

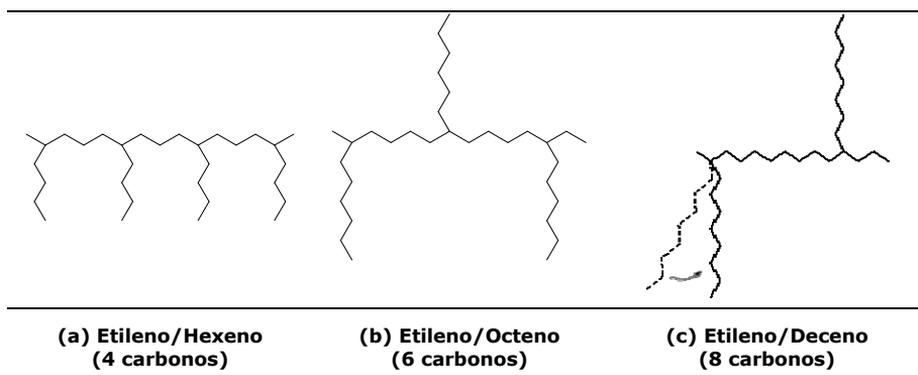


Figura 5.42 Representación de los tipos de ramificaciones sobre la cadena principal del polietileno en los co-polímeros sintetizados.

Una de las mayores dificultades para interpretar el efecto que tiene la longitud de las ramificaciones sobre los PELBD radica en que se varía el tipo y la distribución de las ramificaciones al mismo tiempo. Estos materiales al ser co-polimerizados con una misma serie de alfa-olefinas: 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. pueden llegar a tener la misma fluidez y la misma densidad pero sus pesos moleculares, su distribución y la densidad de sus ramificaciones pueden ser muy diferentes.⁴³

Como se puede observar en la tabla 5.24 los co-polímeros puros tienen una distribución al azar de las ramificaciones e independientemente de la longitud de éstas, la nanoarcilla estrecha esta distribución y aumenta la cantidad de co-monómero que se injerta, como ha pasado en el resto de los co-polímeros obtenidos. La observación más importante es que la caída de las temperaturas de fusión en los co-polímeros con ramificaciones más largas, independientemente si están nanocargados o no, está asociada a que estas ramificaciones se incorporan de una forma menos homogénea en la estructura, independientemente de que estén presentes en menor cantidad (ver propiedades del co-polímero CoD0.10PE y su nanocompuesto).

Aunque el co-polímero de deceno incorpora menos ramificaciones, la cristalinidad de este material es también más baja que la de sus homólogos que poseen mayor cantidad de injertos en su estructura. Esto coincide con las predicciones de Flory, que exponen que las temperaturas de fusión y la cristalinidad de los co-polímeros son gobernadas por la densidad y la distribución de las ramificaciones más que por el tipo de co-monómero.⁵⁵

Tabla 5.24 Composición y distribución de las ramificaciones de los co-polímeros y sus nanocompuestos obtenidos con co-monomeros de distintas longitudes de cadena.

Muestra	MFI	% molar co-monomero	M _n	M _w	I.P.	Triadas (distribución del co-monomero) [†]					
						[EEE]	[CEE]	[ECE]	[CEC]	[ECC]	[CCC]
PE	9.7	0.00	4.0x10 ⁴	1.6x10 ⁵	3.84	-	-	-	-	-	-
CoH0.10PE	18.4	1.54	2.2x10 ³	8.6x10 ³	3.95	0.589	0.254	0.157	0.000	0.000	0.000
CoO0.10PE	19.4	1.35	2.1x10 ³	9.0x10 ³	4.30	0.577	0.354	0.034	0.010	0.025	0.000
CoD0.10PE	15.1	0.98	1.9x10 ³	9.0x10 ³	4.75	0.344	0.279	0.052	0.201	0.124	0.000
N2PE	7.3	0.00	5.9x10 ⁴	1.9x10 ⁵	3.20	-	-	-	-	-	-
N2CoH0.10PE	16.4	2.25	2.2x10 ⁴	6.5x10 ⁴	3.44	0.245	0.457	0.262	0.036	0.000	0.000
N2CoO0.10PE	14.7	1.97	4.2x10 ⁴	1.5x10 ⁴	3.67	0.232	0.425	0.112	0.041	0.000	0.000
N2CoD0.10PE	12.9	1.98	1.4x10 ³	5.4x10 ³	3.89	0.456	130.25	0.165	0.096	0.025	0.000

[†] Medidas obtenidas por ¹³C-RMN donde E corresponde al monómero de etileno y C al co-monomero injertado.

Evidentemente, esto también afecta las propiedades mecánicas del material ya que con respecto al co-polímero de hexeno y el de octeno, el co-polímero de deceno ha perdido un 60 y un 40%, respectivamente del módulo de Young, y no presenta, con respecto a ellos, grandes mejoras en tenacidad. Por este motivo la incorporación de ramificaciones largas debe ir acompañada por la manipulación de variables experimentales que regulen la forma como se injertan estas ramificaciones. Estos parámetros pueden ser la disminución de la temperatura, el uso de catalizadores iso-específicos o la disminución de la presión.

En cuanto a los nanocompuestos, es evidente que la incorporación de la arcilla en el medio de reacción es una solución para regular la forma en que estas ramificaciones más largas son injertadas (ver distribución de las triadas en la tabla 5.24). Esta es la razón por la que los nanocompuestos tienen prestaciones, en cuanto rigidez y tenacidad, superiores a los co-polímeros puros (ver figura 5.43 y 5.44) y por lo que mantienen estable sus temperaturas de fusión.

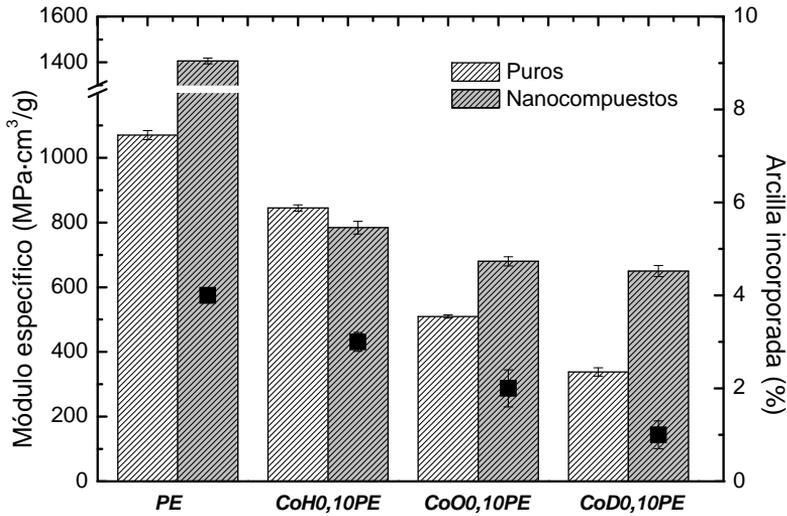


Figura 5.43 Módulo de Young de los co-polímeros y sus nanocompuestos obtenidos con co-monómeros de distintas longitudes de cadena.

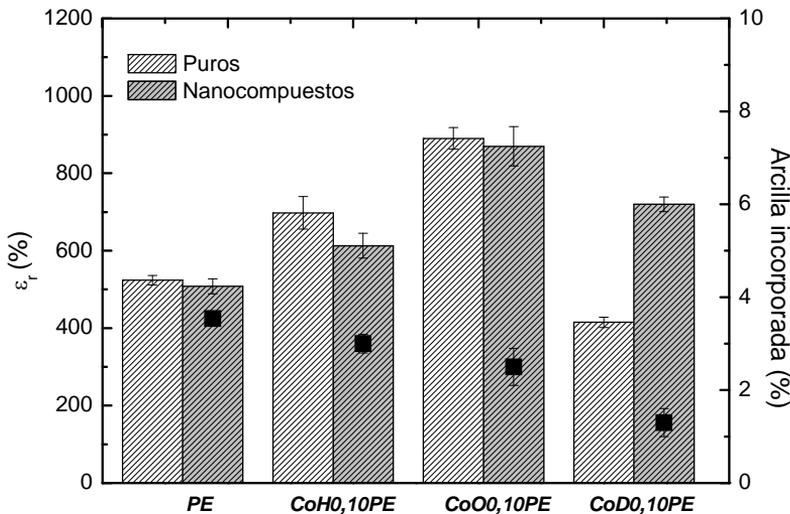


Figura 5.44 Porcentaje de elongación a la ruptura de los co-polímeros y sus nanocompuestos obtenidos con co-monómeros de distintas longitudes de cadena.

5.4 CONCLUSIONES

El método de polimerización In Situ, propuesto en este trabajo de investigación, ha sido capaz de producir una variedad de polietilenos nanocargados con una nanocarga fibrilar (Sepiolita), con lo cual se ha podido validar la metodología previa correspondiente a la modificación química de la Sepiolita como soporte del co-catalizador de esta reacción. Además, el procedimiento experimental aplicado, ha logrado controlar los problemas

intrínsecos de la polimerización heterogénea, asociados al aumento indiscriminado de peso molecular de la matriz sintetizada sobre el soporte del sistema catalítico.

La aplicación de un perfil no-isotérmico de temperatura durante la reacción de polimerización ha permitido manipular con más eficiencia la relación entre los sitios activos del catalizador metalocénico que controlan las reacciones de terminación y transferencia y la participación de la nanocarga como promotora de reacciones de propagación, obteniendo así, un balance que proporciona al material una distribución de pesos moleculares más amplia que permite, a su vez, un balance entre sus propiedades mecánicas y su procesabilidad.

Adicionalmente, propiciar la polimerización homogénea sobre MAO no soportado, como un procedimiento adicional durante la polimerización *In Situ*, ha sido un método eficiente para ampliar las distribuciones de pesos moleculares de los nanocompuestos obtenidos. Aunque este procedimiento implica aumentar el uso de co-catalizador en el medio de reacción, la síntesis heterogénea aumenta considerablemente la eficiencia de la reacción de metilación del MAO sobre el catalizador, para formar la especie activa, por esta razón el co-catalizador soportado en adición con el co-catalizador libre, no supera las cantidades de MAO que se usan en las polimerizaciones homogéneas. Además, la versatilidad del método permite utilizar otro tipo de co-catalizador más económico para propiciar el crecimiento de estas cadenas adicionales.

Además de la evidente importancia del control del peso molecular de los nanocompuestos sintetizados, el estudio de las variables experimentales ha permitido estudiar otros factores que influyen en las propiedades finales de estos polímeros, concluyendo que existe una relación muy importante entre la productividad de la reacción (cantidad de matriz sintetizada) y las prestaciones del material. Esto es debido a que la productividad controla, entre otras cosas, la cantidad de carga final presente en el material y esto a su vez, junto con la interacción y dispersión que se logre entre la matriz y la carga, es fundamental en la obtención de un nanocompuesto. Además, la productividad en sí misma depende de todas las variables experimentales del proceso, con lo cual, el diseño de estos materiales requiere de un estudio de variables complejo.

En cuanto a la dispersión y la distribución de las nanopartículas en la matriz, este método permite resolver la problemática que plantea la obtención de nanocompuestos en fundido o en disolución, en cuanto a la formación de

agregados se refiere. El crecimiento de las cadenas poliméricas sobre la superficie de la carga permite la fragmentación de las partículas y con ella la adecuada dispersión en la matriz sintetizada.

Al igual que en los nanocompuestos de PE homo-polímero, los copolímeros cargados han mostrado el mismo efecto de aumento de peso molecular cuando son polimerizados In Situ, sin embargo, la presencia del comonomero regula las reacciones de propagación inducidas por la Sepiolita a través del injerto de ramificaciones. Esto produce polímeros nanocargados de tipo olefínico que aumentan sus prestaciones mecánicas sin sacrificar sus propiedades en fundido para ser moldeados.

Adicionalmente, la nanoarcilla modificada con el co-catalizador es capaz de incorporar de una forma más eficiente el co-monómero presente en la reacción. Esto plantea una competencia entre el aumento de la zona amorfa por la acelerada inserción de ramificaciones y el efecto nucleante de la carga que logra aumentar las secciones cristalinas por la movilidad de la matriz, por el aumento de peso molecular y por la distribución más homogéneas de éstas ramificaciones en la estructura (más aún cuando se injertan ramificaciones largas). Con lo cual, sintetizar nanocompuestos de co-polímeros de etileno con propiedades a medida está basado en encontrar la relación ideal entre la cantidad de nanocarga y la cantidad y el tipo de co-monómero que se añade en la reacción de polimerización.

Finalmente, conociendo las necesidades de uso de un material poliolefínico, este método de polimerización In Situ resulta muy versátil para su diseño y obtención. La versatilidad del método abarca desde la síntesis de polietilenos de ultra alto peso molecular hasta cauchos termoplásticos y/o polímeros lineales con baja densidad. Todos ellos con la ventaja que produce la presencia de una nanocarga en su estructura: propiedades mecánicas, de barrera, estabilidad térmica, retardo a la llama, resistencia a la abrasión, etc.

En el siguiente capítulo se desarrolla el estudio de la obtención de nanocompuestos de polipropileno basado en éste mismo método. El estudio se desarrolla entorno a la isotacticidad porque es la característica más importante que condiciona el uso de este material. Por ello, las variables experimentales estarán orientadas a nanocargar el material, teniendo especial atención al tipo de matriz que se sintetiza en la superficie de la Sepiolita. Finalmente, con el objetivo de ampliar las posibilidades de uso del proceso de polimerización propuesto, se estudian las ventajas de utilizar los monómeros polares para maximizar la interacción de la carga con las matrices poliolefinas.

5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Kaminsky W., Funck A. "In Situ Polymerization of Olefins with Nanoparticles by Metallocene-Catalysis". *Macromolecular Symposia* **2007**:260(1):1.
- ² Trujillo M., Arnal M.L., Muller A.J., Laredo E., Bredeau S., Bonduel D., Dubois P. "Thermal and morphological characterization of nanocomposites prepared by In Situ polymerization of high-density polyethylene on carbon nanotubes" *Macromolecules*. **2007**:40(17):6268.
- ³ Leone G., Bertini F., Canetti M., Boggioni L., Stagnaro P., Tritto I. "In Situ polymerization of ethylene using metallocene catalysts: Effect of clay pretreatment on the properties of highly filled polyethylene nanocomposites" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2008**:46(16):5390.
- ⁴ Nikkha S., Ramazani S., Baniasadi H., Tavakolzadeh F. "Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new In Situ Ziegler-Natta catalyst" *Materials and Desing*. **2009**:30(7):2309.
- ⁵ Piel C., Stadler F., Kaschta J., Rulhoff S., Münstedt M., Kaminsky W. "Structure-Property Relationships of Linear and Long-Chain Branched Metallocene High-Density Polyethylenes Characterized by Shear Rheology and SEC-MALLS" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2006**:207(1):26.
- ⁶ Zapata P., Quijada R., Covarrubias C., Moncada E., Retuert J. "Catalytic activity during the preparation of PE/clay nanocomposites by In Situ polymerization with metallocene catalysts" *Journal of Applied Polymer Science*. **2009**:113(4):2368.
- ⁷ Cui L., Cho H., Shin J., Tarte N., Woo S. "Polyethylene-Montmorillonite Nanocomposites: Preparation, Characterization and Properties". *Macromolecular Symposia* **2007**:260(1):49.
- ⁸ Ying-Juan H., Ya-Wei Q., Jin-Yong D., Xutao Z., Xuteng H. "PE/OMMT nanocomposites prepared by In Situ polymerization approach: Effects of OMMT-intercalated catalysts and silicate modifications" *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**:123(5):3106.
- ⁹ Halbach T., Mülhaupt R. "Boehmite-based polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization" *Polymer*. **2008**:49(4)867.
- ¹⁰ Bilotti E., Fischer H., Peijs T. "Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties" *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**:107(2):1116.
-

- ¹¹ Yiyoung C., Young A., Soares J. "Preparation of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites Through In Situ Polymerization Using a Montmorillonite-Supported Nickel Diimine Catalyst" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2010**:211(9):1026
- ¹² Hlatky G. "Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization" *Chemical Reviews*. **2000**:100(4):1347.
- ¹³ Collins S., Mark K., Holden D. "Polymerization of propylene using supported, chiral, ansa-metallocene catalysts: production of polypropylene with narrow molecular weight distributions". *Macromolecules* **1992**:25(6):1780.
- ¹⁴ Van Grieken R., Carrero A., Suarez I., Paredes B. "Ethylene polymerization over supported MAO/(nBuCp)₂ZrCl₂ catalysts: Influence of support properties" *European Polymer Journal*. **2007**:43(4):1267.
- ¹⁵ Ekrachan C., Bunjerd J., Piyasan P. "Effect of nano-SiO₂ particle size on the formation of LLDPE/SiO₂ nanocomposite synthesized via the In Situ polymerization with metallocene catalyst" *Chemical Engineering Science*. **2007**:62(3):899.
- ¹⁶ Hotta S., Paul D. "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays" *Polymer*. **2004**:45(22):7639.
- ¹⁷ Alexandre M., Dubois P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials" *Materials Science and Engineering*. **2000**:28(1-2):1.
- ¹⁸ Li W., Adams A., Wang J., Blümich B., Yang Y. "Polyethylene/palygorskite nanocomposites: Preparation by In Situ polymerization and their characterization" *Polymer*. **2010**:51(21):4686.
- ¹⁹ Alexandre M., Dubois P., Sun T., Garces J., Jérôme R. "Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties" *Polymer*. **2002**:43(8):2123.
- ²⁰ McCrum NG, Polyethylene: detailed interpretation of mechanical relaxation in acristalline polymer; In: Meier DJ. Editor. *Molecular Basic of transición and rellaxacion*; New York; Gordon and Breach; **1978**.
- ²¹ Boyer R. "Glass Temperatures of Polyethylene". *Macromolecules* **1973**:6(2):288.
- ²² Liqiang C., Woo S. "Preparation and characterization of polyethylene (PE)/clay nanocomposites by In Situ polymerization with vanadium-based intercalation catalyst" *Polymer Bulletin*. **2008**:61(4):453.
- ²³ Boor J. "Ziegler-Natta catalysts and polymerization". New York Academic Prees. **1979**.
-

-
- ²⁴ Maneshi A., Soares J. and Simon L. "Polyethylene/Clay Nanocomposites Made with Metallocenes Supported on Different Organoclays" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2011**:212(3):216.
- ²⁵ Kaminsky W., Funck A., Wiemann K. "Nanocomposites by In Situ Polymerization of Olefins with Metallocene Catalysts" *Macromolecular Symposia* **2006**:239(1):1.
- ²⁶ Alexandre M., Martin E., Dubois P., Garcia-Marti M., Jérôme R. "Use of metallocenes in the polymerization-filling technique with production of polyolefin-based composites" *Macromolecular Rapid Communications*. **2000**:21(13):931.
- ²⁷ Shin A., Simon L., Soares J., Scholz G. "Polyethylene-clay hybrid nanocomposites: In Situ polymerization using bifunctional organic modifiers" *Polymer*. **2003**:44(18):5317.
- ²⁸ Xuejing Z., Madri S., Chadwick J., Loos J. "Fragmentation Behavior of Silica-Supported Metallocene/MAO Catalyst in the Early Stages of Olefin Polymerization". *Macromolecules*. **2005**:38(11):4673.
- ²⁹ Kissin Y. "Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts" *Studies in surface science and catalysis, USA* **2008**.
- ³⁰ Frauenrath H., Keul H., Höcker H. "Deviation from Single-Site Behavior in Zirconocene/MAO Catalyst Systems, 2. Influence of Polymerization Temperature" *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2001**:202(18):3551.
- ³¹ Kokko E., Malmberg A., Lehmus P., Löfgren B., Seppälä J. "Influence of the catalyst and polymerization conditions on the long-chain branching of metallocene-catalyzed polyethenes" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2000**:38(2):376.
- ³² Xia Z., Odian G., Rossi A. "Kinetics, polymer molecular weights, and microstructure in zirconocene-catalyzed 1-hexene polymerization" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2000**:38(20):3802.
- ³³ Nileshkumar K., Balzano L., Gerrit W., Sanjay R., Chadwick J. "Characteristics of Bimodal Polyethylene Prepared via Co-Immobilization of Chromium and Iron Catalysts on an MgCl₂-Based Support". *Macromolecular Reaction Engineering*. **2009**:3(1):448.
- ³⁴ Patent U.S. 4939217 "Process for producing polyolefins and polyolefin catalysts" Phillips Petroleum Company **1990**.
- ³⁵ Patent U.S. 5032562 "Catalyst composition and process for polymerizing polymers having multimodal molecular weight distribution" Mobil Oil Corporation **1991**.
-

- ³⁶ Patent U.S. 5070055 "Novel co-impregnated vanadium-zirconium catalyst for making polyethylene with broad or bimodal MW distribution" Union Carbide Chemicals and Plastics Technology Corporation **1991**.
- ³⁷ Alt F., Bohm L., Enderle H., Berthold J. "Bimodal polyethylene – Interplay of catalyst and process" *Macromolecular Symposia*. **2001**:163(1):135.
- ³⁸ Britto M., Galland G., Santo J., Forte M. "Copolymerization of ethylene and 1-hexene with Et(Ind)2ZrCl2 in hexane" *Polymer*. **2001**:42(15):6355.
- ³⁹ Covarrubias C., Quijada R., Rojas R. "Ethylene polymerization using dealuminated ZSM-2 zeolite nanocrystals as an active metallocene catalyst support" *Applied Catalysis A: General*. **2008**:347(2):223.
- ⁴⁰ Moreno J., Grieken R., Carrero A., Pareredes B. "Development of novel chromium oxide/metallocene hybrid catalysts for bimodal polyethylene" *Polymer* **2011**:52(1):1981.
- ⁴¹ Kazuhiro Y., Yoshiyuki I., Kazuya S. "Preparation of bimodal HDPEs with metallocene on Cr-montmorillonite support " *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**:48(17):3722.
- ⁴² Smit M., Zheng X., Brüll R., Loos J., Chadwick J., Koning C. "Effect of 1-hexene comonomer on polyethylene particle growth and copolymer chemical composition distribution" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**:44(9):2883.
- ⁴³ Han H., Zhicheng Z., Chung T., Lee R. "Synthesis of new 1-decene-based LLDPE resins and comparison with the corresponding 1-octene- and 1-hexene-based LLDPE resins" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**:45(4):639.
- ⁴⁴ Kaminsky W., Piel C., Scharlach S. "Polymerization of Ethene and Longer Chained Olefins by Metallocene Catalysis" *Macromolecular Symposia* **2005**:226 (1):25.
- ⁴⁵ Kaminsky W. "The discovery of metallocene catalysts and their present state of the art" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**:42(16):3911.
- ⁴⁶ Mülhaupt R. "Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts" *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**:204(2):289.
- ⁴⁷ Freitas A., Santos J., Meneghetti S., Meneghetti M. "Polymerization of ethylene: Some aspects of metallocene catalyst stabilization under homogeneous and heterogeneous reaction conditions" *Journal of Applied Polymer Science* **2011**:119(5):3051.
- ⁴⁸ Li K., Dai C., Li C. "Synthesis of linear low density polyethylene with a nano-sized silica supported Cp2ZrCl2/MAO catalyst" *Polymer Bulletin* **2010**:64(8):749.
-

-
- ⁴⁹ Piel C., Starck P., Seppälä S., Kaminsky W. "Thermal and mechanical analysis of metallocene-catalyzed ethene- α -olefin copolymers: The influence of the length and number of the crystallizing side chains" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**:44(5):1600.
- ⁵⁰ Bortolussi F., Broyer J., Spitz R., Boisson C. "Synthesis of Silica-Supported Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization" *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**:203(17):2501.
- ⁵¹ Ko Y., Seong I. "Shape and diffusion of the monomer-controlled copolymerization of ethylene and α -olefins over Cp₂ZrCl₂ confined in the nanospace of the supercage of NaY" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**:41(14):2171.
- ⁵² Kumkaew P., Wu L., Praserttham P., Wanke S. "Rates and product properties of polyethylene produced by copolymerization of 1-hexene and ethylene in the gas phase with (n-BuCp)₂ZrCl₂ on supports with different pore sizes" *Polymer* **2003**:44(17):4791
- ⁵³ Zhou J., Li N., Bu N., Lynch D., Wanke E. "Gas-phase ethylene polymerization over polymer-supported metallocene catalysts" *Journal of Applied Polymer Science* **2003**:90(5):1319.
- ⁵⁴ Awudza J., Tait P. "The "comonomer effect" in ethylene/ α -olefin copolymerization using homogeneous and silica-supported Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst systems: Some insights from the kinetics of polymerization, active center studies, and polymerization temperature" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**:46(1):267.
- ⁵⁵ Paul J. Flory "Theory of crystallization in copolymers" *Transactions of the Faraday Society* **1955**:51(1):848.
- ⁵⁶ Torabi S., Fazeli N. "A rapid quantitative method for determination of short chain branching content and branching distribution index in LLDPEs by DSC" *Polymer testing* **2009**:28(8):866.
- ⁵⁷ Jongsomjit B., Kaewkrajang P., Shiono T., Praserttham P. "Supporting Effects of Silica-Supported Methylaluminoxane (MAO) with Zirconocene Catalyst on Ethylene/1-Olefin Copolymerization Behaviors for Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) Production" *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2004**:43(24):7959.
- ⁵⁸ Paredes B., Soares J. "Characterization of Ethylene-1-Hexene Copolymers Made with Supported Metallocene Catalysts: Influence of Support Type" *Macromolecular Symposia* **2007**:257 (1):103.
- ⁵⁹ Müller A., Arnal M. "Thermal fractionation of polymers" *Progress in Polymer Science* **2005**:30 (5):559.
-

⁶⁰ Arnal M., Balsamo V., Ronca G., Sánchez A., Müller A. "Applications of Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) to Polymer Characterization" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**:59(1-2):451.

⁶¹ Halbach T., Thomann Y., Mülhaupt R. "Boehmite nanorod-reinforced-polyethylenes and ethylene/1-octene thermoplastic elastomer nanocomposites prepared by In Situ olefin polymerization and melt compounding" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**:46(8):2755.

⁶² Wannaborworn M., Praserttham P., Jongsomjit B. "Observation of Different Catalytic Activity of Various 1-Olefins during Ethylene/1-Olefin Copolymerization with Homogeneous Metallocene Catalysts" *Molecules* **2011**:16(1):373.

⁶³ Heinemann J., Reichert P., Thomann R., Mülhaupt R. "Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates" *Macromolecular Rapid Communications* **1999**:20(8):423.

Las ciencias aplicadas no existen, sólo las aplicaciones de la ciencia.

Louis Pasteur (1822-1895) Químico y microbiólogo francés.

Capítulo 6

El objetivo que se plantea en este capítulo es ampliar las aplicaciones o las posibilidades de uso de la técnica de polimerización In Situ propuesta. Para lograr este objetivo se sintetizaron nanocompuestos de otra poliolefina de uso ingenieril (polipropileno) haciendo especial énfasis en su estereo-especificidad y en estudiar la influencia de la nanocarga, presente en el medio de reacción, sobre la orientación con la cual se injerta el propeno en la cadena del polímero creciente y sobre la síntesis de sus co-polímeros. Adicionalmente, en este capítulo se estudia la ventaja de sintetizar un concentrado de carga In Situ como un medio adicional para explotar las bondades del método propuesto.

OTRAS APLICACIONES.

Contenido.

6.1 Introducción -----	199
6.2 Parte Experimental -----	197
6.2.1 Polimerización del Propeno y sus co-polímeros -----	197
6.2.2 Polimerización de nanocompuestos con co-monómeros polares -----	199
6.2.3 Obtención de un concentrado de carga a través del método In Situ -----	200
6.2.4 Obtención de nanocompuestos comparativos obtenidos por dilución en fundido -----	200
6.3 Nanocompuestos de iPP homo-polímero -----	204
6.3.1 Influencia del tiempo de polimerización en el porcentaje de arcilla final en los nanocompuestos de iPP -----	213
6.4 Nanocompuestos de co-polímeros de iPP -----	217
6.5 Nanocompuestos de PP con distinta estereo-regularidad -----	227
6.5.1 Nanocompuestos de sPP -----	227
6.5.2 Nanocompuestos de co-polímeros en bloque (sPP-iPP) obtenido a través de la mezcla de catalizadores -----	231
6.6 Nanocompuestos de poliolefinas con injertos de co-monómeros polares -----	235
6.7 Comparación del método de obtención de nanocompuestos In Situ con el método convencional de obtención en fundido y la obtención de un masterbatch ----	239
6.8 Conclusiones -----	245
6.9 Referencias bibliográficas -----	246

6.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado en el capítulo 1, el uso comercial del polipropileno comenzó con el auge de las reacciones catalizadas ya que de esta manera se pudo controlar la conformación específica del grupo sustituyente de su estructura ($-CH_3$) y con ello las propiedades finales de este termoplástico, demostrando de esta manera que las aplicaciones principales de este material dependen de la estero-especificidad que se consigue a través de las reacciones de adición controladas. La configuración iso-táctica de este

material fue descubierta por Ziegler y Natta en los años 60¹ y la síntesis de los catalizadores estéreo-específicos, por estos mismos investigadores, fue objeto de un premio Nobel de química en 1963. Con el descubrimiento de los catalizadores metalocénicos se abrieron nuevas posibilidades para el uso del PP en la industria ya que éstos son capaces de obtener materiales con una porción muy pequeña y homogénea de estéreo-defectos en su estructura.^{2,3}

Los polipropilenos producidos bajo la catálisis metalocénica tienen muchas ventajas en comparación con sus homólogos sintetizados con catalizadores de tipo Z-N. Estas mejoras están relacionadas con sus propiedades ópticas, de barrera, mecánica y sobre todo con la mejora en los proceso de obtención de co-polímeros ya que se obtienen materiales más dúctiles para ciertas aplicaciones.^{4,5} Esto ha permitido que el iPP reemplace al PE en muchas aplicaciones, como en la industria del empaque, aplicaciones domesticas y en al área de la automoción, sobre todo por su alta rigidez y por la alta temperatura de uso que le confiere su estéreo-regularidad.

Hoy en día los avances en la síntesis de esta poliolefina están basados, casi exclusivamente, en el uso más eficiente de los catalizadores metalocénicos a través de su inmovilización, pero en este caso, poniendo especial atención en evitar la pérdida de regularidad en la estructura del PP sintetizado,⁶ porque, como ya se ha mencionado, sus propiedades dependen casi exclusivamente de ello. Es por esto que uno de los aspectos más importantes de nuestro estudio del proceso de polimerización de nanocompuestos será el análisis de la influencia de la carga sobre la forma en que se incorpora el propeno a la estructura sintetizada.

Siguiendo esta misma idea se debe mencionar que en la síntesis del PP metalocénico, la estructura del catalizador utilizado esta íntimamente ligada al tipo de material que se sintetiza. Hoy en día existe un abanico muy amplio de catalizadores para sintetizar cada tipo de PP (Ver figura 6.1). Estos catalizadores están diseñados para insertar la molécula de propeno de una manera específica y ordenada en la estructura macromolecular que se forma durante la reacción, ya que promueven la catálisis homogénea de un único sitio activo. Adicionalmente, estas reacciones no suelen llevarse a cabo a altas temperaturas ya que el aumentar la energía de activación de estos complejos, se crean sitios activos de distinta reactividad, lo que va en perjuicio de su actividad estéreo-específica.^{7,8} Esto, aunado a la baja reactividad del propeno, hace que no se justifique el aumento de la temperatura durante la reacción como en el caso del PE, porque se estaría aumentando la posibilidad de incluir estéreo-defectos en la estructura o más aún en aumentar las secciones de

polipropileno atáctico (aPP) que es muy poco interesante desde el punto de vista comercial, por sus pobres propiedades mecánicas.

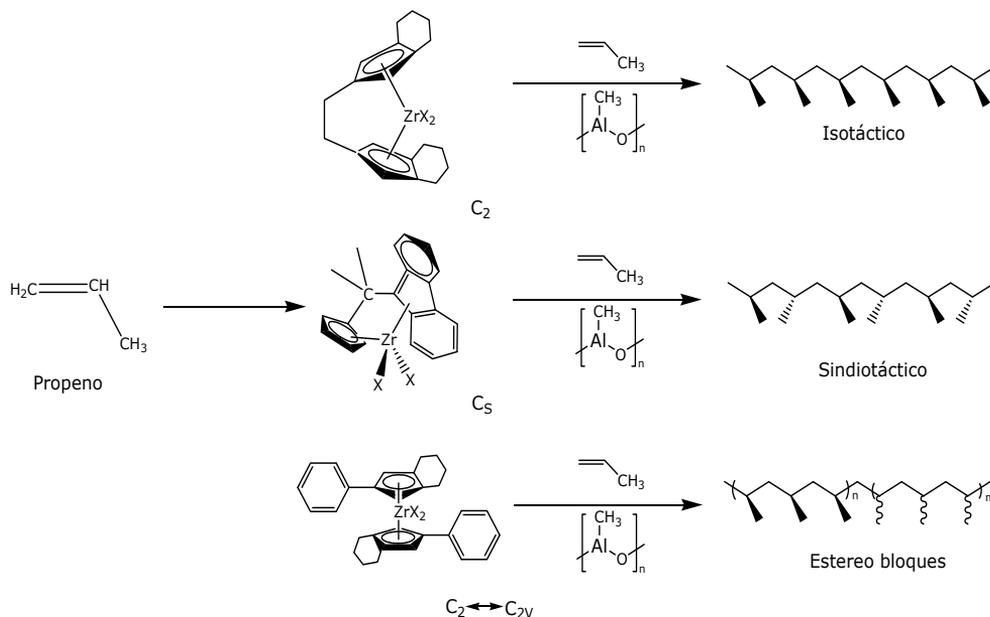


Figura 6.1 Estructura de los catalizadores metalocénicos asociados a la síntesis de cada tipo de PP.

Por otra parte, en la actualidad no sólo hay interés por la síntesis del iPP. Desde que Ewen y colaboradores⁹ sintetizaron por primera vez el polipropileno sindio-táctico (sPP) con catalizadores metalocénicos se comprendió que la estructura de este material, a diferencia del iPP, posee una muy baja cristalinidad, consecuentemente mayor ductilidad a temperatura ambiente y mayor absorción de energía frente al impacto. Este material ha resultado ser un tipo de polipropileno elastomérico que ha mejorado los problemas de fragilidad que presenta el iPP a bajas temperaturas.¹⁰ Además, antes de que se conocieran estas ventajas del sPP, el problema de la fragilidad del iPP se había solventado con la co-polimerización del PP con pequeñas ramificaciones cortas¹¹ (conocidos como los co-polímeros de PP de alto impacto). Debido a la importancia comercial de estos materiales (sPP y de co-polímeros de iPP) se estudia la mejora de propiedades de los nanocompuestos sintetizados por el método In Situ desarrollado en esta investigación.

Por otra parte, en este capítulo no sólo se presentarán los resultados de la adición de la nanocarga In Situ sobre la estéreo-regularidad del polipropileno, sino también se demuestran las bondades de utilizar este método In Situ frente al método convencional de mezclado en fundido. Adicionalmente, se

presenta una metodología de obtención de concentrado de carga que mejore la explotación comercial de los nanocompuestos obtenidos con el método propuesto.

6.2 PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1 Polimerización del Propeno y sus co-polímeros

A diferencia del proceso de polimerización del etileno, el proceso preliminar de limpieza del reactor contempló la adición de una disolución de TIBA 0.05M para garantizar que el reactor estuviese libre de impurezas, ya que la reacción de adición del propeno es más lenta que la del etileno y por ende más propensa a ser afectada por impurezas. El TIBA es un aluminoxano capaz de reaccionar rápidamente en presencia de humedad, al igual que el MAO, por lo que se usa con frecuencia para limpiar reactores de síntesis metalocénica.

Polimerización del homo-polímero de referencia (iPP): Al igual que en la polimerización de etileno descrita en el capítulo anterior, la polimerización del propeno iso-táctico (*iPP*) se llevó a cabo después de un proceso riguroso de limpieza del reactor. La temperatura de polimerización fue fijada en 20°C, una vez alcanzada, se transfirió al reactor una disolución 0.05M de TIBA en tolueno y se mantuvo en agitación en atmósfera de propeno durante 5 minutos a 600rpm.

En una segunda etapa, el reactor fue alimentado con 3.0×10^{-6} moles de un catalizador estéreo-específico ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$) en 100ml de tolueno y la cantidad de disolución de MAO adecuada para tener una relación Al/Zr igual a 1200. La reacción comenzó con la inyección de propeno a 5 bares y se mantuvo durante 1 hora.

La actividad catalítica fue detenida al hidrolizar el MAO con la adición de 100 ml de una mezcla de etanol y ácido clorhídrico al 10% en volumen. El polímero fue precipitado en 800 ml de agua y se mantuvo en agitación 12 horas. Finalmente fue filtrado y secado a 80°C en vacío durante otras 12 horas aproximadamente. Todos los materiales sintetizados fueron moldeados y preparados para el proceso de caracterización según explica el capítulo 3, apartado 3.3.

Polimerización de nanocompuestos de iPP con diferentes cantidades de arcilla: Siguiendo las mismas condiciones de polimerización

del homo-polímero, sin carga, se polimerizaron nanocompuestos de iPP con distintas cantidades de Sepiolita modificada bajo el tratamiento 2:1 (descrito en el capítulo 4, apartado 4.3.2). La arcilla se incorporó en la primera etapa de la polimerización junto a la disolución de TIBA. El proceso siguió las mismas condiciones de operación descritas para el homo-polímero iPP. Las muestras obtenidas se identificaron como **NO.25iPP_2:1**, **NO.5iPP_2:1**, **N1iPP_2:1**, **N1.5iPP_2:1** y **N2iPP_2:1** con 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 g. de arcilla alimentada al reactor, respectivamente.

Se obtuvo una segunda batería de ensayos, (polimerizadas con 2 g de Sepiolita inicial y a distintos tiempos de polimerización: 5, 10, 20, 30 y 40 min.) que fueron denominadas según el tiempo de reacción: **N2iPP_t5**, **N2iPP_t10**, **N2iPP_t20**, **N2iPP_t30** e **N2iPP_t40**. Estas muestras fueron obtenidas para determinar cómo varía el contenido de carga final y la estructura del polipropileno, variando este parámetro experimental.

Polimerización de co-polímeros de iPP y sus nanocompuestos: Los co-polímeros de **iPP** se han sintetizado de la misma manera que los co-polímeros de etileno, de esta forma se ha podido estudiar la influencia de la cantidad y del tipo de co-monómero y de la adición de la arcilla sobre las propiedades del nanocompuesto. Los materiales obtenidos se describen la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Composición de nanocompuestos de iPP polimerizados In Situ.

Nomenclatura	Co-monómero	Arcilla inicial (g)	Co-monómero [M]
N1CoH0.05iPP	Hexeno	1	0.05
N1CoH0.10iPP	Hexeno	1	0.10
N1CoH0.15iPP	Hexeno	1	0.15
NO.5CoH0.05iPP	Hexeno	0.5	0.05
N1.5CoH0.05PE	Hexeno	1.5	0.05
N1CoO0.10iPP	Octeno	1	0.10
N1CoD0.10iPP	Deceno	1	0.10

Todos los nanocompuestos fueron sintetizados con su respectivo co-polímero sin carga. Además, como puede observarse la cantidad de arcilla y co-monómero empleado en la polimerización del propeno son ligeramente menores a las usadas en el etileno debido, principalmente, a la diferencia de reactividad entre ellos.

Polimerización de polipropilenos con distintas estéreo-regularidades y sus nanocompuestos:

Además de la síntesis del polipropileno iso-táctico puro y sus nanocompuestos, se sintetizó un polipropileno sindiotáctico (*sPP*) y un co-polímero en bloque (*iPP-sPP*). En el primer caso se utilizó 3.0×10^{-6} moles de un catalizador estéreo-específico para la síntesis de este tipo de material ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$) y en el segundo, se hizo una mezcla física del catalizador iso y sindio-táctico. La mezcla de catalizadores conservó la cantidad de 3.0×10^{-6} moles de Zr totales en el reactor de polimerización. Las condiciones y el procedimiento de reacción se mantuvieron invariantes.

Ambos materiales (*sPP* y *iPP-sPP*) fueron polimerizados con distintas cantidades de arcilla para obtener sus correspondientes nanocompuestos. Las muestras obtenidas se denominaron: ***NO.5sPP***, ***N1sPP***, ***NO.5(iPP-sPP)*** y ***N1(iPP-sPP)***.

6.2.2 Polimerización de Nanocompuestos con co-monómeros polares

Este procedimiento experimental estuvo basado en la optimización de las interacciones entre la carga y la matriz de los nanocompuestos de PE e iPP obtenidos anteriormente, a través de la incorporación de un monómero polar. Para ello se utilizaron las mismas condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de los nanocompuestos ***N1PE_2:1*** y ***NO.5iPP_2:1***, con la incorporación adicional de una disolución de 7.4×10^{-3} M de 1-Undecenol (***R-OH***) y de ácido Undecenóico (***R-COOH***) en tolueno. Las muestras obtenidas fueron ***N1PE_R-OH***, ***N1PE_R-COOH***, ***NO.5iPP_R-OH*** y ***NO.5iPP_R-COOH***.

6.2.3 Obtención de un concentrado de carga a través del método In Situ

El procedimiento experimental que se siguió para obtener un "Masterbatch" o un concentrado de carga, respondió a la incorporación de una mayor cantidad de arcilla durante la polimerización.

En el caso del PE se han alimentado 10g de Sepiolita modificada bajo el tratamiento 2:1 a la reacción de polimerización. El producto obtenido tuvo, aproximadamente, un 25% de carga. Este concentrado fue diluido, posteriormente, en una matriz de PE comercial (Alcudia PE-C240-UV de Repsol) a un 3,5% de carga (para igualar la cantidad de Sepiolita final en el nanocompuesto ***N2PE_2:1*** obtenido In Situ) en un mezclador interno a 50rpm

durante 5 minutos y a 160°C. El master del PE se denominó: **Master_PE** (25% de carga) y el nanocompuesto obtenido de la dilución del master: **NPE_M** (3,5% carga).

El master de iPP fue polimerizado con 10g de arcilla modificada bajo el tratamiento 2:1 y a un tiempo de polimerización igual al del iPP homopolímero (1h), con la salvedad que se llevo a cabo en un volumen de reacción mayor (reactor de 5L). Este material fue denominado **Master_iPP** y obtuvo, aproximadamente, un 30% de carga final. Este concentrado fue diluido a tres concentraciones distintas (2.5%, 4.5% y 7.5%) en una matriz comercial de iPP (Moplen 501L de LyondellBasell) en un mezclador interno a 80rpm, 5min y 190°C. Las mezclas obtenidas fueron denominadas: **NiPPM_A**, **NiPPM_B** e **NiPPM_C** respectivamente.

6.2.4 Obtención de nanocompuestos comparativos obtenidos por dilución en fundido

Finalmente, para validar el método de polimerización In Situ, se han obtenido nanocompuestos de Sepiolita en matrices de PE y de iPP por el método tradicional de mezclado en fundido.

En ambos casos se ha utilizado una Sepiolita modificada comercialmente con silanos (GSC10) y una poliolefina con injertos de anhídrido maleico (el Fusabond EMB206D y el Polybond 3200) como agente compatibilizante para el PE y el PP respectivamente.

En el caso del PE se hizo una formulación con un 5% del total del peso correspondiente al agente compatibilizante, un 3.5% correspondiente a la Sepiolita y el resto a la matriz comercial (Alcudia PE-C240-UV). El mezclado fue realizado en un mezclador interno durante 5min, a 160°C y 50rpm. La muestra fue denominada: **NPE_F**

Para obtener los nanocompuestos en fundidos de iPP se utilizó un polipropileno comercial (Moplen 501L). Las formulaciones tuvieron distintas cantidades de carga, conservando en todos los casos 15% del compatibilizante en la formulación. Las muestras obtenidas tuvieron 4.5%, 10%, 17.5% y 26.5% de carga efectiva y fueron denominados: **NiPPF_A**, **NiPPF_B**, **NiPPF_C** e **NiPPF_D** respectivamente.

6.3 NANOCOMPUESTOS DE IPP HOMO-POLÍMERO

Como se mencionó anteriormente, el propeno es un gas que durante las reacciones de polimerización tiene una reactividad inferior a la del etileno, por este motivo cuando se polimerizan ambos monómeros en igualdad de condiciones experimentales (ver figura 6.2), se puede observar que el consumo del etileno es mucho más rápido en el tiempo que el consumo del propeno durante las reacciones, ya que éste se incorpora de una forma más lenta y coordinada, como consecuencia no sólo de su baja reactividad sino también por el tipo de catalizador que se emplea. La consecuencia más importante de esto es que la productividad de esta reacción suele ser baja por el menor consumo de gas, con lo cual al aplicar nuestra tecnología de obtención de nanocompuestos In Situ en el PP, la cantidad de carga final será mayor en comparación con los nanocompuestos de PE. Basado en esto, se ha trabajado en la síntesis de nanocompuestos de iPP con cantidades iniciales bajas de Sepiolita.

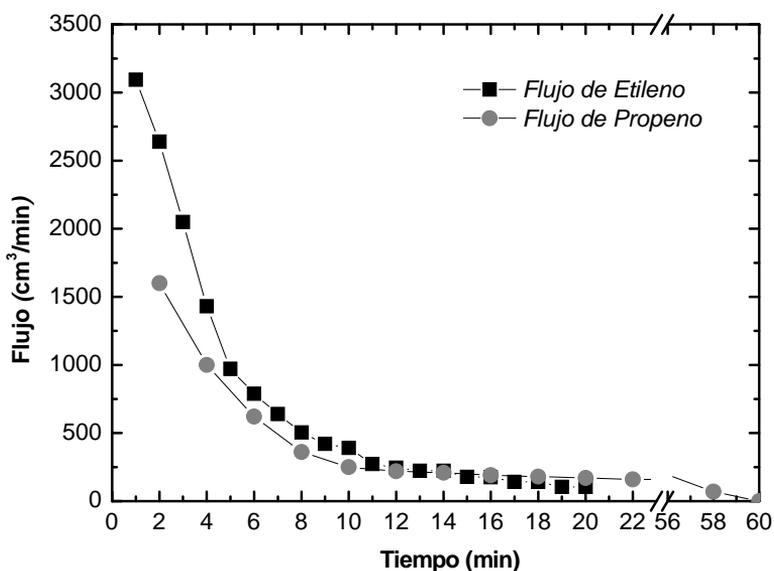


Figura 6.2 Velocidad de consumo del monómero en función del tiempo para la polimerización del etileno y del propeno.

En la tabla 6.2 se puede observar como, bajo las condiciones experimentales elegidas para la síntesis del iPP, las productividades son muy inferiores a las obtenidas en el caso del PE, es decir, se ha utilizado más cantidad de catalizador, más tiempo de reacción y más presión del gas para obtener, incluso, menos cantidad de material sintetizado, todo ello porque con estas condiciones experimentales, a baja temperatura y velocidad de

reacción, se garantiza que no se promuevan distorsiones en la conformación de los enlaces de los ligandos de los catalizadores estéreo-específicos homogéneos o soportados (como en el caso de la síntesis de nanocompuestos), ya que estas distorsiones inhiben la capacidad estéreo-reguladora del catalizador, reduciendo la tacticidad del polímero formado¹².

Además, este sistema de polimerización del iPP es más sensible a la presencia de impurezas y a los heteroátomos presentes en la reacción, es por eso que, en general, la productividad decrece con la presencia de la arcilla.

Tabla 6.2 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos de iPP obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita.

Muestra ^u	T _r (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
<i>iPP</i>	147.9	102.4	115.0	80.2	-	5.62x10 ³ ± 2x10 ²
<i>NO.25iPP_2:1</i>	148.1	103.9	117.3	84.7	0.5 ± 0.2	5.79x10 ³ ± 1x10 ²
<i>NO.5iPP_2:1</i>	148.8	104.6	118.5	86.2	1.1 ± 0.2	5.32x10 ³ ± 2x10 ²
<i>N1iPP_2:1</i>	149.3	105.6	121.0	88.4	1.6 ± 0.2	4.93x10 ³ ± 2x10 ²
<i>N1.5iPP_2:1</i>	151.4	107.9	117.7	89.9	3.0 ± 0.2	4.75x10 ³ ± 2x10 ²
<i>N2iPP_2:1</i>	153.6	107.8	110.5	86.7	4.2 ± 0.2	4.16x10 ³ ± 2x10 ²

^uNomenclatura: Para NO.5iPP_2:1; N(Nanocompuesto), 0.5 (Gramos de arcilla añadidos en el reactor), iPP (Corresponde a la matriz), 2:1 (Correspondiente al tratamiento de la arcilla, proporción en peso Arcilla: disolución de MAO, ver capítulo 4).

Es importante puntualizar, antes de describir las propiedades térmicas de los nanocompuestos sintetizados, que los PP metalocénicos poseen temperaturas de fusión de entre 6-8°C inferiores que las temperaturas de fusión de un PP comercial de tipo Z-N, debido a la diferente arquitectura molecular de estas resinas. Mientras que el PP convencional Z-N está compuesto por dos tipos de cadenas moleculares, unas de elevada estéreo-regularidad y otras de elevada a-tacticidad, los PP metalocénicos poseen cadenas moleculares únicas, en las que se distribuyen homogéneamente los estéreo-errores.¹³ Como consecuencia de esta diferencia, durante la cristalización, el PP convencional puede expulsar las cadenas a-tácticas del frente de crecimiento, creando una lamela que está relativamente libre de defectos, debido a la elevada estéreo-regularidad de las cadenas que están cristalizando en la interfase.¹⁴ En cambio, el PP metalocénico posee los estéreo-errores distribuidos homogéneamente en la cadena y por ello son incluidos en la lamela creciente, esto lleva a unas lamelas de menos espesor por lo que son menos estables y por tanto requieren menos energía para fundir, es decir, funden a temperaturas inferiores. Estas bajas temperaturas de fusión no implican que los PP metalocénicos tengan menos PM o menores

prestaciones mecánicas, ya que poseen índices de iso-tacticidad muy superiores a los PP convencionales, con la salvedad de que sus estéreo-defectos están distribuidos homogéneamente en sus cadenas, lo cual disminuye sus temperaturas de fusión y a su vez hace que posean tiempos de ciclo de moldeo más cortos.

Una vez comprendido el por qué de las bajas temperaturas de fusión de los PP sintetizados, se puede observar en la tabla 6.2 que, en el caso de los nanocompuestos, conforme aumenta la cantidad de nanocarga en el material hay un aumento en las temperaturas de cristalización y fusión del material sintetizado, además de un aumento progresivo de la cristalinidad. Esto es una señal inequívoca de una efectiva acción nucleante de las nanopartículas sobre la matriz. En la figura 6.3 (a) se observa como las endotermas de fusión se desplazan a mayores temperaturas, como señal del engrosamiento de los cristales formados; además, éste efecto va acompañado de un aumento del área bajo la curva porque las secciones cristalinas también han crecido en número cuando se va incorporando mayor cantidad de Sepiolita en el medio de reacción. Sin embargo, al igual que en el PE, hay un porcentaje de carga por encima del cual este efecto se atenúa como consecuencia de la pérdida de productividad y del impedimento estérico que trae el aumento de la concentración de las nanopartículas en el medio de reacción. Esto se refleja en el nanocompuesto N2iPP_2:1, donde se observa una pequeña caída de la cristalinidad y de la entalpía de fusión frente a su análogo N1.5iPP_2:1.

En cuanto a los aumentos en la cristalinidad de los iPP con bajas concentraciones de arcilla, se debe precisar que no sólo son producto de la presencia de la Sepiolita en el medio, sino también de la facilidad que ésta tiene de nuclear una matriz altamente jerarquizada por el proceso propio de polimerización con la que fue obtenida, ya que se conoce que las nanopartículas son capaces de nuclear con mayor efectividad a una matriz de PP que posea menos estéreo-defectos que le impida a sus cadenas formar parte del cristal.^{15,16} Además, no se debe perder de vista que haber inmovilizado el sistema catalizador sobre la superficie de una nanopartícula, en este caso la Sepiolita, ha promovido la síntesis de mayor cantidad de secciones iso-tácticas,^{17,18} por lo que la Sepiolita tiene doble papel en los nanocompuestos de iPP, aumentar su estéreo regularidad durante la síntesis y nuclear su estructura durante el moldeo.

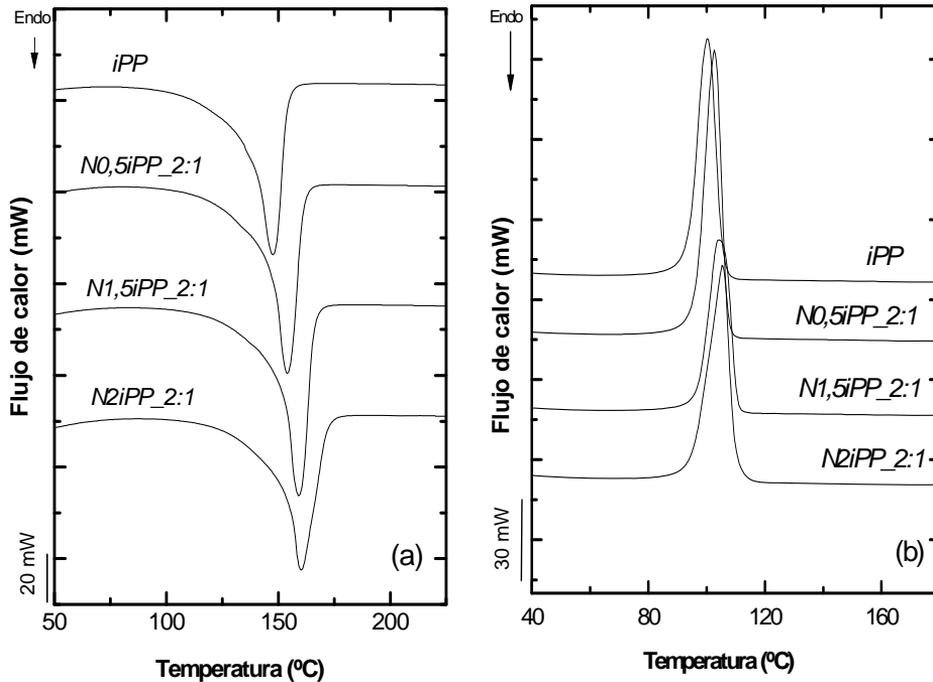


Figura 6.3 Termogramas de DSC para la (a) fusión y la (b) cristalización de los nanocompuestos de iPP obtenidos con diferentes cantidades de Sepiolita inicial.

Estos efectos de la Sepiolita sobre la estructura del nanocompuesto se pueden observar en los resultados de GPC y ^{13}C -RMN de las muestras iPP y N1.5iPP_2:1 mostrados en la figura 6.4. Al igual que en el caso de los nanocompuestos de PE, el polipropileno sintetizado con 3% de nanocarga final (N1.5iPP_2:1) presenta un aumento de peso molecular en número y en peso en comparación con su análogo sin carga (iPP). Esto demuestra, una vez más, el efecto que tiene la presencia de las nanopartículas en el medio de reacción sobre las reacciones de propagación y crecimiento de las cadenas hidrocarbonadas durante la síntesis de nanocompuestos o de homo-polímeros cuyos catalizadores han sido soportados en partículas nanométricas, sin que sea condicionado por el monómero de partida.^{16,19,20} Sin embargo, el aumento de peso molecular no es tan significativo en este caso como lo fue en los nanocompuestos de PE. Esto confirma que las condiciones elegidas (baja temperatura junto al catalizador metalocénico estereoespecífico utilizado) propician una reacción lenta y coordinada que en sí misma (sin la presencia de arcilla), promueve la formación de un material con un 91.7% de isotacticidad y una polidispersidad igual a 2, es decir, una catálisis homogénea ideal de un solo sitio activo.

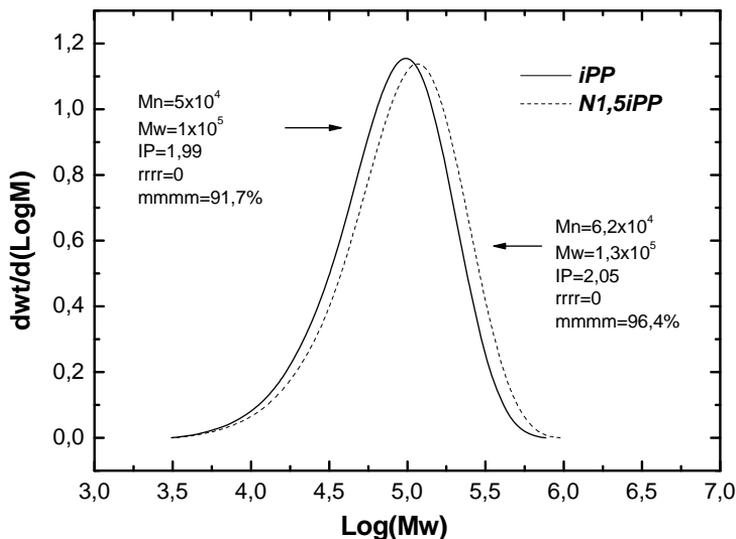


Figura 6.4 Curvas de GPC para las muestras iPP y N1.5iPP_2:1 y datos de caracterización estructural de ^{13}C -RMN.

Aunque se podría pensar que la presencia de la arcilla en la síntesis de nanocompuestos de iPP pudiese representar un impedimento estérico para la rotación y la inserción controlada del monómero en la cadena creciente, a bajas concentraciones de carga no se ve afectada la actividad coordinada del catalizador y por el contrario aumenta, hasta llegar a un 96%, la estéreo-regularidad del iPP sintetizado. Esto es debido a la estabilidad que aporta la inmovilización del catalizador en una partícula sólida.¹⁵

Estos efectos se resumen puntualizando que con un 3% de carga efectiva se ha logrado aumentar el peso molecular, la iso-tácticidad y la cristalinidad del material nanocompuesto frente a su homólogo sin carga, porque al lograr reducir los defectos estructurales se ha promovido que mayor parte de las cadenas se incorporen a las secciones cristalinas. Además, el aumento en las áreas bajo las endotermas y exotermas de los ensayos de DSC de las figuras 6.3(a) y (b), a bajas concentraciones de arcilla, son consecuencia, también, de que a bajas velocidades de reacción puede atenuarse el efecto del aumento de peso molecular por la presencia de las nanopartículas; de esta manera el material puede reorganizarse y cristalizar mejor. La alta regularidad y cristalinidad de estos materiales se pudo demostrar al encontrar esferulitas en microfotografías de TEM, tanto para el nanocompuesto (N1.5iPP_2:1) como el material puro (iPP) (Ver figura 6.5).

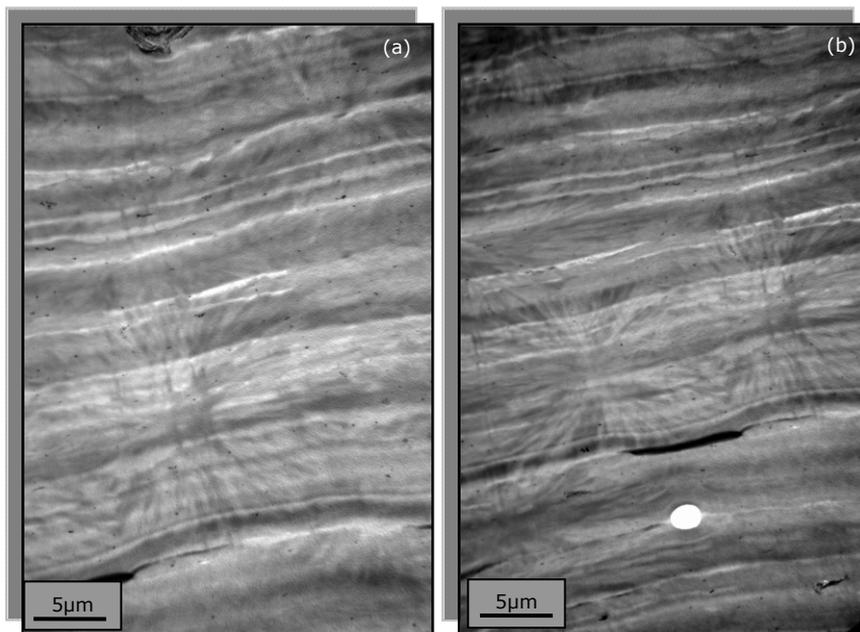


Figura 6.5 Esferulitas obtenidas por microfotografías de TEM para (a)N1.5iPP_2:1 y (b)iPP.

El procedimiento de síntesis no sólo ha demostrado una alta jerarquización de la estructura sintetizada sino también ha mostrado una excelente dispersión y distribución de la nanocarga en la matriz polimérica (ver figura 6.6). Por el proceso posterior de moldeo, no orientado, con el que se fabricaron las probetas se pueden observar, también, fibras de la Sepiolita dispersa tanto en la sección transversal como longitudinal en las microfotografías de TEM mostradas en la figura 6.6. Además, los polvos de polimerización obtenidos demuestran una morfología macroestructural en forma de hilos, como consecuencia del fenómeno de replicación que se ha explicado en el capítulo anterior y como evidencia de que el polímero crece a partir de la superficie de la carga fibrilar.^{17,21,22}

La alta jerarquización de la estructura del PP sintetizado también se demuestra en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos (ver figura 6.7 (a) y (b)). Sólo los PP de uso ingenieril que se comercializan tienen módulos cercanos a los 1600 MPa mientras que aquellos de uso general no alcanzan los 1400 MPa por ser obtenidos bajo una catálisis poco estereoespecífica que conlleva a materiales de menores prestaciones mecánicas. Sin embargo, el material de partida de nuestro estudio (homo-polímero sin carga)

tiene un módulo por encima de los 1700 MPa, consecuencia directa, como se ha mencionado antes, del tipo de catalizador y de las condiciones experimentales de síntesis. Con la presencia de la carga hay un aumento progresivo del módulo de Young por la rigidización que promueve el refuerzo y el efecto nucleante que tienen las nanopartículas sobre la matriz sintetizada. Evidentemente esta rigidización ha producido la pérdida de la ductilidad del material.

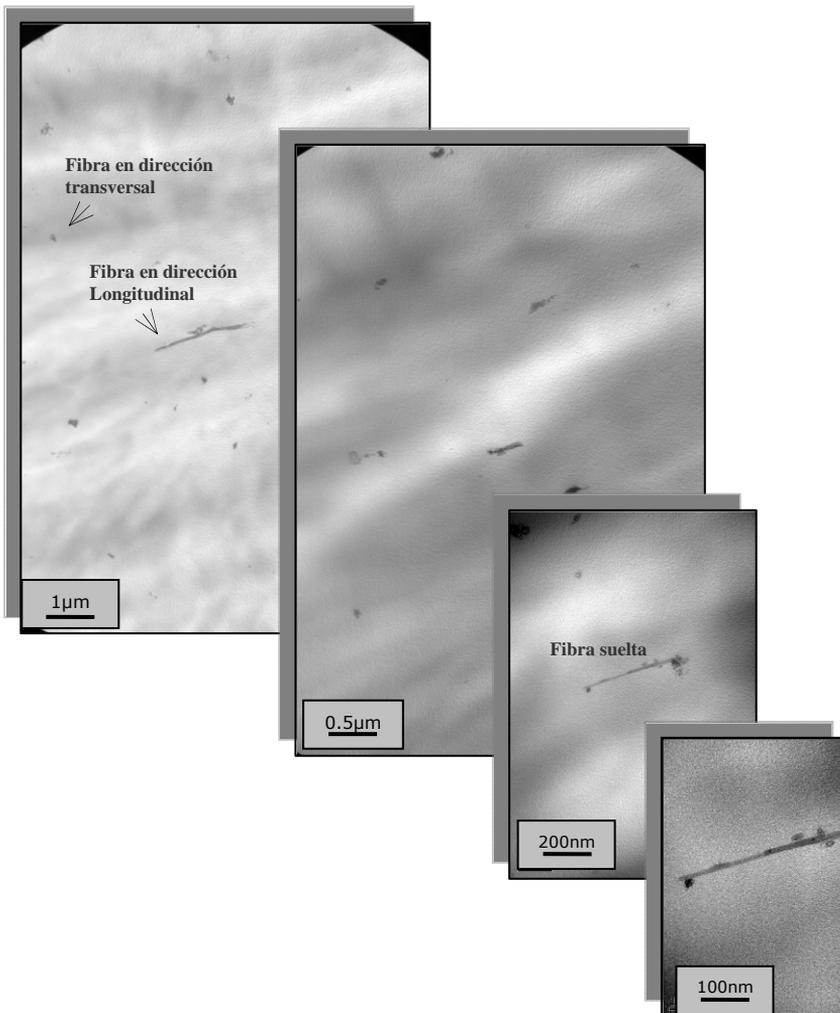


Figura 6.6 Microfotografías de TEM a distintas escalas para la muestra N1.5iPP_2:1

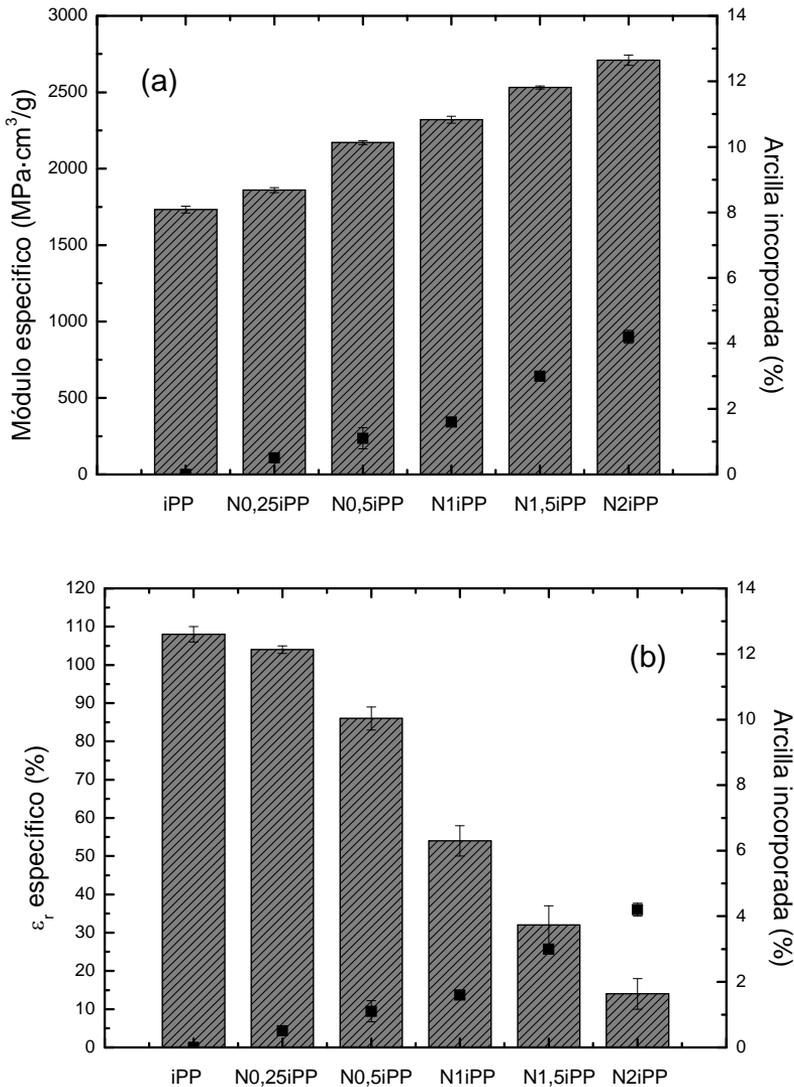


Figura 6.7 (a) Valores de módulo específico y **(b)** Porcentaje de elongación a la ruptura específica para nanocompuestos de iPP sintetizados con distintos tratamientos sobre la carga.

En los sucesivos intentos por sintetizar nanocompuestos de iPP con mayor cantidad de nanocarga se ha aumentado la cantidad de Sepiolita alimentada en el reactor. Estos nuevos materiales presentaron, como se esperaba, una productividad muy baja como consecuencia del aumento de la densidad de los grupos -OH y de la baja reactividad de esta reacción. Esto trajo como consecuencia inmediata, el aumento exponencial de la cantidad de carga en estos materiales, con la agravante adicional de que la matriz sintetizada tuvo una conformación totalmente atáctica. Con lo cual, cuando se alimentó con más de 2g de Sepiolita a la reacción, el material que se obtuvo fue imposible

de caracterizar por su poca estabilidad en el fundido (baja temperatura de fusión y alta fluidez, comportamiento propio de un aPP) y por formar una especie de aglomerado de carga que no era estable en la matriz sintetizada. Este comportamiento se desvía completamente del comportamiento que presentó la síntesis del nanocompuesto de PE con grandes cantidades de arcilla inicial, donde, si bien hubo una pérdida importante de productividad, hubo un aumento substancial de los pesos moleculares y un estrechamiento de la distribución de éstos, que condujo a la síntesis de materiales de poca fluidez.

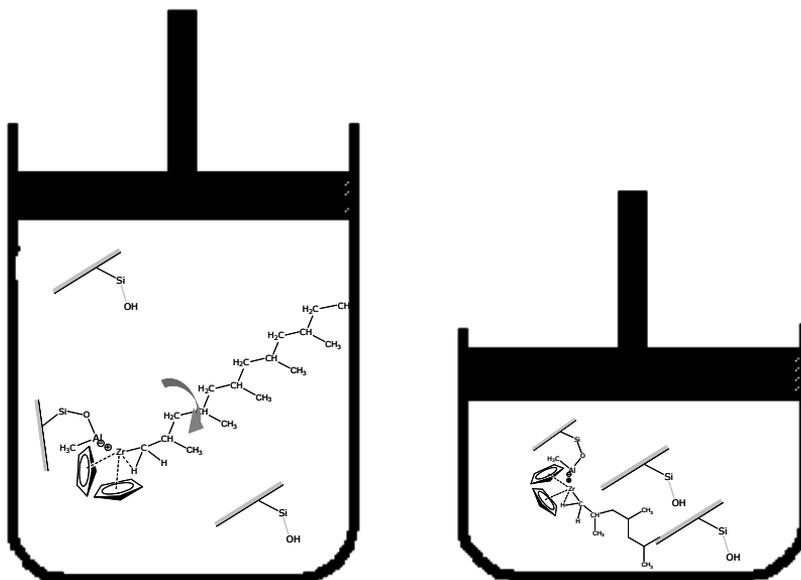


Figura 6.8 Esquema que representa el efecto de la saturación de la cantidad de arcilla en el medio de polimerización sobre las propiedades de los PP sintetizados.

Este comportamiento puede ser consecuencia de que al aumentar la cantidad de Sepiolita en el medio, el volumen de reacción no es suficiente para que se activen los mecanismos de rotación e inserción coordinada del propeno, porque estas nanopartículas podrían representar un impedimento estérico para la reacción. La idea se describe a grosso modo en la figura 6.8; si se utilizan dos reactores de distinta capacidad con la misma cantidad de reactivos, aquel que tenga mayor volumen de disolución donde pueda saturarse el monómero adecuadamente para desarrollar las etapas de la poliadición, será quien pueda sintetizar materiales que aprovechen la coordinación del catalizador heterogéneo utilizado.

Finalmente, de los ensayos realizados se puede concluir que para obtener nanocompuestos de iPP que conserven o maximicen su estructura iso-táctica

bajo estas condiciones de polimerización en disolución, y que además demuestren un comportamiento lineal entre la cantidad de carga que se alimenta al reactor y la cantidad final de carga efectiva (ver figura 6.9), se debe trabajar por debajo de una concentración de 5g/L de Sepiolita. Esto garantiza un volumen de disolvente adecuado para que se encuentre el catalizador disuelto en él con la carga en suspensión, sin que esta última represente un impedimento estérico en la reacción de coordinación.

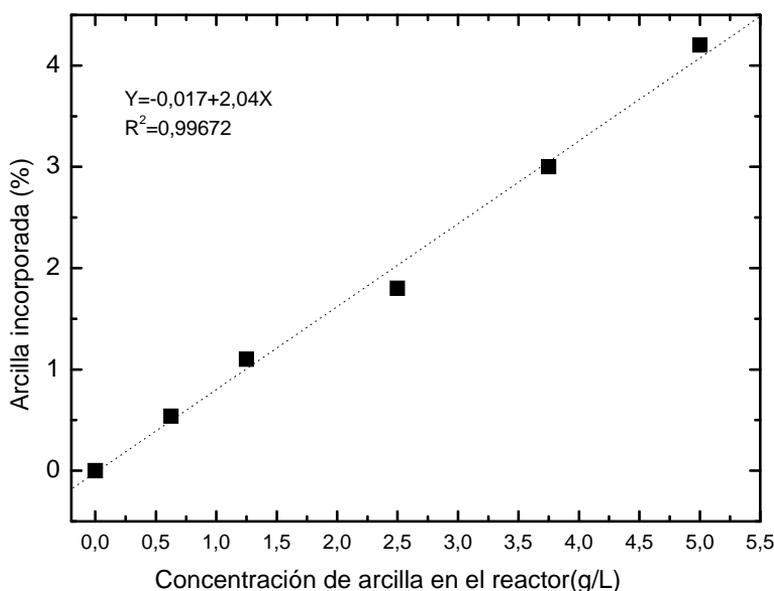


Figura 6.9 Relación entre la concentración de arcilla añadida al reactor y cantidad de carga final obtenida en el nanocompuesto.

6.3.1 Influencia del tiempo de polimerización en el porcentaje de arcilla final en los nanocompuestos de iPP

Una manera de lograr nanocompuestos de iPP con mayor cantidad de carga sin afectar la estéreo-especificidad de la matriz, es controlar la productividad de la reacción a través del tiempo. Li y colaboradores²³ destacan en sus trabajos de polimerización In Situ de PE/Paligroskita que una manera sencilla de controlar la cantidad de carga en el nanocompuesto final es ajustar los tiempos de polimerización mientras que se mantienen invariantes los demás parámetros experimentales. Es decir, tomar muestras de una misma reacción cada cierto tiempo. Evidentemente, mientras más bajos sean los tiempos de polimerización la muestra tendrá una concentración mayor de carga, porque se ha limitado su productividad a una baja conversión del polímero.

Por otra parte, tal como se discutió en capítulo anterior, las propiedades de los nanocompuestos dependen de todas las variables experimentales a las que son sometidos durante su síntesis, por lo que dos materiales con igual cantidad de carga final no necesariamente tienen el mismo comportamiento. Como ya se ha visto, obtener nanocompuestos de iPP con más del 4.2% de arcilla utilizando el método descrito en el apartado anterior, conduce a materiales con poca estabilidad estructural y baja estéreo-regularidad que no pudieron ser caracterizados, sin embargo, polimerizando a diferentes tiempos se pudieron obtener muestras con altos porcentajes de carga en una estructura polimérica más estable. En la tabla 6.3 se presenta las propiedades térmicas y estructurales de estos materiales.

Es oportuno recordar que no sólo el impedimento estérico que representan las altas concentraciones de carga, en el medio de reacción, afectan la polimerización del iPP. Se debe tomar en cuenta, siempre que se diseñe un procedimiento In Situ, que el aumento de la arcilla en el medio de reacción también trae consigo un aumento de los centros activos disponibles para polimerizar, ya que al haber más arcilla también hay más cantidad de MAO para activar el catalizador. Este aumento de la energía de activación del catalizador crea más sitios activos, que en el caso del iPP promueve la pérdida del mecanismo de coordinación de los mismos y en el caso del PE aumenta considerablemente el peso molecular del polímero sintetizado, sin considerar la consecuente liberación de energía de la reacción porque, como se sabe, son procesos muy exotérmicos.

Tabla 6.3 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos de iPP obtenidos a partir de 2g de arcilla polimerizados a diferentes tiempos.

Muestra	T _r (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
N2iPP_t5	149.5	105.2	99.4	71.0	16.8 ± 0.9	8.21x10 ² ± 4x10
N2iPP_t10	149.1	105.2	99.8	75.4	11.5 ± 0.2	1.12x10 ³ ± 9x10
N2iPP_t20	150.5	106.3	99.7	79.7	7.1 ± 0.5	1.75x10 ³ ± 2x10 ²
N2iPP_t30	151.2	106.4	101.4	80.7	5.3 ± 0.8	2.21x10 ³ ± 4x10 ²
N2iPP_t40	152.8	106.9	104.1	83.2	4.5 ± 0.2	3.05x10 ³ ± 2x10 ²
N2iPP_t60 = N2iPP_2:1	153.6	106.8	110.5	86.7	4.2 ± 0.4	3.16x10 ³ ± 1x10 ²

Retomando los resultados expuestos en la tabla 6.3, se puede observar el consecuente aumento de la productividad cuando se aumentan los tiempos de polimerización. La primera consecuencia de esta metodología es que a tiempos muy cortos se obtuvo muy poca cantidad de material, lo que no permitió en todos los casos obtener probetas de tipo Halterio para caracterizar

sus propiedades mecánicas. En la figura 6.10 (a) y (b) se observa la clara relación que existe entre la cantidad de material que se sintetiza y la cantidad de carga final que se alcanzan con el tiempo de polimerización en los nanocompuestos.

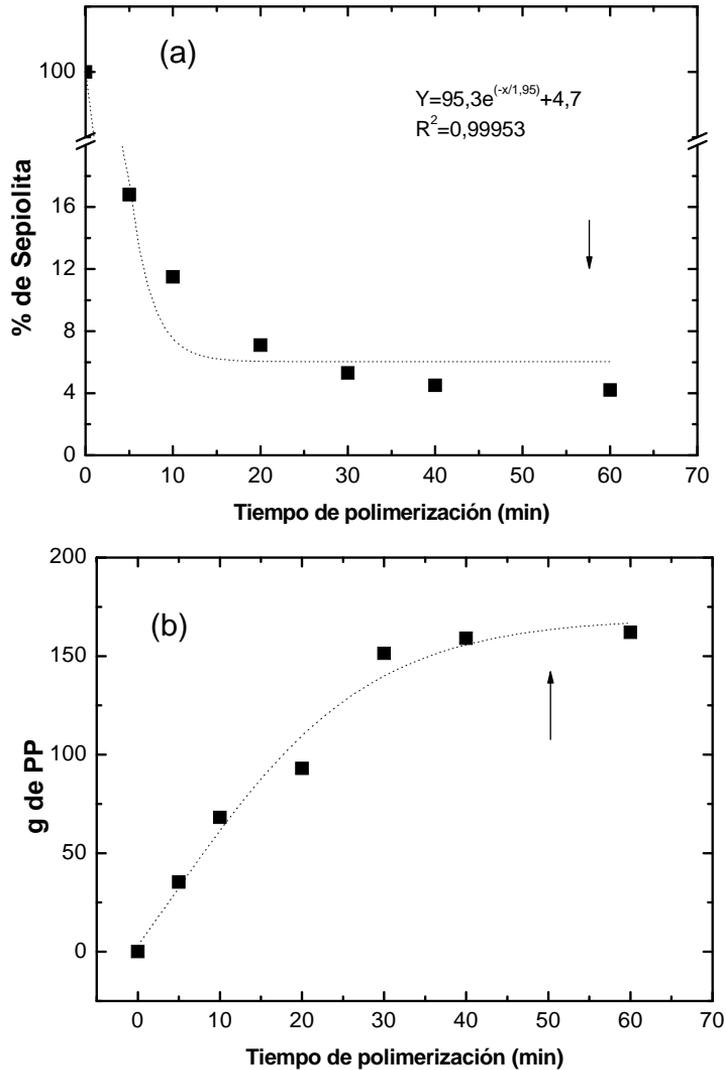


Figura 6.10 Relación entre (a) el porcentaje de carga final en el nanocompuesto y (b) gramos de iPP producidos y el tiempo de polimerización.

Además, en las figura 6.10 (a) y (b) se observa que hay un tiempo de polimerización en el cual se estabiliza la cantidad de polímero sintetizado, es decir, por un proceso propio de desactivación o consumo de los catalizadores, a tiempo mayores que éste no se puede diluir más la carga porque se ha detenido el proceso de síntesis. Esto demuestra que bajo estas condiciones

experimentales específicas no se pueden obtener nanocompuestos con menos de 4,2% de carga, al menos que se manipule cualquier variable experimental (T, P, [Zr], etc.) que esté asociada al aumento de la productividad, pero teniendo en cuenta que, en ese caso, el peso molecular del polímero final podría también sufrir alguna variación importante. Finalmente, todo esto demuestra que todos los procesos de síntesis de nanocompuesto tienen que diseñarse teniendo en cuenta cómo cada variable experimental condiciona las propiedades del nanocompuesto final.

Ahora bien, es de esperar que estos materiales, que han sido sintetizados bajo condiciones idénticas, sobre todo bajo la misma concentración de arcilla y de centros activos para la polimerización, tengan la misma microestructura porque el tiempo de polimerización sólo condiciona la cantidad de material producido. Esto queda demostrado cuando al medir los índices de isotacticidad (con medidas de FTIR bajo el protocolo explicado en el capítulo 3, apartado 3.4.2), éstos se mantienen invariantes (entre 96 y 97%), es decir, todo lo que se produce tiene la misma conformación estructural, sin que eso dependa de la cantidad de material sintetizado.

Adicionalmente, para estudiar con mayor profundidad la microestructura de estos materiales, se aplicó a las muestras un recocido controlado a través de un ensayo de SSA. Los resultados, que se reflejan en las endotermas de la figura 6.11, revelan que todos los materiales, independientemente del tiempo de polimerización, tienen las mismas secciones cristalinas. Estas secciones necesitan mayor temperatura de fusión conforme se aumenta la cantidad de material sintetizado como consecuencia, a su vez, del aumento de las poblaciones cristalinas y de los aumentos de los espesores lamelares que trae consigo el aumento del peso molecular con los tiempos de polimerización. Esto también se refleja en los datos de la tabla 6.3.

Finalmente, en cuanto a las propiedades mecánicas de estos materiales, se encontró que el nanocompuesto con 7% de carga (N2IPP_t20) alcanzó un Módulo en tracción máximo de 2850MPa, con una fractura totalmente frágil. Estos materiales tienen aplicaciones muy específicas y no llegan a ser útiles para procesos de inyección por los problemas de contracción en el molde que trae su elevada cristalinidad. Es por este motivo, al igual que en el estudio de los nanocompuestos de PE, que se estudian otras variables experimentales (ej. adición de co-monómeros, etc.) para obtener nanocompuestos más dúctiles y así ampliar las posibilidades de uso de estos nanocompuestos de PP.

Finalmente, los materiales con mayor cantidad de carga que no pudieron ser caracterizados mecánicamente por la falta de material sintetizado, han sido útiles para desarrollar la idea de un concentrado de carga que pueda ser posteriormente disuelto en una matriz comercial de PP. Esto puede ser posible porque se conoce que sobre la superficie de la Sepiolita ha crecido un material con una estabilidad térmica y estructural suficiente para que sea compatible con un iPP iso-táctico homo-polímero en un proceso posterior de dilución. Esta idea se desarrollará en profundidad en el apartado 6.7 de este capítulo.

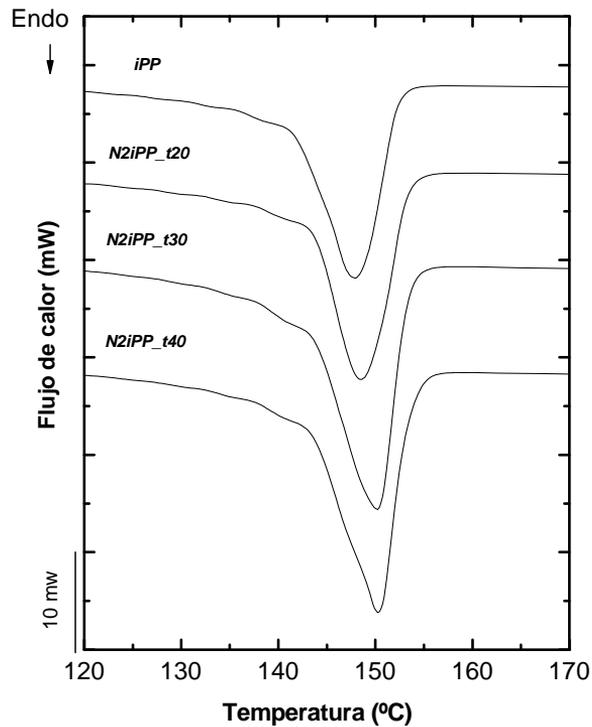


Figura 6.11 Curvas de SSA para las muestras de N2iPP obtenidos durante distintos tiempos de polimerización.

6.4 NANOCOMPUESTOS DE CO-POLÍMEROS DE iPP

Como ya se ha mencionado, los polipropilenos iso-tácticos con alta estéreo-regularidad y altos porcentajes de cristalinidad no son útiles para todas las aplicaciones en las que se requiere usar PP, sobre todo en aquellas que someten a la pieza a grandes esfuerzos a bajas temperaturas o que requieran translucidez, ya que son materiales muy rígidos y muy opacos por su alta cristalinidad.

Por este motivo muchos investigadores se han centrado en la producción de co-polímeros de PP con injertos de olefinas de pequeño tamaño, con el interés de que éstos tengan mejor resistencia al impacto por el desplazamiento a más bajas temperaturas de su transición vítrea, sin que por ello se pierda la resistencia mecánica y la capacidad de cristalización del iPP homo-polímero de su estructura, que sólo puede conseguirse manteniendo una alta proporción de secciones iso-tácticas en el co-polímero.

Siguiendo el objetivo de mejorar la resistencia al impacto del iPP, es oportuno mencionar que ampliar la distribución de pesos moleculares no aporta en la estructura del polipropileno los mismos beneficios que en la del PE, porque supone que el mecanismo de polimerización ha perdido su regularidad y ha injertado secuencias de propeno con distinta tácticidad, lo que finalmente se traduce en polímeros con baja estabilidad térmica y mecánica.

Hasta ahora, el estudio de la optimización de la síntesis de co-polímeros de PP se ha basado en la inmovilización de los catalizadores metalocénicos porque se ha demostrado que es la mejor vía para controlar la morfología del polímero y a su vez la actividad del catalizador. Sin embargo, utilizar una carga como soporte del metaloceno en la co-polimerización del PP no ha sido suficientemente estudiado. De los resultados presentados hasta ahora, en este trabajo de investigación, se conoce que a bajas concentraciones de carga (<4%) el proceso de polimerización In Situ del iPP homo-polímero mejora sus secuencias iso-tácticas y en el caso de la co-polimerización del etileno con α -olefinas, que las ramificaciones se han injertado de una forma más ordenada, creando una distribución más homogénea de pesos moleculares y de secciones cristalinas. Esto permite considerar que puede existir una sinergia por la suma de estos dos efectos sobre las propiedades de los nanocompuestos de co-polímeros de iPP.

Para hacer este estudio, al igual que en el caso de los co-polímeros de PE se sintetizaron co-polímeros de iPP con 1-olefinas de distinta longitud (hexeno, octeno y deceno). Adicionalmente estos co-polímeros fueron polimerizados en presencia de la arcilla para la obtención de sus nanocompuestos. Las propiedades de estos materiales se presentan en la tabla 6.4.

Tabla 6.4 Propiedades térmicas y estructurales de los co-polímeros de iPP y sus nanocompuestos.

Muestra	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	ρ (g/cm ³)	Productividad	M _v ^v (g/mol)	MFI ^w	mmmm ^x (%)	% molar co- monómero ^y
iPP	147.9	102.4	115.0	80.2	-	0.944 ± 0.046	5.6x10 ³ ± 2x10 ²	1x10 ⁵	9	91.7	-
CoHO.05iPP	141.0	100.6	112.4	68.7	-	0.858 ± 0.012	5.8x10 ³ ± 1x10 ²	2.4x10 ⁴	16	76.3	2.79
CoHO.10iPP	136.7	97.7	107.0	65.7	-	0.815 ± 0.087	6.4x10 ³ ± 1x10 ²	2.1x10 ⁴	18	70.1	3.24
CoHO.15iPP	132.0	89.7	99.5	60.8	-	0.789 ± 0.124	6.2x10 ³ ± 3x10 ²	1.7x10 ⁴	23	66.4	6.28
CoOO.10iPP	139.1	94.6	106.0	66.1	-	0.824 ± 0.049	4.2x10 ³ ± 2x10 ²	1.8x10 ⁴	21	65.1	3.45
CoDO.10iPP	137.2	97.9	106.2	60.6	-	0.831 ± 0.125	4.6x10 ³ ± 2x10 ²	1.4x10 ⁴	25	62.1	3.95
N1CoHO.05iPP	143.1	101.2	107.4	70.2	3.75 ± 0.01	0.895 ± 0.124	4.2x10 ³ ± 2x10 ²	2.8x10 ⁴	10	80.1	4.51
N1CoHO.10iPP	138.3	98.1	109.0	67.1	3.10 ± 0.21	0.834 ± 0.042	5.1x10 ³ ± 1x10 ²	2.4x10 ⁴	12	75.9	5.12
N1CoHO.15iPP	132.8	89.9	109.9	61.4	3.45 ± 0.75	0.812 ± 0.198	5.2x10 ³ ± 1x10 ²	1.9x10 ⁴	15	70.8	6.09
NO.5CoHO.10iPP	139.2	101.9	112.4	66.4	2.93 ± 0.29	0.821 ± 0.046	5.7x10 ³ ± 2x10 ²	2.2x10 ⁴	16	72.3	4.75
N1.5CoHO.10iPP	142.1	100.4	113.2	68.9	5.02 ± 0.82	0.922 ± 0.046	4.9x10 ³ ± 1x10 ²	2.7x10 ⁴	11	79.8	7.48
N1CoOO.10iPP	141.8	95.1	105.8	68.5	3.84 ± 0.63	0.856 ± 0.034	4.2x10 ³ ± 2x10 ²	2.1x10 ⁴	15	72.4	6.91
N1CoDO.10iPP	140.0	98.9	102.9	65.8	4.10 ± 0.12	0.862 ± 0.046	4.1x10 ³ ± 3x10 ²	1.9x10 ⁴	18	68.9	6.75

^v Peso molecular viscosimétrico.

^w Índice de fluidez medido a 190°C con 2.16Kg.

^x Secuencia iso-tácticas medidas por FTIR.

^y Cantidad de co-monómero iniertado, medido por FTIR.

Los co-polímeros de iPP que fueron sintetizados tienen una dependencia muy parecida entre las condiciones experimentales, su estructura y sus propiedades finales, a la de los co-polímeros de PE antes sintetizados. De esta manera siempre que se añade una α -olefina en el medio de polimerización, ésta actúa como un agente de transferencia y terminación que interrumpe el proceso de propagación de la cadena creciente. Esto trae como consecuencia una caída del PM, de la cristalinidad y de las temperaturas de fusión y con ello una mejora importante de la fluidez, (Ver tabla 6.4) que favorece su procesado.

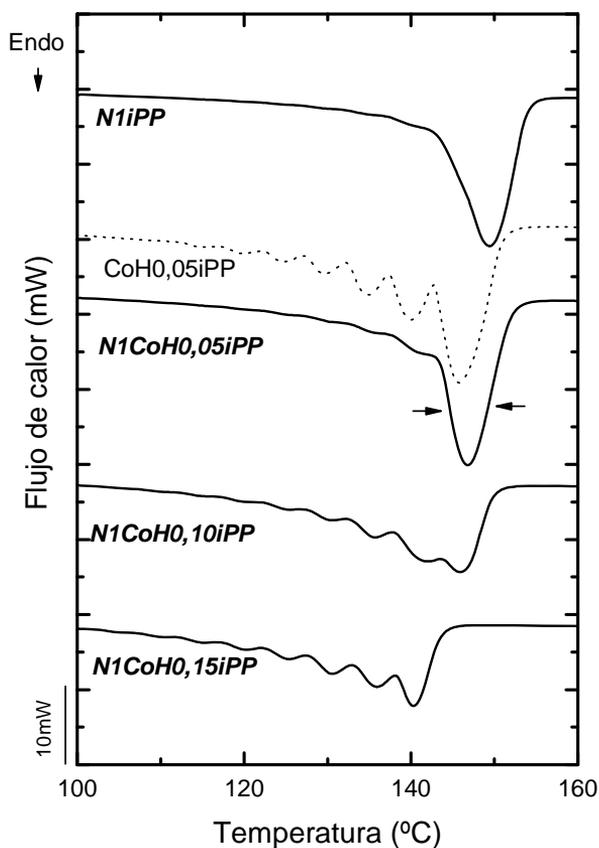
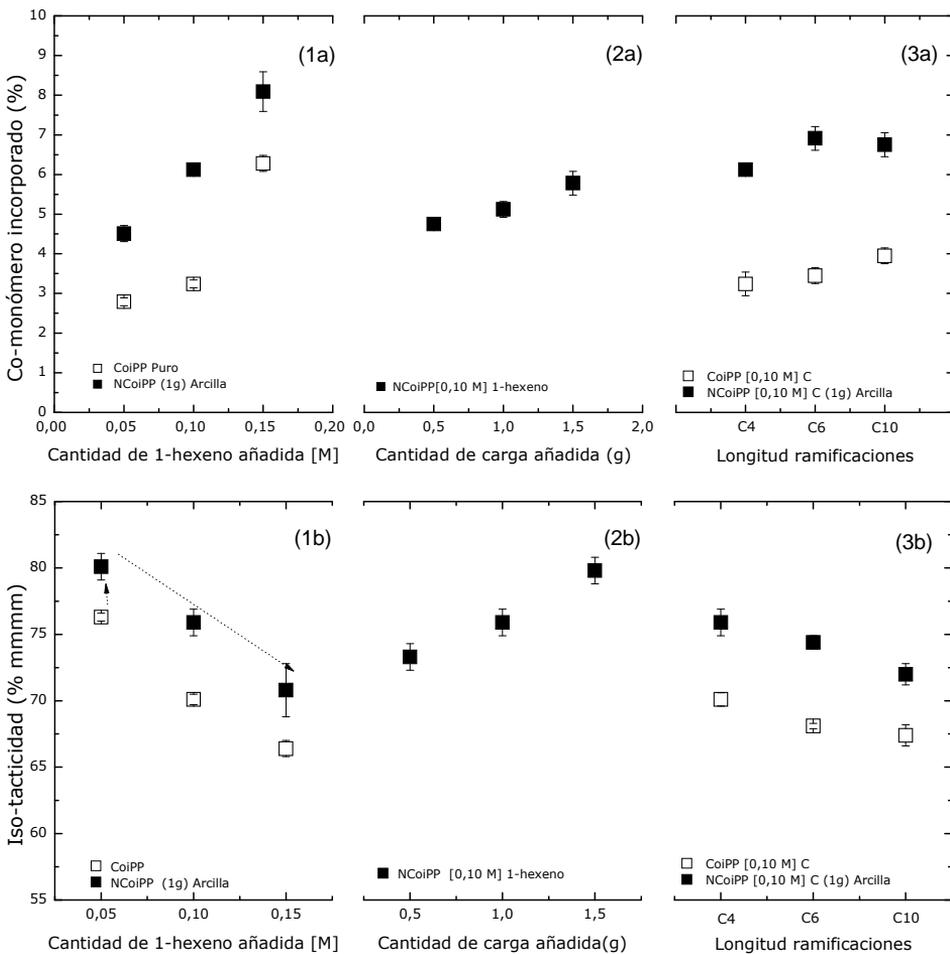


Figura 6.12 Curvas de SSA para las muestras de nanocompuestos de iPP con distinta cantidad de co-monomero.

En las curvas de SSA de los nanocompuestos de iPP basados en hexeno, mostrados en la figura 6.12, se puede observar el mismo comportamiento que en el caso de los nanocompuestos de PE, cuando se aumenta la cantidad de co-monomero aumentan las secciones cristalinas que funden a más bajas temperaturas, además, con respecto a un co-polímero puro (CoH0.05iPP), su

nanocompuesto (N1CoH0.05iPP) estrecha esta distribución de tamaños cristalinos y desplaza su fusión a más altas temperaturas, por su claro efecto nucleante.

Por otra parte, con los datos de la tabla 6.4 se han construido las gráficas de la figura 6.13, para representar la influencia de las principales variables (cantidad de co-monomero, cantidad de arcilla y longitud del co-monomero) en la estructura de los nanocompuestos de iPP y de esta manera comprender mejor la relación estructura-propiedades de los co-polímeros sintetizados y cómo manipular estas variables experimentales para obtener un co-polímero a la medida de sus requerimientos.



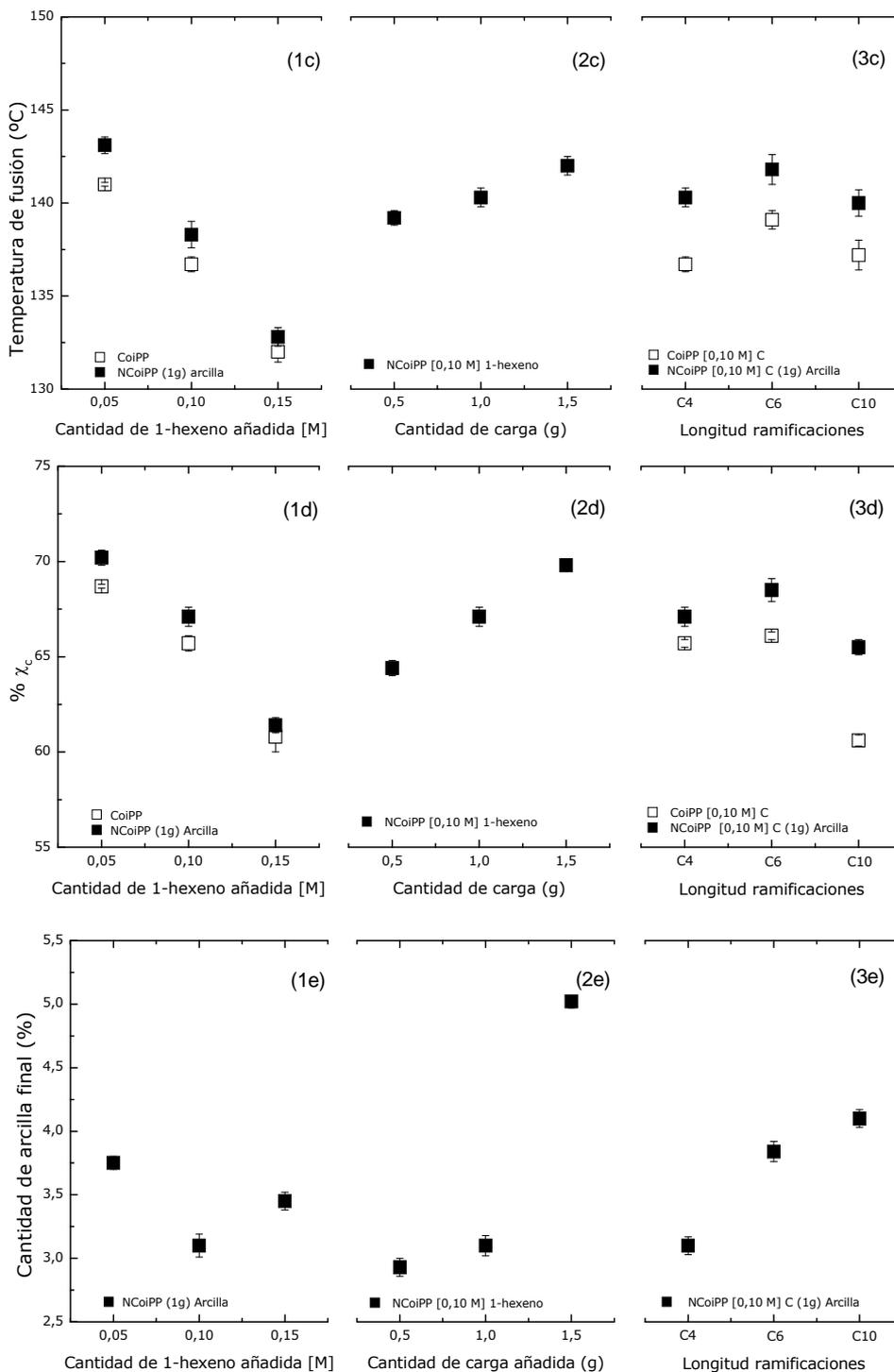


Figura 6.13 Influencia de la cantidad de co-monómero (1), la cantidad de carga (2) y el tipo de ramificación añadida (3) en el proceso de polimerización de co-polímeros de NiPP sobre (a) co-monómero incorporado, (b) la iso-tacticidad (c) temperatura de fusión, (d) cristalinidad y (e) cantidad de arcilla incorporada al co-polímero final.

Uno de los datos más importantes que se extrae de estas curvas es que, a diferencia del PE, la incorporación de ramificaciones a la cadena del PP no sólo significa un defecto para el cristal, que consecuentemente disminuirá la capacidad de cristalización de las cadenas sintetizadas, sino que también limita la actividad estéreo-específica del catalizador para continuar produciendo secciones iso-tácticas. Este es el motivo que hace que el aumento de la cantidad de co-monómero añadido, o lo que es igual, el aumento de la cantidad de co-monómero injertado, disminuya notablemente la iso-tacticidad, la cristalinidad y los puntos de fusión de los co-polímeros sintetizados (Ver figuras 6.13 (1b), (1c) y (1d)).

En cuanto a los nanocompuestos polimerizados con distinta cantidad de co-monómero, la arcilla parece tener un papel importante en la mejora de la actividad estéreo-específica del catalizador, es por ello que los nanocompuestos han mostrado mayor porcentaje de secciones iso-tácticas que su correspondiente co-polímero puro (Ver figura (1b)), sin embargo, es importante notar que también la arcilla promueve mayor inserción de ramificaciones a la estructura del nanocompuesto (Ver figura (1a)). La competencia de estos dos efectos contrarios hace que se observen pocos cambios en las temperaturas de fusión y en la cristalización del material cuando se comparan los nanocompuestos con sus correspondientes sin carga (Ver figura 6.13 (1c) y (1d)).

Adicionalmente, a un porcentaje fijo de co-monómero añadido a la reacción, los nanocompuestos presentan un aumento de la iso-tacticidad y de la cristalinidad cuando se aumenta la cantidad de carga añadida (Ver figura 6.13 (2b) y (2c)), siempre que se respete el límite de concentración, que admite el volumen de la reacción, para no disminuir la actividad catalítica, ya que el aumento de la cantidad de co-monómero injertado aumenta tímidamente cuando se aumenta la cantidad de carga en el medio (Ver figura 6.13 (2a)). De allí que prevalezca el efecto nucleante a mayor porcentaje de carga en el nanocompuesto.

Otra observación importante que se desprende de la figura 6.13 (3a) es que la cantidad de co-monómero injertado en la estructura del co-polímero depende de una manera más significativa de la cantidad de carga y de co-monómero inicial añadido al reactor, que del tipo de ramificación que se introduce en la cadena. La longitud de la ramificación injertada parece afectar de una forma más relevante la iso-tacticidad del material, ya que a mayor longitud hay una caída importante de la estéreo-regularidad, independientemente de que se haya polimerizado en presencia de Sepiolita

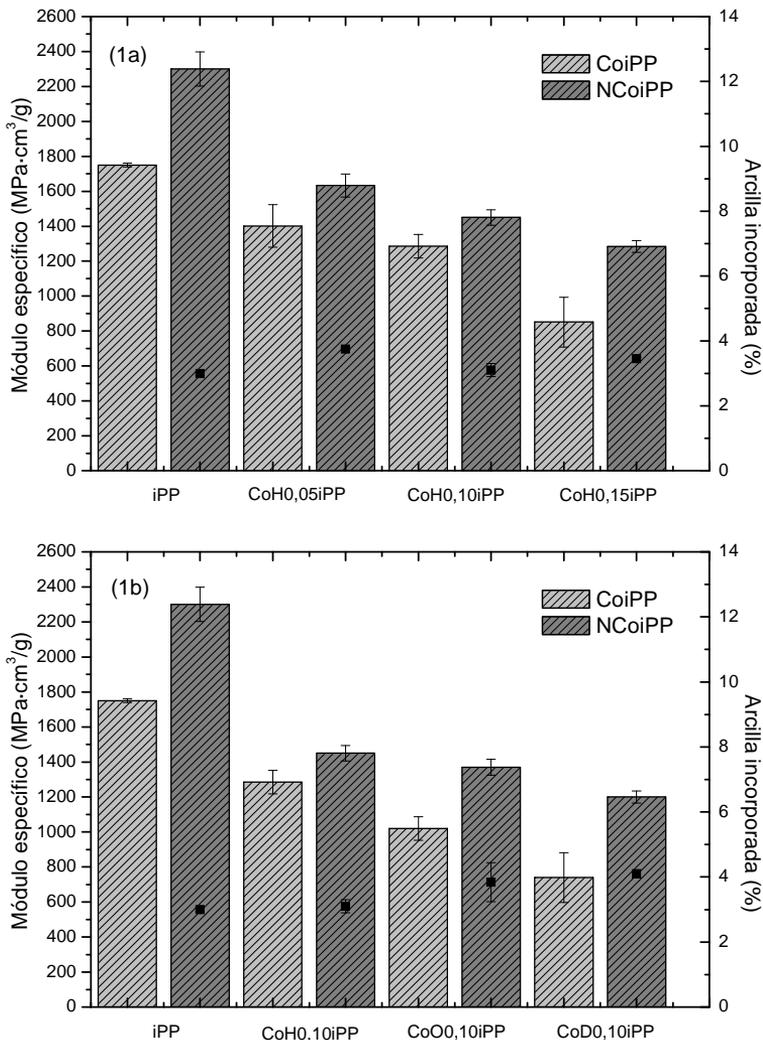
(Ver figura 6.13 (3b)). Esto es debido a que se agudiza el impedimento estérico sobre la actividad del catalizador cuando se injertan co-monómeros más largos.¹¹ Además, las reacciones de co-polimerización con co-monómeros de mayor longitud limitan no sólo la estéreo-especificidad de la reacción si no también su productividad. Esto se refleja en el porcentaje de arcilla final de los nanocompuestos, que es mayor cuanto mayor es la longitud del co-monómero que se injerta, porque se sintetiza menor cantidad de polímero. (Ver figura 6.13 (3e)).

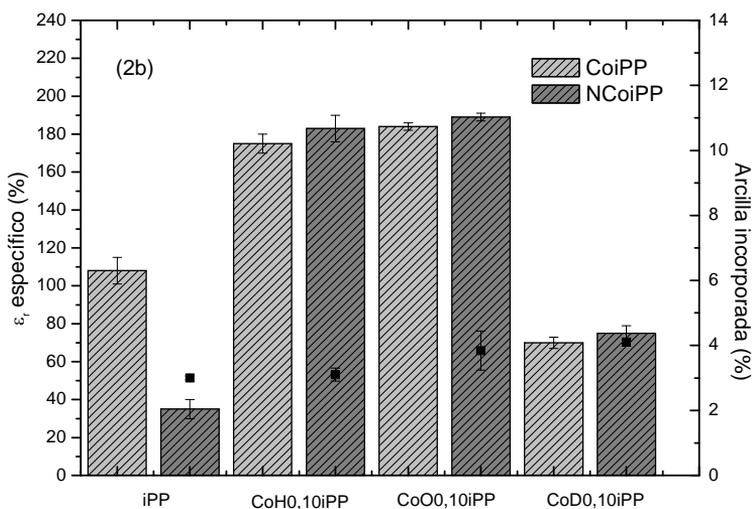
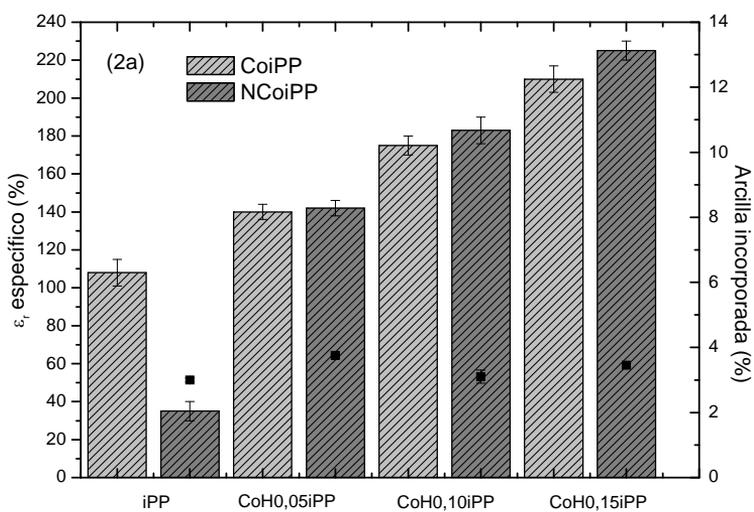
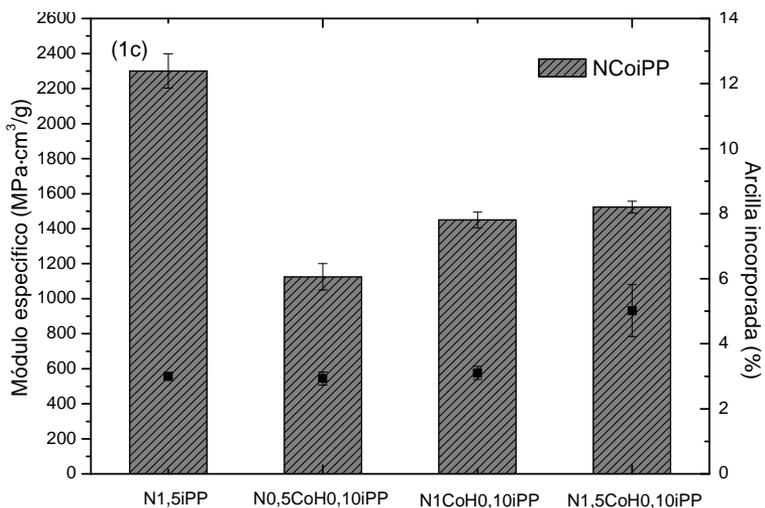
En este sentido, también el aumento de la cantidad de carga en el medio de reacción disminuye considerablemente la actividad catalítica, como en el caso del PE. Por este motivo, la cantidad de arcilla presente en el nanocompuesto final también es mayor cuanto mayor sea la cantidad de carga alimentada al reactor. Esto permite concluir que todo agente adicional, presente en la reacción de polimerización, que signifique un impedimento estérico para el crecimiento ordenado de las cadenas de iPP (arcilla ó co-monómeros), también afecta considerablemente a la cantidad de matriz sintetizada.

Es oportuno recordar el conocido efecto co-monómero al que se hizo referencia en el caso de los co-polímeros de PE, que estaba referido al aumento de la productividad de la reacción, conforme aumentaba la cantidad de co-monómero añadido. Esto fue posible por el aumento de la solubilidad del medio, que se consiguió al sintetizar polímeros menos cristalinos ó con mayor cantidad de co-monómero injertado. En el caso del PP no está claro que el aumento de la solubilidad, o la síntesis de PP más amorfo, aumente considerablemente la cantidad de matriz sintetizada. Esto se evidencia en las curvas de la figura 6.13 (1e), ya que no existe una tendencia clara en la productividad o en la cantidad de arcilla final presente en el nanocompuesto a medida que se aumenta la cantidad de co-monómero añadido al reactor. Sin embargo, este resultado permite confirmar, una vez más, que todo agente externo a la reacción básica de polimerización del iPP, más aun cuando se encuentra en grandes concentraciones, va en detrimento de la productividad de la reacción. (Ver en la Figura 6.13 (2e) como a altas concentraciones de co-mómonero [0.15M] aumenta la cantidad de arcilla presente en el nanocompuesto final por la falta de matriz sintetizada).

Finalmente, en cuanto a las propiedades mecánicas de estos co-polímeros, era predecible la importante caída de los Módulos de Young que presentaron los co-polímeros por las pérdidas tan dramáticas de iso-tacticidad y de cristalinidad que sufrieron estos materiales cuando se les incorporaron

las distintas ramificaciones. Sólo los materiales nanocargados lograron compensar la caída del Módulo por el efecto nucleante de la Sepiolita y por la mejora de la estéreo-regularidad de las cadenas sintetizadas. Por esta misma razón los materiales con arcilla mostraron las mejores propiedades en elongación a la ruptura (aunque no en todos los casos el error experimental de la medida permitiera llegar a esa conclusión), no sólo porque incorporaron mayor cantidad de co-monómero a la estructura, sino también porque ha sido de una manera más ordenada (polidispersidades más estrechas entre 4.20 y 3.90, mientras que los co-polímeros sin carga tuvieron IP cercanos a 5) y porque han mantenido mayor porcentaje de iso-tacticidad en la estructura del PP sintetizado. El resumen de las propiedades mecánicas se presenta en las gráficas de la figura 6.14.





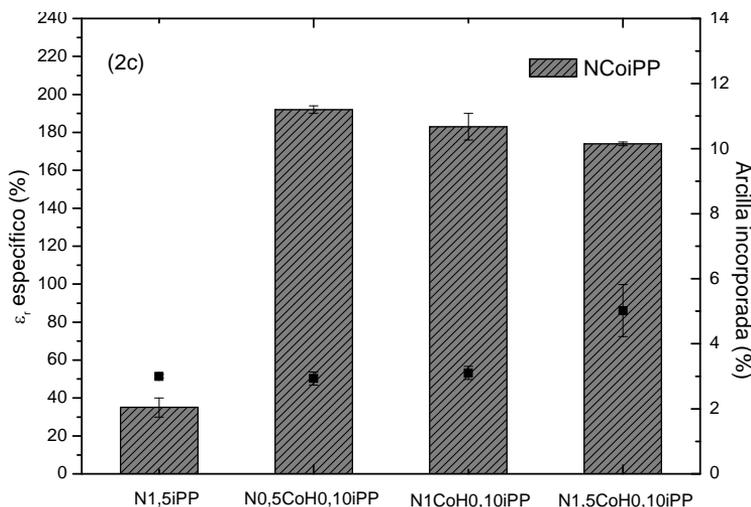


Figura 6.14 Dependencia del Módulo de Young (1) y del porcentaje de elongación a la ruptura (2) con: (a) cantidad de co-monomero añadido (b) tipo de ramificación y (c) cantidad de arcilla añadida al reactor.

6.5 NANOCOMPUESTOS DE PP CON DISTINTA ESTÉREO-REGULARIDAD

6.5.1 Nanocompuestos de sPP

Como ya se ha mencionado anteriormente, otra manera de mejorar la ductilidad del PP es a través de la síntesis del propeno en su conformación sindio-táctica, de esta manera se reduce considerablemente la cristalinidad del material y se conserva en gran medida su estabilidad térmica y mecánica si se mantiene un alto porcentaje de estéreo-regularidad, es decir, si la mayoría de los monómeros injertados son capaces de rotar consecutivamente manteniendo la conformación sindio-táctica. Los sPP son materiales que tienen aplicaciones muy específicas^{24,25,26} y los grados que se comercializan sólo son sintetizados con catalizadores metallocénicos, porque es la vía catalítica que ha logrado obtener mayor porcentaje de sindio-tacticidad en el polímero.

El sPP es un material adecuado para utilizar el método de nanorefuerzo In Situ que se propone en este trabajo de investigación, ya que al ser un material más dúctil y menos cristalino que el iPP, posee también un Módulo de Young en tracción más bajo, por lo que polimerizarlo en presencia de la nanocarga podría compensar su falta de rigidez. Para comprobar las ventajas del método de polimerización propuesto sobre este tipo de material y la influencia de la nanocarga sobre la estéreo-especificidad, se utilizó un

catalizador específico para la síntesis de sPP ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrCl}_2$) y se añadió al reactor distintas cantidades de arcilla (0.5 y 1g) modificadas según el tratamiento 2:1 (Ver apartado 4.3.2 del capítulo 4).

Los principales resultados de la caracterización de estos materiales se presentan en la tabla 6.5.

Tabla 6.5 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos de sPP obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita.

Muestra	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
sPP	138.3	79.7	53.47	25.6	-	$6.25 \times 10^3 \pm 1 \times 10^2$
N0.5sPP	140.6	86.1	58.49	28.3	1.3 ± 0.1	$5.61 \times 10^3 \pm 1 \times 10^2$
N1sPP	146.6	89.5	63.25	32.5	3.2 ± 0.2	$5.23 \times 10^3 \pm 1 \times 10^2$

La primera observación importante que se deriva de los datos mostrados en la tabla 6.5 es que en comparación con el iPP el sPP es un material, que como se ha descrito anteriormente, posee una cristalinidad muy baja y por ende un punto de fusión de casi 10°C por debajo de un PP iso-táctico homo-polímero. En cuanto a los materiales nanocargados, parece sorprendente el marcado efecto nucleante que tiene la Sepiolita sobre las estructuras que se forman. Con un 3.2% de carga efectiva, el nanocompuesto N1sPP llega a aumentar más de 12°C su temperatura de fusión (Ver Figura 6.15) y de cristalización, un resultado que no se había obtenido para ninguna otra poliolefina sintetizada hasta ahora en este trabajo de investigación. Esto permite concluir que el efecto de la carga en el medio de polimerización sobre el material sintetizado, depende en gran medida del tipo de catalizador cuando se trabaja bajo la síntesis metalocénica y más aún, del tipo de poliolefina que se sintetiza.

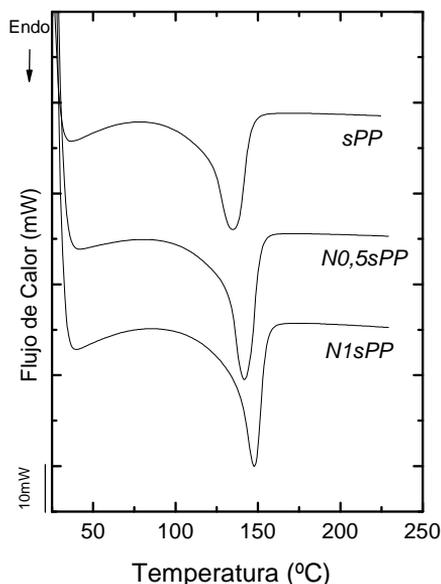


Figura 6.15 Termogramas de DSC para nanocompuestos de sPP y correspondiente homo-polímero.

En la figura 6.16 se puede mostrar, tal como se ha demostrado a lo largo del desarrollo de esta investigación, que la Sepiolita en el medio de polimerización tiene un marcado efecto sobre dos parámetros importantes de la microestructura de las poliolefinas sintetizadas. El primer parámetro es el aumento del peso molecular por la estabilidad que la carga confiere al sistema catalizador y por su marcada influencia sobre las reacciones de propagación, y el segundo parámetro está asociado al aumento de la estéreo-especificidad del material que se sintetiza. Sin embargo, la muestra N1sPP con un 3.2% de carga efectiva, con respecto a su homóloga sin carga (sPP), ha multiplicado por dos su peso molecular promedio en número y en peso; un resultado que no fue conseguido en la síntesis del nanocompuesto de iPP (Ver figura 6.4) ni más aun, en la síntesis del nanocompuesto óptimo de PE (N2PE_2:1, ver figura 5.3 del capítulo 5). Adicionalmente, la estéreo-especificidad del nanocompuesto de sPP aumentó un 14% en comparación al sPP puro, resultado que tampoco fue posible alcanzar en los nanocompuestos de iPP, donde la iso-tácticidad sólo aumento un 5% cuando se sintetizó un nanocompuesto con 3% de carga efectiva.

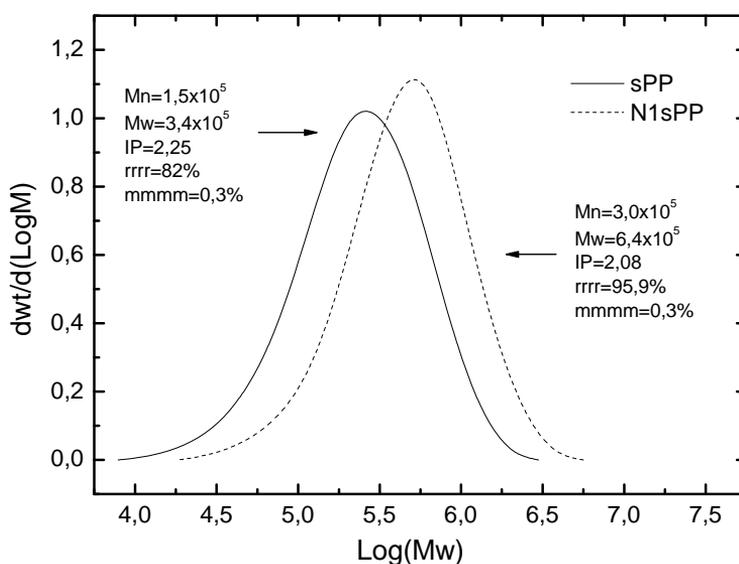


Figura 6.16 Curvas de GPC para las muestras sPP y N1sPP con sus datos de caracterización estructural por ^{13}C -RMN.

Estos resultados confirman que la influencia de la nanocarga sobre la actividad estéreo-específica del catalizador metalocénico con simetría Cs (Ver figura 6.1) es superior en comparación a la influencia que tiene sobre otro tipo de catalizadores estéreo-específico, ya que posiblemente mejore el mecanismo de control del sitio enantiomórfico que promueve las interacciones repulsivas que fuerzan al monómero a aproximarse con la cara enantiotrópica

al sitio activo del catalizador, tal como lo describió Corradini y Guerra^{27,28} en sus estudios de mecánica molecular. Evidentemente, esta hipótesis abre nuevos horizontes para un estudio elemental de los mecanismos de polimerización que se inducen bajo este método In Situ.

Además del aumento significativo de pesos moleculares, la Sepiolita, como en todos los casos anteriores, ha estrechado la distribución de pesos moleculares de los nanocompuestos de sPP. Este resultado, unido al aumento de la cristalinidad y de las temperaturas de fusión, ha promovido un aumento importante de la rigidez de estos materiales, además de un aumento importante de su tenacidad por haber aumentado la cantidad de secciones sindio-tácticas en su estructura. Los resultados de las principales propiedades mecánicas de estos materiales se presentan en la figura 6.17 y en la tabla 6.6

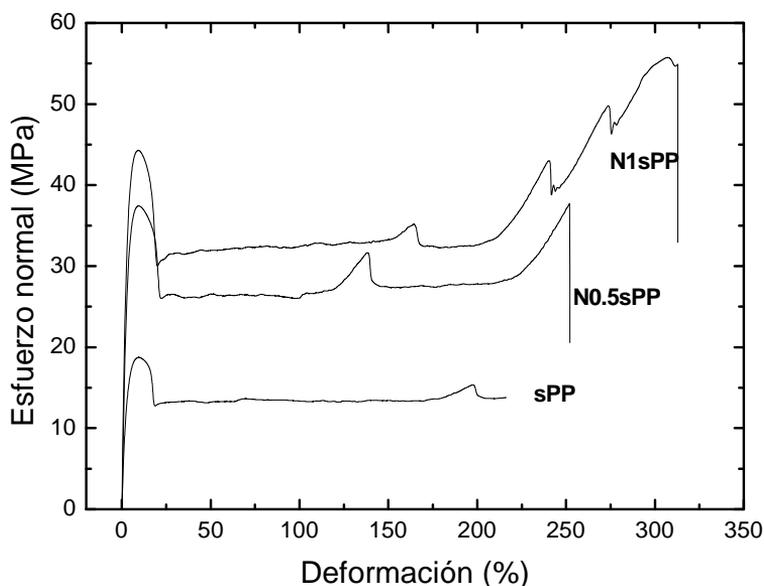


Figura 6.17 Curvas esfuerzo-deformación para el sPP puro y sus nanocompuestos.

Tabla 6.6 Propiedades mecánicas en tracción para el sPP puro y sus nanocompuestos.

Muestra	$E_{\text{esp.}}$ (MPa.cm ³ /g)	ϵ_f (%)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)	Resistencia a la tracción (MPa)
sPP	678 ± 22	228 ± 12	18 ± 2	15 ± 1	18 ± 2
NO.5sPP	1023 ± 15	253 ± 7	38 ± 1	10 ± 1	42 ± 1
N1sPP	1462 ± 35	307 ± 18	44 ± 2	11 ± 2	56 ± 2

6.5.2 Nanocompuestos de co-polímeros sPP-iPP obtenidos a través de la mezcla de catalizadores

Una vez que se ha estudiado los efectos que tiene la polimerización In Situ con Sepiolita sobre los dos tipos de tacticidades más interesantes del polipropileno, es importante aplicar este método en la obtención de co-polímeros en bloque que tengan ambas tacticidades. La idea de estudiar este tipo de co-polímeros surgió como el resultado de las continuas mezclas de aPP e iPP que se consiguen en las reacciones convencionales de síntesis de polipropileno con catalizadores Z-N.²⁹ El contenido de estas mezclas, en los reactores de polimerización, definen el grado del polímero que se comercializa, de esta manera a mayor cantidad de secciones a-tácticas se obtiene un grado con mejores propiedades a impacto pero con una pérdida de Módulo.

Basado en esto ya se han reportado resultados de la mezcla de dos tipos de catalizadores metalocénicos para la obtención de co-polímeros en bloques,³ con la salvedad de que se han reemplazado las secciones a-tácticas por secciones sindio-tácticas que aportan más beneficios en las propiedades a impacto que el aPP. Adicionalmente, estas secciones de sPP pueden estar en mayores proporciones en el co-polímero sin disminuir su estabilidad en el fundido. Al nanocargar estos materiales con nuestro método In Situ se obtuvieron los resultados que se exponen en la tabla 6.7.

Tabla 6.7 Composición y propiedades térmicas de los nanocompuestos del co-polímero en bloque iPP-sPP obtenidos con distintas cantidades de Sepiolita.

Muestra	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad
<i>iPP-sPP</i>	147.0	80.5/98.1	91.58	43.8	-	5.72x10 ³ ± 2x10 ²
<i>NO.5(iPP-sPP)</i>	147.8	83.1/99.3	92.26	44.4	1.4 ± 0.2	5.26x10 ³ ± 1x10 ²
<i>N1(iPP-sPP)</i>	149.1	90.2/105.0	97.15	49.1	2.9 ± 0.1	5.10x10 ³ ± 1x10 ²

El efecto de la Sepiolita sobre este co-polímero sigue el mismo patrón que hasta ahora han presentado el resto de los PP nanocargados con este método a bajas concentraciones de arcilla, es decir, hay un aumento de las secciones cristalinas y de la temperatura de fusión cuando se aumenta la cantidad de carga en el medio. Sin embargo, este efecto no es tan pronunciado como en el caso de los nanocompuestos de sPP.

Otra consecuencia de nanocargar In Situ este co-polímero en bloque y que confirma una vez más que es un efecto intrínseco del proceso de inmovilización del catalizador sobre la estructura de las poliolefinas

sintetizadas, es que se han estrechado considerablemente sus poblaciones cristalinas, cuanto más arcilla se ha añadido al medio, como un proceso propio de homogenización de los tamaños de cristales que se han formado (ver figura 6.18) y porque hay un estrechamiento considerable de la polidispersidad sumado a un aumento del peso molecular promedio en número y en peso cuando se polimeriza In Situ (ver figura 6.19).

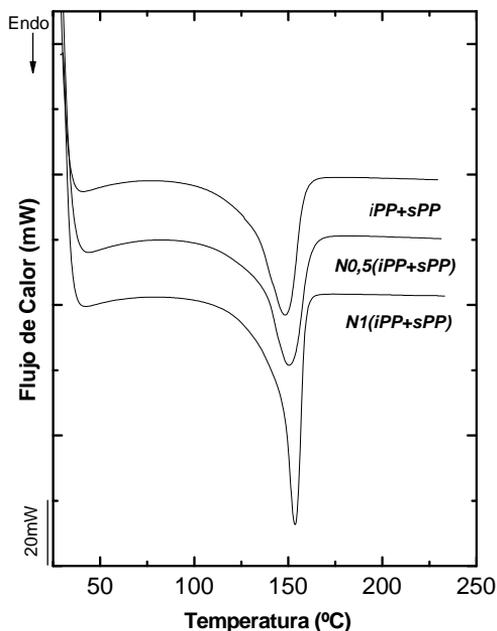


Figura 6.18 Termogramas de DSC para nanocompuestos de co-polímeros de iPP-sPP y su homopolímero puro.

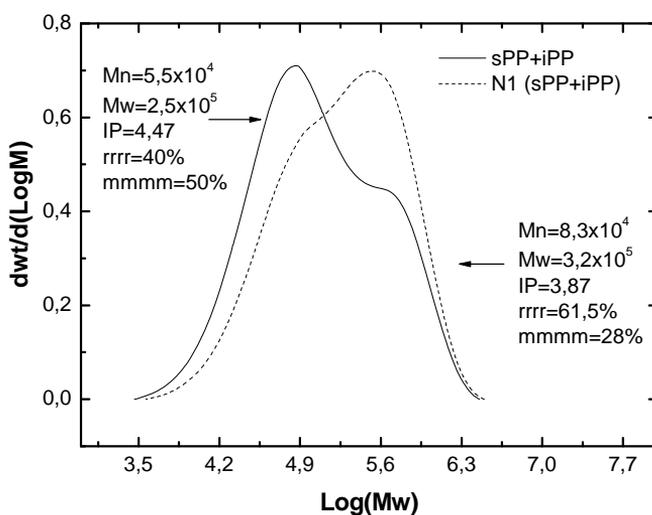


Figura 6.19 Curvas de GPC para las muestras del co-polímero puro iPP-sPP y su nanocompuesto N1(iPP-sPP) con sus datos de caracterización estructural por ^{13}C -RMN.

Una observación muy importante que se desprende de la figura 6.19 es que no sólo existen dos poblaciones bien definidas de peso molecular que aumentan su peso cuando es añadida la Sepiolita, si no también como era esperado, aparecen dos poblaciones de PP con diferente iso-tácticidad, que sorprendentemente, en presencia de la arcilla, prioriza la síntesis de secciones sindio-tácticas. Esto confirma la hipótesis que se ha planteado en la sección anterior: el mecanismo de polimerización In Situ con Sepiolita tiene preferencia por la síntesis de secciones sindio-tácticas. Y esto también se aprecia cuando se comparan las temperaturas de cristalización de los nanocompuestos obtenidos con distinta tácticidad en la figura 6.20. (Es importante recordar que estos nanocompuestos se sintetizaron conservando la misma cantidad del metal activo de los catalizadores empleados y que tienen porcentajes de carga iguales entre sí y de aproximadamente el 3%).

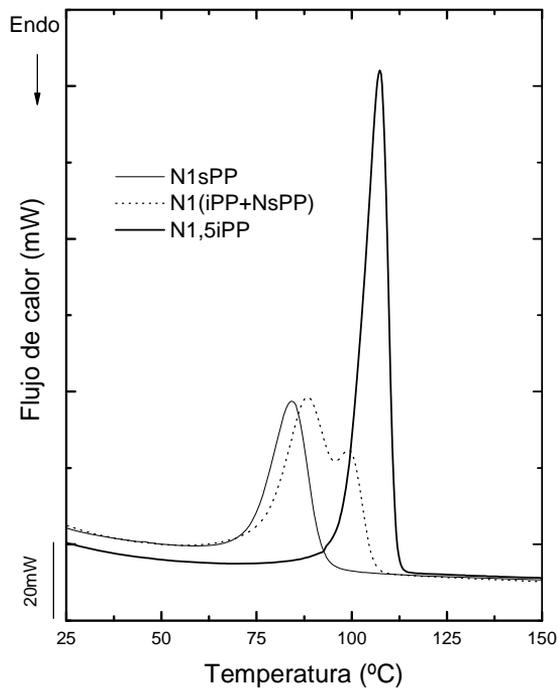


Figura 6.20 Endotermas de cristalización obtenidas por DSC para los nanocompuestos: N1.5iPP, N1sPP y N1(iPP-sPP).

Las exotermas de cristalización muestran que en el nanocompuesto del co-polímero en bloque hay dos tipos de cristales con distintas temperaturas de cristalización. Las secciones que cristalizan a más alta temperatura corresponden a las secciones iso-tácticas, y se encuentran en menor proporción en el nanocompuesto del co-polímero que las secciones sindio-tácticas. Evidentemente, esto repercute en las propiedades mecánicas que se muestran en la figura 6.21 y en la tabla 6.8.

El co-polímero puro (iPP-sPP) tiene un módulo en tracción y una elongación a la ruptura intermedia entre el iPP y el sPP, debido a que en él se encuentran cada una de estas secciones bien definidas. La mezcla de estos catalizadores no ha mostrado un efecto sinérgico entre las propiedades de los dos tipos de tacticidad del PP que fueron sintetizados en la matriz de este co-polímero, ni aún en sus nanocompuestos. Esto claramente es debido a que la arcilla no logró aumentar la cristalinidad de las secciones iso-tácticas y por el contrario fue reduciendo considerablemente estas secciones para aumentar la sindio-tacticidad del compuesto final, lo que finalmente logró un aumento de la ductilidad del material y una pérdida importante de la rigidez. Esto evidencia que el uso de una nanocarga en la polimerización In Situ no siempre tiene como efecto el refuerzo de la estructura, porque condiciona la matriz que se forma.

Tabla 6.8 Propiedades mecánicas en tracción para el co-polímero en bloque iPP-sPP puro y sus nanocompuestos.

Muestra	$E_{\text{esp.}}$ (MPa.cm ³ /g)	ϵ_f (%)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)	Resistencia a la tracción (MPa)
iPP-sPP	1392 ± 29	176 ± 18	24	10 ± 1	24
N0,5(iPP-sPP)	1292 ± 15	248 ± 12	22	11 ± 1	22
N1(iPP-sPP)	1135 ± 21	351 ± 20	21	14 ± 2	27

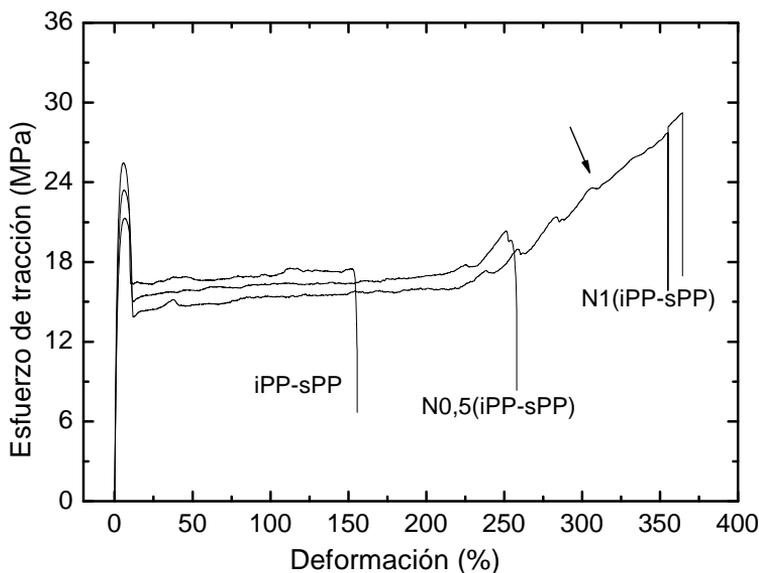


Figura 6.21 Curvas esfuerzo-deformación para el co-polímero en bloque iPP-sPP puro y sus nanocompuestos.

6.6 NANOCOMPUESTOS DE POLIOLEFINAS CON INJERTOS DE CO-MONÓMEROS POLARES

Una vez que se han obtenido una amplia variedad de poliolefinas nanocargadas In Situ con el método que se ha propuesto en esta investigación y que se han sentado las bases para comprender la relación que tiene el proceso de síntesis con la estructura y las propiedades de los nanocompuestos sintetizados, se pretende mejorar ahora la interacción entre la Sepiolita y la matriz sintetizada en estos materiales.

La hipótesis está basada en el procedimiento convencional para la obtención de nanocompuestos en fundido, donde, por la falta de polaridad de las poliolefinas, se incorpora un agente funcionalizante para crear interacciones físicas entre la superficie de la carga y el grupo polar presente en éste. Estos grupos funcionales son injertados por extrusión reactiva o In Situ en la cadena de una poliolefina.³⁰ Este material injertado es conocido como agente funcionalizante y suele usarse sobre un 15% en peso de la formulación total del nanocompuesto.³¹ Se pretende así funcionalizar In Situ la matriz que crece desde la superficie de la Sepiolita, haciendo injertos polares en ella con la adición de un co-polímero funcional durante la síntesis del nanocompuesto, en un solo paso.

La idea básica que describe la síntesis del material que se obtuvo se muestra en la figura 6.22, donde en una reacción de síntesis de propileno se injertó un co-monómero con grupo funcional ácido o alcohol en sus ramificaciones.

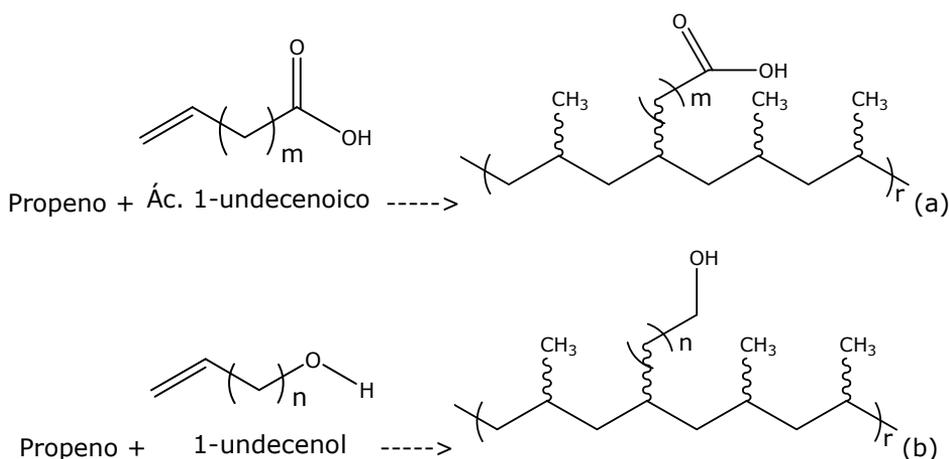


Figura 6.22 Modelo de síntesis de un polipropileno funcionalizado In Situ con dos co-monómeros polares (a) Ácido Undecenoico y (b) 1-undecenol.

Al planificar este proceso de polimerización se ha tenido en cuenta la influencia negativa de los grupos polares de estos co-monomeros y de la densidad de grupos -OH de la arcilla sobre la actividad del catalizador. Por este motivo se trabajó con cantidades muy pequeñas de arcilla (todas con el tratamiento 2:1) y se usó una relación Al/Zr mayor e igual a 3000, para aumentar así la cantidad de MAO en el medio que pudieran proteger al catalizador de la desactivación. Además, la cantidad de co-monomero polar no superó una concentración de 7×10^{-3} [M] en el volumen de reacción utilizado.

Las muestras sintetizadas contemplaron tanto una matriz de PE como una de iPP y cada una de ellas fue sintetizada con su respectivo catalizador específico. Los nanocompuestos obtenidos inicialmente fueron: N1PE_R-OH, N1PE_R-COOH, N0.5iPP_R-OH y N0.5iPP_R-COOH. Todas las muestras tienen la misma cantidad inicial de co-monomero y en el caso del iPP se usó la mitad de la cantidad de arcilla inicial usada en el PE, para evitar así la caída de la iso-tácticidad. Las propiedades más importantes que se han logrado con estos materiales se muestran en la tabla 6.9.

La primera observación que se destaca de estos resultados es la evidente caída de la productividad de las reacciones de co-polimerización con este tipo de co-monomero polar y tal como se había esperado, esta caída es más pronunciada en el caso del iPP. Adicionalmente, el grupo ácido (-COOH) tiene mayor influencia negativa sobre la actividad catalítica, independientemente de la matriz que se sintetiza. Esto es debido a que por cada molécula de este grupo funcional hay dos átomos de oxígeno, mientras que en el grupo alcohol (OH) hay solo uno, es decir, el aumento de la densidad de los heteroátomos en el co-monomero ácido afecta en mayor medida la productividad, porque incrementa la probabilidad de desactivación del sistema catalizador.^{32,33} Esto ha conducido a la obtención de unas segundas muestras con una cantidad aún menor de arcilla inicial para poder igualar las cantidades finales de carga en el nanocompuesto y así, a su vez, poder evaluar el efecto de estas ramificaciones polares sobre las interacciones entre la Sepiolita y la matriz. Estas nuevas muestras fueron N0.5PE_R-COOH y N0.2iPP_R-COOH.

Tal como se ha concluido anteriormente, la adición de un co-monomero promueve ramificaciones que son defectos en la cadena creciente y que hacen que disminuya considerablemente la cristalinidad y la temperatura de fusión del material final. Este efecto se aprecia claramente en los nuevos nanocompuestos sintetizados, más aún en aquellos donde se incorporó el grupo ácido en mayor proporción.

Tabla 6.9 Propiedades térmicas y estructurales de los co-polímeros de PE e IPP con ramificaciones polares y sus nanocompuestos.

Muestra	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	% arcilla	Productividad	E ^{esp} (MPa.cm ³ /g)	ε _r (%)	mmmm ^x (%)	% molar co- monómero ^z
N2PE_2:1	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.1x10 ³ ± 2x10 ³	1406 ± 23	508 ± 19	-	-
N1PE_R-OH	137.8	107.2	237	89.2	3.8 ± 0.8	2.3x10 ³ ± 1x10 ³	1472 ± 18	615 ± 12	-	0.54
N1PE_R-COOH	136.2	106.1	199	77.3	5.6 ± 0.2	1.7x10 ³ ± 1x10 ³	1399 ± 42	498 ± 30	-	0.72
N0.5PE_R-COOH	137.5	107.2	233	85.1	3.4 ± 0.5	2.0x10 ³ ± 2x10 ³	1493 ± 21	675 ± 22	-	0.57
N2IPP_2:1	153.6	107.8	110.5	86.7	4.2 ± 0.2	4.16x10 ³ ± 2x10 ³	2701 ± 29	14 ± 2	91.7	-
N0.5IPP_R-OH	141.3	106.5	98.4	62.4	6.8 ± 0.3	1.38x10 ³ ± 1x10 ³	1849 ± 32	112 ± 4	63.1	0.51
N0.5IPP_R-COOH	139.7	105.1	95.7	60.1	4.4 ± 0.7	1.10x10 ³ ± 1x10 ³	1742 ± 16	76 ± 7	55.3	0.69
N0.2IPP_R-COOH	147.3	105.9	102.5	64.4	4.4 ± 0.3	1.45x10 ³ ± 1x10 ³	2015 ± 45	149 ± 2	59.5	0.59

^z Medido por H-RMN

Esto es debido no sólo a que este grupo funcional es más voluminoso sino que también es más reactivo y se injerta con más facilidad en las cadenas. Adicionalmente, como ya se ha demostrado, la cantidad de co-monómero injertado aumenta con el aumento de la concentración de arcilla en el medio de polimerización. Por este motivo, las últimas muestras sintetizadas (N0.5PE_R-COOH y N0.2iPP_R-COOH), al tener menos cantidad de Sepiolita inicial, controlaron las pérdidas en cristalinidad porque con ello se logró disminuir la cantidad de co-monómero injertado.

Adicionalmente, en el caso del iPP se debe tomar en cuenta las pérdidas de iso-tacticidad que promueven estos co-monómeros, porque finalmente esto condicionará las propiedades del material, como ya se ha discutido anteriormente. Además, tal como se vio en el apartado 6.4, injertar co-monómeros hidrocarbonados de mayor longitud disminuye de una manera más importante la iso-tacticidad del co-polímero formado y evidentemente, en este caso, al tener un co-monómero con una gran longitud de cadena (c-8) y con la agravante de sus grupos polares, se tiene una pérdida aún más pronunciada de la iso-tacticidad y de la cristalinidad de estos materiales, lo que no se tradujo, en ningún caso, en mejoras en el Módulo de Young. Sin embargo, si hubo una mejora en la elongación a la ruptura, producto de las interacciones que pudieron formarse.

Finalmente, en el caso de los nanocompuestos de polietileno si se puede observar con mayor claridad los efectos de las nuevas interacciones que se forman en su estructura. Aunque no puede afirmarse que hay un aumento en el módulo de Young por los compromisos de efectos que haya entre la caída de la cristalinidad y el aumento de las interacciones, si existe una clara mejora de la tenacidad que confirma que hay mayor interacción entre la matriz y la carga para transmitir el esfuerzo normal, en un ensayo mecánico uniaxial.

La obtención de estos nanocompuestos resume la aplicabilidad del método de polimerización In Situ propuesto en este trabajo de investigación, ya que de alguna manera resume las consideraciones experimentales que deben tomarse en cuenta a la hora de sintetizar un nanocompuesto con propiedades específicas.

6.7 COMPARACIÓN DEL MÉTODO DE OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS IN SITU CON EL MÉTODO CONVENCIONAL DE OBTENCIÓN EN FUNDIDO Y LA DILUCIÓN DE UN MASTERBATCH.

Una de las conclusiones más importantes que se deriva de este trabajo es que todo agente externo al proceso de polimerización convencional (carga ó co-monómeros con distinta longitud y polaridad) causa una caída importante de la productividad de la reacción porque afecta la capacidad catalítica de los metallocenos y muchas veces, la cantidad de los reactivos utilizados deben usarse en poca cantidad ó en volúmenes grandes de reacción para evitar la pérdida de sus propiedades. Esto hace que se obtengan cantidades muy pequeñas del producto final, lo que evidentemente no interesa desde el punto de vista económico y comercial.

Basado en lo anterior y con el objetivo de aumentar el volumen de producción de estos nanocompuestos In Situ, se ideó la obtención de un concentrado de carga con el mismo procedimiento, para posteriormente diluirlo en una matriz comercial a través del método convencional de mezclado en fundido. Para lograr este objetivo se obtuvo un masterbatch de PE y otro de iPP.

Polietileno

En el primer caso se siguió el mismo protocolo de polimerización que se siguió en el estudio del apartado 5.2.2 del capítulo 5, con la salvedad de que se usaron 10g de arcilla inicial (con el tratamiento 2:1) y se detuvo el proceso de polimerización a los 5 minutos de reacción. Esto se ha hecho con el fin de evitar los aumentos indiscriminados de peso molecular en las cadenas que se sintetizan sobre la arcilla, tal como se discutió en el capítulo anterior. Además, es oportuno recordar que con esta concentración tan alta de Sepiolita en el reactor de polimerización, la productividad de la reacción es baja, con lo cual, con bajos tiempos de polimerización y altas concentraciones de Sepiolita, se debe sintetizar pocas cadenas poliolefinicas sobre la superficie de la carga. Estas pequeñas cadenas servirán de puente o de "agente compatibilizante" entre el masterbatch y la matriz de PE comercial durante el mezclado en fundido. Con estas condiciones se ha conseguido un PE con 25% de carga y se denominó Master_PE.

Es importante tener en cuenta que el proceso de mezclado que se propone para diluir el Master_PE debe seguir los principios básicos de la

obtención de mezclas poliméricas, es decir, que la matriz comercial y el concentrado de Sepiolita (considerando la cantidad de carga y el tipo de polímero que se sintetizó en su superficie) tengan un comportamiento reológico parecido en las condiciones de extrusión elegidas. Esto garantizará la adecuada dispersión de una fase en otra. Por este motivo, la caracterización del concentrado de carga sintetizado ha permitido elegir la poliolefina comercial para su dilución. Con la poliolefina comercial elegida se hicieron los cálculos necesarios para obtener un nanocompuesto con 3.5% de carga final a partir del concentrado de carga obtenido. Este nanocompuestos fue llamado NPE_M.

Finalmente y para fines comparativos, se obtuvo otro nanocompuesto de PE con aproximadamente 3.5% de carga, pero en este caso obtenido en fundido. Para llevar a cabo este procedimiento se utilizó el mismo polímero comercial usado en la dilución del concentrado de carga, como la matriz del nanocompuesto (81.5%) y adicionalmente fue necesario utilizar una Sepiolita previamente modificada con grupos silanos (3.5%) y un agente compatibilizante correspondiente a un PE funcionalizado con anhídrido maleico (15%) para mejorar la compatibilidad de los componentes. El nanocompuesto por fundido fue denominado NPE_F y tuvo en promedio 3.5% de carga final. Una descripción gráfica de los procesos de extrusión llevados a cabo y de las muestras obtenidas In Situ se muestra en la figura 6.23 y 6.24 respectivamente.

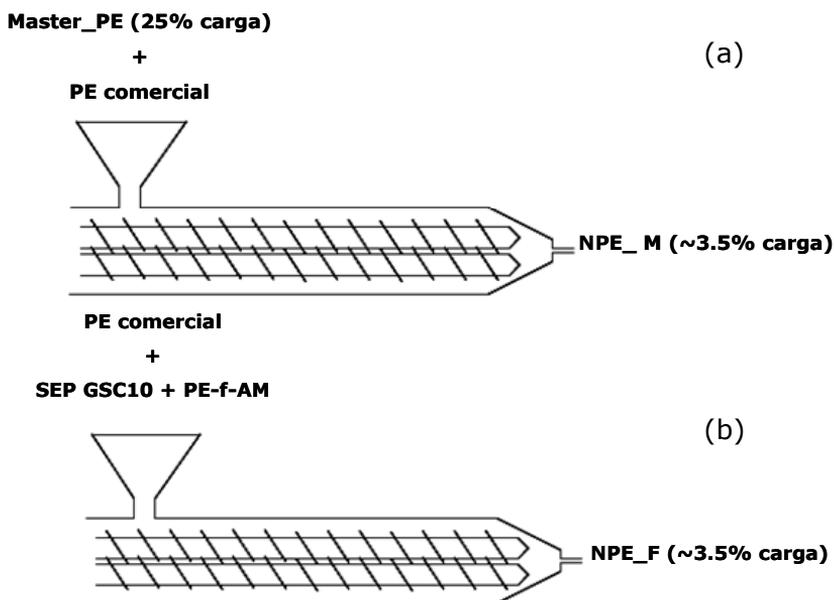


Figura 6.23 Modelo de los procesos de extrusión para obtención de (a) NPE_M y (b) NPE_F.

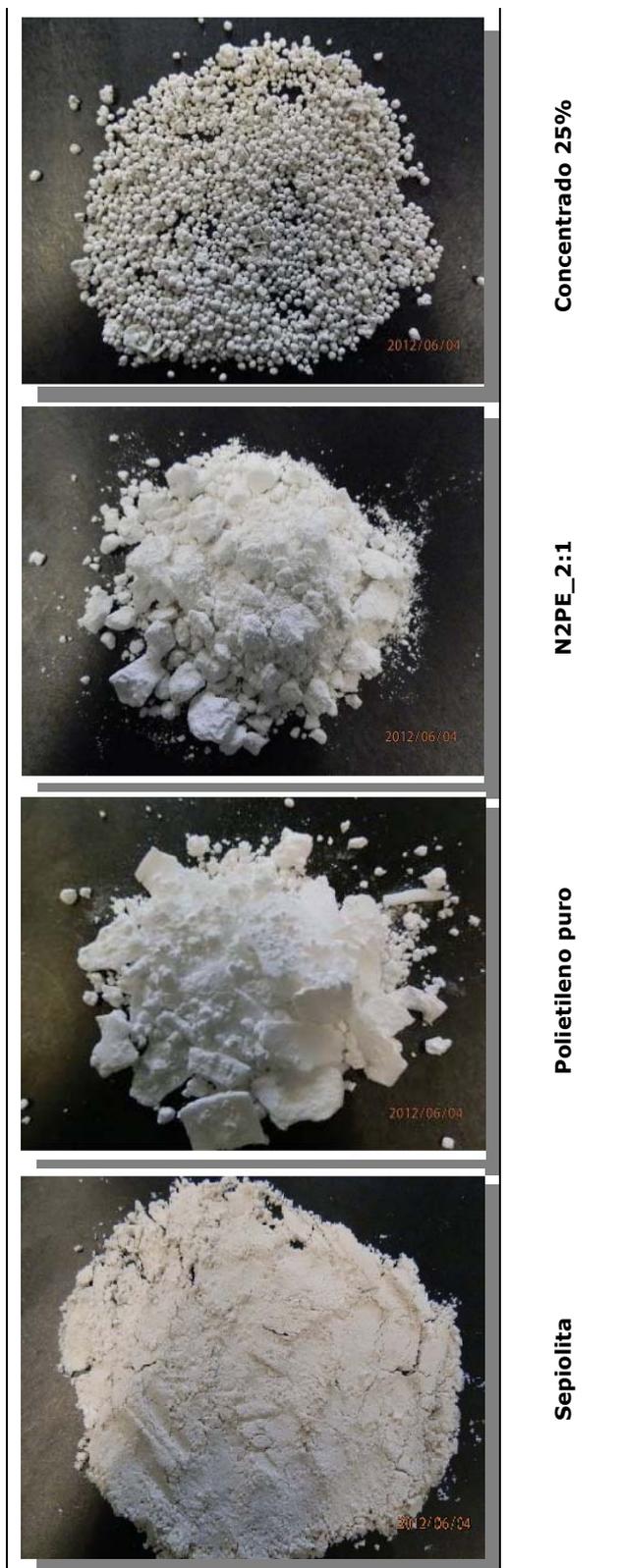


Figura 6.24 Fotografía de la Sepiolita y de los polímeros obtenidos In Situ.

En la tabla 6.10 se comparan, las propiedades del material de partida (PE homo-polímero sin carga) y su nanocompuesto. En este caso se han medido otras propiedades como el HDT, para determinar su temperatura máxima de uso y la energía de penetración máxima en un ensayo de impacto a alta velocidad (Puncture), además del módulo en tracción y de la elongación a la ruptura. Estos nuevos ensayos pueden servir de referencia para conseguir posibles aplicaciones para estos materiales.

Tabla 6.10 Variaciones del módulo y la elongación específica, de la energía absorbida durante la penetración en un ensayo puncture y del HDT para los nanocompuestos de PE obtenidos con diferentes métodos con respecto a su material sin carga de partida.

Muestra	$\Delta E_{esp.}$	$\Delta \epsilon_r$	$\Delta E_{puncture}$	ΔHDT a 0,45 MPa
<i>NPE_F</i>	8%	-25%	9%	3%
<i>NPE_M</i>	23%	-11%	13%	10%
<i>N2PE_2:1</i>	30%	-3%	44%	14%

Los resultados de la tabla 6.10 además de demostrar que las propiedades medidas en los nanocompuestos obtenidos In Situ son superiores, porque logran interacciones más fuertes entre la matriz y la carga (aumento importante de la energía absorbida en un ensayo de impacto), también muestra que la técnica de dilución de un concentrado de carga In Situ puede llegar a obtener mejoras importantes en el comportamiento de estos materiales a distintos esfuerzos, mejorando a su vez la explotación comercial de los nanocompuestos obtenidos por el método propuesto en esta investigación.

Esto evidencia que con respecto al PE comercial, el nanocompuesto obtenido por fundido aumenta sólo un 8% su módulo, mientras que el nanocompuesto obtenido de la dilución del concentrado llega a aumentar un 23%. Además este último material ha reducido considerablemente las pérdidas de tenacidad que tienen los procesos convencionales de mezclado en fundido. Otra evidencia muy importante de la mejora de las propiedades del PE cuando es mezclado con un concentrado de carga, es que aumenta en un 10% su temperatura máxima de uso, lo que abre muchas posibilidades para encontrar aplicaciones de estos materiales.

Polipropileno

A la luz de los buenos resultados obtenidos en el nanocompuesto de PE obtenido por la dilución de un concentrado In Situ, se planteó estudiar las bondades de este método en el caso del polipropileno. Para ello se tomaron en cuenta las consideraciones necesarias para conseguir un alto porcentaje de iso-tacticidad en esas pequeñas cadenas que se quieren sintetizar en la superficie de una numerosa cantidad de carga para obtener el masterbatch, ya que como fue discutido en el apartado 6.3 de este capítulo, la alta concentración de Sepiolita en el medio de reacción afecta considerablemente la actividad estéreo-específica del catalizador utilizado en este tipo de síntesis. Debido a esto se utilizaron los resultados del estudio del apartado 6.3.1, donde se expuso que reduciendo los tiempos de una reacción, cuyos parámetros experimentales controlan la iso-tacticidad, se pueden obtener materiales iso-tácticos con alto porcentaje de carga final. Sin embargo, las cantidades de masterbatch obtenidas por este método fueron muy pequeñas para ser utilizadas en un mezclado en fundido. Finalmente, se decidió trabajar en un volumen de reacción más grande (reactor de 5L), para aumentar la cantidad de carga en el medio de reacción (sin aumentar excesivamente su concentración en el medio porque hay mayor volumen de disolución en la reacción) y por ende aumentar la cantidad de carga en el compuesto final. El masterbatch sintetizado por este método tuvo un 30% de carga y fue denominado Master_iPP.

Este concentrado de carga fue diluido en varias concentraciones, para poder estudiar, adicionalmente, si con este método se pueden obtener los mismos resultados, variando la cantidad de arcilla final, que en el método In Situ. Las muestras fueron denominadas: NiPPM_A, NiPPM_B e NiPPM_C y tuvieron 2.5%, 4.5% y 7.5% de carga respectivamente. Adicionalmente, se obtuvieron los correspondientes nanocompuestos obtenidos en fundido a través del uso de un agente funcionalizante (PP-f-AM) y de una arcilla comercial modificada, como en el caso del PE. Las muestras obtenidas fueron denominadas NiPPF_A, NiPPF_B, NiPPF_C e NiPPF_D con 4.5%, 10%, 17.5% y 26.5% de carga efectiva respectivamente.

En la tabla 6.11 se muestran los primeros resultados obtenidos, en los cuales se comparan los nanocompuestos con igual contenido de carga final, obtenidos con diferentes métodos.

Tabla 6.11 Variaciones del módulo y la elongación específica, del esfuerzo máximo de penetración y del HDT para los nanocompuestos de iPP obtenidos con diferentes métodos con respecto a su material sin carga de partida.

Muestra	$\Delta E_{\text{esp.}}$	$\Delta \epsilon_r$	$\Delta E_{\text{máx puncture}}$	$\Delta \text{HDT a } 0,45 \text{ MPa}$
<i>NIPPF_C</i>	15%	-39%	-8%	5%
<i>NIPPM_C</i>	22%	-45%	-7%	5%
<i>N2iPP_2:1</i>	51%	-88%	-11%	17%

Los resultados de la tabla 6.11 reflejan el proceso de rigidización que sufre la estructura del nanocompuesto nanocargado In Situ ya que el aumento de iso-tacticidad, que promueve la arcilla en el medio de reacción, hace que el compuesto final tenga un 51% más del valor del módulo de Young y una pérdida muy importante de su ductilidad, en comparación con su homólogo sin carga. Esto no sucede en el nanocompuesto obtenido en fundido, donde la matriz ha sido nucleada por la presencia de la arcilla, pero no experimenta cambios en su estéreo-regularidad por lo que su aumento en módulo y su pérdida en ductilidad son menores. El método de dilución del concentrado de carga parece presentar un equilibrio en las propiedades, es decir, un aumento moderado de la rigidez sin una pérdida tan dramática de la ductilidad.

En la figura 6.25 se hace una comparativa de los tres métodos estudiados. En este caso se varió la cantidad de carga de los nanocompuestos que fueron obtenidos con cada uno de estos métodos. Esta gráfica permite ver una de las bondades más importante del método In Situ: Para alcanzar un valor de módulo fijo se necesita menor cantidad de arcilla final en el nanocompuesto obtenido In Situ o, visto de otra manera, en tres nanocompuestos cargados con la misma cantidad de nanoarcilla, pero obtenidos por distinto método, tendrá mayor rigidez aquel que fue cargado In Situ ya que la velocidad con que crece el refuerzo de la matriz cuando se aumenta la cantidad de carga, es muy superior en este método por los procesos intrínsecos que involucra (Ver pendiente de las curvas de la figura 6.25). Adicionalmente, esta metodología permite obtener el polímero y su refuerzo en un solo paso, sin embargo, no permite obtener, en escala laboratorio, nanocompuesto con un alto porcentaje de carga como es el caso del método por fundido ó de la dilución del master o del concentrado obtenido In Situ.

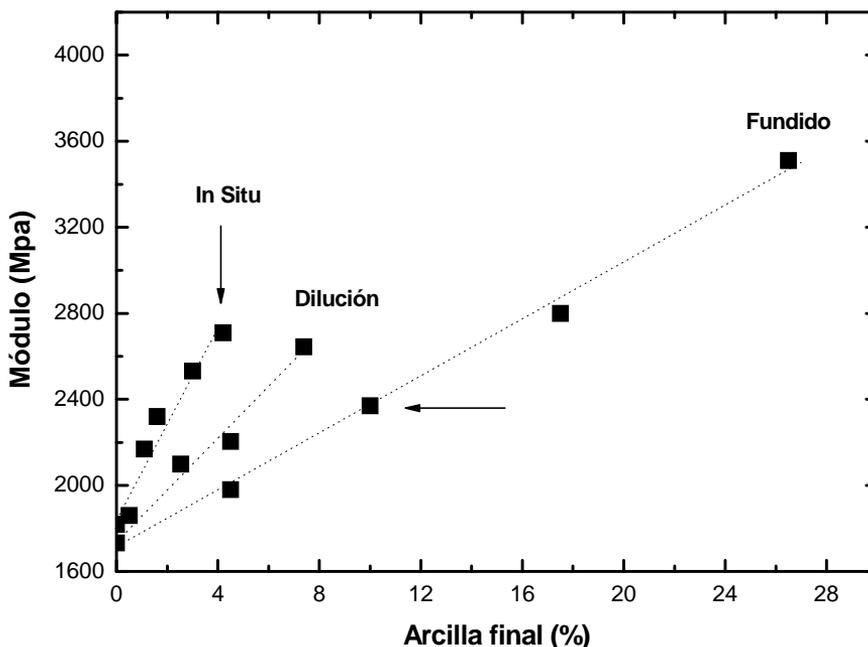


Figura 6.25 Comparativa del aumento de los módulos con los porcentajes de arcilla en los nanocompuestos obtenidos por distintos métodos.

6.9 CONCLUSIONES

La conclusión más importante que se deriva del estudio de otras aplicaciones del método propuesto, es la necesidad de entender la importancia de la estéreo-regularidad en polímeros de coordinación, como el polipropileno, para poder aplicar esta técnica, ya que los mecanismos de polimerización propuestos afectan considerablemente la estructura del material que se forma.

En cuanto a los polipropileno iso-tácticos es importante puntualizar que su nano-refuerzo In Situ depende, casi exclusivamente, del éxito de la actividad estéreo-específica del catalizador utilizado, en presencia de la concentración de arcilla y de los co-monómeros (indistintamente del tipo) en el medio de reacción.

Adicionalmente, se puede concluir que los nanocompuestos sindio-tácticos han mostrado una mejora sinérgica de sus propiedades con respecto a la matriz sin carga, consecuencia inequívoca de la influencia preferente que tiene la presencia de la carga sobre los mecanismos de rotación e inserción del modelo sindio-táctico de poli-adición.

Finalmente, es de suma importancia haber validado el método alternativo de dilución del concentrado de carga para la obtención de nanocompuestos poliolefínicos nanocargados. Este método explota las ventajas de la obtención In Situ de los nanocompuestos de una manera más productiva y económica, teniendo en cuenta que para ello, se hace un balance entre las propiedades que se obtienen en cada método y el coste de producción.

6.10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Sinha Ray S., Okamoto M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing" *Progress in Polymer Science* **2003**:28(11):1539.

² Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C. "Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties" *Chemistry of materials* **2001**:13(10):3516.

³ Hwu J., Jiang g. "Preparation and characterization of polypropylene–montmorillonite nanocomposites generated by in situ metallocene catalyst polymerization" *Journal of Applied Polymer Science* **2005**:95(5):1228.

⁴ Vieira Marques M., Conte A. "Propylene polymerization using combined syndio- and isospecific metallocene catalysts supported on silica/MAO" *Journal of Applied Polymer Science* **2006**:99(3):628.

⁵ Galli P., Vecellio G. "Organometallic Catalysts and olefin Polymerization" Springer Press, **2001**.

⁶ Kaminsky W. "Differences in activities and polymer microstructures by supporting metallocene catalysts" *Kinetics and Catalysis* **2006**:47(2):221.

⁷ Kissin Y. "Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts" *Studies in surface science and catalysis, USA* **2008**.

⁸ Franceschini F., Tavares T., Greco P., Bianchini D., Stedile F., Galland G., dos Santos J., Soares J. "Polypropylene obtained with in situ supported metallocene catalysts" *Journal of molecular catalysis A: Chemicals* **2003**:202(1-2):127.

⁹ Kaminsky W. "Polymerization catalysis" *Catalysis Today*". **2000**(1):62:23.

¹⁰ Arranz-Andrés J., Guevara J., Velilla T., Quijada R., Benavente R., Pérez E., Cerrada M. "Syndiotactic polypropylene and its copolymers with alpha-olefins. Effect of composition and length of comonomer " *Polymer* **2005**:46(26): 12287.

-
- ¹¹ Xu J., Zhu J., Fan X., Xian Feng L. "Copolymerization of propylene with various higher α -olefins using silica-supported $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ " *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**:39(19):3294.
- ¹² Baiquan W. "Ansa-metallocene polymerization catalysts: Effects of the bridges on the catalytic activities" *Coordination Chemistry Reviews* **2006**:250(1-2):242.
- ¹³ Rajan G., Vu Y., Mark J., Myers C. "Thermal and mechanical properties of polypropylene in the thermoplastic elastomeric state" *European Polymer Journal* **2004**:40(1):63
- ¹⁴ Peña B. "Polipropileno isotáctico metalocénico: Diferenciación, propiedades y aplicaciones" 1er Encuentro de poliolefinas de arquitectura controlada: de la síntesis al producto (EPAC I) **2007**.
- ¹⁵ Vieira Marques M., Oliveira M. "Polypropylene nanocomposites using metallocene catalysts supported on commercial organophilic clays" *Polymer Bulletin* **2010**:64(3):221.
- ¹⁶ Scharlach K., Kaminsky W. "New Polyolefin-Nanocomposites by In Situ Polymerization with Metallocene Catalysts" *Macromolecular Symposia* **2008**:261(1):10.
- ¹⁷ Franceschini F., Tavares T., Santos J., Soares J. "Polypropylene Made with In-Situ Supported $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ and $\text{Me}_2\text{Si(2-Me-Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ Catalysts: Properties Comparison" *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**:205(11):1525.
- ¹⁸ Ma A., Qi Z., Hu Y. "Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites" *Journal of Applied Polymer Science* **2001**:82(14):3611.
- ¹⁹ Wang W., Fan Z., Zhu Y., Zhang Y., Feng L. "Effects of cocatalyst on structure distribution of propylene polymers catalyzed by $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{aluminoxane}$ " *European Polymer Journal* **2002**:38(8):1551.
- ²⁰ Ding C., Jia D., He H., Guo H., Hong H. "How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene" *Polymer Testing* **2004**:24(1):94.
- ²¹ Franceschini F, Tavares T., Greco P., Galland G., Santos J., Soares J. "Effects of the type and concentration of alkylaluminum cocatalysts on the molar mass of polypropylene made with in situ supported metallocene catalysts" *Journal of Applied Polymer Science* **2005**:95(5):1050.
- ²² Zapata P., Quijada R. "Polypropylene Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization Using Metallocene Catalyst: Influence of the Nanoparticles on the Final Polymer Morphology" *Journal of Nanomaterials* **2012**. DOI:10.1155/2012/194543.
-

-
- ²³ Li W., Adams A., Wang J., Blümich B., Yang Y. "Polyethylene/palygorskite nanocomposites: Preparation by In Situ polymerization and their characterization" *Polymer*. **2010**:51(21):4686.
- ²⁴ Wiemann K., Kaminsky W., Gojny F., Schulte K. "Synthesis and Properties of Syndiotactic Poly(propylene)/Carbon Nanofiber and Nanotube Composites Prepared by in situ Polymerization with Metallocene/MAO Catalysts" *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**:206(15):1472.
- ²⁵ Yoshino, K. "Property of syndiotactic polypropylene and its application to insulation of electric power cable property, manufacturing and characteristics" *Properties and Applications of Dielectric Materials* **2003**:5:1.
- ²⁶ Supaphol P., Spruiell J.E. "Isothermal melt- and cold-crystallization kinetics and subsequent melting behavior in syndiotactic polypropylene: a differential scanning calorimetry study" *Polymer*. **2001**:42(2):699.
- ²⁷ Cavallo L., Guerra G., Vacatello M., Corradini P. "A possible model for the stereospecificity in the syndiospecific polymerization of propene with group 4a metallocenes" *Macromolecules* **1991**:24(8):1784.
- ²⁸ Guerra G., Longo P., Cavallo L., Corradini P., Resconi L. "Relationship between regiospecificity and type of stereospecificity in propene polymerization with zirconocene-based catalysts" *The Journal Of The American Chemical Society* **1997**:119(19):4394.
- ²⁹ Marques M., Pombo C., Silva R., Conte A. "Binary metallocene supported catalyst for propylene polymerization" *European Polymer Journal* **2003**:36(3):561.
- ³⁰ Kaya A., Komber H., Voigt D., Pionteck J., Voit B., Schüleze U. "Synthesis of various functional propylene copolymers using rac-Et[1-Ind]2ZrCl2/MAO as the catalyst system" *Macromolecular Rapid Communication* 2001:22(1):972.
- ³¹ García-López D., Gobernado-Mitre I., Merino J., Pastor J. "Effect of amount and functionalization grade of PPgMA compatibilization agent in polypropylene/clay nanocomposites" *Polymer Bulletin* **2007**:59(1):667.
- ³² Schneider M., Schäfer R., Mülhaupt R. "Aminofunctional linear low density polyethylene via metallocene-catalysed ethene copolymerization with N,N-bis(trimethylsilyl)-1-amino-10-undecene" *Polymer* **1997**:28(10):2544.
-

La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda.

François Marie Arouet (Voltaire) (1694-1778) Filósofo francés.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

La idea más importante que sintetiza este trabajo de investigación y sus aportes es que se ha diseñado un método de polimerización In Situ de nanocompuestos poliolefinicos que engloba dos pasos importantes, el primero dedicado a hacer una inmovilización del co-catalizador metalocénico sobre la superficie de una nanocarga de tipo fibrilar (Sepiolita) y el segundo, enfocado en el procedimiento experimental de síntesis de distintos tipos de poliolefinas cargadas con esta nanoarcilla, atendiendo, en cada caso, a los requerimientos específicos de estos polímeros y sus aplicaciones. El éxito de la metodología empleada se ha basado, principalmente, en que el co-catalizador de la reacción, inmovilizado en la carga, activó el sistema catalítico durante la reacción de polimerización, creando así una interacción fuerte entre las cadenas del polímero sintetizado y la superficie de la nanosepiolita usada como refuerzo.

Con respecto al primer paso de esta metodología desarrollada, se hizo el soporte del co-catalizador (MAO) sobre la superficie de la Sepiolita. Esta reacción estuvo basada en las teorías de inmovilización de catalizadores metalocénicos que se ha venido desarrollando en los últimos años para mejorar la aplicación industrial de estos catalizadores. Los grupos Me-Al (metil-aluminio) del MAO reaccionaron con los grupos -OH de la superficie de la nanocarga creando así enlaces de tipo (Al-O-Si) que fueron los responsables de la activación del sistema catalizador en el proceso de síntesis posterior.

Este método de soporte o inmovilización el co-catalizador en una nanocarga de tipo fibrilar tomó en cuenta la alta densidad de heteroátomos que hay en su superficie y las grandes cantidades que se necesitan de esta arcilla en el reactor de polimerización para que sirvan de agente reforzante en el nanocompuesto sintetizado, no así sucede con los soportes convencionales que se usan en cantidades suficientemente pequeñas para ser imperceptibles en la estructura del polímero. La principal consecuencia de esta consideración condujo a encontrar las condiciones experimentales en el tratamiento de soporte, que han garantizado que las reacciones de injerto prevalezcan sobre las reacciones de desactivación que tienen los heteroátomos sobre la estructura del MAO. De esta manera se encontró que la reacción ideal contempla la agitación de la Sepiolita en atmosfera inerte en una disolución de MAO en tolueno en una relación gramos de arcilla:ml de una disolución de MAO, igual a 2:1. Además, se ha encontrado que existe un tiempo de reacción óptimo de 90 minutos, debido a que grandes tiempos de exposición promueve mecanismos de desactivación de las moléculas de MAO injertadas.

Este mecanismo de inserción ha resultado muy efectivo, económico y versátil, porque no ha contemplado modificaciones superficiales ni procedimientos rigurosos de secado previos a la reacción de inmovilización. Además, haber elegido el soporte del co-catalizador y no el del catalizador hace, que en el siguiente proceso de polimerización se puedan utilizar una amplia variedad de catalizadores metalocénicos estéreo-específicos o mezcla de ellos, como efectivamente se ha demostrado en este trabajo, sin la necesidad de crear una metodología de soporte para cada uno de ellos.

Finalmente, con respecto a este primer paso de la metodología desarrollada, se debe resaltar la importancia del diseño de experimentos desarrollado para caracterizar la cantidad de enlaces covalentes efectivos que forman los heteroátomos de la superficie de la Sepiolita con el aluminio, característico del co-catalizador metalocénico (MAO). Esta caracterización ha permitido comprender cómo evoluciona la estructura de la nanocarga frente al tratamiento que le fue aplicado y garantiza, a su vez, que la Sepiolita llegue al reactor de polimerización conservando su estructura fibrilar, su gran área superficial y que posea la cantidad suficiente de co-catalizador anclado para activar los sitios activos del catalizador metalocénico, que son finalmente los responsables de la reacción de poli-adición del monómero poliolefínico.

Este co-catalizador inmovilizado en la superficie de la arcilla fue transferido al reactor de polimerización en presencia del catalizador y del monómero específico, para comenzar la reacción de polimerización. Estos trabajos comprendieron la segunda etapa de esta investigación. En esta etapa

se sintetizaron dos grandes grupos de nanocompuestos: los nanocompuestos de polietileno y de polipropileno. En el primer caso se ha encontrado que la catálisis metalocénica en presencia de la Sepiolita promueve, preferentemente, las reacciones de propagación de las cadenas poliolefinicas que se sintetizan, y como consecuencia realizándose la síntesis de matrices con comportamientos típicos de PE de ultra alto peso molecular. Esto hizo que los esfuerzos estuvieran orientados a encontrar condiciones experimentales que favorecieran las reacciones de terminación y de transferencia durante la síntesis. En este sentido, se encontró que polimerizar en condiciones no isotérmicas ampliaba considerablemente la distribución de pesos moleculares, lo que permitió a la matriz tener suficiente fluidez y estabilidad en el fundido, debido a los aportes de los fragmentos de bajo y alto peso molecular, respectivamente. Además, cómo las reacciones de propagación eran promovidas por la estabilidad que daba la Sepiolita al MAO, se decidió ampliar las distribuciones de peso molecular con la síntesis de las cadenas hidrocarbonadas desde dos tipos de sitios catalíticos diferentes; el primero desde el MAO inmovilizado y el segundo desde una pequeña porción de MAO adicional, no soportado, añadido a la reacción de polimerización. Esto permitió ampliar, aun más, las distribuciones de peso molecular, ya que se combinaron las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea durante la polimerización.

Otro aporte de este trabajo está relacionado con el planteamiento de la estrecha y compleja relación que existe, entre las propiedades del nanocompuesto que se sintetiza y la presencia de la carga en el reactor de polimerización con cada parámetro experimental utilizado en la síntesis. Esto ha permitido comprender que la presencia de la arcilla en los nanocompuestos In Situ no siempre aumentan la cristalinidad y/o el módulo en tracción uniaxial, porque esto depende del tipo de poliolefina que se sintetiza (PM, distribución de peso molecular, cantidad y distribución de las ramificaciones, etc.) y de la cantidad de la misma (productividad y cantidad de arcilla final en el nanocompuesto) y todo ello a su vez, de la influencia de la Sepiolita en el sistema catalizador, que finalmente depende del éxito del proceso previo de inmovilización del co-catalizador.

En cuanto a la conclusión más importante que se deriva de aplicar este método de polimerización con catalizadores estereo-específicos para la síntesis de nanocompuestos de PP, se debe puntualizar que la Sepiolita afecta en mayor proporción la productividad y la estereo-regularidad de este tipo de polímeros coordinados, por lo que es de vital importancia trabajar a una baja concentración de arcilla en el medio de polimerización.

Adicionalmente, debido a los problemas de productividad de muchas de las reacciones que se llevaron a cabo, se decidió explotar las bondades del método propuesto, a través de la dilución en fundido de un masterbatch o concentrado de carga obtenido In Situ. La obtención de este masterbatch, supuso encontrar las condiciones experimentales adecuadas para que las pequeñas cadenas de polímero sintetizadas sobre la carga tuvieran compatibilidad reológica con el material comercial con que fue mezclado. Los resultados revelaron que si bien no es un método que iguala las propiedades obtenidas en el método In Situ, resulta ser una opción válida porque mejora considerablemente las propiedades obtenidas por el método tradicional en fundido.

Finalmente, una vez que se han entendido todas las variables que influyen en la obtención de este tipo de nanocompuestos In Situ, se ha demostrado que este método produce materiales con propiedades mecánicas superiores a las obtenidas por el método convencional de mezclado en fundido. Esto es debido, principalmente, a la buena interacción que se logra entre la superficie de la carga y el polímero que crece sobre ella, lo que logra, a su vez, que la matriz no sólo mejore su rigidez por el conocido efecto nucleante y por el refuerzo que significa la adición de una partícula sólida en su estructura, de mayor módulo de Young, sino también porque estos materiales al ser sometidos a un esfuerzo mecánico (de tracción uniaxial o a un impacto de alta velocidad), son capaces de transmitir y distribuir este esfuerzo a través de su estructura, sin que la carga sea un potencial concentrador de esfuerzo y una posible zona de falla. Esta evidente ventaja ha llevado a nuestro grupo de investigación a solicitar la protección intelectual de esta metodología de obtención de nanocompuestos, en la Oficina de Patentes y Marcas Española, a través de la solicitud internacional PCT/ES2012/070338.

Perspectivas futuras

Uno de los trabajos a futuro más prominente y de alto carácter científico es hacer el estudio cinético de las reacciones de polimerización que se llevaron a cabo para poder estudiar las velocidades de las reacciones de iniciación, propagación, transferencia y terminación que ocurren durante la síntesis. Esto, tomando en cuenta que las energías de activación de cada uno de estos procesos intermedios se mide a distintas temperaturas en procesos iso-térmicos, bajo el modelo de la ley de Arrhenius, así pues, se deberá construir un patrón teórico que defina la cinética de la síntesis no-isotérmica

propuesta para extrapolar este conocimiento a reactores industriales. Adicionalmente, siguiendo esta línea de investigación teórica, es de suma importancia indagar sobre la influencia que tiene la Sepiolita sobre los centros enantiomórficos de los distintos tipos de catalizadores metalocénicos. Esto será de gran utilidad para predecir el comportamiento de las distintas simetrías en el proceso de polimerización In Situ.

Además, deberá explorarse los posibles beneficios del uso de esta técnica con otros catalizadores coordinados más económicos como los Z-N, ya que estos harían del producto, según las propiedades obtenidas, un material nanocargado In Situ más competitivo en la industria.

El método que se ha desarrollado puede aplicarse también, sobre una gran cantidad de cargas ó partículas específicas que se deseen usar como aditivos de la matriz polimérica, siempre que se considere su área superficial y el tipo y cantidad de heteroátomos en su estructura. Hoy en día existen muchas nanocargas de interés tecnológico como las nanofibras y nanotubos de carbono, las nanoesferas de vidrio, grafenos, la familia de las nanoarcillas laminares (Bentonitas, Montmorillonita, Hectoritas, etc.), y muchas partículas que proveen a la matriz de propiedades específicas como propiedades ignífugas, eléctricas, biocidas, entre otras y que podría ser interesante polimerizarlas In Situ bajo esta metodología. Tampoco se descarta explorar la sinergia de nanocargar una poliolefina con dos tipos de carga In Situ, como se hace hoy en día a través de mezclas en fundido.

Así como no se descarta desarrollar el método con otras cargas y aditivos, tampoco se deja de considerar la síntesis de otras matrices como los poliésteres y las poliamidas nanocargadas In Situ, tomando en cuenta que los mecanismos de polimerización de estas polímeros se desarrollan bajo una reacción de poli-condensación que sigue patrones, en el sistema catalítico, diferentes. Además, en el campo de las poliolefinas, no debe descartarse la síntesis In Situ de uno de los co-polímeros más importantes que existe en el mercado, los conocidos EPDM y EPR, que corresponden a co-polímeros en bloques de etileno y propeno con un comportamiento altamente elastomérico.

También es de suma importancia realizar ensayos específicos para determinar otras aplicaciones de estos materiales donde se considere que la buena dispersión de la nanocarga en la matriz pueda tener beneficios. Estos reconocimientos podrían ser ensayos de permeabilidad para aplicaciones en envases, ensayos de combustión para determinar si se han mejorado sus propiedades ignífugas, determinación de las temperaturas máximas de uso y/ó del coeficiente de expansión térmica.

Finalmente, ya que las propiedades de los nanocompuestos obtenidos en presencia de co-monómeros polares han tenido un aumento significativo de la interacción del polímero con la carga, pero a la vez han reducido de una forma muy significativa la productividad de la reacción, se propone como acción futura polimerizar estos compuestos añadiendo un agente químico protector de los grupos funcionales del co-monómero, para que éstos no interfieran en la síntesis. Estos protectores tienen que tener la capacidad de ser eliminados fácilmente, una vez que culmine la reacción, para que se formen las interacciones de los grupos funcionales con la carga en el nanocompuesto final. Adicionalmente, añadir una pequeña cantidad de un monómero polar en la síntesis de un masterbatch puede tener la ventaja de que las pequeñas cadenas que se formen en la arcilla puedan ayudar también en la compatibilización cuando se diluye en una matriz comercial por el método en fundido.

APÉNDICE

1. Ejemplo de cálculo del índice de iso-tacticidad (%mmmm) de los nanocompuestos de polipropileno.

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2 del capítulo 3, donde se describe la forma de calcular el grado de iso-tacticidad de los polipropilenos a través de medidas de FTIR, se presenta a continuación un ejemplo de cálculo a partir de los espectros obtenidos.

a. Del espectro de FTIR (Ver figura a.1) se extraen las áreas de dos picos característicos (uno a 997-998 cm^{-1} y otro a 973 cm^{-1}).

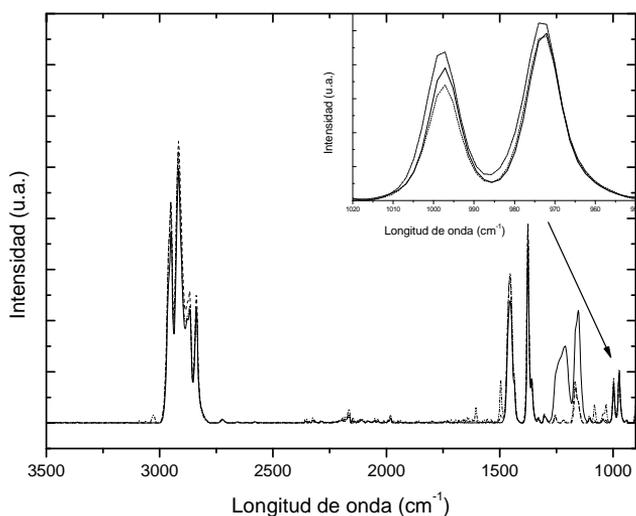


Figura a.1 Espectro de FTIR para distintas muestras de PP.

b. Con las áreas de estos picos (ver figura b.1) se calcula el índice de isotacticidad a través de la siguiente ecuación:

$$A_{998}/A_{973} = 1.08(I.I.) - 0.15.$$

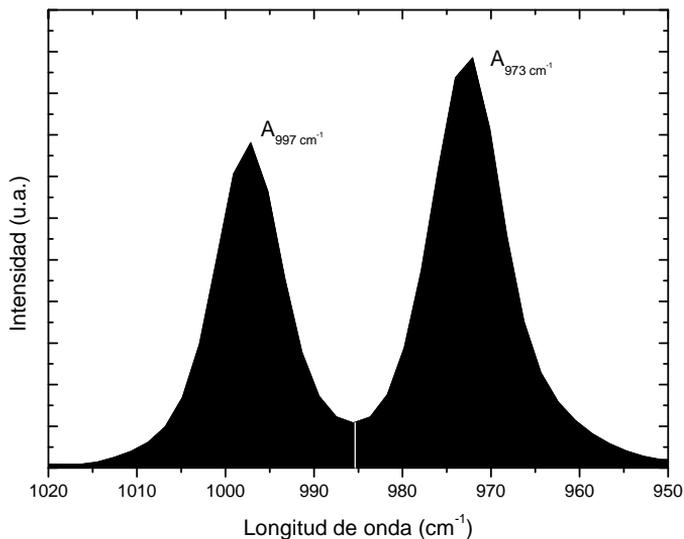


Figura b.1 Áreas características del espectro de FTIR para el cálculo del índice de iso-tacticidad.

2. Cálculo del promedio en número (C_n) y en peso (C_w) de ramificaciones cortas a través del ensayo de SSA.

Para determinar el valor de C_n y C_w , a partir de un ensayo de SSA de los distintos co-polímeros de etileno obtenidos, fue necesario encontrar la temperatura de fusión del material en un segundo barrido de calentamiento en un ensayo de DSC y posteriormente seguir el protocolo del apartado 3.4.1 del capítulo 3.

a. Una vez obtenida la curva del ensayo de SSA, debe aplicarse una línea base y a continuación se deben delimitar claramente las áreas de cada sección cristalina, identificadas en la figura a.2 como a_1 , a_2 , ..., a_n .

b. Por suma de Riemann se calcula el valor de cada una de estas áreas:

$$s = \sum_{i=1}^n f(y_i)(x_i - x_{i-1})$$

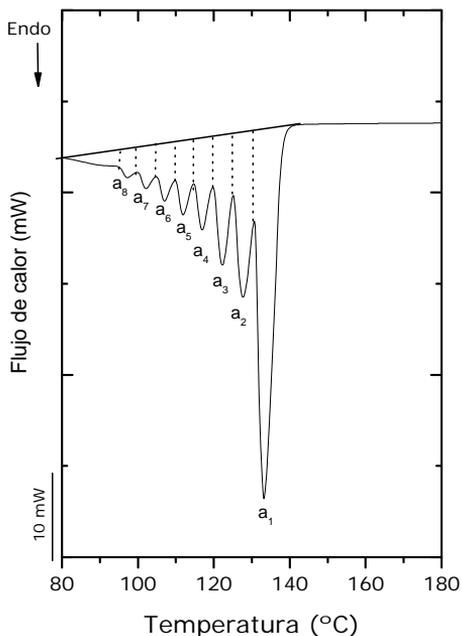


Figura a.2 Ejemplo de una curva de SSA con las áreas de cada población cristalina.

c. Se calcula el parámetro conocido como C que está asociado a cada sección cristalina.

$$C_i = \frac{T_{m_i} - T_f}{l}$$

donde:

T_m = Temperatura de fusión media de cada sección cristalina.

T_f = Temperatura de fusión del material.

l = parámetro que depende del tipo de co-monómero utilizado.

d. Se utilizan las siguientes ecuaciones para el cálculo de C_n y C_w a través de

A_i	T_m	C_i	$A_i C_i$	$A_i C_i^2$
.
.
.

$$C_n = \frac{a_1 C_1 + a_2 C_2 + \dots + a_n C_n}{a_1 + a_2 + \dots + a_n} = \sum_{i=1}^n \frac{a_i C_i}{a_i + a_2 + \dots + a_n}$$

$$C_w = \frac{a_1 C_1^2 + a_2 C_2^2 + \dots + a_n C_n^2}{a_1 C_1 + a_2 C_2 + \dots + a_n C_n} = \sum_{i=1}^n \frac{a_i C_i^2}{a_i C_i}$$

3. Cálculo del porcentaje de injerto de co-monómero en los nanocompuestos de co-polímeros de etileno a través de FTIR.

Para determinar la cantidad de co-monómero injertado en los co-polímeros de etileno, a través de medidas de FTIR, se siguió el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2 del capítulo 3.

a. Del espectro de FTIR se extraen las áreas de dos picos característicos (uno entre $1385-1373\text{ cm}^{-1}$ y otro entre $1373\text{ y }1360\text{ cm}^{-1}$).

b. La relación entre estas dos áreas es conocida como R.

c. A cada co-polímero se le calculó su valor de R y se le midió el porcentaje molar de co-monómero injertado a través de medidas de ^{13}C -RMN. Con este par de datos se construyó una curva de calibración que permitió asociar medidas de FTIR con la cantidad de co-monómero injertado. (Ver figura a.3).

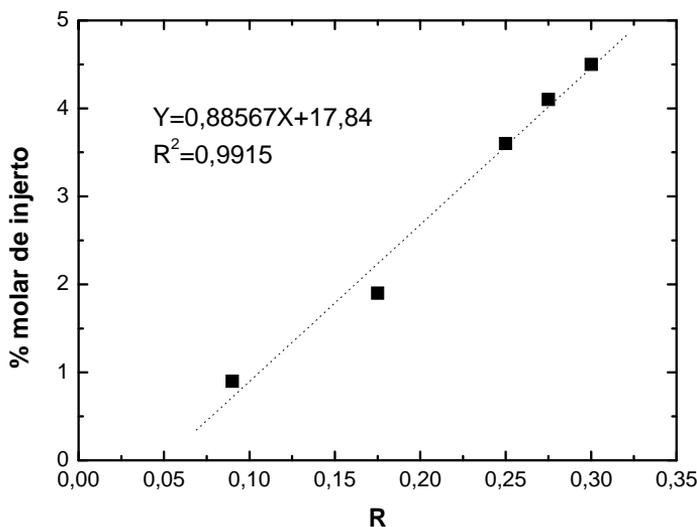


Figura a.3 Curva de calibración del porcentaje de co-monómero injertado frente al valor de R.